

# 硫酸イオンおよび塩化物イオンの複合作用によるセメント水和物の変質挙動

東北大学    〇関 雄太   宮本 慎太郎   皆川 浩   久田 真  
(株) ネクスコ・エンジニアリング東北    早坂 洋平

## 1. はじめに

セメント硬化体に硫酸塩が作用すると、セメント水和物の変質に伴い、膨張破壊が生じることが知られている<sup>1)</sup>。この膨張破壊の主因は、硫酸イオン(以下、 $\text{SO}_4^{2-}$ )の作用によるアルミネート系水和物の変質に起因するものであると考えられている。しかしながら、実際の硫酸塩作用環境を想定した、 $\text{SO}_4^{2-}$ と塩化物イオン(以下、 $\text{Cl}^-$ )や炭酸ガスなどの共存系の実験は少ない。以上を踏まえて著者らは、前報<sup>2)</sup>で、 $\text{SO}_4^{2-}$ と高濃度  $\text{Cl}^-$ が硬化体に複合的に作用した場合について検討し、高濃度  $\text{Cl}^-$ 存在下においては、 $\text{SO}_4^{2-}$ が作用してもフリーデル氏塩が優先的に生成され、硬化体の膨張破壊が抑制されることを明らかにした。しかしながら、浸せきを使用した溶液水準に限られていたため、浸せき溶液の濃度の差異が及ぼす変質メカニズムの把握には至らなかった。そこで本稿では、両イオンが共存している場合の、セメント水和物の変質および劣化性状に及ぼす各イオン種の濃度依存性に関する検討を行った。

## 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(密度:  $3.16 \text{ g/cm}^3$ , ブレーン値:  $3490 \text{ cm}^2/\text{g}$ )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(シリコーン系)を単位水量に対してそれぞれ 2.0 %, 0.5 %ずつ置換した。

### 2.2 供試体作製

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、それを用いて内寸法  $\phi 50 \times 100 \text{ mm}$  の円柱型枠にセメントペーストを打ち込んだ。脱型は打込み後  $24 \pm 2$  時間で行い、その後、温度  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , R.H.95 % の環境下で 28 日間の封緘養生を施した。養生終了後、水道水を潤滑液として用いた湿式モルタルカッターにて供試体を高さ  $32 \pm 2 \text{ mm}$  となるように 3 分割した。ま

た、切断面以外の面にエポキシ樹脂を塗布し、切断面を浸せき面とした。なお、浸せき試験開始時の急激な吸水の影響を可能な限り少なくする目的で、イオン交換水を用いて、供試体に 1 週間の吸水処理を施した。

### 2.3 浸せき条件

本研究では、硫酸ナトリウムと塩化ナトリウム(それぞれ JIS K 8987 および 8150 の特級試薬)を用いた混合溶液を作製し、浸せき試験に使用した。溶液条件は、 $\text{SO}_4^{2-}$ を含まない溶液を溶液  $\text{C}_{(x)}$ ,  $0.03 \text{ mol/L}$  含む溶液を溶液  $\text{S}_{0.03}\text{C}_{(x)}$ ,  $0.2 \text{ mol/L}$  含む溶液を溶液  $\text{S}_{0.2}\text{C}_{(x)}$ とし、表-1 のように溶液の水準を設定した。

### 2.4 測定項目

浸せきが終了した供試体は、浸せき面を観察し、劣化の有無と劣化性状の違いを目視で評価した。また、供試体の表層 2 mm の範囲を湿式のマイクロカッターで採取した後に粗砕し、2-プロパノールを使用した水和停止処理を実施した。その後、R.H.11 %, 7 日間の乾燥処理を施した後に、メノウ乳鉢にて粉碎し、粉末 X 線回折(以下、XRD)の測定用試料とした。なお、XRD を行った際の諸条件は前報<sup>2)</sup>と同様である。

