Japan Concrete Institute

コンクリート工学年次論文集，Vol. 26. No. 1，2004

論文　中性化による pH 遷移が塩化物イオンの吸脱着性状に及ぼす影響に関する実験的研究

島袋　出[*1]・佐々木　崇[*1]・大下　英吉[*2]

要旨：本研究は，中性化により変化する固定，吸着，自由塩化物量の平衡関係の定量化を行うため，任意位置における濃度測定実験を行った。水セメント比および初期塩化物イオン濃度をパラメータとした。そして，細孔組織内における塩化物イオンの吸脱着性状に及ぼす pH 変化の影響を検討するため中性化促進試験後，高圧抽出装置により細孔溶液を抽出し，pH および塩化物イオン濃度を測定した。

キーワード：吸着塩化物，自由塩化物，フリーデル氏塩，pH 変化

1. はじめに

塩化物は，全塩化物量，可溶性塩化物量，自由塩化物量，固定塩化物量と分類するのが一般的であり，塩化物を分析するにあたり，JCI の規準[1)]で測定可能なものは全塩化物，可溶性塩化物である。しかしながら，可溶性塩化物は，水溶性の塩化物およびコンクリート細孔表面に吸着している塩化物を含むため，JCI 規準[1)]による測定では，実際にコンクリート細孔溶液中を拡散する自由塩化物量を測定することはできない。既往の研究[2)]において可溶性塩化物量と自由塩化物量の関係式が導出されているが，中性化領域・未中性化領域および水セメント比の違いにおけるこれらの関係式は提案されていない。

そこで本研究では，水セメント比および初期塩化物量をパラメータとしたモルタル供試体において，中性化による pH 変化の影響を考慮した塩化物の固定，吸着および自由塩化物量の平衡関係の定量化を行い，pH 変化による塩化物の吸脱着量変化モデル構築を行った。また，中性化により変化する可溶性塩化物量と自由塩化物量の関係式を導出した。

2. 中性化による塩化物量存在形態推移に関する実験

2.1 塩化物の存在形態の分類

既往の研究[3)]において，塩化物は全塩化物量，固定塩化物量，吸着塩化物量および自由塩化物量に分類することができる。図－1 に示すように，固定塩化物量とはフリーデル氏塩として固定されている塩化物および物理的，化学的に吸着していると言われる吸着塩化物量の和である。ここで物理的吸着とは，吸着分子と表面との相互作用が弱い分子間力（ファンデルワールス力）による吸着を意味し，化学的吸着とは，複数の原子間の結合（イオン結合・共有結合・金属結合）による化学結合による吸着を意味する。全塩化物量とは固定塩化物量と自由塩化物量の和である。硬化コンクリート中の塩化物の分析方法は，JCI 規準[1)]に基づいた方法が一般的である。しかしながら，この方法で測定可能なものは，全塩化物量および可溶性塩化物量であり，硬化コンクリート中を拡散する自由塩化物イオン量を測定することは出来ないため，可溶性塩化物量と自由塩化物量の関係式を構築する必要がある。

2.2 実験概要

本研究では，中性化により変化する pH を考慮にいれた初期塩化物の拡散現象および吸着性状の評価を目的として，塩化物を含んだモルタル

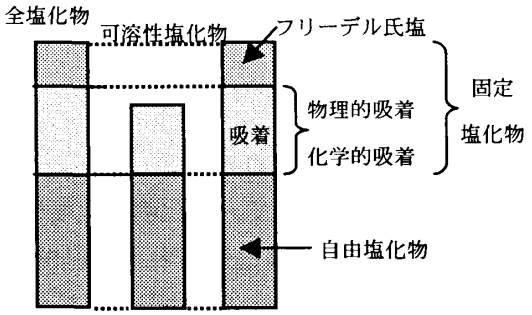
*1 中央大学大学院　理工学研究科土木工学専攻　（正会員）
*2 中央大学　理工学部土木工学科教授　工博　（正会員）

