

論文 硫酸浸漬初期におけるセメント硬化体の化学的性状の変化

内海 健太郎*1・新見 龍男*2・小川 由布子*3・河合 研至*4

要旨: 一般に、硫酸が及ぼすセメント硬化体への影響は長期的浸漬を行うことにより評価されているが、浸漬初期段階での硫酸とセメント硬化体の反応については、十分に検討されているとは言い難い。本研究では、セメント硬化体と硫酸の反応生成物による膨張挙動が観測される硫酸浸漬直後におけるセメントペーストの化学的変質の把握を目的とし、攪拌試験および薄片による浸漬試験を行った。その結果、主要セメント成分の溶出量に関しては固体状態より微粉末状態の方が多いことが判明した。また、 Al_2O_3 は SiO_2 、 Fe_2O_3 と比較して溶出しやすいことが示唆された。

キーワード: 硫酸, 初期浸漬, 反応生成物, Al_2O_3

1 はじめに

コンクリートは土木業界において構造物の主要材料として幅広く利用されているが、周辺環境によっては耐力の低下や美観要素を損ねてしまうといった問題が存在する。硫酸劣化は 1900 年にアメリカのロサンゼルスでの下水道での急激な腐食事例が報告されて以降、下水道関連施設や温泉地帯における劣化事例が数多く報告されてきた。硫酸劣化は浸漬条件によってその劣化体系が変化することが特徴の一つであり、硫酸濃度の違いや流水作用による影響を考慮した実験^{2) 3)}が行われてきた。

このような硫酸劣化に関する既往の研究⁴⁾では、硫酸とセメント硬化体の反応を単に比較的変質しやすい水酸化カルシウムと硫酸の反応として捉えており、硫酸の酸としての水和物の溶出作用を評価している研究は少ない。また、下水道関連施設のような長期的な劣化が予想される構造物の劣化予測を目的として、実環境を想定した長期浸漬によるセメントの変質を検討した研究^{5) 6)}が多い。一方で、硫酸浸漬初期では、硫酸とセメント硬化体の反応生成物が侵食せず残存することによって供試体は膨張挙動を示すことが報告されている⁴⁾。しかしながら、従来の硫酸劣化予測モデルではこの膨張現象が再現されていない⁷⁾。また、セメント水和物と硫酸との反応により一部の成分が溶出されることも報告されている⁸⁾が、溶出挙動については不明な点が多く、硫酸劣化予測モデルに取り入れられていないのが現状である。

そこで本検討では、硫酸浸漬初期におけるセメント硬化体の化学的性状の変化を把握することを目的として、セメントおよび試製クリンカー鉱物による水和物の粉末試料を用いた攪拌試験を行うことにより、各水和物に対する硫酸の影響を検討した。また、セメント硬化体の薄

片供試体を用いた浸漬試験により初期硫酸浸漬段階における劣化挙動について攪拌試験結果との比較を行った。

2 実験概要

2.1 粉末攪拌試験

(1) クリンカー鉱物の試製

Ca_3SiO_5 の固溶体であるエーライトは、山口ら⁹⁾により報告されている $\text{Ca}_{105}\text{Mg}_2\text{Al}(\text{AlSi}_{35})\text{O}_{180}$ の組成をもとに、試薬 CaCO_3 、 MgO 、 Al_2O_3 および SiO_2 を用い、電気炉での 1500°C 焼成、粉碎混合を繰り返すことにより合成した。得られたエーライトの粉末度は Blaine 法で $3270\text{cm}^2/\text{g}$ であった。

一方、 C_3A は、試薬 CaCO_3 および Al_2O_3 を所定の割合で混合し、電気炉により 1350°C で焼成し、粉碎混合を繰り返し合成した。得られた C_3A の粉末度は Blaine 法で $3320\text{cm}^2/\text{g}$ であった。

そして、 C_3A -二水石こう水和物の作製には前述の試薬合成した C_3A と特級試薬の二水石こうを所定の割合で混合した粉末を使用した。本研究での二水石こうの添加量は、通常のポルトランドセメント中に含まれている C_3A と二水石こうの混合割合を参考とし、 C_3A 1mol に対して $2/3\text{mol}$ とした¹⁰⁾。

