セメント水和物接触によるアルミニウム腐食機構の推定*

鷹 部 屋 亮 平**

** 防衛大学校土木工学教室

Estimation of Corrosion Mechanism of Aluminum in Contact with Cement Hydrates*

Ryohei Takabeya**

** The National Defense Academy, Dept. of Civil Engineering

In this paper, the author described the estimation diagram of the generation of corrosion products of aluminum ($\text{Al}(\text{OH})_3$) when cement hydrate containing NaCl in concrete or mortar contacts the surface of aluminum construction materials. At first, the author assumed that the cement hydration products Tobermorite ($5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Ettringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Monosulfate ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) and Friedel's salt ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) etc. were generated with the reaction previously proposed and these products were confirmed by many experimental results using powder X-ray diffraction analysis charts and scanning electron micrograph methods. Secondly, the formation mechanism of aluminum corrosion product $\text{Al}(\text{OH})_3$ was described by chemical reaction equations caused by corrosion elements: H_2O , NaCl, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CO_2 and Na_2O etc.

Key words: corrosion mechanisms of Al, cement hydration products, Al corrosion caused by cement hydration, SEM and XDA analysis

1. 緒 言

アルミニウムの腐食生成物は、アルミニウム酸化物もしくは、アルミニウム水酸化物である。

アルミニウム酸化物をアルミナとすれば、その利用、用途が極めて多いため詳細な研究がなされているが¹⁾、水酸化アルミニウム (Bayerite, Gibbsite, Böhmite) については、研究の度合は少ない。更に、アルミニウム腐食生成物としての水酸化アルミニウムの生成機構については報告は少ないようである。本論文には主としてアルミニウムがセメント水和物に接触した場合のアルミニウムの反応と生成物についての考察の試みを述べた。すなわちアルミニウム腐食生成物の生成過程の推定を一覧表にまとめた。セメント水和物中に生成する Ca^{2+} , OH^- , Na^+ のほかに、近年海砂使用により腐食が助長されることから、 Cl^- , Na^+ , さらに空気中の CO_2 , 混和水 H_2O

及び OH^- の影響を考慮した結果である。

アルミニウムが、セメント水和生成物に接触して反応を生じる初期の段階は H_2O の作用が重要な要素をなし、これのみで腐食を生じるが、次いで Cl^- イオンの作用により加速され、セメント硬化体はひびわれを生じ、 CO_2 の作用を受けやすくなる。 CO_2 の浸透によっても腐食量は増大する。

なおアルミニウムに関しては AlO_2^- (アルミン酸イオン), $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (アルミン酸一石灰), $\text{AlCl}(\text{OH})$ 系 (アルミニウムモノクロムハイドロオキシaid系) 及び NaAlO_2 (アルミン酸ソーダ) の存在が大きく影響を与えることを推定した。

2. 実 験

2.1 実験方針

セメント水和物が接触した場合のアルミニウム腐食機構を調べるため次の方針で実験を行った。

- セメント水和反応及び水和生成物の確認実験。
- コンクリート及びモルタル中への混合物の影響の

* 第 32 回腐食防食討論会で発表 (於札幌, 北海道大学文化交流会館)

** 〒239 横須賀市走水 1-10-20 (1-10-20 Hashirimizu, Yokosuka, 239 Japan)

確認実験。

iii. コンクリート及びモルタル中のアルミニウムへのセメント水和物及び混合物の影響の確認実験

以上の結果に基づく「セメント水和物中のアルミニウム腐食機構の推定図」の作製を行った。

2.2 実験方法

実験に供したアルミニウム片は主として 6063 (Al-Mg-Si) 合金を使用し、一部 1050 合金を使用した。

接触セメントコンクリート・モルタルは使用セメント：三菱（現セントラル）ポルトランドセメントとし、コンクリート配合は砂利 2：細砂 1：セメント 0.8：水道水 0.9 の割合であり、モルタル配合は砂：12.5 kg、セメント：3.6 kg、及び水道水：2.3 kg 計 18.4 kg (3 個分 1 パッチ) である。

