

塩化物イオンの固定化に及ぼす化合物の影響

福島工業高等専門学校 学生会員 ○高橋 秀実
福島工業高等専門学校 学生会員 猪俣龍一郎
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

1. はじめに

コンクリート中に存在する塩化物イオンは、セメント水和物により固定化された塩化物イオンと細孔溶液中で移動可能な可溶性塩化物イオンに分けられる。さらに、固定化塩化物イオンの種類として、セメント水和物中に取り込まれるフリーデル氏塩($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)や吸着塩分がある。コンクリート中の鉄筋の腐食等に関わる塩化物イオンは可溶性塩化物イオンであることから、コンクリート中の全塩化物イオンに対する可溶性塩化物イオンの割合を低くすることができれば、コンクリートの耐久性に関して有効であると考えられる¹⁾。

本研究では、コンクリート中の固定化塩化物イオン量を増加させることで、相対的に可溶性塩化物イオン量を少なくすることを試みた。代表的な固定化塩化物イオンであるフリーデル氏塩(以下 F 塩)に着目し、種々のアルミニウム化合物の添加により F 塩の生成量を増加させ、結果的に可溶性塩化物イオンを低下させることを試みたものである。

2. 研究方法

2.1 使用材料

セメントは普通ポルトランドセメントを使用した。練混ぜ水は海水と同じ濃度を有する食塩水とした。セメントペーストに混和する薬品としてカオリン($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$)、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($\text{Al}(\text{OH})_3$)の 5 種類のアルミニウム化合物を用いた。

2.2 実験方法

5 種類のアルミニウム化合物をセメント量に対して 15% 混入したセメントペーストを、海水と同じ濃度を有する食塩水 (3%) にて作製した。その後、1 週間気中養生し、多量のアセトンを用いて試料の水和停止処理を施した。その後、粉末状にした試料中の F 塩量と酸化アルミニウムを質量比で 9:1 になるように混合し、XRD 用試料を作製した。

作製した XRD 用試料を測定機にセットし、約 30 分間 X 線測定を行った。これにより、回折ピークを求め、F 塩量を定量した。

F 塩の定量に使用する回折ピークは、F 塩： $2\theta=11.3^\circ$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ： $2\theta=52.5^\circ$ とした。X 線の測定条件は管電圧 40kV、管電流 30mA、スキャン速度 0.2deg/min 、サンプリング感覚 0.02deg とした。回折ピークの面積は、回折ピークを最小二乗法により関数フィッティングし、積分強度を計算することにより求め、標準物質との面積比から検量線を作成した。F 塩量は図-1 に示す検量線から算定した。

粉末試料中の全塩化物イオン濃度および可溶性塩化物イオン濃度は、JCI-SC4「硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法」に準拠して測定した²⁾。

3. 実験結果

図-2 に、5 種類のアルミニウム化合物を 15% 混和した場合の F 塩生成量を示す。F 塩生成量は、水酸化アルミニウムが最も多く、カオリン、硫酸アルミニウム、酸化アルミニウム、硫酸カリウムアルミニウムの順となった。F 塩は、アルミニウム化合物を添加しない場合にもセメントの水和に伴い生成されるが、アルミニウム化合物の種類

キーワード：フリーデル氏塩, アルミニウム化合物, XRD 内部標準法, 塩分濃度測定

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 0246-46-0835

により F 塩の生成量が異なり、場合によっては無添加のケースよりも F 塩の生成量が減少するケースも見られた。特に F 塩の生成量が低い硫酸カリウムアルミニウムを添加したペーストにおいては、練り混ぜ時にセメント粉末と添加物を良く混合したにもかかわらず硬化したペースト内には白い斑点が現れたことから、セメントペーストの硬化に不都合を生じさせたものと推察される。無添加のセメントペーストと比較して F 塩生成量が同等または増加したものはカオリンと水酸化アルミニウムのみであった。これらの化合物は水酸化物であるが、F 塩が生成される際には、ハイドロカルマイト中の水酸化物イオンが塩化物イオンと交換される反応が生じることが明らかになっていること³⁾から、これらの水酸化物は F 塩の生成に有利に働いたものと思われる。

