

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 理工学部都市環境学科 学生会員 ○植村 友也
中央大学 理工学部都市環境学科教授 正会員 大下 英吉

1. はじめに

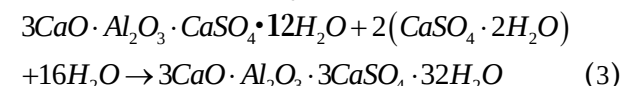
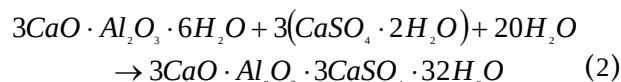
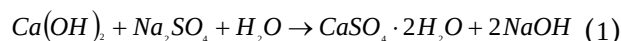
近年、我が国においてコンクリート構造物の早期劣化が大きな問題となっており、劣化現象の一つに硫酸塩侵食が挙げられる。コンクリート硬化後の硫酸塩による侵食は、エトリンガイトの再生成を引き起こしそれによりコンクリートには膨張圧が生じ、ひび割れの誘発や強度低下を生じさせる。したがって、硫酸塩侵食による構造物の耐久性を評価するには、エトリンガイトの再生成によるコンクリートの膨張破壊を予測することが重要である。しかし、硫酸塩侵食による体積膨張のメカニズムを化学的視点から解析的に検討した研究は少ない。

本研究では、エトリンガイトの再生成に関する熱力学平衡モデルの構築を行うことを目的として、任意の硫酸濃度下におけるコンクリートの細孔溶液中の各物質に関する検討を行った。その手法として、分析化学的手法により任意の硫酸濃度下における細孔溶液中のエトリンガイトの再生成に関する化学種に対して、電荷均衡の法則を基に pH および各化学種の平衡濃度を算出し、平衡濃度から各物質の溶解度を求める事により硫酸塩侵食に関する検討を行うというものである。

2. 細孔溶液中における溶解平衡

2.1 硫酸塩とセメント水和物の反応

硫酸塩によるエトリンガイトの再生成は、以下のよう示される。なお、本研究では硫酸塩として硫酸ナトリウムを用いて検討している。



まず、式(1)に示すように硫酸ナトリウム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(1)で生成された二水石膏は式(2)に示すようにカルシウムアルミネート水和物と反応しエトリンガイトを再生成する。また、式(1)で生成された二水石膏は式(3)で示すようにモノサルフェートと反応しエトリンガイトを再生成する。

2.2 細孔溶液中の各化学種の溶解平衡

本研究では、図-1に示すように式(2)および式(3)の反応に関する物質とケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)を考慮して、それぞれの反応について検討する。

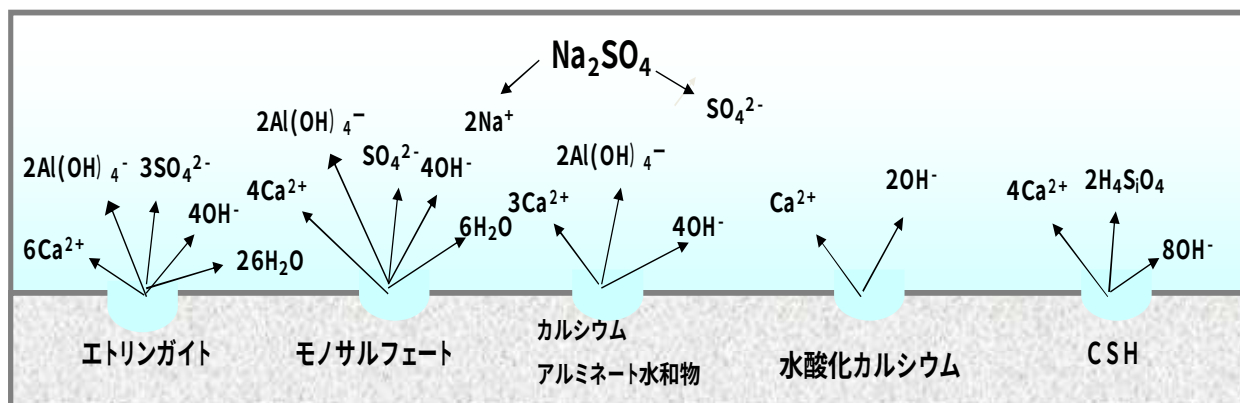
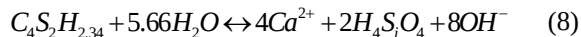
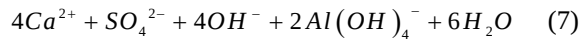
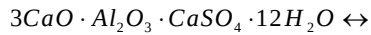
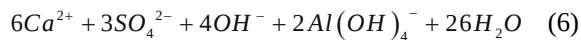
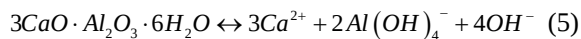
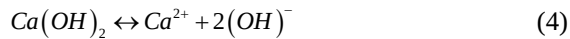


