

論文

[1112] 濃度の異なる Na_2SO_4 溶液に浸漬したモルタル供試体の化学的特性

佐々木 肇¹・谷口 公一²・広永 道彦³・遠藤 孝夫⁴

1、まえがき

近年、地下発電所や地下石油備蓄基地などのような大規模地下構造物が増加している。このような地下構造物は、その立地条件から地上の一般の構造物とは異なり、保守・補修が困難である。そのため、構造物に要求される耐用年数によっては、非常に長期にわたる耐久性が必要となる。このような地下構造物の耐久性に影響を及ぼす劣化因子の一つに地下水に含まれている硫酸塩などによるコンクリートの化学的劣化が考えられる。

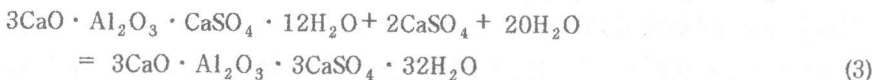
本研究では、硫酸塩に対するコンクリートの耐久性評価方法を提案するために、化学的腐食の速度を考慮に入れた耐久性評価のモデル化を行った。本報告は、このモデルを立証するための基礎的データを目的で、濃度の異なる Na_2SO_4 溶液 (5%、10%) にモルタル供試体を1年間浸漬し、硫酸塩の浸透深さの経時変化をX線マイクロアナライザー (以下、EPMA) により測定した結果について、化学的観点から考察を行ったものである。

2、既往の研究

硫酸塩は、セメント硬化物中の水酸化カルシウムと式(1)のように反応してセッコウを生成する[1]。



式(1)の反応により生成したセッコウは、式(2)や式(3)のようにセメント硬化体中のカルシウムアルミネート ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_3\text{A}$) や C_3A の水和により生成したモノサルフェート ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) と反応してエトリンガイト ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) を生成する。



こうして生成されたエトリンガイトは結晶を生成する際に大きな体積膨張を示す。この際の膨張圧により、コンクリートは損傷を受け、損傷が大きくて崩壊に至ることもある[2]。

このような硫酸塩に対するコンクリートの耐久性を評価するために、薬液浸漬による促進試験結果から腐食速度を求める方法がある。この場合に劣化の判定をどのように行うかが問題となってくる。

-
- * 1 (株)間組技術研究所研究第3部第2研究室 (正会員)
 - * 2 (株)間組技術本部原子力部 (正会員)
 - * 3 (財)電力中央研究所原燃サイクル部処分研究室 (正会員)
 - * 4 (財)電力中央研究所耐震部材料研究室 (正会員)

硫酸などの酸に対するコンクリートの耐久性に関しては、例えば[3][4][5]のように数多く報告されている。しかし、硫酸塩に対するコンクリートの耐久性に関しては、物理的試験結果から評価した報告[6][7]はあるものの、化学的試験からの評価を行った報告は少ない。

3、耐久性評価のモデル化

本研究では、物理的試験結果と化学的試験結果を用いて硫酸塩に対するコンクリートの劣化を判定して、化学的腐食の速度を考慮した耐久性評価方法を提案するために以下の3段階に分けて一連の実験・解析を行った。

1) 硫酸塩の場合、塩の水溶液と気泡やマイクロクラックの表面を含むコンクリート表面との反応となる。このような表面上で起こる反応は一般的に次の過程となる[8]。

- ①表面への反応物の拡散
- ②表面上への反応物の吸着
- ③表面上での反応
- ④生成物の脱着
- ⑤表面からの生成物の拡散

硫酸塩のモルタルへの浸食作用をこれらの段階的反応の観点から考えると、次のようになる。

- ①硫酸塩のモルタル中への拡散
- ②セメント水和物への硫酸塩の吸着（この段階ではまだ化学反応は起こっていない）
- ③セメント水和物と硫酸塩の化学反応（エトリンガイト等の反応物の生成）
- ④生成したエトリンガイトによるひび割れ誘発
- ⑤物理的な脱離・剥離

したがって、腐食速度から硫酸塩による劣化を評価するためには、拡散・吸着領域を測定するのではなく、反応領域を測定する必要がある。第一段階として、硫酸塩の浸透深さの経時変化から拡散・吸着領域と反応領域との境界となる硫酸塩濃度を求めることとした。

