

論文 硫酸イオンがセメント硬化体中の固相塩化物イオンの生成に与える影響

直町 聡子*1・加藤 佳孝*2

要旨: セメントペースト粉末と破片を用いて、硫酸イオン (SO_4^{2-}) が塩化物イオン (Cl^-) の固定化に及ぼす影響を実験的に検討した。粉末の場合は Cl^- とセメント水和物が即座に反応し、固定 Cl^- (C_b) であるフリーデル氏塩 (F 塩) を生成した。一方で破片の場合、 C_b としてクーゼルス氏塩 (K 塩) と F 塩の生成を確認することが出来た。破片試料では、 Cl^- と SO_4^{2-} の浸透の影響が表れている結果であり、実際の現象を再現していると考えられる。 SO_4^{2-} が共存イオンとして混在する場合、K 塩が残留して、F 塩の積分強度は減少傾向にあることを確認した。

キーワード: 塩化物イオン, 硫酸イオン, フリーデル氏塩, クーゼルス氏塩

1. はじめに

島国であるわが国では、鉄筋コンクリート構造物の塩害の事例が多く報告されている。塩害の主要因である塩化物イオン (Cl^-) は、鉄筋の不動態皮膜を破壊し腐食速度を増大させるため、コンクリート中の Cl^- の挙動を把握することは重要である。コンクリート中の Cl^- は、細孔溶液中に存在する自由 Cl^- (C_{free}) とセメント水和物に固定される固定 Cl^- (C_b) の2つに分けられる。一般に鉄筋腐食に直接影響しないと考えられている C_b は、フリーデル氏塩 (F 塩) としてセメント水和物とイオン置換反応等で固定されるもの、および細孔壁面に吸着する Cl^- に分類される。つまり固定化能力が高いセメント硬化体は C_{free} が少なくなり、鉄筋腐食に寄与する Cl^- 量が少なくなることが考えられる。

ここで、海水によるコンクリート構造物の塩害を考える場合、海水中には Cl^- 以外にもセメント水和物と反応するイオンが存在する。例えば硫酸イオン (SO_4^{2-}) は、セメント水和物と反応し膨張性を有する物質を生成し Cl^- の浸透に影響すると報告されている²⁾。深谷ら³⁾は、海水中の Cl^- によって生成した F 塩が、海水中の SO_4^{2-} によってエトリンガイト (Aft) を生成し、膨張現象を引き起こすと報告している。この様な SO_4^{2-} が Cl^- の固定化に及ぼす影響を検討した既往の研究を概観すると、内在する SO_4^{2-} および Cl^- を対象とした既往の研究^{例えは 4)}はあるものの、外来の SO_4^{2-} および Cl^- を検討した例はほとんどない。

本研究では、セメントペーストの粉末と破片を用いて、海水中のイオンである SO_4^{2-} 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 反応量試験

実験 1 ではセメントペースト粉末を試料とし、 SO_4^{2-} が Cl^- の固定化に及ぼす影響を検討することを目的とした。また、粉末と硬化体では、主にイオンの浸透性が異なることが想定されるため、実験 2 では粗粉碎したセメントペースト破片を用いて検討した。

(1) 実験 1 の概要

セメントペーストの配合を表-1 に示す。普通ポルトランドセメント (OPC) を用い、水セメント比は 50% とした。 $\phi 5\text{cm} \times 10\text{cm}$ 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粗粉碎した。粗粉碎後ボールミルを使用して $150\mu\text{m}$ を通過したセメントペースト粉末を試料とした。20g のペースト試料を 200ml の溶液とともにガラスのビーカーに入れ、炭酸化の影響を極力防ぐためにラップをして時計皿で蓋をすることで密封させた。試験中は、スターラーを用いて 1,000RPM で攪拌させた。室温は 20°C 一定である。表-2 に、溶液の種類と濃度を示す。 Cl^- の固定化のみを検討する場合は、塩化ナトリウム (NaCl) 溶液を用い、共存イオンの影響を検討するために、 NaCl と硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) の混合溶液を用いた。濃度は、実際の海水中の Cl^- 、 SO_4^{2-} 濃度を参考に設定した。表-2 に示した反応時間が終了した後、真空ポンプで吸引ろ過した。上澄み溶液の pH を測定し、ろ紙に残った硬化体は、ハンマーで粉碎しア

