

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25889005

研究課題名(和文)セメント水和物の変質機構に基づく汎用的なコンクリート劣化予測システムの開発

研究課題名(英文)Development of versatile deterioration prediction method of deteriorated concrete by chemical attack based on the deterioration mechanism of cement hydrates

研究代表者

宮本 慎太郎 (Miyamoto, Shintaro)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60709723

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,600,000円

研究成果の概要(和文)：セメント硬化体の化学的侵食を適切に予測するためには、セメント水和物の経時的な変質を考慮する必要がある。また、実環境における科学物質の作用は実験とは異なり複雑であるため、様々な環境での劣化予測モデルの適用性を検討する必要がある。本研究では、セメント硬化体の変質に伴う実効拡散係数の変化の関係について検討した。さらには、硫酸イオンと塩化物イオンが共存する環境でのセメント硬化体の化学的侵食に関する検討を実験的および理論解析的に行った。

研究成果の概要(英文)：For the prediction with a high degree of accuracy to the chemical deterioration of the hardened cement, it is necessary to consider the transform of the cement hydrates. Moreover, since the actual environment is complex, in order to construct a deterioration prediction model, it is necessary to consider the applicability of the model in various environments. In this study, it was discussed that the relationship between fluctuate the effective diffusion coefficient and the deterioration of the cement hydrates. In addition, it was discussed on the experimental and theoretical analytic that the transform of the cement hydrates in the environment of the coexistence of chloride ion and sulfate ion.

研究分野：コンクリート工学

キーワード：化学的侵食 空隙構造 相組成 硫酸イオン 塩化物イオン

1. 研究開始当初の背景

化学物質がセメント硬化体に浸透すると、種々のセメント水和物からなる固相と空隙水からなる液相との間における平衡状態が乱され、固相の変質が生じる。このような劣化は化学的侵食と呼ばれ、下水道施設や酸性河川に設置されている施設、化学工場など幅広い施設において散見される。ここで、化学的侵食の原因となるイオン種は様々であるため、単純な実験に基づいて汎用的な劣化予測手法の構築は非常に困難である。以上の背景を踏まえると、化学的侵食に対する汎用的な劣化予測手法の構築には、理論解析的にアプローチしていくことが最も有効の手段の一つとして考えられる。

化学的侵食に対する理論解析的な劣化予測手法の一つとして、熱力学的相平衡計算と物質移動計算を連成した劣化予測手法が挙げられる。熱力学的相平衡計算は、基本的には固・液相間において質量作用則と質量保存則を連立して計算し、相の状態を導く手法であり、セメント硬化体のような複数種の固相を含む、いわゆる多相系の計算についても固相・液相間の相互作用を比較的簡便に計算できるメリットがある。この理由により、熱力学的相平衡に基づいた劣化予測手法は、これまでの多くの経験的な劣化予測と比較して、環境条件の拘束を受け難いため、幅広い環境に適用可能な汎用性の高い劣化予測手法であると考えられる。そのため、この手法を用いた塩害と中性化の複合劣化に関する検討など、複数のメカニズムを含む劣化に関しても適用している研究例も挙げられる。

ここで、本手法を用いてセメント硬化体の酸劣化予測を行う場合、以下の2つの問題を無視することはできないと考えられる。

- (1) 酸の作用に伴うセメント水和物の変質とそれに伴う実効拡散係数の変化
- (2) 酸の作用に伴う C-S-H の変質やイオンの吸着に関する検討

これらを初めとした諸問題を解決することで、熱力学的相平衡計算と物質移動計算を連成したセメント硬化体の酸劣化に関する劣化予測の適用性がさらに高まると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、以下の3点の研究課題の解明および解決を図る。

- (1) 各セメント水和物の変質に伴う空隙構造および実効拡散係数の変化に関する検討

酸がセメント硬化体に浸透すると、系内における平衡状態が乱れ、各セメント水和物の変質する。ここで、各セメント水和物の変質に伴ってセメント硬化体内部の空隙構造およびセメント硬化体の実効拡散係数が変化することは自明である。本研究では、セメント硬化体の劣化の進行と空隙構造および実効拡散係数の変化の関係を拡散セル試験に