NII-Electronic Library Service

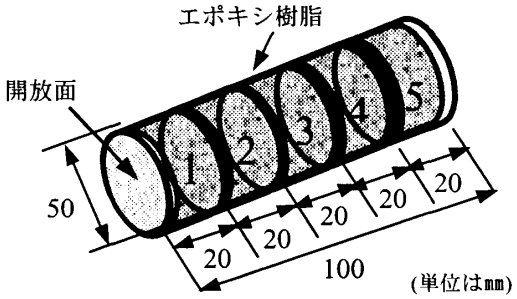
Japan Concrete Institute

表－1　モルタル配合表

供試体名	W/C(%)	単位量(kg/m3)				
		水	セメント	細骨材	NaCl溶液(%)	塩化物量(kg/m3)
40－B	40	266.66	666.6	1200	5	8.514
50－A	50	300	600	1200	1	1.838
50－B	50	300	600	1200	5	9.578
50－C	50	300	600	1200	10	20.220
60－B	60	327.27	545.45	1200	5	10.449



図－1　塩化物量の分類



図－2　モルタル供試体

供試体を中性化促進試験後，高圧抽出装置によりモルタル中の細孔溶液を抽出し，pH および自由塩化物イオン濃度を測定した。また，JCI 規準[1)]に基づき，全塩化物量および可溶性塩化物量も測定した。

(1) 使用材料および配合

本研究で用いたセメントは普通ポルトランドセメントであり，高炉スラグ微粉末やフライアッシュを含まないものを使用した。練り混ぜ水は精製水（イオン交換膜を通した水）を用い，塩化物イオンは JIS 特級の塩化ナトリウムを使用し，練り混ぜ水に対して 1%，5%，10%塩化ナトリウム溶液となるように添加した。

表－1 に示すように，モルタルの配合は水セメント比 40%，50%，60%の 3 種類とし，供試体名 40，50，60 はそれぞれ水セメント比であり，A，B，C は練り混ぜ水に対して添加した塩化ナトリウム量 1%，5%，10%を示す。

(2) 試験方法

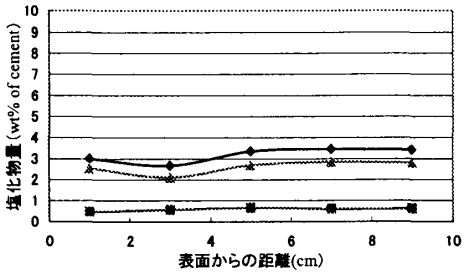
モルタルは，モルタルミキサーで練り混ぜ後，内径 50mm×高さ 100mm の円柱型枠に打設した。なお，塩化ナトリウムはあらかじめ所定量を練り混ぜ水に溶かして添加した。打設後 1 日で脱型し，その後，図－2 に示すように打設面である直径 50mm×100mm の一面のみを開放面とし，開放面を除く面を 2 液性のエポキシ樹脂でシールした。供試体は材齢 28 日まで 20℃，100%RH の恒温恒湿槽内で養生を行い，その後，20℃，60%RH，二酸化炭素濃度 5%の中性化促進試験を 1，2，4，8 週実施した。図－2 に示すように，中性化促進試験終了後，直ちに乾式のコンクリートカッターを用い供試体を直径 50mm×厚さ 20mm の円柱薄片に切断し，開放面から同じ区間の薄片 5 枚を用いて高圧抽出装置により細孔溶液を抽出した。なお，開放面から深さ方向に進むに従って区間名を 1，2，3，4，5 とした。また，抽出した細孔溶液から，塩化物および pH の測定を行った。

(3) 自由塩化物量の測定

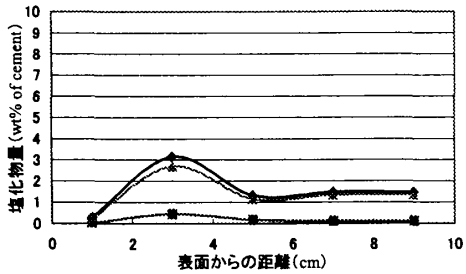
作成した内径 50mm×高さ 100mm の円柱供試体を高圧抽出装置にかけ，モルタル中の細孔溶液を抽出し，細孔溶液を直接測定して自由塩化物濃度を測定した。

