

# 硫酸塩侵食によるエトリンタイトの再生成による空隙量変化に関する解析的研究

中央大学 理工学部土木工学科 正会員 森川 瑠美子  
中央大学 理工学部土木工学科教授 正会員 大下 英吉

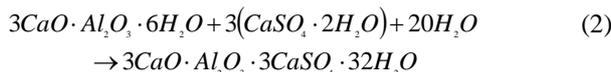
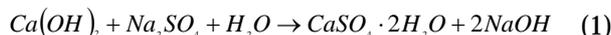
## 1. はじめに

コンクリート硬化後の硫酸塩による侵食はエトリンタイトの再生成を引き起こし、その成長圧がコンクリートの体積膨張を引き起こしひび割れや強度低下などの劣化原因となっている。硫酸塩侵食に関する既往の研究は浸漬溶液の濃度を高めた促進試験から、硫酸塩のコンクリート中への拡散、硫酸塩のセメント水和物への吸着に着目したものが多く、侵食による体積膨張のメカニズムを化学的視点から解析的に検討した研究は少ない。そこで本研究は、硫酸塩侵食によるエトリンタイトの再生成の反応機構、それに伴う体積変化の定式化を行うことを目的とした。体積膨張の要因であるエトリンタイトの生成量に関する熱力学平衡モデルの構築を行ない、任意の硫酸塩濃度におけるコンクリートの体積変化のメカニズムに関する検討を行った。さらに、水銀圧入式ポロシメータを用いて硫酸塩侵食を受けたコンクリートの細孔径分布を測定し解析結果と対応させコンクリートの細孔量変化も検討した。

## 2. エトリンタイト再生成の反応機構

### 2.1 細孔溶液中のイオン平衡

硫酸塩によるエトリンタイト再生成の反応は、以下のように示される。



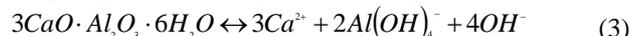
まず、式(1)に示すように硫酸塩はセメント水和物である水酸化カルシウムと反応し、二水石膏を生成する。そして、式(2)で示すように二水石膏はカルシウムアルミネート水和物と反応しエトリンタイトを再生成する。本研究で考慮する化学種は、水酸化カルシウム、カルシウムアルミネート水和物、エトリンタイトの3つである。

菊地ら<sup>1)</sup>は細孔溶液中に水酸化カルシウムが存在していると仮定して、任意の硫酸塩濃度下における各化学種の平衡濃度を算出した。本論文においては、硫酸塩侵食より水酸化カルシウムが消費された場合も考慮して、水酸化カルシウム消失後の熱力学平衡モデルを構築した。なお、水酸化カルシウム存在下における細孔溶液内の溶解平衡に関しては菊地等の研究を参照さ

りたい。

### 2.1 各化学種の溶解

各化学種は以下のように溶解する。



### 2.2 共通イオン効果を考慮した溶解度

細孔溶液中でのイオン濃度が希薄であることから、各イオンの活量係数が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。

$$K^{2b3} = [Ca^{2+}]_b \cdot [Al(OH)_4^-]_b \cdot [OH^-]_b = 4 \cdot 10^{-31} \quad (6)$$

$$K_{sp3} = [Ca^{2+}]_b \cdot [SO_4^{2-}]_b \cdot [Al(OH)_4^-]_b \cdot [OH^-]_b = 9.93 \times 10^{-45} \quad (7)$$

ここで、

$K_{sp1}$  : カルシウムアルミネート水和物の溶解度積

$K_{sp2}$  : エトリンタイトの溶解度積

なお、式(10)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  $G^0$  を代入することで算出した。

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、カルシウムアルミネート水和物、エトリンタイトの各溶解度  $S_1, S_2$  は式(11)~(12)に示す溶解度積の関係に共通イオン効果を考慮することで算出される。

