

論文 海水中の多種イオンがモルタルの Cl⁻浸透性状に及ぼす影響

直町 聡子*1・加藤 佳孝*2

要旨：海水中の多種イオンがモルタル中の Cl⁻の浸透に及ぼす影響を把握するため、NaCl、NaCl+Na₂SO₄、NaCl+MgSO₄、人工海水の4種類の溶液で浸せき試験をした。浸せき期間91日までは7mmまでNaCl溶液の全Cl⁻濃度が最も高いが、476日以降ではNaCl+MgSO₄溶液の全Cl⁻濃度が高くなった。浸せき1100日以降では、特に7mmの全Cl⁻濃度が浸せき期間とともに減少したが、これはCa(OH)₂の溶脱に伴い細孔溶液のpHが低下しFriedel氏塩が減少したことが原因であると考えられた。1453日では、浸せき溶液の共存イオンの違いが、Cl⁻の浸透フロントに影響を及ぼす可能性が示唆された。

キーワード：Cl⁻浸透性状, Friedel氏塩, Mg²⁺, SO₄²⁻, pH, 溶脱

1. はじめに

海水作用を受けるコンクリート構造物の主な劣化は、Cl⁻の浸透に伴う鉄筋腐食であるが、海水中にはCl⁻以外にも多種イオンが存在する。筆者は、海水中のイオン種が硬化体中の全Cl⁻濃度分布に影響を及ぼすことを把握しており、さらにWeerd¹⁾は、海水中の多種イオンが硬化体を変質させることを報告している。これらの既往研究から、海水中のCl⁻以外のイオンがセメント硬化体中のCl⁻浸透に影響する事実は把握されているものの、その詳細な機構は未解明な状況にある。本研究では、海水中の多種イオンがCl⁻浸透に及ぼす影響について、溶液中のイオン種を変えた浸せき試験の結果から検討した。

2. 実験概要

2.1 浸せき試験

(1) 浸せき供試体

海水によるセメント硬化体の劣化は化学反応が原因である²⁾ことから、化学反応の影響が理解しやすく、化学分析の精度を確保しやすいモルタルを供試体とした。多種イオンの影響を主な検討要因としたため、配合はW/C=50%、S/C=2.5の1種類とした。打込み後、24時間で脱型し飽和Ca(OH)₂溶液で28日間養生した。養生終了後、φ100×125mmモルタル供試体を共存イオンが異なる4種類の溶液に浸せきした。溶液種類については次に

詳細に示す。打込み底面を浸せき面とし、側面と上面をエポキシ塗布後5日間乾燥し、24時間水道水で飽水処理後1面浸せきを開始した。浸せき期間は、28、56、91、476、1100、1453日である。

(2) 浸せき溶液

JSCCE-G572-2003に準拠すると、浸せき溶液種類は、NaCl溶液であるが、海水中の多種イオンがCl⁻の移動に及ぼす影響を検討するため、SO₄²⁻、Mg²⁺の硫酸塩にも着目し浸せき溶液を設定した。表-1に、浸せき溶液種類を示す。各溶液のイオン濃度は、NaCl溶液のCl⁻濃度と各溶液中のCl⁻濃度を同様にするために、海水の比率を維持して濃度を高めた。浸せき溶液体積は、供試体の体積に対して約2倍とし、半年に1度溶液を交換した。溶液交換の際に、浸せき溶液のCl⁻、SO₄²⁻濃度を測定したが、浸せき前の濃度と大きな差は確認されなかった。