2) セメント水和物と硫酸塩の化学反応は幾つかの種類・段階により進行していると考えられる。具体的には、硬化したコンクリート中において、 C_3A はほとんど完全に水和した場合、モノサルフェートとなっている。 Na_2SO_4 溶液に浸漬する前はこれに近い状態のため、 C_3A のほとんどはモノサルフェートと若干のエトリンガイトに変化している。しかし、 Na_2SO_4 溶液に浸漬した場合、溶液から過剰の硫酸塩が供給されるため、モノサルフェートは式(2)および式(3)の反応によりエトリンガイトに変わる。さらに、硫酸塩が供給された場合、 C_3A が足りなくなるため、セッコウなどの硫酸塩としてコンクリート中に蓄積されてくると考えられる。第二段階として、生成した鉱物組成を定性・定量的に解析することにより、劣化反応の段階を明らかにすることとした。

3) 第三段階として、2) によって得られた化学的試験による組成変化の結果と物理的試験の結果を用いることにより、劣化を判定する際の基準値を定めるとともに、化学的腐食の腐食速度に基づく耐久性評価モデルの提案を行うこととした。

4、実験方法

4.1 供試体の作製

供試体の作製に用いた材料を表-1に示す。

また、供試体の配合は、W/C=65%、S/C=2.0の標準モルタルとした。練りませは細骨材、セメントの順序でミキサーに投入し、1分間の空練りの後、水を加え2分間行った。

モルタルのフロー値は、180~200mmの範囲とした。供試体の寸法は□4×4×16cmとし、図-1に示すようにモルタル打ち込み面以外の1面だけを浸漬面として残り、他の5面はタールエポキシ系樹脂によりコーティングを行った。

4.2 供試体の浸漬

供試体は、28日間の標準水中養生後、 Na_2SO_4 溶液に浸漬した。

溶液は、工業用の無水硫酸ナトリウムを用いて、濃度5%および10%とした。溶液の管理は、pH計と標準比重計により測定して行った。また、溶液量、交換頻度等は、JMC耐薬品性ワーキンググループの方法に準じて行った[9]。液温は20℃一定とした。

供試体の溶液浸漬期間は、0日、1ヶ月、2ヶ月、3ヶ月、6ヶ月、9ヶ月および12ヶ月とした。

4.3 化学分析 (EPMA)

所定の浸漬期間に達した供試体は、図-1に示す様にダイヤモンドカッターを用いて、4×4×1cmに切断し、分析面を鏡面研磨した後、炭素を蒸着した。

分析は、コンピュータにより支援されたEPMA装置を用いて行った。分析条件は、加速電圧15kV、照射電流20 μ A、スポットサイズ20 μ mとした。分析面はX方向(モルタル露出面に水平・平行方向)、Y方向(モルタル露出面に垂直・深さ方向)とも、512に分割し(512ピクセル)、1ピクセルサイズは20 μ mとした。

EPMAにより得られたイオウの測定強度は、濃度既知の標準試料測定から作成した検量線により、酸化物(SO_3)の重量濃度に換算してデータの処理・解析を行った。(以下、この換算された値を SO_3 重量濃度とする。)

5、結果と考察

写真-1に浸漬前の供試体における SO_3 の分布を示す。なお、写真右側の数字は、 SO_3 の重量濃度を示す。 SO_3 は供試体全面にほぼ均一に分布している。この SO_3 はセメント中に添加してあるセッコウにより生成したイオウ含有鉱物と考えられる。

