

論文

[1079] 塩化ナトリウムの混入がモルタルの諸性状に及ぼす影響

正会員○宇野祐一（ショーボンド建設技術研究所）

正会員 小林一輔（東京大学生産技術研究所）

1. はしがき

塩化ナトリウムがコンクリート中に導入されるのは、一般に海砂を細骨材として使用した場合、または稀な例として海水を練り混ぜ水としてコンクリートに使用した場合である。塩化ナトリウムがコンクリートの練り混ぜ時に混入されると、先ず塩化物イオンとナトリウムイオンに解離するが、このうちセメント重量の約0.4%に相当する量の塩化物イオンが Friedel氏塩として固定化されると言われている<sup>1)</sup>。しかし、これを越える量の塩化物イオンは細孔溶液中に存在し、鉄筋の不動態皮膜を破壊して鉄筋を腐食に対して無防備状態にする。一方、ナトリウムイオンはそのほとんどが細孔溶液中に存在し、細孔溶液の水酸基イオン濃度を高める役割をされると言われているが、Friedel氏塩として固定される塩化物イオンとの関係についてはほとんど明らかにされていない。本論文は、塩化ナトリウムを混入したモルタルの細孔溶液の水酸基イオンならびに塩化物イオン濃度の変化を、水酸化ナトリウムおよび塩化カルシウムを混入したモルタルのそれと比較検討し、その結果得られた新しい知見をとりまとめたものである。また、塩化ナトリウムの混入がモルタルの圧縮強度、細孔構造ならびに炭酸化に及ぼす影響についても水酸化ナトリウムと対比して明らかにしている。

2. 実験方法

実験に用いたセメントは、 $R_2O=0.57\%$ の普通ポルトランドセメントAならびに $R_2O=0.53\%$ の普通ポルトランドセメントBである。その化学組成を表-1に示す。

表-1 セメントの化学組成

	ig.loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	R <sub>2</sub> O *
A	1.1	22.1	4.8	2.9	64.9	1.4	1.9	0.24	0.50	0.57
B	1.5	21.7	5.1	2.7	64.0	1.8	1.9	0.13	0.61	0.53

\*) $R_2O=Na_2O+0.658K_2O$

単位%

骨材は、豊浦産の標準砂を用い、練り混ぜ水はイオン交換水を使用した。モルタルの水セメント比は50%とし、フロー値が180になるように単位水量を定めた。アルカリ強化剤としての塩化ナトリウムならびに水酸化ナトリウムは、セメントの等価Na<sub>2</sub>O量が0.9、1.2、1.5%になるように重量換算して練り混ぜ水に溶解して添加した。また、塩化物イオン調整剤としての塩化カルシウムは上記の配合中、水酸化ナトリウムを用いてセメントのアルカリ量を調整した配合に塩化物イオン量がJIS A 5308「レデーミクストコンクリート」に定める許容量である0.3kg/m<sup>3</sup>をモルタルに換算した1.2kg/m<sup>3</sup>を最低量として2.4kg/m<sup>3</sup>および3.6kg/m<sup>3</sup>になるように重量換算して練り混ぜ水に溶解して添加した。なお、これらの薬品は全て試薬特級のものをを用いた。供試体は、φ5×10cmの円柱体とし、打ち込み後、24時間で脱型して28日間の湿空養生を行い、各試験に供した。

細孔溶液は、高圧抽出装置を用いて抽出し、直ちにフェノールフタレインを指示薬として塩酸で滴定してその水酸基イオン濃度を求めた。また、塩化物イオン濃度は、イオンクロマトグラフィーによって調べた。

細孔構造は水銀圧入式ポロシメータを用いて測定し、18~2200000 Å までの細孔径分布、全細孔量および細孔径中央値を求めた。

また、炭酸化深さは養生終了直後に供試体を促進炭酸化槽（温度20℃、相対湿度60%、CO<sub>2</sub>濃度10%）に入れ、1、2、4、8、16週間の促進炭酸化の後、割裂試験を行って、直ちに破断面にフェノールフタレイン1%エタノール溶液を吹き付け、非発色部を炭酸化域として画像解析装置により炭酸化面積を求め、その結果から算出した。

