

論文 硫酸塩侵食によるエトリンガイト再生成に関する解析的研究

中央大学 理工学部土木工学科 学生会員 ○菊地 由里子
中央大学大学院 理工学研究科土木工学専攻 非会員 島袋 出
中央大学 理工学部土木工学科教授 工博 正会員 大下 英吉

1. はじめに

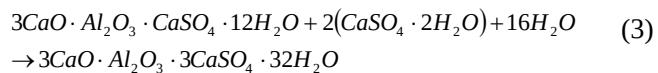
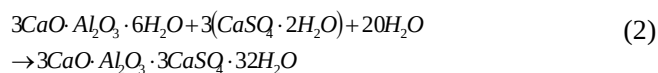
近年、コンクリート構造物に生じている重要な劣化現象として硫酸塩侵食が挙げられる。硫酸塩は海水や地下水中に含まれており、海岸付近や温泉地域のコンクリート構造物は硫酸塩に侵食される環境にある。これらの地域における構造物の耐久性を評価するために、硫酸塩侵食によるコンクリートの膨張破壊を考慮することは重要であると考えられる。

そこで本研究では、硫酸塩侵食によるエトリンガイト再生成に関する詳細なモデル構築を目的として、分析化学的手法により任意の硫酸塩濃度下における細孔溶液中の pH および各化学種の平衡濃度を算出し、平衡濃度から硫酸塩侵食機構に関する検討を行った。

2. 細孔溶液中におけるイオン平衡

2.1 細孔溶液中の各化学種のイオン平衡

硫酸塩とセメント水和物との化学反応は以下のよう



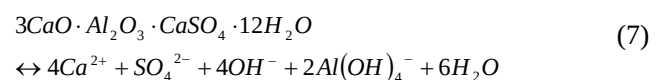
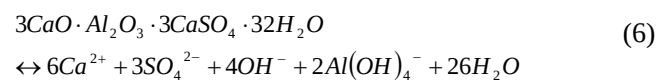
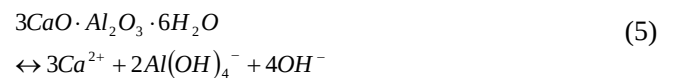
式(1)で生成された二水石膏は式(2), (3)で反応するため、本研究において考慮する化学種は式(1)~(3)において示すように、硫酸ナトリウム、水酸化カルシウム、未水和のカルシウムアルミネート、エトリンガイト、モノサルフェートである。

細孔溶液に溶解する任意の硫酸イオン濃度下における各化学種の平衡濃度を算出するため、本研究においては、先に示した 5 つの物質について物質収支

則、電荷均衡則、質量作用の法則の定式化を行い、これらを数値解析することにより、細孔溶液の pH および各化学種の平衡濃度が同定されるわけである。

2.2 各化学種の溶解

各化学種は以下のように溶解する。



2.3 共通イオン効果を考慮した溶解度

細孔溶液でのイオン濃度が希薄であること¹⁾から、各イオンの活量係数 γ が 1 に近づくため熱力学的平衡定数は濃度平衡定数と近似的に一致する。したがって、それぞれの濃度平衡定数を次のように与えた²⁾³⁾。

$$K_{SP1} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 1.0 \times 10^{-5.26} \quad (9)$$

$$K_{SP2} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{Al}(\text{OH})_4^-]^2 \cdot [\text{OH}^-]^4 = 4.60 \times 10^{-21} \quad (10)$$

$$K_{SP3} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^3 \cdot [\text{Al}(\text{OH})_4^-]^2 \cdot [\text{OH}^-]^4 = 9.93 \times 10^{-45} \quad (11)$$

$$K_{SP4} = [\text{Ca}^{2+}]^4 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{Al}(\text{OH})_4^-]^2 \cdot [\text{OH}^-]^4 = 6.36 \times 10^{-29} \quad (12)$$

平衡定数と溶解度を表-1 のように示す。

表-1 平衡定数と溶解度

	平衡定数	溶解度(mol/l)
水酸化カルシウム	K_{SP1}	S_1
未水和カルシウム アルミネート	K_{SP2}	S_2
エトリンガイト	K_{SP3}	S_3
モノサルフェート	K_{SP4}	S_4