2.2 測定項目

(1) 全Cl⁻濃度

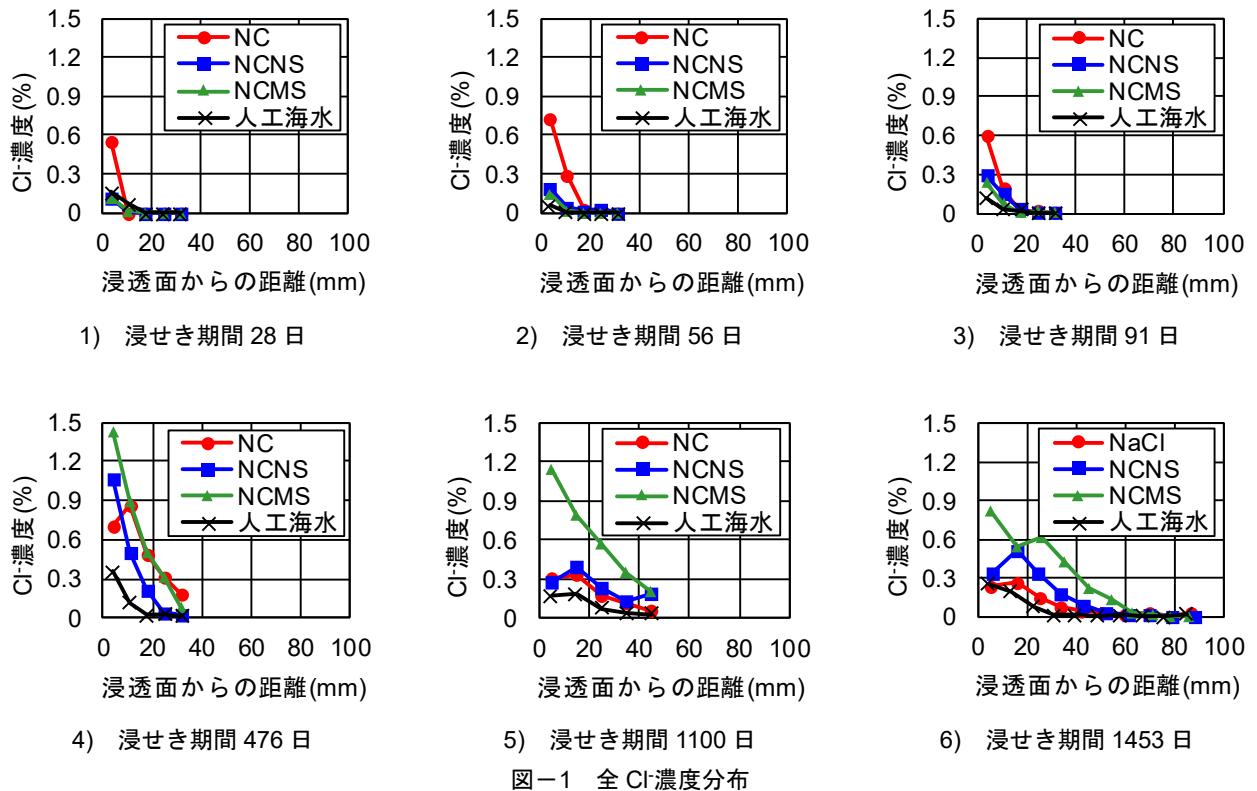
本研究では、JIS A 1154を参考に測定用試料を準備し全Cl⁻濃度を測定した。全Cl⁻濃度は、一般的に試料の単位体積当たりのCl⁻質量で表すが、溶液種類や浸透面からの距離によりモルタルの密度が異なることが考えられるため、試料単位質量当たりのCl⁻%で議論することにした。また、測定箇所は、28日～476日までは、35mmまで7mm毎に測定し、1100日は50mmまで10mm毎に測定した。

表-1 浸せき溶液種類

溶液種類	略称	g/L					
		NaCl	Na ₂ SO ₄	MgSO ₄	KCl	CaCl ₂	MgCl ₂ ·6H ₂ O
NaCl	NC	111					
NaCl+Na ₂ SO ₄	NCNS	111	13.94				
NaCl+MgSO ₄	NCMS	111		24.15			
人工海水	人工海水	83.3	13.94		2.38	4.08	37.74

*1 東京理科大学 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 教授 博士(工学) (正会員)



1453 日は、1100 日の測定結果より、50mm 以深で溶液種類により浸透フロントが異なる可能性があったため、浸透面から 80mm 程度まで厚さ 6~12mm 毎に測定した。