実験水準としてはコンクリート、モルタル（含塩）中にアルミニウム板を挿入（貼布）した場合と、50% セメントペースト上澄濾過液中にアルミニウム板を浸漬した場合等である。

腐食生成物は SEM 写真 (JEOL-JEM 25 S) 及び XDA 図 (ガイガーフレックス D3-F ほか) により解析した。XDA 図は Cu-(K α) 管球を使用し、図の横軸に 2θ を、縦軸に回折線強度を目盛った。

3. セメント水和物によるアルミニウム腐食生成物の生成の推定

3.1 セメント水和と水和生成物

従来知られているセメントの水和機構は次に示すごとくである²⁾。

ケイ酸 3 石灰 C₃S が水と反応して 3C-2S-3H (トベルモライト類似物) を生成し、水酸化カルシウム Ca(OH)₂ を生成する反応である。

けい酸 2 石灰 C₂S が水と反応して 3C-2S-3H (トベルモライト類似物) を生成し、水酸化カルシウム Ca(OH)₂ を生成する反応である。

この 3C-2S-3H は結晶度が悪く、X 線回折図には明らかに現れないとされるが、オートクレーブ軽量コンクリート (A.L.C) [商品名シボレックス等] の水和生成物中の Tobermorite (5CaO·6SiO₂·5H₂O) [7.8°₁₀] について、XDA 図上に回折線が検出されたので、この XDA 図と SEM 写真を参考のため Fig. 1 に示す。

このルートで生成する Ca(OH)₂ は約 20% であるとされ、従来セメント水和生成物の代表と考えられて、しばしば実験に使用された報告があるが、試薬 Ca(OH)₂

Fig. 1 SEM image and XDA pattern of Tobermorite (T) produced in Autoclave-light-concrete by cement hydration.

(a) SEM image showing rectangular shape. (b) XDA pattern illustrating Tobermorite (5CaO·6SiO₂·5H₂O) [7.8°₁₀], SiO₂ and Feldspar.

とセメント水和生成 Ca(OH)₂ とは、Fig. 2 に示すように、XDA 図において面指数の示すピークの強度に差があるから、この両者を同一視することには疑問がある。試薬 Ca(OH)₂ の強度は Fig. 2 (a) においては JCPDS カードに示す数値と同じく [34.1°₁₀], [18.1°₈] と現れているが、実際キャッピングモルタル中の Ca(OH)₂ は Fig. 2 (b) に示すように [18.1°₁₀], [34.1°₈] と現れていて、34.1° (101) 面と 18.1° (001) 面の強度が入れ替わっている。

はフリーデル塩を生成する反応であるが、XDA などによる観測はこれまであまり報告されていない。

はアルミン酸 3 石灰 (C₃A) に 2 水石膏中の硫酸根が反応してエトリンガイトを生成する反応である。この 32 水は針状管形のエトリンガイトの膨潤の原因であり、コンクリートの膨張破壊の主原因とされる有名な生成物であるが、通常は SEM では簡単に観察されないとされ

Fig. 2 Comparison of XDA chart on a reagent of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with the XDA chart on a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ produced in capping mortar of concrete cylinder.

(a) XDA chart of a reagent. (b) XDA chart for capping mortar.

Fig. 3 SEM image and XDA pattern of cement mortar products in contact with the surface of the glass plate.

(a) SEM image showing cubic granulation. (b) XDA pattern illustrating CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ but without Ettringite.