より明らかにし、さらには、それらの因果関係を体系化し、数理モデルを構築する。

- (2) 空隙水の pH や各イオン種濃度と C-S-H の諸物性の関係の解明

C-S-H は、セメント硬化体中に最も多く存在しているセメント水和物であるが、C-S-H の有する各イオン種の吸着等温式や C-S-H の溶解度といった諸物性についても現時点において未解明な部分が多分に残っている。本研究では、空隙水の各イオン種濃度や pH をパラメータとした C-S-H の諸物性(各イオン種の吸着等温式や C-S-H の溶解度、CaO/SiO₂ など)に関する検討を実施することで、セメント硬化体中の C-S-H の諸物性およびその諸係数を実験により明らかにする。

- (3) 上記(1)、(2)で導出した数理モデルおよび諸係数の劣化予測手法への実装

上記の研究課題(1)、(2)で導出した数理モデルおよび C-S-H の平衡定数、物理・化学的吸着に関する諸係数を劣化予測手法に実装することも目的とした。

3. 研究の方法

本課題では、実験的検討として、

- (1) 硫酸イオンと塩化物イオンを溶解させた溶液を用いたセメント硬化体の拡散セル試験
- (2) 硫酸イオンと塩化物イオンを共存させた溶液を用いたセメント硬化体の浸せき試験

の2つの実験を行った。以下に(1)、(2)それぞれの研究の方法を示す。なお、(1)の実験は5. 主な発表論文等に示す雑誌論文③で報告したものの、(2)の実験は雑誌論文①で報告したものである。

- (1) 硫酸イオンと塩化物イオンを溶解させた溶液を用いたセメント硬化体の拡散セル試験

普通ポルトランドセメント (OPC, 密度: 3.16 g/cm³, ブレーン値: 3310 cm²/g, 一般社団法人セメント協会製) を使用して、W/C = 65% のセメントペーストを使用した。なお、材料分離を可能な限り低減する目的で、2液混合型増粘剤 (A 剤の主成分: アルキルアリスルホン酸塩, B 剤の主成分: アルキルアンモニウム塩) および消泡剤を単位水量に対してそれぞれ 2.0%, 0.5% ずつ置換した。

供試体の作製については、JIS R 5201 に準拠してセメントペーストを練り混ぜ、内寸法 40 × 40 × 160 mm の3連角柱型枠に打ち込んだ。脱型は打込みから 24 時間静置した後に行い、温度 20±2.0 °C, R.H.95% 以上の環境下で 28 日間の封緘養生を施した。養生終了後、供試体中央を中心として 25 × 25 × 160 mm に切り出し、その側面にアルミテープを貼り付け、それを内寸法で直径 56 mm の塩ビ管の中央に設置して塩ビ管内にメタクリル樹脂を流し込んで包埋した。その後、包埋した試料はモルタルカッターを用いて厚さ 5 mm に切断し、さらに、研磨機および研磨紙

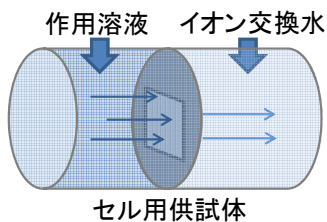


図 - 1 拡散セル装置

を用いて厚さ 2 mm まで研磨した。

図 - 1 に、セル装置の概要を示す。前述の方法で作製した厚さ 2 mm のセル用供試体をゴム板ではさみ、それを金属板でセル装置に固定し、取り付けた。セル用供試体を取り付けた作用溶液封入セルには 125 ml の溶液を封入し、イオン検出側セルにはイオン交換水を作用溶液と同量封入した。

拡散セル試験の試験期間は 30 日間とし、試験時の室内温度は 20 ± 2.0 °C に設定した。

本実験では、イオンクロマトグラフを用いて検出側セル内の各種イオン濃度を測定した。測定頻度は 1 日間につき 1 回とし、1 回の測定につき、検出側セルから 0.5 mL の検液を採取した。

