

論文 温度条件が硫酸ナトリウムによるモルタルの塩類風化に及ぼす影響

吉田 夏樹^{*1}・松浪 良夫^{*2}・永山 勝^{*3}・坂井 悦郎^{*4}

要旨：コンクリートの硫酸塩劣化メカニズムの一つに、塩類風化と呼ばれる現象がある。硫酸塩土壌に建築された住宅基礎コンクリートの地上部で見られ、土壌中から毛管現象により浸透した硫酸ナトリウム溶液が、水分蒸発に伴い細孔中で結晶化する際の物理的な圧力が表層のスケーリングを導く。本研究では、モルタル供試体を用い、温度条件が塩類風化に及ぼす影響を検討した。温度条件によるスケーリングの大きさは、 $5^{\circ}\text{C} \ll 40^{\circ}\text{C} < 20^{\circ}\text{C}$ の順に大きく、水分蒸発に伴う硫酸ナトリウム溶液の浸透高さ、浸透量、浸透深さおよび結晶化する硫酸ナトリウムの種類のバランスが、劣化度に影響を及ぼしていることが明らかとなった。

キーワード：硫酸塩劣化、塩類風化、温度条件、毛管現象、水分蒸発、ミラビライト、テナルダイト

1. はじめに

天然の岩石や石造物などの多孔体の劣化現象として、「塩類風化」と呼ばれる現象が知られている¹⁾。多孔体中の水分が蒸発すると、溶解している塩が過飽和となって析出し、多孔体表面のスケーリングを導く現象である。スケーリングの直接的な要因は、生成した塩の結晶が、細孔内の壁を押し広げる物理的な圧力と考えられる。塩類風化を生じさせる塩として、 NaCl 、 Na_2SO_4 および CaSO_4 などの幾つかの塩が報告されている。

塩類風化は、コンクリートにおいても生じ、筆者らは、硫酸塩土壌に建築された住宅基礎コンクリートにおける事例を幾つか報告している^{2),3)}。土壌中から、住宅基礎コンクリートの地上部に毛管浸透した硫酸ナトリウム溶液が要因となり、テナルダイト (Na_2SO_4) またはミラビライト ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) の結晶が析出して表層のスケーリングを導く。塩の種類がテナルダイトおよびミラビライトによる塩類風化の報告が多く、コンクリートの硫酸塩劣化メカニズムの一つとして認識されている。

塩類風化は、コンクリート表面が乾燥し、細孔溶液が蒸発して生じるため、コンクリート表面が外気環境に曝される部位で生じる。これより、外気環境の影響を考慮することが重要であり、筆者らは、乾湿繰返しおよびセメントマトリクスの炭酸化が、塩類風化に影響を及ぼすことを実験的に確認している^{2),3),4)}。

本研究では、温度条件が硫酸ナトリウムによる塩類風化に及ぼす影響を確認することおよび温度条件に着目した促進劣化試験方法を検討することを目的として、コンクリート構造物が経験し得る低温から高温の条件下 (5°C 、 20°C および 40°C) において、モルタル供試体を用いた室内実験を実施した結果を報告する。

2. 実験の概要

2.1 使用材料および配合

材料は、普通ポルトランドセメント (密度 $3.15\text{g}/\text{cm}^3$ 、比表面積 $3380\text{cm}^2/\text{g}$)、高炉スラグ (密度 $2.91\text{g}/\text{cm}^3$ 、比表面積 $6020\text{cm}^2/\text{g}$)、フライアッシュ (密度 $2.25\text{g}/\text{cm}^3$ 、比表面積 $3200\text{cm}^2/\text{g}$) および陸砂 (密度 $2.58\text{g}/\text{cm}^3$ 、吸水率 2.00%) を用いた。普通ポルトランドセメント、高炉スラグおよびフライアッシュの化学組成を表-1 に、モルタルの配合および 28 日強度を表-2 に示す。供試体の大きさは $75 \times 75 \times 400\text{mm}$ とした。以降、各供試体は、表-2 に示す名称と呼ぶ。

