

[1064] コンクリート細孔溶液中の各種イオンの塩分環境下における挙動

正会員 ○松 岡 康 訓 (大成建設技術研究所)

正会員 内 藤 隆 史 (大成建設技術研究所)

1. はじめに

近年、塩分に起因した鉄筋の腐食並びにアルカリ骨材反応に代表されるコンクリート構造物の早期劣化が問題となって来ているが、これらの原因ならびにメカニズムを明らかにするための方法として、コンクリート中の細孔溶液を対象とした化学的な研究が、新しい試みとして行われるようになって来た[1,2]。セメント固有のあるいは外部から浸透した物質によって起こる反応はいずれも液相における反応が主であると仮定するならば、この方法は各種の現象の解明に対して優れた方法を提供してくれると考えられ、今後の発展が期待される。

本研究は、以上の背景のもとに、塩分環境が普通コンクリート及びシリカフューム混入コンクリートの細孔溶液に及ぼす影響を明らかにすることを目的として行ったもので、3種類の養生条件に対して検討した。

2. 実験概要

2. 1 使用材料及び配合

使用したセメントは、ASTM Type 1に適合する普通ポルトランドセメントで、この化学分析の結果は表-1に示す通りである。シリカフュームは、米国において一般に市販されているE社製のスラリータイプの製品を使用した。これにはシリカフュームの他に、高性能減水剤と水が含まれており、固形分比は50%である。砂はオッタワ産の標準砂を使用した。本試験に用いたモルタルの配合を表-2に示す。

No.1が基準配合で、No.2はCaCl₂をNo.3はシリカフュームを、No.4はシリカフュームとCaCl₂を要因としている。

No.5はNo.2と同一配合であるが、モルタルの製造方法をダブルミキシング(W₁/C=0.25)[3]によっており、練り混ぜ方法を要因とした。なお、練り混ぜ水にはすべて脱イオン水を使用した。

2. 2 供試体の製作及び養生条件

モルタルはASTM C305に準拠して製造した。なお、CaCl₂は練り混ぜ水に溶かして添加した。モルタルは非浸透性のプラスチック容器(容量118ml)に軽く振動をかけながら90ml程度詰めた後、上面を完全にシールし、所定の材令まで室温(約22℃)にて養生した。

本試験において採用した養生方法は以下に示す4種類である。

(A) 所定材令までプラスチック容器内に密閉保存養生

(材令1、10、28、70及び147日で試験)

(B) Aの方法で4週間養生した後、飽和食塩水中に浸漬

表-1 セメントの化学分析結果

CHEMICAL ANALYSIS, %	
SiO ₂	20.98
Al ₂ O ₃	5.38
Fe ₂ O ₃	2.46
CaO	64.34
MgO	1.09
SO ₃	3.03
Na ₂ O	0.09
K ₂ O	0.72
T.A. as Na ₂ O	0.56
Ignition Loss	1.40
Insoluble Residue	0.23
FINENESS, BLAINE 3275 cm ² /gr	
POTENTIAL COMPOUND COMPOSITION, %	
C ₃ S	54.14
C ₂ S	19.39
C ₃ A	10.10
C ₄ AF	7.47

表-2 モルタル供試体の配合

Mortar Reference	Mix Proportion by Weight				
	Portland Cement	Silica Fume	Ottawa Standard Sand	Water	CaCl ₂
No. 1	1	0	2	0.5	0
No. 2	1	0	2	0.5	0.02
No. 3	0.8	0.2	2	0.5	0
No. 4	0.8	0.2	2	0.5	0.02
No. 5	1	0	2	0.5	0.02

(浸漬材令10週及び19週で試験、夫々B-10及びB-19と略記)

(C) 材令1日でシールをとり、モルタル上面に脱イオン水を張って6日間室温で養生した後乾湿繰返し試験に供した。1サイクルの乾湿繰返しの条件は、40℃-4日間乾燥後、飽和食塩水中に3日間浸漬することとした。

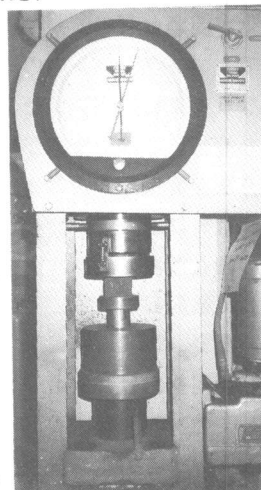
(試験サイクルは、7及び14サイクルで、夫々C-7及びC-14と略記)

(D) Cと同一条件で1週間養生した後、40℃で4日間乾燥後飽和食塩水中に浸漬し、乾燥繰返し試験サイクル数と同一材令で試験に供した。

(C-7及びC-14に相当する試験をD-7及びD-14と略記)

