

V-285 セメント水和物による塩化物イオンの固定に関する研究

(株)間組技術研究所 正会員○福留 和人
 建設省土木研究所 正会員 小林 茂敏
 建設省土木研究所 正会員 丹野 弘

1. まえがき

コンクリート中に含まれる塩化物は、内部の鋼材を腐食させ、構造物の早期劣化を引き起こす原因となる。これらの塩化物の中で、鉄筋の腐食に直接関与するのは、コンクリート中に塩化物イオン（水溶性塩化物）として存在するものである。一方、塩化物イオンは、セメントの水和の進行とともにセメント水和物へ固定（フリーデル氏塩等の複塩の形成）されるため、コンクリート中の塩化物イオン濃度は、材令の経過とともに減少する。本研究は、コンクリート中の塩化物イオンのセメント水和物への固定量が種々の条件によってどのような影響を受けるかを実験的に検討したものである。

2. 実験概要

(1) 実験要因および水準

実験要因および水準は、表-1に示す通りである。ここで、塩分濃度は、練りませ水のNaCl重量%である要因の割り付けは、表-2に示す通りで、直交表 $L_{27}(3^3)$ への割り付けを行った。

(2) 練りませおよび供試体作製

実験は、モルタル供試体を用いて行った。練りませは、2ℓのモルタルミキサを用いて行い、練りませ時間は、3分間とした。作製した供試体の寸法は、4×4×16cmである。

(3) 塩分量測定方法

分析試料は、各養生温度で28日間水中養生を行った供試体を0.15mmのふるいを全通するまで粉砕したものとし、分析量は20gとした。塩分量測定は、土木研究所の硬化コンクリート中の塩分量測定方法に準じて行い、全塩分量と水溶性塩分量を測定した。それぞれの塩分抽出方法は、以下に示す通りである。

①全塩分量：2Nの硝酸溶液100mlと試料を分液ロートに入れ、室温で30分間振とうさせた後、ガラスロートによりろ過した。

②水溶性塩分量：60℃の温水100mlと試料を分液ロートに入れ、60℃の雰囲気中で30分間振とうさせた後、上澄液を採取した。なお、抽出回数は、3回とした。

滴定は、1/200 Nの硝酸銀溶液によって行い、塩化物イオン選択性電極を用いた自動電位差滴定装置を用いた。なお、水溶性塩分量測定の場合は、抽出液に2Nの硝酸溶液を加えて酸性にしてから滴定を行った。

3. 実験結果および考察

表-3および図-1は、水溶性塩分量の測定値を全塩分量の測定値で除した値について分散分析を行った結果を示したものである。ここで、セメント水和物に固定された塩化物イオン量は、全塩分量の測定値から水溶性塩分量の測定値を引いた値であると考える。

表および図からわかるように、セメントの種類が1%の危険率で有意になっている。具体的には、早強セ

表-1 実験要因および水準

要 因	水 準		
	1	2	3
A 塩分濃度 (NaCl, wt%)	0.3	0.6	1.2
B 水セメン ト比(%)	40	55	70
C 単位水量 (kg/m ³)	250	280	310
D セメント の種類	普 通 セメント	早 強 セメント	高 強 セメント
E 養生温度 (°C)	5	20	38

表-2 要因の割り付け

内 容	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
主効果および 交互作用	A	B	AX	B	C	AX	C	D	AX	D	E	AX	E
	塩分濃度	水セメン ト比	(交互作用)		単位水量	(交互作用)		セメン ト種類	(交互作用)		養生温度	(交互作用)	

メント場合の塩化物イオンの固定量が最も大きく、全塩分量の約40%であるのに対し、高炉セメントでは10%が固定されるにすぎない。これは、セメントの組成の差異、すなわち塩化物イオンの固定に関係があると言われている。C₃Aの含有量¹⁾が早強セメントが最も高く、逆に高炉セメントが低いことに起因するものと思われる。しかしながら、今回の実験では、材令28日において比較しているため、水和反応速度の影響が含まれている可能性がある。すなわち、水和反応速度の早い早強セメントの固定量が大きく、逆に水和反応速度の遅い高炉セメントの固定量が低くなったことが考えられる。実際には、塩分による鋼材の腐食は、コンクリートが完全に硬化した時点で問題となるため、今後は長期材令において比較する必要があると言える。

