

硫酸ナトリウムの作用を受けたセメント硬化体の空隙構造の評価および 水和生成物の変質との関連についての検討

山梨大学 学生会員 ○OTSUKA SAKATA HERLY NICOLAS
山梨大学 正会員 佐藤 賢之介
山梨大学 正会員 齊藤 成彦

1. はじめに

セメント硬化体の硫酸塩劣化を予測するには、硬化体中における硫酸イオン移動性状の把握が必要である。セメント硬化体内に硫酸イオンが侵入すると、固相を構成する水和物が変質するため、イオン移動性状に大きな影響を及ぼす空隙構造が大幅に変化する可能性が考えられるが、硫酸塩の作用による空隙構造の変化に関する実験的検討は少なく、水和生成物の変質との関連性も十分に明らかにされていない。

そこで、本研究では硫酸塩の作用を受けたセメント硬化体の空隙量および空隙径分布を測定し、硫酸塩の作用がセメント硬化体の空隙構造に及ぼす影響について明らかにすることを目的とした。また、硫酸塩が作用したセメント硬化体の相組成を定量し、空隙構造の変化との関連性について検討した。

2. 実験概要

2. 1 供試体作製および Na_2SO_4 浸漬

本研究では、研究用普通ポルトランドセメントを使用し、水セメント比 45%, 55%, 65%のセメントペーストを作製した。供試体の形状は $3 \times 4 \times 0.5\text{cm}$ の薄板状として、材齢 1 日で脱型し、 20°C で材齢 28 日まで湿封養生を行った。養生後、0.5mass%および 5mass%の Na_2SO_4 溶液へ浸漬し、硫酸塩を作用させた。またイオン交換水への浸漬も併せて実施し、 Na_2SO_4 浸漬の場合と比較した。いずれも固液比は 5 として、 20°C 環境下で 2 週間の浸漬を行った。

2. 2 空隙構造の評価

Na_2SO_4 の作用を受けた硬化体の空隙構造を評価するため、空隙量および空隙径分布を測定した。まず空隙量は、浸漬後試料の表乾質量、水中質量および、 50°C 乾燥質量を測定し、アルキメデスの原理により空隙量を算出した。なお、 50°C 乾燥空隙量を毛細管空隙量と定義した。空隙径分布は、浸漬後の試料をシリカゲル入りの真空デジケーター内で恒量となるまで乾燥させ、水銀圧入式ポロシメータによって測定した。

2. 3 相組成の算出

浸漬後の試料を 5mm 角程度に粗砕した後、アセトンを用いて水和停止処理を施し、R.H.11%環境下で質量が恒量となるまで乾燥させた。乾燥後 $90\mu\text{m}$ 以下に粉碎し、粉末 X 線回折/Rietveld 解析により水和生成物を定量した。結合水量および水酸化カルシウム量は、熱重量分析により測定し、ケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) 量および、C-S-H の CaO/SiO_2 モル比 (C/S 比) は、物質収支計算によって算出した。

3. 結果および考察

3. 1 Na_2SO_4 の作用による空隙構造の変化

図 1 に、 Na_2SO_4 およびイオン交換水に 2 週間浸漬した、各水セメント比の試料における毛細管空隙量を示す。僅かな差は認められるものの、いずれの水セメント比においても、 Na_2SO_4 浸漬を 2 週間行ったセメント硬化体の毛細管空隙量は、イオン交換水浸漬の場合と比較してほとんど変化が確認されなかった。

上記のように、 Na_2SO_4 が作用した場合の毛細管空隙量に変化が確認されなかったことから、空隙径分布の変化に着目することとした。図 2 に、水銀圧入法による空隙径分布から算出した、各空隙径ごとに区分した空隙量を示す。

キーワード 硫酸塩劣化, 硫酸ナトリウム, 空隙構造, エトリンガイト, C-S-H

連絡先 〒400-8511 山梨県甲府市武田 4-3-11 山梨大学工学部土木環境工学科 TEL 055-220-8530

なお、水セメント比 45%試料を代表して示した。図より、 Na_2SO_4 に浸漬した場合では、イオン交換水浸漬の場合と比較して直径 20nm 程度以上の空隙量が減少している傾向が確認された。したがって、 Na_2SO_4 が作用した場合、セメント硬化体の毛細管空隙量はほとんど変化しない一方で、空隙径ごとに見た場合、直径 20nm 程度以上の空隙が減少するものと考えられた。

