

フリーデル氏塩の生成に及ぼす各種アルミナ化合物の添加の影響

The Effects of Addition of Alumina-based Compounds on Generation of Friedel's Salt in Cement Paste

緑川 猛彦・伊藤 洋輔*・山ノ内 正司・内田 修司**

福島工業高等専門学校建設環境工学科

*株式会社 オープンハウス

**福島工業高等専門学校物質工学科

Takehiko Midorikawa, Yosuke Ito*, Masaji Yamanouchi and Shuji Uchida**

National Institute of Technology, Fukushima College, Department of Civil Engineering

*Open House Co., Ltd

** National Institute of Technology, Fukushima College, Department of Chemical and Bio Chemical Engineering

(2015年9月7日受理)

Chloride ions contained in concrete materials prepared with NaCl-containing sea water needs to be immobilized in Friedel's salt ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) in order to retard corrosion of ion constructional materials embedded in the concrete matrix. Alumina-based additives are expected effective to promote the formation of Friedel's salt since calcium alminate ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) is the main constituent moiety of it. The present experimental work revealed the promotive effect of the additional of aluminum hydroxide to incipient cement paste.

Key words: Friedel's salt, immobilized chloride ion, soluble chloride ion, aluminum hydroxide

1. はじめに

東日本大震災で被災した地域の早期復興を目的とした土木技術には数多くのもがあり、その一例として福島県相馬市では海水練りコンクリートを用いた消波ブロックの製造技術が用いられている。沿岸部で調達が容易な海水と海から採取できる海砂や海砂利を活用することにより、真水や良質の骨材の確保が困難な沿岸地域や離島等においても容易にコンクリートを製造することができるため、コンクリート工事のコストを約10%程度削減できるとともに、材料や製品の運搬に伴うCO₂排出量を約40%削減する事が可能となる。

しかし、コンクリート構造物に用いるコンクリートには、鉄筋の防食の観点から原則として水道法第4条（水質基準）に適合した上水道水を用いる必要がある。やむを得ず上水道水以外の水を用いる場合には「コンクリート用練混ぜ水の品質規格（案）JSCE-B 101-2013」により試験を行い、塩化物イオン（Cl⁻）量を200ppm以下に抑える必要がある。したがって、約3.5%の塩分を含む海水の使用は基準外であり、いわば超法規的措置により

海水練りコンクリートを用いた消波ブロックの製造が行われている。

一般に、鉄筋コンクリート中の鉄筋は強アルカリ性のセメント水和物に覆われているため腐食し難い。しかし、コンクリート材料（練混ぜ水、骨材、混和材料等）中に塩化物イオンが含まれていたり、外部環境（海風、融雪材等）から塩化物イオンが侵入すると、鉄筋の表面を覆っている不動態皮膜が塩化物イオンにより破壊され、鉄筋の酸化腐食がおこる。

Fig.1¹⁾に示すように、コンクリート中に侵入した塩分は細孔溶液中に存在し濃度勾配により容易に移動する可溶性塩化物イオンと、コンクリート中に取り込まれ移動しない固定化塩化物イオンに大別される。さらに固定化塩化物イオンは、主にフリーデル氏塩 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 以降F塩と短縮表記)としてセメント水和物中に取り込まれる固相塩素と、細孔壁に電気的に固定されている吸着塩素の2つに分類される。F塩は一般的なセメント水和物であるモノサルフェート ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)と同じ Afm 相の一つであり、モノサル