### 3. 実験結果と考察

#### 1) 細孔溶液の化学組成

図-1は、細孔溶液中の水酸基イオン濃度が塩化ナトリウムを添加した場合にどう推移するかを水酸化ナトリウムを添加した場合と比較して示したものである。この図より、水酸化ナトリウムを添加した場合には、その添加量に比例してほぼ直線的に水酸基イオン濃度が上昇していることがわかる。それに対して、塩化ナトリウムを添加した場合には、その上昇が緩やかで、添加量が一定量を

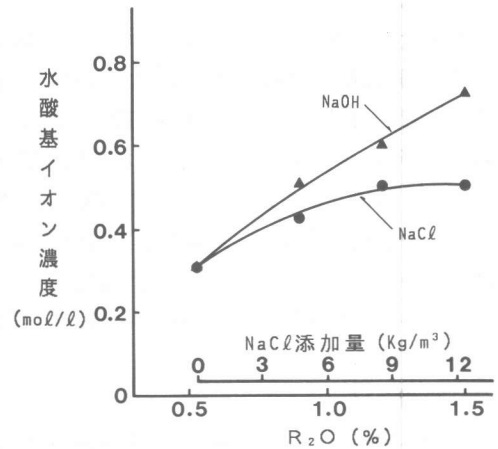


図-1 アルカリの添加が細孔溶液の水酸基イオン濃度に及ぼす影響

を超えるとほとんど濃度が変化していない。水酸化ナトリウムを添加することにより水酸基イオン濃度が上昇するのは、水酸化ナトリウムが直接水酸基イオンの供給源になるために、当然予想されることであるが、ここで、本来中性物質であり水酸基イオンを含有していない塩化ナトリウムが細孔溶液中の水酸基イオン濃度を上昇させたメカニズムについて考察を加えると以下のようなになる。塩化物イオンがセメント硬化体中で Friedel 氏塩として固定化されることはよく知られているが、この固定化現象によって細孔溶液中の塩化物イオンが減少する。したがって、固定化された塩化物イオンに見合う量だけの陰イオンが必要となり、セメント硬化体中に豊富に存在する水酸基イオンが細孔溶液中に溶出する。このメカニズムに基づけば、塩化物イオンの固定化能力が水酸基イオン濃度の上昇を左右することになり、その能力に上限値が存在することから、水酸基イオン濃度がある点から上昇しない現象が説明できると考えられる。本実験の場合、初期に添加した塩化物イオンはセメント中のアルカリ量を0.9、1.2および1.5%に調整した配合でそれぞれセメント重量に対して0.42、0.77および1.11%であった。

また、塩化ナトリウムおよび水酸化ナトリウムの無添加配合からの水酸基イオンの増分の比が固定化率に相当すると考えられ、それぞれ58、67および47%となる。それらの数値から Friedel 氏塩として固定化された塩化物イオン量を推定するとセメント重量に対して0.24%、0.52%、0.52%となり、0.52%に収束していることから、塩化ナトリウムの添加量が低い場合の水酸基イオン濃度の上昇およびある添加量以上で上昇が止まる現象と塩化物イオンの固定化に何らかの関係があることが推測できる。従来、Friedel 氏塩の固定化はセメント中の C<sub>3</sub>A 量と密接な関係があり、その固定化率はセメント重量の0.4%といわれている。この値は普通ポルトランドセメント中の平

均的な $C_3A$ 量(8%)に基づいたものであり、本実験で得られた推定値は使用したセメントの $C_3A$ 量が高いことを示唆するものである。ちなみに、本実験に使用したセメントの $C_3A$ 量をBogueの式により推定すると9%である。このことは、耐硫酸塩セメントのような $C_3A$ 量の低いセメントを用いた場合に、塩素の固定化率が低く、鉄筋腐食を受けやすくなることを示していると考えられる。また、図-2は、塩化ナトリウムを添加した配合における塩化物イオン濃度の変化を示したものである。この図より、塩化ナトリウム添加量と細孔溶液中の塩化物イオン濃度の間には比例関係がないことがわかる。すなわち、塩化ナトリウムの添加量が少ない場合には、その濃度上昇があまり顕著でなく、