次いで、影響が大きいものは、水セメント比および単位水量であり、それぞれ1%および5%の危険率で有意となっている。すなわち、水セメント比が小さいほど単位水量が大きいほど塩化物イオンの固定量が大きくなっている。これから、富配合なコンクリートほどセメントに固定される塩化物イオン量が大きくなることがわかる。これは、総塩化物量に対するセメント量の割合が大きくなるほど、固定される塩化物イオン量が大きくなることを示しているものと思われる。

一方、今回の実験では、塩分濃度の影響は小さく、セメント水和物に固定される塩化物イオン量の全体の塩化物量に対する割合は、コンクリート中の塩分濃度にかかわらずほぼ一定であった。これは、塩化物イオンのセメント水和物への固定が、ある化学的な平衡状態にあるためではないかと考えられる。

また、養生温度については、温度が高いほど水和反応が早く進むため塩化物イオンの固定量が大きくなるのではないかと予想されたが、今回の実験では、養生温度の影響は、ほとんど見られなかった。この原因については不明であり、今後詳細に検討する必要があるように思われる。

4. まとめ

本研究の結果をまとめると次のようになる。①塩化物イオンの固定量は、セメントの種類によって異なる。②塩化物イオンの固定量は、富配合なコンクリートほど大きい。③セメント水和物に固定される塩化物イオン量の全体の塩化物量に対する割合は、コンクリート中の塩分濃度にかかわらずほぼ一定である。

5. あとがき

本研究では、種々の条件が塩化物イオンのセメント水和物への固定に及ぼす影響について検討した。しかし、今回の結果は、水溶性塩分量については抽出回数を3回とした場合の結果であるため、塩化物イオンの固定量の定量的な評価を下すまでには至っていない。したがって、今後は、水溶性塩分量の測定方法についても検討を加えた上で、さらに研究を進める必要があると言える。

なお、本報告は、発表者が建設省土木研究所で部外研究員として実施した研究の一部を取りまとめたものである。

参考文献：1) Mehta, P.K.; Effect of Cement Composition on Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete, Chloride Corrosion of Steel in Concrete, STP-629, ASTM, Philadelphia, 1977.

表-3 分散分析表（水溶性塩分量/全塩分量）

要因	S	ϕ	V	F	P(%)
A	0.00952	2	0.00476	1.47	0.3
B	0.22897	2	0.11449	35.45	22.2
C	0.08108	2	0.04054	12.35	7.4
D	0.43046	2	0.21523	66.63	42.3
E	0.00646	2	0.00323	—	—
AxB	0.06345	4	0.01586	4.91	5.0
AXC	0.03903	4	0.00976	3.02	2.5
AXD	0.10526	4	0.02632	8.15	9.2
AXE	0.03775	4	0.00944	2.92	2.5
T	1.00198	26			

$$\begin{cases} F(24;0.05)=6.94, & F(4,4;0.05)=6.39 \\ F(24;0.01)=18.00, & F(4,4;0.01)=15.98 \end{cases}$$

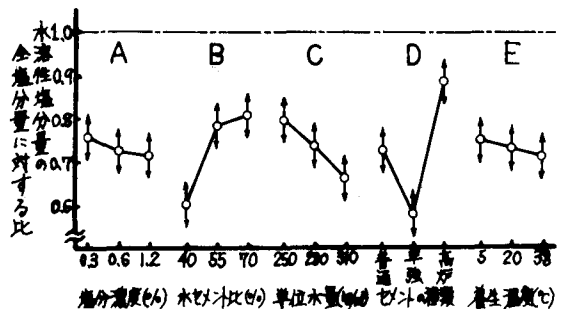


図-1 セメントへの塩分固定に対する各要因の効果