

塩化物を含んだコンクリートの炭酸化による塩素の濃縮現象 (I)

Carbonation and Concentration of Chlorine in Concrete Containing Chlorides (I)

小林 一 輔*・白 木 亮 司*・宇 野 祐 一*・河 合 研 至*

Kazusuke KOBAYASHI, Ryoji SHIRAKI, Yuuichi UNO and Kenji KAWAI

1. は し が き

塩化カルシウムのような塩化物を含んでいるコンクリートは、炭酸化の速度が著しく大きいことは既報¹⁾で明らかにした。本報では、このようなコンクリートに炭酸化が生じた場合にはその内部に塩素濃度の変化が生じ、特に孔隙水が移動するような条件下においては、炭酸化した部分の塩素が非炭酸化部分に移動する結果、後者の塩素濃度は前者の10倍にも濃縮されることをEPMAによる高速面分析によって確認したものである。

2. 実 験 方 法

今回の実験に使用した試料は、既報¹⁾の研究に用いた孔隙水の移動をシミュレートした図-1に示すようなφ5×10cmの中空円筒形のモルタル供試体の1部をそのまま用いたものである。すなわち、実験に供したモルタル供試体は普通ポルトランドセメントを使用し、R₂O=1.5%になるようにNaOHを用いてアルカリの調整を行い、さらに塩化カルシウムを2.4kg/m³だけ添加した。細骨材には豊浦標準砂(珪砂)を使用し、W/C=50%とした。供試体は成型後、20°Cの噴霧養生室で28日間湿潤養生を行ったのち、CO₂濃度10%、20°C、60%RHの条件下において112日間促進炭酸化を行い、分析に供した。なお、以上の促進炭酸化の期間中は供試体の中空部からpH=13の高アルカリ溶液を供給した。供試体は始めに呈色反応による炭酸化深さの測定を行うため圧裂試験を実施している。

EPMAの面分析に供した試料はこの半片を用いて表面から内部に向かっての元素分布が調べられるよう円筒軸に直角に、厚さ約10mmに切断したものをを用いた。

3. 実 験 結 果

島津製作所EPMA8705および高速マッピングシステムを用いて面分析を行った結果を写真-1～3に示す。

*東京大学生産技術研究所 第5部

これらから明らかなことは断面内部にClの濃度差が生じており、しかもその境界が画然としていることである。すなわち、中空断面のほぼ中央部分に形成された境界の外側のClの濃度は非常に低く、逆に内部は濃縮されているのである。しかも、図-1および写真-3より明らかなように、外側のClの濃度が極めて低い領域は炭酸化している部分と全く一致している。これらの写真が示しているもう一つの注目すべき現象は、Naの濃度分布である。すなわち、上記の境界の内外でやはり画然とした濃度差を生じているのであるが、Clの場合と異なる点は外側のClの濃度の希薄な領域で逆に濃度が高く、内部では濃度が極めて低いことである。すなわち、Naの濃度が高い部分とClの濃度が高い部分が完全に入れ代わっているのである。

さて、炭酸化の進行に伴ってClの濃縮がどの程度生じたかを定量的に明らかにするために、写真-1のケースについて、Clの濃度が著しく低下した炭酸化領域(図-1のⒷ)における平均的なClの濃度とClの濃縮を生じた非炭酸化領域(図-1のⒶ)における平均的なClの濃度を湿式の化学分析によって調べたところ、前者の0.064%に対して、後者が0.615%となった。供試体中におけるClの濃度の平均値は0.17%であるから、炭酸化により非炭酸化領域ではClが3.6倍に濃縮されたことになる。

4. 考 察

以上のような物質移動を生じた原因としては、1)セメント水和物と結合し、フリーデル氏塩という安定な化合物を形成していたモルタル中の塩化物が、炭酸化によるフリーデル氏塩の分解によって塩素イオンを遊離したこと、2)この塩素イオンが濃度拡散によって内部に移動したこと、3)pHの高い孔隙水の中心部から表面への移動に伴ってNaとKの表層部への濃縮を生じたこと、などが考えられる。