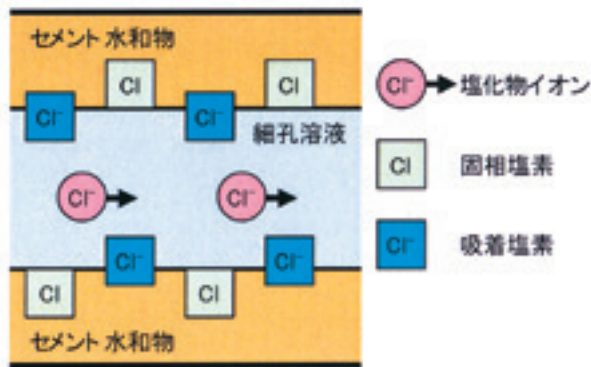


Fig.1 Classification of chloride ion in hardened concrete

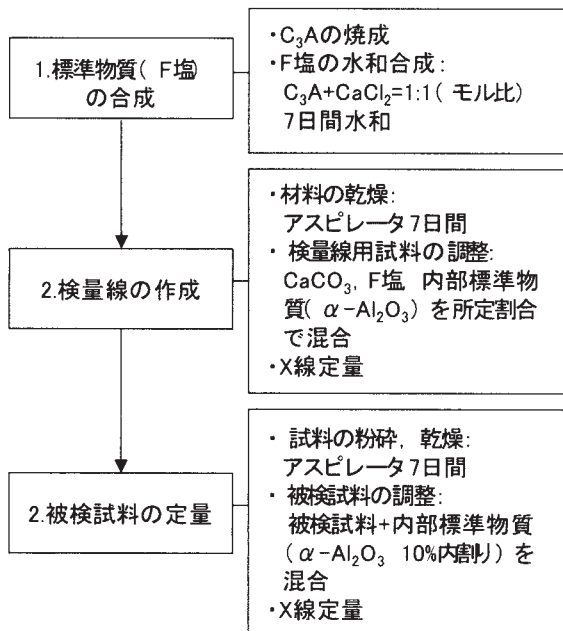


Fig.2 Procedure for quantitative analysis of Friedel's salt

フェート中の1個のSO₄²⁻が2個のCl⁻に置き換わることにより塩素を結晶中に固定する。鉄筋腐食を誘引するのは主に細孔溶液中の可溶性塩化物イオンである。塩分が侵入しても高い固定化能力を有する材料内では可溶性塩化物イオン量が抑えられ、鉄筋腐食への抵抗性が高まるとされている。

塩化物イオンの固定化に関しては、塩害対策用の混和材であるカルシウムアルミネートの一種であるCaO・2Al₂O₃がセメント水和物のCa(OH)₂と反応してヒドロカルマイトを生成し、続いてこのヒドロカルマイトが塩化物イオンをフリーデル氏塩として固定化し、可溶性塩化物イオンを減少させることが報告されている^{2)・3)}。