表-1 配合表

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

*1 東京理科大学 理工学研究科 土木工学専攻 (学生会員)

*2 東京理科大学 理工学部 土木工学科 准教授 博(工) (正会員)

表-2 反応量試験概要

実験名	実験 1		実験 2	
	1-1	1-2	2-1	2-2
溶液種類	NaCl	NaCl+Na ₂ SO ₄	NaCl	NaCl+Na ₂ SO ₄
濃度(%)	3.09	3.09(NaCl)+0.41(Na ₂ SO ₄)	3.09	3.09(NaCl)+0.41(Na ₂ SO ₄)
反応時間 (時間)	0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 6.0, 12, 24, 48, 72, 120, 144, 168		0.5, 1.0, 2.0, 6.0, 12, 24, 72, 144, 168, 336	
試料大きさ	150 μ m の篩を通過した ペースト粉末		2.36mm の篩を通過し 1.70mm に留まった ペースト破片	

表-3 各化合物の回折角

化合物	化学式	回折角(deg)	既往の研究
AFt	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	9.1	6
K 塩	3CaO·Al ₂ O ₃ ·(0.5CaSO ₄ ·0.5CaCl ₂)·10H ₂ O	10.4	7
F 塩	3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCl ₂ ·10H ₂ O	11.3	8
CH	Ca(OH) ₂	18.0	9
Calsite	CaCO ₃	29.4	10

セトンと混合させてメノウ乳鉢を用いて微粉碎した。150 μ m の篩を通過させた試料を化学分析用試料とした。

(2) 実験 2 の概要

実験 1 と同様のセメントペーストを用い、2.36mm の篩を通過し 1.70mm に留まったセメントペースト破片を使用した。試料からの溶脱の影響をなくすために飽和硫酸化カルシウム (CH) を用いた。実環境に近づくために攪拌はさせず静置させた状態で試験した。溶液種類、固液比、室温は、実験 1 と同様である。表-2 に示した反応時間が終了した後、実験 1 と同様な処理を施した。

2.2 定量方法

(1) 全塩化物イオンの定量方法

JIS A 1154 に準拠して、Cl⁻の定量には電位差滴定法を用い、全塩化物イオン濃度 (C_{tot}) を測定した。

(2) CH 定量方法

熱重量測定・示差熱分析 (TG-DTA) を用いた。450 $^{\circ}$ 付近での質量減少量より CH 量を算出した。

(3) 生成物の評価方法

粉末 X 線回折 (XRD) を用いて化合物を分析した。測定条件は、管電圧 40kV、管電流 15mA、走査範囲 2 θ =5 $^{\circ}$ ~60 $^{\circ}$ 、サンプリング間隔 0.02deg である。また分析対象化合物の 2 θ の値を表-3 に示した。着目した化合物は、5 種類である。Cl⁻の固定化については、クーズル氏塩 (K 塩) および F 塩に着目した。また SO₄²⁻の反応については、AFt に着目した。また、試料の状態を確認するために、炭酸カルシウム (Calsite) にも着目した。各化合物の

回折角は、表-3 に示す既往の文献を参考に設定した。なお、電位差滴定から求めた C_{tot} と F 塩の積分強度の挙動、TG-DTA で測定した CH 量と XRD で検出された CH の積分強度の挙動を比較し大小関係が一致していたために、積分強度⁵⁾で化合物の増減を評価した。

(4) pH 測定方法

pH メータを用いて上澄み溶液の pH を測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 実験 1 (粉末反応量試験)

図-1 に、TG-DTA より求めた CH 量の測定結果を示す。図-1 より、初期値と比較して反応時間 0.5 時間で非常に大きく減少していることが確認できた。炭酸化と溶脱が原因として考えられるが、反応初期で炭酸カルシウムの積分強度が大きく増加していることは確認できなかった。溶脱が原因であると考えられる。pH の測定結果を図-2 に示す。反応時間 168 時間で、多少 pH が増加しているが、以降で考察する K 塩、F 塩の反応は、反応時間 24 時間までであるため、本研究の範囲内では、pH が反応に影響していないことを前提に考察を進める。

