

セメントペースト中におけるフリーデル氏塩量の増加に関する検討

福島工業高等専門学校 学生会員 ○伊藤 洋輔
福島工業高等専門学校 フェロー 緑川 猛彦
福島工業高等専門学校 正 会 員 山ノ内正司
福島工業高等専門学校 内田 修司

1. はじめに

東日本大震災による被害の復旧・復興過程において、海水練りコンクリートの消波ブロックが用いられている。しかし、RC 構造物においては、鉄筋の腐食の観点から、練混ぜ水に海水を用いることや、海砂をそのまま骨材として用いることが許容されておらず、除塩をした上で、コンクリート中の塩分量を規定値以下にする必要がある。

一方、コンクリート中に含まれる塩化物イオンには、鉄筋の腐食に直接関わりのない塩化物イオン（固定化塩化物イオン）と、鉄筋の腐食を引き起こす塩化物イオン（可溶性塩化物イオン）とが存在していることが明らかとなっている¹⁾。また、固定化塩化物イオンは、フリーデル氏塩（以下、F 塩と略記）としてセメント水和物中に取り込まれる固相塩化物と、細孔壁に電気的に固定される吸着塩化物の2つに分類される²⁾。

本研究では、コンクリート中の固定化塩化物イオンを増加させることで、可溶性塩化物イオンを相対的に少なくすることを試みた。具体的には、F 塩の生成過程にはアルミニウムが含まれていることから、外部からアルミニウム化合物を添加し、アルミニウム化合物の種類の違いによる F 塩生成への影響を検討した。

2. 実験方法

5 種類のアルミニウム化合物をセメントペーストに添加し、XRD 内部標準法により、硬化ペースト中の F 塩生成量を比較した。

2. 1 使用材料

本研究では、普通ポルトランドセメントおよび練混ぜ水として、海水相当の塩分濃度を有する食塩水を用いた。添加するアルミニウム化合物は、比較的入手しやすく安全に取り扱うことが出来るものとして、カオリン

($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$)、硫酸カリウムアルミニウム

($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)、水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) を使用した。

2. 2 実験方法

アルミニウム化合物をセメント質量比の 5%並びに 10%添加し、約 30cm^3 の硬化ペーストを作成した。水セメント比は $w/c=50\%$ で統一した。7 日間気中養生後、硬化したペーストを粉砕し、XRD 内部標準法（以下、XRD 法）により、F 塩の生成量を測定した。

（1）検量線の作成

XRD 法の検量線の試料は、測定する供試体と密度および化学組成が近いことが望ましいとされている³⁾。ここでは、硬化ペーストと出来るだけ近い条件となるように、希釈材にはカルシウム分を供給する目的で炭酸カルシウムを用い、これと合成した F 塩を所定量混合した。例えば、検量線の F 塩量 10%の試料は、炭酸カルシウム : F 塩を質量比で 9 : 1 となるように混合した。内部標準物質には $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用い、上記の試料に質量比で 10%（内割り）添加した。

図-1 に XRD 法での検量線を示す。検量線はほぼ線形関係となっている。

（2）X 線回折測定条件

定量に使用する回折ピークは、F 塩 : $2\theta=11.3^\circ$ 、内部標準物質 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) : $2\theta=52.5^\circ$ である。X 線の測定条件は管電圧 40kV、管電流 40mA、スキャン速度 0.2deg/min 、サンプリング間隔 0.02deg とした。

（3）F 塩量測定

測定前に供試体を微粉砕し、これに内部標準物質 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) を 10%（内割り）で添加した。X 線回折測定は（2）

