

## 塩化ナトリウムの混入がコンクリートの諸性状に及ぼす影響

Effect of Incorporation of Sodium Chloride on the Hardened Cement Paste System of Concrete

小林一輔\*・宇野祐一\*

Kazusuke KOBAYASHI and Yuichi UNO

## 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、またはまれ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、ま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すと言われているが、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。本報告は、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。本文ではさらに、塩化ナトリウムの混入がコンクリートの圧縮強度や細孔構造に及ぼす影響についても水酸化ナトリウムと対比させ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、 $R_2O=0.53\%$ の普通ポルトランドセメントである。その化学組成を表-1に示す。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

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
1.5	21.7	5.1	2.7	64.0	1.8	1.9	0.13	0.61	0.53

単位%

\*東京大学生産技術研究所 第5部

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 $Na_2O$ 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 $R_2O=0.9\%$ に調整したもの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 $0.3kg/m^3$ をモルタルに換算した $1.2kg/m^3$ を最低量として $2.4kg/m^3$ および $3.6kg/m^3$ 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、これらの薬品はすべて試薬特級のものをを用いた。

供試体は、 $\phi 5 \times 10cm$ の円柱体とし、打ち込み後、24時間で脱型して温度 $20^\circ C$ の条件下で水をはった密封容器内において28日間の湿空養生を行った。

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。

細孔構造は水銀圧入式ポロシメータを用いて測定し、 $18 \sim 2200000 \text{ \AA}$ 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。

## 3. 実験結果と考察

図-1は、細孔溶液中の水酸基イオン濃度と塩化ナトリウムの添加量との関係の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、添加量が一定量を越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

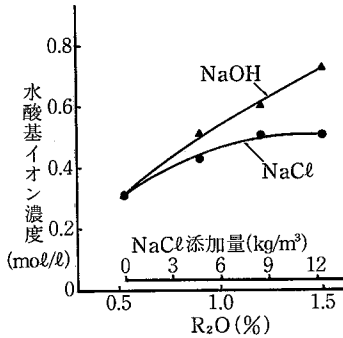


図-1 アルカリの添加が細孔溶液の水酸基イオン濃度に及ぼす影響

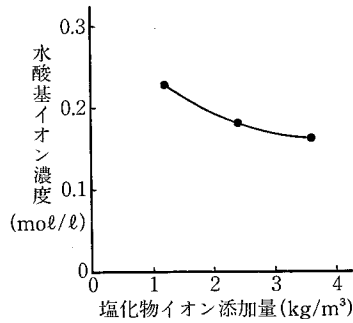


図-2 塩化カルシウムの添加が細孔溶液の水酸基イオン濃度に及ぼす影響

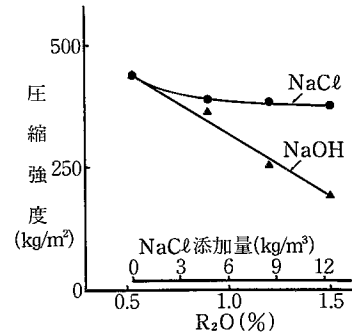


図-3 アルカリの添加が圧縮強度に及ぼす影響

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ようになる。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、固相に存在する水酸化カルシウム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、塩化ナトリウムの添加量を増しても水酸基イオン濃度が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R<sub>2</sub>O=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、0.4%より大きい値となったが、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ものと考えられる。以上の結果から明らかなことは、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と関連付けて考えるほうが適当であり、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がわかる。

一方、図-2は、塩化物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濃度が減少することはよく知られている。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を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。

図-3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。

また、図-4および図-5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。図-6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、まずわかることは添加剤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つの添加剤の間には明ら

研究速報

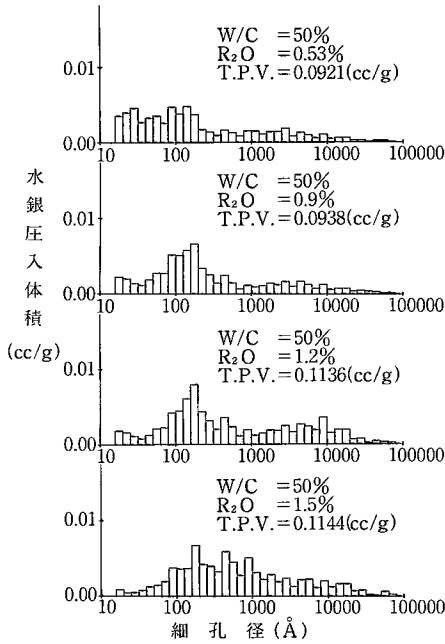


図-4 塩化ナトリウムの添加が細孔構造に及ぼす影響

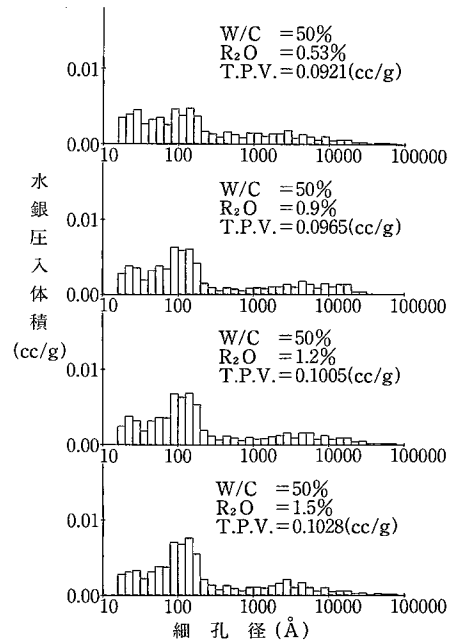


図-5 水酸化ナトリウムの添加が細孔構造に及ぼす影響

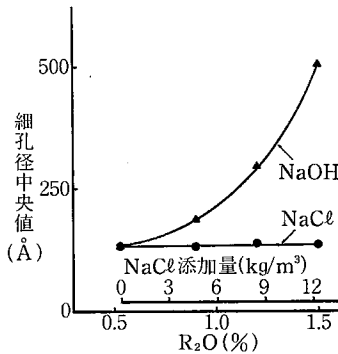


図-6 アルカリの添加が細孔径中央値に及ぼす影響

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ほう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組織が多孔質化するという事実はずでに指摘がなされている<sup>2)</sup>が、本実験の結果よりこの現象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。

一方、塩化ナトリウムについて同様の研究を行った例はないが、水酸化ナトリウムの場合とはその効果が全く異なり、圧縮強度および細孔径分布にはほとんど変化がないことが明らかとなった。

4. おわりに

本実験の結果より、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コンクリートの細孔溶液の組成を考える際には、Friedel氏塩による塩化物イオンの固定化を考慮に入れる必要があること、また、特に塩化ナトリウムの場合にはその固定化現象が細孔溶液の水酸基イオン濃度の上昇を支配していることが明らかとなった。すなわち、海砂などからの塩化ナトリウム混入量が同一であれば、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水酸基イオン濃度が高くなることになり、アルカリ骨材反応の影響を受けやすくなると言える。また、塩害の観点から見れば、いず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のほうが、細孔溶液中の塩化物イオン量が高いことになり、鉄筋腐食を受けやすくなる。(1989年11月24日受理)

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