

セメント硬化体の耐硫酸塩性に及ぼす共存イオンの影響

広島大学 正会員 田澤栄一
 広島大学 正会員 河合研至
 広島大学 学生員 ○寺西修治
 山口県 藤井正樹

1. まえがき

セメント・コンクリートの耐薬品性に関する研究のうち、耐硫酸塩性について扱った報告は数多く行なわれている。硫酸塩を含む環境としては、硫酸塩を含有する土壌、工場廃水や下水および海洋環境などが挙げられる。これらの環境中には硫酸塩だけでなく塩化物や炭酸塩等も含まれている。著者らは先の本大会である地下構造物の劣化事例について報告したが、その構造物の周辺土壌中には海水が浸入し、また微生物の代謝により炭酸または炭酸水素イオンを多量に含有しており、これらによりコンクリートが劣化しているものと推察した¹⁾。これらのことから本研究では、硫酸塩、塩化物、炭酸水素塩が高濃度に共存する環境下でのセメント硬化体の化学的腐食のメカニズムについて検討を行なった。

2. 実験概要

セメントは普通ポルトランドセメントを使用した。配合は、 $W/C=50\%$ とし、練り混ぜはダブルミキシング法により、一次練り2分、二次練り1分で行なった。供試体寸法は $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}$ とし、打ち込み後24時間で脱型し、材令21日まで 20°C の水中で養生を行なった。この実験における浸漬溶液の種類は、 $10\%\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液、 1mol/lNaHCO_3 溶液、 $10\%\text{Na}_2\text{SO}_4+1\text{mol/lNaCl}$ 溶液、 $10\%\text{Na}_2\text{SO}_4+1\text{mol/lNaHCO}_3$ 溶液、 $1\text{mol/lNaCl}+1\text{mol/lNaHCO}_3$ 溶液の5種類である。測定項目は、外観観察、重量変化、中性化深さ、 SO_3 含有量、DTA-TG分析、XRD分析を行なった。分析のための試料は、真空脱気後、脱炭酸ガスデシケータ内に保存し、各供試体の表面部0～3mmを採取し、これを乳鉢で微粉碎したものを用いた。

3. 実験結果および考察

外観観察の結果、 Na_2SO_4 溶液に浸漬した場合、材令50日でひびわれが発生し、 $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{NaCl}$ 溶液の場合は材令75日でひびわれが発生した。 $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{NaHCO}_3$ 溶液ではひびわれ等の発生は認められなかったが、材令16週の時点で稜角部がかなり脆弱化していた。他の溶液ではひびわれ等の劣化は認められなかった。

図1に各溶液に浸漬した供試体重量の経時変化を示す。 NaHCO_3 溶液に浸漬した供試体は増加率が大きく、また増加のままであったが、 Na_2SO_4 溶液および $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{NaCl}$ 溶液に浸漬した供試体はひびわれが発生し、その部分が剥離して重量が減少した。また $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{NaHCO}_3$ 溶液では稜角部の脆弱化によりその部分が剥落し重量が減少した。

図2に炭酸水素塩を含む溶液に浸漬した供試体の中性化深さの経時変化を示す。炭酸水素塩単独の溶液では中性化深さはかなり大きくなっているが、硫酸塩または塩化物が共存

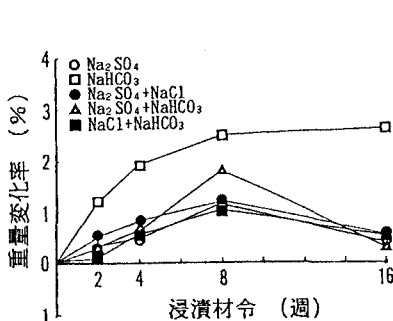


図1 供試体重量の経時変化

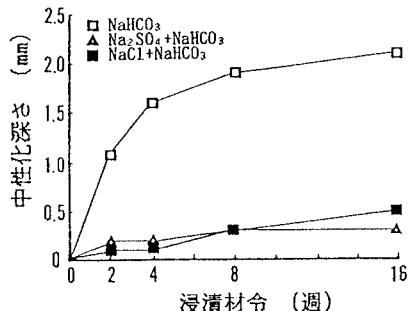


図2 中性化深さの経時変化

することにより中性化深さは小さいものとなった。なお、これらの3種類の溶液のpHはほぼ同程度であっ

た。

図3に炭酸水素塩を含む溶液に浸漬した供試体表層部のDTA-TG分析結果を示す。中性化深さの結果と同様に、炭酸水素塩単独の溶液の場合炭酸化が速く、水酸化カルシウムは全く無くなっているが、硫酸塩または塩化物が共存することによって水酸化カルシウムはまだまだ存在しているのが認められる。