## 3. 結果と考察

まず、浸せき試験終了後の劣化性状の一覧を図-1 に示す。溶液  $\text{C}_{(x)}$ が作用したケースでは、 $\text{Cl}^-$ 濃度に関わらず表層の膨張破壊は認められなかった。一方で溶液  $\text{S}_{0.03}\text{C}_{(x)}$ が作用したケースでは、 $\text{Cl}^-$ 濃度が  $0.5 \text{ mol/L}$  以下の場合に、溶液  $\text{S}_{0.2}\text{C}_{(x)}$ が作用したケースでは、 $\text{Cl}^-$ 濃度が  $1.5 \text{ mol/L}$  の場合に供試体表層の膨張破壊が認められた。以上の結果より、溶液中に同量の  $\text{SO}_4^{2-}$ を含んでも  $\text{Cl}^-$ の濃度によって、硬化体表層の劣化性状が大きく変化することが明らかとなった。

次に、浸せきが終了した供試体の XRD 測定結果を図-2 に示す。なお本項では、溶液  $\text{C}_{(0.0)}$ すなわちイオン交換水に浸せきさせたものをリファレンス(以下、Ref)とする。まず、溶液  $\text{C}_{(x)}$ が作用したケースに着目すると、 $\text{Cl}^-$ を含む場合には Ref と比較して、モノサルフェート

キーワード 硫酸塩劣化 エトリンサイト フリーデル氏塩 濃度依存性

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

表-1 溶液条件

|                  |                                 |                    |                                                                          |
|------------------|---------------------------------|--------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 外部温度             | 20℃                             |                    |                                                                          |
| 浸せき期間            | 91日                             |                    |                                                                          |
| name of solution | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |                    |                                                                          |
|                  | 0.0                             | 0.03               | 0.2                                                                      |
| NaCl<br>(mol/L)  | 0.0                             | C <sub>(0.0)</sub> | S <sub>0.03</sub> C <sub>(0.0)</sub> S <sub>0.2</sub> C <sub>(0.0)</sub> |
|                  | 0.5                             | C <sub>(0.5)</sub> | S <sub>0.03</sub> C <sub>(0.5)</sub> S <sub>0.2</sub> C <sub>(0.5)</sub> |
|                  | 1.5                             | C <sub>(1.5)</sub> | S <sub>0.03</sub> C <sub>(1.5)</sub> S <sub>0.2</sub> C <sub>(1.5)</sub> |
|                  | 3.0                             | C <sub>(3.0)</sub> | S <sub>0.03</sub> C <sub>(3.0)</sub> S <sub>0.2</sub> C <sub>(3.0)</sub> |

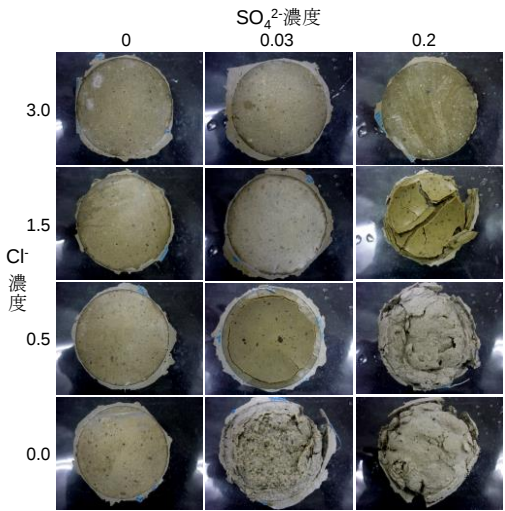


図-1 劣化性状の一覧

(以下, Ms) の減少およびフリーデル氏塩 (以下, Fr) の生成が確認された. また, Fr の生成に伴う少量の Ett の生成<sup>3)</sup> が認められたが, 図-1 より劣化が認められなかったことから, Cl<sup>-</sup>の作用に伴う Ett の生成は非常に微量であるため膨張破壊に寄与しないと考えられる.