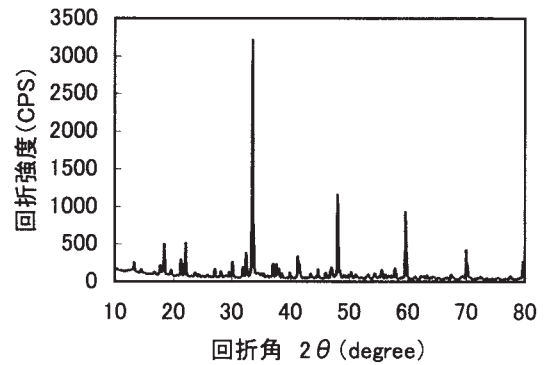


Fig.3 Powder X-ray diffraction pattern of C₃A

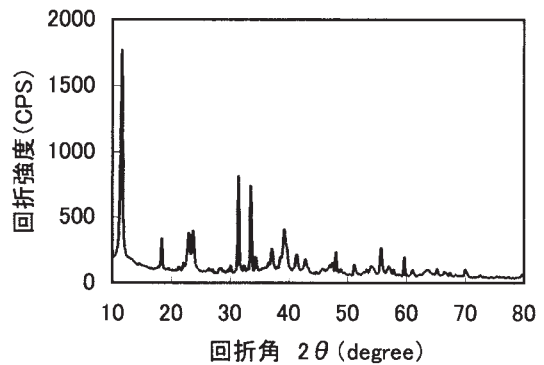


Fig.4 Powder X-ray diffraction pattern of Friedel's salt

本研究では、可溶性塩化物イオンの固定化に寄与するフリーデル氏塩の、コンクリート中での生成を促進するアルミナ化合物のスクリーニングを目的とする。フリーデル氏塩自体がCaO・2Al₂O₃を構成化学種として含んでいるので、より汎用性の高い含Al物(カオリン、硫酸カリウムアルミニウム、酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、水酸化アルミニウム)を添加物としてセメントペーストへ加え、フリーデル氏塩の生成の有無および増減を検討した。

2. 実験方法⁴⁾

F塩の定量は、F塩を純薬合成しXRD内部標準法により検量線を作成した上で行った。Fig.2にその概要を示すとともに、以下に手順を記述する。

2.1 3CaO・Al₂O₃ (C₃A) の合成

特級試薬の炭酸カルシウムCaCO₃と酸化アルミニウムAl₂O₃を化学量論比である3:1で調合・粉碎し、電気炉で1450℃、3時間焼成する行程を2回繰り返して合成した。合成後、XRDによりC₃Aである事を確認した。CaO

と Al_2O_3 以外に帰属されるピークは無かった。Fig.3に合成した C_3A のX線回折図を示す。

2.2 F塩の合成⁵⁾

合成した C_3A と特級試薬の塩化カルシウム CaCl_2 を1:1で混合した。この混合物を水・粉体重量比をモル比1:2、 20°C で練り混ぜ、 20°C で14日間密封養生した。多量のアセトンを加え水和停止した後、 20°C でアスピレータにより吸引濾過し試料を得た。Fig.4に合成した試料のX線回折図を示す。 $2\theta=11.3^\circ$ 付近に明確な回折ピークが認められる事から、この合成された試料がF塩であることが確認された。

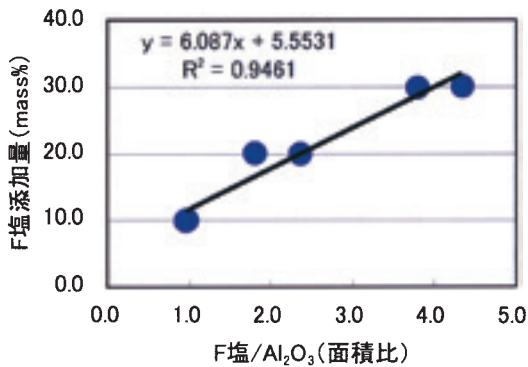


Fig. 5 Calibration curve of the mass fraction of Friedel's salt versus the area ratio

2.3 検量線の作成

希釈剤にはカルシウム分を供給する目的で炭酸カルシウムを用い、これと合成したF塩を所定の質量比で混合した。例えば、検量線のF塩量10%の試料は、炭酸カルシウムとF塩を質量比でそれぞれ9:1となるように混合した。内部標準物質には $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用い、上記の試料に質量比で10%（内割り）添加した。

2.4 X線回折測定条件

定量に使用した回折ピークは、F塩： $2\theta=11.3^\circ$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ： $2\theta=52.5^\circ$ である。X線の測定条件は管電圧40kV、管電流30mA、スキャン速度0.2deg/min、サンプリング間隔0.02degとした。検量線は標準物質との面積比（標準物質/内部標準物質）から作成した。

2.5 供試体の作製

海水とほぼ同じ濃度である3.5%の食塩水を用い、アルミニウム化合物をセメント質量に対して5%および10%混合したセメントペーストを作製した。用いたセメントは普通ポルトランドセメント、アルミニウム化合物として、カオリン（ $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ）、硫酸カリウムアルミニウム（ $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）、硫酸アルミニウム（ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ）、水酸化アルミニウム（ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ）を選択した。これらはいずれも比較的入手しやすく安全に取り扱うことができる。