(2) 供試体概要

セメント水和物の作製には、少量混合成分を含まない研究用ポルトランドセメントを使用した。表-1 に研究用ポルトランドセメントの化学成分を示す。

セメントおよび合成エーライト、合成 C_3A を水粉体比 0.5 で練り混ぜ、得られたペーストをスチロール瓶に入れ密栓して温度 20°C にて材齢 28 日まで養生した。練混ぜ水には脱イオン水を用いた。材齢 28 日経過後の水和物

*1 広島大学 工学部 第四類 (建設・環境系) (学生会員)

*2 (株) トクヤマ セメント開発 Gr. 修 (工) (正会員)

*3 広島大学 大学院工学研究科 助教 博 (工) (正会員)

*4 広島大学 大学院工学研究科 教授 工博 (正会員)

表-1 研究用セメントの化学成分表

化学成分(%)											
ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
0.64	20.91	5.44	2.94	65.16	1.54	2.08	0.27	0.53	0.26	0.14	0.05

をふるい目 90 μm を通過するまで粉砕した。

(3) 試製クリンカー鉱物の初期分析

水和後のエーライトおよび C₃A-二水石こう水和物に含有される組成物を Bruker AXS 社製の X 線回折分析(以後, XRD とする)により測定した。また, エーライト, C₃A および二水石こうの反応率を XRD の内部標準法により未反応量を定量し計算により求めた。内部標準物質には酸化アルミニウム(特級試薬)を使用し, 試料に 10% 内割混合した。エーライトと C₃A の測定角度は各々 2θ が 32.8~33.80° , 51.6~51.9° , 二水石こうの測定角度は 2θ が 20.2~21.20° とし, 付属の解析ソフトで回折ピークを測定して得られたピーク面積により反応率を算出した¹⁰⁾。なお, 反応率を算出する際は強熱減量による補正を行った。強熱減量は示差熱重量分析(TG-DTA)より算出した。

その結果, 水和後の初期分析結果に関して内部標準法により算出したエーライト, C₃A および二水石こうそれぞれの反応率はエーライトでは 81.6%, C₃A は 90.6%, 二水石こうでは 100%であった。すなわち, 水和反応の進行に多少の違いはあるが, 材齢 28 日において水和反応は殆ど終了していると推測される。

(4) 攪拌試験概要

攪拌試験に使用する硫酸溶液と粉末試料量の比(液固比)は, 水和物の成分の溶出を考慮して攪拌後も酸性を維持する条件として 100 とした。ビーカーに 100mL の 0.1mol/L 硫酸溶液を入れ, 粉末試料 1g を加えてスターラーで 24 時間攪拌した。その後, ろ過を行い, 残渣を真空乾燥した後に X 線回折分析により定性分析を行った。また, 高周波誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP)によりエーライト水和物では Ca²⁺, Si⁴⁺, SO₄²⁻, C₃A-二水石こう水和物では Ca²⁺, Al³⁺, SO₄²⁻, セメント水和物では Ca²⁺, Si⁴⁺, Al³⁺, Fe³⁺, SO₄²⁻の測定を各々行った。

2.2 セメント硬化体の薄片供試体の浸漬試験

2.2.1 使用材料および配合

セメントペーストは, 粉末の攪拌試験で使用した研究用ポルトランドセメントを用い, 水粉体比 0.55 で練り混ぜ, 30mm×30mm×5mm の型枠に打設した。供試体は, 24 時間後に脱枠し, アルミ粘着テープにより被膜した。その後, 温度 20℃の恒温室にて材齢 28 日の封緘養生を行った。なお, 練混ぜ水には脱イオン水を用いた。

2.2.2 浸漬試験

0.1mol/L 硫酸溶液を 200mL 入れたガラス瓶に供試体

を静置した。溶液量は浸漬に即して変動する硫酸溶液の pH 値を酸性域に維持する条件として 200mL とした。浸漬溶液を 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。

