

# セメント硬化体の硫酸塩劣化に及ぼす塩化物イオンの影響

東北大学 学生会員 ○関 雄太

東北大学 正会員 宮本 慎太郎 皆川 浩 久田 真

(株)ネクスコ・エンジニアリング東北 正会員 早坂 洋平

## 1. はじめに

セメント硬化体の硫酸塩劣化の主たる要因は、エトリンサイト（以下、Ett）や二水石膏（以下、Gyp）の生成に伴う膨張破壊であり、これにはアルミネート系水和物やポルトランドイト（以下、CH）の変質が大きく関与している。他方で、アルミネート系水和物を変質させる物質は、塩化物イオン<sup>1)</sup>や炭酸イオンなど自然界に多く存在しており、硫酸塩環境下でも硫酸イオン以外の劣化因子がともに作用している可能性がある。本研究では、海洋環境など自然界に多く存在する塩化物イオンに着目し、硫酸塩劣化が生じる程度の硫酸イオン<sup>2)</sup>がセメント硬化体に作用した際の塩化物イオンの影響を明らかにする目的で、硫酸ナトリウムと塩化ナトリウムを混合した溶液を用いた浸せき試験を実施した。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料と配合

本研究では、研究用普通ポルトランドセメント（N，密度：3.16 g/cm<sup>3</sup>，ブレン値 3310 cm<sup>2</sup>/g）を用いて水セメント比 65% のセメントペーストを作製した。また、材料分離を防ぐ目的で 2 液混合型増粘剤（A 剤：アルキルアリルスルホン酸塩，B 剤アルキルアンモニウム塩）および消泡剤（シリコーン系）を単位水量に対してそれぞれ 2.0%，0.5% ずつ置換した。

### 2.2 供試体作製

本研究では、JIS R 5201 に準拠してセメントペーストを練り混ぜ、内寸法φ50×100mm のプラスチック製使い捨て円柱型枠にセメントペーストを打ち込んだ。円柱型枠の脱型は打込み後 24±2 時間で行い、脱型後のセメントペーストは、20℃，R.H.95%以上の環境下で 28 日間の封緘養生を施した。封緘材としてはストレッチフィルムを使用し、供試体全面を被覆した。その後、イオン交換水を潤滑液として用いた湿式モルタルカッターにて供試体を高さ 32±2 mm となるように 3 分割した。また、切

表-1 溶液水準

Name of Solutions	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl
	mol/L	
IEW	0.0	0.0
S	0.2	0.0
SC	0.2	3.0

断面以外の面にエポキシ樹脂を塗布し、切断面は浸せき面とした。なお、浸せき試験開始時の急激な吸水の影響を可能な限り小さくする目的で、供試体を 1 週間イオン交換水に浸せきした。

### 2.3 浸せき条件

吸水処理を施した後、浸せき試験を実施した。本研究の浸せき条件を表-1 に示す。溶液 S は硫酸イオンのみ、溶液 SC は硫酸イオンと塩化物イオンの混合溶液であり、硫酸ナトリウム試薬と塩化ナトリウム試薬（どちらも関東化学(株)製，特級）を用いて、表-1 に示す硫酸イオンおよび塩化物イオン濃度に調整した。なお、浸せき期間は 91 日とし、試験時の室内温度は 20±2℃とした。また、イオン交換水（以下、溶液 IEW）を用いて上記と同様の浸せき試験を実施し、これを基準とした。

### 2.4 測定項目および方法

測定項目は、供試体外観の目視、粉末 X 線回折（以下、XRD）である。XRD は、浸せきが終了した供試体の浸せき面から表層 2 mm の部位を湿式のマイクロカッターにて切断・採取した。それを 5 mm 以下に粗砕した後、アスピレーターによる減圧下で、2-プロパノール中に 15 分間浸せきさせる水和停止処理を 2 回施した。その後、粗砕試料を 11 %R.H.に調整したデシケーター内に保管して 7 日間の乾燥処理を施した。乾燥させた粗砕試料はメノウ乳鉢にて粉碎し、XRD 測定用試料とした。XRD の測定は、X 線源 Cu，管電圧 40 kV，管電流 40 mA，走査範囲 2θ=5~65°，ステップ幅：0.02°，スキャンスピード：2°/min の条件で実施した。なお、得られた XRD の測定結

キーワード 硫酸塩劣化 エトリンサイト フリーデル氏塩 XRD

連絡先 〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-06 東北大学大学院土木工学専攻 Tel 022-795-7427