また、Fick の第一法則に基づいて Cl⁻ と SO₄²⁻ の実効拡散係数を算定した (土木学会, 2003)。ここで、dC/dt の値として、単位時間あたりのイオン透過量が一定であれば直線近似、非線形で変化するのであれば二次曲線近似としその時間微分を dC/dt とした。

供試体の化学分析方法については、X 線回折/リートベルト法によりセメント水和物の定量 (Seiichi Hoshino et al., 2008) を、示差熱 - 熱重量同時測定により、結合水量と強熱減量を、水銀圧入式ポロシメータにより細孔構造をそれぞれ測定した。ここで、結合水量については、105~1000 °C、強熱減量については、30~1000°C の範囲の質量減少量をそれぞれ用いた。

(2) 硫酸イオンと塩化物イオンを共存させた溶液を用いたセメント硬化体の浸せき試験

研究用普通ポルトランドセメント (密度 : 3.16 g/cm³, ブレーン値 : 3490 cm²/g, 一般社団法人セメント協会製) を使用して、W/C が 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 剤の主成分 : アルキルアリルスルホン酸塩, B 剤の主成分 : アルキルアンモニウム塩) および消泡剤を単位水量に対してそれぞれ 2.0 %, 0.5 % ずつ置換した。

供試体の作製については、JIS R 5201 に準拠してセメントペーストを練り混ぜ、内寸法で直径 50×100 mm のプラスチック製使い捨て円柱型枠に打ち込んだ。脱型は打ち込みから約 24 時間静置した後に行い、その後、温度 20 ± 2 °C, R.H.95 % 以上の環境下で 28 日間の封緘養生を施した。養生を終えた供試体は、

表-1 浸せき条件

水セメント比	0.65	
外部温度	20°C	
セメント種類	普通ポルトランドセメント	
溶液	硫酸ナトリウム	0.0, 0.2 (mol/L)
	塩化ナトリウム	0.0, 3.0 (mol/L)
浸せき期間	28日, 91日	

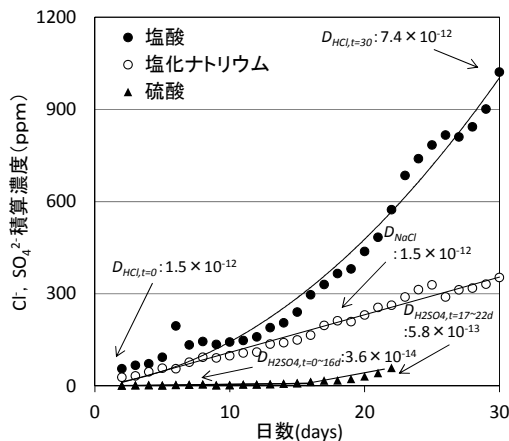


図-2 イオン検出側セルの各種陰イオン

積算濃度および実効拡散係数 (m²/s)

水道水を溶媒とした湿式モルタルカッターにて供試体を 3 分割し、高さ 32 ± 2 mm になるように切断した。切断面を浸せき面とし、浸せき面以外にはエポキシ樹脂を塗布した。

浸せき試験に使用する溶液の作製に際しては、硫酸ナトリウムおよび塩化ナトリウムの試薬 (それぞれ JIS K8987 および JIS K8150 の特級試薬) を使用して、表-1 に示した硫酸イオン (以下、SO₄²⁻) 濃度および塩化物イオン (以下、Cl⁻) 濃度に調整した。また、固液比 (体積比率) は、セメント硬化体 : 溶液を約 1 : 10 に設定し、浸せき面は上向きとした。浸せき期間は最大で 91 日とし、試験時の室温は養生時と同様に 20 ± 2 °C とした。