2. 3 細孔溶液の採取方法

各種養生条件に対して所定材令に達した供試体は直ちに脱型し、BarneybackとDiamond によって考察された細孔溶液絞りだし装置[1]にセットした(写真-1)。引き続いて、最大5500kg/cm²の圧力をかけてモルタル中の細孔溶液を絞りだし、プラスチック製の注射器に採取した。一条件当りの供試体数は2体で、それぞれ別々に絞りだした後、同一容器内にて混合して平均化し、保存した。なお、飽和食塩水に浸漬した供試体(養生方法B、C、D)については、試験前にエチルアルコールにて十分に洗浄した後試験に供した。



2. 4 測定項目及び測定方法

(1) 細孔溶液の化学分析

採取、密閉保存した細孔溶液について、Cl⁻、OH⁻、Ca²⁺、Na⁺、K⁺イオンを測定した。測定は採取後2日以内に行った。写真-1 細孔溶液絞り出し装置
Cl⁻イオン濃度の測定は、AgNO₃に対して電位差測定装置を用いた直接滴定法により行った。滴定の終点(End Point)は、慣用法であるGran's Plot 法により求めた。OH⁻イオン濃度の測定は、HClに対する直接滴定法によった。指示薬にはメチルレッドを用いた。なお、滴定の終点を求める前に、一度煮沸して炭酸ガスを追出した。Na⁺、K⁺及びCa²⁺イオン濃度の測定は夫々炎光分析及び原子吸光法によった。

(2) X線回析及び示差熱分析(DTA)

細孔溶液を絞り出した後、直ちに供試体の一部をメノウ鉢により軽く粉碎し、0.15mmのふるい通過分を分析試料とした。次いで、これをアセトンに浸漬して炭酸化を防止した後、過塩素酸マグネシウムを乾燥材に用いたデシケーター中にセットして真空乾燥を行い、分析用試料を作製し、試験に供した。なお、真空乾燥時の冷媒として液体窒素を用いた。

3. 実験結果及び考察

3. 1. 密閉養生供試体に関する実験結果

(1) 各種イオンの挙動

No.1~5の供試体における材令147日までの細孔溶液中の各種イオンの測定結果をまとめて表-3に示す。なお、表中の値は全て実測値であり、水和の進行に伴う細孔溶液の減少によるイオンの濃縮効果については補正していない。表-3に示すように、細孔溶液中の陽イオン量と陰イオン量はほぼ釣合っており、化学的にバランスが取れているのは既に報告されている通りである[1]。CaCl₂を含まないNo.1及びNo.3におけるCa²⁺イオン濃度は材令1日以降ほとんど変化はなく、その値も0.001~0.004Mと小さい。これに対し、CaCl₂を含むNo.2、

5及びNo.4では状況が異なっている。即ち、材令1日における Ca^{2+} イオン濃度はNo.1の場合の約10倍近い値を示しているが、同10日以降では若干大きいもののほぼ同一レベルの濃度まで低下しており、 Ca^{2+} が細孔溶液中から取除かれている。一方、No.4では Ca^{2+} イオン濃度の測定値にばらつきはあるが、平均的にはNo.2、5と異なり材令が経過しても減少しておらず、 CaCl_2 が残っている。 OH^- イオン濃度の経時変化については、図-1に示すように供試体によって全く傾向が異なる。

CaCl_2 を含まないシリカフェーム混入供試体No.3の初期濃度が0.47Mと最も大きい、その後材令28日までに0.16Mと約1/3に急激に低下し、その後は微減に止まっている。これはシリカフェームの比較早い反応によるものと考えられる。一方、普通セメントのNo.1、2、5では傾向が逆で、材令10日までの濃度の増加が大きく、その後の増加は少ない。 CaCl_2 を混入したNo.2、5、4の材令1日における OH^- イオン濃度はほぼ等しく、0.1Mと最も低い値となっている。しかしながら、その後の変化も小さいのに対し、No.2、5では材令10日までにNo.1以上の増加率を示している。これは、後述する細孔溶液中からの Cl^- イオンの除去によるものと考えられる。材令1日における細孔溶液中の Cl^- イオン濃度は図-2に示すように、シリカフェームの混入の有無にかかわらず約0.58Mとほぼ等しい値を示しており、図-1の OH^- イオン濃度が等しいことも符合している。しかしながら、No.2、5ではその後10日までに初期値の42%に相当する0.3Mまで低下しているのに対し、No.4では初期値の69%に相当する0.5Mまでしか低下していない。また、材令10日以降についてはNo.2、5の場合はわずかであるが低下しているのに対し、No.4ではほとんど変化がない。即ち、シリカフェームが細孔溶液中からの Cl^- イオンの除去を阻害していることを示している。No.2とNo.5を比較すると、No.5の方が細孔溶液中の Cl^- イオン濃度が低い傾向にあるが、その差はわずかである。 Na^+ イオン濃度については図-3に示すように、シリカフェームを混入したNo.3、4供試体の初期値が高くなっている。これは主としてスラリー状の