(2) 粉末 X 線回折装置を用いた物質の定性分析

全 Cl⁻濃度測定のために準備した試料を、ボールミル (810rpm, 3 分 30 秒) を用いて更に粉碎し、75 μ m の篩を全通させた試料を粉末 X 線回折装置 (Rigaku 製 MiniFlex, 以下 XRD) で測定した。測定条件は、管電圧 40kV, 管電流 15mA, 走査範囲 $2\theta=5\sim70^\circ$, サンプリグ間隔 0.02deg である。

(3) 示差熱重量分析による Ca(OH)₂ 定量分析

全 Cl⁻濃度を測定する試料と同様の試料を用いて、示差熱重量分析をした。接線法から Ca(OH)₂ を定量した。

(4) 溶出試験による細孔溶液の pH の簡易的測定

細孔溶液の pH を測定する方法として、高压抽出による方法が用いられている^{例 4)}が、この手法では深さ方向の pH 分布を測定することが難しい。そこで、既往の研究⁵⁾を参考に、本研究では溶出により pH の傾向を捉える。試料は、全 Cl⁻濃度測定用試料と同様である。試料 2.0g に対して蒸留水 1.0g とし、ビーカー内で攪拌し、注射器に移し孔径 0.2 μ m のフィルターでろ過し、ろ液の pH を測定した。

3. 実験結果

3.1 全 Cl⁻濃度分布

測定した全 Cl⁻濃度分布測定結果を図-1 に示す。図-

1 より、浸せき期間によって、4 つの特徴的な点を確認した。1 つ目は、浸せき期間 91 日までは、浸透面からの距離が 0~7mm の箇所 NaCl 溶液の全 Cl⁻濃度が最も高く、その他の溶液は NaCl 溶液の 1/2 の全 Cl⁻濃度であった。2 つ目は、浸せき期間 476 日以降では、NaCl+MgSO₄ 溶液の全 Cl⁻濃度が、476 日の 28~35mm を除き最大となった。3 つ目は、浸透面からの距離 0~7mm に着目すると、476 日から 1100 日の期間で全ての溶液で全 Cl⁻濃度が減少しており、1100 日から 1453 日の期間で NaCl と NaCl+MgSO₄ で全 Cl⁻濃度が減少している。4 つ目は、1453 日の浸透フロントが、人工海水 < NaCl < NaCl+Na₂SO₄ < NaCl+MgSO₄ の順に大きくなっている。それぞれの原因について考察する。

4. 考察

4.1 浸せき期間 91 日まで NaCl 溶液の全 Cl⁻濃度が高い原因について

図-1 の 1)~3) より、浸透面からの距離が 0~7mm で、NaCl 溶液の全 Cl⁻濃度が最も高い。全 Cl⁻は、固相に固定される固定 Cl⁻ (Friedel 氏塩 (以下、F 塩), Kuzel 氏塩 (以下、K 塩), 吸着 Cl⁻) と、細孔溶液中に存在する自由 Cl⁻に分類される。固定 Cl⁻である F 氏塩および K 塩は、固相中のアルミネート系水和物と反応し生成する⁶⁾。また、細川ら⁷⁾によると全 Cl⁻中の約 57% が F 塩であることから、全 Cl⁻は F 塩生成量に依存することが考えられる。既往の文献¹⁾²⁾⁶⁾では、F 塩等の反応を熱力学的相平衡計