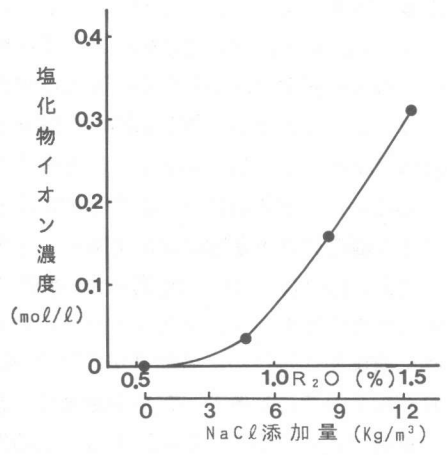


図-2 塩化ナトリウム添加量と細孔溶液の塩化物イオン濃度の関係

添加量が一定値を越えると急速にほぼ直線的に濃度が上昇している。このことは、塩化ナトリウムの添加量が少ない場合には、塩化物イオンのほとんどが Friedel 氏塩として固定化され、細孔溶液中に存在することはないが、固定化量以上、塩化物イオンが添加されるとほぼ定量的にその濃度が上昇することを示していると考えられる。さらに、このグラフにおいて変曲点、すなわちセメントの塩化物イオン固定化の上限に当たるとと思われる塩化ナトリウム添加量が、上で示した水酸基イオン濃度のグラフにおいてその上昇が緩やかになる塩化ナトリウム添加量に一致している事実は、これらの推論が正しいことを示している。以上の結果から、塩化ナトリウムが添加された場合に細孔溶液の水酸基イオン濃度の上昇が起こる現象は Friedel 氏塩による塩化物イオンの固定化によるものであり、水酸化ナトリウムの添加による水酸基イオン濃度の上昇とはメカニズムが全く異なるものであること、また、その固定化能力以上の塩化物イオンは、細孔溶液中に存在して、鉄筋腐食等に影響を及ぼすことが明らかである。

一方、図-3は、塩化物イオンを塩化カルシウムを用いて調整した場合の細孔溶液中の水酸基イオン濃度の変化をセメント中のアルカリを0.9%に調整した配合について示したものである。この図より、塩化物を塩化カルシウムとして添加した場合には、添加量が増えるに従って、細孔溶液中の水酸基イオン濃度が若干低下することがわかる。この現象は、先の塩化ナトリウムの場合と異なるものであるが、これは対応する陽イオンの違いに帰することができると考えられる。すなわち、Friedel 氏塩として固定化され、水酸基イオンが細孔溶液中に溶出することは同様であっても、陽イオンがカルシウムの場合にはナトリウムと異なり、その水酸化物の溶解度を考慮に入れなければならない。水酸化カルシウムの水に対する溶解度が低いこと、および難溶性物質の溶解度積の関係からカルシウムイオンが増えると水酸基イオン

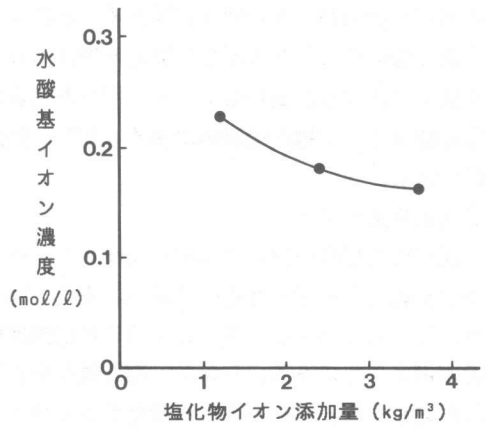


図-3 塩化カルシウムの添加が細孔溶液の水酸基イオン濃度に及ぼす影響 (R<sub>2</sub>O=0.9%)

