

海水中のイオンの存在がコンクリート中の塩化物イオン固定化性状に及ぼす影響の実験的検討

東京理科大学 学生会員 ○神田 晟
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

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、塩害による劣化事例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、可溶 Cl⁻ (C_{sol}) と固定 Cl⁻ (C_b) の2つに分類される。さらに C_b は、主にフリーデル氏塩 (F 塩) として固定される固相 Cl⁻ と、電氣的に吸着される吸着 Cl⁻ に分類される。細孔溶液中に浸透した Cl⁻ の一部が固定されるため、固定化能力が高いセメント硬化体は鋼材腐食に影響する C_{sol} が減少する。そのため、コンクリート中の Cl⁻ の固定化性状を把握することが重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⁻)、マグネシウムイオン (Mg²⁺) 等が存在する。SO₄²⁻ は、F 塩と反応しエトリンガイト (AFt) を生成するため C_b に影響を及ぼすと考えられる。吸着 Cl⁻ は、セメント水和物のケイ酸カルシウム水和物 (CSH) に吸着していると報告²⁾されているが、Mg²⁺ が CSH と反応しケイ酸マグネシウム水和物 (MSH) に変質³⁾した場合の吸着 Cl⁻ の存在形態は明らかでない。そこで本研究は、SO₄²⁻、Mg²⁺ が Cl⁻ の固定化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

2.1 試料概要

セメントペーストの配合を表-1 に示す。セメントペーストを練り混ぜた後、φ50×100mm に打設し、打設後 24 時間経過後に脱型した。脱型後、水温 20 度の恒温水槽中で 91 日間水中養生した。水中養生後、精密カッターでセメントペーストを厚さ 3mm に切断して乾燥させたものを試料とした。

2.2 反応量試験概要

海水中の多種イオンが Cl⁻ の固定化性状に及ぼす影響を把握するために、NaCl、NaCl+Na₂SO₄、NaCl+MgSO₄

の 3 種類の溶液を使用した。表-2 に反応量試験に用いた溶液種類を示す。ペースト試料の質量に対し、2 倍の溶液とともに容器に入れ、室温 20 度一定で静置した。水溶液はセメント硬化体からの溶脱の影響をなくすため、飽和水酸化カルシウム水溶液を用いた。溶液の Cl⁻ 濃度を経時的に電位差滴定で測定し、Cl⁻ 濃度が平衡状態に達した時点で試験を終了した。その後、粉末 X 線回折 (XRD) で化合物を測定した。

表-1 セメントペーストの配合

配合名	W/C (%)	単位量 (kg/m ³)	
		W	C
OPC50	50	612	1225

W : 水, C : セメント

表-2 反応量試験溶液種類

CH 溶液 が溶媒	Cl ⁻ を海水に合わせた濃度 (%) (Cl ⁻ : SO ₄ ²⁻ : Mg ²⁺ を海水と同様に設定)			
	0.10	1.0	3.0	5.0
NaCl	/	/	NaCl (3.0)	/
+Na ₂ SO ₄			+Na ₂ SO ₄ (0.41)	
NaCl			NaCl (3.0)	
+MgSO ₄			+MgSO ₄ (0.41)	

2.3 各塩化物イオンの定量方法

JIS A 1154 に準拠して、電位差滴定法で全 Cl⁻ (C_{tot})、可溶 Cl⁻ (C_{sol}) を測定した。C_b は C_{tot} から C_{sol} を差し引き算出した。

2.4 生成物の評価方法

XRD で各試料の F 塩 (2θ=11.3°)⁴⁾、AFt (2θ=9.1°)¹⁾、モノカーボネート (Mc:2θ=11.6°)⁵⁾ を分析し、内標準物質に Al₂O₃ を用いて、積分強度比で各溶液の生成物量を比較した。