浸せき試験が終了した供試体は、浸せき表面の写真撮影し、その後、粉末 X 線回折 (以下、XRD) による水和物の同定を実施した。

数値解析については、使用した計算ソフトは、USGS (米国地質調査所 : U.S. Geological Survey) において公開されている解析コード PHREEQC である。計算フローは、まず、①セル 1 組当たりのセメント水和物量が 1 L になるようにセメントの化学組成を入力し、セメント硬化体内部を模擬した各セル内の固相・液相の組成を計算する。そして、②各セルにおいて系外・系内から各イオン種 (本稿では SO₃, Cl, Ca, Na, K, Mg, Al) を設定した時間で浸透・溶出させる。その後、③各イオン種が浸透・溶出した後の各セル内における固相・液相の組成を算出し、これらの組成を上書きして②以降を繰り返し計算する。なお、これらの一連の計算は PHREEQC の各種キーワード (REACTION,

TRANSPORT) で実行した。

4. 研究成果

(1) 硫酸イオンと塩化物イオンを溶解させた溶液を用いたセメント硬化体の拡散セル試験

図-2 に各イオン種ごとの陰イオン実効拡散係数を示す。図-2 より、塩酸が作用した場合の陰イオン実効拡散係数が最も大きく、次いで塩化ナトリウム、硫酸が作用した場合の陰イオン実効拡散係数という順に大きくなった。ここで、塩酸と塩化ナトリウムでは塩化物イオンの、硫酸では硫酸イオンの実効拡散係数をそれぞれ測定している。このとき、塩化物イオンの自己拡散係数は硫酸イオンの自己拡散係数と比較して2倍程度大きいため、この影響も生じているであろうが、測定した各々の陰イオン実効拡散係数の差に着目すると、それ以上の差が生じているため、各イオンの自己拡散係数のみでは説明できない現象が生じていることがわかる。さらに

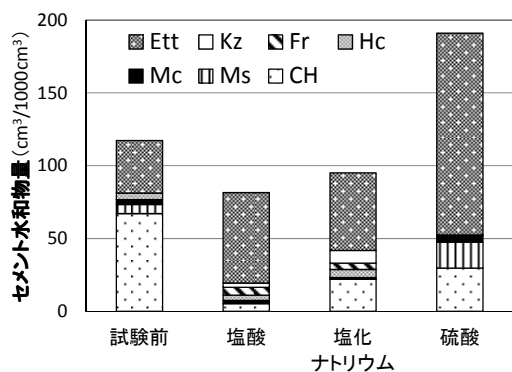


図-3 各種溶液が作用した場合の

各セメント水和物量 (cm³/1000cm³)

表-2 空隙率の変化 (paste-volume %)

作用溶液	塩酸	塩化ナトリウム	硫酸
空隙率(試験前)	37.2		
空隙率(試験後)	53.8	47.7	43.9

は、塩酸と塩化ナトリウムでは、同じ塩化物イオンの実効拡散係数を測定しているにも関わらず、大きな差が生じている点についても考察が必要と言える。これらの点について、本研究では、セメント水和物の変質と細孔構造の変化に着目して考察した。

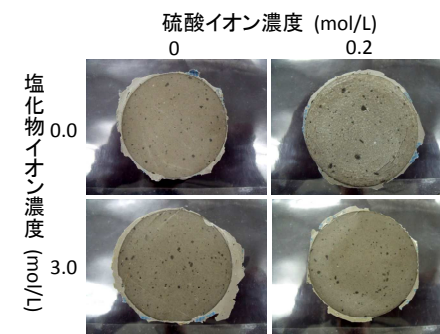
図-3 に各セメント水和物量の変化を示すが、図-3 より、硫酸が作用した場合にはエトリンガイト (Ett) が多量に生成されたことに相まって、総セメント水和物量 (体積換算) が他と比較して、さらには、初期の水和物量より多くなっていることがわかった。一方で、塩酸や塩化ナトリウムが作用した場合には、Ett の生成は硫酸ほど著しくはなく、ポルトランダイト (CH) の減少が著しいため、総セメント水和物量が試験前と比較して小さくなっていることがわかった。この点から、塩酸や塩化ナトリウムが作用した場合