3. 2 Na_2SO_4 の作用による空隙構造の変化と水和生成物の関係性

上記の空隙構造変化について、水和生成物の変質の観点から検討を行った。図 3 に、 Na_2SO_4 およびイオン交換水に 2 週間浸漬した試料の相組成を示す。なお、水セメント比 65%試料を代表して示した。 Na_2SO_4 浸漬後も水和物の大部分は C-S-H が占めている一方、 Na_2SO_4 の作用を受けた場合ではエトリンガイトが生成し、 Na_2SO_4 濃度が高いほどエトリンガイトの生成量が増大した。この傾向は、水セメント比 45%および 55%でも同様であった。

これらの水和物の生成が直径 20nm 以上の空隙量に影響している可能性が考えられたため、各水和物体積を算出し、空隙量の変化との関係について検討を行った。各水和物の体積は、セメントペースト単位体積当たりの各水和物生成量を各水和物密度で除すことで算出した。なお、C-S-H の密度は須田ら¹⁾の式を用いて、C/S 比の値から算出し、エトリンガイトの密度は 1.78×10^6 (g/m³)²⁾とした。

図 4 に、直径 20nm 以上の空隙量と、C-S-H の体積の関係を示す。図より、C-S-H の体積が増大するのに伴い、直径 20nm 以上の空隙量が減少する傾向が確認された。しかし、 Na_2SO_4 濃度が異なる場合では、直径 20nm 以上の空隙量の変化を一律に評価できなかった。続いて図 5 に、直径 20nm 以上の空隙量と、C-S-H 体積にエトリンガイトの体積を加えた場合の関係を示す。図より、 Na_2SO_4 濃度が異なる場合でも、直径 20nm 以上の空隙量の変化を一律に評価できている。以上の結果より、 Na_2SO_4 の作用を受けたセメント硬化体は、エトリンガイトが多量生成することで、空隙が充填されることにより、直径 20nm 程度以上の空隙量が減少したと結論づけた。

4. まとめ

本研究では、 Na_2SO_4 の作用がセメント硬化体の空隙構造に及ぼす影響を把握することを目的として、実験的な検討を行った。以下に本研究で得た知見を示す。

- (1) Na_2SO_4 が 2 週間作用した場合、セメント硬化体の毛細管空隙量はほとんど変化しないが、空隙径ごとに見た場合、直径 20nm 以上の空隙の量が減少した。
- (2) 直径 20nm 以上の空隙量の減少は、多量に生成したエトリンガイトの充填効果に起因すると考えられた。

【参考文献】

- 1) 須田裕哉, 佐伯竜彦, 斎藤豪: C-S-H の組成がゲル空隙の量およびゲル空隙の空隙径分布に及ぼす影響, 土木学会論文集 E2, Vol.70, No.2, pp. 134-152 (2014)
- 2) 須田裕哉, 土田詩織, 佐伯竜彦: セメント系硬化体の水和物の比表面積に関する研究, セメント・コンクリート論文集, Vol.65, No.1, pp. 103-110 (2011)

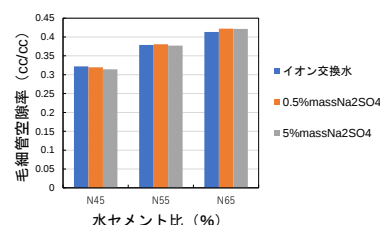


図 1 毛細管空隙量

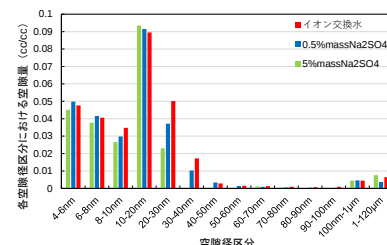


図 2 各空隙径区分の空隙量 (水セメント比 45%)

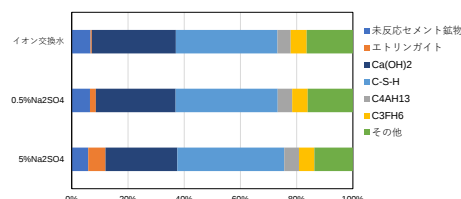


図 3 相組成 (水セメント比 65%)

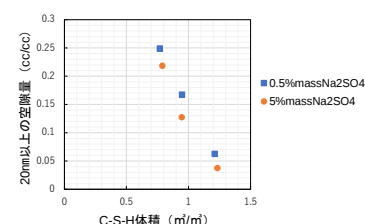


図 4 直径 20nm 以上の空隙量と C-S-H 体積の関係

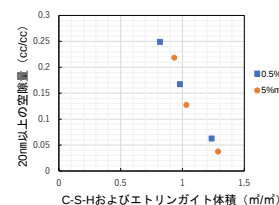


図 5 直径 20nm 以上の空隙量と C-S-H およびエトリンガイト体積の関係