

論文

[1084] セメント水和物によるモルタル細孔溶液中の Cl^- 固定のメカニズム

正会員 ○ 米 澤 敏 男

(竹中工務店技術研究所)

V. Ashworth

(G. C. C. Ltd.)

R. P. M. Procter

(U. M. I. S. T.)

1. はじめに

コンクリートやモルタルの練り混ぜ水に添加された Cl^- や外部から浸入した Cl^- が、セメント中の C_3A 水和物や C_4AF 水和物により、たとえば $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ のような複塩として固定されることが、従来しばしば報告されてきた。セメント水和物により固定される Cl^- の量を知ることは、鉄筋の腐食の研究や対策の立案において重要であるのみでなく、筆者らの研究〔1〕によれば、 Cl^- が固定される結果、細孔溶液中の OH^- 濃度が上昇するのであり、 Cl^- の固定は、アルカリ骨材反応の研究においても重要な課題と考えられる。しかし、セメント水和物によって Cl^- が固定されるメカニズムには依然として不明の点が多い。すなわち、1) 先に述べた Cl^- 固定にともなう OH^- の濃度上昇、2) 古くはRobertの実験〔2〕最近ではDiamondの実験〔3〕に見られるように Cl^- の量が多い場合でも少ない場合でも固定された Cl^- と自由な Cl^- との間にある平衡が存在する、3) Diamondの実験に見られるように NaCl を添加した場合と CaCl_2 を添加した場合とで細孔溶液中の OH^- 濃度が相違する、等の諸現象を矛盾なく説明し得る理論は、今の所、提案されていない。この研究は NaCl を添加したモルタルの細孔溶液を高圧容器により抽出し、細孔溶液中の OH^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- の各イオンの濃度変化を調べた結果に基づいて Cl^- が固定されるメカニズムに関する考察と新たな提案を行ったものである。

2. 実験

2. 1 実験の概要

普通ポルトランドセメントを用いたモルタルを練り混ぜた後、ポリプロピレン製の容器（内径40mm、高さ100mm）の中に密封保存し、練り混ぜ後30分から112日までの範囲で、高圧容器を用いて細孔溶液を抽出し、細孔溶液中の OH^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- の各イオンの濃度を分析した。この時、モルタルの練り混ぜ水には NaCl を0M、0.52M、2.84M、の三水準の異った濃度で添加した。モルタルの水セメント比は、50% 砂セメント比は、1.43であった。セメントの化学成分を表-1に示す。砂は、けい砂質であり、比重は2.61、FMは1.25であった。

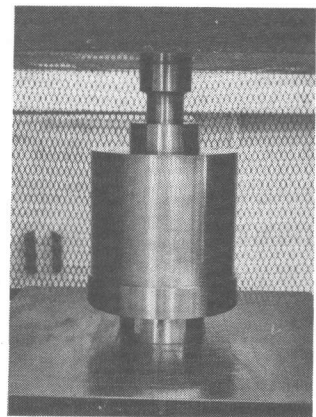


図-1 細孔溶液抽出装置

2. 2 細孔溶液の抽出

表-1 セメントの化学成分

練り混ぜ後5～6時間までは、遠心分離器により

Ignition loss	Insoluble residue	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	MnO
1.4	0.5	19.9	5.1	2.4	65.0	1.0	2.9	0.19	0.46	0.22	0.10	0.06

細孔溶液を抽出した。練り混ぜ後12時間以降は、図-1に示す高压容器を用いて細孔溶液を抽出した。この容器はプレスフィットした二重円筒であり、設計内圧4000Kg/cm²、内径43mmである。

2. 3 細孔溶液の分析

細孔溶液中のCl⁻は、銀電極を用いた電量滴定法(コーニング モデル921)により分析した。Na⁺とK⁺は、炎光分光光度計(コーニング モデル100)により分析した。OH⁻は、フェノールフタレインを指示薬とした硝酸による滴定により分析した。なお、抽出した細孔溶液は、ポリプロピレン製の試料ビン中に密封するとともに、OH⁻については抽出したその日のうちに分析を行い、炭酸化の影響を除いた。