には、硬化体中の空隙が増加し、硫酸が作用した場合は、硬化体中の空隙が増加しなかったため、硫酸が作用した場合の陰イオン実効拡散係数と比較して塩酸、塩化ナトリウムが作用した場合の陰イオン実効拡散係数が、硫酸が作用した場合の陰イオン実効拡散係数と比較して大きくなり、さらには、塩酸が作用した場合の陰イオン実効拡散係数が、塩化ナトリウムが作用した場合の陰イオン実効拡散係数と比較して大きくなったと考えられる。この点に関して、本論の信頼性を高める目的で、水銀圧入式ポロシメータを用いてセメント硬化体の空隙率を測定した。

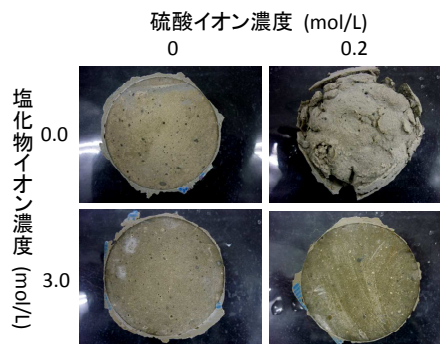
表-2 に空隙率の測定結果を示すが、考察のとおり、塩酸、塩化ナトリウム、硫酸を作用させた順に、試験前からの硬化体の空隙率の増加が大きいことがわかった。また、硫酸についても硬化体の空隙率が試験前後で増加しているが、この理由については、モル容積の大きい Ett の生成により、硬化体が膨張し、ひび割れが生じたためと考えられる。この点を考慮して図-1 に再度着目すると、硫酸が作用した場合において、試験開始から16日目で陰イオン実効拡散係数が大きくなっているが、この理由は Ett の生成に伴う膨張ひび割れの発生により、このひび割れを硫酸イオンが通過したためと考えられる。

(2) 硫酸イオンと塩化物イオンを共存させた溶液を用いたセメント硬化体の浸せき試験

図-4 に硫酸イオンと塩化物イオンが共存する溶液を浸せき溶液として用いたときのセメント硬化体の28日、91日の外観について示す。図-4 より、28日目では、塩化物イオンを含まず、硫酸イオン濃度が0.2 mol/L



(a) 28日浸せき



(b) 91日浸せき

図-4 セメント硬化体の外観

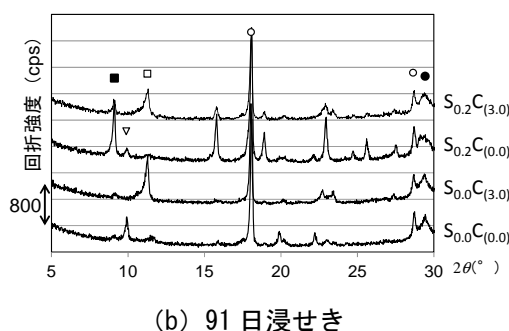
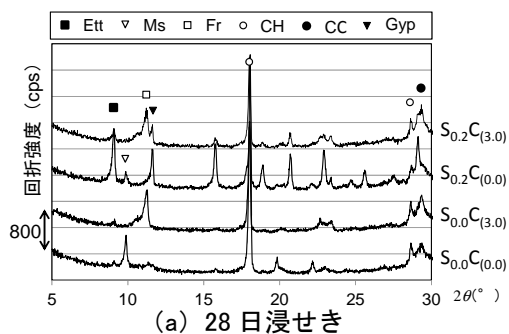


図-5 XRD 測定結果

の溶液が作用した場合においてのみ硬化体に若干のひび割れが生じる結果となった。さらに、浸せき 91 日目では、この溶液に浸せきさせた硬化体の劣化は進行しており、表層が粉体状に破壊される結果となった。なお、その他の溶液ではこのような劣化が生じることはなかった。この理由について、生成されるセメント水和物の変質に着目して検討を行った。

図-5 に XRD の測定結果を示す。なお、溶液の表記方法についてであるが、本研究では、硫酸イオン (S)、塩化物イオン (C) の濃度で溶液名を表記することとした。すなわち、 $S=0.0, C=0.0$ のイオン交換水については $S_{0.0}C_{0.0}$ 、 $S=0.2, C=3.0$ の溶液については $S_{0.2}C_{3.0}$ と表記した。