図-3, 4 に、実験 1-1 と 1-2 の電位差滴定法で算出した C_{tot} と、F 塩の積分強度を示す。図-3 より、実験 1-1 では、C_{tot} と F 塩の積分強度の挙動が概ね同程度であった。また、図-4 より、実験 1-2 では C_{tot} と F 塩の積分強度の挙動が若干異なり、F 塩のピークが検出されたのは、6 時間後からであった。図-5 に実験 1-1, 1-2 の F 塩の積分強度を、図-6 に F 塩と K 塩の積分強度の 24 時間

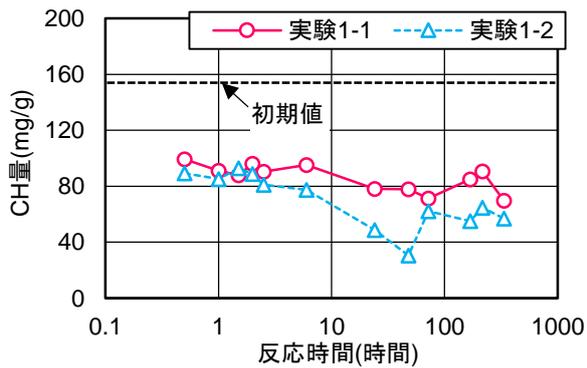


図-1 CH量 (TG-DTA)

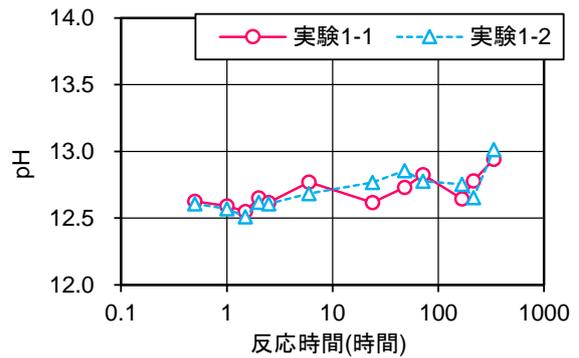


図-2 pH測定結果

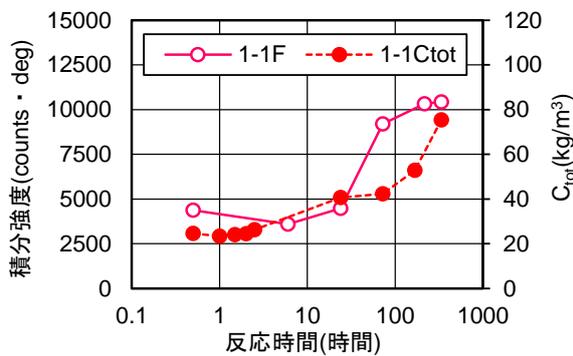


図-3 積分強度とCtot (実験 1-1)

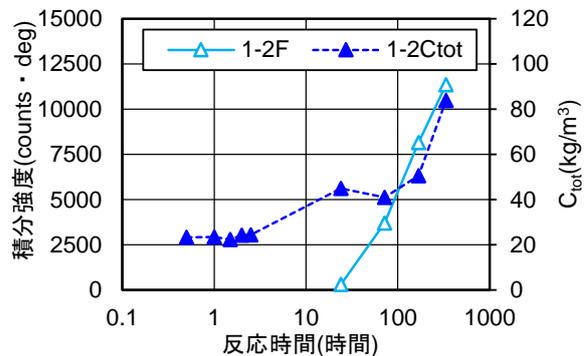


図-4 積分強度とCtot (実験 1-2)