以下に共通イオン効果を考慮した式を示す。

$$K_{sp1} = (3S_1 + 6S_2)^3 \cdot (2S_1 + 2S_2)^2 \cdot [OH^-] \quad (8)$$

$$K_{sp2} = (3S_1 + 6S_2)^6 \cdot (C_1 + 3S_2)^2 \cdot (2S_1 + 2S_2)^2 \cdot [OH^-] \quad (9)$$

$C_1$  : 硫酸ナトリウムの濃度(mol/l)

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。

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] + [Na^+] = [OH^-] + 2[SO_4^{2-}] + [Al(OH)_4^-] \quad (10)$$

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(10)に導入することで次式が得られる。

$$[H^+] + 4S_2 + 4S_3 = [OH^-] \quad (11)$$

溶液中の全ての化学種を考慮にいたった細孔溶液の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(8)、(9)および式(11)

キーワード 硫酸塩侵食, エトリンタイト, 溶解平衡

連絡先: 東京都文京区春日 1-13-27 中央大学理工学部

TEL: 03-3817-1892 E-mail: rmk-m@civil.chuo-u.ac.jp

より算出される。

2.3 エトリンガイト再生成のメカニズム

図 - 1, 2 は任意の硫酸ナトリウム濃度において得られる各化学種の溶解度, pH 遷移をイオン平衡式を用いて算出したものである。

(1) 水酸化カルシウム存在下のイオン平衡

水酸化カルシウム, カルシウムアルミネート水和物は硫酸濃度の増加に比例して溶出していることがわかる。水酸基イオンも硫酸濃度に比例して増加している。これは, 式(1)に示すように, 水酸化カルシウムと硫酸ナトリウムの反応時において強塩基であるナトリウムイオンが完全解離し, そのナトリウムイオンと平衡状態を保つために水酸基イオンが増加したと考えられる。それに伴い, 細孔溶液内の pH も高くなった。

一方, エトリンガイトは硫酸濃度の増加に比例して析出していることがわかる。これは, エトリンガイト再生成に必要なカルシウムイオン, アルミネートイオンが十分に供給されるためであると考えられる。

(2) 水酸化カルシウム消失後のイオン平衡

水酸化カルシウム消失後の細孔溶液中では硫酸濃度に関わらず, 全ての化学種, pH において一定値である。これはカルシウムイオンの主な供給源である水酸化カルシウムが消失したことによりエトリンガイト再生成に必要なカルシウムイオンが供給されず, わずかに溶出したカルシウムアルミネート水和物からの供給のみであるためである。本来であれば, セメント硬化体の大部分を占めるカルシウムシリケート水和物を考慮しなければならないが, これに関しては今後の課題としたい。

3. 硫酸塩侵食を受けたコンクリートの細孔径分布

3.1 実験概要

硫酸塩侵食によるコンクリートの細孔空隙の変化を調べるため, 硫酸塩浸漬試験を行ったコンクリート供試体( 10×20cm)を用いた。浸漬溶液は硫酸濃度 2.5%, 5%の硫酸ナトリウム溶液および水の3種類とした。浸漬期間は3ヶ月と6ヶ月であり, 浸漬後, 供試体を浸漬面から深さ方向に厚さ5mm間隔毎に切断した。切断に際しては, まず粗骨材を割らないよう粗砕し, コンクリートのモルタル部分を採取した。その後, アセトン浸漬して水和反応を停止させた後, 乾燥させ試料とした。細孔空隙の測定には水銀圧入式ポロシメータを用いた。

