

論文 リン酸マグネシウムセメントの耐海水性コンクリート材への適用

佐々木孝彦*¹・立松 英信*²・関根 彰*³・高橋 正義*⁴

要旨: 耐海水性のコンクリートを開発するため、リン酸マグネシウムセメントに着目し硬化の諸性状および海塩環境下に暴露して海水との反応性を調べた。このセメントの硬化反応はリン酸マグネシウムアンモニウム水和物を生成する発熱反応であり、硬化体はこれらの水和物と未反応のマグネシアからなる。暴露試験から、海水は硬化体中に浸透するが海水成分との反応は全く認められない。また、溶解性も少なく、寸法安定性にも優れることから、耐海水性コンクリートとしての活用の可能性が示された。

キーワード: リン酸マグネシウムセメント, 耐海水性, 海塩環境, 暴露試験

1. はじめに

カルシウム系セメントを使用する通常のコンクリートは、海水と接触すると反応することがあり、耐久性を損なうことが懸念される。現在、海水との主な反応としては、以下の2つが知られている[1]。①は、セメント鉱物であるカルシウムアルミニウム系化合物が塩化物イオンや硫酸イオンと反応して二次的にフリーデル氏塩や膨張性のエトリンガイトを生成する反応であり、②は、セメント水和物のカルシウム分が溶解してマグネシウムイオンと反応し、膨張性の水酸化マグネシウムを生成する反応である。これらのことから、カルシウムを含まない化合物で硬化体を構成すれば、海水成分との反応による劣化は生じにくいことが示唆される。

そこで、道路や滑走路等の緊急補修用急結材として一部使用されているリン酸マグネシウムセメントに着目した。既往の研究[2]によれば、このセメントは使用水量が少ないため、練り混ぜ後数分は空練り状態となるような問題点がある。本報では、このセメントを耐海水性の急結材や断面修復材として利用するため、数種の配合について練り混ぜおよび硬化過程の諸性状と海塩環境（青函トンネル竜飛斜坑内）下にモルタル供試体を暴露して海水成分の浸透の程度や反応性を調べた結果について概説する。

2. 実験概要

2. 1 使用材料と配合

原材料としては、仮焼マグネシア(MgO) およびリン酸二水素型のアンモニウム塩とナトリウム塩($NH_4H_2PO_4$ 、 NaH_2PO_4)を用いた。これらに減水剤を加えモルタル状を呈する配合を表-1のように定めた。水酸化マグネシウム($Mg(OH)_2$)あるいはホウ酸ナトリウム($Na_2B_4O_7$)は可使時間調整材として添加した。以下、調整材を使用しない標準配合をN、 $Mg(OH)_2$ を添加した配合をS、 $Na_2B_4O_7$ を添加した配合をLと区分する。

* 1 財鉄道総合技術研究所材料技術開発推進部主任技師、(正会員)

* 2 財鉄道総合技術研究所基礎研究部長、工博(正会員)

* 3 日本化学工業㈱研究開発本部建材グループ参事

* 4 日本鉄道建設公団札幌工事事務所吉岡管理センター管理係長

表－1 配合

	MgO	NH ₄ H ₂ PO ₄	NaH ₂ PO ₄	骨材	水量*	可使時間調整材
S 配合	150g	80g	70g	700g	20%	Mg(OH) ₂ : 23g
N 配合	150g	80g	70g	700g	15%	
L 配合	150g	80g	70g	700g	20%	Na ₂ B ₄ O ₇ : 15g

*骨材を含めた全量に対する水量

2. 2 硬化過程の性状に関する試験

表－1 に示す配合のモルタルを作製して、練り混ぜと硬化の初期性状および硬化後の圧縮強度、付着強度、透水係数等を通常のモルタルに適用されている種々の試験方法に準じて調べた。また、海水に対する溶解性を調べるため、ペースト粉末を人工海水処理し、重量変化と処理水の分析を行った。試料は骨材を含まない配合で作製したペーストで、3日間水中養生した後、粉碎・分級して得た1.0～1.4 mm径の粉末である。試料と人工海水（表－2）を1：10で混合し温度40℃で48時間処理した。処理後、濾過して液相と固相のそれぞれを分析に供した。

