

硫酸によるセメントペーストの初期膨張挙動に関する検討

広島大学	学生会員	○内海健太郎
(株) トクヤマ	正会員	新見 龍男
広島大学	学生会員	鐘尾 圭惣
広島大学	正会員	小川由布子
広島大学	フェロー会員	河合 研至

1. はじめに

現在、下水道関連施設や温泉地帯での硫酸によるコンクリートの劣化が深刻な問題となっている。この硫酸劣化に関する既往の研究^{例えば、1)}では、硫酸とセメント硬化体の反応を単純に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と硫酸の反応として捉えており、硫酸による水和物の溶出作用を評価している研究は少ない。これは、セメント硬化体を長期間硫酸に浸漬すると、溶液中に二水石膏の沈殿物が生じ、セメント硬化体からの水和物溶出評価が困難となるためである。また、硫酸劣化は硫酸浸透と酸による侵食のサイクルが繰り返されることにより進行し、度重なる侵食や断面欠損が生じる。そして、硫酸浸透から侵食の1サイクル間には反応生成物の生成速度が酸の侵食速度を卓越することにより膨張挙動が観測される。したがって、侵食後の硫酸劣化を予測するためには、膨張挙動時のセメント硬化体の溶出や変質を把握することが重要となる。そこで、本研究は硫酸によるセメントペーストの初期膨張挙動に伴う化学的性状の変化を把握することを目的とし、実験的に検討した。

2. 研究方法

供試体は、30x30x5mmの型枠に打設したセメントペーストを用いた。水セメント比は0.35および0.55とし、研究用ポルトランドセメントを用いた供試体(OPC35, OPC55)を作製した。供試体は打設から24時間後に脱枠し、温度20℃にて材齢28日まで供試体をアルミ粘着テープおよびラップフィルムで被膜することにより封緘養生した。材齢28日にて、浸漬前における供試体の質量を測定したのち0.1mol/Lの硫酸溶液に浸漬した。溶液は3日毎に交換し、浸漬日数3日、9日、15日、21日、27日に各種分析を行った。

供試体を所定期間浸漬した後24時間真空乾燥し、浸漬後における質量を測定した。その後、供試体を150μm以下に粉碎し、管球CuKα、管電圧50kV、管電流250mA、走査範囲 $2\theta=8\sim13^\circ$ 、ステップ幅0.5°、スキャンスピード0.41°/minの条件下にて粉末X線回折(XRD)分析を行った。なお、XRD分析の試料は水和停止しなかった。そして、残りの粉碎試料をアセトンにより水和停止したのち示差熱重量分析(TG-DTA)を行った。また、浸漬後の硫酸溶液はろ過したのち、高周波誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP)による分析を行った。ICPではセメントの主成分である Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Si^{4+} 、 Fe^{3+} を測定対象とした。なお、組成物は酸化物表記とし、浸漬前におけるCaO、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 の含有量は質量測定により得られた結果から配合表および化学成分表を用いて算出した。

3. 結果および考察

質量変化率は式-1を用いて算出し、結果を図-1に示す。

$$\text{質量変化率(\%)} = \frac{\text{浸漬後質量(g)}}{\text{浸漬前質量(g)}} \times 100 \quad \text{式-1}$$

OPC55の質量変化率は浸漬7日以降に100%以下となり、膨張挙動は約7日で終了した。一方、OPC35は浸漬3日に一時的な質量減少が観測されたがその後膨張挙動が継続している。また、OPC55はOPC35より質量変化率が低下した。これは、0.1mol/L硫酸浸漬では空隙量が多い供試体ほど Si^{4+} や Ca^{2+} の溶出が進行し、劣化が進行するためである。なお、この結果より0.1mol/L硫酸浸漬による膨張現象は高水セメント比配合ほど観測期間が短いことが示唆された。

図-2(a)および(b)にXRD定性分析結果を示す。硫酸浸漬後にOPC35およびOPC55の二水石膏(図中3)の回折ピークの強度がどちらも高くなっていることから、セメント水和物が硫酸により分解されたのち、二水石膏を新たに生成してい