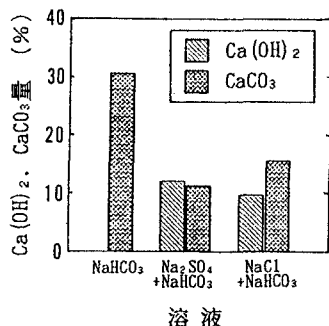


図3 DTA-TG分析結果

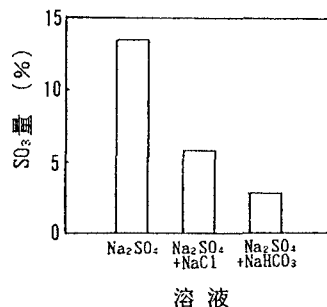


図4 三酸化硫黄含有量

図4に硫酸塩を含む溶液に浸漬した供試体表層部のSO₃含有量を示す。硫酸塩単独の溶液に比べて塩化物または炭酸塩が存在することによってSO₃量はそれほど増加しておらず、塩化物および炭酸塩の存在により硫酸イオンの供試体内部への侵入が抑えられるものと思われる。

図5に各種溶液に浸漬した供試体表層部のXRD分析結果を示す。塩化物が共存する硫酸塩溶液に浸漬した供試体では、フリーデル氏塩、エトリンガイト、水酸化カルシウム、未水和セメント鉱物のピークが認められた。硫酸塩単独の溶液と比較すると二水石膏およびエトリンガイトのピークは小さくなっており、このことはSO₃含有量の結果と対応している。これらのことにより硫酸イオンが塩化物イオンと共存することによりセメント硬化体はフリーデル氏塩およびエトリンガイトを生成するが、硫酸イオン単独の場合と比較して塩化物イオンの共存により硫酸イオンの侵入が抑制されて劣化が遅れるものと思われる。

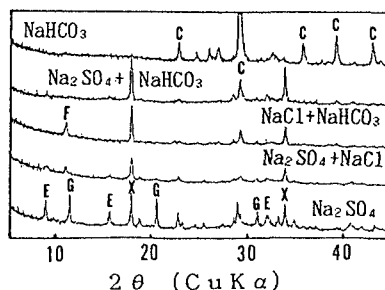


図5 XRD分析結果

E: Ettringite C: Calcite,
G: CaSO₄·2H₂O F: Friedel's salt
X: Ca(OH)₂

炭酸水素塩が共存する硫酸塩溶液では、水酸化カルシウム、カルサイト、未水和セメント鉱物のピークが認められ、微弱ではあるがエトリンガイトのピークも認められた。また、剥落した部分を分析するとカルサイトのピークが強度に認められた。これらのことにより、硫酸イオンが炭酸水素イオンと共存することにより、まずは硫酸イオンの侵入によりエトリンガイトが生成するが、ひびわれ発生に至る量に達するまでに炭酸水素イオンの侵入によりこれらが炭酸化を起こし、セメント硬化体の結合能力が失われ、脆弱化したものと思われる。

4. まとめ

(1) 塩化物が共存する硫酸塩溶液にセメント硬化体を浸漬すると、フリーデル氏塩とエトリンガイトを生成し、これが劣化の原因となる。硫酸塩のみの水溶液と比較するとひびわれ発生が遅くなり、SO₃量も少なく、塩化物イオンの共存により劣化は抑制された。

(2) 炭酸水素塩が共存する硫酸塩溶液にセメント硬化体を浸漬すると、まずは硫酸イオンの侵入によりエトリンガイトが生成するが、炭酸水素イオンの侵入によりこれらが分解されて炭酸カルシウムを生成する。それぞれ単独の場合と比較すると、イオンの侵入は抑制されるが、局部的には脆弱化し、重量減少が大きくなった。

【参考文献】

- 1) 河合ほか, 第43回土木学会中四国支部研究発表会講演概要集, p554~555, 1991