

各種酸と水和物との化学的相互作用によるセメント硬化体の物質移動抵抗性の変化

東北大学

○井坂 恵実

宮本 慎太郎

皆川 浩

久田 真

太平洋セメント(株)

平尾 宙

細川 佳史

1. はじめに

セメント硬化体内部のイオンの移動は、実効拡散係数や見かけの拡散係数によって検討されることが多い。ここで、実効拡散係数はセメント水和物の変質に伴って変化することが既往の研究¹⁾により報告されている。本研究では、塩酸、硫酸というセメント硬化体との反応による生成物が異なる2つの酸をそれぞれ作用溶液とした拡散セル試験を実施し、塩化物イオン（以下、 Cl^- ）および硫酸イオン（以下、 SO_4^{2-} ）の化学的相互作用と拡散性状の2つの挙動について検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料と配合

本研究では、研究用普通ポルトランドセメント（N，密度：3.16 g/cm³，ブレン値：3310 cm²/g）を用いて水セメント比65%のセメントペーストを作製した。また，材料分離を防ぐ目的で2液混合型増粘剤（A剤：アルキルアリルスルホン酸塩，B剤：アルキルアンモニウム塩）および消泡剤（シリコン系）を単位水量に対してそれぞれ2%，0.5%ずつ置換した。

2.2 供試体作製

図-1に供試体の作製方法を示す。本研究では、JIS R 5201に準拠してセメントペーストを練り混ぜ、それを用いて寸法40×40×160 mmの供試体を作製した。なお，養生方法は28日間の封緘養生である。養生終了後，供試体中央を中心として25×25×160 mmに切り出し，切り出した試料の側面にアルミテープを貼り付け，それを内寸法φ56 mmの塩ビ管を型枠として用いてメタクリル樹脂に包埋した。樹脂が硬化した後，モルタルカッターおよび研磨紙を用いて厚さ2 mmに調節してセル用供試体とした。セル用供試体は吸水に伴う水の移流を極力小さくする目的で，試験前に24時間イオン交換水を用いた吸水処理を施した。

2.3 溶液条件

溶液は塩酸，硫酸の二種類である。なお，実験に使用した塩酸および硫酸は，それぞれ特級試薬の塩酸（濃度35%）および硫酸（濃度96%）を用いてpH2.0±0.2に調整した。

2.4 拡散セル試験の概要

図-2に本研究で用いたセル装置の概要を示す。作用溶液セルには125 mlの溶液を封入し，検出側セルにはイオン交換水を作用溶液と同量封入した。また，試験期間は30日間とし，試験時の室内温度は20±2.0℃に設定した。なお，硫酸が作用した場合試験途中でひび割れが生じたため，試験期間を22日間とした。

2.5 測定項目

イオンクロマトグラフにより検出側セル内の Cl^- および SO_4^{2-} の濃度を24時間毎に測定した。また，拡散セル試験前後におけるセメント水和物量と空隙率の変化をそれぞれXRD/リートベルト法²⁾および水銀圧入式ポロシメータを用いて測定した。

3. 実験結果および考察

図-3に検出側セルの Cl^- および SO_4^{2-} の積算濃度と試験日数の関係を，表-1に試験前後におけるセメント水和物の変化量を，表-2に試験前後における空隙率の変化を示す。なお，各種セメント水和物のモル容積は既報の値^{4), 5), 6)}を使用した。また，図-3に示した Cl^- の実効拡散係数は，式(1)より算定し³⁾， SO_4^{2-} の実効拡散係数は透過量が微量であるため算定を行わなかった。

$$D = \frac{L}{C_0 \cdot A} \cdot \frac{dC}{dt} \cdot V \quad (1)$$

ここに， D ：実効拡散係数（m² s⁻¹）， L ：試料厚さ（m）， C_0 ：作用溶液側の Cl^- 濃度（mg L⁻¹）， A ：セル用供試体断面積（m²）， dC/dt ：イオン交換水側の Cl^- 濃度変化（mg L⁻¹ s⁻¹）， V ：セル内に封入した溶液の体積（L）である。なお，塩酸が作用した場合の dC/dt の値は， Cl^- の積算濃度変化の近似式の導関数より算定し，試験開始時および試験終了時の実効拡散係数の値を図-3に付記した。

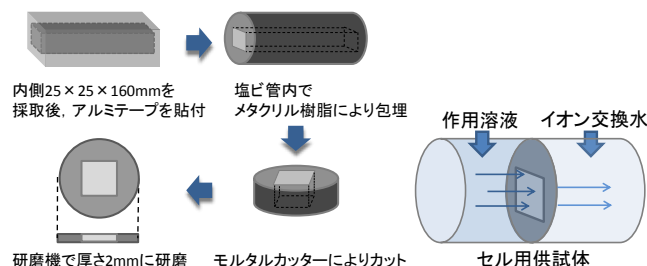


図-1：供試体作製方法

図-2：セル装置

キーワード セメント硬化体，拡散セル試験，実効拡散係数，空隙率

連絡先

〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-06 東北大学大学院土木工学専攻

TEL 022-795-7427

図-3より、塩酸がセメント硬化体に作用した場合には、経時的に実効拡散係数が増加し、硫酸が作用した場合には、試験期間中にほとんど SO_4^{2-} は検出されなかった。これらの現象が生じた理由を以下に考察する。