2.2 供試体の養生方法

作製したモルタル供試体は、材齢 1 日で脱型し、材齢 28 日まで水中養生を行った後、供試体の打込み面、底面 (寸法 $75 \times 400\text{mm}$) および端面をエポキシ樹脂でシールし、更に材齢 56 日まで温度 20°C 、相対湿度 60% の環境下で気中養生を行ったものを試験に供した。なお、本実験は、既往の研究⁴⁾と平行して実施したものであり、養生条件を一致させている。

2.3 浸漬試験方法

養生後の各供試体について、設定温度が 5°C 、 20°C 、 40°C の恒温槽において、 5% 硫酸ナトリウム溶液への浸漬試験を 6 ヶ月間実施した。なお、各恒温槽は、湿度のコントロール機能がなく、相対湿度は広範囲の値を示す (設定温度 5°C : 約 $10 \sim 80\%$ 、設定温度 20°C : 約 $30 \sim 50\%$ 、設定温度 40°C : 約 $5 \sim 70\%$)。

浸漬方法について、住宅基礎を想定し、供試体の長辺を高き方向として下部の約 4cm を溶液に浸漬させた。なお、供試体側面の 2 面はシールしたため、硫酸ナトリウム溶液は、他の開放面 (2 面) からのみ浸透する。浸漬

*1 (財) 日本建築総合試験所 材料部材料試験室研究員 工修 (正会員)

*2 (財) 日本建築総合試験所 業務課課長

*3 (財) 日本建築総合試験所 材料部部長 工博 (正会員)

*4 東京工業大学大学院 理工学研究科材料工学専攻教授 工博 (正会員)

条件は、8時間浸漬→40時間気中暴露（供試体を溶液から取出す）→8時間浸漬→40時間気中暴露→8時間浸漬→64時間気中暴露の7日間を1サイクルとする乾湿繰返しを与えた。気中暴露による乾燥過程を加えることで、硫酸ナトリウム溶液の浸透および硫酸ナトリウムの結晶化を促す効果を期待したものである。

また、6ヶ月間の浸漬試験の結果から、促進劣化試験方法を検討した。その方法の詳細は、4章に記述する。

2.4 分析項目および方法

6ヶ月間の浸漬試験後の供試体について、外観目視観察、水銀圧入法による細孔径分布の測定、レーザー変位計による供試体表面の凹凸測定、EPMA（電子線マイクロアナライザ）によるSO₃の浸透深さの測定を行った。

水銀圧入法による細孔径分布測定について、各供試体から1cm³程度の大きさの薄片を切り出し、アセトンに24時間以上浸漬させた後、真空ポンプ（最大真空度6.7×10⁻²Pa）により減圧乾燥させたものを試料とした。

レーザー変位計による供試体表面の凹凸測定は、スケーリングの深さを評価するために実施し、各供試体表面に析出している硫酸ナトリウムの結晶を刷毛で取り除いた後に、暴露面の中心を高さ方向に走査して測定した。

EPMAについて、供試体の溶液面から高さ約8cm部分の断面を対象として平板状の試料を切り出した後、断面

を鏡面状態になるまで研磨し、カーボン蒸着させたものを分析対象面とした。面分析条件は、加速電圧15kV、照射電流1.0×10⁻⁷A、ピクセルサイズ200μm、ビーム径150μm、測定時間40msec/pixelとした。

3.実験結果および考察

3.1 目視観察結果（現地調査結果との比較）

硫酸塩土壌に建築され、塩類風化を生じている住宅基



写真-1 住宅基礎コンクリートの劣化状況（一例）

表-1 普通ポルトランドセメント、高炉スラグおよびフライアッシュの化学組成（%）

	普通ポルトランドセメント	高炉スラグ	フライアッシュ
Ig.loss	1.74	0.0	1.79
SiO ₂	21.5	32.6	56.8
Fe ₂ O ₃	3.0	0.2	5.5
Al ₂ O ₃	5.1	14.2	27.0
CaO	64.3	43.4	3.8
MgO	1.0	5.5	1.5
SO ₃	1.8	3.1	0.7
Na ₂ O	0.2	0.3	0.9
K ₂ O	0.4	0.3	1.5