以上のうち、1)と2)に関しては、このモルタルに

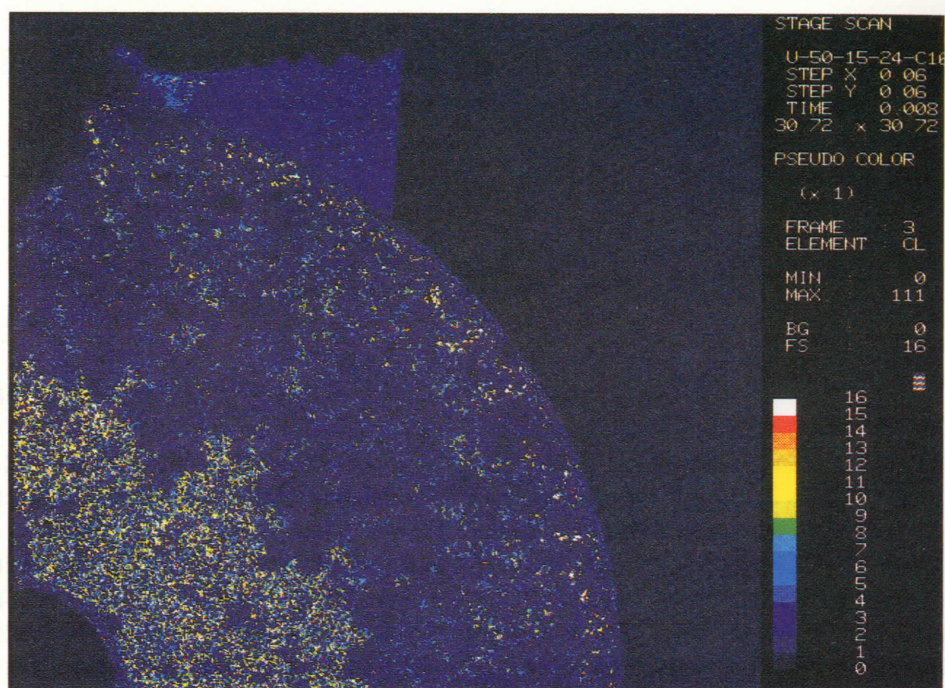


写真-1 Clの分析結果

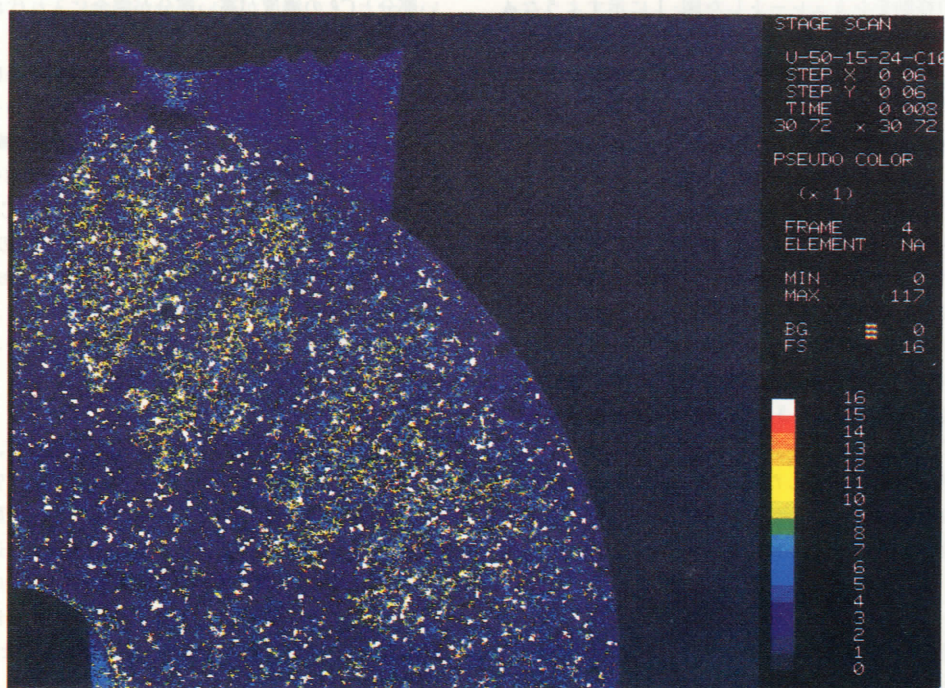


写真-2 Naの分析結果

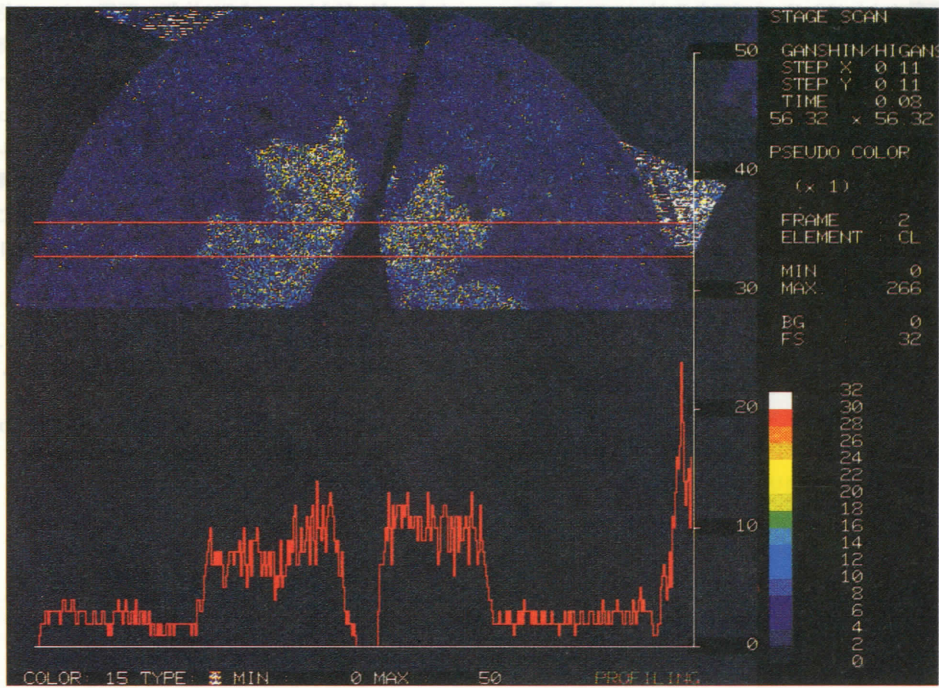


写真-3 (a) Clの分析結果 (2個の試料を組み合わせると同時に分析したもの)
(注: 縦軸上40カウント付近の扇形の部分は試料固定用テープ)

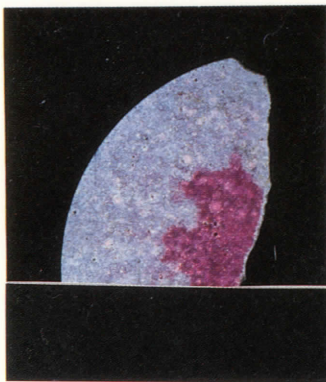


写真-3 (b) 写真3 (a)の左側の試片に呈色反応させたもの
(Clの濃縮部との対応に注意)

- ① 非炭酸化領域=Clの濃度が高く, KとNaの濃度が低い領域
- ② 炭酸化領域=Clの濃度が低く, KとNaの濃度が高い領域

□ = 面分析を行った領域

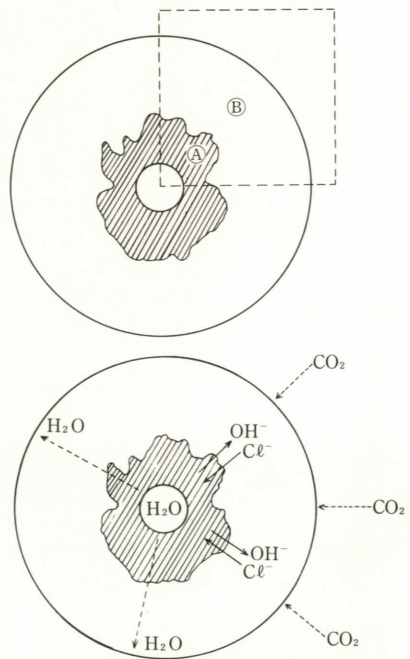


図-1 供試体の断面における物質異動とその分布

研究速報

添加した塩素イオンは $2.4\text{kg}/\text{m}^3$ であるが、セメント量の0.4%がフリーデル氏塩としてセメント水和物中に固定されるとすれば、炭酸化の開始時には塩素イオンの全量が固定されていたことになる。このことを考慮すると、塩素イオンの移動は炭酸化の開始と同時に始まり、その進行にともなって進行したと考えられる。3) に関しては、既報で明らかにしたとおりである。

