

論文 Mg²⁺, SO₄²⁻がセメント硬化体の塩分浸透性に及ぼす影響の把握

堀 圭悟*1・加藤 佳孝*2

要旨: 本研究は、海水中に含まれるイオンによる硫酸塩劣化がセメント硬化体中へのCl⁻の浸透・拡散に与える影響を把握することを目的とし、Mg²⁺およびSO₄²⁻に着目して実験的に検討した。その結果、MgCl₂+MgSO₄の溶液に浸せきさせた場合、Cl⁻が浸透しやすくなることが確認できた。MgCl₂+MgSO₄に浸せきさせたセメント硬化体の表層部にはひび割れが確認され、空隙率の増加も確認できた。またXRD回折により水酸化カルシウム量の減少が確認され、ブルーサイトに変化したことが考えられる。このことから、MgCl₂+MgSO₄に浸せきさせた場合、硫酸塩劣化が生じCl⁻の浸透・拡散を促進していることが示唆された。

キーワード: 塩化物イオン, 硫酸塩劣化, 空隙率, SEM, XRD 回折

1. はじめに

海洋環境下におけるコンクリート内部への塩化物イオン(以下、Cl⁻)の浸透に関する研究¹⁾²⁾³⁾は多く存在しているが、その多くはCl⁻のみの浸透を対象とした研究である。しかし、海水はCl⁻の他に様々なイオンが含まれており、Cl⁻の浸透だけではなく、硫酸イオン(以下、SO₄²⁻)、マグネシウムイオン(以下、Mg²⁺)、ナトリウムイオン(以下、Na⁺)により、硫酸塩劣化が生じることが考えられている²⁾³⁾。

既往の文献²⁾³⁾よれば、硫酸塩劣化のメカニズムは、まずSO₄²⁻が浸透していく場合では、表面に近い領域で硫酸カルシウム(CaSO₄・2H₂O; 以下、二水セッコウ)とエトリンガイド(3CaO・Al₂O₃・3CaSO₄・32H₂O)が生成する。これらの結晶生成圧により、硬化体内部にひび割れが生じる。このひび割れにより、SO₄²⁻が硬化体内部に浸透しやすくなるため劣化が内部にまで進行し、最終的に表面に剥落が生じる。次にSO₄²⁻とMg²⁺が共存している場合は、硬化体内に両イオンが浸透していくと硬化体中の水酸化カルシウム(以下、CH)と反応して、表面付近に水酸化マグネシウム(Mg(OH)₂; 以下、ブルーサイト)と二水セッコウの二つの層が生成される。これらの層が表層部に形成された後は、SO₄²⁻は濃度拡散により内部に浸透していき、エトリンガイドの生成に寄与する。このエトリンガイドの生成に伴う膨張圧によって、硬化体内部で微細なひび割れが生じる。ひび割れによりイオンの浸透がより進行し、Mg²⁺とC-S-Hが反応してM-S-Hが生成する。このM-S-Hの強度が小さいため、エトリンガイド生成によるひび割れの発生を促進させる。最終的に、表面に生成されたブルーサイトの層も膨張圧により崩壊し、劣化がさらに進行していく。またNa⁺が存在する場合は、次に示すように、硫酸ナトリウムの析出によって硬化体にひび割れが生じる可能性がある。硫酸ナトリウムは存

在している環境により、無水塩(Na₂SO₄; テナルダイト)または10水塩(Na₂SO₄・10H₂O; ミラビライト)として析出する。この10水塩の生成は大きな膨張圧を有するため、ひび割れ発生に寄与する可能性がある。以上のように海水が作用するコンクリートにおける硫酸塩劣化ではSO₄²⁻、Mg²⁺、Na⁺が影響を与えることが既往の研究によって示されている。

既往の研究⁴⁾では、硫酸塩劣化が塩分浸透性に及ぼす影響を把握するため、NaCl10%に硫酸マグネシウム(MgSO₄)を質量パーセント濃度で0.61%添加した溶液に91日間浸せきさせた場合、硫酸ナトリウム(NaSO₄)、硫酸カルシウム(CaSO₄)、硫酸カリウム(K₂SO₄)に浸せきさせた場合より供試体内部の全Cl⁻量が多く、拡散係数も大きくなるという結果を得ている。これは、SO₄²⁻、Mg²⁺によって前記した硫酸塩劣化が生じたため、Cl⁻が浸透し易くなったと考察しているが、硫酸塩劣化を裏付ける検討はなされていない。