図-1 細孔溶液中における各化学種のイオン平衡図

キーワード 硫酸塩侵食, エトリンガイト, 平衡濃度, pH

住所: 東京都文京区春日 1-13-27 TEL: 03-3817-1892

また、各反応について水酸化カルシウム存在下における状態と水酸化カルシウムが消費された状態について検討した。以下に、各化学種の溶解平衡を示す。



ここで、C-S-Hはコンクリートの環境下で様々な形態をとるが、 C_3S 、 C_2S の最終生成物のCとSの比は1.5~2.0であることから、本研究では式(8)をC-S-Hの代表物質として扱い検討している。

2.3 各化学種の濃度平衡定数

細孔溶液内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、各化学種の溶解平衡よりそれぞれの濃度平衡定数 K_{sp} と式を以下のように与えた。

$$K_{SP1} = [Ca^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 5.50 \times 10^{-6} \quad (10)$$

$$K_{SP2} = [Ca^{2+}]^3 \cdot [Al(OH)_4^-]^2 \cdot [OH^-]^4 = 4.6 \times 10^{-21} \quad (11)$$

$$K_{SP3} = [Ca^{2+}]^6 \cdot [SO_4^{2-}]^3 \cdot [Al(OH)_4^-]^2 \cdot [OH^-]^4 \quad (12)$$

$$= 9.93 \times 10^{-45}$$

$$K_{SP4} = [Ca^{2+}]^4 \cdot [SO_4^{2-}] \cdot [Al(OH)_4^-]^2 \cdot [OH^-]^4 \quad (13)$$

$$= 6.36 \times 10^{-29}$$

$$K_{SP5} = [Ca^{2+}]^4 \cdot [H_4SiO_4]^{2-} \cdot [OH^-]^8 \quad (14)$$

$$= 6.31 \times 10^{-39}$$

ここで、

K_{SP1} : 水酸化カルシウムの溶解度積

K_{SP2} : カルシウムアルミネート水和物の
溶解度積

K_{SP3} : エトリンガイトの溶解度積

K_{SP4} : モノサルフェートの溶解度積

K_{SP5} : C-S-Hの溶解度積

また、式(12)~式(14)の濃度平衡定数は式(15)に示す熱力学的方程式に各イオンの標準ギブスエネルギー変化 ΔG^0 の値を代入することで算出した²⁾。

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_{sp} \quad (15)$$

ここで、 R 気体定数(J/K・mol)

T : 絶対温度(K)

K_{sp} : 熱力学的溶解度積

2.4 共通イオン効果を考慮した溶解度

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。それぞれの溶解度は式(10)~式(14)に示す溶解度積の係数に共通イオン効果を考慮することで算出される。したがって、水酸化カルシウム存在下と消失後それぞれについてイオン効果を考慮した濃度平衡定数を求め、さらに細孔溶液中における考慮する物質での全電荷均衡式も求めた。

(1) カルシウムアルミネート水和物との反応におけるイオン平衡

まず、水酸化カルシウム存在下で共通イオン効果を考慮した式を以下に示す。

$$K_{SP1} = (S_1 + 3S_2 + 6S_3 + 4S_5) \cdot [OH^-]^2 \quad (16)$$

$$K_{SP2} = (S_1 + 3S_2 + 6S_3 + 4S_5)^3 \cdot (2S_2 + 2S_3)^2 \cdot [OH^-]^4 \quad (17)$$

$$K_{SP3} = (S_1 + 3S_2 + 6S_3 + 4S_5)^6 \cdot (2S_2 + 2S_3)^2 \cdot (3S_3 + C1) \cdot [OH^-]^4 \quad (18)$$

$$K_{SP5} = (S_1 + 3S_2 + 6S_3 + 4S_5)^4 \cdot (2S_5)^2 \cdot [OH^-]^8 \quad (19)$$