2.2.3 各種分析

所定の浸漬日数経過後に, 供試体を 24 時間の真空乾燥したのち 150 μm 以下に微粉砕した。その後, XRD により組成物の確認を行った。また, 微粉砕した試料の一部に対しアセトンによる水和停止を施したのち, TG-DTA より強熱減量を求めた。溶液交換後の硫酸溶液はろ過したのち, ICP により Ca²⁺, Si⁴⁺, Al³⁺, Fe³⁺, SO₄²⁻を測定した。

3 結果と考察

3.1 試製クリンカー鉱物の攪拌試験による変質

(1) 合成エーライト水和物および合成 C₃A-二水石こう水和物の定性結果

図-1 および図-2 に合成エーライト水和物, 合成 C₃A-二水石こう水和物の攪拌試験前後の XRD 定性結果をそれぞれ示す。図-1 に示すとおり, 合成エーライト水和物は攪拌前では Portlandite, エーライトのピークが確認されたが, 攪拌後において合成エーライト水和物は Gypsum のみ検出された。これは攪拌前の材齢 28 日では Ca(OH)₂ や未反応のエーライトが存在していたが, 硫酸との接触によってこれら水和生成物がすべて分解, SO₄²⁻と反応し, 二水石こうを生成したと考えられる。また, 図-2 の合成 C₃A-二水石こう水和物においては攪拌前では主に Monosulphate (以下, AFm とする) および C₃A 等のピークが確認されたが, 攪拌後には合成エーライト水和物と同様に Gypsum のみ検出された。合成 C₃A-二水石こう水和物も合成エーライト水和物と同様に, C₃A や AFm が硫酸との反応により分解され, 二水石こうへ転化したと考えられる。

(2) 溶液の ICP 分析結果より算出した組成物変化

図-3~6 に攪拌試験による合成エーライト水和物および合成 C₃A-二水石こう水和物の ICP 試験結果より算出した固形分 1g 換算の組成物変化を示す。なお, 水和物に含有している組成物を酸化物換算で表記している。結合水は強熱減量として補正し固形分の値として評価した。未水和組成は 3.1.1 の反応率から算出し, 残存分は推定可能な組成分より固形分を差し引いたものとして定義した。SO₃ 結合量は ICP による SO₄²⁻の消費量から算出した。

