

硫酸イオンがセメント硬化体の塩化物の存在形態に与える影響

東京理科大学 学生会員 ○石塚 拓海
東京理科大学 学生会員 直町 聡子
東京理科大学 正会員 加藤 佳孝

1. はじめに

島国である日本では、海岸付近に多くのコンクリート構造物が存在し、塩害による劣化が多数報告されている。セメント硬化体中の塩化物イオン (Cl⁻) の存在形態は、自由 Cl⁻ (C_{free}) とセメント水和物に固定された固定 Cl⁻ (C_b) の 2 つに分類される¹⁾。セメント硬化体内部に浸透した Cl⁻の一部は、セメント水和物に固定され鉄筋腐食に寄与しないため、Cl⁻の浸透を把握する上で、Cl⁻固定化性状を考慮することが必要であると報告されている¹⁾。ここで、実際の海水成分を考えると、Cl⁻以外にもセメント水和物と反応する硫酸イオン (SO₄²⁻) 等が存在する。SO₄²⁻はセメント硬化体に浸透すると、水酸化カルシウム (CH) と反応し、二水セッコウ (Gyp) やエトリンガイト (AFt) といった膨張性を有する物質を生成する²⁾。また、SO₄²⁻は固定化された Cl⁻の一つの形態であるフリーデル氏塩 (F 塩) と反応し AFt を生成・膨張するため、空隙構造が緻密化すると報告されている³⁾。つまり、SO₄²⁻が Cl⁻の浸透性に影響を及ぼすと考えられる。本研究では、セメントペースト破片を用いて、SO₄²⁻が Cl⁻の浸透性状に及ぼす影響を実験的に把握することを目的とした。

2. 実験概要

(1) 試料概要

セメントペーストの配合を表-1 に示す。φ5cm×10cm で打設し、91 日間以上水中養生した。養生後、3 日間乾燥させハンマーで粉砕し、2.36mm の篩を通

過し 1.70mm に留まったセメントペーストの破片を試料とした。

(2) 反応量試験概要

Cl⁻単味と Cl⁻と SO₄²⁻の共存下での反応をそれぞれで検討した。セメントペースト破片の試料 20g を 200ml の溶液とともにビーカーに入れ、室温 20℃一定で静置した。水溶液はセメント硬化体からの溶脱の影響をなくするために飽和 CH 水溶液を用いた。表-2 に、反応量試験の条件を示す。表-2 に示した反応時間が終了した後、真空ポンプで吸引濾過した。ろ紙上に残ったセメント硬化体は、ハンマーで粉砕しアセトンと混合させてメノウ乳鉢を用いて微粉砕した。150μm の篩を通過した反応終了後の試料を化学分析用試料とした。

3. 測定項目

(1) 各塩化物イオンの定量方法

JIS A1 1154 に準拠して、Cl⁻定量には電位差滴定法を用いて、全 Cl⁻濃度 (C_{tot}) を測定した。

(2) 生成物の評価方法

粉末 X 線回折 (XRD) を用いて各反応時間のフリーデル氏塩 (F 塩, 2θ=11.3°⁴⁾)、クーゼル氏塩 (K 塩, 2θ=10.4°⁴⁾) を分析し、積分強度により F 塩、K 塩の増減を評価した。

表-1 配合表

セメント 種類	水セメント比 (%)	単位量(kg/m ³)	
		水 W	セメント C
OPC	50	612	1225

表-2 反応量試験の条件

実験名	実験 1	実験 2
溶液種類	NaCl	NaCl+Na ₂ SO ₄
濃度(%)	3.09	3.09(NaCl)+0.41(Na ₂ SO ₄)
反応時間 (hour)	0.5, 1.0, 2.0, 6.0, 12, 24, 72, 168, 336	