キーワード 硫酸、浸漬初期、 Al_2O_3

連絡先 〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1 広島大学大学院工学研究科 TEL082-424-7786

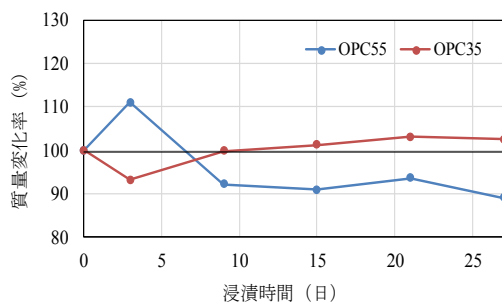


図-1 質量測定結果

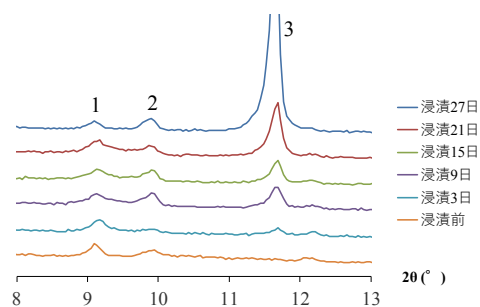


図-2(a) OPC55 の XRD 定性分析結果

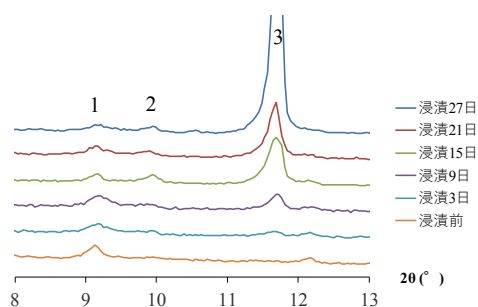


図-2(b) OPC35 の XRD 定性分析結果

図-2 中,

1 : エトリンガイト

2 : モノサルフェート

3 : 二水石膏

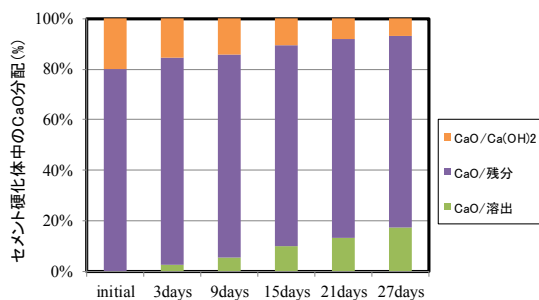


図-3(a) OPC55 の CaO 溶出結果

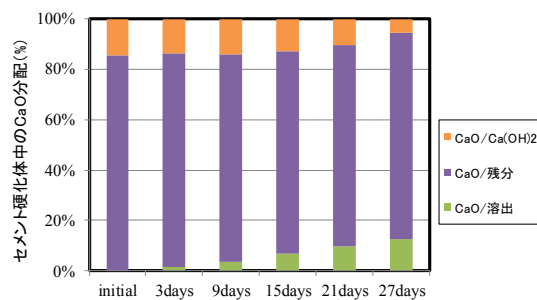


図-3(b) OPC35 の CaO 溶出結果

CaO/Ca(OH)₂ : TG-DTA より算出した Ca(OH)₂ 含有量

CaO/溶出 : ICP 結果より算出した累積溶出量

CaO/残存 : 全体より上記成分を差し引いた残存量

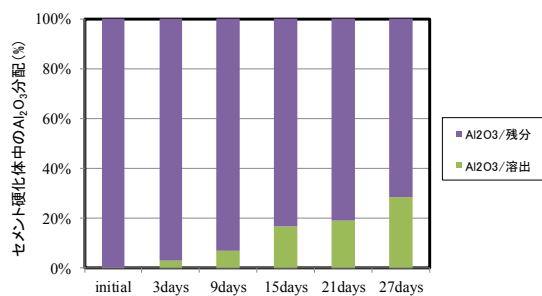


図-4(a) OPC55 の Al₂O₃ 溶出結果

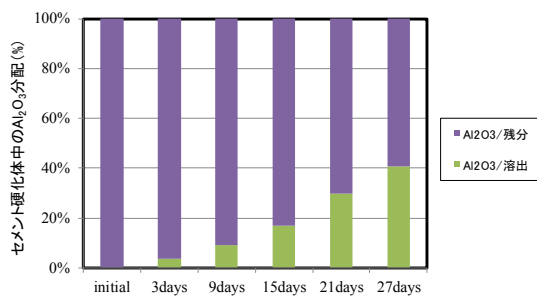


図-4(b) OPC35 の Al₂O₃ 溶出結果

Al₂O₃/溶出 : ICP 結果より算出した累積溶出量

Al₂O₃/残存 : 全体より累積溶出量を引いた残存量

ると推測される。浸漬前において OPC55 ではエトリンガイト(図中 1)およびモノサルフェート(図中 2)の回折ピークが確認された。そして、OPC55 におけるモノサルフェート(AFm)の回折ピークは浸漬 3 日に一度消失し、浸漬 9 日に再び確認された。これは、硫酸によりエトリンガイト(AFt)および AFm が分解され、未反応の C₃A が AFm に転化したと考えられる。また、OPC35 に関して浸漬前に AFt の回折ピークのみ確認されたが、AFm の回折ピークは検出されなかつ

た。しかし、OPC35におけるAFmの回折ピーク強度は浸漬に伴い徐々に高くなったことからOPC35は硫酸との反応によりAFmを生成していることが考えられる。そして、浸漬27日におけるOPC35のAFtおよびAFmの回折ピーク強度はそれぞれOPC55より低かった。