ペーストの水粉体質量比はw/p=50%とし、手練りで

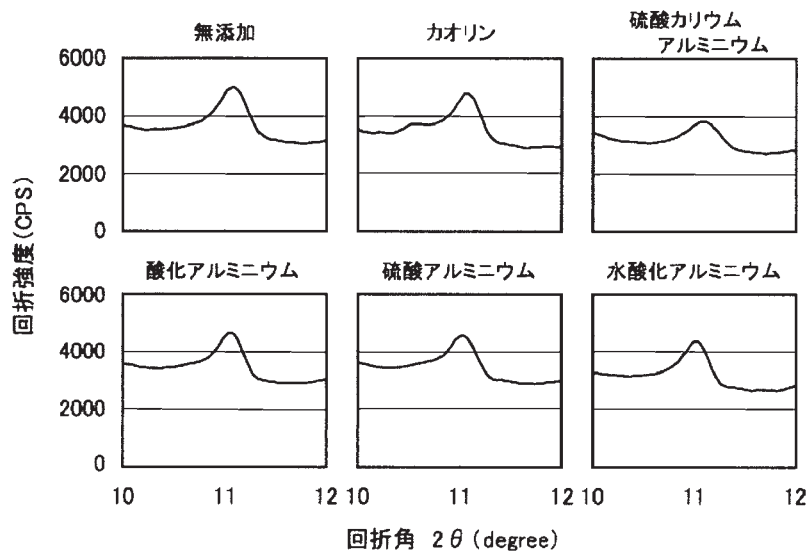


Fig.6 Magnified X-ray diffraction peak at $2\theta=11.3^\circ$ measured for each sample prepared with the five alumina-based additives (mass fraction: 5%). The control result obtained without the additive is also shown for comparison

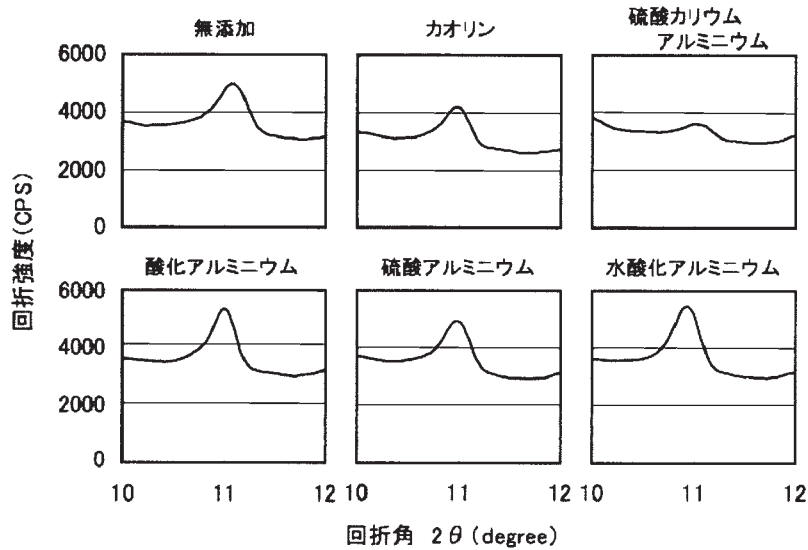


Fig.7 Magnified X-ray diffraction peak at $2\theta = 11.3^\circ$ measured for each sample prepared with the five alumina-based additives (mass fraction: 10%). The control result obtained without the additive is also shown for comparison

約30mlのセメントペーストを作製した。作製したセメントペーストはラップで包み7日間封緘養生した。硬化したペーストを微粉砕し、これに内部標準物質 (α - Al_2O_3) を10%内割りで添加し定量化に用いた。X線回折強度の測定は2.4と同一の条件で行い、F塩と内部標準物質の面積比を求め、検量線からペースト中のF塩量を求めた。

