Ca/Si 比の異なる合成 C-S-H と硫酸の反応性に関する基礎的検討

株式会社トクヤマ　正会員　○新見　龍男
西日本旅客鉄道株式会社　非会員　坪根　圭佑
株式会社トクヤマ　正会員　加藤　弘義
広島大学　フェロー会員　河合　研至

１．目的

近年，下水道関連施設において硫酸によるコンクリートの劣化が深刻な問題となっている．ポルトランドセメント系の材料は水和生成物が酸に対して不安定であることから硫酸に対する耐久性が著しく低い．セメント硬化体の耐硫酸性を向上する方法の一つとして混和材の混合が挙げられ，セメント量の低減やポゾラン反応による水酸化カルシウム（以下，$Ca(OH)_2$）の減少により耐硫酸性が向上するとされている．

一方，セメント水和物の大部分を占めるものは C-S-H であり，その生成量は $Ca(OH)_2$ より多いとされている．また，混和材の反応においては $Ca(OH)_2$ が消費されて C-S-H が生成され，硬化体中の主たる水和物が C-S-H となるにも関わらず，硫酸との反応に関してはセメント量と $Ca(OH)_2$ 量のみで議論されることが多く，C-S-H の硫酸に対する反応性については不明な点が多い．

そこで本研究では合成した Ca/Si 比の異なる C-S-H を用いて硫酸溶液による撹拌試験を行い，C-S-H の反応性について基礎的な検討を行った．

２．C-S-H の合成

C-S-H の合成には既往の研究[1)]で報告されている合成方法を採用した．目標とする Ca/Si 比は 1.4，1.1，0.7 とし，水酸化カルシウムおよび非晶質シリカを純水中で撹拌した懸濁液を，50℃環境下において 60rpm で 24 時間水熱反応させることで合成した．合成後は吸引濾過を行い真空脱気させることで乾燥させた．合成後の C-S-H について TG-DTA および XRD を行い，$Ca(OH)_2$ の残量がないことを確認した．SEM-EDX により Ca/Si 比を測定した結果，1.30，1.05，0.80 であった．なお，XRD の結果，Ca/Si 比 1.05 の C-S-H には $CaCO_3$ が確認されたが，これは試験の過程で C-S-H が炭酸化したものと考えられる．

３．撹拌試験

ビーカーに 0.1mol/L 硫酸溶液を 50ml 入れ，C-S-H の粉末 0.5g を加えてスターラーにより撹拌した．撹拌期間は 1 日とした．所定の期間撹拌した後，5C110mm のろ紙を用いてろ過を行った．ろ過後のサンプルは真空乾燥した後に XRD により組成物の確認を行った．ろ液はろ過直後に pH の測定を行い，ICP により Ca^{2+}，Si^{4+}，SO_4^{2-}の測定を行った．Ca^{2+}および Si^{4+}については溶出量として，SO_4^{2-}については消費量として初期 SO_4^{2-}量からの減量を算出し，それぞれ酸化物換算で表記することとした．

４．結果

図-1 に，撹拌後の試料の XRD 結果を示す．いずれも撹拌後は二水石こうのピークのみ確認された．図-2 に，撹拌後の pH および ICP の測定結果を示す．撹拌終了後の溶液の pH はいずれも酸性域であった．Ca^{2+} イオンの溶出量は C-S-H の Ca/Si 比に関わらず僅かであった．Si^{4+}は，Ca^{2+}と比較して溶出量が多いことが確認された．SO_4^{2-}の消

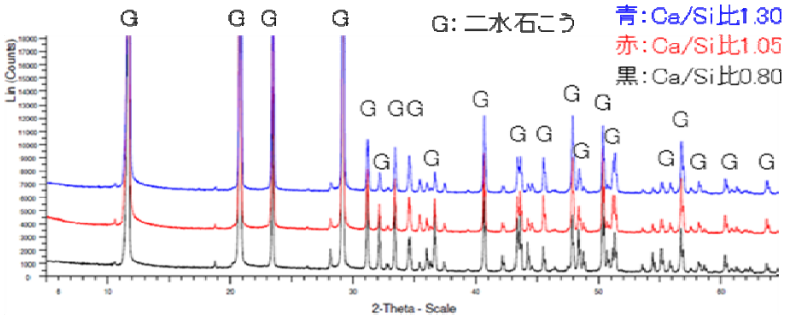

図-1　撹拌後の試料の XRD 結果

キーワード　硫酸劣化，合成 C-S-H，Ca/Si 比
連絡先　〒745-8648　山口県周南市御影町 1-1（株）トクヤマ　セメント開発グループ　ＴＥＬ0834-34-2515