キーワード：フリーデル氏塩，水酸化アルミニウム，XRD 内部標準法

連絡先：〒970-8034 福島県いわき市平上荒川字長尾 30

福島工業高等専門学校 建設環境工学科 TEL 0246-46-0750

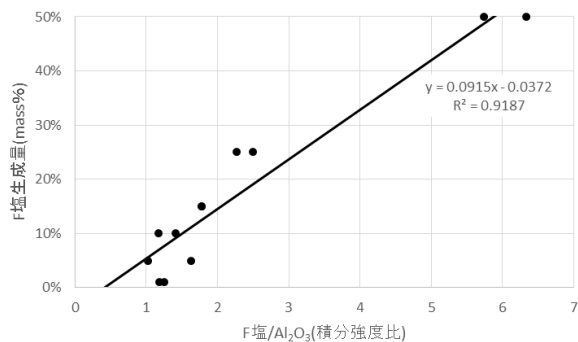


図-1. 検量線

の条件で行い、F 塩と内部標準物質の積分強度比を求め、検量線から得られた 1 次関数式に代入し、供試体中の F 塩量を求めた²⁾。

3. 実験結果

図-2 に添加したアルミニウム化合物と F 塩の生成量との関係を示す。アルミニウム化合物が無添加のケースにおいても F 塩は生成されるが、アルミニウム化合物を添加する事により全体的に F 塩生成量が増加する傾向を示し、さらに、アルミニウム化合物添加量を 5% から 10% に増加すると、より F 塩生成量が増加した。この傾向は、カオリンや水酸化アルミニウムにおいて特に顕著であり、一方、酸化アルミニウムや硫酸アルミニウムにおいては低添加量では効果が低かった。これらの事から、ペーストにアルミニウム化合物を添加することにより F 塩生成量が増加する場合あることが確認された。

図-3 にアルミニウム化合物の単位アルミニウム量当りの F 塩生成量を示す。酸化アルミニウムは化合物中に含まれるアルミニウム量が多いことから、添加量に比べて相対的に F 塩生成量が低い事がわかる。一方、硫酸カリウムアルミニウムは化合物中に含まれるアルミニウム量が少ない事から、添加量に比べて F 塩の生成量が高くなった。また、硫酸カリウムアルミニウムは、F 塩の生成量が添加量に敏感であった。

全体的に見ると、カオリンや水酸化アルミニウムにおいて F 塩の生成量が良好な傾向を示したが、両者に共通していることは化合物中に水酸化物イオンが含まれている事である。このことは、カオリンや水酸化アルミニウムに含まれている水酸化物イオンが、F 塩生成時に生じる水酸化物イオンと塩化物イオンの交換反応を促している可能性がある。

4. 結論

ペースト中の固相塩化物イオンを増加させ、可溶性塩

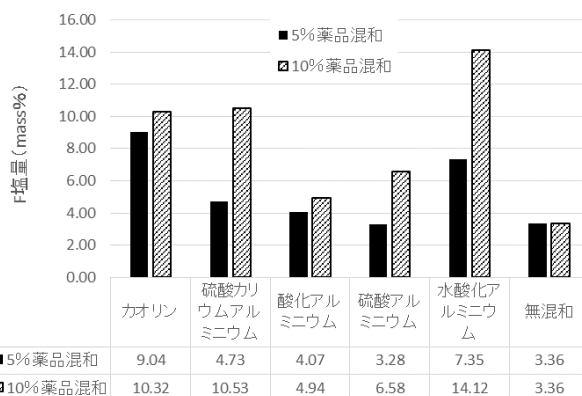


図-2. アルミニウム化合物と F 塩の生成量

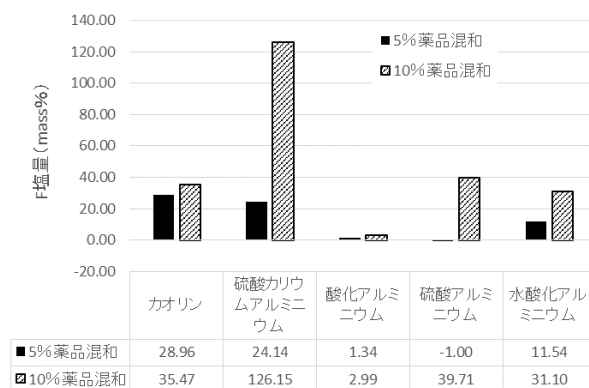


図-3. 単位アルミニウム量当りの F 塩生成量

化物イオンを相対的に少なくすることを試みるため、アルミニウム化合物を添加した硬化ペースト中の F 塩生成量を測定した。本実験により以下の知見を得ることが出来た。

(1) アルミニウム化合物を添加した硬化ペーストは、無添加のペーストよりも F 塩の生成量が増加する傾向を示した。また、F 塩の生成量はアルミニウム化合物添加量を増加すると増加した。

(2) 5 種類のアルミニウム化合物の内、カオリンと水酸化アルミニウムを添加したケースの F 塩生成が良好であった。

【参考文献】

- 1) 田原和人,宮口克一,盛岡実,武若耕司: $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ を混和した種類の異なるセメント硬化体の水和挙動及び塩化物イオン固定化能力、Cement Science and Concrete Technology、No.65、2011.
- 2) 宮原茂偵,丸山剛,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、2006.
- 3) 日本分析化学会 X 線分析研究懇談会: 粉末 X 線解析の実際-リートベルト法入門、pp.54-58、2005.