4. 実験結果と考察

図-1 に C_{tot} の経時変化を示す。図-1 より実験 1 よりも SO_4^{2-} が共存している実験 2 の方が C_{tot} は少ないことが確認できる。図-2 に F 塩の積分強度の経時変化を、図-3 に K 塩の積分強度の経時変化を示す。図-2 より、実験 1 では F 塩の積分強度は 72 時間以降概ね一定であるが、実験 2 では F 塩の積分強度が若干ではあるが減少傾向を示している。これは、 SO_4^{2-} の存在により F 塩が分解され AFt を生成したことが原因であると考えられる。図-3 より、実験 1 の K 塩は 12 時間で消失しているが、実験 2 では 336 時間でも検出されたため、 SO_4^{2-} の存在により K 塩が F 塩に転移せず残存したことが確認できる。既往の研究⁴⁾によると、セメント水和物と反応し K 塩を生成した後にセメント硬化体中の Cl 濃度がある一定以上になると F 塩に転移すると報告されている。図-1 の結果を見ると、実験 2 の C_{tot} は少なく、 SO_4^{2-} の存在により試料内部への Cl の浸透が抑制され K 塩が F 塩に転移するための Cl が少なく、反応時間 336 時間でも K 塩が残存したのではないかと考えられる。ここで、 SO_4^{2-} がセメント水和物に与える影響を考えると、 SO_4^{2-} が CH と反応し Gyp を生成し、その Gyp が再び SO_4^{2-} と反応し AFt を生成し、AFt 生成に伴い空隙構造が緻密化することが考えられる。この空隙構造の緻密化に伴い、Cl の浸透が抑制されたと考えられる。以上より、K 塩が F 塩に転移する Cl 濃度は、図-1 に示した実験 1 と 2 の C_{tot} の濃度の間に存在することが示唆される。

5. まとめ

SO_4^{2-} が存在する場合、クーゼルス氏塩の積分強度が、本研究の反応時間の最大である 336 時間でも検出された。またフリーデル氏塩の積分強度は若干減少傾向であることが確認された。このことから、 SO_4^{2-} は Cl の固定化性状に影響することが示唆された。また、本研究では固定 Cl の一部である吸着 Cl を考慮していないため、今後は吸着 Cl に与える影響などを検討する必要がある。

・参考文献

- 1) 石田哲也・丸屋剛・宮原茂禎：異なる鉱物組成ならびにセッコウ量を有するセメント硬化体の塩分平衡特性，コンクリート工学年次論文集，Vol.26, No.1, pp.849-854, 2004

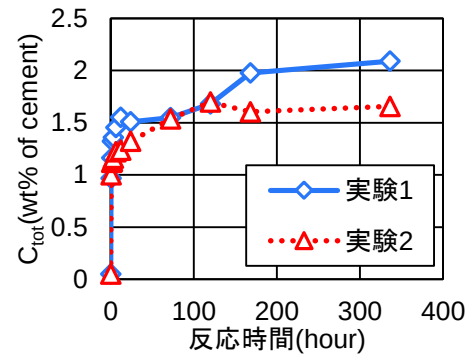


図-1 C_{tot} 経時変化

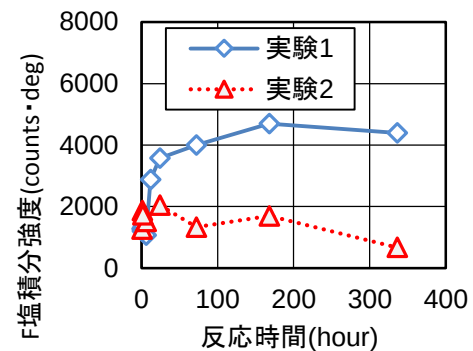


図-2 F 塩の積分強度経時変化

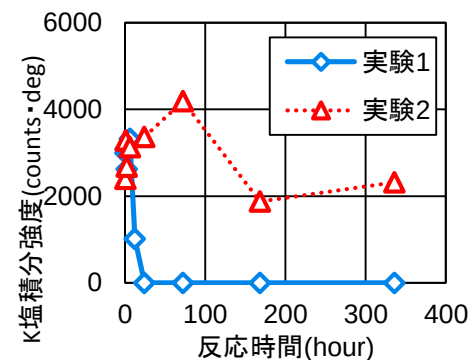


図-3 K 塩の積分強度経時変化

- 2) 佐藤賢之介，斎藤豪，佐伯竜彦，菊地道生：混和材を用いたセメント系硬化体の耐硫酸塩性に及ぼす浸漬環境の影響，Cement Science and Concrete Technology, Vol.67, pp.345-355, 2013
- 3) 深谷泰文・露木尚光：セメント・コンクリート材料科学，技術書院
- 4) 宮原茂禎，丸屋剛，石田哲也：モルタル中の固相塩化物の定量方法に関する検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.28, No.1, pp.893-898, 2006