写真-2、写真-3はそれぞれ5%溶液、10%溶液に6ヶ月浸漬した供試体の分析結果である。

表-1 使用材料

材料	仕様
セメント	普通ポルトランドセメント ($\rho=3.16$)
細骨材	大井川産川砂 吸水率: 1.1%、FM: 2.91 表乾比重: 2.61

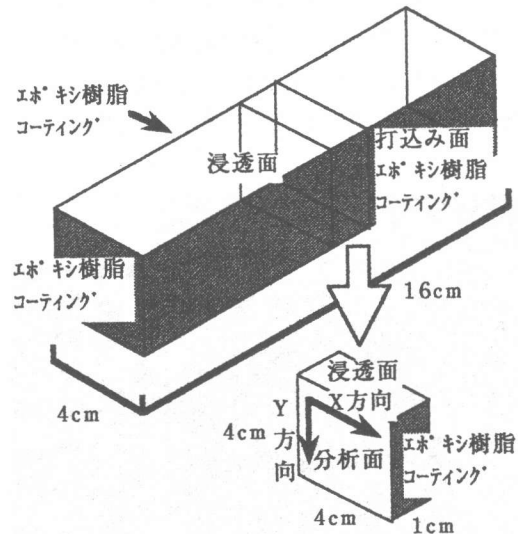


図-1 分析用試料の採取

5%溶液に浸漬した場合、 SO_3 は表面から約3mm、10%溶液では5mm近くまで浸透しており、表面付近には、 SO_3 が濃縮された層が観察される。

なお、 Na_2SO_4 溶液濃度10%溶液に浸漬した場合、表面の一部がセッコウにより軟化され欠落していた。

また、写真-4、写真-5に示すように12ヶ月浸漬した場合には SO_3 の浸透深さは、浸漬期間6ヶ月よりもさらに深くなっており、 SO_3 の濃縮層はさらにその厚みを増していた。