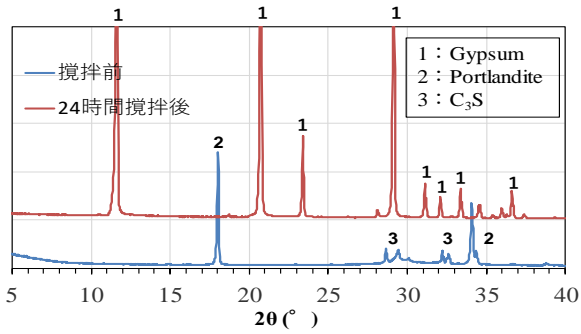


図-1 攪拌前後の合成エーライト水和物 XRD 定性結果

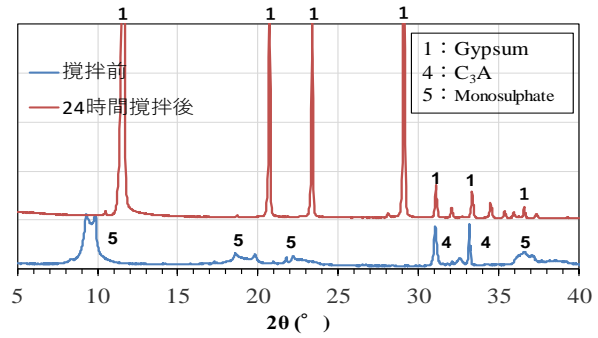


図-2 攪拌前後の合成 C₃A-二水石膏水和物 XRD 定性結果

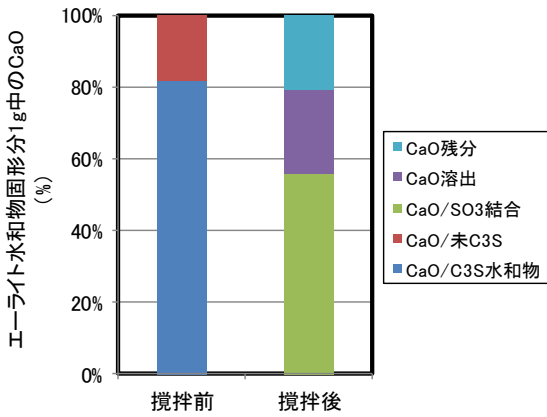


図-3 合成エーライト水和物 1g 中の CaO

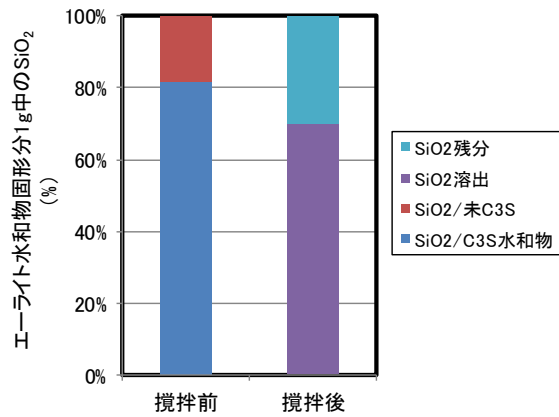


図-4 合成エーライト水和物 1g 中の SiO₂

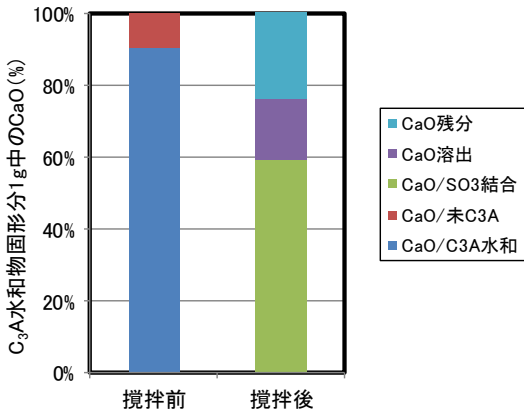


図-5 合成 C₃A-二水石膏水和物 1g 中の CaO

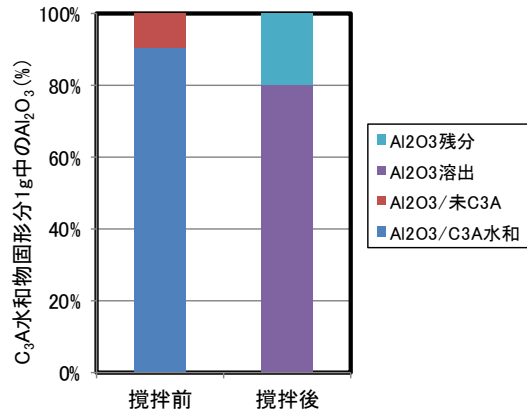


図-6 合成 C₃A-二水石膏水和物 1g 中の Al₂O₃

図-3 より合成エーライト水和物は硫酸との反応によって攪拌後の固相全体の約50%が二水石膏へ変化したことがわかる。さらに、合成エーライト水和物から CaO の溶出が見られる。これは CaO は攪拌前に合成エーライト水和物に存在した Ca(OH)₂ やカルシウムシリケート水和物 (以下、C-S-H とする) が分解され溶出したものと考えられる。また、図-4 より合成エーライト水和物から SiO₂ が顕著に溶出したことが分かる。新見らは、合成エーライトの水和により生成した C-S-H は硫酸との反応により大部分が変質することを報告している⁹⁾。したがって、エーライトの水和によって生成された C-S-H が硫酸

によって分解された際に Si⁴⁺として溶出したことが原因であると推察する。さらに、残存 SiO₂ の割合が約30%程度見られるが、攪拌後の合成エーライト水和物からは未水和エーライトが消失していることから、この残存 SiO₂ は概ね硫酸と未反応の C-S-H、もしくは分解された C-S-H やエーライトから溶出せずに残存した SiO₂ ゲルであると考えられる。

図-5 に示すとおり、合成エーライト水和物の攪拌試験結果と同様に合成 C₃A の場合も、大部分の CaO が二水石膏へ転化した。また、CaO の溶出も見られた。これも合成エーライト水和物と同様に AFm が二水石膏へ