初めに塩酸が作用した場合の実効拡散係数の経時的な増加が生じた理由は、プロトン (H^+) の硬化体中への浸透によるポルトランドライト (CH) の溶解によるものと考えられる。 H^+ が硬化体中に浸透すると空隙水の pH は低下し、CH の溶解度が増加する。そのため、表-1 に示すように塩酸および硫酸が作用した場合には CH の減少が認められる。硬化体中の CH が減少すると、新たな生成物が生成されない限り、硬化体中の空隙率は増加するため、表-2 から確認できるとおり、塩酸が作用した場合には、試験後において空隙率が著しく増加している。このように、塩酸が作用した場合には、CH の溶解に伴う空隙率の経時的な増加が生じたため、実効拡散係数も経時的に増加したと考えられる。

一方で、硫酸が作用した場合には、表-1 から確認できるとおり、CH の減少の他に、エトリンガイト (Ett) の生成が確認できる。Ett はモル容積が非常に大きい⁴⁾ため、硬化体全体の体積が増加していることが確認できる。それに関わらず、空隙率が増加した理由として、Ett の生成に伴う膨張ひび割れが空隙として測定されたことや、C-S-H の変質に伴う空隙構造の変化が生じた可能性が考えられる。また、試験後における Ett の生成量に着目しても、塩酸が作用した場合のフリーデル氏塩とクーゼル氏塩の生成量と比較して非常に多いことから、 SO_4^{2-} は Cl^- と比較して固相との反応量が多いと言える。これらの現象が相まって、硫酸が作用した場合には、空隙率の増加についても塩酸が作用した場合と比較して大きくならず、 SO_4^{2-} 自身も固相との反応に大量に消費されたため、ほとんどセメント硬化体を透過しなかったと考えられる。

4. 結論

- 1) 塩酸が作用した場合、 Cl^- の実効拡散係数が経時的に増加することが認められた。一方、硫酸が作用した場合は、 SO_4^{2-} がほとんど検出されなかったため、 SO_4^{2-} の実効拡散係数の算定は困難であった。
- 2) 塩酸が作用した場合、 H^+ の作用による CH の溶解に伴い、空隙率の経時的な増加が生じたため、 Cl^- の実効拡散係数の増加が生じたと考えられる。
- 3) 硫酸が作用した場合、CH の溶解に加えてモル容積

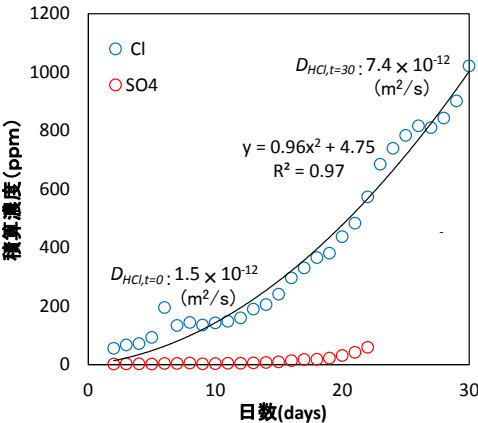


図-3 Cl^- 、 SO_4^{2-} の積算濃度変化と実効拡散係数

表-1 水和物量の変化 ($\text{cm}^3/1000\text{cm}^3$)

水和物量	試験前	作用溶液	
		塩酸	硫酸
CH	127.1	9.9	50.2
Fr	0	10.8	0
Kz	0	5.8	0
Ett	70.7	113.1	233.3
Ms	12.4	0	30.9

表-2 空隙率の変化 (volume-paste%)

作用溶液	塩酸	硫酸
試験前	37.2	
試験後	53.8	43.9

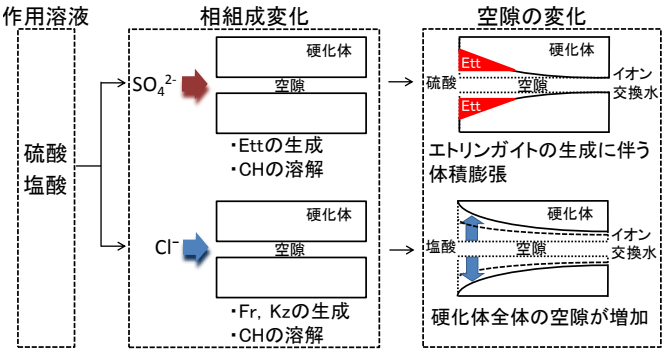


図-4 各種溶液が作用した場合の空隙の変化

の大きい Ett が生成されたため、塩酸ほど空隙率が大きくならなかったと考えられる。さらに、 SO_4^{2-} は Cl^- と比較して固相との反応量が多かったため、 SO_4^{2-} はほとんど検出されなかったと考えられる。

参考文献

1) 久田真ほか：セメント硬化体の化学的侵食過程におけるイオンの拡散性状と水和物量の変化，土木学会論文集，No.753/V-62，pp.39-50，2004
2) S. Hoshino, K. Yamada, and H. Hirao: XRD/Rietveld Analysis of the Hydration and Strength Development of Sland Limestone Blended Cement, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol. 4, No. 3, pp. 357-367, 2006
3) 北畠裕之ほか：通電によるコンクリート中の塩化物イオンの泳動に及ぼす諸要因，コンクリート工学年次論文集，Vol.25, No.1, pp.737-742，2003
4) Barbara Lothenbach : Thermodynamic modelling of the effect of temperature on thehydration and porosity of Portland cement, Cement and Concrete Research 38, pp.1-18, 2008
5) B. Lothenbach, F. Winnefeld : Thermodynamic modeling of the hydration of Portland cement, Cement and Concrete Research, Vol.36, pp.209-226, 2006.
6) N. Meller, K. Kyritsis, C. Hall: The mineralogy of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ hydroceramic system from 200 to 350 °C, Cement and Concrete Research, Vol.39, No.1, pp.45-53, 2009.