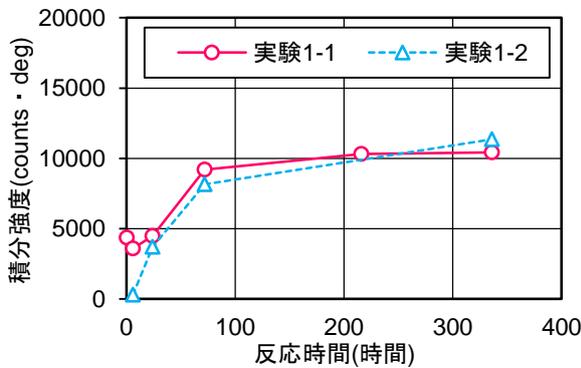


図-5 F塩の積分強度 (実験 1)

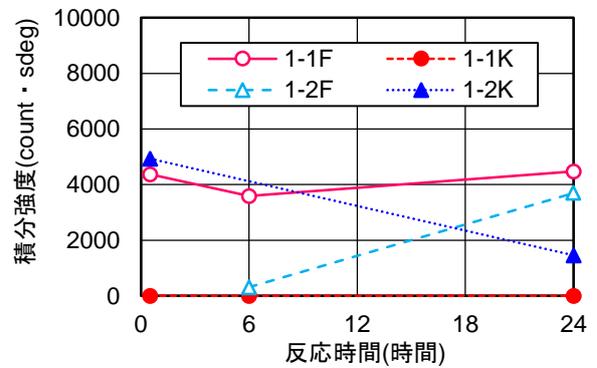


図-6 F塩、K塩の積分強度 (実験 1)

までの結果を示す。図-6の凡例は、例えば 1-1Fは実験 1-1のF塩を示す。実験 1-1では検出されなかったK塩が、 SO_4^{2-} が共存する実験 1-2では検出された。実験 1-2のF塩、K塩に着目すると、反応時間0.5時間ではF塩は検出されずK塩のみが検出され、反応時間6時間でF塩が最初に検出された。その後K塩の積分強度は24時間で減少し、反対にF塩の積分強度は増加した。また24時間以降ではK塩は検出されなかった。以上のことから、実験 1-1では反応時間0.5時間で既にF塩が生成するが、実験 1-2では反応時間6時間後からであった。実験 1-1と1-2では、24時間までのF塩生成に違いはあるが、24

時間以降については同様な挙動を示すことが分かる。つまり、 SO_4^{2-} が共存するとCl単味と比べて、F塩の生成が遅くなる可能性が示唆される。

既往の研究²⁾では、F塩が SO_4^{2-} によってAFtになると報告している。そこで、図-7にAFtの積分強度を示す。実験 1-2の方が若干AFtの積分強度が大きく、既往の研究の通りにF塩が SO_4^{2-} によってAFtになった可能性も考えられるが、測定結果の変動も大きいので、今後詳細に検討していく必要があると考えている。

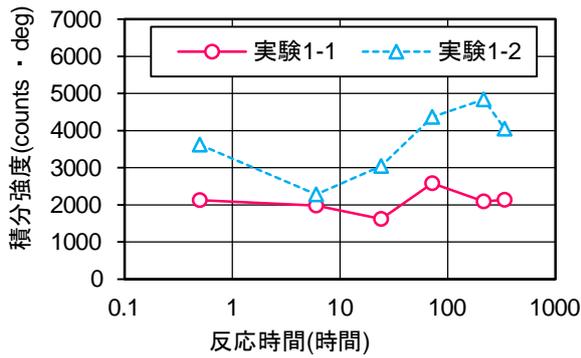


図-7 AFtの積分強度 (実験1)

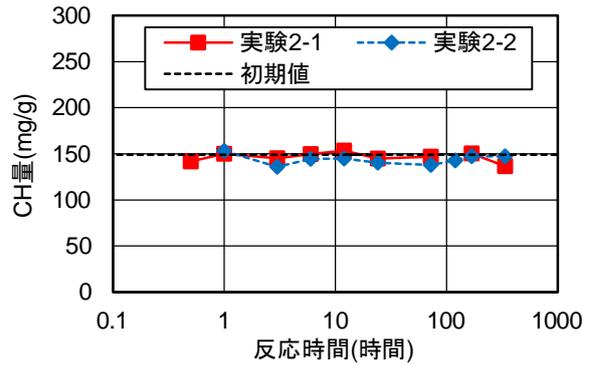


図-8 CH量 (TG-DTA)