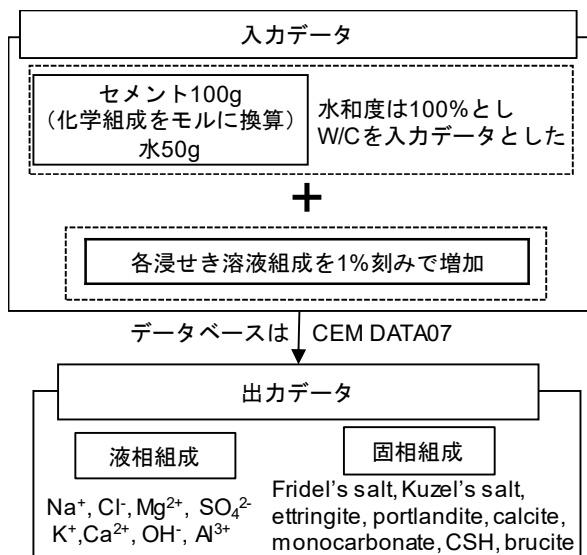


図-2 熱力学的相平衡計算フロー

算により検討している。そこで、本研究でも4種類の溶液がF塩の生成量に及ぼす影響について、地球化学コード Phreeqc[®]を用いて検討した。相平衡計算のフローを図-2に示す。入力データの固相は、セメントの化学分析結果とした。計算では、本研究で用いたモルタル中のセメントペーストを再現するため、セメントと水の比率をモルタルのW/Cと同様の比率となるように質量を設定し、reaction キーワードを用いて各溶液の反応を計算した。本研究の計算条件は、実際に水和反応で消費されている水量とは異なり、水和は100%と仮定した条件である。連続浸せき試験は、飽水処理後Clが内部に浸透し、表面から徐々にCl濃度が高くなる。そこで、熱力学的相平衡計算をする際には、浸せき溶液中の各イオン濃度を増加させる計算をした。本来、イオン種類により自己拡散係数が異なるため各イオン濃度を同じ比率で増加させることが、イオンの拡散を模擬していることにはならないが、化学反応の傾向を確認するために、簡易的に各イオン濃度を増加させる計算をした。計算結果を図-3に示す。相平衡計算の結果を活用して、自由Clの拡散とF塩による消費を考慮した全Cl濃度分布を計算した。なお、自由Clの拡散係数は、NaClの全Cl濃度の測定結果と図-3の結果から逆算し0.053(cm²/year)とした。その結果、各溶液のF塩生成量の違いでは、全Cl濃度分布に及ぼす影響は小さいことを確認した。つまり、F塩以外の固定Clである吸着Cl濃度がNaCl溶液の場合に他の溶液と比較して多いことや、Weerdt²⁾らにより報告されているSO₄²⁻によるEttringiteおよびMg²⁺によるBruciteがClの移動を抑制していることが原因であると考えられる。

4.2 浸せき期間476日以降でNaCl+MgSO₄溶液の全Clが最大の原因について

浸せき期間91日までは、浸透面からの距離が0~7mm

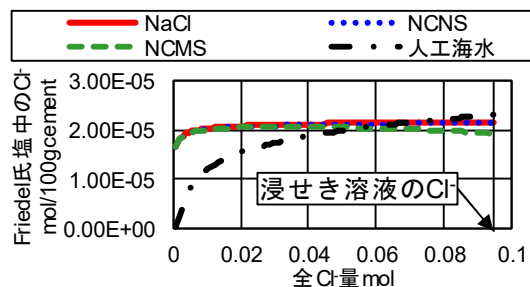


図-3 相平衡計算結果

で、NaCl溶液の全Cl濃度が最も高いが、476日以降では476日の28~35mmを除きNaCl+MgSO₄溶液の全Cl濃度が最も高くなっている。図-3に示す相平衡計算の結果から考えると、NaCl+MgSO₄溶液の全Clが最大となるには、F塩の生成以外の要因が影響していると考えられる。ここで表-2に、浸せき表面の状況を示す。NaCl+MgSO₄には浸せき期間1100日以降、表面の隅角部に濃い紫色の軟弱物質が生成し剥離していた。既往の研究⁹⁾によると、Mg²⁺とケイ酸カルシウム水和物(以下、CSH)との反応でケイ酸マグネシウム水和物(以下、MSH)が生成し、その物質は脆弱であると報告されていることから、剥離部分の物質は、MSHである可能性が考えられる。浸せき期間476日の測定最深部である35mmでは、NaCl+MgSO₄の方がNaClよりも全Cl濃度が低い、脆弱な物質であるMSHが生成したことによって表面が劣化し、全体としてClの浸透量が多くなり、1100日以降では、浸透面からの距離に関わらずNaCl+MgSO₄溶液の全Cl濃度が他の溶液と比較して最も高くなったと考えられる。ここで、Mg²⁺が含まれる人工海水では同様の現象が生じていない。この原因は、人工海水の浸せき表面に凹凸の白い結晶が析出していた。白い結晶を削りXRDで定性分析するとAragoniteのピークを検出した。これは、硬化体内部のCa(OH)₂が溶脱し溶液中のCO₃²⁻と反応し生成したと考えられる。NaCl+MgSO₄の浸せき表面にはこの結晶が無いことから、Aragoniteが人工海水の場合のClの浸透を抑制している可能性が考えられるが、今後、表面の結晶分析から原因を特定する必要がある。また、浸せき溶液濃度の設定方法として、NaCl+MgSO₄はClとSO₄²⁻の比率を人工海水と同様としたため、Mg²⁺濃度が人工海水中のMg²⁺濃度よりも高く設定されている。これにより、NaCl+MgSO₄の場合には、MSHを生成する反応が人工海水よりも速く進み、劣化が促進したことも原因として考えられる。