2. 3 暴露試験

暴露試験用供試体は表－1のN配合で作製したもの（以下この供試体をMPCと略記する）で、形状は5φ×10cmの円筒状である。脱型後、28日間水中に浸漬した後暴露した。暴露条件は表－3に示す3条件とし、期間は3年間である。なお、浸漬する海水は青函トンネル内の湧水で、海水に近い組成のものである。表面付着物の有無、塩化物イオンの浸透の程度、浸透領域の硬化体構成成分を調べた。また、比較検討用としてカルシウム系混合セメント（高炉スラグ微粉末添加）ベースの急結性プレミックスモルタル供試体（以下、BSCと略記する）も併せて試験に供した。

3. 硬化特性

3. 1 初期性状

まず、種々の配合の練り混ぜ性状および硬化の性状について述べる。表－4には、練り混ぜ時間、フロー値および可使時間（接水から攪拌棒による練り混ぜができなくなるまでの時間）を示す。モルタル状を呈するまでの時間はいずれも30秒程度で、通常のモルタルと同様の練り混ぜ性状を示した。これらのなかでフロー値の大きいL配合のモルタルは水量が少ないことにも起因して材料分離抵抗性も高く、流し込みも可能である。また、いずれのモルタルでも練り混ぜ水の温度が高くなるほど可使時間が短くなる傾向にあることが判った。

表－2 人工海水の組成

塩 類	g/l
塩化ナトリウム	24.54
塩化マグネシウム	11.10
硫酸ナトリウム	4.09
塩化カルシウム	1.16
塩化カリウム	0.69
炭酸水素ナトリウム	0.20
臭化カリウム	0.10
ホウ酸	0.03
塩化ストロンチウム	0.04
珪化ナトリウム	0.003

表－3 暴露条件

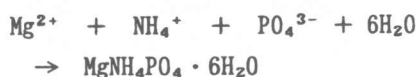
	環 境
大気暴露	海塩粒子が浮遊している大気環境
海水浸漬	供試体全体が海水に浸漬されている環境
半海水浸漬	供試体の半分が海水に浸漬されている環境

表-4 MPCのフレッシュモルタルの性状

	練り混ぜ時間 (sec)	フロー値 (mm)	可使時間		
			10℃*	20℃*	30℃*
S配合	30	192		50sec	
N配合	30	188	12min	5min30sec	3min30sec
L配合	30	310	28min	16min	10min

*：練り混ぜ水の温度

ここで、硬化反応[3] は以下のような式で示される発熱反応である。



練り混ぜ水の温度を30℃に上げてMgOの溶解度はほとんど変わらないが、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ と NaH_2PO_4 の溶解度は大きくなる。このため液相中の PO_4^{3-} 濃度が上がり、反応が促進されて可使時間が短くなると考えられる。また、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を添加したS配合のモルタルの可使時間は極めて短い。これは、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を予め添加するとMgOの水和による練り混ぜ水の消費を伴わずに Mg^{2+} が生じるため、反応の場が十分確保されることによると考えられる。一方、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を添加したL配合のモルタルの可使時間は逆に長い。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の溶解は吸熱反応であるため、液相の温度上昇は緩やかになり PO_4^{3-} 濃度が上がらず、反応が遅延されると考えられる。

次に、N配合のモルタルの温度変化と貫入抵抗の変化を求めた。その結果は図-1のとおりで流動性を有する間の温度上昇は緩やかであるが、その後急激な発熱による温度上昇と呼応して貫入抵抗が急増する硬化挙動を示す。また、約7kgf/cm²の圧縮強度を発現した時間（貫入抵抗が4000psiに達する時間）から材齢24時間までの長さ変化率は0.005%であり、以後の変化は全くなく寸法安定性は極めて良好である。