3. 実験結果

細孔溶液中のOH⁻、K⁺、Na⁺およびCl⁻各イオンの濃度変化を図-2~5に示す。OH⁻濃度は、練り混ぜ後5~6時間の凝結の時期までは、ほとんど変化を示さなかったが、その後12時間までの間に著しい濃度増加を示した。12時間以降材令112日までのOH⁻濃度の増加は、NaClの添加の有無により異なった傾向を示した。NaClを添加していないモルタルでは、12時間以降は凝結から12時間までのOH⁻の濃度増加に比べて、ゆるやかな増加を続け、材令50日位ではば一定の状態に至った。NaClを添加した場合、12時間以後のOH⁻濃度上昇は、添加しないものに比べて著しく大きかった。また、この傾向は、NaCl添加量0.52Mと2.84Mとで大差なかった。材令12時間以後のOH⁻濃度上昇にみられた結果はNaClの添加が、細孔溶液中のOH⁻濃度の上昇に寄与していることを示している。細孔溶液中のOH⁻濃度の増加には、NaClの添加と関係しているものの他に、いくつかのメカニズムが関与していると考えられるが、それらについて言及することは、この論文の目的ではないので、筆者らが既に発表している研究〔1〕を参照されたい。

K⁺濃度は、12時間まではほとんど変化を示さないが、それ以降ゆるやかな濃度増加を示し10~20日で一定値に達した。またK⁺は、OH⁻のように5ないし6時間と12時間の間に著しい濃度増加を示すことはなかった。

Na⁺濃度も最初一定の値を示した後ゆるやかな増加を示し50日位で一定値となった。NaClを添加していないモルタルのNa⁺は、セメントから放出されたものであり、このNa⁺は最終的に0.12Mに達した。NaCl添加量0.52Mの場合Na⁺は最終的には0.62Mに、添加量2.84Mの場合には4.10Mに達した。NaCl添加量2.84Mの場合、Na⁺は1.26Mの濃度増加を示したことになるが、これをセメントから放出されたNa⁺の

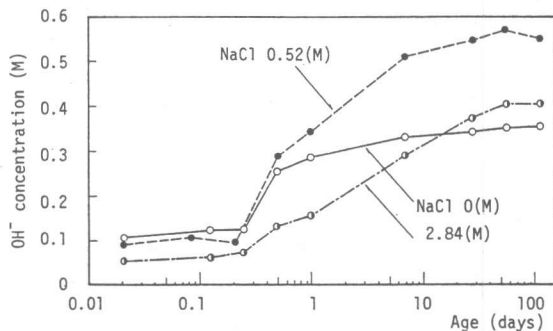


図-2 OH⁻濃度の測定値

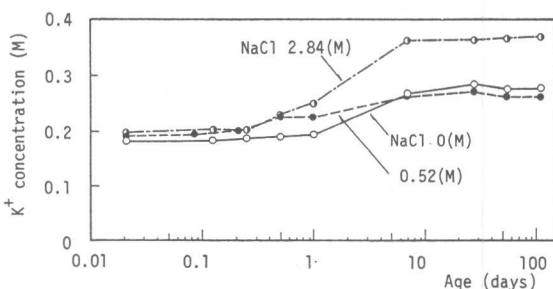


図-3 K⁺濃度の測定値

みによって説明することはできない。セメントの水和により水の絶対量が少なくなるのは明らかであり、その結果細孔溶液中の各イオンは濃縮されることになり濃度増加を示す。セメントから放出された Na^+ によって説明できない Na^+ の濃度増加は、セメントの水和による細孔溶液の濃縮により生じたものと考えられる。この濃縮は、イオンを供給している電解質が飽和に至らない限り、また濃縮による濃度変化により共存するイオン間のバランスに変化が生じない限り、 Na^+ 以外のイオンにおいても生じていると考えられる。

Cl^- 濃度は、 NaCl 添加量0.52 Mの場合、12時間までは濃度変化を示さなかったが、12時間以後大きく低下し材令50日で0.26 Mとなり、その後一定値を保持した。 NaCl 添加量2.84 Mの場合、 Cl^- 濃度は、材令7日まで増加し3.9 Mに達したが、その後減少に転じ、56日で3.7 Mとなった。 NaCl 添加量0.52 Mの場合の12時間以後の

Cl^- 濃度の低下は、セメント水和物により Cl^- が固定された事を示している。 NaCl 添加量2.84 Mの場合、先に述べたセメントの水和による細孔溶液の濃縮が卓越しているため材令7日までは Cl^- は濃度増加を示したが、7日以後に観察された濃度低下は、この場合も Cl^- が固定された事を示している。 NaCl 添加量0.52 Mの場合に明確であるが、 Na^+ が濃度増加を示したのに対し Cl^- は著しい濃度低下を示しており、モルタルに NaCl を添加してもセメント水和物によって固定されるのは Cl^- であり Na^+ は固定されない。 NaCl 添加量2.84 Mの場合、 Na^+ と Cl^- の濃度差は、材令112日で約0.5 Mである。これはセメントから放出された Na^+ によっては説明困難な量であり、やはり NaCl を添加しても Na^+ は固定されず Cl^- のみが固定される事を示している。