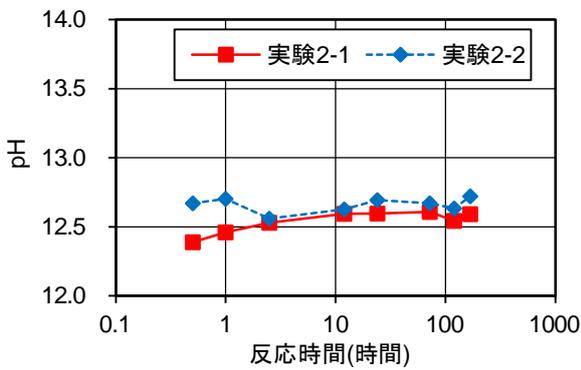


図-9 pH測定結果

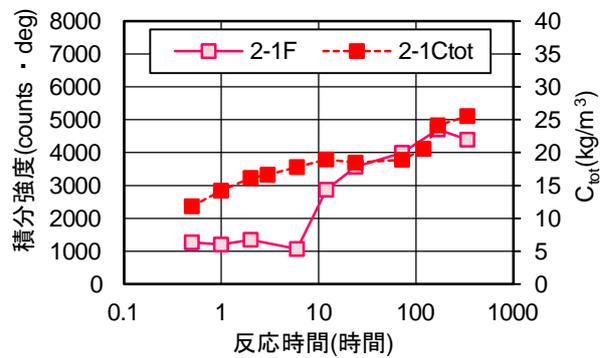


図-10 積分強度と C_{tot} (実験2-1)

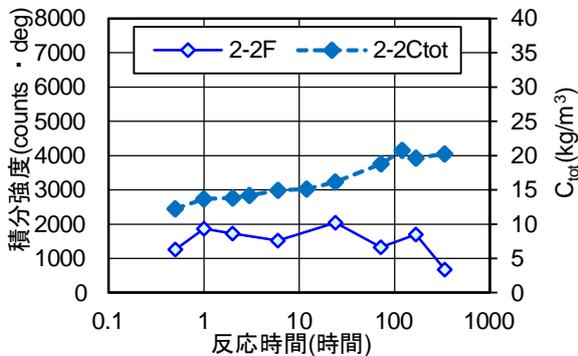


図-11 積分強度と C_{tot} (実験2-2)

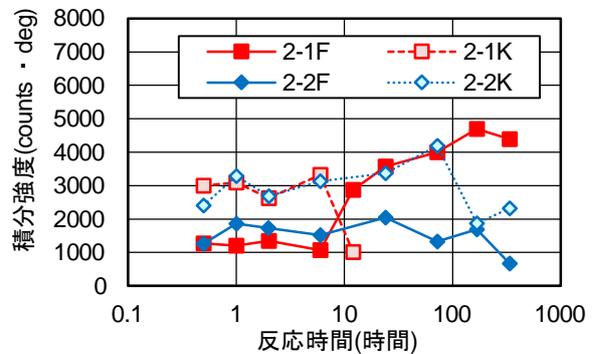


図-12 F塩, K塩の積分強度 (実験2)

3.2 実験2 (破片反応量試験)

図-8に、CH量の測定結果を示す。実験1で溶脱により初期値と比較しCHが大きく減少したことを防ぐために飽和CH溶液を用いたため、CH量は反応時間に関係なく一定であることが確認できた。また、pHの測定結果を図-9に示す。実験1と同様、反応にpHの影響は無いと考えて以降考察する。

図-10, 11に、実験2-1と2-2の電位差滴定法で算出した C_{tot} と、F塩の積分強度を示す。実験2-1では、反応時間6時間まではF塩の積分強度は概ね一定であるが、その後は増加していることが分かる。また、 C_{tot} は時間の