表-2 モルタルの配合および強度

供試体名	OPC-55	OPC-70	BFS	FA
W/P(%)	55	70	55	55
単位量 (kg/m ³)	W	335	364 ^{*1}	321
	C	610	520	409
	Ad	—	271 ^{*2}	175 ^{*3}
	S	1220	1220	1220
28日強度 (N/mm ²)	44.2	26.1	54.8	34.6

*1：増粘剤を水量に対し4%添加。

*2：高炉スラグ、*3：フライアッシュ

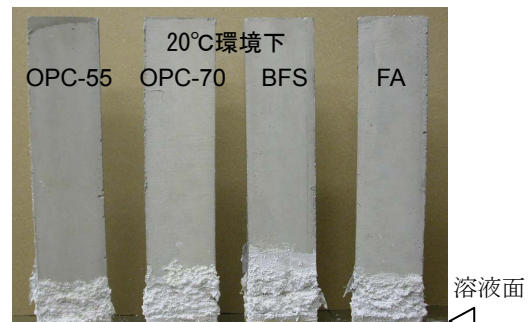


写真-2 浸漬試験後の各供試体の外観

礎コンクリートの一例を写真-1 に、6 ヶ月間の浸漬試験後の各供試体の外観を写真-2 に示す。

住宅基礎コンクリートの劣化の特徴は、地表面から高さ方向にスケーリングが生じ、スケーリング部の表面には、白色のテナルダイトまたはミラビライトが認められることである。スケーリングを生じている高さは、約30cm の範囲内に限定され、それより高い位置に結晶の析出や硫酸イオンの浸透は認められない³⁾。

室内実験の結果を照らし合わせると、モルタル供試体の表面において、溶液面から高さ方向に硫酸ナトリウムの結晶が析出し、住宅基礎コンクリートと同様の現象が再現されている。硫酸ナトリウム溶液が、供試体表層を毛管現象により上昇し、水分蒸発により硫酸ナトリウムの結晶が析出したものと推定される。

3.2 硫酸ナトリウムの析出高さについて

溶液面からの硫酸ナトリウムの最大析出高さを測定した結果を図-1 に示す。

各温度条件において、配合間で幾らかの高低差は認められるが、配合条件よりも温度条件による差が大きく、 $40^{\circ}\text{C} < 20^{\circ}\text{C} < 5^{\circ}\text{C}$ の順に析出高さが高くなる。

硫酸ナトリウムの析出高さは、硫酸ナトリウム溶液の毛管上昇高さに対応すると考えられる。毛管上昇は、乾

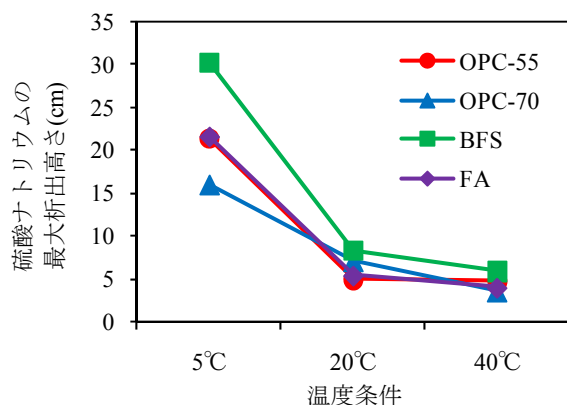


図-1 供試体表面の硫酸ナトリウムの最大析出高さ

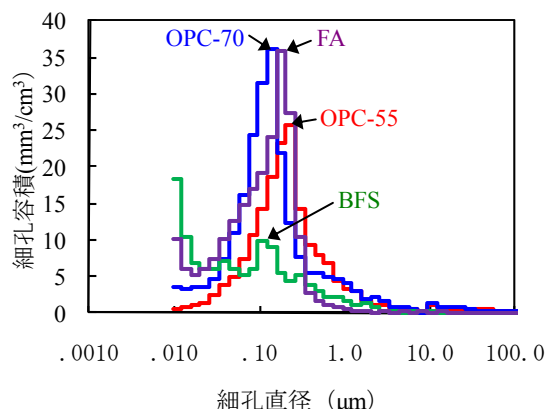


図-2 各供試体の細孔径分布

燥により空位となったモルタル中の連続した細孔中で生じるものと考えられ、溶液が細孔内の壁面を上昇する際に消費される表面自由エネルギーによる上方向の力と、重力による下方向の力（水柱の重さ×重力加速度）とが釣り合う高さまで上昇すると考えられる⁵⁾。モルタル内の細孔は、表面から徐々に乾燥するため、表面と内部の含水状態は勾配を持ち、その含水状態は、乾燥過程の温度等によって異なる⁶⁾。これらが、毛管上昇に影響を与えていると推察される。