そこで本研究では、海水中に含まれるイオンによる硫酸塩劣化がセメント硬化体中へのCl⁻の浸透・拡散に与える影響を把握することを目的とし、Cl⁻とNa⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻を組み合わせた溶液を用いて、実験的に検討する。硫酸塩劣化の影響を把握するために、空隙率、表面観察等を行うとともに、粉末XRD回折によりエトリンガイドや二水セッコウ、その他の水和生成物を測定することで、硫酸塩劣化の反応による水和生成物を把握する。

2. 実験概要

2.1 供試体概要

使用したセメントは、普通ポルトランドセメント(記号:C, 密度3.15g/cm³)および高炉スラグ微粉末(記号:BS, 密度2.89g/cm³, 比表面積4300cm²/g)である。また骨材には山梨県富士川産・川砂(記号:S, 密度2.60g/cm³)

*1 東京理科大学大学院 理工学研究科土木工学専攻 (学生会員)

*2 東京理科大学 理工学部土木工学科 准教授 博士(工学) (正会員)

を用いた。本研究では、塩分浸透の基礎性状を把握するために、粗骨材界面による物質移動特性を排除することができるモルタルを用いた。モルタルの示方配合を表-1に示す。供試体の寸法はφ10×12.5cmの円柱供試体を作成した。

2.2 浸せき条件

打設後1日で脱型し、28日間水中養生後、浸せき面を供試体の底面とし、底面を除く打設面、側面にエポキシ樹脂を塗布した。その後混合溶液7種類にそれぞれ56日間および91日間浸せきさせた。浸せきさせた混合溶液7種類は、表-2に示すNa⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻を組み合わせた溶液6種類と人工海水溶液である。混合溶液の6種類は、陽イオンの影響(表-2、BとC)やNa⁺存在下でのSO₄²⁻の影響(表-2、BとD)、Mg²⁺存在下でのSO₄²⁻の影響(表-2、CとF)といった影響を把握するため、表-2のように定めた。浸せき溶液の各イオン濃度は表-2に示す。NaCl3%は海水の塩分濃度を模擬したものであり、その他の溶液では促進試験とするためCl⁻量をNaCl10%と同量とし、その他のイオンはそれに応じて添加した。人工海水の成分は既往の研究⁶⁾を参考に決定し、塩化物イオン量の増分を他の成分も同じ倍率で添加した。

2.3 電位差滴定試験

供試体を図-1のように切断し、浸せき面からの距離が0~7mm、8~14mm、15~21mm、22~28mmおよび29~35mmにおけるモルタル部分を試料として、「硬化コンクリートに含まれる塩分の分析方法(JCI-SC4)」に準拠し、全塩化物イオン量を測定した。

2.3 空隙率測定(溶媒浸せき法)

電位差滴定試験と同様の深さの供試体を試料として、乾燥質量M_d(g)、表乾質量M_s(g)、水中質量M_w(g)を測定し、次式で空隙率Pを算出する⁵⁾。

$$P = \frac{M_s - M_d}{M_s - M_w} \times 100(\%) \quad (1)$$

2.4 走査型電子顕微鏡(SEM)観察

研磨等の処理を行わず、供試体の浸せき面のSEM観察を行った。

2.5 粉末X線回折(X-ray diffraction : XRD)法

本研究ではBruker AKS K.K社製の卓上型X線回折装置(D2 PHASER)を使用した。測定条件は、管電圧30kV、管電流10mA、走査範囲: 2θ=5~60°、サンプリング間隔0.025degに設定し実験を行った。解析ではDIFFRAC Plus EVAを用いて定性分析を行った。回折ピークはエトリンガイト: 2θ=9.10°、モノサルフェート(3CaO·Al₂O₃·CaSO₄·12H₂O): 2θ=9.90、フリーデル氏塩(3CaO·Al₂O₃·CaCl₂·10H₂O; 以下、F塩): 2θ=11.30、二水セッコウ: 2θ=11.59, 20.73である。回折ピーク面積は回折ピークを

表-1 モルタル示方配合

セメント種類	W/C (%)	置換率 (%)	単位量(kg/m ³)			
			W	C	BS	S
OPC	50	-	289	578	-	1388
BB	50	45	265	316	259	1402

表-2 混合溶液に含まれる各イオン濃度(mol/l)