ン濃度が減少することは良く知られている。このことは、塩化物イオンの固定化によって水酸基イオンが細孔溶液中に溶出しても、直ちに水酸化カルシウムとして析出し、細孔溶液の水酸基イオン濃度は逆に減少すること示していると考えられ、この事実から、塩化カルシウムの添加による水酸基イオン濃度の低下が説明可能であると考えられる。また、図-4は、その塩化物イオン濃度の変化を示したものであるが、塩化ナトリウムの結果と同様に直線関係がなく、添加量が低い場合に濃度上昇が緩やかで添加量が一定量を越えると急激にその濃度が増している。この結果は、先の塩化ナトリウムの所で説明したように、Friedel氏塩の固定化と細孔溶液中の塩化物イオン濃度の間に密接な関係があることを示すものである。一方、図-5は、塩化物イオンを $2.4\text{kg/m}^3$ 添加した配合について、セメント中のアルカリが増えることによって細孔溶液中の塩化物イオン濃度がどのように変化するかを示したものである。この図より、塩化物イオン量を同量添加したにも関わらず、セメント中のアルカリの違いによって、細孔溶液中の塩化物イオン濃度が大きく異なることがわかる。すなわち、セメント中のアルカリ量が増えるに従って、細孔溶液中の塩化物イオン濃度が直線的に上昇している。このことは、セメントのFriedel氏塩の固定化能力が、アルカリが増えることによって、大きく減少することを示していると考えられ、例えば、アルカリの高いセメントを用いた場合に、塩化物イオンが細孔溶液中に多く存在し、鉄筋腐食が促進される可能性があることを示唆するものである。

## 2) 細孔構造の変化

図-6および図-7は、それぞれ塩化ナトリウムおよび水酸化ナトリウムの添加量ごとの細孔径分布と全細孔量を示したものである。また、図-8は、その結果を細孔径中央値で整理したものである。これらの図から、先ずわかることは試薬の種別にかかわらず添加量が増えるに従って全細孔量が増すことである。しかし、細孔径分布と細孔径中央値に着目すると2つの試薬の間には明かな相違がある。すなわち、水酸化ナトリウムの場合には添加量の上昇にともなって細孔径が粗大な方へ移行しているのに対して塩化ナトリウムの場合には細孔径分布には変化がない。水酸化ナトリウムを添加することによりセメント硬化体が不均質になり組織が多孔質化するという事実は既に指摘がなされている<sup>2)</sup>が、本実験の結果より、塩化ナトリウムを添加した場合には、このような多孔質化がほとんど認められないことが明らかとなった。

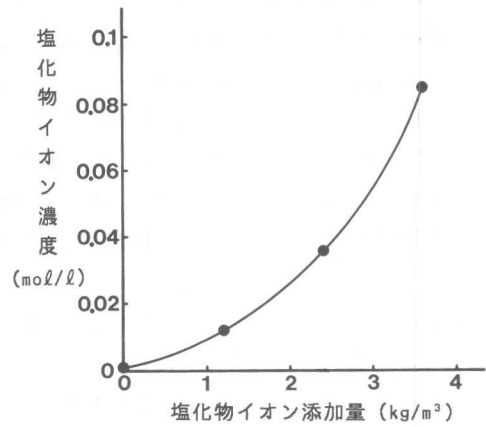


図-4 塩化カルシウム添加量と細孔溶液の塩化物イオン濃度の関係 ( $R_2O=0.9\%$ )

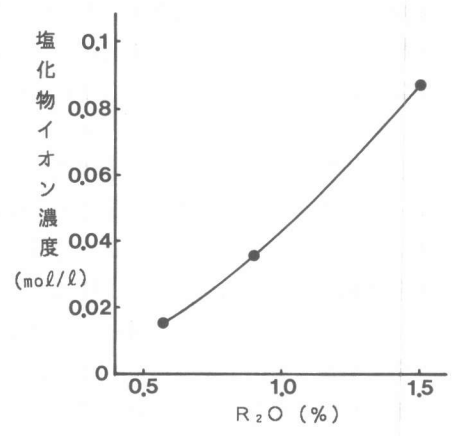


図-5 アルカリの添加が塩化物イオン濃度に及ぼす影響 ( $Cl^- = 2.4\text{kg/m}^3$ )