4.3 浸せき期間476日と1100日、1100日と1453日と比較した際の全Cl濃度の減少について

浸透面からの距離0~7mmに着目すると、1100日が476日よりも全ての溶液で全Cl濃度が減少している。ま

表-2 浸せき表面の状況

	NaCl	NaCl+Na ₂ SO ₄	NaCl+MgSO ₄	人工海水
浸せき期間 1100 日				
浸せき期間 1453 日				

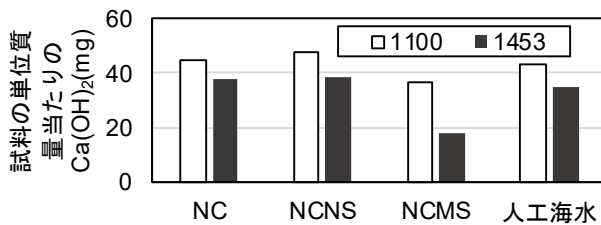


図-5 表層の Ca(OH)₂ (浸せき期間 1100, 1453 日)

た 1453 日は浸透面からの距離 0~7mm で NaCl と NaCl+MgSO₄ は、全 Cl 濃度が減少している。丸屋ら⁴⁾は、中性化に伴い Cl が濃縮することを報告しており、これは、F 塩が解離することが原因であるとしている。連続浸せき試験の場合、中性化の原因として、気中の CO₂ が溶液に溶け CO₃²⁻ となり硬化体内部の Ca(OH)₂ と反応し CaCO₃ を生成することが挙げられる。しかし、XRD では、CaCO₃ のピークは確認されなかった。そのため、浸せき期間の経過に伴い Ca(OH)₂ が溶脱し pH が低下することで F 塩が解離し、結果として全 Cl 濃度が経時的に減少したと考えられる。図-5 に、TG-DTA で浸せき期間 1100 日、1453 日の浸透面からの距離 0~7mm の Ca(OH)₂ を定量した結果を示す。図-5 より、全ての溶液で 1453 日の Ca(OH)₂ 量は減少しており、Ca(OH)₂ の溶脱が原因で細孔溶液の pH が低下し F 塩が解離したことが考えられる。そこで、細孔溶液の pH の傾向を捉えるため、図-6 に溶出試験から簡易的に pH を測定した結果を示す。

ここで、細孔溶液の pH に対する溶出 pH の妥当性を、熱力学的相平衡計算と比較し確認した。図-2 と同様の熱力学的相平衡計算であり、出力データの液相 pH を図-7 に示す。pH の大小関係は、NaCl+MgSO₄ < NaCl+Na₂SO₄ < NaCl < 人工海水であり、図-6 の実験結果と傾向が一致した。図-7 の熱力学的相平衡計算では、Cl 濃度を増加させた計算であるが、実験では、表面は浸せき溶液に接しているため反応する溶液体積も大きい。

つまり、浸せきした硬化体の表層の細孔溶液は、Cl 濃度増加に加えて溶液体積も多いため、図-7 の熱力学的相平衡計算結果は図-6 の実験値と比較して、pH の計算値が高くなったと推定される。これにより、溶出試験の pH は概ね細孔溶液の pH を示していると考えられるが、定量値の妥当性の確認は必ずしも十分ではないことから、浸せき試験の硬化体中の固相の特性を反映した結果であるとして考察を進める。

