

硫酸浸漬初期におけるエーライト水和物の性状変化に関する検討

株式会社トクヤマ 正会員 ○新見 龍男
 広島大学 学生会員 内海健太郎
 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. はじめに

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。硫酸劣化におけるセメント硬化体の侵食挙動は、セメント水和物である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と硫酸が反応して空隙中に二水石膏が生成され、内部からの膨張圧で硬化体が結合力を失い起こるとされている。しかしながら、セメント硬化体の侵食に及ぼす影響については、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ だけでなく他の水和物から生成される二水石膏や、水和物中の各成分の溶出も考えられる。そのため、セメント硬化体の硫酸侵食に至る過程は複数の要素が影響しあう複雑な挙動となり、不明な点が多いと考えられる。

一方、筆者らはこれまで、試薬合成したエーライトから作製したエーライト水和物を用いて硫酸による粉末攪拌試験を実施した結果、C-S-H から SiO_2 成分の溶出が大きいこと、C-S-H は大部分が硫酸と反応することを推測した¹⁾。しかしながら、セメント硬化体が硫酸と反応する場合は硬化体の内部に浸透した硫酸と水和物が接触することで起こるため、粉末の場合と反応挙動が異なることが考えられる。

そこで本研究では、硫酸浸漬後から侵食挙動を示すまでのセメント硬化体の性状の変化を把握することを目的として、試薬合成したエーライトを水和させたエーライト水和物を用いて実験的検討を行った。

2. 実験概要

Ca_3SiO_5 の固溶体であるエーライトは、山口ら²⁾により報告されている $\text{Ca}_{105}\text{Mg}_2\text{Al}(\text{AlSi}_{35})\text{O}_{180}$ の組成をもとに、試薬 CaCO_3 、 MgO 、 Al_2O_3 および SiO_2 を用い、電気炉での 1500°C 焼成、粉碎混合を繰り返し合成した。得られたエーライトの粉末度は Blaine 法で $3270\text{cm}^2/\text{g}$ であった。合成したエーライトを水粉体比 0.55 で脱イオン水と練り混ぜ、 $30\times 30\times 5\text{mm}$ の型枠に打設した。打設後 24 時間で脱枠し、供試体をラップフィルムおよびアルミ粘着テープで被膜して温度 20°C にて材齢 28 日まで封緘養生した。養生終了後、100ml の 5%硫酸溶液に浸漬した。浸漬後 1, 3, 6, 12, 24 時間において供試体を取り出し、各種分析を行った。

浸漬前および所定の期間浸漬した後、24 時間真空乾燥した供試体の質量を測定して質量減少率を算出した。その後、供試体を 2 分割し、片方は供試体を $150\mu\text{m}$ 以下に粉碎して水和停止処理を行わず粉末 X 線回折分析を行った。

もう片方は水和停止したのち水銀圧入式ポロシメーターにより細孔量を測定した。細孔量については浸漬期間 0, 1, 6, 24 時間で測定した。また、浸漬後の溶液について ICP により Ca^{2+} および Si^{4+} の溶出量、 SO_4^{2-} については浸漬前後の差分から消費量を測定した。

3. 結果と考察

図-1 に 5%硫酸溶液に浸漬したエーライト水和物の質量変化を示す。浸漬直後に若干質量が減少したが、これは表層部が剥落したものと考えられる。その後、浸漬後 12 時間までは質量が増加し、12 時間以降は再び減少挙動を示した。

図-2 に Ca^{2+} 溶出量、 Si^{4+} 溶出量および SO_4^{2-} 消費量を示す。 Ca^{2+} 溶出量は浸漬後 12 時間まで増加し、12~24 時間にかけては横ばいであった。