経過とともに増加していることから、特に反応初期でF塩以外の C_b が存在している可能性があることが考えられる。一方、実験2-2では、F塩の積分強度が初期から概ね一定で反応時間336時間で減少傾向を示したが、 C_{tot} は緩やかに増加している傾向が確認できる。図-12に、実験2-1, 2-2のF塩, K塩の積分強度を示す。図-13に実験2-1, 2-2のそれぞれの反応時間0~12時間のF塩, K塩の積分強度を示す。CI単味の実験2-1では、F塩は6時間から増加し、K塩は6時間から減少し12時間以降ピークは検出されなかった。これはK塩がF塩に転移したと考えられる。一方で、 SO_4^{2-} が共存する実験2-2の場

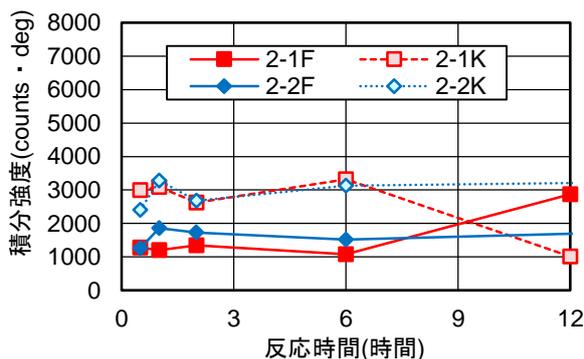


図-13 実験 2 F 塩, K 塩の積分強度 (0~12 時間)

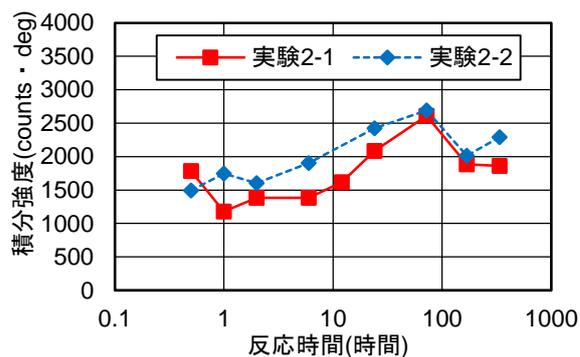


図-14 AFtの積分強度

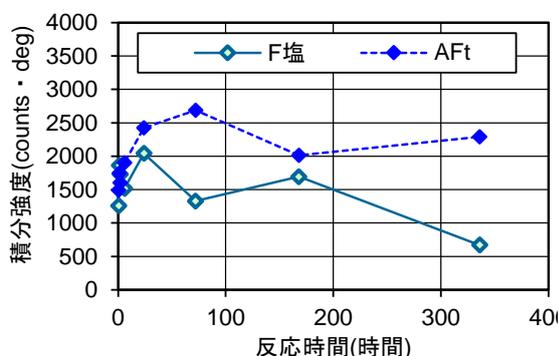


図-15 F 塩, AFt の積分強度 (実験 2-2)

合, 反応時間が 0~12 時間では F 塩と K 塩の挙動に変化はないが, 前述したとおりに F 塩では 336 時間, K 塩では 168 時間で減少傾向を示している。これは実験 2-1 では確認できていないため, SO_4^{2-} の影響であると考えられる。特に, F 塩については, 実験 2-1 では 6 時間以降で増加傾向を示しているが, 実験 2-2 では概ね一定あるいは多少減少傾向にある。

既往の研究²⁾では, SO_4^{2-} が存在する場合, F 塩が AFt を生成すると報告しているため, 実験 1 と同様に AFt の積分強度に着目した。図-14 に実験 2 の AFt 積分強度を, 図-15 に実験 2-2 の F 塩と AFt の積分強度を示す。図-14 より, 実験 2-1, 2-2 とともに 72 時間で最大となり, その後は大きな変化は確認できない。そのため, 図-15 に示した実験 2-2 の F 塩と AFt の間にも, 明確な関係は確認できなかった。つまり, F 塩の減少は AFt を生成したことではなく, 他に原因があると考えられるが, 詳細については今後の課題である。

3.3 各試験のまとめ

表-4 に, 各試験より分かったことと今後の課題をまとめた。実験 1 の粉末試料を用いた試験より, Cl⁻ 単味の場合反応時間 0.5 時間で F 塩の生成を確認した。また,

