

C-S-H による硫酸イオンの収着に関する基礎的検討

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

高温養生を行ったコンクリートでは、養生後にエトリンガイトが遅延生成することで硬化体が膨張劣化する、DEF と呼ばれる現象が生じることが知られている。材齢初期に生成したエトリンガイトは高温を受けて分解され、これに伴い放出された硫酸イオンがケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) に収着し、高温養生後に C-S-H から硫酸イオンが放出されることで DEF を引き起こすことが指摘されている¹⁾。また著者ら²⁾は、モノサルフェートに共存する C-S-H が、モノサルフェートからのエトリンガイトの二次生成を顕著に促進する効果を有していることを明らかにした。

以上のことから、エトリンガイトの二次生成に起因するセメント硬化体の劣化現象には、C-S-H が深く関与しているものと考えられる。しかし、C-S-H の硫酸イオン収着性状や、収着した硫酸イオンがどのような状態で存在しているのかなどについては、十分な検討が行われておらず、不明な点が多い。

そこで、本研究では合成 C-S-H を硫酸イオン含有溶液に浸漬して、C-S-H の硫酸イオン収着性状を評価し、またその際の C-S-H 固相の相変化および原子結合状態の変化を把握することを試みた。

2. 実験概要

2. 1 合成 C-S-H の作製

C-S-H は、目標 CaO/SiO₂ モル比 (C/S 比) を 0.8, 1.0, 1.5 の 3 種類として、水酸化カルシウム飽和溶液に所定量のケイ酸エチルを加えて既報²⁾と同様に合成した。減圧濾過により固相と液相を分離し、EDTA 滴定により液相中のカルシウム量を定量した。固相は、20°C・RH11% 環境で恒量となるまで乾燥を行った。

2. 2 硫酸イオン収着試験

各 C/S 比の合成 C-S-H に硫酸イオンを収着させるため、硫酸イオン含有溶液を用いた収着試験を実施した。表 1 に、収着試験に用いた溶液の組成を示す。溶液は、

表 1 収着試験溶液組成

C/S ratio (mol/mol)	Ca ²⁺ (mmol/L)	SO ₄ ²⁻ (mmol/L)
0.8	2.49	0, 1, 5, 10, 25, 50, 100
1.0	3.37	0, 1, 5, 10, 25, 50, 100
1.5	14.49	0, 1, 5, 10, 25, 50, 100

硫酸イオン濃度が 0 (含まない), 1, 5, 10, 25, 50, 100mmol/L となるように、Na₂SO₄ 試薬をイオン交換水に加えて作製した。なお、C-S-H の溶解を抑制するため、水酸化カルシウムを溶液に添加し、合成時の液相カルシウム濃度となるように調整した。固液比を 10 として、20°C で 1 日おきに攪拌し、7 日間の収着試験を行った。その後、減圧濾過により固相と液相を分離し、イオンクロマトグラフィーによって液相中の硫酸イオン濃度を測定して、C-S-H への硫酸イオン収着量を算出した。

2. 3 固相組成および原子結合状態の評価

硫酸イオン収着試験前後における、C-S-H 固相の変化を把握することを目的として、粉末 X 線回折 (XRD) 測定を実施した。試料は、収着試験に供する前の C-S-H および、収着試験後の固相を 20°C・RH11% で乾燥したものを使用した。また同試料について、フーリエ変換赤外分光測定 (FT-IR) を実施し、非晶質相を含めた試料中の原子の結合状態を評価した。FT-IR は、試料：KBr=1 : 200 として KBr 法により測定を行った。

3. 実験結果および考察

3. 1 C-S-H への硫酸イオン収着性状

図 1 に、各 C/S 比の C-S-H への硫酸イオン収着量を示す。C/S 比が 0.8 の場合、試験溶液中の初期の硫酸イオン濃度が 25mmol/L 以上では収着量が横ばいとなったが、C/S 比 1.0 および 1.5 の場合では、初期の硫酸イオン濃度が増大するのに伴い、収着量も継続的に増大した。C/S 比の影響に着目すると、ほぼすべての場合において C/S 比が大きいほど硫酸イオン収着量も大きく

キーワード DEF, 硫酸塩劣化, C-S-H, 硫酸イオン収着, C/S 比

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

なり、初期の硫酸イオン濃度が高いほどこの傾向が顕著に表れる結果が示された。

3. 2 硫酸イオンの収着に伴う C-S-H 固相および原子結合状態の変化

図 2 に、硫酸イオン収着試験前後における C/S 比 1.5 の C-S-H の XRD パターン ($2\theta=5\sim45^\circ$) を示す。硫酸根を含む結晶性の生成物については、収着試験時の初期硫酸イオン濃度が 1~50mmol/L の場合では確認されなかったが、100mmol/L の場合のみ、二水石膏のピークが認められた。また、C/S 比 0.8 および 1.0 の試料でも同様に、初期硫酸イオン濃度が 100mmol/L の場合のみ、二水石膏が生成したことが確認された。