図-6 より溶液種類によって溶出 pH の低下が異なっている。0~7mm の箇所では、NaCl+MgSO₄ の溶出 pH が最も低下しており、NaCl+Na₂SO₄ が次に低下し、NaCl と人工海水は同程度の低下である。内部から浸透面に向けて溶出 pH が低下している主な原因は、硬化体から Ca(OH)₂ が溶脱したことが考えられるが、詳細な考察を次にする。

NaCl+MgSO₄ の浸透面から 0~7mm の箇所の溶出 pH は 12.296 と飽和 Ca(OH)₂ の pH よりも低い。これは、硬化体からの Ca(OH)₂ の溶脱に加えて、浸せき溶液中の Mg²⁺ と Ca(OH)₂ の反応によって Mg(OH)₂ が生成する反応に伴い硬化体中の Ca(OH)₂ が減少するため、溶出試験で溶出する Ca(OH)₂ が飽和 Ca(OH)₂ よりも少なくなったことによると考えられる。この反応について確認するため、熱力学的相平衡計算を用いた。図-2 の出力データの固相に Mg(OH)₂ を加え、これを溶出試験の粉体と仮定し、試験した固液比を計算条件として溶出した物質を確認した。計算結果より、Mg(OH)₂ は溶出せずに Ca(OH)₂ が溶出することを確認した(表-3 参照)。つまり、NaCl+MgSO₄ の浸透面から 0~7mm の箇所溶出 pH が他の溶液と比較して最も低い原因は、硬化体中に Mg(OH)₂ が生成したことが原因であると考えられる。

NaCl と人工海水に比べて NaCl+Na₂SO₄ の溶出 pH が低下した原因は、SO₄²⁻ に関わる次の反応によると考えられる。浸せき溶液中の SO₄²⁻ と、硬化体から浸せき溶液中に

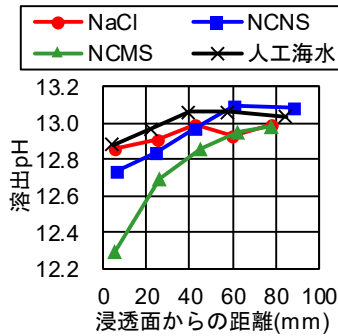


図-6 溶出試験の pH (浸せき期間 1453 日)

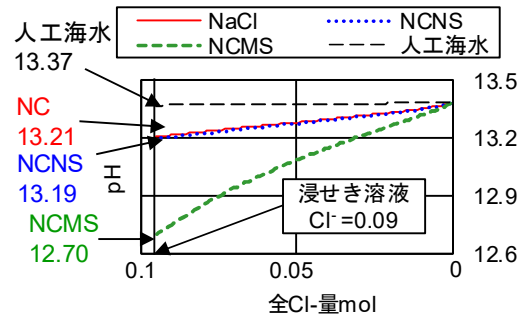


図-7 相平衡計算による pH の傾向

表-3 NaCl+MgSO₄ 溶液の溶出試験の反応を熱力学的相平衡計算により検討

	Ettringite	Ca(OH) ₂	CSH	Na ₂ O	K ₂ O	Friedel 氏塩	+Brucite
図-2NCMS 計算結果(mmol)	1.31	10.0	195	2.34	2.23	33.7	10
溶出試験の計算結果(mmol)	1.30	8.69	195	0	0	33.4	10

溶脱した Ca(OH)₂ が反応し CaSO₄·2H₂O が生成される。なお、今回のモルタル供試体の表面の目視観察では確認できなかったが、筆者が別途検討したコンクリート供試体の連続浸せき試験結果では、コンクリート表面に白色の結晶が析出しており、XRD により分析した結果 Gypsum, portlandite のピークが検出されたことから、モルタル供試体でも、この反応が生じている可能性があると考えた。この反応によって、SO₄²⁻が浸せき溶液中から減少するため浸せき溶液中の Anion が減少し、電気的中性を保つために硬化体内部から Ca(OH)₂ が浸せき溶液中に溶脱する。結果として、硬化体中の Ca(OH)₂ が減少したため、溶出 pH が低下したと考えられる。