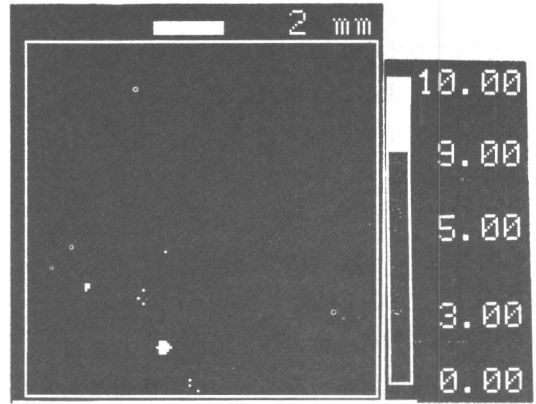


写真-1 浸漬前の供試体の SO_3 分布

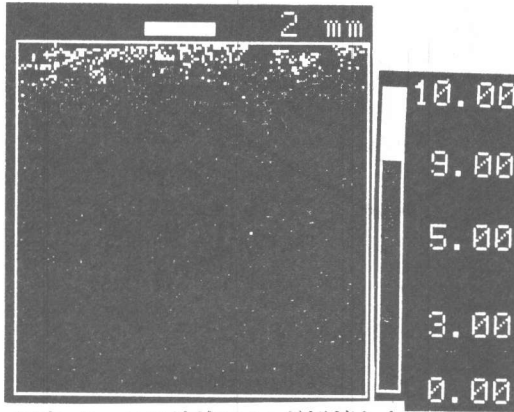


写真-2 5%溶液に6ヶ月浸漬した供試体の SO_3 分布

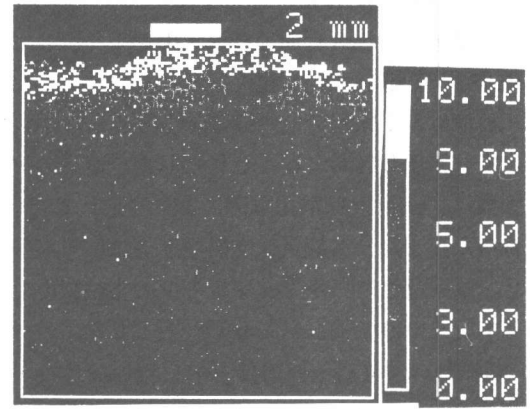


写真-3 10%溶液に6ヶ月浸漬した供試体の SO_3 分布

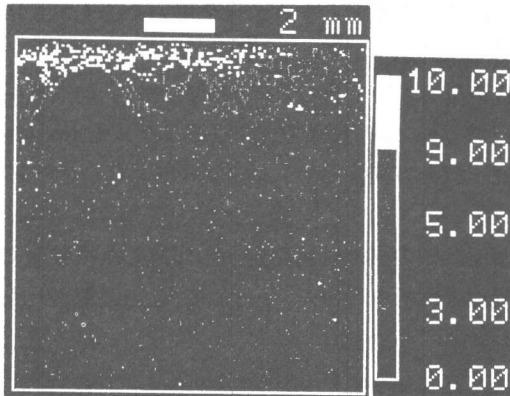


写真-4 5%溶液に12ヶ月浸漬した供試体の SO_3 分布

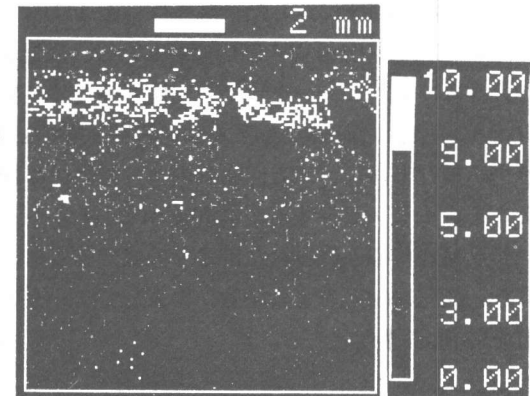


写真-5 10%溶液に12ヶ月浸漬した供試体の SO_3 分布

EPMAにより得られた SO_3 の分布は、それぞれの浸漬期間における SO_3 の分布である。したがって、この SO_3 は拡散している硫酸塩、吸着している硫酸塩あるいは反応生成物なのかは判定でき

ない。そこで、 SO_3 重量濃度が3%、5% および9%の領域に分けて、その領域の深さの経時変化を図-2および図-3に示す。

Na_2SO_4 溶液濃度5%、10%に浸漬した供試体のいずれの場合も、 SO_3 重量濃度3%の領域は浸漬期間の進行と共に増大しており、浸漬期間が1年になっても増加する傾向が見られるが、 SO_3 重量濃度5%以上の領域は、浸漬期間6ヶ月でほぼ定常状態となっている。坂本[3]は、酸と反応した部分が脱離せずにそのまま残っていると、その部分が酸の未反応部分までの拡散を妨げるため、反応部分で酸の拡散速度が律速になり、浸漬溶液中の水素イオン濃度が一定ならば、酸の浸透深さは浸漬期間の平方根に比例して、次式で表されるとしている。

$$x = k\sqrt{t} \quad (4)$$

ここで、 x : 反応部分の厚さ (mm)、
 t : 時間 (day)、 k : 速度定数

硫酸、塩酸にモルタル供試体を浸漬させた坂本の試験結果で、この関係は非常に良く成立していることが示された[3]。

硫酸塩の場合にもこのような関係が成立するのであれば、浸透深さは SO_3 重量濃度によらず同じ傾向になることが考えられる。

しかし、今回の実験においては SO_3 重量濃度3%の領域は浸漬期間が1年になっても増加する傾向が見られ、式(4)のような関係は成立しない。これは、 SO_3 重量濃度3%の領域と SO_3 重量濃度5%の領域とでは、先に述べた反応過程における段階が異なるためであることが考えられる。すなわち、 SO_3 重量濃度3%の領域では、浸透した SO_3 濃度が低く式(1)の反応を起こすのに十分な硫酸塩が少ないため反応が起こりにくく、拡散・吸着が優勢になっている。しかし、 SO_3 重量濃度5%の領域では、浸透した SO_3 重量濃度が高く式(1)の反応は進行し、その結果セッコウ生成量も増加し、さらに式(2)や式(3)の反応も進行するため、これらの化学反応が優勢となると考えられる。本研究の範囲内では、この境界となる SO_3 重量濃度は3%と5%の間にあると考えられる。

このような観点からすると、 SO_3 重量濃度3%の領域と SO_3 重量濃度5%の領域とではイオウの存在形態が異なることが考えられる。すなわち、 SO_3 重量濃度3%の領域では、イオウの一部は、イオウ含有鉱物として固定化されているが、大部分のイオウは硫酸塩の形で、気泡、マイクロクラックの間を拡散したり、水和生成物に吸着されて存在している。しかし、 SO_3 重量濃度が5