次に溶液 S<sub>0.03</sub>C<sub>(x)</sub>が作用したケースについて着目する. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が単独で作用する場合には, Ref と比較して Ms の減少および Ett の顕著なピークが確認された. これは浸せき溶液に含有される SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が硬化体に浸透したことで, Ms が Ett に変質したためと考えられる. このことから, 図-1 で示した SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が単独で作用した場合に生じる劣化は, モル容積の大きい Ett の生成が原因であることが考えられる. また Cl<sup>-</sup>を含む溶液が作用する場合には, Ett と共に Fr のピークが認められ, さらには Cl<sup>-</sup>濃度が高くなるほど Ett の回折強度の減少と Fr の回折強度の増加が認められた. また, 図-1 より Cl<sup>-</sup>濃度が高くなるほど, 膨張劣化の軽減が確認できるため, Cl<sup>-</sup>の作用によって Ett の生成が抑制されたと考えられる.

最後に, 溶液 S<sub>0.2</sub>C<sub>(x)</sub>が作用したケースについて着目する. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が単独で作用した場合には Ett が生成し, Cl<sup>-</sup>が溶液に含まれる場合には, Ett の減少と Fr の増加が認められ, 溶液 S<sub>0.03</sub>C<sub>(x)</sub>が作用した場合と同様の現象が確認された. 一方で, 溶液 S<sub>0.03</sub>C<sub>(x)</sub>が作用した場合と

(a) 溶液

C<sub>(x)</sub>

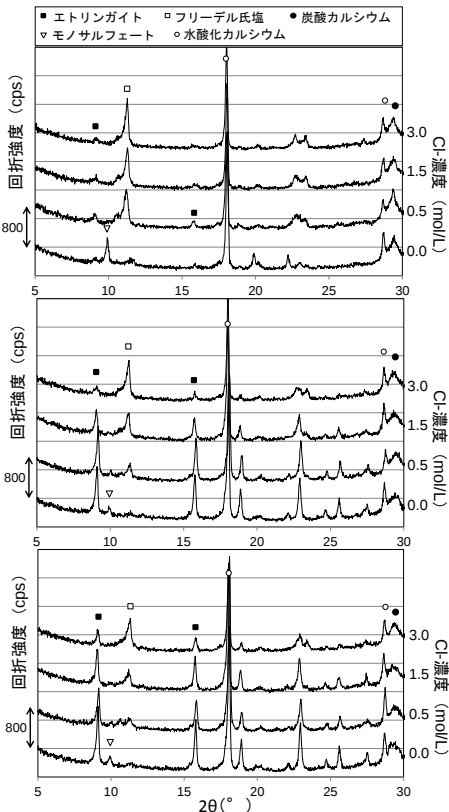


図-2 XRD 測定結果

比較すると, Ett の回折強度が Fr と比較して相対的に増加している傾向が確認され, 溶液 S<sub>0.03</sub>C<sub>(0.5)</sub>で生じなかった劣化が, 溶液 S<sub>0.2</sub>C<sub>(0.5)</sub>では生じていることが確認された. これは溶液中により多くの SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が含まれているため, セメント水和物である AFm 相と SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が反応しやすくなり, Ett の生成が促進されたと考えられる.

#### 4. 結論

本稿では, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と Cl<sup>-</sup>が共存する環境下でのセメント水和物の変質特性について濃度依存性の観点から検討した. その結果, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が単独で作用した場合には, 劣化が生じる濃度であっても, Cl<sup>-</sup>が共存した場合には Fr の生成に伴って膨張劣化が抑制されることを明らかにした. また, その抑制効果は, Cl<sup>-</sup>濃度が高いほど効果的であること, さらには, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度が低濃度であった場合に, より低い Cl<sup>-</sup>濃度で膨張劣化が生じなくなることを明らかにした.

#### 参考文献

- 1) 松下博通ほか: 硫酸塩を含む土壌におけるコンクリートの劣化, コンクリート工学年次講演会論文集, Vol.8, pp.225-228, 1986.
- 2) 関雄太ほか: セメント硬化体の硫酸塩劣化に及ぼす塩化物イオンの影響, 土木学会東北支部技術発表会講演概要集, V-35, 2014.
- 3) 宮本慎太郎ほか: 低濃度の酸の作用に伴うセメント水和物の変質挙動, 材料, Vol.62, No.5, pp.327-334, 2013.