S_1 : 水酸化カルシウムの溶解度(mol/l)

S_2 : カルシウムアルミネート水和物の
溶解度(mol/l)

S_3 : エトリンガイトの溶解度(mol/l)

S_5 : C-S-Hの溶解度(mol/l)

$C1$: 硫酸ナトリウムの溶解度(mol/l)

水酸化カルシウム存在下での細孔溶液中のイオン平衡に関する全体の電荷均衡式は以下のように表せる。

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] + [Na^+] = [OH^-] + 2[SO_4^{2-}] + [Al(OH)_4^-] \quad (20)$$

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(20)に導入し整理することで次式が得られる。

$$[H^+] + 2S_1 + 4S_2 + 4S_3 + 8S_5 = [OH^-] \quad (21)$$

次に、水酸化カルシウムが消失した後における各化学種の溶解平衡は、前項における化学種に水酸化カルシウムの寄与を除くことによって得られる。したがって、共通イオン効果を考慮した式を以下のように示す。

$$K_{SP2} = (3S_2 + 6S_3 + 4S_5)^3 \cdot (2S_2 + 2S_3)^2 \cdot [OH^-]^4 \quad (22)$$

$$K_{SP3} = (3S_2 + 6S_3 + 4S_5)^6 \cdot (2S_2 + 2S_3)^2 \cdot (3S_3 + C1) \cdot [OH^-]^4 \quad (23)$$

$$K_{SP5} = (3S_2 + 6S_3 + 4S_5)^4 \cdot (2S_5)^2 \cdot [OH^-]^8 \quad (24)$$

水酸化カルシウム消失後における細孔溶液中のイオン平衡に関する全体の電荷均衡式は、式(20)になるが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導入し整理することで次式が得られる。

$$[H^+] + 4S_2 + 4S_3 + 8S_5 = [OH^-] \quad (25)$$

(2) モノサルフェートとの反応におけるイオン平衡

まず、水酸化カルシウム存在下で共通イオン効果を考慮した式を以下に示す。

$$K_{SP1} = (S_1 + 6S_3 + 4S_4 + 4S_5) \cdot [OH^-]^2 \quad (26)$$

$$K_{SP3} = (S_1 + 6S_3 + 4S_4 + 4S_5)^6 \cdot (2S_3 + 2S_4)^2 \cdot (3S_3 + S_4 + C1)^3 \cdot [OH^-]^4 \quad (27)$$

$$K_{SP4} = (S_1 + 6S_3 + 4S_4 + 4S_5)^4 \cdot (2S_3 + 2S_4)^2 \cdot (3S_3 + S_4 + C1) \cdot [OH^-]^4 \quad (28)$$

$$K_{SP5} = (S_1 + 6S_3 + 4S_4 + 4S_5)^4 \cdot (2S_5)^2 \cdot [OH^-]^8 \quad (29)$$

S_4 :モノサルフェートの溶解度(mol/l)

水酸化カルシウム存在下における細孔溶液中のイオン平衡に関する全体の電荷均衡式は、式(20)になるが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導入し整理することで次式が得られる。

$$[H^+] + 2S_1 + 4S_2 + 4S_4 + 8S_5 = [OH^-] \quad (30)$$

次に、水酸化カルシウム消失後の細孔溶液中での共通イオン効果を考慮した式を以下に示す。

$$K_{SP3} = (6S_3 + 4S_4 + 4S_5)^6 \cdot (2S_3 + 2S_4)^2 \cdot (3S_3 + S_4 + C1)^3 \cdot [OH^-]^4 \quad (31)$$

$$K_{SP4} = (6S_3 + 4S_4 + 4S_5)^4 \cdot (2S_3 + 2S_4)^2 \cdot (3S_3 + S_4 + C1) \cdot [OH^-]^4 \quad (32)$$