また，細孔溶液量に関しては 105℃の炉乾燥装

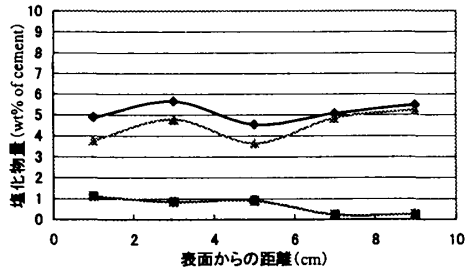
NII-Electronic Library Service



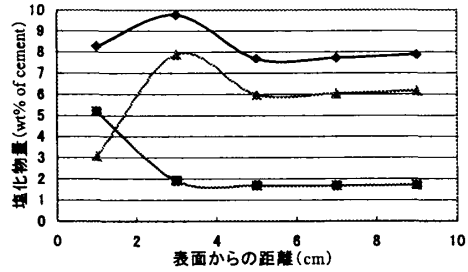
図－3　40－B 材齢 4 週



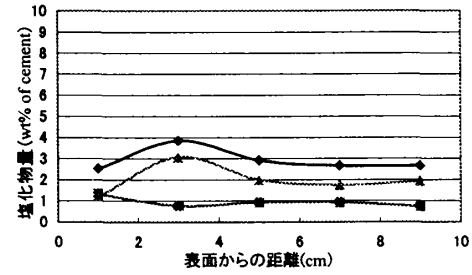
図－4　50－A 材齢 4 週



図－5　50－B 材齢 4 週



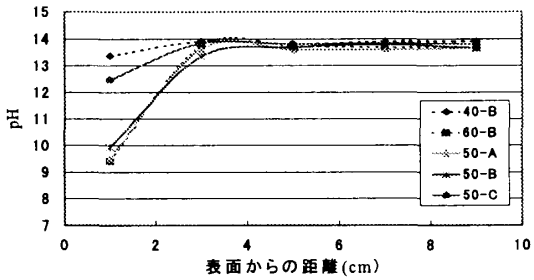
図－6　50－C 材齢 4 週



図－7　60－B 材齢 4 週

全塩化物　自由塩化物　固定塩化物

(塩化物量の単位は全て wt% of cement)



図－8　pH　材齢 4 週

置に入れ，重量法により乾燥前後の重量を測定することで求めたものを全自由水量とし，高圧抽出装置により得られた抽出液量を表すものではない。自由塩化物量の算出は自由塩化物濃度と細孔溶液量の積により求めた。自由塩化物量はそれぞれセメント重量に対するモルタル重量の比率をかけることによりセメント重量比に変換した。

(4)固定塩化物量の算出方法

固定塩化物量の算出方法は，全塩化物量から高圧抽出試験により測定され 2.2（3）で算出された自由塩化物量との差を固定塩化物量とした。

(5) pH の測定

pH の測定は高圧抽出試験から抽出された細孔溶液から pH メータにより細孔溶液の pH を測定した。なお pH の測定は JIS Z 8802 に準じて測定した。

2.3 塩化物量および pH 測定結果

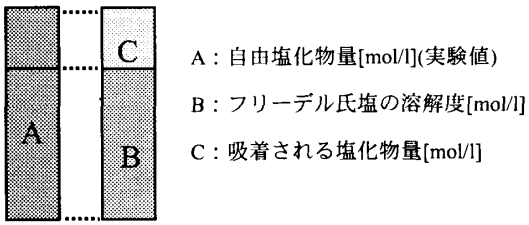
中性化促進試験材齢 4 週における全塩化物量，高圧抽出試験により得られた細孔溶液から測定した自由塩化物濃度，固定塩化物量，および pH 測定結果を図－3～8 に示す。

図－3～7 は，それぞれ 40－B，50－A，50－B，50－C，60－B である。図－8 はそれぞれの配合における材齢 4 週の pH 測定結果である。

いずれの配合においても区間 2 では，いずれも塩化物量の固定量が増加している。中性化により変化する pH に応じて溶解度が変化することにより，フリーデル氏塩から解離した塩化物イオンが内部との塩化物イオンの濃度拡散により内部に移動し，再びフリーデル氏塩の固定量が増加すると考えられる。図－3 において，自