3.2 実験結果

図 - 3 に総細孔量の測定結果を示す。浸漬面からの深さ0-5mmの表面部分では硫酸塩濃度の違いにより総細孔量に差異があり, 生成されたエトリンガイトが空

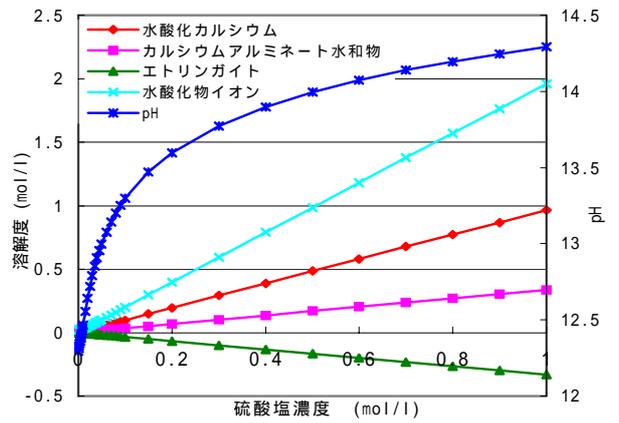


図 - 1 水酸化カルシウム存在下

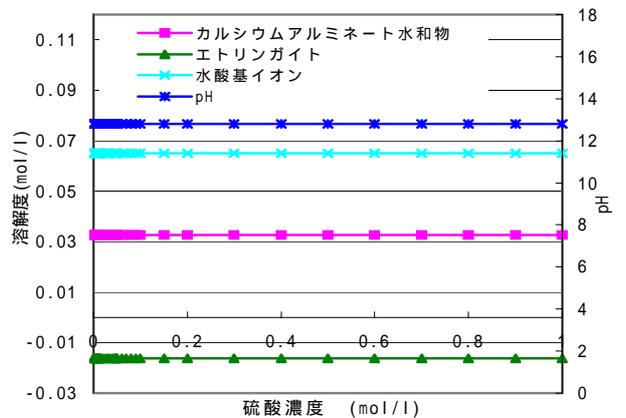


図 - 2 水酸化カルシウム消失後

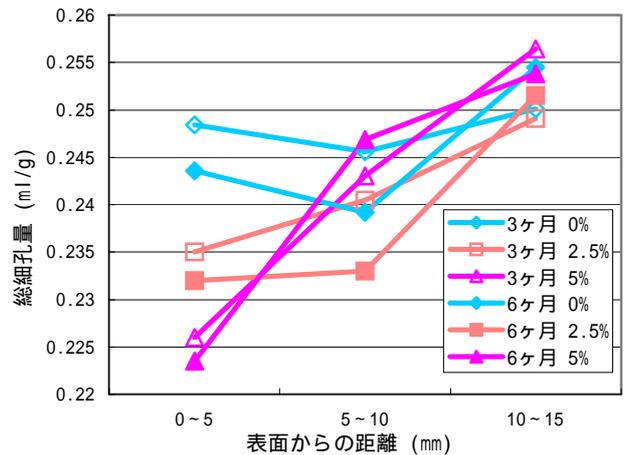


図 - 3 3ヶ月総細孔量測定結果

隙を埋めていることが確認できる。一方, 浸漬面から深さ5-10mm, 10-15mmの部分では, 6ヶ月2.5%溶液の供試体で細孔量の減少が見られるが, それ以外では総細孔量に差異は見られない。