NaCl+Na₂SO₄, NaCl+MgSO₄ は浸透面から 7mm 以深では、溶出 pH の低下が同様の傾向を示している。これは 2つの溶液で共通している SO₄²⁻の影響であることも考えられるが、Jakobsen ら¹¹⁾によると海岸に長期暴露したセメント硬化体内部の SO₄²⁻は、浸透面からの距離 1mm 程度であると報告されている。これにより、SO₄²⁻が内部まで浸透していないと考えられ、この原因について今後の課題とする。

Mg²⁺や SO₄²⁻を含む人工海水は、NaCl と同程度の溶出 pH の低下である。Na₂SO₄, MgSO₄ が添加される場合は、浸透面から 0~7mm まで大きく溶出 pH が低下するが、海水のように多種イオンが存在すると NaCl と同様の傾向を示し、多種イオンの存在が表面の溶出 pH 低下に与える影響についても、今後詳細に検討する必要がある。

以上から、図-6 に示した溶出 pH の低下要因については、今後の検討課題も残されているが、硬化体からの Ca(OH)₂ の溶脱が主な要因として考えられた。このことから、浸せき期間 476 日以降の全 Cl⁻濃度の減少は、硬化体からの Ca(OH)₂ の溶脱に伴い細孔溶液の pH が低下

し、F 塩が減少したことが原因であると考えられる。

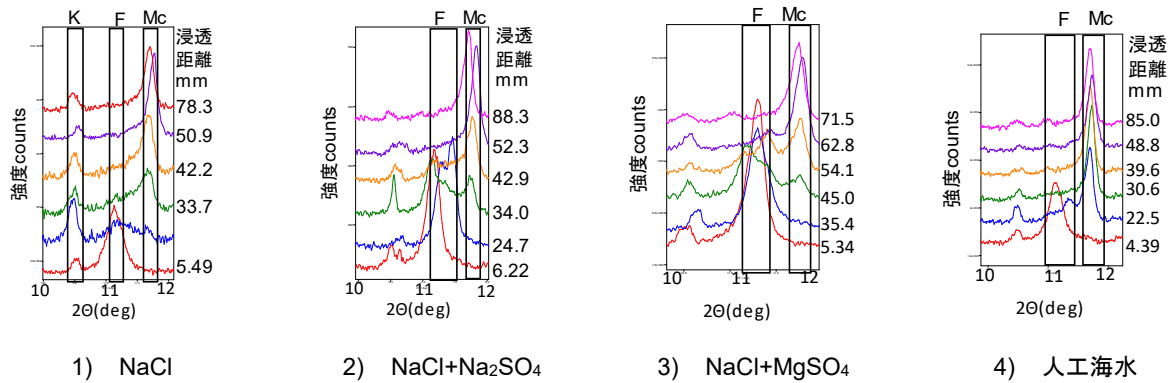
4.4 溶液種類が浸透フロントに及ぼす影響

図-1 より、浸せき期間 1453 日の浸透フロントは、NaCl+MgSO₄ が最も深く (約 60mm)、NaCl+Na₂SO₄ と NaCl は概ね同程度 (約 40~50mm) であり、人工海水が最も浅い (約 30mm)。F 塩の存在を確認するため、深さ方向に XRD で結晶分析した結果を図-8 に示す。NaCl では、F 塩は浸透面からの距離 5.49mm で、K 塩が浸透面からの距離 78.3mm まで確認された。NaCl+Na₂SO₄ では 42.9mm、NaCl+MgSO₄ では 62.8mm、人工海水では 22.5mm まで F 塩の明確なピークを確認した。図-8 より、溶液種類により F 塩や K 塩が生成する最深部の位置が異なるため、Cl⁻が浸透すれば必ず F 塩や K 塩が生成すると仮定すると、XRD の測定結果からも Cl⁻浸透距離が異なることが考えられる。表-2 より、溶液種類により表面の劣化が異なるが、既往の研究^{9,11)}より Mg²⁺および SO₄²⁻は表層のみに影響を及ぼすことが考えられる。そのため、硬化体内部は NaCl 溶液と他溶液でも組織に変化が無いと考えられるが、図-1 の 1453 日の結果より、Cl⁻の浸透フロントが異なっている。以上より、溶液種類によって硬化体表面の空隙構造が変化し、結果として Cl⁻の浸透フロントに影響していると考えられるが、溶液種類による空隙構造の変化については、今後の課題である。