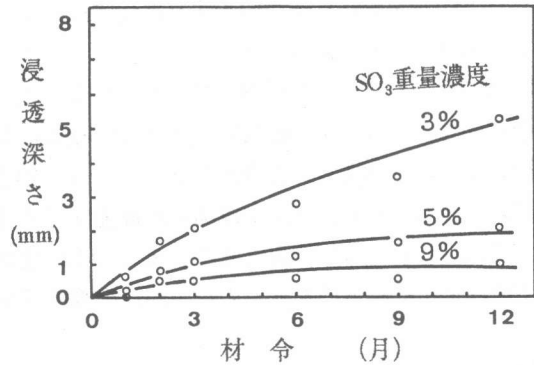


図-2 5%溶液浸漬した供試体の硫酸塩の浸透深さの経時変化

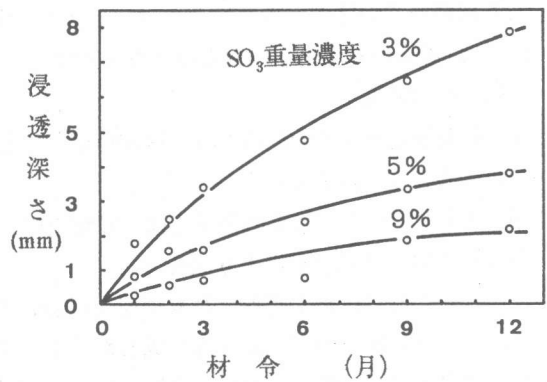


図-3 10%溶液浸漬した供試体の硫酸塩の浸透深さの経時変化

%以上の領域では、多くのイオウは化学反応によりエトリンガイト等のような鉱物として固定されているものと考えられる。

以上のことから、5%および10%の Na_2SO_4 溶液にモルタル供試体を浸漬した場合、 SO_3 重量濃度3%の領域では、硫酸塩は主として吸着により浸透しているため、 SO_3 の浸透深さは吸着式により決定されるものと考えられる。一方、 SO_3 重量濃度5%以上の領域では主として化学的反応が進行しており、反応生成物の生成速度が優勢となるために硫酸塩の浸透深さは反応速度式により決定されるものと思われる。また、この境界値は他の材料や配合あるいは浸漬する Na_2SO_4 溶液濃度によって異なるものなのかは今後の研究により明らかにしたい。

7、まとめ

モルタル供試体を Na_2SO_4 溶液に1年間浸漬し、E PMAにより SO_3 の浸透深さを分析した結果、以下のことが明らかとなった。

- 1 モルタル供試体中に浸透した硫酸塩の濃度が小さい場合は、主として吸着により浸透し、浸透した硫酸塩の濃度が大きい場合には、セメント水和物と化学反応を起こしながら浸透する。
 Na_2SO_4 溶液の濃度が5%および10%の場合、その境界となる浸透した SO_3 重量濃度は3%と5%の間にある。
- 2 SO_3 重量濃度が3%の領域では、硫酸塩は、主として吸着により浸透しているため、浸透深さは吸着式により決まる。
- 3 SO_3 重量濃度が5%以上の領域では、硫酸塩は、主として化学反応を起こして浸透するため、浸透深さは反応速度式により決まる。

今後は、これらの現象が他の材料や配合においても成立するのかを確認するとともに、硫酸塩とセメント水和物との反応により生成したイオウ含有鉱物の組成を明らかにし、イオウ含有鉱物の組成変化と物理試験結果から、硫酸塩による化学的腐食の速度を考慮に入れた耐久性評価方法の提案を試みたい。

謝辞

本研究を実施するにあたり、有益なご助言をいただいた東京工業大学工学部長瀧重義教授に深謝致します。

[参考文献]

- [1]荒井康夫：セメントの材料化学、大日本図書、1984
- [2]岡田 清：コンクリートの耐久性、朝倉書店、1986
- [3]坂本浩之：セメントモルタルの耐酸性に関する実験、土木研究資料、14-8、1972
- [4]長野 蘭蔵：セメントの化学抵抗性、セメント・コンクリート、No.253、1968
- [5]岸谷孝一：コンクリートの耐化学薬品性、セメント・コンクリート、No.308、1972
- [6]P.K.Mehta：J. of ACI, Vol.73, No.10, 1975
- [7]G.J.Verbeck：Research and Development of the P.C.A., No.227, 1967
- [8]Gilbert W.Castellan：Physical Chemistry, Addison-Wesley Publishing Company, 1964
- [9]JMC 耐薬品性ワーキンググループ：コンクリートの耐薬品性試験方法に関する研究 その2、セメントコンクリート、No.444、1984