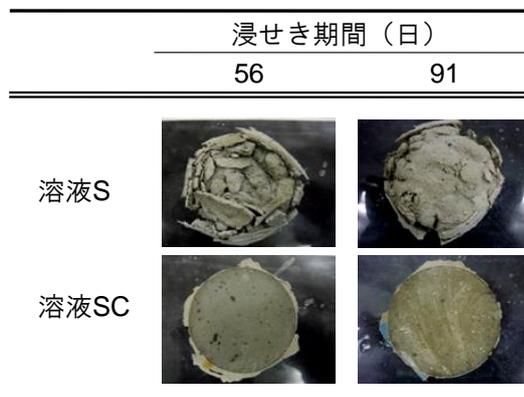


図-1 供試体外観

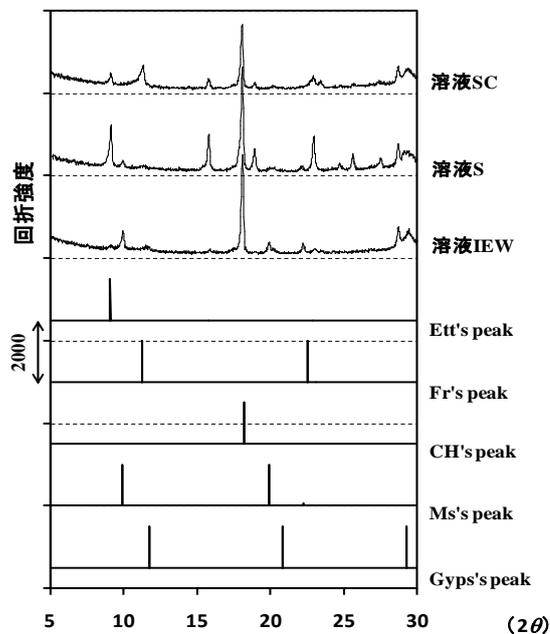


図-2 X線回折結果

果は、AMCSD<sup>3)</sup>で公開されている回折強度を使用し、Fr塩は、既報<sup>4)</sup>の回折強度を使用して定性分析を実施した。試料の採取方法について、本研究ではセメントペーストが構造体を保っている部分の測定を対象とし、供試体表面から剥離した部分については分析対象から除外した。

### 3. 結果・考察

#### 3.1 供試体外観

浸せき試験後の供試体の表面の外観を図-1に示す。硫酸イオンのみが作用する溶液（以下、溶液S）では、浸せき開始後から次第に供試体表面に膨張に伴うひび割れが発生し、91日では、膨張劣化により剥落したセメントペースト片が粉状に変化した。一方で、塩化物イオンを3.0 mol/L含む溶液（以下、溶液SC）に浸せきした供試体では、Ettの生成の要因となる硫酸イオンが溶液Sと同量含まれているにも関わらず、56日、91日の両材齢において膨張破壊が生じなかった。以上の結果より、同量の硫酸イオンを含む溶液がセメントペーストに作用する場合でも、塩化物イオンの存在によってアルミネート系水和物の変質メカニズムが異なる可能性が高いと言える。

#### 3.2 X線回折結果

図-2は、浸せき試験終了後の供試体のXRDパターンである。溶液IEWが作用したケースでは、モノサルフェート（以下、Ms）およびCHのピークが確認できる。次に、溶液Sが作用したケースでは、Msの回折強度が減少している一方で、Ettの回折強度が増加している。これは、浸せき溶液から系内に硫酸イオンが浸入したことで、Msがモル容積の大きいEttに変質したものと考えられる。したがって、溶液Sに浸せきした供試体に生じた膨張破壊はEttの生成が原因である可能性が非常に高い。

一方で、膨張破壊が生じなかった溶液SCが作用したケースでは、溶液Sの場合と同様にMsのピークが消失しており、Ettの回折強度が若干増加している。ただし、

このケースでは、溶液Sが作用した場合には確認できなかったFr塩の生成も確認できる。以上より、溶液SCが作用するケースにおいて膨張破壊が生じなかった要因については、以下の考察が可能性として考えられる。

溶液SCには硫酸イオンと比較して多量の塩化物イオンが含まれているため、塩化物イオンの方がセメント硬化体中に浸透する際の濃度勾配が大きい。また、塩化物イオンは硫酸イオンと比較して自己拡散係数が大きい。そのため、セメント硬化体中においても塩化物イオン濃度が硫酸イオン濃度と比較して高濃度になり、熱力学的相平衡の観点から、MsはEttではなく優先的にFr塩に変質した可能性が考えられる。また、塩化物イオンがセメント硬化体中に多量に浸透した場合、電気的中性条件により、硫酸イオンがセメント硬化体中に浸透し難くなり、Ettが生成され難くなる可能性がある。この点については、今後詳細に検討していく必要がある。

#### 4. まとめ

本研究では、硫酸塩劣化に対して高濃度の塩化物イオンが作用した場合には、フリーデル氏塩の生成が優先され、エトリンガイトの生成および膨張破壊が抑制されることを明らかにした。

#### 参考文献

- 1) 平尾宙ら:塩化物イオンの固定に及ぼすセメント組成の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, 2004
- 2) ACI committee 201.2R, "Guide to Durable Concrete"(2008)
- 3) [http://ruff.geo.arizona.edu/AMS/all\\_minerals.php](http://ruff.geo.arizona.edu/AMS/all_minerals.php), 2014,1
- 4) H.-J. Kuzel, Röntgenuntersuchungssystem 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaSO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O-3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaCl<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O, Neues Jahrbuch Mineralog Monatsh (1966), pp. 193-200