図-5 より、まず、浸せき期間が 28 日では、イオン交換水が作用した場合には、アルミニート系水和物としてモノサルフェートが、塩化物イオンを含む溶液については、硫酸イオン濃度によらず、フリーデル氏塩が、陰イオンとして硫酸イオンのみを含む溶液が作用した場合には ETT が、それぞれ多く存在している結果が得られた。この傾向は本研究の浸せき期間の違いで変化することなく、浸せき 91 日目でも同様の結果となった。ただし、硫酸イオンのみが作用した系において、28 日目に存在していたジブサムが 91 日目に消失しているが、この理由については、膨張剥落によりジブサムが硬化体より剥離したためと推察した。

以上の結果をまとめると、陰イオンとして硫酸イオンのみが作用した溶液でのみ、モル容積の大きな ETT が生成していたことから、

凡例：□ CSH □ Fr □ Kz ■ Ms □ C_4AH_{13} ■ CH

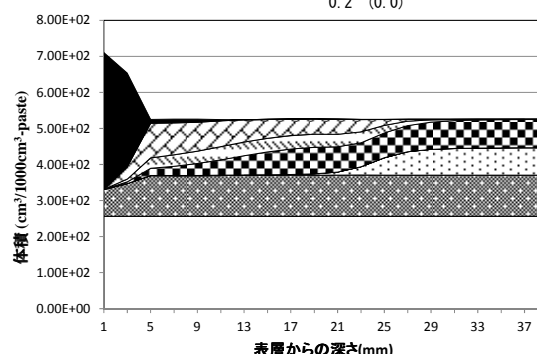
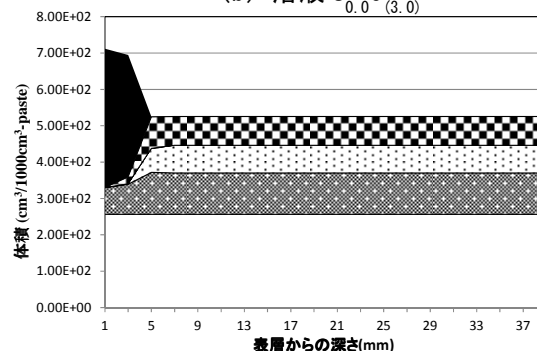
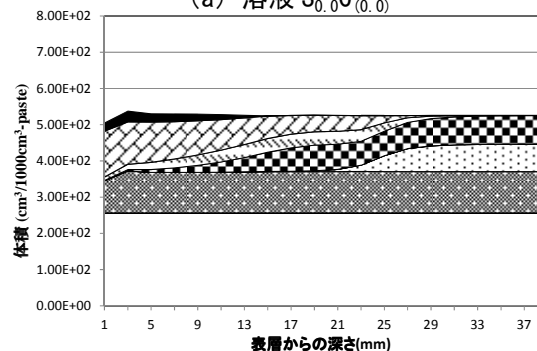
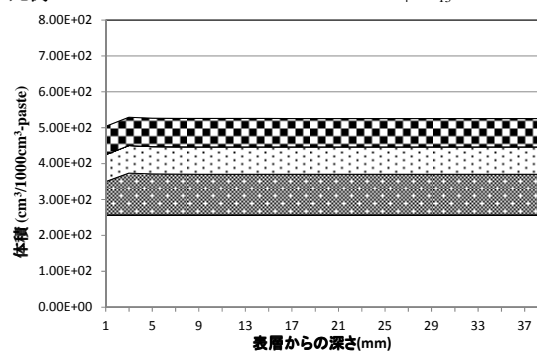


図-6 変質予測結果

この溶液が作用した場合では ETT の生成に伴う膨張破壊が生じたものと考えられる。粗の他の系では、イオン交換水および単純な塩化ナトリウム水溶液が作用した場合には、ETT を生成するのに必要な硫酸イオンが系外から作用していないために ETT の生成は生じ