3.2 硬化体の諸性状

各配合のモルタルの1時間、1、3、7、28日の圧縮強度を図-2に示す。

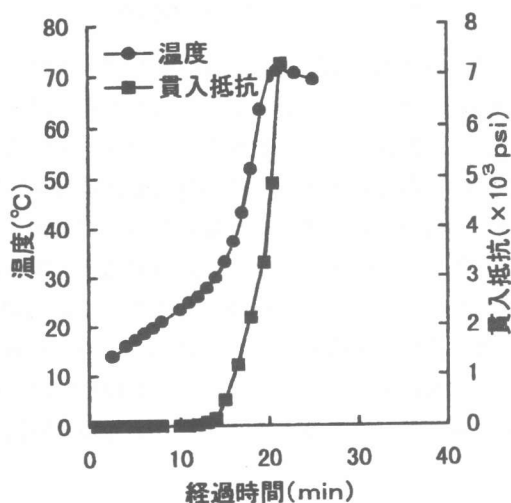


図-1 温度上昇と貫入抵抗の経時変化

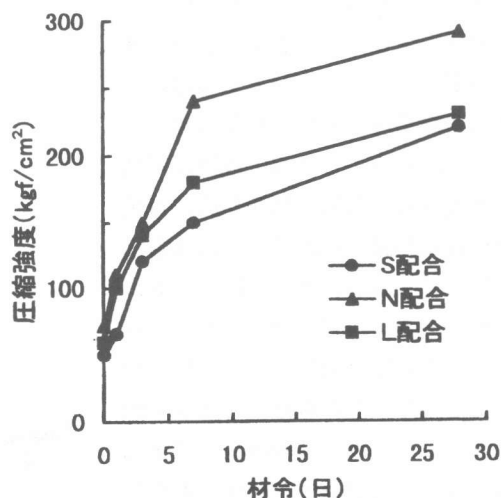


図-2 モルタルの圧縮強度の変化

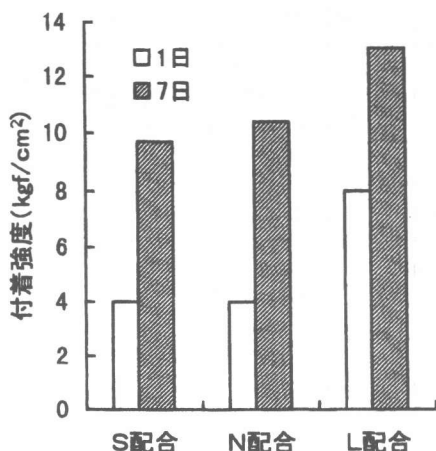


図-3 モルタルの付着強度

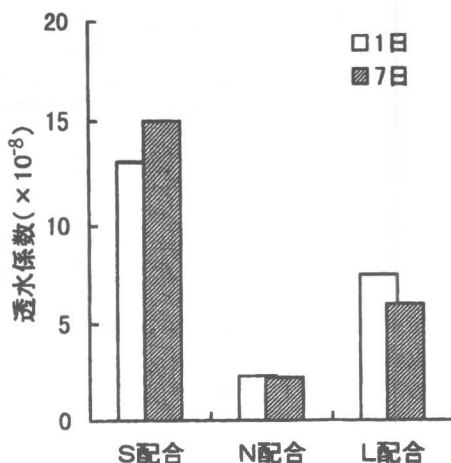


図-4 モルタルの透水係数

28日の圧縮強度は、N配合のモルタルではおよそ300kgf/cm²、SおよびL配合のモルタルではおよそ220～230 kgf/cm²であり通常のモルタルに比べ低い傾向にある。また、7日の付着強度は10～13kgf/cm²（図-3）、透水係数は 10^{-7} ～ 10^{-8} （図-4）であり、通常のモルタルと同程度である。次に、ペースト粉末を人工海水処理した後の重量変化および処理溶液の分析結果を表-5に示す。いずれも5%程度の重量減を示している。処理溶液中には、硬化体構成元素であるリン（P）はほとんど認められないが、ナトリウム（Na）は1%程度検出され、重量の減少はNaの溶出によるものと考えられる。

表-5 人工海水処理結果

	重量減少率 (%)	P (ppm)	Na (%)
S配合	4.6	1.7	1.04
N配合	5.3	1.8	1.02
L配合	4.7	2.3	1.21

4. 暴露試験

4.1 目視観察と生成物の分析

青函トンネル竜飛斜坑における暴露供試体について、MPCではいずれの暴露条件でも付着物等は認められない。一方、BSCでは海水浸漬と半海水浸漬の海水接触部分に白色の付着物が認められる。この付着物の粉末X線回折パターンは図-5に示すとおりで、アラゴナイトとカルサイトおよび水酸化マグネシウムが検出された。これらは、セメント硬化体のカルシウム分が溶出して変化したり、海水成分との反応より生じたものと考えられる。

