

(株)間組 技術研究所 正会員 前田 照信  
(株)間組 技術研究所 ○正会員 佐々木 肇

### 1. はじめに

近年、良質な河川産骨材の枯渇から、海砂を使用する割合が増加しているが、この海砂に含まれる塩化物が、鉄筋コンクリート中の鉄筋を発錆し腐食させ、膨張によってコンクリートを破壊する『塩害』が問題になっている。コンクリート中に含まれる塩化物の一部は、セメントの水和のさい、フリーデル氏塩のような複塩形成、あるいは、水和物中への物理的な固定が考えられ、残りの塩化物がイオンとして混練水中に存在し、この塩化物イオンが鉄筋の発錆に大きく関与していると考えられる。現在のJIS等の規制では、細骨材中の塩化物含有量のみであるが、鉄筋の発錆への関与を考えるなら、まだ固まらないコンクリート中の水に対する塩化物イオン濃度を規制した方が良いかもしれない。そのためには、まだ固まらないコンクリート中の塩化物濃度の変化を調べる必要があると考え、本実験を実施した。

本研究では、まだ固まらないコンクリートにおける、セメント水和物への塩化物の固定量を調べるために、水セメント比およびセメント種類を変えたモルタルについて、混練後15分おきに試料中の塩化物イオン濃度を測定した実験の結果について考察をおこなったものである。

### 2. 実験方法

本実験で行なった実験の水セメント比およびセメント種類を表1に示す。

塩化物は、特級の塩化ナトリウムを使用し、混練水に対して $1.0\text{ g/l}$

表1 水セメント比とセメント種類

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
水セメント比 (%)	40	50	60	70	50	50	50	50	50
セメント種類	普通ポルトランド					高炉セメント	フライアッシュセメント	中纏熟セメント	地熱セメント

の濃度になるように添加した。混練は、 $5\text{ l}$  モルタルミキサーを用い、3分間行った。混練後のモルタルから $15$ 分間隔で、図1に示した加圧ろ過装置ホルダー中に採取し、アルゴンガスにより $4.0\text{ kg/cm}^2$ に加圧しモルタル中の水分を加圧ろ過した。またろ紙は、N0.2標準透性分析用を使用した。得られたろ液は、ニトロベンゼンにより塩化銀を保護して逆滴定を行なうホルハルト法により塩化物濃度を測定した。滴定には、マイクロビュレットを用いた。実験は、すべて $20^\circ\text{C}$ 一定の恒温室内で行なった。

また真値は、モルタルを容器に $200\text{ g}$ 精秤し、硝酸(1+10) $200\text{ ml}$ を徐々に加え、マグネットスターラーを用い約1時間攪拌し、試料中の塩化物を分解溶出させ約10分間静置後、N0.5Bのろ紙を用いて吸引ろ過し、残渣を純水で10回程度洗浄し、ろ液および洗浄液をマントルヒーターを用いて約 $150\text{ ml}$ になるまで濃縮し、放冷後、硝酸銀をホールピペットで加え、沈酸滴定指示薬として、硫酸鉄(Ⅲ)アンモニウム溶液を加え、さらにニトロベンゼンを加えた後、余剰の硝酸銀をチオシアノ酸カリウムで逆滴定して求めた。

### 3. 結果と考察

#### i) 水セメント化と塩化物イオンとの関係

1~4のモルタルについて、真値に対する各測定時間における塩化物イオン濃度の比をとり、その経時変化を図2に示す。塩化物は、水セメント比に関係なく、混練後90分で約10~30%程度減少している。この減少

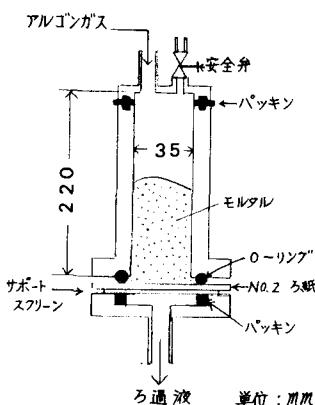


図1 加圧ろ過装置

量に相当する塩化物がセメント水和物中に固定され、しかもその固定は、材令のごく早い時期から進行しているものと思われる。コンクリート中の自由水の塩化物イオン濃度は、濃度増加因子として、水和による自由水の減少が考えられる。一方、濃度減少の因子としては、水和物の塩化物の固定が考えられるが、実際の濃度は、これらの因子の競争反応による影響を大きく受けていると考えられる。本実験の結果からは塩化物イオン濃度が減少していることから、練混水中の塩化物イオンは、水和の際、水と共に水和物中に固定されていくものと考えられる。