温度条件の影響に関し、高温になるにつれ、硫酸ナトリウムの析出高さが低くなっている。溶液の表面自由エネルギー（表面張力）が温度の上昇に伴って小さくなること、モルタル表面からの水分の蒸発率が毛管浸透による水分供給を上回る可能性などが、その要因として推定された。

また、配合の影響に関し、各配合の細孔径分布を図-2 に示す。毛管現象の理論から、毛管の半径と毛管上昇高さは反比例する。しかし、配合間で細孔径分布や細孔量に差はあるものの、毛管上昇の高さ（硫酸ナトリウムの析出高さ（図-1））は類似している。これより、各配合間で、ほぼ同一径の細孔が最大上昇高さに寄与しているものと推定された。ただし、水分移動に関する詳細については、本研究の範囲内では明らかではなく、更なる検討を要する。

3.3 モルタル供試体の劣化状況

モルタル供試体の劣化状況について、スケーリング深さの測定結果を図-3 に、スケーリング部分の外観の一例を写真-3 に示す。

5°Cの供試体はいずれの配合もスケーリングをほぼ生じなかった。20°Cの供試体は、いずれも高さ10cm までの範囲内においてスケーリングを生じており、 $\text{OPC-55} \leq \text{FA} < \text{OPC-70} < \text{BFS}$ の順にスケーリングが大きくなっている。40°Cの供試体は、いずれも高さ5cm までの範囲内においてスケーリングを生じており、20°Cの供試体とほぼ同様に $\text{OPC-55} \leq \text{FA} < \text{OPC-70} \leq \text{BFS}$ の順にスケーリングが大きくなっている。なお、40°Cの供試体の測定結果の一部に、表面が凸な部分が認められるが、これは、析出した硫酸ナトリウムの結晶が固着し、刷毛により除去できなかった箇所である。塩類風化に及ぼす配合条件の影響に関し、筆者らは、水セメント比が低くなるに従って抵抗性が高くなること、混和材を添加した場合、表層部の炭酸化が一因となり、スケーリングが生じやすくなることを報告しており⁴⁾、20°Cおよび40°Cで見られた結果は、これらと一致する。なお、硫酸イオンの浸透範囲内で、未炭酸化領域ではエトリンガイトが生成するが、スケーリングの主要因は、塩類風化と考えられ⁴⁾、エトリンガイト生成とは混和材の効果も異なる。

次に、温度間で比較すると、スケーリングの大きさは、 $5^{\circ}\text{C} \ll 40^{\circ}\text{C} < 20^{\circ}\text{C}$ の順に大きい。これに関し、結晶化する硫酸ナトリウムの種類と、硫酸ナトリウム溶液の浸透深さの影響から考察する。

3.4 温度条件がモルタルのスケーリングに及ぼす影響

(1) 結晶化する硫酸ナトリウムの種類の影響

スケーリングの直接的な要因は、結晶化した塩による物理的な圧力である。テナルダイトまたはミラビライトが結晶成長する際に生じる結晶成長圧のほか、温度および湿度によって、硫酸ナトリウムは無水塩のテナルダイト (Na_2SO_4) と 10 水塩のミラビライト ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

の相互の相転移を生じることが知られており、テナルダイトが水和してミラビライトを生成する際には水和膨張圧が働き、塩類風化を助長することが実験的に示されている⁷⁾。硫酸ナトリウムの結晶は、 32.4°C 以下では、ミラビライトが安定であり、溶液からミラビライトが結晶化し、湿度が低下するとテナルダイトが安定となる¹⁾ (20°C 環境下では、RH71%が境界条件)。 32.4°C 以上ではテナルダイトが安定であり、溶液からテナルダイトが結晶化し、ミラビライトは生成しない¹⁾。 32.4°C の境界温度は、夏季に普遍的に経験する環境温度であり、塩類風化への影響を考慮しなくてはならない。