4. 考 察

4. 1 自由な Cl^- と固定された Cl^- との平衡

C_3A の水和が持続し C_3A 水和物が生成している間は、 Cl^- の固定は続くと考えられるので細孔溶液中の Cl^- に濃度変化が観察されなくなった材令112日でイオンとして存在する自由な Cl^- と固定された Cl^- との間の平衡を考える。ただし、固定された Cl^- の量を最初に添加した濃度と材令112日の Cl^- 濃度の差と考えると、セメントの水和による細孔溶液の濃縮に伴う誤差が生ずる。したがって、ここでは、セメントから放出された Na^+ の量を材令112日で0.12 M (NaCl を添加しない供試体の Na^+ 量)と仮定し、材令112日で観察された Na^+ 濃

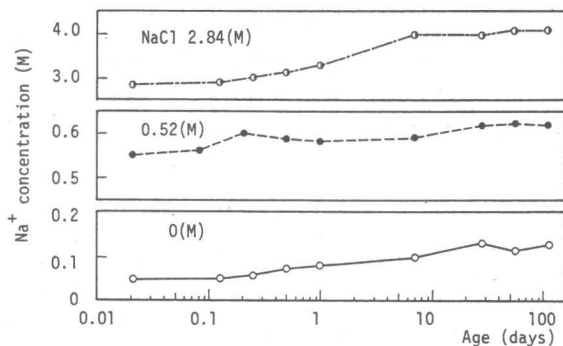


図-4 Na^+ 濃度の測定値

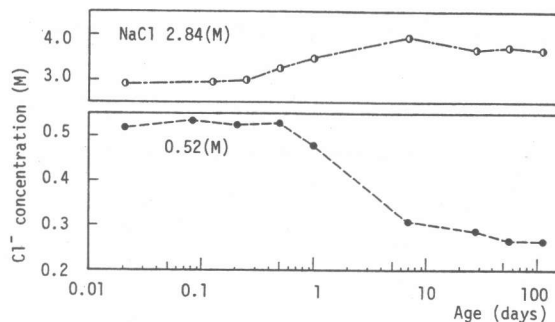


図-5 Cl^- 濃度の測定値

度からセメントにより放出された Na^+ 量
(0.12M)を差し引き、それと観察された Cl^- 濃度との差を固定された Cl^- 濃度とした。この方法のよれば NaCl 添加量0.52Mの場合、材令112日で固定された Cl^- の量は、0.24M(自由な Cl^- は0.26M)であった。また NaCl 添加量2.84Mの場合、固定された Cl^- は0.38M(自由な Cl^- は、3.63M)であった。

図-6は、固定された Cl^- と自由な Cl^- との関係をこれらの結果とDiamondの実験

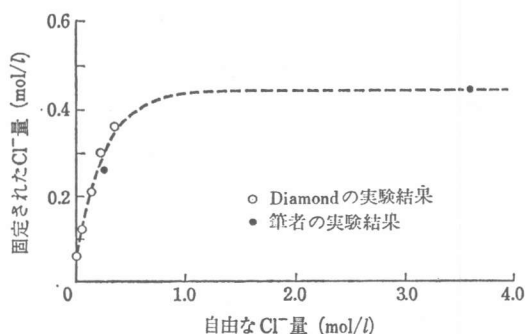


図-6 固定された Cl^- と自由な Cl^- との平衡関係

〔3〕の結果を用いて示したものである。ただし、Diamondのデータは、固定された Cl^- を最初の濃度と観察した時点の濃度との差で示したものであり、細孔溶液の濃縮による誤差が含まれている。また、Diamondのデータは、材令60日における結果である。図-6によれば、自由な Cl^- 濃度0.5Mまでは固定された Cl^- と自由な Cl^- との間に直線に近い関係があるが、自由な Cl^- 濃度が0.5Mより高くなると固定された Cl^- の量はもはや増加しない。図-6は、データ数が必ずしも充分でない点や用いたデータにある程度の誤差が含まれている点で不十分な所があるが固定された Cl^- と自由な Cl^- との基本的な関係を定性的には十分に示していると考えられる。

4. 2 Cl^- の固定に伴う OH^- の濃度増加

NaCl 添加量0.52Mの場合、 Cl^- 濃度が減少したのは材令12時間以後であった。したがって Cl^- の固定は材令12時間以後に生じたことになる。また12時間以後の OH^- の濃度増加は、 NaCl を添加した場合としない場合とで著しく相違し、 NaCl を添加した場合に大きな OH^- の濃度増加を示した。これらの結果は、 Cl^- の固定に伴い OH^- の濃度が増加することを示している。材令12時間から112日までの OH^- 濃度の増加は、 NaCl 添加量0.52Mの場合0.26M、 NaCl 添加量2.84Mの場合0.27Mであった。これらの OH^- 濃度の増加は、先に述べた Cl^- の固定量に近い。したがって、 Cl^- が固定されることにより、固定された量とほぼ等量の OH^- が生ずると考えることができる。