$$K_{SP5} = (6S_3 + 4S_4 + 4S_5)^4 \cdot (2S_5)^2 \cdot [OH^-]^8 \quad (33)$$

水酸化カルシウム消失後における細孔溶液中のイオン平衡に関する全体の電荷均衡式は、式(20)になるが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導入し整理することで次式が得られる。

$$[H^+] + 4S_3 + 4S_4 + 8S_5 = [OH^-] \quad (34)$$

溶液中の全ての化学種を考慮にいたした細孔溶液中のpH、細孔溶液中における各化学種の平衡濃度は、任意の硫酸濃度を与える事によって水酸化カルシウム存在下では式(16)～式(19)および式(21)、式(26)～式(29)および式(30)により、消失後では式(22)～式(24)および式(25),

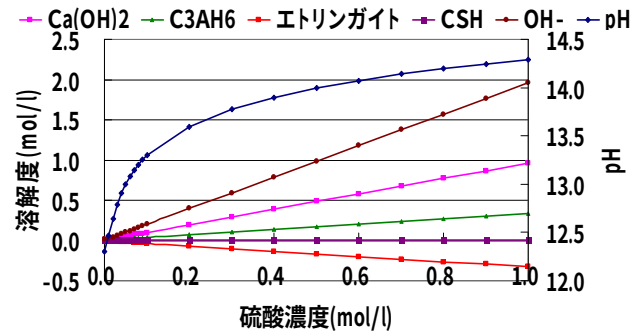


図-2 水酸化カルシウム存在下でのカルシウムアルミネート水和物による反応

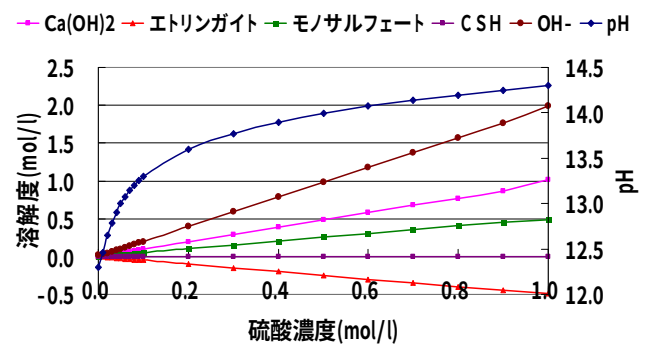


図-3 水酸化カルシウム存在下でのモノサルフェートによる反応

式(31)～式(33)および式(34)によりそれぞれ算出することが可能である。

3. エトリンガイト再生成のメカニズム

水酸化カルシウム存在下でのカルシウムアルミネート水和物による反応とモノサルフェートによる反応をそれぞれ図-2, 3に示す。また、水酸化カルシウム消失後におけるカルシウムアルミネート水和物による反応とモノサルフェートによる反応は図-4, 5に示す。各図とも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により算出したものである。

(1) 水酸化カルシウム存在下でのイオン平衡

図-2, 3に示すように、水酸化カルシウム、カルシウムアルミネート水和物、モノサルフェートは硫酸濃度の増加に比例して溶解していることがわかる。実際のコンクリート硬化後の細孔溶液中では、モノサルフェート、カルシウムアルミネート水和物、二水石膏などが同時に存在し、複数の反応により再生成が生じるため各物質の変化はより複雑である。しかし、本研究では式(2)および式(3)についてそれぞれ検討したため、反応が限られてしまう。その結果、本研究のモデルで

はカルシウムアルミネート水和物、モノサルフェートによりエトリンガイトが析出されるという傾向が見られた。また、C-S-Hが溶解していないことに着目すると、C-S-Hは硫酸との反応により二水石膏を生成するということが報告されている³⁾が、水酸化カルシウムに比べて硫酸との反応を生じにくい⁴⁾ということにより水酸化カルシウムが存在する状態では、硫酸は水酸化カルシウムと反応し二水石膏を生成するためC-S-Hの溶解がないと考えられる。

次に、細孔溶液内のpHに着目すると、水酸基イオンは硫酸濃度に比例して溶解しpHが高くなっている。これは、式(1)に示す反応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ためである。