ず、塩化物イオンと硫酸イオンが共存する溶液が作用した場合には、多量の塩化物イオンの存在により、Ett よりもフリーデル氏塩の生成が優先的となったため、膨張破壊が生じなかったものと考えられる。

次に、本実験と同じ溶液が作用した場合のセメント硬化体の変質予測に関する計算結果を図-6に示す。

図-6より、実験結果とは異なり、硫酸イオンが存在する溶液では、塩化物イオンの共存の有無によらず、Ettの生成に伴う膨張が生じる結果となった。この点については、以下の様に考察した。

熱力学的相平衡計算では、相の平衡状態を計算するため、時間間隔ごとに、固・液相の最も安定した相の状態を算出する。一方で、実現象を考えると、反応には速度があるため、必ずしも、固・液相の状態は常に安定状態ではなく、準安定状態で変化し続ける。特に、本研究で用いた溶液の一つである $S_{0.2}C_{3.0}$ の様に、塩化物イオン濃度が非常に大きな系の場合には、熱力学的に安定した Ett が生成されるよりも、多量に存在する塩化物イオンの作用により生じるフリーデル氏塩の方が速度論的に優先して生じる可能性もあり得る。あくまでもこれは考察の1つであるため、他の理由により、実験結果と計算結果で乖離が生じた可能性もある。ただし、熱力学的相平衡計算では、反応の速度について計算できていないのは事実であるため、熱力学的相平衡計算によりセメント硬化体の変質予測を行う場合には、相の安定状態の計算のみではなく、変質プロセスも十分に考慮しなければならない可能性が示唆された。

<引用文献>

- ① 土木学会：コンクリートの塩化物イオン拡散係数試験方法の制定と規準化が望まれる試験方法の動向，コンクリート技術シリーズ，No.55，pp.66-71，2003。
- ② Seiichi Hoshino et al. : XRD/Rietveld Analysis of the Hydration and Strength Development of Slag and Limestone Blended Cement, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.4, No.3, pp.357-367, 2006

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3件)

- ① 関雄太，宮本慎太郎，皆川浩，久田真，早坂洋平：硫酸イオンと塩化物イオンが共存する環境でのセメント水和物の変質に関する実験的および解析的検討，査読有，Vol. 14, No. 1, pp. 385-392, 2014。
- ② Shintaro MIYAMOTO, Hiroshi MINAGAWA, Makoto HISADA, Yoshifumi HOSOKAWA, Yohei HAYASAKA : CLARIFICATION ON THE

DETERIORATION MECHANISM OF CONCRETE EXPOSED TO ACTUAL ACID RIVER WATER BASED ON EXPERIMENTAL MEASURED VALUES AND CHEMICAL EQUILIBRIUM WITH MULTI-COMPONENT TRANSPORT, Fourth International fib Congress 2014, 査読有，pp.105-114, 2014。

- ③ 井坂恵実，宮本慎太郎，皆川浩，久田真，細川佳史：化学的侵食に伴うセメント水和物の変質および空隙構造の変化がセメント硬化体の実効拡散係数に及ぼす影響，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレード論文報告集，査読有，Vol. 13, No. 1, pp. 49-56, 2013。

[学会発表] (計 3件)

- ① 関雄太，宮本慎太郎，皆川浩，早坂洋平：硫酸イオンおよび塩化物イオンの複合作用によるセメント水和物の変質挙動，土木学会平成26年度全国大会第69回年次学術講演会，2014年9月11日，大阪大学豊中キャンパス(大阪府・豊中市)。
- ② 井坂恵実，宮本慎太郎，久田真，細川佳史：硫酸および硫酸ナトリウムがセメント硬化体に作用したときの劣化性状の相違について，第68回セメント技術大会，2014年5月13日，ホテルメトロポリタン東京池袋，(東京都・豊島区池袋)。
- ③ 関雄太，宮本慎太郎，皆川浩，久田真，早坂洋平：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，土木学会東北支部技術研究発表会(平成25年度)2014年3月8日，八戸工業大学(青森県・八戸市)。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮本 慎太郎 (MIYAMOTO SHINTARO)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：60709723