る。

Fig. 3 は 1% NaCl を含むセメントモルタル中にガラス板を埋設した場合の SEM 写真及び XDA 図であって、SEM 写真にはエトリンガイトを認めず、XDA 図は微小な CaCO_3 [29.4°_{10}], $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [18.1°_{10}] ならびに骨材の SiO_2 [26.6°_{10}] 及び Feldspar [27.9°_{10}] のピークを認めるのみである。

はエトリンガイトと 6 水アルミン酸 3 石灰よりモノサルフェート [9.9°_{10}] を生成する反応であるが、エトリンガイトと同様に XDA 図による報告に乏しいようである。

以上の反応により Ca, OH を生成し、そのほかにセメント中に 0.8~1% 含まれる Na_2O 及び K_2O (強アルカリ) は水分によって NaOH や KOH になるが、 CO_2 との接触により Na_2CO_3 , K_2CO_3 になる。このとき $\text{Ca}(\text{OH})_2$ があればさらに $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3$ 及び $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{KOH} + \text{CaCO}_3$ となる可能性がある。

セメント水和物は上述のように、塩基性を示し、したがって、これまでに明らかにして来たように^{3), 4), 5)}, こ

の環境中のアルミニウムの腐食生成物は $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Bayerite, Gibbsite) である。

3.2 セメント水和物と接触したアルミニウムの腐食生成物

C3' ルート: アルミニウムとの接触によって、C3 ルートの反応が促進されていることが推定され、このことは、アルミニウム表面から腐食溶解イオンが反応に関与していると考えられる。

Fig. 4 はアルミニウム (6063) に海砂モルタルを接触させ (30 日間) 40°C の恒温恒湿槽で養生後、さらに 1% 稀塩酸溶液に 30 日間浸漬した実験の結果でフリーデル塩 [11.2°_{10}] の生成が実証されたものである。

C4' ルート: セメント水和物にアルミニウムを接触させた場合には、大量のエトリンガイトの針状結晶が観察される。これはアルミニウム板から溶解した Al イオンが石こう中の硫酸根と結びつき、エトリンガイトの生成が増大する (アルミニウム系エトリンガイト) ものと考えるのが最も妥当であろう。

Fig. 5 は 50% セメントペースト上澄濾過液中のアルミニウム板上の生成物の SEM 写真及び XDA 図であって、SEM 写真はエトリンガイトの針状結晶であり、XDA 図にはエトリンガイト [9.0°_{10}] が明らかに示され

Fig. 4 SEM image and XDA pattern of Al corrosion products created by contact with sea-sand cement mortar after soaking 30 days in 1% HCl solution.

(a) SEM image showing canine tooth shape. (b) XDA pattern illustrating Ettringite: (E), Friedel's salt: (F), $\text{Ca}(\text{OH})_2$: (C.H) and CaCO_3 : (C).

Fig. 5 SEM image and XDA pattern of Al corrosion products on the Al surface after soaking in 50% cement paste bleeding water.

(a) SEM image showing Ettringite with needle shape. (b) XDA pattern illustrating Ettringite: (E) and CaCO_3 : (C).

ている。このようにエトリンガイトが大量に生成することは、アルミニウム板より AlO_2^- イオンが溶出した結果と考えれば、硫酸根が消費しつくされるまで腐食の増大が予想され、アルミニウム腐食生成物の体積増加にともなうコンクリート・モルタルのひびわれ発生を助長することも予想される。

3.3 セメント水和生成物及び混合物による Al $(\text{OH})_3$ 生成反応式の推定

セメント水和生成物と環境よりの混合物とアルミニウムの作用、反応を勘案して $\text{Al}(\text{OH})_3$ の生成する腐食機構を Table 1 に示すごとく構成した。なお Table 1 の左半分にはセメント水和反応を記した。

3.3.1 局部アノード反応式

アルミニウムのアルカリ域における反応はアルミン酸イオン (AlO_2^-) を生成する反応で $\text{Al} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{A1}} \text{AlO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^-$: (A1 ルート) である。

3.3.2 局部カソード反応式

水が還元されて水素と OH^- を生成する反応で $3/2 \text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \xrightarrow{\text{B1}} 3/2 \text{H}_2 + 3/2 \text{OH}^-$ (B1 ルート) である。