4. 3 Cl^- 固定のメカニズム

実験の結果は、 Cl^- 固定に伴い以下の4つ現象が生ずることを示しており、 Cl^- 固定のメカニズムは、これらの全てを説明できるものでなければならない。

- (1) モルタルに NaCl を添加した時、 Cl^- は固定されるが、 Na^+ は固定されない。
- (2) 固定された Cl^- と自由な Cl^- とは、図-6に示す平衡関係を有する。
- (3) Cl^- が固定されると OH^- 濃度が増加する。
- (4) 固定された Cl^- の量と OH^- の濃度増加とはほぼ等しい。

Cl^- を固定した C_3A 水和物は、 $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ の形を有すると考えられているが、 NaCl を添加した時に Cl^- の固定によりこのような複塩ができる可能性としては、まず第一に、 C_3S ないしは C_2S の水和により生じた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と NaCl とにより CaCl_2 が生じ、その後、上記の複塩が生成する次式のメカニズムが考えられる。



このメカニズムは、先に述べた4項目の(2)以外の全てを満足する。しかし、ここで生成した複塩が溶解するという概念では(2)を説明する事は困難である。

図-6に示す固定された Cl^- と自由な Cl^- との関係は、吸着平衡に関するLangmuirの等温吸着曲線にきわめてよく似ている。 Cl^- が吸着により固定されるとする説は、すでにRamachandran〔4〕により提案されており、その説によれば、 Cl^- は C_3S 水和物の化学吸着により固定される。ただし、後藤〔5〕やLambert〔6〕による C_3S 純物質を用いた実験によれば、 Cl^- 固定に対する C_3S 水和物の寄与は、極めて小さく無視しうるものである。しかし図-6の関係は、 C_3A 水和物による Cl^- 吸着の可能性について検討する必要性を示唆しているとも考えられる。大門〔5〕やLee〔6〕によれば $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ のようなモノサルフェイト型 C_3A 水和物は、図-7に模式的に示すように、 $\text{Ca}_2 \cdot \text{Al}(\text{OH})_6$ の形の板状結晶と結晶層間に OH^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等の層間物質を有する構造を持つ点で共通しており層間物質のみが相違する。 Cl^- が、 C_3A 水和物によって吸着されるとすれば、この結晶層間に吸着されるのであろう。しかし、 Cl^- が C_3A 水和物の吸着により固定されるというメカニズムは、先に述べた現象(1)、(2)を説明しうるものではあっても Cl^- 固定に伴う OH^- の増加を説明する点で難しさがある。 Cl^- が吸着され、なおかつ同時に OH^- が増加する可能性として、式(1)、(2)の反応のうち Ca^{2+} と Cl^- が同時に吸着される場合が考えられるが、陽イオンと陰イオンの吸着が同時に生ずる可能性はありそうもなく、結論的には C_3A 水和物の吸着による Cl^- 固定のメカニズムは否定せざるをえない。

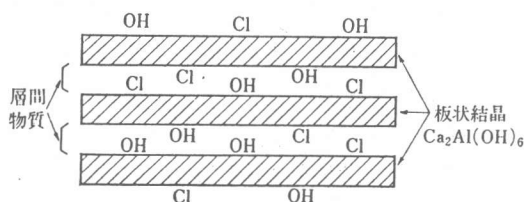
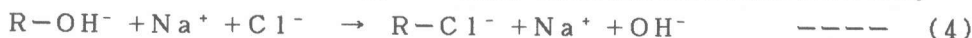


図-7 モノサルフェイト型 C_3A 水和物の構造の模式図

先に述べた現象の(4)すなわち Cl^- の固定と同時に固定された Cl^- と等量の OH^- の濃度増加が見られるという事実は、現象的には Cl^- と OH^- との間でイオン交換が生じている可能性があることを示している。 Cl^- 、 OH^- 、 SO_4^{2-} の各イオンと陰イオン交換樹脂との親和性に関し、次式の関係がある〔9〕と言われる。したがって、 Cl^- は陰イオン交換体に固定

$$\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{OH}^- \quad \text{-----} \quad (3)$$