図 - 4 は浸漬期間が6ヶ月, 硫酸塩濃度5%における

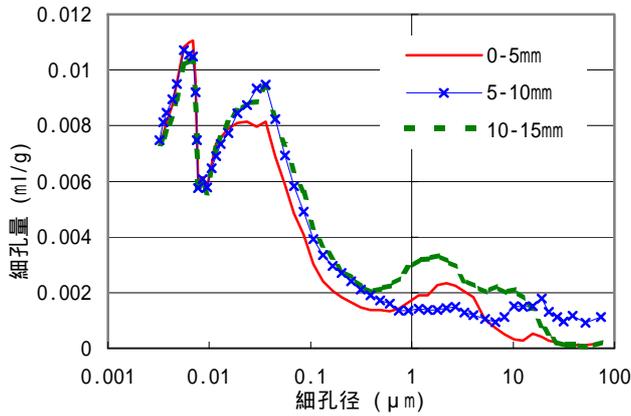


図 - 4 浸漬材齢 6 ヶ月，硫酸濃度 5% 細孔径分布

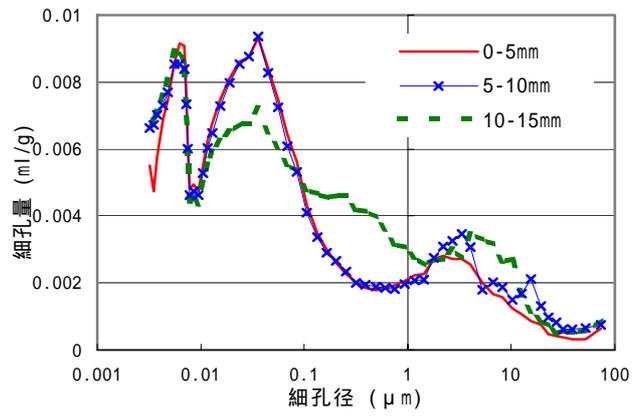


図 - 5 浸漬材齢 6 ヶ月，硫酸濃度 2.5% 細孔径分布

細孔径分布を示す。浸漬面から深さ 0-5mm 部分では、5-10mm、10-15mm の部分に比べて 0.01 μm 以上の細孔量が減少しており、組織の緻密化が確認できる。このことから、本研究で設定した浸漬期間内では浸漬面深さ 0-5mm では硫酸塩侵食により生成された水和物により空隙が充填され細孔量が減少するが、深さ 5-10mm、10-15mm といった内部においては硫酸塩の侵食による影響を受けないため細孔量に変化が起こらない。

図 - 5 で浸漬期間 6 ヶ月硫酸塩濃度 2.5% の細孔径分布を示している。浸漬面から深さ 0-5mm および 5-10mm においては、0.1 μm 以上の細孔量は 10-15mm の部分に比べて低下しており、図 - 4 に同じ性状が確認できる。

以上のことから、総細孔量に変化が見られる深さ 0-5mm 部分で硫酸塩侵食による細孔構造の変化の評価ができると思われる。深さ 0-5mm 部分の総細孔量を見ると、硫酸塩濃度が高いほど、細孔量が少ない。

図 - 6 に浸漬期間 6 ヶ月、深さ 0-5mm 部分の細孔量を硫酸塩濃度をパラメータとして示す。硫酸塩濃度が高いほど、水和物の生成による空隙の充填が見られ、細孔構造の緻密化が確認できる。このことから、硫酸塩侵食を受けたコンクリートの細孔構造変化は硫酸塩濃度の違いによる水和物の生成量により説明できると考えられる。なお、硫酸塩侵食をうける表面部分の細孔径分布において 100 μm 以上の比較的大きな径の細孔量増加が確認されなかったことから、本実験において硫酸塩侵食による浸漬面部分での水酸化カルシウム、二水石膏の剥離・脱離は起こらなかったものと考えられる。

4. 硫酸塩侵食による空隙率変化

理想状態におけるセメント水和物と硫酸の反応による体積変化は図 - 7 で説明することができる。図 - 7 は、それぞれの化学種の式量、密度からコンクリート固相中の体積変化を示したものであり、セメント水和