	Cl	Na	Mg	SO ₄
NaCl3%(A)	0.53	0.53	-	-
NaCl10%(B)	1.90	1.90	-	-
MgCl ₂ (C)		-	0.95	-
NaCl+Na ₂ SO ₄ (D)		2.09	-	0.10
NaCl+MgSO ₄ (E)		1.90	0.10	
MgCl ₂ +MgSO ₄ (F)			1.04	
人工海水*1(G)		1.62	0.19	

*1 人工海水は表記の他に Ca(0.04mol/l)、K(0.03mol/l)が含まれている

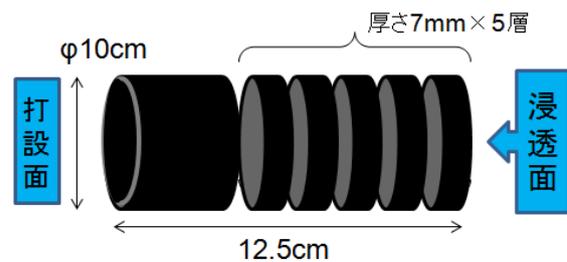


図-1 供試体の切断

最小二乗法により関数フィッティングし、積分強度から算出した。なお、試料には同一水セメント比のセメントペーストを用いた。

3.実験結果

3.1 全塩化物イオン量

各種溶液に91日間浸せきさせたOPCの全塩化物イオン量の測定結果を図-2に示す。まず表層部(0~7mm)に着目すると、MgCl₂+MgSO₄に浸せきさせた場合が最も大きく、次に大きいのがNaCl10%となっている。また人工海水に浸せきさせた場合は、Cl⁻量がNaCl10%と同等であるにも関わらず、NaCl3%より小さい値を示した。7~14mmの領域においても、MgCl₂+MgSO₄は高い値を示し、次にNaCl10%という大小関係に変化はなかった。2層目のNaCl3%、人工海水では、Cl⁻はほとんど検出されなかった。15~21mm以降では、MgCl₂+MgSO₄において、わずかにCl⁻の浸透が確認されたが、それ以外の溶液では確認されなかった。

次に91日間浸せきさせたBBの全塩化物イオン濃度を図-3に示す。BBの場合、NaCl10%が最も大きく、人工

海水が最も小さい値となった。OPC の場合に最も大きい値を取った $MgCl_2+MgSO_4$ は、BB の場合は Cl^- の浸透が特別大きくなるわけではなかった。また 2 層目(7mm~14mm)では、どの溶液においても Cl^- の浸透は確認されなかった。これは BB が有する高い遮塩性が効果を発揮し、 Cl^- の浸透を抑制したのではないかと考えられる。

OPC, BB どちらの結合材を用いた場合でも、NaCl10%と比較すると、OPC の $MgCl_2+MgSO_4$ を除き、 Cl^- の浸透が抑制される効果が確認された。これは Mg^{2+} や SO_4^{2-} が浸透することにより、エトリンガイドや二水セッコウが空隙を充填することで、空隙構造を緻密化したことが考えられる。空隙量に関しては 3.2 に記述する。

OPC で Cl^- 浸透が大きくなった NaCl10%と $MgCl_2+MgSO_4$ において、塩化物イオン濃度分布の経時変化に着目する。NaCl10%を図-4 に、 $MgCl_2+MgSO_4$ を図-5 に示す。図-4 の NaCl10%は浸せき材齢 28 日から高い値を示し、材齢の進行に伴い全塩化物イオン量は増加していく傾向を示したが、浸せき材齢 91 日ではわずかに減少した。一方、図-5 の $MgCl_2+MgSO_4$ では、浸せき材齢 56 日までは、全塩化物イオン量は比較的小さい値を示していたのにも関わらず、浸せき材齢 91 日になると全塩化物イオン量が急激に増加している。これは硫酸塩劣化によりひび割れが生じた結果、 Cl^- の浸透が促進され、全塩化物イオン量が増加したのではないかと考えられる。ひび割れの有無については、3.3 で記述する。

図-2 に示した全塩化物イオン濃度を用いて、表面濃度一定の条件下での Fick の拡散方程式の理論解から、見掛けの拡散係数(D_a)および表面塩化物イオン量(C_0)を求めた。その結果を用いて鋼材腐食発生限界濃度(C_{lim})までの年数を予測することで、 Cl^- の浸透のしやすさを比較する。これは、複雑な塩化物イオンの浸透を濃度拡散のみでモデル化した場合、様々な影響が D_a と C_0 に含まれてしまうため、塩化物イオンの浸透のしやすさを D_a のみで評価