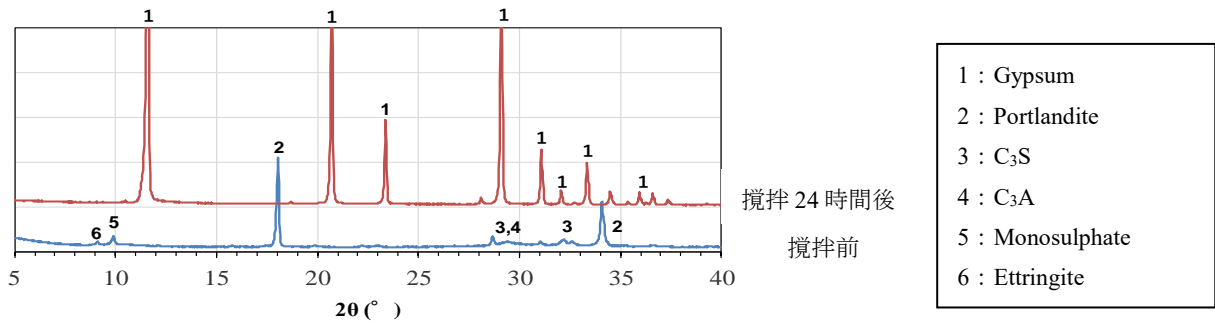


図-7 攪拌前後のセメント水和物 XRD 定性結果

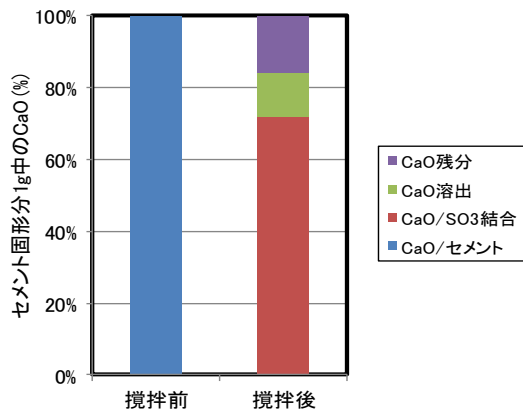


図-8 セメント固形分 1g 中の CaO

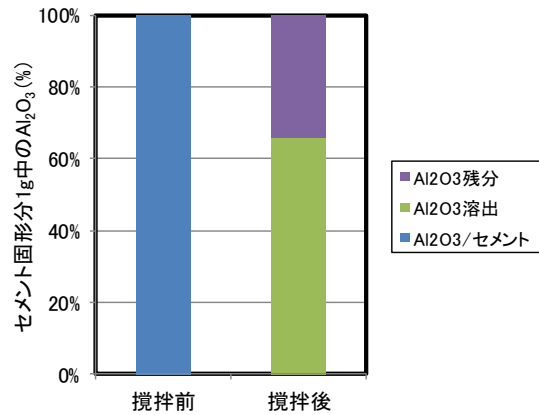


図-9 セメント固形分 1g 中の Al₂O₃

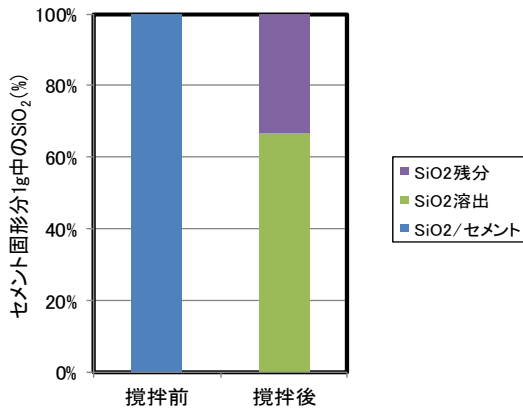


図-10 セメント固形分 1g 中の SiO₂

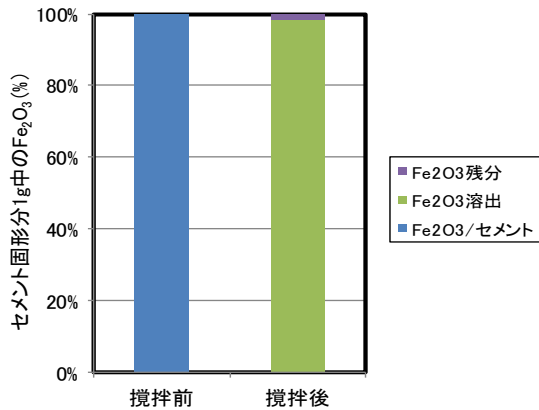


図-11 セメント固形分 1g 中の Fe₂O₃

変化したこと由来するものであると考える。また、図-6に示すとおり、Al₂O₃は約80%以上溶出した。これは、硫酸によってAFmが分解され、溶出した分であると推測する。