NII-Electronic Library Service

由塩化物量，固定塩化物量が区間により誤差がないことがわかる。水セメント比が小さいことから，水和により組織が緻密化し，中性化の進行が遅く表面での pH 低下が少ないために溶解度が変化せず，フリーデル氏塩から溶解する自由塩化物量が少ないためと考えられる。



図－9 自由塩化物の組成

3. 吸着塩化物量算出モデル

3.1 フリーデル氏塩溶解度積

フリーデル氏塩の溶解度積は，詳細な値は算出されておらず，実験により溶解度積を算出しなければならないが，本研究では仮定した理想溶液中におけるフリーデル氏塩の溶解についての化学反応式に本実験で得られた値を代入することで算出した。

フリーデル氏塩の溶解は，次のように表すことができると仮定した。

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O \leftrightarrow 4Ca^{2+} + 2Al(OH)_3 + 2Cl^- + 4H_2O + 6OH^- \quad (1)$$

また，質量作用の法則により，式（1）における溶解度積は次式のように表される。

$$K_{sp} = [Ca^{2+}]^4 \cdot [Al(OH)_3]^2 \cdot [Cl^-]^2 \cdot [OH^-]^6 \quad (2)$$

ここで，フリーデル氏塩の溶解度を S[mol/l]とおくことにより，式(2)は以下の関係となる。

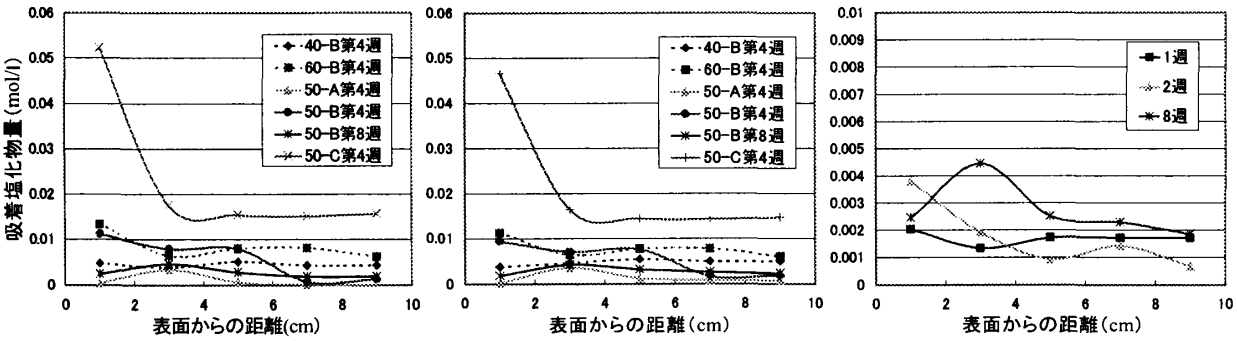
$$K_{sp} = (4S)^4 \cdot (2S^2) \cdot (2S^2) \cdot [OH^-]^6 = 4096 \cdot S^8 \cdot [OH^-]^6 \quad (3)$$

高圧抽出試験により得られる細孔溶液から測定した自由塩化物イオン濃度[mol/l]および pH 値より得られる水酸基イオン濃度を式(3)に代入することでフリーデル氏塩の溶解度積9.67×10^{-21}が得られる。なお溶解度算出に用いた自由塩化物イオン濃度は，中性化および塩化物イオンの濃度勾配による拡散の影響が少ない中性化促進試験材齢 4 週における配合 50－B，区間 5 における値である。

算出したフリーデル氏塩の溶解度積を式(3)に代入することで，任意の pH 値におけるフリーデル氏塩の溶解度が算出される。また，比較として，中性化促進試験材齢 4 週における配合 50－A，区間 2 における溶解度積1.11×10^{-18}の値を用いて算出した結果との比較を行った。

3.2 吸着塩化物量の算出方法

任意の pH 値により定まるフリーデル氏塩の溶解度は，細孔溶液中に溶解することができる限界量であり，溶解度以上の塩化物イオンは細孔溶液中に溶解することはできない。このことから，塩化物測定実験で得られた図－9 の A で



