

硫酸浸漬浸漬における C₃A-gypsum 水和物の性状変化に関する検討

広島大学	学生会員	○内海健太郎
(株) トクヤマ	正会員	新見 龍男
広島大学	正会員	小川由布子
広島大学	フェロー会員	河合 研至

1. はじめに

現在、下水道関連施設や温泉地帯での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。硫酸劣化過程において浸漬初期に反応生成物の生成速度が酸の侵食速度を卓越することにより、膨張挙動が観測されることが報告されている¹⁾が、この膨張挙動に伴うセメント硬化体の変質は十分に検討されているとは言い難い。一方、硫酸劣化に関する既往の研究^{例えば、1)}の多くは、硫酸とセメント硬化体の反応を単純に Ca(OH)₂ と硫酸の反応として捉えており、硫酸による水和物の溶出作用を評価している研究やアルミネート系水和物の反応に着目した研究は少ない。また、セメントによる水和物を用いた場合、含有される組成物が多いためアルミネート系水和物に関する評価が困難となる。そこで、本研究では試薬合成した C₃A と二水石膏の混合粉末を水和させた C₃A-gypsum 水和物を対象に硫酸浸漬試験を実施し、硫酸浸漬初期におけるアルミネート系水和物の化学的性状の変化を把握することを目的とし、実験的に検討した。

2. 実験方法

C₃A は、試薬 CaCO₃ および Al₂O₃ を所定の割合で混合し、電気炉により 1350℃ で焼成し、粉碎混合を繰り返し合成した。得られた C₃A の粉末度は Blaine 法で 3320cm²/g であった。さらに、合成した C₃A と特級試薬の二水石膏を所定の割合で混合した粉末を使用して C₃A 水和物を作製した。本研究での二水石膏の添加量は、通常のポルトランドセメント中に含まれている C₃A と二水石膏の混合割合²⁾を参考とし、C₃A 1mol に対して 2/3mol とした。

この合成した C₃A と二水石膏の混合粉末を水粉体比 0.55 で脱イオン水と練り混ぜ、30x30x5mm の型枠に打設した。その 24 時間後に脱枠し、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、温度 20℃ にて材齢 28 日まで封緘養生した。材齢 28 日にて、浸漬前における供試体の質量を測定したのち、供試体を 5% の硫酸溶液に 1 時間、3 時間、6 時間、12 時間、24 時間で浸漬した。

供試体を所定期間浸漬した後 24 時間真空乾燥し、浸漬後における質量を測定した。その後、供試体を 2 分割し、片方は供試体を 150 μm 以下に粉碎し管球 Cu Kα、管電圧 50kV、管電流 250mA、ステップ幅 0.5°、スキャンスピード 0.41°/min の条件下にて粉末 X 線回折 (XRD) 分析を行った。残りは、水和停止したのち水銀圧入式ポロシメーター (MIP) による分析を実施した。そして、浸漬後の硫酸溶液はろ過したのち、Ca²⁺、Al³⁺、SO₄²⁻ を測定対象として高周波誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP) による分析を実施した。

3. 結果および考察

質量変化率を式(1)とし、質量測定結果を図-1 に示す。

$$\text{質量変化率(\%)} = \frac{\text{浸漬後質量(g)}}{\text{浸漬前質量(g)}} \times 100 \quad \text{式-1}$$

質量変化率は浸漬開始より浸漬 6 時間までは横ばいであったが、浸漬 6 時間以降に減少している。図-2 に ICP 溶出結果を示す。C₃A-gypsum 水和物中の Al³⁺ および Ca²⁺ は時間経過に伴い、溶出が進行していることが確認できる。また、Al³⁺ の溶出量は Ca²⁺ より多いことが確認された。SO₄²⁻ 消費量は浸漬 3 時間まで増加し、浸漬 6 時間にて一時的に減少し、その後浸漬時間の経過に伴い増加している。

図-3 に 2θ=8~13° における XRD 定性分析結果を示す。浸漬前には水和生成物として、9.4° の AFm のピークが確認され、AFt のピークは検出されなかった。浸漬 1 時間および浸漬 3 時間には 9.4° の AFm のピークは消失し、9.9° の AFm および二水石膏のピークが僅かに生じている。また、浸漬 6 時間には 9.9° の AFm のピーク強度は低くなり、新たに AFt のピークが顕著に確認された。これは、供試体中に SO₄²⁻ が供給されることによって、反応

キーワード 硫酸, 浸漬初期, C₃A-gypsum 水和物, エトリンサイト

連絡先 〒739-8527 広島県東広島市鏡山 1-4-1 A2-522

生成物である二水石膏存在下で AFm が AFt へ転化していることを示唆している。そして、浸漬 12 時間以降にはこの AFt のピークは消失し、 9.9° の AFm および二水石膏のピークのみが確認された。このことから、AFm から二次的に生成された AFt はさらなる硫酸との反応により分解され、二水石膏へ変化することが示唆された。また、浸漬 6 時間における SO_4^{2-} 消費量の一時的な減少は AFt が生成した後すぐに分解することにより AFt に結合していた SO_4 分が液相中へ拡散され、液相中の SO_4^{2-} 含有量が一時的に増加したことによるものであると推測する。しかし、詳細は不明であるため、今後検討していく必要がある。