SO_4^{2-} が共存する場合 K 塩が始めに検出されその後 F 塩が検出された。つまり, SO_4^{2-} の共存が固相塩化物イオンの生成に影響を及ぼすことが分かった。しかし, F 塩の経時的な変化や, K 塩から F 塩に転移する Cl⁻ の濃度や, Cl⁻ 単味と異なる原因 (Cl⁻ と SO_4^{2-} の電気的反発, SO_4^{2-} と二水セッコウの反応によるエトリンサイト生成等) は今後の課題である。

実験 2 の破片試料を用いた試験より, Cl⁻ 単味の場合は K 塩の生成後消失することを確認した。実験 1 と同様に, 浸透と反応が生じている場合の K 塩から F 塩に転移する Cl⁻ 濃度については, 今後の課題である。また, SO_4^{2-} が共存する場合は, K 塩が反応時間 336 時間でも検出され残存することを確認した。K 塩が残存した原因は, SO_4^{2-} により生成した化合物が空隙構造を変化させたことや, SO_4^{2-} の電気的反発が影響していることなどが考えられるが, その詳細な原因については今後の課題である。

4. まとめ

本研究より, 粉末を用いた場合 (実験 1) は, Cl⁻ とセメント水和物が反応し 0.5 時間ではフリーデル氏塩を生成することが確認できた。一方で, 破片を用いた場合 (実験) は, クーゼル氏塩とフリーデル氏塩の生成を確認することが出来た。これは, 破片試料では, Cl⁻ と SO_4^{2-} の浸透の減少が現れている結果であり, 実際の現象を再現していると考えられる。

謝辞

本研究の一部は, SIP インフラ維持管理・更新・マネジメント技術の「港湾構造物のライフサイクルマネジメントの高度化のための点検診断および性能評価に関する技術開発」の一環として実施したものである。また, 実験とデータとりまとめにご協力頂いた東京理科大学の石塚拓海君, 小平薫也君にこの場を借りて深く感謝致します。

表-4 本研究のまとめ

反応	Cl ⁻ 単味 (実験 1-1)	Cl ⁻ +SO ₄ ²⁻ (実験 1-2)
分かったこと	反応 0.5 時間で F 塩生成	K 塩を生成後, F 塩を生成
今後の課題	F 塩の経時的な変化	・K 塩から F 塩に転移する Cl ⁻ 濃度 ・Cl ⁻ 単味と異なる原因
浸透+反応	Cl ⁻ 単味 (実験 2-1)	Cl ⁻ +SO ₄ ²⁻ (実験 2-2)
分かったこと	K 塩生成後消失	K 塩の残存
今後の課題	K 塩が F 塩に転移する Cl ⁻ 濃度	K 塩残存の原因

参考文献

- 1) 平尾宙：セメントによる塩化物イオンの固定に関する研究, コンクリート工学, Vol.42, No.11, pp.55-61, 2004
- 2) 堀圭悟, 加藤佳孝：Mg²⁺, SO₄²⁻がセメント硬化体の塩分浸透性に及ぼす影響の把握, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.994-999, 2014
- 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, 2003
- 4) S. Ehtesham Hussain, Rasheeduzzafar Ahmed, S. Al-Gahtani：Influence of sulfates on chloride binding in cements, Cement and Concrete Research, Vol.24, pp.8-24, 1994
- 5) 原田仁平：材料分析における粉末 X 線回折法—MiniFlex の利用, 丸善プラネット, 2015
- 6) 姜珍圭, 李琮揆, 酒井悦郎, 大門正樹：C3A-セッコウ系水和反応に及ぼす分散剤の影響, セメント・コンクリート論文集, No.53, pp.38-43, 1997
- 7) 橋本勝文, 横田弘：凍害環境下におけるセメント水和固定体の細孔構造および塩化物イオン固定化特性, Cement Science and Concrete Technology, Vol.66, pp.460-465, 2012
- 8) セメント協会：セメント硬化体研究会報告書, 2001
- 9) 吉田孝三郎：低熱セメントの水和反応による組織形成と強度発現, 東京工業大学, 学位論文 1993
- 10) 豊村恵理, 伊代田岳史：異なる二酸化炭素濃度環境下における炭酸化メカニズムに関する一検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.769-774, 2013