（a）溶解度積 9.67×10^{-21}　（b）溶解度積 1.11×10^{-18}

図－10 吸着塩化物量の算出

図－11 50－B 吸着塩化物量の経時変化

NII-Electronic Library Service

示す自由塩化物量から，図－9のBで示す溶解度の差を取ることで吸着塩化物量を評価することとした。

3.3 塩化物吸着量算出結果

図－10の(a)に中性化促進材齢4週における溶解度積9.67×10^{-21}から算出した吸着塩化物量[mol/l]と表面からの距離(cm)の関係を示す。

フリーデル氏塩の溶解度積の適用性を検討する。図－10の(b)は，中性化促進試験材齢4週における配合50－A供試体の区間2における溶解度積1.11×10^{-18}の値を用いて算出した吸着塩化物量を算出した値であるが，図－10の(a)，(b)に示すように，算出された吸着量の値に差が見られない。このことは，未中性化領域より算出した溶解度積と，異なるpHおよび塩化物量の中性化領域で算出した溶解度積の差がないことから吸着量に差が無いことが確認された。この溶解度積がフリーデル氏塩の溶解度積として適用可能な値であるというのが確認された。

水セメント比40%，50%，60%の吸着量に対する影響を考慮するため，配合40－B，50－B，60－Bの関係の比較を行った。水セメント比が増加するにつれ，吸着量が増加していることが分かる。一般的にコンクリートが中性化することによりコンクリート表面から連続的に細孔組織が緻密化し，緻密化によるコンクリート細孔組織表面の比表面積は増加する。後藤ら[4]によれば，コンクリート細孔表面はCa^{2+}が吸着しているために正に帯電しており，表面付近で電気二重層を形成している。マイナスの電荷を帯びる塩化物イオンは電気的引力により細孔表面に吸着し，塩化物吸着量が増加する。このことから，中性化によるpH低下により，細孔組織中の固定物が溶解し，比表面積が増大することにより吸着塩化物量が増加したことが考えられる。

また，塩化物イオン濃度の影響を検討するため，配合50－A，50－B，50－Cの比較を行った。初期塩化物量が大きい程，吸着能力が増加していることがわかる。このことは，細孔表面は水セメント比が一定の場合，比表面積に違いがなく，吸着するとされるプラスの電荷を帯びた量は変わらないが，塩化物イオン濃度が大きい程吸着する量も大きくなることになる。これらの吸着量を詳細に検討するためには，初期塩化物を含むモルタル供試体が，中性化により変化する細孔組織の変化を検討する必要があると考えられるが，これらは今後の課題としたい。

図－11は配合50－Bにおける吸着塩化物量の経時変化を示す。中性化促進試験材齢が進むにつれて，区間1ではpHが低下し，吸着量が1週目から2週目にかけて増加しているのが確認される。しかし，中性化促進材齢2週および8週の区間1では吸着量が減少している。これは，塩化物イオンが吸着されずに内部に拡散したものによると考えることができる。

4. 可溶性塩化物量および自由塩化物量の関係

図－12～14に実験より得られた中性化領域における可溶性塩化物量と自由塩化物量の関係を示す。中性化および水セメント比により変化するこれらの関係を既往の研究[2]を参照し比較する。既往の研究[2]によると，水セメント比50%のセメント単体における関係式は，以下のように導き出されている。

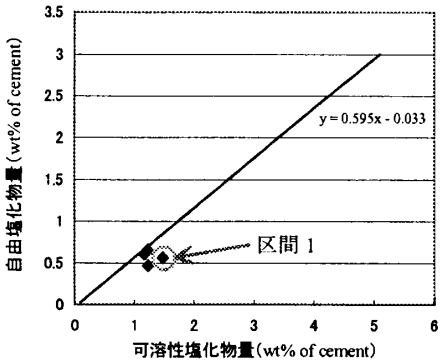
$$C_{free} = 0.595 \cdot C_{sol} - 0.033 \qquad (4)$$