5°C 、 20°C および 40°C の環境下における硫酸ナトリウムの結晶化過程は、以下のように考えられる。

5°C および 20°C の環境下では、水分蒸発に伴い、溶液からミラビライトが結晶化し、その後、脱水してテナルダイトへ徐々に変化する。なお、本実験では、湿度変化のほか、乾湿繰返しを与えているため、浸漬時の水分供給により、テナルダイトの一部が溶解し、一部が水和してミラビライトとなるものと推定され、テナルダイトとミラビライトの相互の相転移が生じると推定される。

40°C の環境下では、溶液からテナルダイトのみが結晶化し、その後もミラビライトが生成することはない。

以上の結晶化過程と、前述のスケーリングの大きさ ($5^{\circ}\text{C} \ll 40^{\circ}\text{C} < 20^{\circ}\text{C}$) を照合すると、 20°C の環境下が最も大きくスケーリングを生じたことから、結晶成長圧に加え、水和膨張圧の影響が大きいものと推定された。ただし、 5°C では、テナルダイトとミラビライトが析出するにもかかわらず、スケーリングをほぼ生じていない。これに関して更に詳しく、硫酸ナトリウム溶液の浸透深さから考察する。

(2) 硫酸ナトリウム溶液の浸透深さの影響

写真-4 に、EPMA により測定した SO_3 の面分析結果を、図-4 に、モルタル表面から深さ方向への SO_3 の濃度プロファイルを示す。 SO_3 の分析結果は、硫酸ナトリウム溶液の浸透状況を示すものである。なお、図-4 は、写真-4 の面分析の結果から、溶液面より高さ 1cm の範囲を抽出して濃度プロファイルを作成したものである。

これより、全体的な傾向として、 SO_3 の浸透量および浸透深さは、 $5^{\circ}\text{C} < 20^{\circ}\text{C} < 40^{\circ}\text{C}$ の順に大きいことが分かる。なお、写真-4 において、 SO_3 が浸透している高さの範囲は、モルタル表面に認められた硫酸ナトリウムの析出高さにはほぼ対応している。

5°C の環境下は、内部方向への硫酸ナトリウムの浸透深さが小さい。これは、水分蒸発が少なく、内部への毛管浸透が抑制された事が主要因と考えられる。スケーリングが生じるには、細孔内で硫酸ナトリウムが結晶化する必要がある。水分蒸発が緩やかなため、蒸発した水分

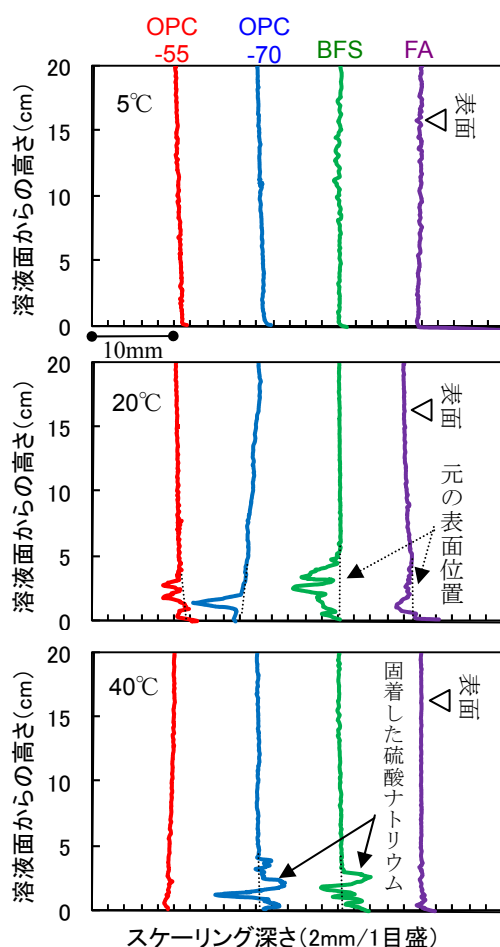


図-3 各供試体のスケーリング状況 (上から 5°C 、 20°C 、 40°C 環境下の供試体)