表-3 拡散係数、表面塩化物イオン量および鋼材腐食発生限界濃度に達するまでの年数

溶液の種類	拡散係数 D_a ($cm^2/年$)	表面塩化物イオン量 C_0 (kg/m^3)	年数 (年)
NaCl3%	0.9	6.7	11.8
NaCl10%	1.5	19.9	3.0
$MgCl_2$	2.2	9.8	3.4
NaCl+ Na_2SO_4	2.3	9.3	3.4
NaCl+ $MgSO_4$	1.7	7.5	5.8
$MgCl_2+MgSO_4$	2.2	25.1	1.8
人工海水	1.6	1.6	16.0

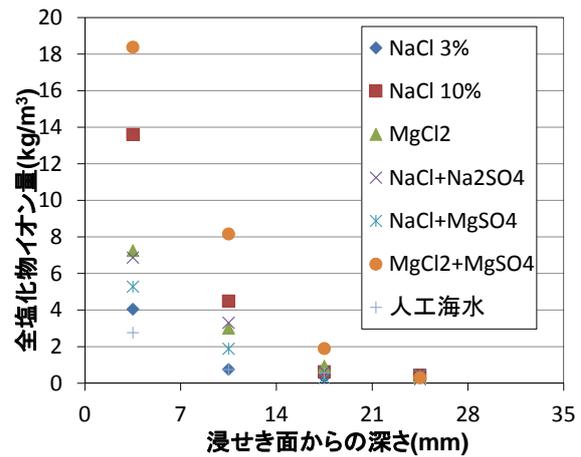


図-2 全塩化物イオン濃度分布 (OPC 浸せき 91 日)

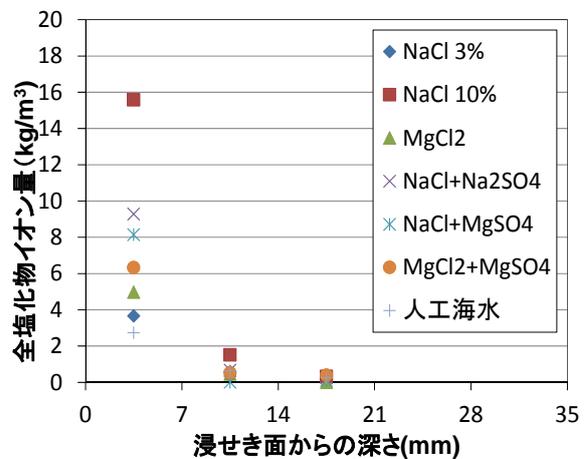


図-3 全塩化物イオン濃度分布 (BB 浸せき 91 日)

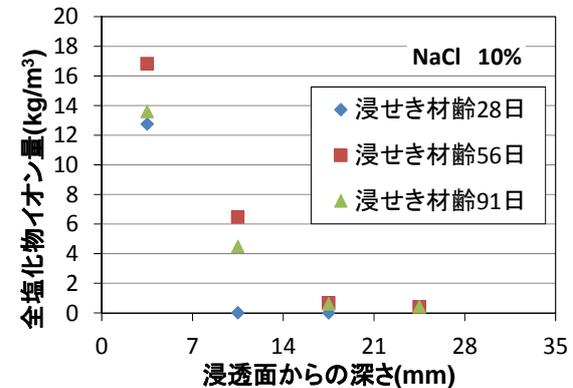


図-4 全塩化物イオン濃度分布の経時変化 (NaCl 10%)

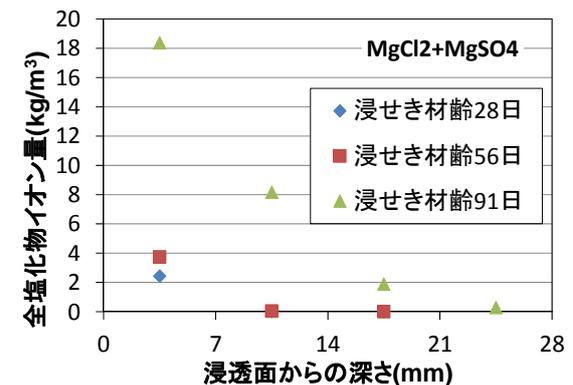


図-5 全塩化物イオン濃度分布の経時変化

することは、必ずしも正しい評価が得られないと考えたことによる。2012年制定コンクリート標準示方書【設計編：標準】の耐久性に関する照査を参照すると、 C_{lim} として提案されている式を用いても良いとされており、その式を用いると、OPC50における C_{lim} は 1.9kg/m^3 と求まる。ここでは、かぶり5cmにおける C_{lim} に至るまでの年数を計算した(表-3参照)。MgCl₂+MgSO₄溶液では、NaCl10%より早期に C_{lim} に達し硫酸塩劣化によりCl⁻浸透に影響を及ぼしたことが考えられる。