キーワード : 塩化物イオン, 硫酸イオン, マグネシウムイオン, 塩化物イオンの固定化性状

連絡先 : 〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641 TEL04-7123-9766

4.実験結果と考察

図-1 に NaCl0.1, 1.0, 3.0, 5.0%, NaCl+Na₂SO₄, NaCl+MgSO₄ の C_b と C_{sol} と, NaCl の結果より算出した Langmuir 型吸着等温式を示す。図-1 より, 海水の NaCl 濃度である 3.0%より大きい 5.0%以上でも C_b は増加し続けると考えられる。図-1 の NaCl+Na₂SO₄, NaCl+MgSO₄ に着目すると, NaCl+Na₂SO₄ は NaCl3.0%より C_b がわずかに大きい。一方, NaCl+MgSO₄ では NaCl3.0%より C_b は小さく, C_{sol} は大きい。図-2 に NaCl3.0%, NaCl+Na₂SO₄, NaCl+MgSO₄ の F 塩の積分強度比を示す。NaCl3.0%では F 塩積分強度比が NaCl+Na₂SO₄, NaCl+MgSO₄ と比較して大きくなった。これは, 硫酸塩が添加されている溶液では, F 塩中の Cl が SO₄²⁻に置換され Cl が解離し, F 塩の積分強度比が小さくなったと考えられる。また, NaCl+Na₂SO₄ では NaCl3.0%より C_b が大きくなっているが F 塩が小さくなっていることから, 吸着 Clが増加したのではないかと考えられる。NaCl+MgSO₄ では, NaCl3.0%より C_b が小さく F 塩も小さくなっている。F 塩から解離した分が吸着せず, C_{sol} が大幅に増加したと考えられる。図-3 に XRD により測定した $2\theta=0^\circ\sim15^\circ$ の結果を示す。NaCl3.0%, NaCl+Na₂SO₄, NaCl+MgSO₄でも AFt の生成は確認できたが, F 塩生成前の AFt か, F 塩の解離により生じた AFt かは不明である。

5.まとめ

海水中の NaCl 濃度より大きい濃度でも Clの固定化が増加する可能性が示唆された。Mg²⁺が存在する場合と, SO₄²⁻が存在する場合では, Clの固定化性状が異なることが考えられる。

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
- 2) 丸屋剛：コンクリート中の塩化物イオンの移動に関する解析手法の構築, 東京大学学位論文, 1995
- 3) 吉田夏樹：コンクリート構造物における硫酸塩劣化の現状-ソーマサイト生成による新たな劣化問題, テクニカル ノート, pp.32-38
- 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

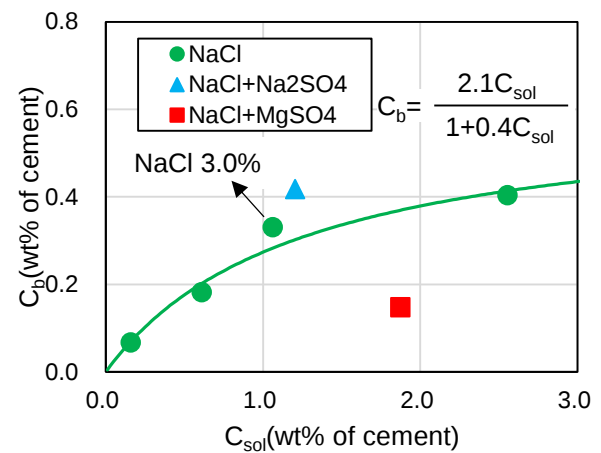


図-1 各溶液の C_b と C_{sol} の関係

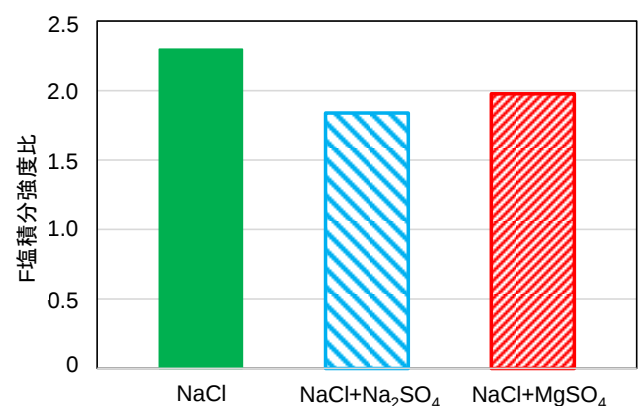


図-2 F 塩の積分強度比

(NaCl3.0%, NaCl+Na₂SO₄, NaCl+MgSO₄)

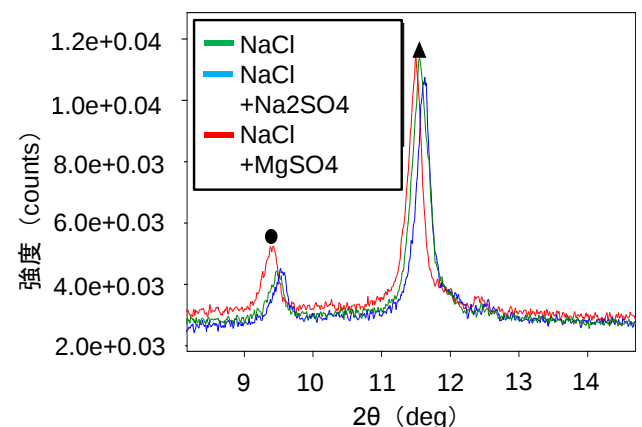


図-3 XRD のピーク図 ● : AFt, ▲ : F 塩
(NaCl3.0%, NaCl+Na₂SO₄, NaCl+MgSO₄)

- 5) 松崎晋一郎・豊村恵理・伊代田岳史：高炉セメントの塩化物イオン固定化特性に関する一検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.797-802, 2011