3.3.3 AlO_2^- , Ca^{2+} 反応式

前記のアルミン酸イオンにセメント水和生成物中の水酸化カルシウムの Ca^{2+} が作用して $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (アルミン酸一石灰) を生成する反応は次のごとくである。

3.3.4 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, CO_2 , H_2O 反応式

前記のアルミン酸 1 石灰に空気中の CO_2 と H_2O が作用して、水酸化アルミニウムと炭酸カルシウム (CaCO_3) を生成する反応式は $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{A3}} 2\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{CaCO}_3$: (A3 ルート) である。ひびわれを生じて空気の接触が自由であれば、ここまでは NaCl の存在がなくても進行すると考える。

3.3.5 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, H_2O 反応式

アルミン酸 1 石灰に主として水分 (H_2O) が接触して $\text{Al}(\text{OH})_3$ と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が生成する反応式は次のごとくである。 $4\text{H}_2\text{O} + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{A4}} 2\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$: (A4 ルート) で、この場合は空気に接触しなくとも、水分さえあれば循環して腐食が増量する反応で、塩分は必ずしも必要としないのでセメント水和物のみでもこの反応は成立すると考える。

Table 1 Estimated diagram of the formation of aluminum corrosion products.

3.3.6 Cl⁻, H₂O 反応式

主としてアノード孔食中の反応で Cl⁻ イオンと水分の存在が必要で AlCl(OH) 系の腐食生成物の生成として有名な反応で水素の発生をとまう⁹⁾。AlO₂⁻ + Cl⁻ + 2H₂O $\xrightarrow{A5}$ 3OH⁻ + Al(OH)Cl⁺: (A5 ルート)

3.3.7 Al(OH)Cl, OH 反応式

Al(OH)Cl アルミニウムモノクロルヒドロオキシイドに OH が作用して Al(OH)₂Cl となる反応で Al(OH)Cl⁺ + OH⁻ $\xrightarrow{A6}$ Al(OH)₂Cl: (A6 ルート) である。

3.3.8 Al(OH)₂Cl, Ca(OH)₂ 反応式

Al(OH)₂Cl と Ca(OH)₂ とが反応して Al(OH)₃ と CaCl₂ を生じる反応で 2Al(OH)₂Cl + Ca(OH)₂ $\xrightarrow{A7}$ 2Al(OH)₃ + CaCl₂: (A7 ルート) である。これはひびわれが入るまでの反応である。ひびわれの後は A9 ルートの CO₂ の影響が大となると考えられる。なお、アルミニウムクロルヒドロオキシイドについては、これまでに腐食事例としての Al₉(OH)₆Cl₂₁·18H₂O 等の腐食生成物を確認している⁷⁾。Fig. 6 にこの一例を示した。

3.3.9 Na, 2AlO₂ 反応

Na のある特殊な反応でアルミン酸イオン AlO₂⁻ との反応により NaAlO₂ (アルミン酸ソーダ) を生じる反応で、2Na + 2AlO₂ $\xrightarrow{A8}$ 2NaAlO₂: (A8 ルート) である。

3.3.10 2NaAlO₂, 2CO₂, 4H₂O 反応

試薬 Al(OH)₃ の工業的製法に利用されている反応 (NaAlO₂ に炭酸ガスを吹込みながら H₂O の加水分解において、加水分解速度大なるとき Bayerite を製造し、小なるとき Gibbsite を製造する) で、アルミン酸ソーダに炭酸ガスと水分が作用し、Al(OH)₃ と炭酸水素ナトリウム NaHCO₃ を生じる反応である。2NaAlO₂ + 2CO₂ + 4H₂O $\xrightarrow{A9}$ 2Al(OH)₃ + 2NaHCO₃: (A9 ルート) である。