3.2 空隙率

溶媒浸せき法により算出した、OPC浸せき材齢91日の空隙率を図-6に示す。人工海水は浸透面から深くなると空隙率が減少しており、他の溶液に比べ緻密化されていることから、Cl⁻の浸透抑制効果があったのではないかと考えられる。またMgCl₂+MgSO₄は、人工海水とは逆の傾向を示し、特に3層目(14~21mm)で空隙率増加していることがわかる。このことから、空隙率の増加がCl⁻浸透を促進させていることが考えられる。溶液ごとに空隙率に変化があることから、NaCl10%を基準として、Cl⁻浸透量が最も大きかったMgCl₂+MgSO₄、Cl⁻浸透量が最

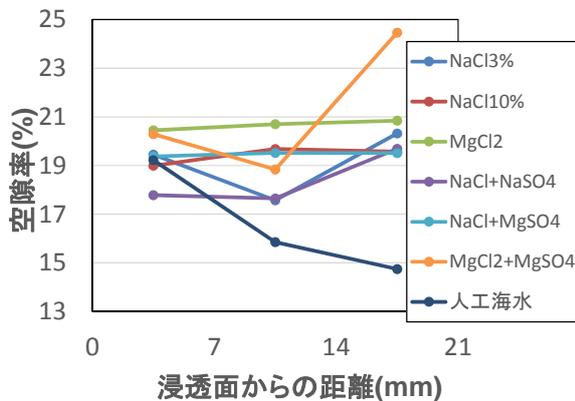


図-6 空隙率 浸せき材齢91日

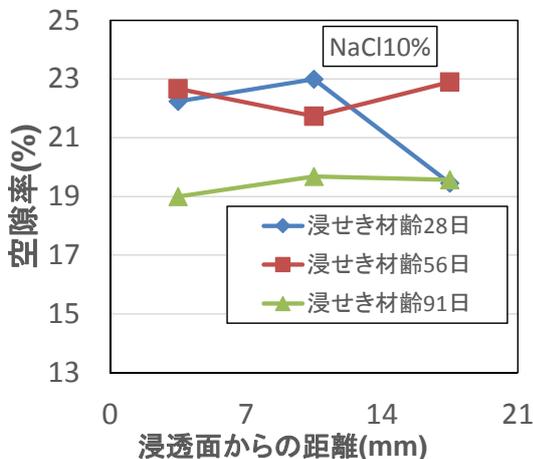


図-7 空隙率の経時変化 (NaCl10%)

も小さかった人工海水における空隙率の経時変化に着目して、Cl⁻浸透への影響を考察する。

NaCl10%、MgCl₂+MgSO₄、人工海水の空隙率の変化を図-7、図-8、図-9に示す。図-7よりNaCl10%に浸せきさせた場合、多少のばらつきはあるが、材齢の進行に伴い空隙率は概ね減少しており、特に、56日から91日にかけて空隙率が減少している。これは水中養生28日後も、常に水を含む溶液中に浸漬されていたため、水和反応が進行したことによると考えられる。なお、浸せき材齢28日の3層目の空隙率が小さいが、その他の測定結果から考えると、何らかの測定ミスではないかと考えられる。

ここで、溶液の種類毎に空隙率に影響を与える要因を既往の研究を参考にして整理する。MgCl₂+MgSO₄溶液に浸せきさせた場合、空隙率が減少する要因としては、水分が供給されたことによる水和の進行と、SO₄²⁻によるエトリンガイドや二水セッコウによる空隙充填⁷⁾が挙げられる。空隙率が増加する要因としては、ブルーサイトの生成によるCHの溶解や、エトリンガイドや二水セッコウ