3.2 セメント水和物の攪拌試験結果

(1) セメント水和物の定性分析

図-7にセメント水和物の攪拌試験前後でのXRD分析結果を示す。攪拌前においては主要セメント鉱物のピークが検出されたが、攪拌後にはGypsumのみ確認された。これは、セメント水和物を微粉末の状態での0.1mol/L硫酸と接触させた場合、攪拌24時間でセメント水和物であ

るPortlanditeおよびEttringiteやAFmのアルミネート系水和物のみならず、エーライトおよびC₃Aなども含めた未反応鉱物も分解されることを示唆している。

(2) ICP分析結果

図-8~11にてセメントの攪拌試験前後でのICP試験結果に基づく組成物変化を示す。図-8に示すとおり、攪拌後において約70%程度のCaOの二水石こうへの変質が見られる。一方、CaO溶出量は10%程度であり、合成エーライト水和物や合成C₃A-二水石こう水和物の攪拌試験結果よりも少なかった。一方、Al₂O₃およびSiO₂は、どちらも攪拌後に30%程度溶出している。このことから、

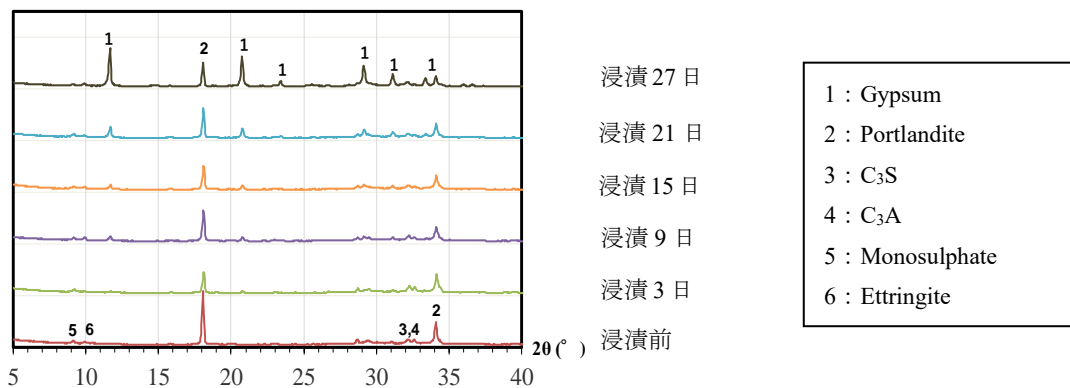


図-12 薄片供試体浸漬試験の XRD 定性結果

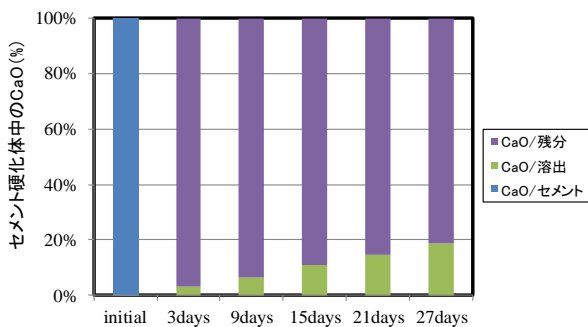


図-13 セメント硬化体中の CaO

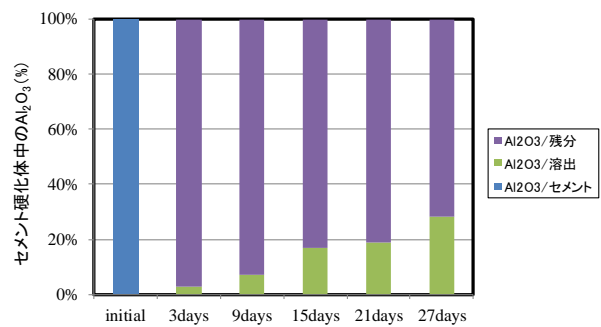


図-14 セメント硬化体中の Al₂O₃

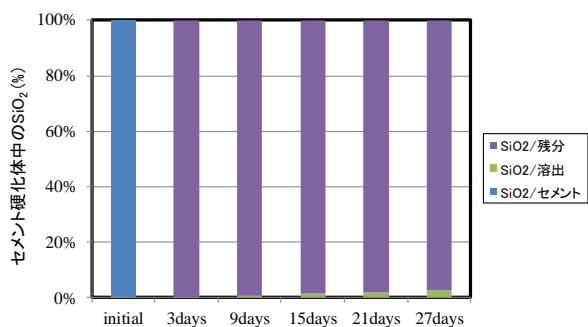


図-15 セメント硬化体中の SiO₂

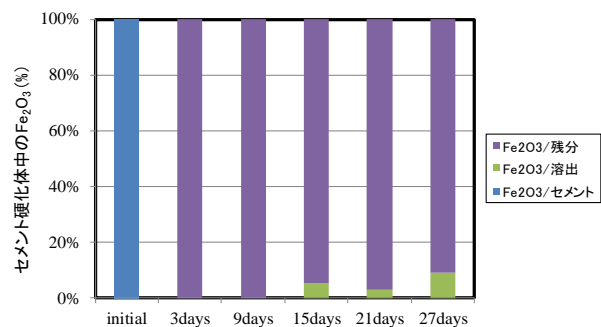


図-16 セメント硬化体中の Fe₂O₃