(2) 水酸化カルシウム消失後のイオン平衡

図-4, 5に示す結果では、各化学種、pHともに硫酸濃度0.1(mol/l)までは変化が見られたが、それ以上は大きな変化がないことがわかる。C-S-Hは硫酸との反応により二水石膏を生成する³⁾ということから、硫酸濃度0.1(mol/l)までの反応については、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費されたことによりその供給源がC-S-Hに移行し二水石膏を生成することにより、最終的にエトリンガイトを析出したと考えられる。一方、水酸化カルシウムに比べて硫酸との反応を生じにくい⁴⁾ということから、硫酸濃度0.1(mol/l)以上では、C-S-Hによる反応からはエトリンガイト再生成に必要なイオンが十分に供給されず、一定量まで生成されるがその後は十分な反応が起きないため各物質とも変化は見られないと考えられる。

また、細孔溶液内のpHに着目すると、水酸化カルシウム存在下と同様に供給されたカルシウムイオンにより、強塩基であるナトリウムイオンが解離し、平衡状態を保つために水酸基イオンが溶解し、pHが高くなったと考えられる。

実際のコンクリート硬化後の細孔溶液中では、C-S-Hの解離が生じカルシウムイオンを供給していることが考えられるため、解離を考慮した状態ではエトリンガイトの再生成量の増加と各物質の溶解度の変化があると考えられる。そのため、より詳細な熱力学平衡モデルを構築するためにはC-S-Hの解離も考慮し検討する必要がある。これに関しては、今後の課題としたい。

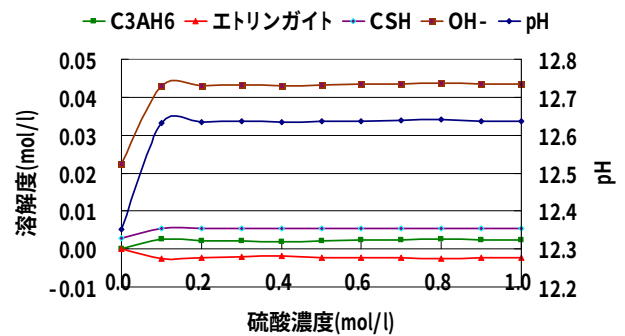


図-4 水酸化カルシウム消失後のカルシウムアルミネート水和物による反応

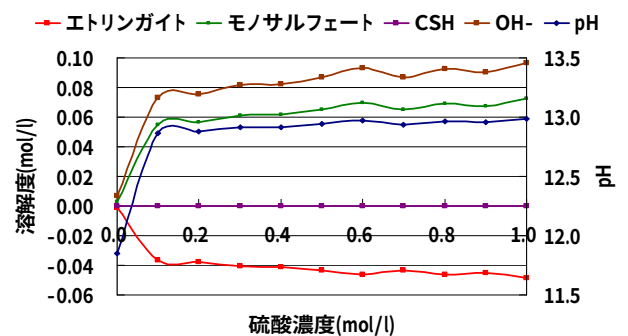


図-5 水酸化カルシウム消失後のモノサルフェートによる反応

4. まとめ

本研究で得られた結果を以下にまとめる。

- (1)水酸化カルシウムが存在している場合、硫酸濃度が高くなるほどカルシウムアルミネート水和物、モノサルフェートによりエトリンガイト析出量は増加する。
- (2)硫酸ナトリウムによって侵食されたコンクリートのpHは高くなる。
- (3)水酸化カルシウム消失後では、一定量を越えると反応があまり起きず生成量は少量増加する。

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) Ramachandran, V.S., Feldman, R.F. and Beaudoin, J.J.: Concrete Science, Heyden, p400-433, 1982
- 3) 蔵重勲, 魚本健人: 硫酸腐食環境におけるコンクリートの劣化特性(2)―侵食および中性化の進行―, 生産研究, Vol.53, NO.3, pp.50-53, 2001
- 4) 蔵重勲, 魚本健人: 硫酸腐食環境におけるコンクリートの劣化特性(4)―硬化体中のセメント水和物の影響―, 生産研究, Vol.53, NO.11, pp.635-638, 2001