C_{free}：自由塩化物量(wt% of cement)

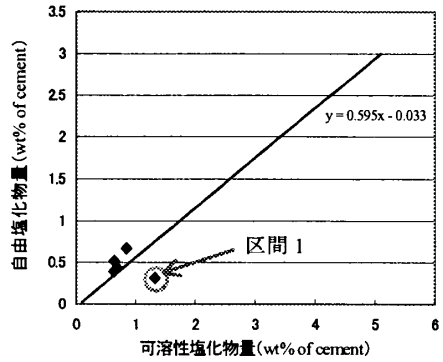
C_{sol}：可溶性塩化物量(wt% of cement)

各図中に示す吸着塩化物量が増える区間における可溶性塩化物量と自由塩化物量実験結果は各図中に実線で示した。式（4）とは異なる傾向を示している。すなわち吸着塩化物量が増える中性化領域区間では中性化により可溶性塩化物量と自由塩化物量の関係が変化することが確認される。JCI規準[1]で定められた可溶性塩化物を測定する際に，pHの測定が困難であるため，簡便に可溶性塩化物量から自由塩化物量に変換する方法が妥当と考え，中性化領域における可溶性塩化物量と自由塩化物量の関係性を図－15に

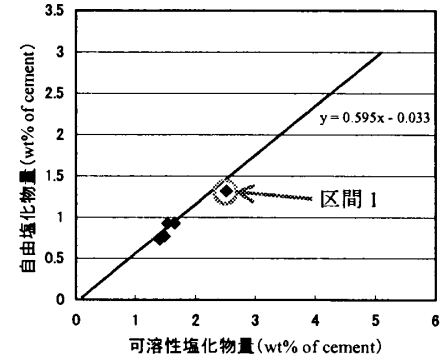
NII-Electronic Library Service



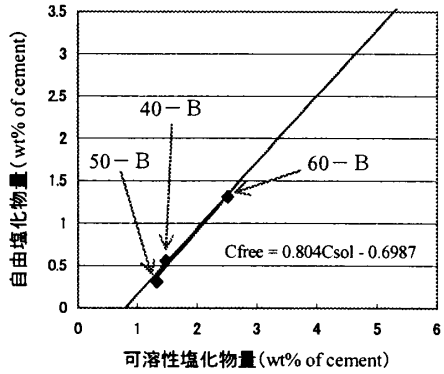
図－12　40－B　材齢 4 週



図－13　50－B　材齢 8 週



図－14　60－B　材齢 4 週



図－15　中性化領域における可溶性塩化物量と自由塩化物量の関係

示す算出した任意水セメント比における可溶性塩化物量と自由塩化物量の関係式は以下のように導き出される。

$$C_{free} = 0.804 \cdot C_{sol} - 0.6987 \qquad (5)$$

5. まとめ

本研究で得られた結果を要約すると，以下のように示される。

(1) 塩化物を含んだモルタル供試体に中性化促進試験を行ったところ，供試体内部に塩化物が濃縮されることが確認された。

(2) 中性化により変化する pH をフリーデル氏塩の溶解度積と溶解度の関係式に与えることにより算出した溶解度と実験で得られた自由塩化物量の差により，吸着塩化物量を算出することが可能となった。

(3) 任意の水セメント比の中性化領域における可溶性塩化物量と自由塩化物量の関係式を導出した。

6. 参考文献

1) 社団法人 日本コンクリート工学協会：コンクリート構造物の腐食・防食に関する試験方法ならびに規準,1987.4

2) R.S.Barneyback,Jr., Sidney Diamond:Expression and Analysis of Pore Fluids from Hardened, Cement and Concrete Research,Vol.11 ,pp.279-285,1981

3) 丸屋 剛,Somuk TANGTERMSIRIKUL，松岡康訓：コンクリート表層部における塩化物イオンの移動に関するモデル化,土木学会論文集,No.585,Vol.38,pp.79-95,1992,2

4) 後藤誠史，茂 啓二朗ほか：セメント硬化体の細孔径分布とイオンの拡散,セメント技術年報，Vol.36,pp.49-52,1982

NII-Electronic Library Service