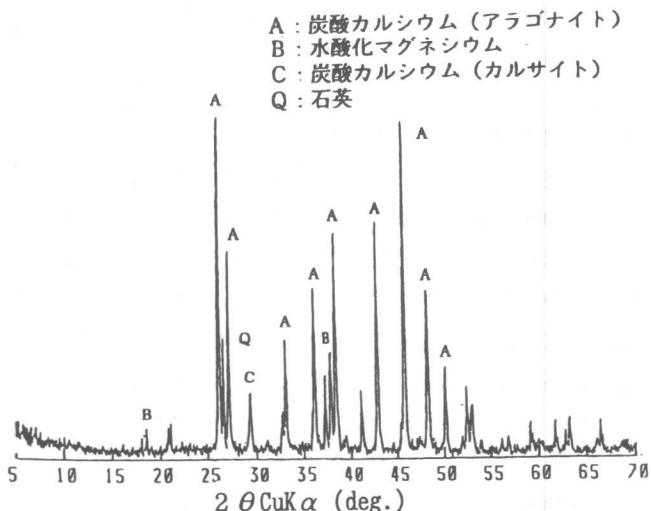


図-5 表面付着物の粉末X線回折パターン

4. 2 塩化物イオン濃度分布

海水成分の浸透しやすさを検討するために、塩化物イオンの深さ方向の濃度分布を調べた。試料は、大気暴露供試体と海水浸漬供試体については円周側面の中央部、半海水浸漬供試体については大気接触部分（以下、上部という）と海水接触部分（以下、下部という）それぞれの円周側面の中央部から切断した。塩化物イオン濃度の測定は、円周側面から内部中心に向かって、全塩分に相当する塩化物イオンをエネルギー分散型X線分析装置を用いて行った。大気暴露供試体では塩化物イオンの浸透はみられない。最初に、海水浸漬供試体の分析結果を図-6に示す。MPC、BSCとも表面側ほど塩化物イオン濃度は高く、内部ほど低くなる分布を示す。MPCの表面近傍の塩化物イオン濃度は約3%、浸透深さは約7mmである。一方、BSCの表面近傍は3.5%、浸透深さは約10mmであり、MPCの塩化物イオンの浸透は少ない。また、BSCの塩化物イオン浸透領域にはフリーデル氏塩が生成しているが、MPCではこのような生成物は検出されない。この事実から、MPC、BSCとも当初は拡散によって塩化物イオンが浸透する。その後BSCでは浸透した塩化物イオンはフリーデル氏塩として吸着固定されるために、供試体表面から内部への濃度勾配はMPCに比べれば大きくなり、結果としてBSCの方が多くの塩化物イオンが浸透したものと考えられる。