図-3 に可溶性塩化物イオンの全塩化物イオンに対する割合を示す。図-3 の傾向は、F 塩生成量の傾向（図-2）とは逆の傾向になっていることから、F 塩の生成量を多くすることにより可溶性塩化物イオン濃度を相対的に低下することが可能であるものと考えられる。

4. 結論

供試体中の固定化塩化物イオンを相対的に増加させることを試みるため、アルミニウム化合物を添加した試料の F 塩生成量を XRD により測定した。本実験により以下の知見を得ることができた。

- (1) セメントペースト中に存在する塩化物イオンのうち、固定化塩化物イオンを増加させることで相対的に可溶性塩化物イオンを低下させることが可能である。
- (2) 5種類のアリミニウム化合物のうち、水酸化アルミニウムの添加が F 塩生成による可溶性塩化物イオンの固定化に効果的であった。

【参考文献】

- 1) 宮原 茂,丸屋 剛,石田 哲也：セメントおよび混和材の種類が塩素の固定に与える影響,大成建設技術センター報,pp.1~9,2006
- 2) 宮原 茂,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,pp.893~898,2006

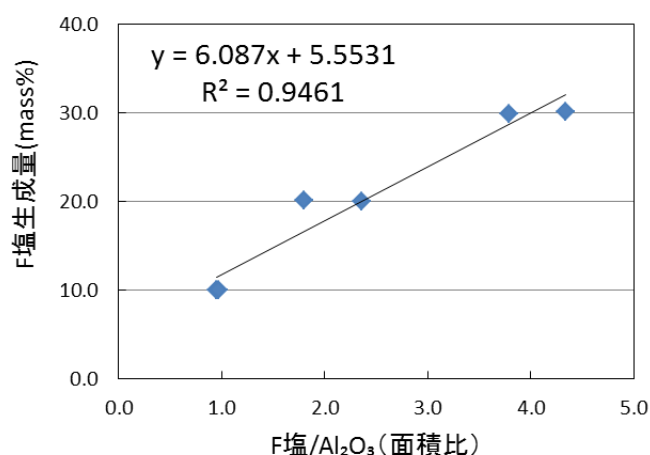


図-1 検量線

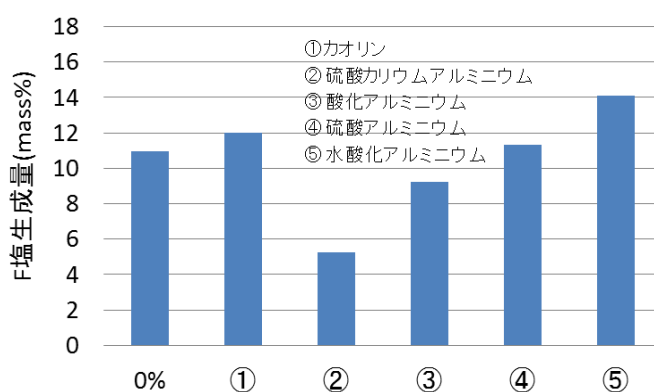


図-2 F 塩生成量

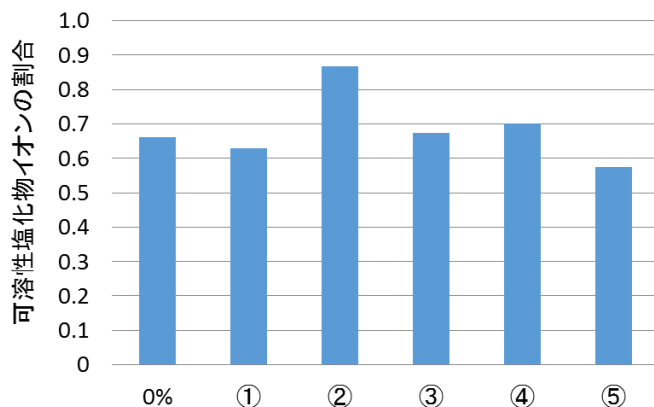


図-3 可溶性塩化物イオンの割合

- 3) 米澤敏男,V.Ashworth,R.P.M.Procter：セメント水和によるモルタル細孔溶液中のCl⁻固定のメカニズム,コンクリート工学年次論文報告集,Vol.10, No2,pp.475~480,1988