#### ii) セメント種類による塩化物固定量の相異

5~9のモルタルについて、真値に対する各測定時間における塩化物イオン濃度の比をとり、その経時変化を図3に示す。フライアッシュセメントを除いた他のセメントは種類に関係なく塩化物イオンを約0~40%固定している。この実験の結果では、早強セメントと中庸熱セメントとは似たような傾向を示している。このことは、塩化物のセメント中のC<sub>3</sub>Aと反応しフリーデル氏塩を形成することによってセメント水和物中に固定されるだけでなく、別の形の結合によって固定されるものもあると推定できる。

また高炉セメントは、他の5種類のセメントと比較して塩化物イオンの固定量が著しく大きい。これは、高炉セメント中に含まれている特定成分が、塩化物のセメント水和物への固定に大きく影響しているものと思われる。

また、フライアッシュセメントは、他の5種類のセメントとは異なる傾向を示している。これは、フライアッシュ中の特定成分が、塩化物の固定をさまたげているものと思われるが、本実験からは判断できない。

#### 4.まとめ

本実験の結果から、セメント水和物による塩化物の固定に関して次の点が明らかとなった。

- (1) 塩化物の固定と、水セメント比には相関はない。
- (2) 塩化物の固定は、塩化物とC<sub>3</sub>A成分が反応しフリーデル氏塩を形成する反応の他に、別の反応による塩化物の固定が考えられる。
- (3) まだ固まらないコンクリート中の自由水の塩化物イオン濃度は混練後45分までは変化量がない。

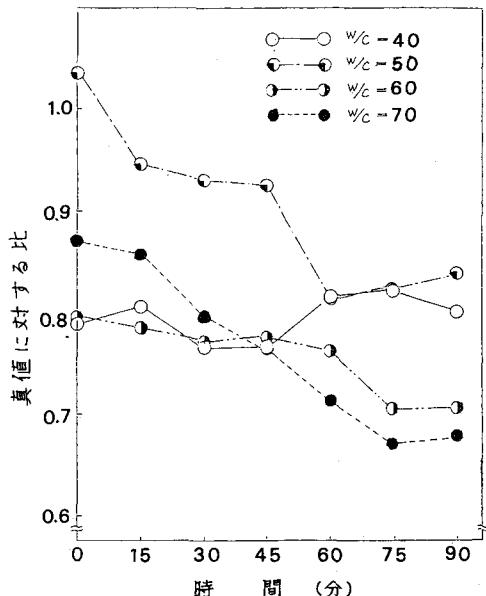


図2 水セメント比と塩化物イオン濃度の経時変化

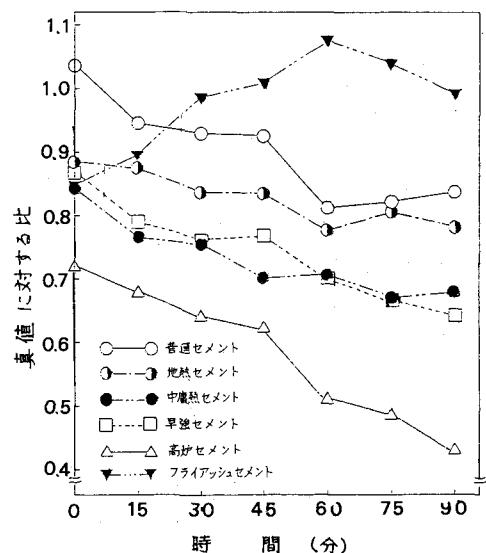


図3 セメント種類と塩化物イオン濃度の経時変化

\*真 値 モルタル全体に含まれる塩化物量を混練水に対する濃度で示した値、単位はg/l

\*\*固定量 (真値) - (自由水中の塩化物イオン濃度)