図-4 に MIP 分析結果を示す。浸漬 1 時間において $0.003\text{-}1\ \mu\text{m}$ の細孔径範囲における細孔量は減少したが、 $1\text{-}10\ \mu\text{m}$ の細孔量は増加した。これは、比較的細孔径が小さい空隙周辺の $\text{C}_3\text{A-Gypsum}$ 水和物から Al^{3+} や Ca^{2+} が溶出することによって細孔径の大きい空隙が増加したと考えられる。その後、浸漬 6 時間において $1\text{-}10\ \mu\text{m}$ の細孔量は増加したが、 $0.003\ \mu\text{m}\text{-}0.1\ \mu\text{m}$ の細孔量は減少し、 $0.1\ \mu\text{m}\text{-}1\ \mu\text{m}$ の細孔量の変化は横ばいとなった。浸漬 6 時間においても細孔径の小さい空隙が減少し、大きい径の空隙が増加した理由として浸漬 1 時間と同様に溶出による影響が挙げられる。また、浸漬 6 時間における AFt の生成が顕著であった。二次的エトリンガイトは $3\ \mu\text{m}$ の長柱状の鉱物である³⁾ため、 $\text{C}_3\text{A-Gypsum}$ 水和物の一部が AFt へ転化した際に、空隙が広がり $1\text{-}10\ \mu\text{m}$ 範囲での細孔量が増加した可能性が考えられる。次に、浸漬 24 時間において $0.1\text{-}1\ \mu\text{m}$ の細孔量が若干増加し、 $1\text{-}10\ \mu\text{m}$ の細孔量が減少した。これは、二水石膏の生成により空隙が充填されたことによるものであると推測する。

また、累積細孔量は浸漬 1 時間においてわずかに減少したが、浸漬 6 時間にて一時的に増加し、その後浸漬 24 時間では減少した。このことから、累積細孔量の増減は浸漬 1 時間では比較的小さい径の細孔量の減少に影響されるが、浸漬 6 時間以降では $1\text{-}10\ \mu\text{m}$ の細孔径区分での細孔量変化に依存することが考えられる。

4. 結論

- (1) 硫酸浸漬過程において二次的に生成された AFt は空隙量を増加させる可能性がある。
- (2) $\text{C}_3\text{A-gypsum}$ 水和物中の Ca^{2+} や Al^{3+} は硫酸により溶出し、その溶出に伴い細孔径が増加する可能性がある。

参考文献

- 1) 蔵重勲：硫酸によるコンクリート劣化のメカニズムと予測手法，東京大学学位論文，2002
- 2) 姜珍圭他： $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 水和反応に及ぼす各種セッコウの影響，Inorganic Materials, Vol.6, pp.99-104, 1999
- 3) 田崎和江他：微生物腐食を受けたコンクリートの鉱物学的研究(2)モルタルの微生物腐食実験，粘土科学, Vol.30, No.3, pp.178-186, 1990

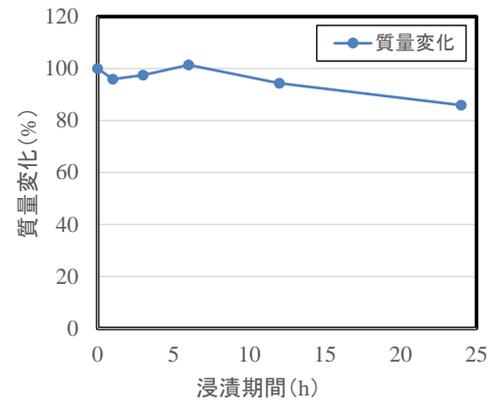


図-1 質量測定結果

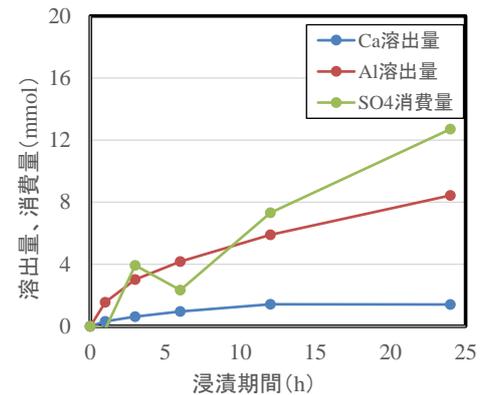


図-2 ICP 溶出結果

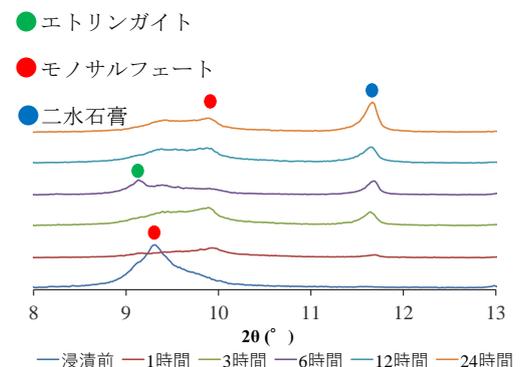


図-3 XRD 定性分析結果

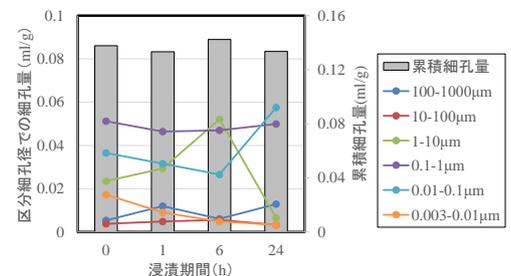


図-4 MIP 分析結果