続いて図 3 に、硫酸イオン収着試験後における C/S 比 1.5 の C-S-H の FT-IR スペクトル ($400\sim1300\text{cm}^{-1}$) を示す。すべての試料において、C-S-H 構造中の Si-O 結合の伸縮振動、変角振動および、 SiO_4 四面体の変形に帰属するピークが観察され、初期硫酸イオン濃度が変化してもこれらのピーク形状に顕著な変化は生じなかった。その一方で、初期硫酸イオン濃度 100mmol/L の場合のみ、 SO_4^{2-} の振動に帰属するショルダー状のピークが 1150cm^{-1} 付近に確認され、XRD における二水石膏の生成と一致する結果であった。

以上のように、初期硫酸イオン濃度が 100mmol/L 未満の場合では、硫酸根を含む結晶相が生成せず、非晶質相を含めた評価が可能な IR スペクトルにおいても SO_4^{2-} の振動が確認されなかったため、収着した硫酸イオンは C-S-H 表面に吸着していることが推察された。

4. まとめ

本研究では、C/S 比の異なる C-S-H を純薬合成し、硫酸イオン含有溶液を用いた収着試験を行い、C-S-H の硫酸イオン収着性状を評価した。併せて、硫酸イオンの収着に伴う C-S-H 固相組成および、原子結合状態の変化について検討した。その結果、C-S-H の C/S 比の増大に伴い、硫酸イオン収着量が増大することを明らかにした。また、溶液中の初期硫酸イオン濃度が 100mmol/L の場合では二水石膏を生成し、100mmol/L 未満では C-S-H 表面に硫酸イオンが吸着した状態となっているものと考えられた。

参考文献

- 1) 平尾宙：硫酸塩劣化事例ーエトリンガイトの遅延

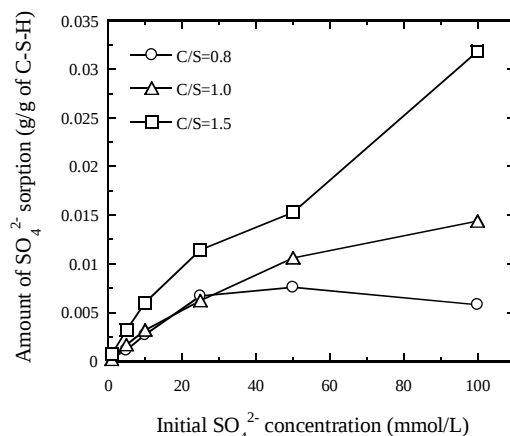


図 1 C-S-H への硫酸イオン収着量

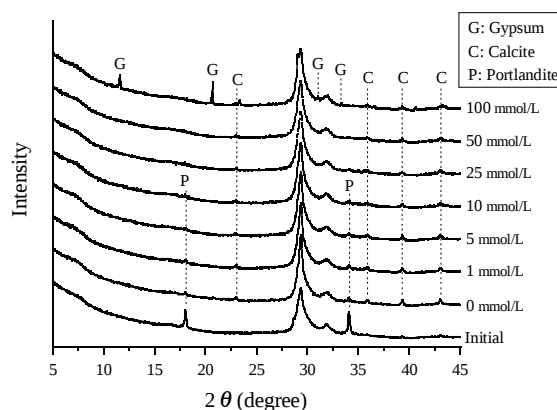


図 2 収着試験前後における C-S-H の XRD パターン (C/S=1.5)

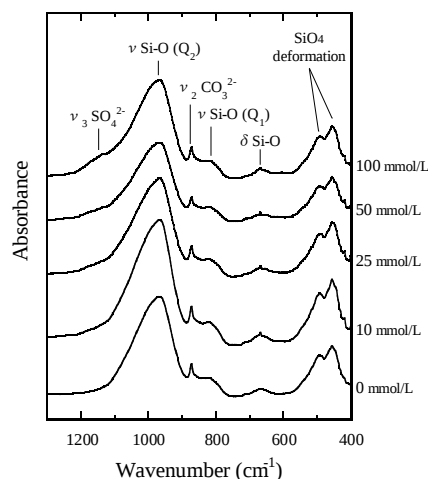


図 3 収着試験後における C-S-H の FT-IR スペクトル (C/S=1.5)

生成 (DEF) に関する研究ー, コンクリート工学, Vol. 44, No. 7, pp. 44-51 (2006)

- 2) K. Sato et al: Effects of Pre-Drying and Coexisting Materials on Secondary Ettringite Formation, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol. 16, No. 12, pp. 587-599 (2018)