

硫酸濃度の異なる溶液がセメント硬化体に作用したときの二次鉱物の生成に及ぼす影響

東北大学 ○國嶋 康平 宮本 慎太郎 皆川 浩 久田 真 倉田 和英
太平洋セメント (株) 細川 佳史

1. はじめに

下水道施設等ではコンクリートが硫酸の作用により劣化する事例が散見されている¹⁾。この主因については、セメント水和物と硫酸イオンの反応によりエトリンサイト (以下, Ett) やジプサム (以下, Gyp) が二次鉱物として生成される現象が挙げられる。さらに、既報²⁾によると、生成される二次鉱物の種類は、作用する溶液の pH や硫酸イオン濃度の影響を受けることが報告されている。以上の背景により、本研究では、セメントペースト粉末を硫酸濃度の異なる溶液中で攪拌して水和物を同定し、硫酸イオンの作用に起因して生成される二次鉱物の種類と溶液中の硫酸濃度の関係について検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料と配合

研究用普通ポルトランドセメント(密度:3.16 g/cm³, ブレーン値:3310 cm²/g)を結合材として使用し、C₄AH₁₃の生成を抑制する目的で、炭酸カルシウム試薬(特級, 関東化学社製, 密度:2.71 g/cm³)を単位セメント量に対して5 mass%内割で添加して、水結合材比65%のセメントペーストを作製した。なお、材料分離を防ぐ目的で、2液混合型増粘剤(主成分:アルキルアシルスルホン酸塩, アルキルアンモニウム塩)と消泡剤(シリコーン系)を単位水量に対してそれぞれ2.0, 0.5 mass%内割で添加した。

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、内寸法がφ50×100 mmのプラスチック製の型枠に打ち込み、室温20±2°Cの環境下に24±2時間静置した。その後、脱型した供試体は水和反応を十分に促進させる目的で、気温40°C, R.H.90%の環境下で材齢28日目まで封緘養生した。

2.3 粉末試料作製

封緘養生後の供試体は、冷却水として水道水を用い

た湿式モルタルカッターを用いて4×4×20 mm程度に切断し、その後、減圧環境下でアセトンに15分間浸せきさせる水和停止処理を2回行った。水和停止した供試体は、R.H.11%に調湿したデシケーター内で7, 14日間乾燥させることで十分にアセトンを揮発させた。乾燥させた供試体はスタンプミル及び自動乳鉢を用いて粗砕し、75 μmふるいを全通した試料を再度R.H.11%に調湿したデシケーター内で7日間保管した。以上の工程を経て得られた粉末試料を攪拌試験用試料とした。

2.4 溶液の作製と水準

20°Cのイオン交換水に水酸化カルシウム試薬と水酸化ナトリウム試薬(どちらも特級, 関東化学社製)をそれぞれ0.5, 310 mmol/L添加して、pH 13.5の溶液を作製した。この溶液に、硫酸試薬(濃度:96%, 特級, 関東化学社製)をそれぞれ0.14, 0.15, 0.16 mol/L添加したものを攪拌試験用溶液とした。なお、硫酸濃度を0.14, 0.15, 0.16 mol/Lとした溶液のpHはそれぞれ約12.3, 11.4, 2.8であった。

2.5 攪拌試験

試料と硫酸溶液の固液比は質量比で1:25とした。攪拌方法については、振とう幅を4-5 cm, 振とう回数を255回/分に設定した。また、攪拌時間は6, 24, 48, 96及び168時間と設定した。攪拌終了後、吸引ろ過により固相を取り出し、取り出した固相に対してアセトンを用いた水和停止処理を施した。その後、R.H.11%に調湿したデシケーター内で7日間以上乾燥させた。

2.6 粉末X線回折

攪拌試験前後の試料は、粉末X線回折(以下, XRD)により水和物の同定を行った。この際、内部標準試料として平均粒径0.4 μmのコランダムを試料に対し10 mass%添加した。測定条件は、X線光源Cu-Kα, 管電圧35 kV, 管電流350 mA, 走査範囲2θ=5~65°, ステップ幅:0.0234°, スキャンスピード:9°/min.とした。なお、硫酸濃度が0.15 mol/L, 0.16 mol/Lの溶液では、

キーワード 硫酸劣化, ジプサム, エトリンサイト, pH

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

Gyp の配向が強くなったため、全試料について、リートベルト法による水和物量の定量は実施しなかった。

3. 実験結果

図-1. (a) より、硫酸濃度が 0.14 mol/L の反応系では、攪拌開始から徐々に Ett のピークの増加が確認できた。また、攪拌前から存在していた Gyp はピーク攪拌時間が 48 時間で消失した。次に、図-1. (b) 及び (c) より、硫酸濃度が 0.15, 0.16 mol/L の反応系では、攪拌から 24 時間以降に Ett のピークが確認でき、攪拌から 6 時間以降に Gyp のピークが強く確認できた。