写真-3 スケーリング部分の外観の一例

は即座に毛管浸透により補われると考えられ、細孔中で結晶化が生じにくいものと推定される。表面に析出しているミラビライトおよびテナルダイトの結晶は、いわゆる「エフロレッセンス」であり、表面上で結晶化するため、スケーリングを導くものではない。

40℃の環境下では、内部方向への硫酸ナトリウム溶液の浸透量および浸透深さともに大きいことが分かったが、テナルダイトの析出のみでは、大きなスケーリングには至らないようである。この結果からも、ミラビライトの析出がスケーリングを助長することは明確である。

3.5 温度条件がモルタルの塩類風化に及ぼす影響の整理

本実験結果より、温度条件が変化すると、水分蒸発に伴う硫酸ナトリウム溶液の浸透高さ、浸透量、浸透深さおよび結晶化する硫酸ナトリウムの種類が変化し、それらのバランスにより、モルタルの劣化度が変化することが明らかとなった。それぞれの影響を単純に大中小で表現して整理すると、図-5 になる。

これより、実環境下では、温度の日較差や季節差など

が、スケーリングの進行に影響を与えているものと推察できる。

4. 温度条件に着目した促進劣化試験方法の検討

以上の結果から、5℃と40℃の温度サイクルを与えた場合に、硫酸ナトリウム溶液の浸透高さ、浸透量および浸透深さが大きくなり、更にテナルダイトとミラビライトの相互の相転移が生じるため、相乗的にスケーリングが大きくなるものと考え、促進劣化試験方法を検討した。

供試体は、6ヶ月間の浸漬試験後の供試体（スケーリングをほぼ生じていない5℃環境下の供試体を選択）を用い、温度プログラムにより5℃24時間→40℃24時間を1サイクルとするサイクル試験を行った。なお、5℃と40℃では溶液の毛管上昇高さが異なるため、その差に相当する部分は自動的に乾湿繰返しを与えられるものと考え、気中暴露を加えずに、供試体の下部4cmを、連続的に5%硫酸ナトリウム溶液に浸漬させた。