3. 実験結果

Fig.6およびFig.7にアルミニウム化合物を5%または10%添加した場合のX線回折強度を示す。全てのケースについて $2\theta = 11.3^\circ$ 付近に回折ピークが見られることからフリーデル氏塩の生成が認められる。その回折強度はアルミニウム化合物の種類や添加量により異なることが分かる。

Fig.8に各試料コンクリート中に含まれる生成F塩の質量分布を示す。アルミニウム化合物を添加しない場合にもセメントの水和に伴いF塩は生成されるが、アルミニウム化合物の種類によっては、無添加のケースよりもF塩の生成量が減少するケースも見られた。

無添加のセメントペーストと比較して生成F塩量が同等または増加したのは水酸化アルミニウムを添加した場合である。この化合物は水酸化物であるが、F塩が生成される際には、ハイドロカルマイト中の水酸化物イオンが塩化物イオンと交換される反応が生じることが明

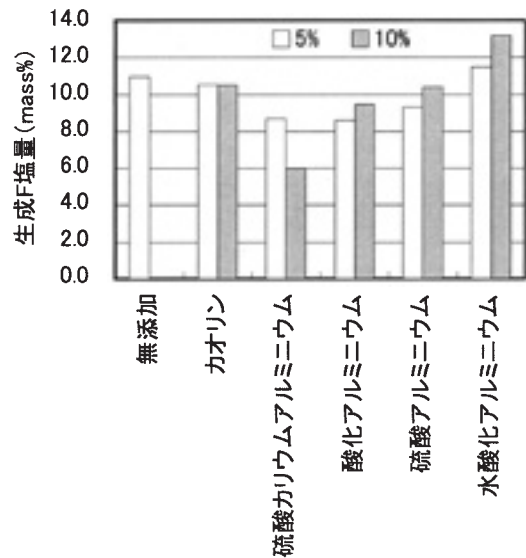


Fig.8 Mass fraction of formed Friedel's salt in paste for different Alumina-based additives

らかになっている⁹⁾。したがって、これらの水酸化物はF塩の生成に有利に働いたものと思われる。

4. 結論

コンクリート中に存在する塩化物イオンのうち、鉄筋腐食の原因となる可溶性塩化物イオンをF塩による陰イオン交換により減少させることができる。このため、コンクリート中でのF塩の生成は鉄筋の防食上望ましい。

そこでF塩の生成を促すことが期待される種々のアルミニウム化合物を添加してペースト試料を作製し、生成したF塩量を測定した。その結果、以下の知見を得ることができた。

(1) F塩の生成にはアルミニウム化合物の添加が有効であると考えられたが、アルミニウム化合物の種類によってはF塩の生成量が低下するものもある。

(2) F塩の生成を促進する兆候が見られたアルミナ化合物添加剤は水酸化アルミニウムだった。これは水酸化物であることが要因であると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 土木学会：コンクリートの塩化物イオン拡散係数試験方法の制定と規準化が望まれる試験方法の動向，pp.36, 2003
- 2) 田原和人，山本賢司，芦田公伸，盛岡実：CaO・2Al₂O₃を混和したセメント硬化体の塩化物イオン固定化能力，Cement Science and Concrete Technology, No.64, 2010
- 3) 田原和人，宮口克一，盛岡実，武若耕司：CaO・2Al₂O₃を混和した種類の異なるセメント硬化体の水和挙動及び塩化物イオン固定化能力，Cement Science and Concrete Technology, No.65, 2010
- 4) 宮原茂禎，丸屋剛，石田哲也：セメントおよび混和材の種類が塩素の固定に与える影響，大成建設技術センター報，第39号，pp.21.1-24.9, 2006
- 5) (社)セメント協会：セメント硬化体研究委員会報告書，pp.292-301, 2001
- 6) 米澤敏男，V.Ashworth，R.P.M.Procter：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，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.10, No.2, pp.475-480, 1988