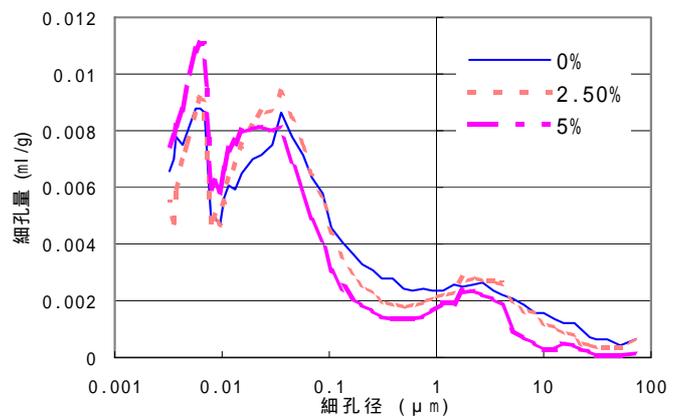


図 - 6 浸漬期間 6 ヶ月，深さ 0-5mm 細孔径分布

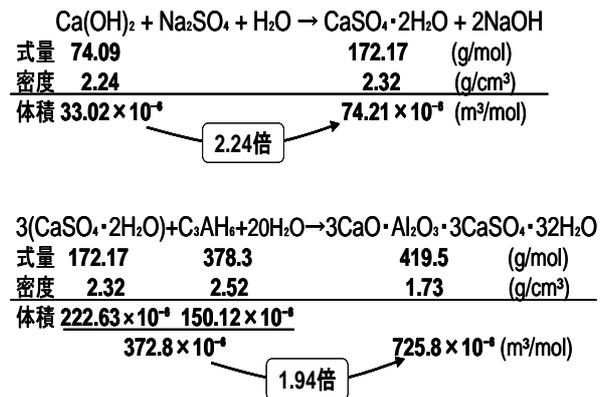


図 - 7 セメント水和物と硫酸の反応

物と硫酸塩が完全に反応すると、体積は約 2 倍に膨張することになる。しかしながら、実際の細孔溶液中においては反応式通りに完全に反応が起こっているとは限らない。これは、硫酸塩侵食の環境下では平衡状態が複雑に変化し、それに伴って細孔溶液中の化学種の種類や量の組成はその化学反応量にも大きく影響するからである。

したがって、化学平衡論に基づいた細孔溶液内の各化学種の濃度や反応前の細孔構造組織も考慮した状態に対してコンクリートの固相における体積変化を評価する必要がある。

4.1 硫酸塩侵食による空隙率算定式

硫酸塩侵食による空隙率変化の予測は papadakis 等の研究<sup>2)</sup>を参考に以下のように決定した。

$$\Delta \varepsilon_c = [Ca(OH)_2] \cdot \Delta \bar{V}_{CH} + [C_3AH_6] \cdot \Delta \bar{V}_{C_3AH_6} \quad (12)$$

ここで、 $\Delta \varepsilon_c$  は硫酸塩侵食による体積変化  $\Delta \bar{V}_{CH}$ 、 $\Delta \bar{V}_{C_3AH_6}$  はそれぞれ水酸化カルシウムおよびカルシウムアルミネート水和物の 1mol あたりの硫酸塩侵食による体積変化を表している。

硫酸塩侵食による体積変化は、式(1)、(2)に示すように水酸化カルシウムが二水石膏になるものとカルシウムアルミネート水和物がエトリンサイトになるものである。図 - 7 に示す各化学種の密度を用いることで水酸化カルシウム 1mol あたりの硫酸塩侵食による体積変化は  $\Delta \bar{V}_{CH} = 41.19 \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{mol}$  となる。また、カルシウムアルミネート水和物 1mol あたりの硫酸塩侵食による体積変化は  $\Delta \bar{V}_{C_3AH_6} = 575.68 \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{mol}$  となる。そして、式(12)に 2 章で算出した硫酸塩侵食反応によって溶出した細孔溶液中の水酸化カルシウム濃度、カルシウムアルミネート水和物濃度をすることで硫酸塩侵食による体積変化が算出されるわけである。

4.2 硫酸塩侵食による体積変化

図 - 8 は式(12)から得られた任意の硫酸塩濃度における体積変化である。

水酸化カルシウムが存在している場合、硫酸塩濃度とともに体積変化  $\Delta \varepsilon_c$  は線形的に増加する。すなわち、硫酸濃度が大きくなるにしたがってエトリンサイトが比例的に生成され、細孔を埋めることによって細孔量が低下することを表している。このことは、3 章において示した硫酸浸漬面からの深さ 0-5mm 部分での硫酸塩濃度が高いほど総細孔量が少なく、細孔径分布においては水和物の生成が確認できたことと一致する。