されている OH^- と容易に置き換わり、 Cl^- が固定されることになる。上式(3)の関係はまた SO_4^{2-} と Cl^- とが共存する時(例えば海洋環境下)、 SO_4^{2-} が優先的に固定される〔10〕ことも説明しうる。 Cl^- が OH^- と陰イオン交換する反応を式で示せば次のようになる。



上式中Rは、イオン交換体であり、 C_3A 水和物がイオン交換体であるとすれば、Rは先に述べた板状結晶 $\text{Ca}_2 \cdot \text{Al}(\text{OH})_6$ となる。

このイオン交換による Cl^- 固定のメカニズムは、先に述べた現象(1)、(3)、(4)を説明しうる。この説を受け入れるためには、さらに(2)すなわち図-6に示す固定された Cl^- と自由な Cl^- との関係がイオン交換により説明されねばならない。図-6で自由な Cl^- 濃度が0.5 Mより高い場合に固定された Cl^- 量が一定値を示すのは、この状態で陰イオン交換体の

交換容量を越えており、自由な Cl^- が増加しても、もはやイオン交換が進まない状態となっていると考えることにより説明しうる。自由な Cl^- 濃度 0.5 M 以下で固定された Cl^- と自由な Cl^- との間に直線に近い関係が存在する領域では、両者の間でイオン交換平衡が成立していると考えることができる。図-6 は、自由な Cl^- 約 0.5 M までは次式で定義される分配係数 K_d

$$K_d = [\text{Cl}^-]_{\text{fix}} / [\text{Cl}^-]_{\text{free}} \quad \text{-----} \quad (5)$$

が、ほぼ一定の値であることを示している。すなわち、 K_d が約 1 であることから固定された Cl^- と自由な Cl^- とがほぼ等しい量で平衡している。 K_d の値に関する議論は別にしても、図-6 にしめす関係はイオン交換により充分説明しうる。したがって、 Cl^- と OH^- とが (5) 式に示すイオン交換反応をおこし、その結果 Cl^- の固定が生ずるというメカニズムは、先に述べた 4 つの現象を全て説明しうるものであり、これを Cl^- 固定のメカニズムとして提案する。

Diamond の実験 (3) によれば、 NaCl を添加した場合と CaCl_2 を添加した場合とで細孔溶液中の OH^- 濃度が相違し、 NaCl を添加した場合のほうが高くなるが、これもイオン交換のメカニズムにより説明しうる。すなわち、 CaCl_2 を添加した場合、(4) 式の反応により生成するのは Ca(OH)_2 であり、(4) 式の反応が生じなくても細孔溶液は常に Ca(OH)_2 でほぼ飽和しているため、(4) 式による Ca(OH)_2 の生成が OH^- の濃度上昇に寄与しないことになり NaCl と CaCl_2 を添加した場合で OH^- 濃度に差が生ずることになる。

5. 結 論

Cl^- 固定に関し、次の 4 つの現象が生じている。

- (1) モルタルに NaCl を添加した時、 Cl^- は固定されるが Na^+ は固定されない。
- (2) 固定された Cl^- と自由な Cl^- とは、図-6 に示す平衡関係を有する。
- (3) Cl^- が固定されると OH^- 濃度が増加する。
- (4) 固定される Cl^- の量と OH^- の濃度増加量とはほぼ等しい。

上記 4 つの現象を説明しうる Cl^- 固定のメカニズムとして次式による Cl^- と OH^- とのイオン交換反応を提案する。このメカニズムはまた、 NaCl を添加した場合と CaCl_2 を添加した場合とで細孔溶液中の OH^- 濃度が異なるという Diamond の実験結果をも説明しうるものである。



〔参考文献〕

- 1) 米沢敏男、Ashworth, V. and Procter, R.P.M. : 土木学会第 42 回年次講演会、1987.
- 2) Robert, M.H. : Magazine of Concrete Research, Vol.14, No.42, 1962.
- 3) Diamond, S. : Cement Concrete and Aggregate, Vol.18, No.2, 1986.
- 4) Ramachandran, V.S. : Materials and Structures, Vol.4, No.19, 1971.
- 5) 後藤誠史、常谷正巳、柳田洋明、近藤連一 : 窯業協会誌, Vol. 87, No.3, 1979.
- 6) Lambert, P. and Page, C.L. : Cement and Concrete Research, Vol.15, No.4, 1985.
- 7) 大門正機、後藤誠史 : Private communication.
- 8) Lee, F.M. : The Chemistry of Cement and Concrete, Edward Arnold, 1970.
- 9) 垣花秀武、森芳弘 : イオン交換入門, 広川書店, 1971.
- 10) 佐藤雅男、田中弘文 : セメントコンクリート, No.413, 1981.