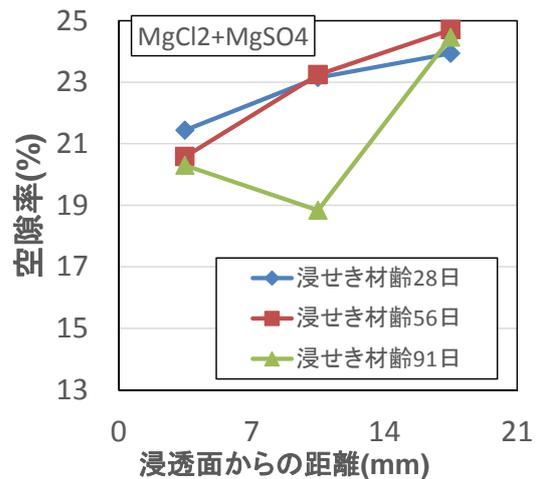


図-8 空隙率の経時変化 (MgCl₂+MgSO₄)

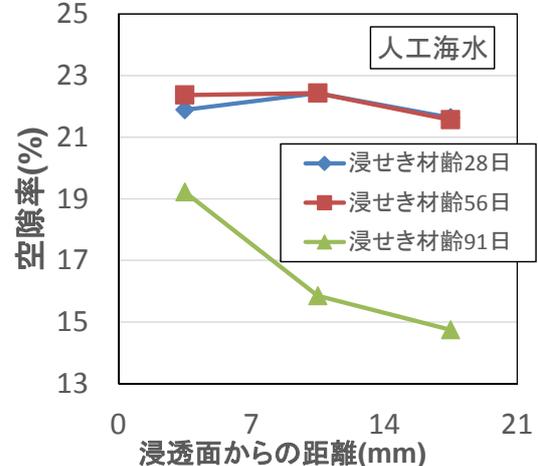


図-9 空隙率の経時変化 (人工海水)

の生成膨張圧によるひび割れ⁷⁾がある。また、 Mg^{2+} や SO_4^{2-} が浸透しブルーサイトとセッコウの層を形成することにより、イオンの浸透を抑制する効果が発揮される⁷⁾。この効果により、 SO_4^{2-} の浸透が抑制されるとエトリンガイド等の膨張性を有する物質が生成されず、空隙充填効果が表れないことがある。人工海水も $MgCl_2+MgSO_4$ 溶液と同様な増加する要因と減少する要因が考えられるが、溶液に含まれる Mg^{2+} 量が $MgCl_2+MgSO_4$ 溶液に比べて少ないこと、および Ca^{2+} が存在することでCHの溶解を抑制し、空隙率が増加しない効果が考えられる。これらの要因に基づいて、空隙率の変化を考察する。

$MgCl_2+MgSO_4$ の場合は、内部になるほど空隙率が大きくなっている。これは、NaCl10%の空隙率の変化を基準に考えると、浸せき材齢91日では水和の進行に伴い空隙率が低下すると考えられるが、表層部(0~7mm)および3層目(14~21mm)では、空隙率が大きくなってい

る。特に、表層部(0~7mm)では、水和反応は十分進行していると考えられるが、エトリンガイドや二水セッコウの生成膨張圧により微細なひび割れが生じたため、空隙率は2層目より大きい値となったのではないかと考えられる。3層目に関しては、空隙率が顕著に増加しているが、増加した要因の把握には至っておらず今後の検討課題である。人工海水に浸せきさせた場合は、NaCl10%よりも、材齢91日において空隙率が低下していることがわかる。これは、十分な水分供給による水和反応と SO_4^{2-} が浸透したことによるエトリンガイドや二水セッコウの生成による空隙充填効果といった空隙率を減少させる要因が影響したためと考えられる。また、 Mg^{2+} 量が少ないことから、ブルーサイトの生成などの影響が小さく、空隙率が増加しなかったのではないかと考えられる。今後これらの生成膨張圧により、ひび割れが生じる可能性があるため、長期間の浸せきによる検討が必要である。