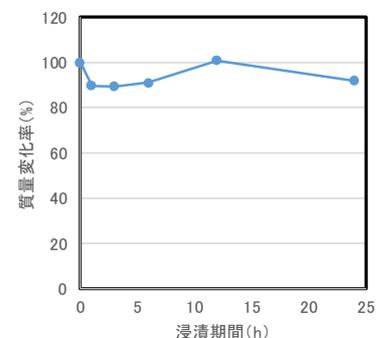


図-1 硫酸浸漬後のエーライト水和物の質量変化率

キーワード 硫酸, エーライト水和物, 二水石膏, 細孔量

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 TEL 0834-345-2515

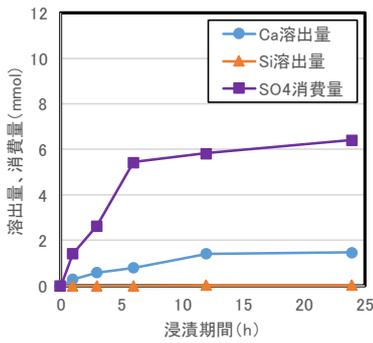


図-2 各イオンの溶出量
および消費量

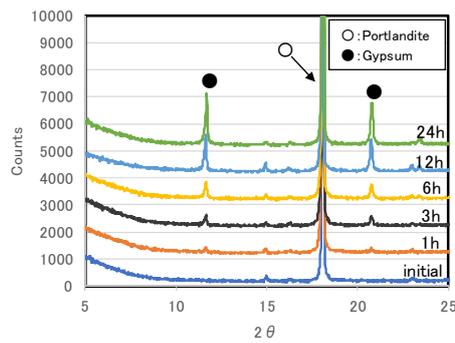


図-3 浸漬前後のエーライト水和物の X 線回折分析結果

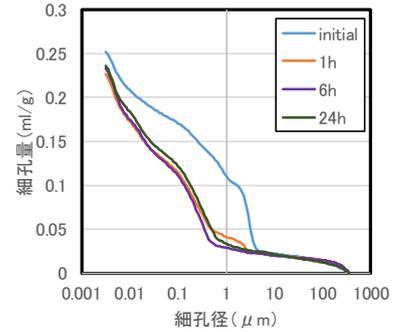


図-4 浸漬前後のエーライト
水和物の累積細孔量

Si^{4+} は浸漬期間に関わらず溶出はほとんど確認されなかった。水和物の粉末による攪拌試験¹⁾では攪拌直後から Si^{4+} が溶出したためにC-S-Hの分解が考えられたが、硬化体による浸漬試験を行った本検討の範囲内においてはC-S-Hは分解されなかったと考えられる。 SO_4^{2-} 消費量は浸漬後6時間までは急激に上昇したが、6時間以降は増加の程度は緩やかになった。

図-3に浸漬前後のエーライト水和物のX線回折分析結果を示す。浸漬直後から二水石こうのピークが確認された。また、浸漬期間が経過するに従いピーク高さが増加していることから、硫酸の浸透や反応が進行していることが推察される。一方で浸漬24時間経過後も $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は残存していることが確認された。

図-4に浸漬前後のエーライト水和物の累積細孔量を示す。浸漬後1時間において $10\mu\text{m}$ 以下の細孔径が大きく変化していることが確認されたが、それ以降の変化の程度は小さかった。総細孔量は浸漬後1時間に若干減少したが、1時間以降は同程度であった。図-5に任意の範囲で区分した細孔量の経時変化を示す。浸漬後6時間までに、 $1\sim 10\mu\text{m}$ の径の細孔量の著しい減少と $1\mu\text{m}$ 以下の径の細孔量の増加が確認された。これは、浸漬直後に比較的大きい径の空隙に二水石こうが充填されたことが考えられ、その結果として比較的小さい径の空隙が増加したと推測される。また、この空隙充填により SO_4^{2-} の浸透が抑制され、浸漬6時間以降の SO_4^{2-} 消費量の増加が緩やかになったと考えられる(図-2)。浸漬6時間以降においては、 $1\sim 10\mu\text{m}$ の径の細孔量は横ばい、 $0.1\mu\text{m}$ より小さい径の空隙は若干減少傾向を示した。これは、比較的小さい径の空隙に二水石こうが充填され始めたためと考えられる。一方、図-1の質量変化より浸漬12時間以降は侵食挙動に移行しており、比較的小さい径の細孔量の減少が硫酸侵食に影響していることが示唆された。

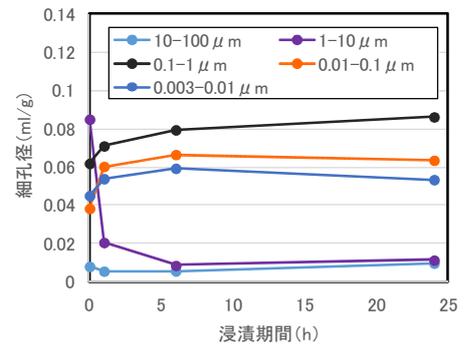


図-5 任意の範囲で区分した細孔量の
経時変化

4. まとめ

- (1) 本検討の範囲内では、エーライト水和物中のC-S-Hは分解されなかったと考えられる。
- (2) SO_4^{2-} 消費量は浸漬6時間までは急激に上昇したが、6時間以降は増加の程度は緩やかになった。
- (3) 浸漬直後の空隙量の変化から、二水石こうの生成による空隙充填が推測された。
- (4) 比較的小さい径の空隙の減少が硫酸による侵食に影響していることが示唆された。

参考文献

- 1) 新見龍男ほか：エーライト水和物と硫酸の反応性に関する基礎的検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.40，pp.633-638，2018
- 2) Yamaguchi, G. and Takagi, S.:The Analysis of Portland Cement Clinker, Proceeding of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement. Tokyo, Vol.1, pp.181-218, 1969