しかし、写真-1~3に示したような、Clの濃度の高い部分とNaの濃度の高い部分とが入れ代わっている現象、換言すればClイオンとNaおよびKイオンがお互いに反対方向に拡散した理由の説明としては不十分である。この説明としては、H. Ushiyamaらが拡散セルを用いてポルトランドセメントペースト試験体の拡散実験を行った結果に基づいて確認しているCl⁻とOH⁻の対向拡散(Counter Diffusion)が適切であると考えられる。すな

わち、H. Ushiyamaら²⁾は片側に石灰によって飽和された塩化物溶液を、もう一方には飽和石灰溶液を満たした拡散セルを用いてポルトランドセメントペースト試験体を通してのイオンの拡散実験を行い、拡散によって移動したCl⁻はセメント硬化体中のOH⁻と交換されることを確かめている。しかし、対向拡散を生ずる機構については明らかにされていないので、今後はこの点について検討を進める予定である。(1988年8月25日受理)

参考文献

- 1) 小林・宇野：生産研究，Vol. 40，No. 5，1988. 5
- 2) 小林・白木・河合・瀬野：生産研究，Vol. 40，No. 6，1988
- 3) H. Ushiyama and S. Goto: Proc. 6th Int. Congr. on the Chemistry of Cement, Supplementary Paper, Section II, pp. 3-22, 1974