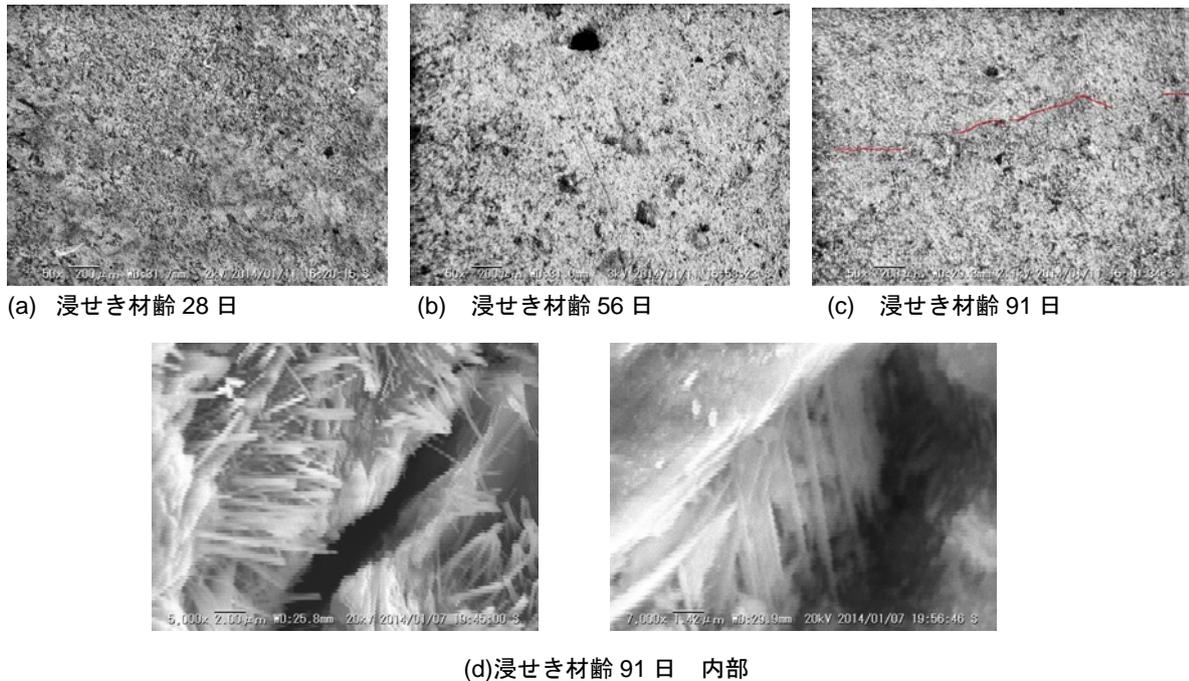


図-10 SEMによる硬化体表面観察

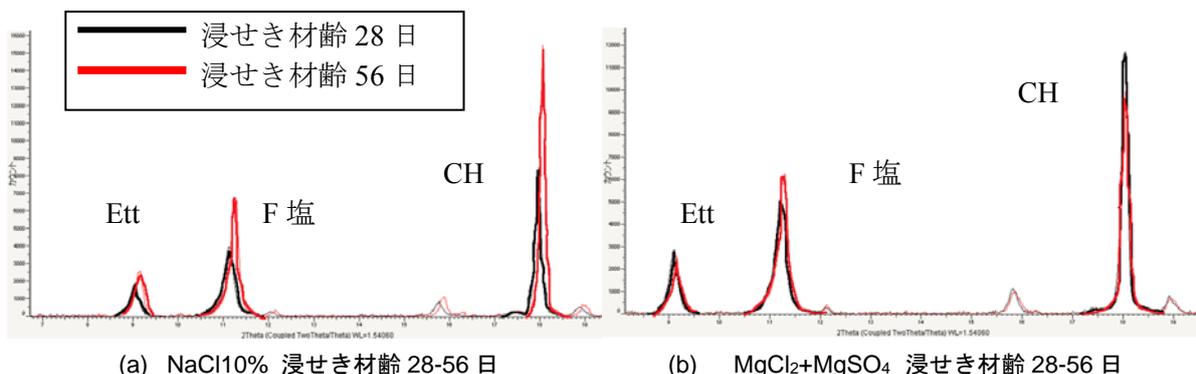


図-11 XRD 回折結果 (Ett : エトリンガイド, F 塩 : フリーデル氏塩, CH : 水酸化カルシウム)

3.3 SEMによる表面および内部観察

MgCl₂+MgSO₄の溶液に浸せきさせた供試体の表面をSEMにより観察した結果を図-10に示す。浸せき材齢28日や56日では表面にひび割れを確認することは出来なかった。しかし浸せき材齢91日の供試体の表面観察では、ひび割れを確認することが出来た(図-10(c)の赤線部)。ひび割れは一箇所ではなく、複数の箇所を確認することが出来た。これはセメント硬化体内部で硫酸塩劣化が進行し、エトリンガイドや二水セッコウなどの生成膨張圧により、表面部にもひび割れが生じたのではないかと考えられる。また、浸せき材齢91日の供試体の内部観察により、エトリンガイドと思われる物質が存在していることがわかった。SEM観察では、セメントの水和により生成されたエトリンガイドであるのか、SO₄²⁻が浸透してきたことにより生成されたエトリンガイドであるのかの判断をすることは出来ないが、その存在を確認することが出来た。