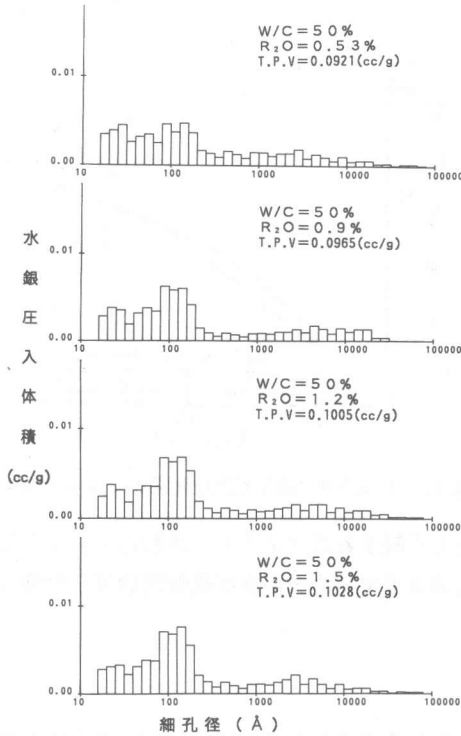


図-6 塩化ナトリウムの添加が細孔構造に及ぼす影響

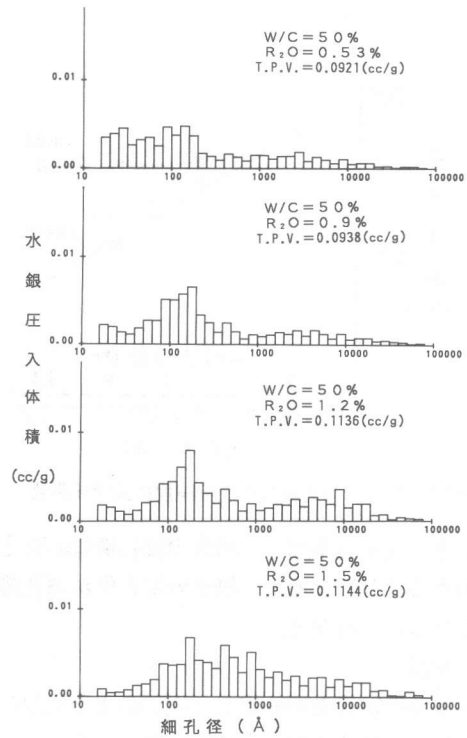


図-7 水酸化ナトリウムの添加が細孔構造に及ぼす影響

### 3) 圧縮強度

図-9は、塩化ナトリウムの添加量の違いによる圧縮強度の変化を水酸化ナトリウムの場合と比較して示したものである。この図より明らかなように水酸化ナトリウム添加モルタルの圧縮強度は添加量が増えるに従って、ほぼ直線的に低下することがわかる。それに対して、塩化ナトリウムの場合にはほとんど低下が見られない。このことから、上で示した水酸化ナトリウム添加による細孔構造の粗大化は圧縮強度の低下をも引き起こしていることが明らかとなった。

### 4) 炭酸化深さ

図-10は、促進炭酸化を8週間行った、塩化ナトリウム添加モルタルの炭酸化深さを水酸化ナトリウムの場合と比較して示したものである。この図より、試薬の種別に関わらず、その添加量が増えるに従って炭酸化が促進されていることがわかる。水酸化ナトリウムを添加した場合に炭酸化が促進されるという結果は、既報<sup>3)</sup>で細孔溶液のpHと関連付けて述べているが、本実験の結果から、塩化ナトリウムを用いて細孔溶液のpHを高めても炭酸化が促進されることが明らかとなった。また、図-1で示した細孔溶液中の水酸基イオン濃度の上昇傾向と本実験の促進傾向が類似していることから、細孔溶液のpHが炭酸化の進行に大きく寄与していることがわかる。さらに、これら