5. まとめ

海水中の多種イオンの影響が Cl⁻浸透性状に及ぼす影響を把握するために、共存イオンが異なる 4 種類の溶液で浸せき試験した。得られた成果は次の通りである。

- (1) 浸せき期間 91 日までは 4 種類の溶液中で NaCl 溶液の全 Cl⁻濃度が最大となり、476 日以降では、NaCl+MgSO₄ 溶液が大きくなった。91 日までは Friedel



1) NaCl 2) NaCl+Na₂SO₄ 3) NaCl+MgSO₄ 4) 人工海水
 K:Kuzel 氏塩, F:Friedel 氏塩, Mc:モノカーボネート
 図-8 XRD による結晶分析結果

氏塩生成量が支配的であると考えたが、相平衡計算により各溶液の固定化割合を算出し検討したところ、Friedel 氏塩生成量の違いが全 Cl 濃度分布に及ぼす影響は小さいことを確認した。476 日以降は、Mg²⁺による表面の劣化が原因で浸透面から 7mm まで NaCl+MgSO₄ 溶液で Cl 浸透量が多くなり、全 Cl 濃度が大きくなったと考えられる。

- (2) 浸せき期間 476 日と 1100 日、1100 日と 1453 日の 0～7mm では、浸せき期間とともに全 Cl 濃度が減少した。これは硬化体からの Ca(OH)₂ が溶脱し細孔溶液の pH が低下し、Friedel 氏塩が減少したこと原因であると考えられる。
- (3) 浸せき期間 1453 日で、浸せき溶液の共存イオンの違いが、Cl⁻の浸透フロントに影響を及ぼす可能性が示唆された。

謝辞

本研究の一部は、SIP インフラ維持管理・更新・マネジメント技術の「港湾構造物のライフサイクルマネジメントの高度化のための点検診断および性能評価に関する技術開発」、JSPS 科研費 17J08356 の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) S. Naomachi, Y.Kato: Influence of sulfate ion on chloride penetration of cement composites, USMCA2016(New Technology for Urban Safety of Mega Cities in ASIA 2016), 2016.11
- 2) K. De Weerd, H. Justnes and Mette R. Geiker: Changes in the phases assemblage of concrete exposed to sea water,

- Cement & Concrete Composites, Vol.47, pp.53-63, 2014
- 3) K. De Weerd, H. Justnes: The effect of sea water on the phases assemblage of hydrated cement paste, Cement & Concrete Composites, Vol.55, pp.215-222, 2015
- 4) 丸屋剛：コンクリート中の塩化物イオンの移動に関する解析手法の構築，学位論文，東京大学，1995
- 5) Alonso M C et al: Development of an accurate pH measurement methodology for the pore fluids of low pH cementitious materials, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co, 2012
- 6) M. Balonis, B. Lothenbach, G. Le Saout, Fredrik P. Glasser: Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems, Cement and Concrete Research, Vol.40, pp.1009-1022, 2010
- 7) Yoshifumi Hosokawa, Kazuo Yamada, Bjorn Johannesson, Lars-Olof Nilsson: Development of a multi-species mass transport model for concrete with account to thermodynamic phases equilibriums, Materials and Structures, Vol.44, pp.1577-1592, 2011
- 8) USGS 参照：<https://www.wr.usgs.gov/projects/GWCcoupled/phreeqc/>
- 9) 山路徹，審良善和，濱田秀則，山田一夫：海洋環境におけるコンクリートの劣化性状および劣化指標に関する検討，土木学会論文集 E, Vol.66, No.1, pp.21-37, 2010
- 10) Ulla Hjorth Jakobsen, Kllartje De Weerd, Mette R. Geiker: Elemental zonation in marine concrete, Cement and Concrete Research 85, pp.12-27, 2016