式(11), (12)の平衡定数は、各化学種の溶解平衡の式に標準ギブスエネルギー ΔG^0 を代入することで算出した²⁾。

キーワード 硫酸塩侵食 エトリンガイト 溶解平衡

連絡先 住所：東京都文京区春日 1-13-27 電話番号：03-3817-1892 FAX：03-3817-1803

各化学種の溶解度は質量作用の法則および物質収支式から算出することができるが、溶解度に及ぼす共通イオン効果を考慮する必要がある。したがって、各化学種の溶解度は次に示す式(13)～(16)を解くことによって求めることができる。

$$K_{SP1} = (S_1 + 3S_2 + 6S_3 + 4S_4) \cdot [OH^-]^2 \quad (13)$$

$$K_{SP2} = (S_1 + 3S_2 + 6S_3 + 4S_4)^3 \cdot (2S_2 + 2S_3 + 2S_4)^2 \cdot [OH^-]^4 \quad (14)$$

$$K_{SP3} = (S_1 + 3S_2 + 6S_3 + 4S_4)^6 \cdot (C_1 + 3S_3 + S_4)^3 \cdot (2S_2 + 2S_3 + 2S_4)^2 \cdot [OH^-]^4 \quad (15)$$

$$K_{SP4} = (S_1 + 3S_2 + 6S_3 + 4S_4)^4 \cdot (C_1 + 3S_3 + S_4) \cdot (2S_2 + 2S_3 + 2S_4)^2 \cdot [OH^-]^4 \quad (16)$$

C_1 : 硫酸ナトリウムの濃度(mol/l)

2.4 共通イオン効果を考慮した細孔溶液全体の電荷均衡式

5つの物質の細孔溶液中での全体の電荷均衡式は以下のように表せる。

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] + [Na^+] = [OH^-] + 2[SO_4^{2-}] + [Al(OH)_4^-] \quad (17)$$

最終的に、各化学種の物質収支式、電荷均衡式および平衡定数の式を式(17)に導入することで次式が得られる。

$$[H^+] + 2S_1 + 4S_2 + 4S_3 + 4S_4 = [OH^-] \quad (18)$$

溶液中の全ての化学種を考慮にいたした細孔溶液のpH、細孔溶液中における各化学種の平衡濃度は任意の硫酸ナトリウム濃度を与えて式(13)～(16)および式(18)より算出される。

3. エトリンガイト再生成メカニズム

任意に与えた硫酸ナトリウムの濃度と各化学種の溶解度の関係を図-1に示す。

水酸基イオン、水酸化カルシウムは硫酸ナトリウム濃度と比例して増加していることが分かる。これは、式(1)に示されているように、水酸化カルシウムと硫酸ナトリウムが反応して生成された水酸化ナトリウムが完全解離し、そのアルカリ分と平衡状態にある水酸基イオンが細孔溶液中のpHを決定していると考えられる。

また、未水和のカルシウムアルミネートとモノサルフェート、エトリンガイトに着目すると、未水和のカルシウムアルミネートの溶解度は硫酸ナトリウム濃度によらず、ほぼ一定値となっている。これは、モノサルフェートとエトリンガイトの共通イオンで

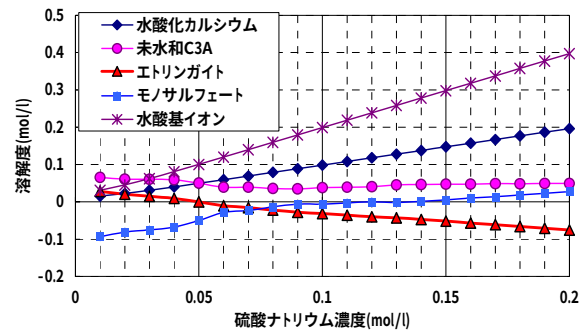


図-1 硫酸ナトリウム濃度による各化学種の溶解度

ある硫酸イオンが含まれていないことによるものと考えられる。

一方、硫酸ナトリウム濃度の増加にともないエトリンガイトが析出方向、モノサルフェートが溶解方向に増えるのは、モノサルフェートの平衡定数よりもエトリンガイトの平衡定数の方が小さいためである。

4. まとめ

水酸化カルシウム、未水和のカルシウムアルミネート、エトリンガイト、モノサルフェートが共存するときの任意の硫酸塩濃度下における細孔溶液中における各化学種の平衡濃度を算出し、算出された平衡濃度から硫酸塩侵食機構に関する検討を行った。

以下に、本研究において得られた結果を示す。

- (1) 分析化学的手法により、任意の硫酸ナトリウム濃度下における細孔溶液中のpH遷移に関する方程式の構築を行った。
- (2) 硫酸ナトリウムによって侵食されたコンクリートはpHが増加することが明らかになった。
- (3) モノサルフェートと未水和カルシウムアルミネートが共存する場合、外部から入る硫酸塩の大部分はモノサルフェートと反応することが示された。

参考文献

- 1) 小林一輔, 瀬野康弘ほか: 反応性骨材を用いたモルタル細孔溶液の組成(1), 生産研究, Vol.40, No.6, pp43-46, 1988.6
- 2) Babushukin, V.I., Mchedlov-Petrosyan, o.p.: Thermodynamics of Silicates, Springer-Verlag, 1985
- 3) Freiser, H. and Fernando, Q. 共著, 藤永太郎, 関戸栄一 共訳: イオン平衡—分析化学における—, 化学同人, 1967