写真-5 に、約3ヶ月間の浸漬後の各供試体の外観を

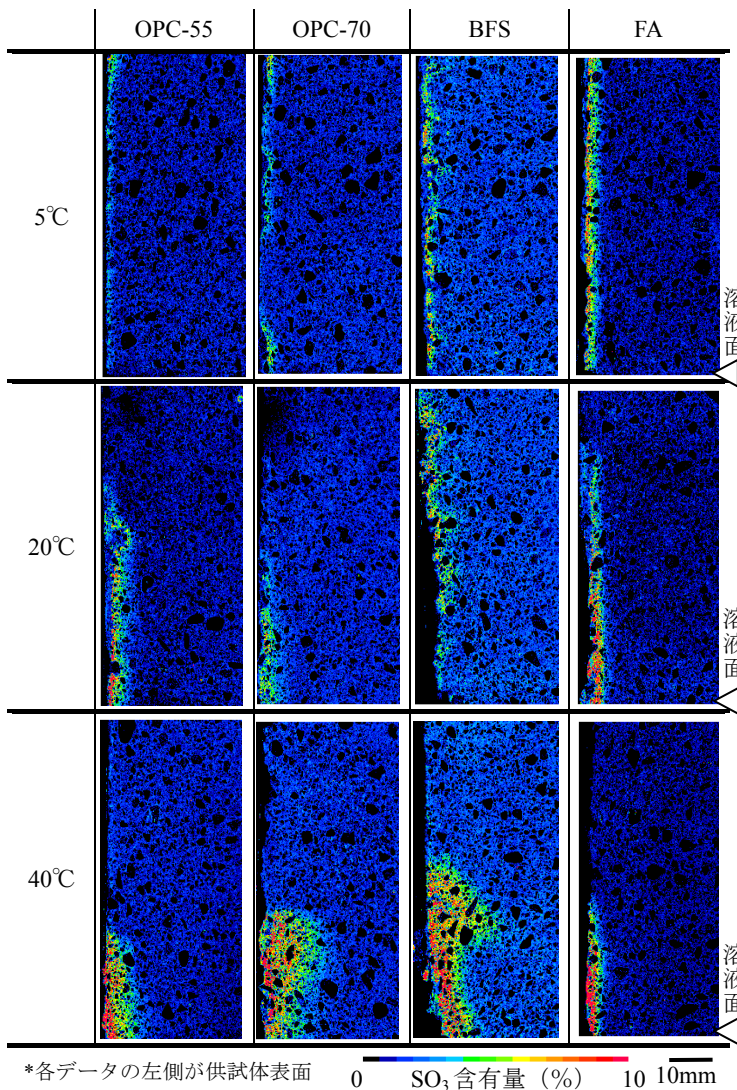


写真-4 EPMAによる各供試体のSO₃の面分析結果

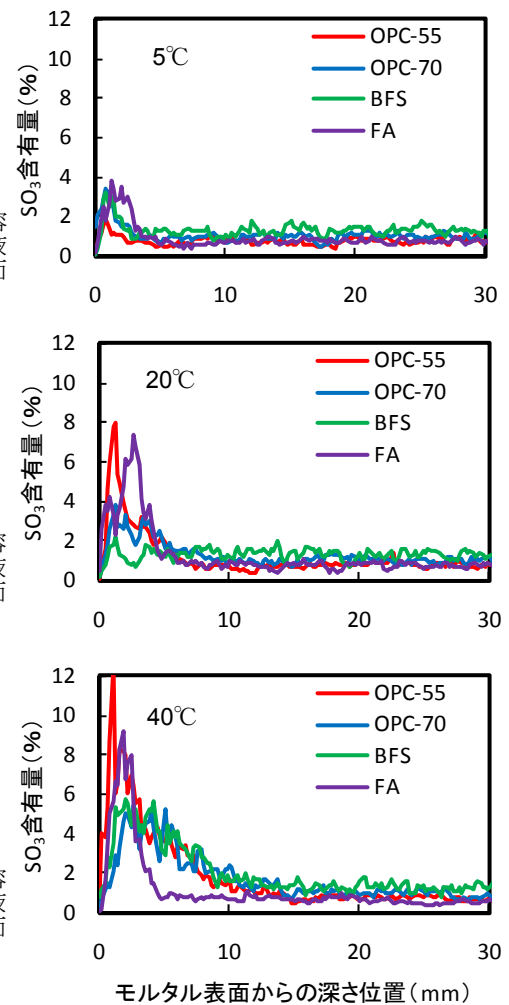


図-4 SO₃の濃度プロファイル

示す。推定したとおり、溶液面から高さ方向に、激しくスケーリングを生じ、BFSは破壊するまでに至った。なお、温度サイクルの環境下においては、温度によって硫酸ナトリウムの溶解度が変化するため、40℃の環境下で高濃度化した硫酸ナトリウム溶液が、5℃の環境下で（水分蒸発を伴わず）過飽和となって結晶化し、劣化を助長しているものと推定される。

以上のような温度条件を変化させるサイクル試験方法は、セメント系材料の耐塩類風化性を評価する際の促進試験方法として有用と考えられる。

なお、本実験では、湿度の影響は考慮していないが、各供試体は、各温度環境下で、広範囲の湿度環境を経験しているため、おおよそ各温度環境下における劣化の特徴を捉えられているものとする。ただし、水分蒸発の観点からも湿度条件は重要なファクターであり、更なる検討を要する。