セメント水和物に含有される C-S-H とアルミネート水和物から溶出が顕著であり、試製クリンカー鉱物による水和物の場合と同様の傾向であると考えられる。また、図-11 の Fe₂O₃ に関しては、攪拌後の残存量がごく僅かでありほとんど溶出したと考えられる。これは、Fe₂O₃ は攪拌試験では他成分と比べ溶出が起りやすい成分であることが分かる。

3.3 セメント硬化体の薄片供試体の浸漬試験結果

(1) 薄片供試体の定性分析

図-12 に浸漬試験に供した薄片供試体の XRD 結果を示す。浸漬時間が長くなると Gypsum のピーク強度が高くなっており、硫酸浸漬 27 日にかけて硫酸とセメント硬化体が反応し、セメント硬化体の組成は変化していることが分かる。また、Portlandite は浸漬に伴いピーク高さ

が減少している。同様に、エーライトと C₃A のピーク高さも浸漬前後で比較すると減少している。これらの結果から、浸漬初期段階では Ca(OH)₂ および未反応のセメント鉱物と硫酸との反応が優位に進むと考えられる。

(2) ICP 分析結果

図-13~16 に薄片供試体における浸漬試験の ICP 分析結果に基づく組成物変化を示す。図における溶出量は、累積溶出量の値で評価した。なお、図-13 での CaO/SO₃ 結合分に関しては、3.2 (2) での攪拌試験結果と異なり、浸漬試験中にて二水石膏の剥落が観察されたため、評価しなかった。

CaO の溶出量は僅かであり、3.2 (2) に示したセメント水和物の 24 時間攪拌試験結果と浸漬 27 日目の浸漬試験結果では同程度の溶出量となった。また、Al₂O₃ の溶出

量は浸漬日数に応じて増加しており、浸漬 27 日では浸漬前の 30%程度溶出した。他成分と比較するとこの Al_2O_3 の溶出率が最も高く、 Al_2O_3 は SiO_2 や Fe_2O_3 より溶出しやすいことが示唆された。