図-3(a)および(b)にICP結果およびTG-DTA結果より算出したセメント硬化体中のCaO変化を示す。浸漬時間の経過と共にCaOは溶出し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は分解されていることが確認された。また、浸漬27日においてOPC55はOPC35より溶出率が若干高くなった。これは、 Ca^{2+} の溶脱の進行は空隙量に依存する²⁾ことを考慮すると、0.1mol/L硫酸浸漬環境下ではOPC55の空隙量がOPC35と比較して多くなり、これに伴い Ca^{2+} の溶出が進行したと考えられる。図-4(a)および(b)に浸漬時間に対する Al_2O_3 の累積溶出量を示す。浸漬27日でのOPC35の Al_2O_3 溶出率はOPC55より高くなった。このことから、OPC55およびOPC35のXRD分析結果を考慮すると、OPC35でのAFmおよびAFtの分解がOPC55より進行していたことが推測される。また、主要セメント成分の中で、 Al^{3+} の溶出率が最も高くなることが示唆された。 Fe_2O_3 測定結果ではOPC55の溶出率が約12%、OPC35の溶出率は約17%であり、どちらの供試体も若干溶出現象が見られたが、大きく進行していなかった。一方、 SiO_2 測定結果ではどちらの供試体も溶出率が3%程度であり、浸漬27日において溶出は殆ど見られなかった。このことは、 SiO_2 に関してカルシウムシリケート水和物の分解が進行していないもしくは SiO_2 ゲルとして残存している可能性を示すものであると考えられる。

4. 結論

- (1) 0.1mol/L硫酸浸漬による膨張現象は高水セメント比配合ほど観測期間が短い。
- (2) セメント主成分(Ca^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , Fe^{3+})の中で、硫酸浸漬による溶出率は Al^{3+} が最も高いことが示唆された。

参考文献

- (1) 蔵重勲：硫酸によるコンクリート劣化のメカニズムと予測手法，東京大学学位論文，2002
- (2) 寺林明日美他：セメント硬化体の硫酸による劣化に硫酸濃度が与える影響についての研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.29/No.1，pp.921-926，2007