4. 考察

Gabrisova, J. Havlica は、飽和水酸化カルシウム溶液中においてアルミネート相に硫酸が作用した場合、溶液中の pH が 10 以下の場合には Gyp が、pH が 10.7 以上の場合には Ett がそれぞれ生成されると報告している³⁾。本研究の結果では、硫酸濃度が 0.14 mol/L の溶液 (pH12.3) の反応系では、主要な二次鉱物として Ett が生成され、硫酸濃度が 0.15 mol/L, 0.16 mol/L の溶液 (それぞれ pH11.4, 2.8) の反応系では、主要な二次鉱物として初期段階では Gyp が生成し、その後 Ett も徐々に生成されるという結果になった。

ここで、ポルトランドイト (CH) が多量に存在している反応系を考える。pH11.4 の溶液では、CH の溶解が進むことは Gabrisova, J. Havlica の報告からも確認できる。本研究では、この反応系に硫酸イオンが存在していたため、固液平衡を保つために液相中のカルシウムイオンと硫酸イオンが反応して Gyp が生成されたと考えられる。なお、本研究では、液相の pH は攪拌前のみ測定したが、液相の pH は上記の反応に伴い上昇しているものと考えられる。一方で、pH12.3 の溶液では、攪拌前から液相の pH が 12.5 に近いことため上記の反応がほとんど生じず、主要な二次鉱物として AFm 相と硫酸イオンを反応物とする Ett が生成されたと考えられる。なお、pH12.3 の反応系でも CH からカルシウムイオンが若干量リリースされることが予想されるが、リリースされたカルシウムイオンは Ett の生成に使用され、Gyp が生成するには至らなかったと考えられる。

5. 結論

本研究では、生成される二次鉱物の種類に着目して、硫酸濃度の異なる溶液中でセメントペースト粉末を攪拌し XRD により水和物の同定を行った。その結果、

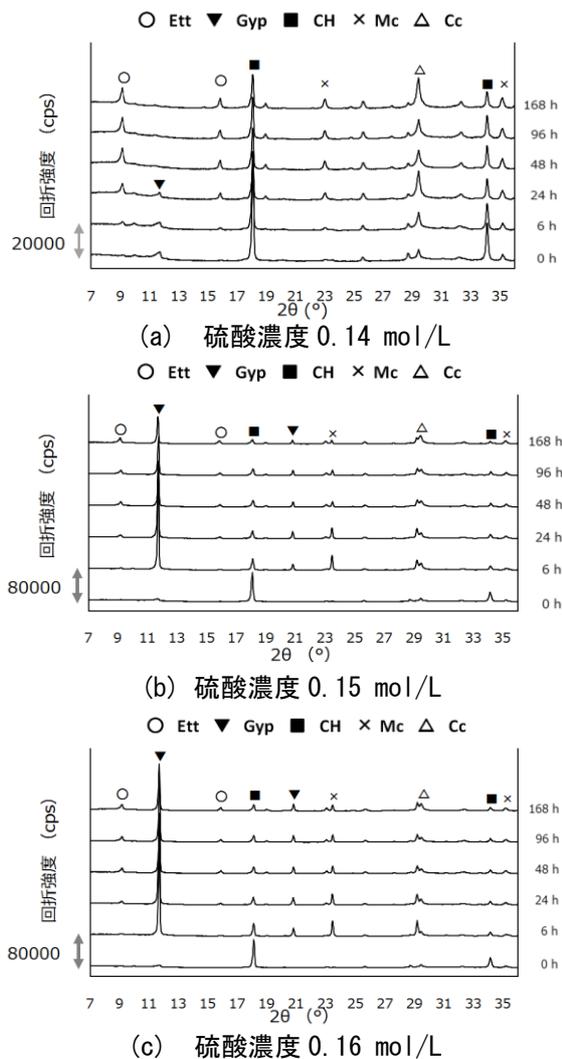


図-1 XRD による水和物の同定結果

pH2.8, 11.4 の系では、攪拌初期にジプサムが生成され、pH12.3 の系では攪拌初期からエトリンガイトが生成された。さらに、ジプサムの生成要因については、ポルトランドイトの溶解と強い関係があると推察した。

謝辞

本研究の一部は JSPS 科研費 15K18099 の助成により行われました、ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 土木学会：コンクリートの化学的侵食・溶脱に関する研究の現状、コンクリート技術シリーズ, No.53, pp.3-87, 2003.
- 2) 吉田夏樹, 中山健一：H₂SO₄ および Na₂SO₄ の作用によるコンクリートの化学的侵食, 土木学会論文集 E 2, Vol. 71, 2015.
- 3) Gabrisova, J. Havlica : STABILITY OF CALCIUM SULPHOALUMINATE HYDRATES IN WATER SOLUTIONS WITH VARIOUS pH VALUES, CEMENT and CONCRETE RESEARCH, Vol. 21, pp. 1023-1027, 1991.