4. 結 論

3CaO·SiO₂, 2CaO·SiO₂ に H₂O が作用して 3CaO·2SiO₂·3H₂O (トベルモライト類似物) を生成すると同時に Ca(OH)₂ を生成し、この OH⁻ と Al の反応で AlO₂⁻ を生じ、また Ca²⁺ と AlO₂⁻ から CaO·Al₂O₃ を生成し、空気中の CO₂ により Al(OH)₃ (#1) を生成する。CaO·Al₂O₃ に H₂O が作用して Al(OH)₃ (#2) を生成する。海砂、海塩雨等で NaCl が混入した場合 Cl⁻ により Al(OH)Cl⁺ を生じ、OH⁻ と反応して Al(OH)₂Cl となり Ca(OH)₂ と反応して Al(OH)₃ (#3) となる。Fig. 6 に NaCl/Mortar·S ratio すなわち混入 NaCl 重量/モルタル用砂重量百分率であらわした供試体の室内腐食実験生成物の 0.1% の場合の SEM 写真, 4% の場合の XDA 図を示す。一方 Na⁺ と AlO₂⁻ により NaAlO₂ を生じ、

Fig. 6 SEM image and XDA pattern of Al corrosion product produced after 5 years, on the top of the side frame of the window sash bar, in contact with cement mortar.
(a) SEM image showing flat and wrinkled features. (b) XDA pattern illustrating $\text{Al}(\text{OH})_3\text{Cl}_{21} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

CO_2 と作用して $\text{Al}(\text{OH})_3$ (#4) を生成する。

5. 結 語

建築RC造開口部アルミニウムサッシパーのセメント水和物及び腐食に大きな役割を果たす Cl^- を含む海砂、海塩雨による腐食事例はすでに報告した³⁾。また回りモルタルにアルミニウム板を埋設した模型実験を多数行い⁴⁾、さらにセメントペースト上澄濾過液にアルミニウム板を浸漬した室内実験⁵⁾を行った。この結果腐食生成物はバイヤライト、ギブサイト様の物質の生成をみることが多いことから、その腐食機構の解明を試み Table 1 を報告した。ルートは数個考えられるが、その中の一つでもある場合に、それらは生成すると考えられる。筆者の認識の誤った点については識者の御叱正をお願いする次第である。

〔謝 辞〕

本研究を推進するにあたり、慶応義塾大学理工学部応用化学科 岸 富也教授より御懇篤な御指導を賜ったことに深く感謝申し上げます。

また、本学 木村康之、飛澤昌太郎、大平至徳各教授

Fig. 7 SEM image and XDA pattern of Al corrosion products produced on tached surface with cement mortar in laboratory test which were done by varying NaCl/Mortar·S ratio from 0~10%.

(a) SEM image which looks like monoclinic crystalline shapes in case of NaCl/Mortar·S ratio=0.1%. (b) XDA pattern illustrating $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Bayerite and Gibbsite) in case of NaCl/Mortar·S ratio=4%.

の御教示に深謝申し上げます。なお「推定図」の作製に尽力された防衛施設庁 技官 原田全通氏と微視状態分析室に御礼申し上げます。(Received August 21, 1987)

文 献

- 1) 山口信郎: 化学と工業, 17 [12] 54 (1964).
- 2) 笠井順一: “セメント化学概論 その 3” コンクリート工学, 21, No. [11] 100 (1983).
- 3) 鷹部屋亮平: “腐食対策と事例集” 海文堂 pp. 65-72 (1985).
- 4) 鷹部屋亮平: 防衛大学校理工学研究報告, 20 [4] pp 401~413 (1982).
- 5) 鷹部屋亮平: '84 春期学術講演大会予稿集, p. 283 (1984).
- 6) McGeary: J. of A.C.I., Feb. (1966).
- 7) 鷹部屋亮平, 鯉淵芳伸: 日本建築学会大会学術講演梗概集 (北陸), p. 535 (1983, 9).