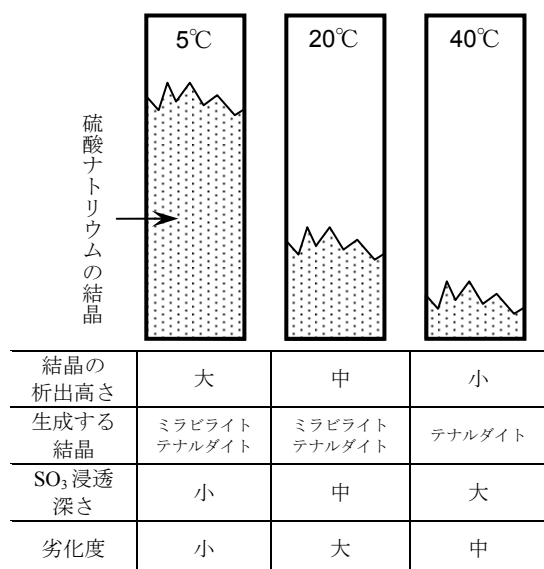


図-5 温度が塩類風化に及ぼす影響要因の整理

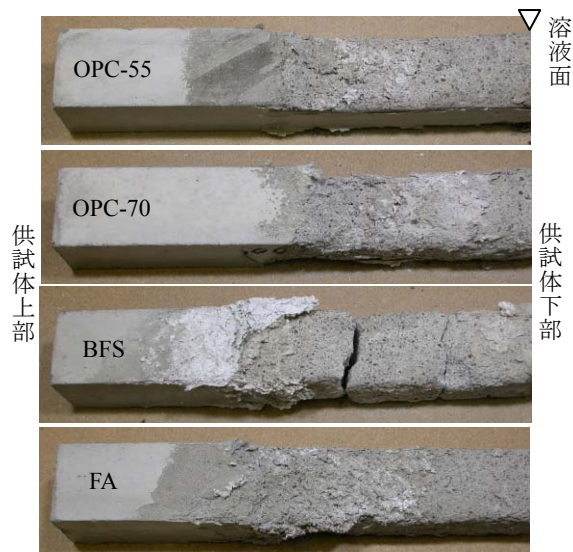


写真-5 5℃と40℃のサイクル試験後の各供試体

5.まとめ

本研究では、温度条件が硫酸ナトリウムによるモルタルの塩類風化に及ぼす影響を検討し、以下に示す結論を得た。

- ・ 硫酸ナトリウム溶液の浸透高さは、40℃<20℃<5℃の順に高くなる。毛管浸透と水分蒸発のバランスが影響しているものと推定された。
- ・ 硫酸ナトリウム溶液の浸透深さは、5℃<20℃<40℃の順に大きくなる。
- ・ テナルダイトとミラピライトの結晶成長圧および水和膨張圧がモルタルのスケーリングを導くが、ミラピライトの生成がスケーリングを助長する。
- ・ 供試体のスケーリングの大きさは、5℃≪40℃<20℃の順に大きく、硫酸ナトリウム溶液の浸透と結晶化する硫酸ナトリウムの種類のバランスが劣化度に影響を及ぼしているものと推定された。
- ・ スケーリングのメカニズムを考慮し、モルタル供試体を、5℃と40℃のサイクル試験に供したところ、激しいスケーリングを生じた。温度条件を変化させたサイクル試験方法は、耐塩類風化性を評価する促進試験方法として有用である。

参考文献

- 1) Navarro, C.R., et al.: How does sodium sulfate crystallize? Implications for the decay and testing of building materials, Cement and Concrete Research, Vol.30, pp.1527-1534, 2000
- 2) 吉田夏樹ほか：硫酸塩を含む土壌に建築された住宅基礎コンクリートの劣化，セメント・コンクリート論文集，No.61，pp.270-275，2007
- 3) 吉田夏樹ほか：土壌に含まれた硫酸塩の作用による住宅基礎コンクリートの劣化機構に関する一考察，セメント・コンクリート論文集，No.62，pp.295-302，2008
- 4) 吉田夏樹ほか：モルタルの塩類風化に及ぼす配合条件および炭酸化の影響，セメント・コンクリート論文集，No.63，pp.378-385，2009
- 5) 井本稔：毛管現象の理論的考察，日本接着学会誌，Vol.23，No.8，pp.318-325，1987
- 6) 藤原忠司ほか：乾湿に伴うコンクリート内部での水分移動について，セメント技術年報，Vol.42，pp.427-430，1988
- 7) Haynes, H. et al.: Salt weathering distress on concrete exposed to sodium sulfate environment, ACI Materials Journal, pp.35-43, 2008