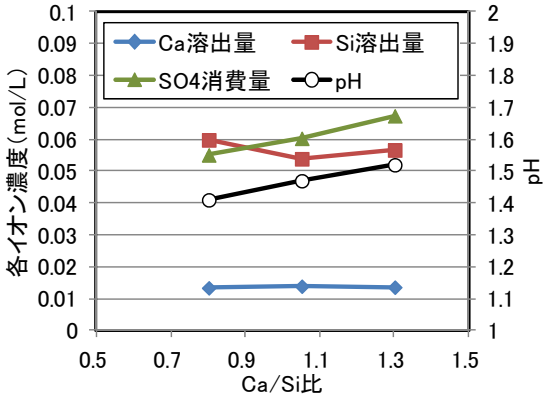

図-2　撹拌後の溶液中の pH および各イオン濃度

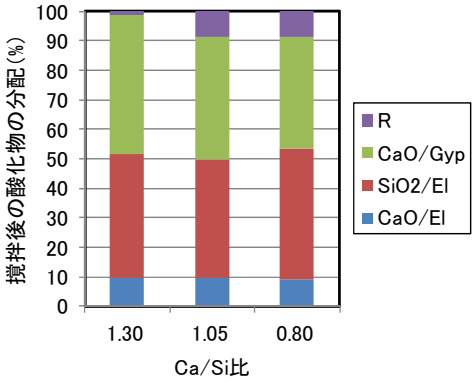

図-3　撹拌後の C-S-H 中の酸化物の分配

費量は Ca/Si 比が大きいほど多くなる傾向を示した.

５．撹拌前後の試料の組成物推定

４．の分析結果から撹拌後の C-S-H 中の酸化物の分配を推定した．推定方法の詳細を以下に示す．なお，組成物は CaO 換算，SiO_2 換算，SO_3 換算で算出し，結合水は強熱減量として補正して固形分の値として表記した．　撹拌後の組成物について，消費された SO_3 は全て C-S-H と結合して二水石こうを生成したと仮定し，二水石こうの CaO は SO_3 消費量を用いて式(1)により算出した．ICP の結果から算出した溶液中の CaO および SiO_2 は硫酸の作用により溶液中に溶出したものと仮定した．硫酸と反応後の C-S-H は，CaO が一部失われた C-S-H および完全に失われた SiO_2 ゲルの混合物が残存すると仮定し，試料全体量から式(1)で算出した CaO 量，溶出した CaO 量および SiO_2 量を除いたものとして式(2)で算出した.

$$CaO_{/Gyp} = SO_{3/Total} * CaO_m / SO_{3m} \quad (1)$$

$$R = 100 - CaO_{/Gyp} - CaO_{/El} - SiO_{2/El} \quad (2)$$

ここに，$CaO_{/Gyp}$：C-S-H から二水石こうになった CaO（%）

$SO_{3/Total}$：ICP 結果から算出した SO_3 消費量（%）

CaOm：CaO の分子量（g/mol）

SO_3m：SO_3 の分子量（g/mol）

$CaO_{/El}$：液相中に溶出した CaO 量（%）

$SiO_{2/El}$：液相中に溶出した SiO_2 量（%）

R：反応後の残存物（%）

図-3 に，撹拌後の C-S-H 中の酸化物の分配の算出結果を示す．Ca/Si 比に関わらず，撹拌後の固形分の大部分は CaO が変化した二水石こうが占めていること，酸との反応で分解した SiO_2 は溶出し，二水石こう以外の残存物は僅かであることが推測された.

６．まとめ

１）Ca/Si 比が大きいほうが硫酸イオンの消費量が多い傾向を示した.

２）硫酸と反応後の固形分は大部分が二水石こうが占め，酸との反応で分解した SiO_2 は溶出したことが推測された.

参考文献

1) Jeffrey J. Chen et al. ：Solubility and structure of calcium silicate hydrate，cement and concrete Research 34，pp.1499-1519，2004