3.4 XRD法による生成物の把握

OPCにおけるNaCl10%溶液、MgCl₂+MgSO₄溶液に28日および56日浸せきさせたペースト供試体のXRD回折結果を図-11に示す。NaCl10%では、エトリンガイド、F塩、CHの全てが増加する傾向にあった。これは水和の進行に伴うCHの増加、また生成されたエトリンガイドはSO₄²⁻が十分に存在しない環境下であると考えられるので、モノサルフェートへと変化し、そこにClが浸透してくることでF塩となるため、F塩も増加する傾向となった。MgCl₂+MgSO₄でNaCl10%と最も異なるところは、CH量が減少している傾向が見られたことである。この理由として、Mg²⁺が浸透したことにより、CHと反応してブルーサイトへと変化するという硫酸塩劣化の初期の段階に入っている可能性がある。ブルーサイトの生成後は、SO₄²⁻が濃度拡散により内部に浸透し、エトリンガイドの生成やCHとの反応により二水セッコウを生成し、これらの結晶生成圧により硬化体内部にひび割れが生じることになる。浸せき材齢56日では、エトリンガイドの生成は確認されたものの、二水セッコウの生成を確認するまでには至らなかった。図-5に示した塩分浸透では、浸せき材齢56日から91日の間に、結晶生成圧に伴うひび割れが生じていると考えられ、今後は、この間の結晶生成物の分析を実施する必要があると考えられる。

4.まとめ

本研究の結果から得られた知見を以下に示す。

- 1) Na⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻, Cl⁻を組み合わせた溶液では、Cl⁻の浸透状況が異なり、MgCl₂+MgSO₄とした溶液において全塩化物イオン濃度が大きい結果となった。また人工海水は全塩化物イオン濃度が最も小さい値となった。

- 2) 人工海水、MgCl₂+MgSO₄に浸せきさせた場合では、空隙率の経時のおよび深さごとの変化が見られた。
- 3) SEM観察により、MgCl₂+MgSO₄に91日間浸せきさせた供試体の表面には、ひび割れが数カ所確認された。また、内部ではエトリンガイドを確認した。
- 4) XRD回折により、エトリンガイドやF塩、CHを確認することが出来た。またMgCl₂+MgSO₄に56日間浸せきさせた供試体は、CH量が減少していることから、硫酸塩劣化の初期段階に入ったのではないかと考えられる。

今後の課題としては、硫酸塩劣化を促進的に引き起こすために濃度を大きくしたが、硫酸塩劣化によるCl⁻浸透促進効果が確認されなかったため、長期的な検討が必要である。

謝辞

本研究に関わる実験を遂行するにあたり、粉末X線回折装置は芝浦工業大学マテリアルデザイン研究室のご厚意により使用させて頂きました。ここに記して感謝の意を表します。また、本研究の一部は科研費(23360189)の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) 金谷光秀, 榊田佳寛, 阿部道彦, 西山直洋: 海岸に暴露したコンクリート中の塩化物イオン拡散性状, コンクリート工学年次論文集, Vol.18, No.1, pp.747-752, 1996
- 2) Santhaman, M., Cohen, M.D., Olek, J.: Mechanism of Sulfate Attack: A Fresh Look: Part1. Summary of experimental results, Cement and Concrete Research, Vol.32, pp.915-921, 2002
- 3) Santhaman, M., Cohen, M.D., Olek, J.: Mechanism of Sulfate Attack: A Fresh Look: Part2. Proposed Mechanisms, Cement and Concrete Research, Vol.33, pp.341-346, 2003
- 4) 千葉俊也, 三田勝也, 加藤佳孝: 海水中のイオンがコンクリート中の塩分浸透性に及ぼす影響, 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, 第13巻, pp.57-62, 2013.11
- 5) 日本コンクリート工学協会: コンクリートの試験・分析マニュアル, 2000.5
- 6) 枝広英俊, 依田彰彦: 人工海水を用いたコンクリート中の鉄筋の腐食と防食に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.10, No.2, pp.499-504, 1988
- 7) 吉田夏樹: 硫酸ナトリウムの結晶成長によるコンクリートの劣化現象, 東京工業大学学位論文, 2010