次に、半海水浸漬供試体の分析結果を図-7に示す。下部では、MPCの表面近傍の塩化物イオン濃度は3.5%、浸透深さは約20mmである。

一方、BSCの場合は海水浸漬供試体と全く同様である。

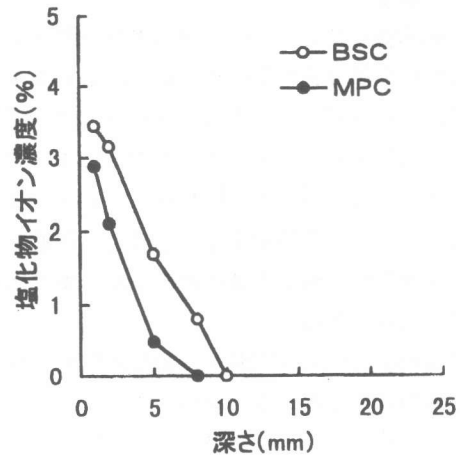
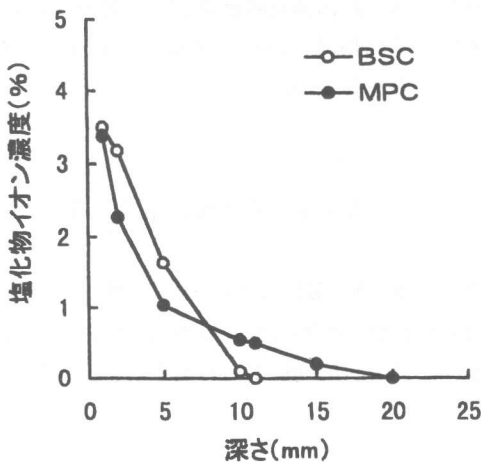
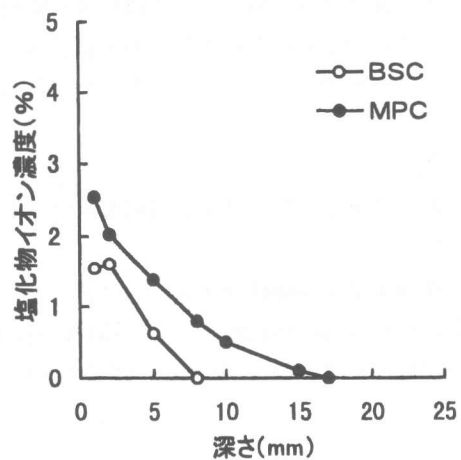


図-6 海水浸漬供試体の塩化物イオンの濃度分布



(a) 海水接触部分



(b) 大気接触部分

図-7 半海水浸漬供試体の塩化物イオンの濃度分布

ここで、半海水浸漬のMPCの方が海水浸漬に比べより内部まで浸透している理由について考察する。半海水浸漬は上部を大気に曝しているので、海水浸漬に比べればイオンは移動しやすい条件である。塩化物イオンの移動度が大きくなるため、浸透量が多くなると考えられる。

半海水浸漬供試体の上部では、MPCの表面近傍の塩化物イオン濃度は2.5 %、浸透深さは約17mmである。一方、BSCでは表面近傍で1.5 %、浸透深さは約7mmである。半海水浸漬供試体の上部で検出される塩化物イオンは、下部から上部へ移動したもので、その程度はBSCに比べればMPCの方が大きい。この理由としても上述の塩化物イオンの固定の有無に帰着される。すなわち、MPCでは、下部から上部への塩化物イオンの移動を妨げる要素は見当たらないことから、下部から上部への塩化物イオンの移動量に違いが現れたと推察される。

5. まとめ

耐海水性のコンクリートとしてリン酸マグネシウムセメントに着目し、配合を変えた3種について硬化の諸性状を調べた。この結果とモルタル供試体を作製して海塩環境（青函トンネル竜飛斜坑内）に暴露し、海水との反応性について調べた結果から、以下のことが明らかになった。

- (1)リン酸マグネシウムセメントの硬化反応は、リン酸マグネシウムアンモニウム水和物を生成する発熱反応で温度依存性がある。また、この反応は水酸化マグネシウム添加で促進され、ホウ酸ナトリウムを添加することで逆に遅延する。
- (2)モルタルの圧縮強度は通常のもルタルに比べ低いが、付着強度や透水係数はほぼ同程度であり、寸法安定性も高い。
- (3)海塩環境での暴露試験から通常のもルタルでみられるような海水成分との反応による二次的な生成物は全く認められない。

以上の結果から、リン酸マグネシウムセメントは、耐海水性コンクリートとして活用できる可能性が示された。

6. 謝辞

本報告をまとめるにあたり、（財）鉄道総合技術研究所材料技術開発推進部高田主任技師には有益な助言をいただいた。また、同工藤技師には、海塩環境に暴露したモルタル供試体の塩化物イオン濃度の測定に協力していただいた。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- [1] 新崎義幸：コンクリートの耐海水性、セメント・コンクリート、No.562、pp.46-48、1993、12
- [2] 福林幸雄：速硬性セメント、セメント・コンクリート、No.535、pp.65-70、1991、9
- [3] B.E.I. Abdelrazig, et al: The Chemical Composition of Mortars Made from Magnesia-Phosphate Cement, Cement and Concrete Research, Vol.18, No.3, pp.415-425, 1988