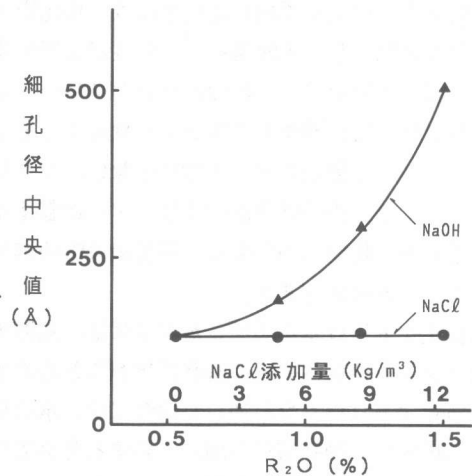


図-8 アルカリの添加が細孔径中央値に及ぼす影響

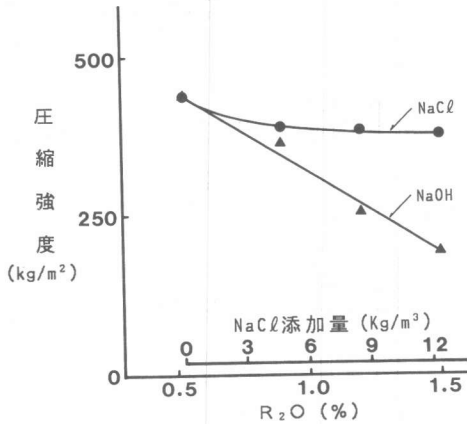


図-9 アルカリの添加が圧縮強度に及ぼす影響

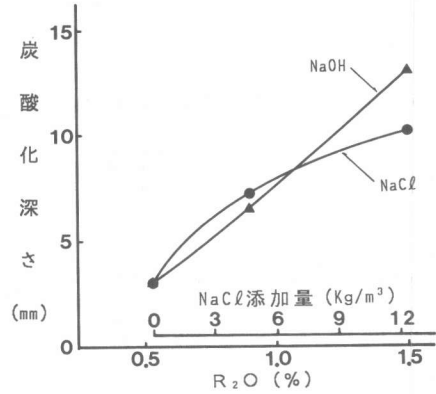


図-10 アルカリの添加が炭酸化深さに及ぼす影響

の結果と両者を添加した場合の細孔構造の変化の差を比較することにより、水酸化ナトリウムを添加することによる細孔構造の粗大化が細孔溶液のpHよりマイナーな炭酸化促進効果しか持っていないことがわかる。

#### 4. 結論

本実験の結果を要約すると以下のようになる。

1)塩化ナトリウムならびに塩化カルシウムなどの塩化物を混入した場合に Friedel氏塩による塩化物イオンの固定化を考慮に入れることが必要であるが、両者が細孔溶液に及ぼす影響は異なる。塩化ナトリウムを添加した場合には、塩化物イオンの固定化量が多い程、細孔溶液の塩化物イオン濃度が減少し、水酸基イオン濃度が上昇する。このことは、海砂などからの塩化物量が同じであれば、単位セメント量の多いコンクリートにおいて細孔溶液のpHが上昇すること意味し、アルカリ骨材反応の影響を受けやすくなることを示している。また、塩害の観点からは、何れの塩化物においても単位セメント量の少ないコンクリートにおいて細孔溶液中の塩化物イオン量が多いことになり、鉄筋腐食が起こりやすいと言える。また、アルカリ量の高いセメントを用いた場合にその固定化能力が減少し、細孔溶液中の塩化物イオン量が増える。この事実は、塩害に関して考慮されるべきである。

2)塩化ナトリウムを添加した場合には、水酸化ナトリウムと異なり、圧縮強度を低下させるようなセメント硬化体組織の多孔質化がほとんど認められない。

3)塩化ナトリウムを添加した場合には、水酸化ナトリウムと同様に炭酸化が著しく促進される。この理由は、細孔溶液のpHが上昇するためであるが、塩化ナトリウムの場合には、この炭酸化と塩化物イオンの両者の影響で鉄筋腐食が更に促進される可能性がある。

#### 【参考文献】

- 1)Richartz,W.: "Die bindung von Chlorid bei der Zementerhärtung", Zement-Kalk-Gips, Nr.10, S.447-456, 1969
- 2)森仁明・峯岸敬一・太田威・秋葉徳二: C<sub>3</sub>S硬化体の細孔構造に及ぼすアルカリの影響, セメント技術年報, Vol.25, pp.40-47, 1971
- 3)小林一輔・宇野祐一: コンクリートの炭酸化とその評価, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.10, No.2, pp.431-436(1988)