一方、水酸化カルシウム消失後においては、体積変化  $\Delta \varepsilon_c$  は硫酸塩濃度に依存せず、一定の値となっている。これは、2 章において示したようにカルシウムイオンの供給が無くなり体積膨張の要因であるエトリンサイトの再生成が生じないことによるものである。しかしながら、硫酸塩侵食において水酸化カルシウムが消費され尽くすとカルシウムイオンは C-S-H の溶脱により供給され、新たにエトリンサイトの再生成が再開される。水酸化カルシウム消失後においては、細孔溶液中での C-S-H の溶解平衡を考慮した上で体積変化を算定する必要がある。これについては、今後の課題としたい。

体積変化  $\Delta \varepsilon_c$  の算出と水銀圧入式ポロシメータによる細孔径分布との比較により、本研究で構築した熱力学平衡モデルは、硫酸塩侵食による体積膨張を定性的

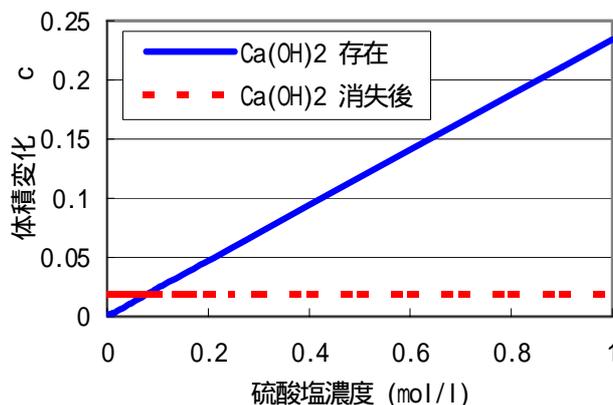


図 - 8 硫酸塩侵食による体積変化

に評価可能であると言える。しかしながら定量的評価までは至っていない。実際のコンクリート構造物における空隙率変化を精度良く予測するには、フレッシュコンクリートの空隙率、初期水和における空隙率および C-S-H からのカルシウム溶脱やモノサルフェートの生成を考慮することにより定量的にも評価可能と考えられるが、これに関しては今後の課題としたい。

5.まとめ

以下に本研究により得られた結果をまとめる。

- (1)硫酸塩侵食を受けた細孔溶液内において、水酸化カルシウムの存在の有無によって細孔溶液内の組成は大きく変化した。水酸化カルシウムが存在している場合、浸入する硫酸濃度が高くなるほどエトリンサイトの析出量が増える。一方、水酸化カルシウムの消失後においては硫酸塩濃度に関わりなくエトリンサイトの析出は停滞する。
- (2)コンクリートの細孔径分布の測定結果から総細孔量の減少は、硫酸塩侵食による水和物の空隙の充填によるものであり、硫酸濃度が高くなるほど水和物の生成による空隙の変化が大きくなることが明らかになった。
- (3)硫酸塩侵食による体積変化は水酸化カルシウム存在下では硫酸濃度が高くなる程、比例して体積は膨張の方向へ進む。一方、水酸化カルシウム消失後は硫酸濃度に関わりなく体積変化は一定値でごく少量膨張する。

参考文献

- 1) 菊地由里子, 島袋出, 大下英吉: 硫酸塩によるエトリンサイト再生成に関する解析的研究: 土木学会関東支部技術研究発表会講演概要集, 2005
- 2) Papadakis.V.G., Vayenas, C.G and Fardis, M.N.:Physical and Chemical Characteristics Affecting the Durability of Concrete, ACI Materials Journal, Vol.88, No.2, pp.186-196, 1991