SiO_2 に関して、エーライト水和物やセメント水和物の粉末攪拌試験では顕著な溶出が確認されたが、薄片供試体による浸漬試験においてはほとんど溶出していないことが確認された。これは、C-S-H は硫酸と直接接触することによって分解する⁸⁾が、薄片供試体における硫酸の浸透は主に毛細管空隙中でありゲル空隙中までは浸透せず、毛細管空隙を形成する表面部の C-S-H のみが硫酸と接触し、粉末の場合より硫酸との接触面積が小さかったと考えられる。なお、毛細管空隙やゲル空隙への硫酸の浸透や、硫酸と C-S-H の長期的な反応挙動については不明な点が多いため、細孔径の評価など今後詳細な検討が必要である。

Fe_2O_3 の溶出量は僅かであった。河合らは硫酸浸漬させたコンクリートに関して、硫酸によるセメント硬化体の分解によって遊離した Fe^{3+} が濃度拡散によって供試体内部に移動し、Fe 層が生成されることを報告している¹¹⁾。本検討においても硫酸と反応して分解された Fe^{3+} が Fe 層として残存したために溶出量が少なかったと考えられる。

4 結論

本研究では、硫酸浸漬初期でのセメント硬化体の化学的性状の変化について攪拌試験および浸漬試験により検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 試製クリンカー鉱物の水和物による粉末攪拌試験の結果、合成エーライト水和物からは Si^{4+} が、合成 C_3A -二水石膏水和物からは Al^{3+} の溶出が顕著であった。
- (2) セメント水和物による粉末攪拌試験の結果、試製クリンカー鉱物の場合と同様に Si^{4+} および Al^{3+} の溶出が顕著であった。
- (3) セメントの薄片供試体を用いた浸漬試験の結果、 Al^{3+} のみ溶出が顕著であり、粉末攪拌試験とは溶出挙動が異なることが考えられた。

また、解析にあたって硫酸浸漬初期では攪拌試験および浸漬試験の結果を比較することによって、各成分の溶出挙動から C-S-H やアルミネート水和物の劣化挙動が推測できる可能性が示唆された。しかし、セメント水和物

の形態や細孔分布が硫酸浸透にもたらす影響は未だ詳細に明らかとなっていないため、今後詳細に検討していく必要がある。

参考文献

- 1) Milde, K. et al.: Thiobacilli of the Corroded Concrete Walls of the Hamburg Sewer System, *Journal of General Microbiology*, 129, pp.1327-1333, 1983
- 2) 久田 真, 皆川 浩, 寺林 明日美, 納口 恭太郎: 硫酸が作用するセメント硬化体の劣化進行に関する研究, *土木学会論文集 E*, Vol.64, No.3, pp.449-459, 2008
- 3) 新見 龍男, 河合 研至, 佐古 明弘: 硫酸劣化を受けるセメント硬化体の変状に流水作用が及ぼす影響, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.27, No.1, pp.721-726, 2005
- 4) 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
- 5) 杉山 友明, 田原 和人, 盛岡 実, 坂井 悦郎: 高炉スラグを混和したアルミナセメント硬化体の耐硫酸性, *セメント・コンクリート論文集*, Vol.63, No.1, pp.362-369, 2009
- 6) 松本 匡司, 米倉 亜州夫, 伊藤 秀敏: 混和材混入による耐酸性モルタルの開発, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.27, No.1, pp.883-888, 2005
- 7) 三浦 泰人, エトリングライトおよび二水セッコウの影響を考慮したモルタルの硫酸劣化解析, *セメントコンクリート論文集*, Vol.67, No.1, pp.216-223, 2013.
- 8) 新見 龍男, 坪根 圭佑, 加藤 弘義, 河合 研至: エーライト水和物と硫酸の反応性に関する基礎的検討, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.40, pp.633-638, 2018
- 9) Yamaguchi, G. and Takagi, S.: The Analysis of Portland Cement Clinker, *Proceeding of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement. Tokyo*, Vol.1, pp.181-218, 1969
- 10) 姜 珍圭, 坂井 悦郎, 李 琮揆, 盛岡 実, 大門 正機: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 水和反応に及ぼす各種セッコウの影響, *Inorganic Materials*, Vol.6, pp.99-104, 1999
- 11) 河合 研至, 小川 由布子, 坪根 圭佑, 山口 佳紀, 長期間硫酸浸漬したコンクリート内部の変質, *セメント・コンクリート論文集*, Vol.70, pp.397-404, 2016