表-3 細孔溶液中の各種イオン濃度の測定結果（密閉養生供試体）

Mortar Reference	Age Days	Ca^{++}	Na^+	K^+	Σ^{+*}	OH^-	Cl^-	Σ^{-*}	Σ^{+-*}
No. 1	1	0.003	0.033	0.389	0.428	0.348	0.006	0.354	0.074
	10	0.002	0.053	0.500	0.557	0.551	0.006	0.557	0.000
	28	0.001	0.037	0.490	0.529	0.543	0.004	0.547	-0.018
	70	0.003	0.073	0.616	0.695	0.601	0.016	0.617	0.078
	147	0.004	0.013	0.605	0.626	0.576	0.006	0.582	0.044
No. 2	1	0.037	0.056	0.540	0.670	0.087	0.569	0.656	0.014
	10	0.004	0.069	0.626	0.703	0.377	0.301	0.678	0.025
	28	0.002	0.037	0.573	0.614	0.380	0.282	0.662	-0.048
	70	0.003	0.074	0.698	0.778	0.417	0.270	0.687	0.091
	147	0.004	0.016	0.711	0.735	0.392	0.257	0.649	0.086
No. 3	1	0.002	0.162	0.319	0.485	0.473	0.008	0.482	0.003
	10	0.001	0.102	0.187	0.291	0.256	0.007	0.263	0.028
	28	0.001	0.069	0.106	0.177	0.161	0.005	0.166	0.011
	70	0.002	0.053	0.092	0.149	0.164	0.016	0.180	-0.031
	147	0.002	0.010	0.106	0.120	0.125	0.009	0.134	-0.014
No. 4	1	0.040	0.215	0.399	0.694	0.103	0.578	0.681	0.013
	10	0.024	0.211	0.380	0.639	0.095	0.495	0.590	0.049
	28	0.035	0.198	0.308	0.576	0.065	0.480	0.545	0.031
	70	0.060	0.160	0.305	0.585	0.051	0.488	0.539	0.046
	147	0.046	0.091	0.339	0.522	0.040	0.487	0.527	-0.005
No. 5	1	0.042	0.058	0.571	0.713	0.088	0.583	0.671	0.042
	10	0.001	0.073	0.645	0.720	0.370	0.295	0.665	0.055
	28	0.004	0.040	0.573	0.621	0.400	0.257	0.657	-0.036
	70	0.004	0.082	0.685	0.775	0.460	0.244	0.704	0.071
	147	0.005	0.016	0.701	0.727	0.416	0.252	0.668	0.059

*; $\Sigma^{+} = \text{Ca}^{++} + \text{Na}^{+} + \text{K}^{+}$, $\Sigma^{-} = \text{OH}^{-} + \text{Cl}^{-}$
 $\Sigma^{+-} = (\Sigma^{+}) + (\Sigma^{-})$ (Equivalents/Liter)

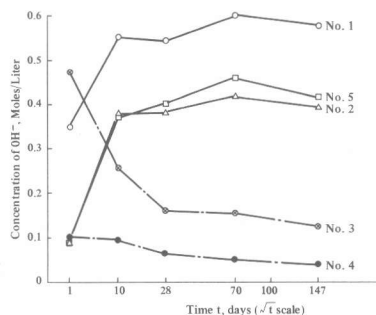


図-1 細孔溶液中の OH^- イオンの経時変化（密閉養生）

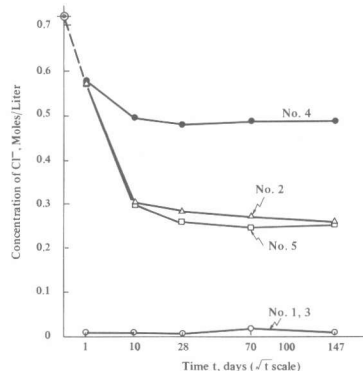


図-2 細孔溶液中の Cl^- イオンの経時変化（密閉養生）

製品に含まれている高性能減水剤に由来するもので、その値はメーカー情報から本試験で0.21Mと計算され、No. 4の初期値に一致している。普通セメントに対しては表-1の結果から0.06Mと計算され、No. 2, 5の初期値に一致している。これらの結果に示されるように、 CaCl_2 を混入した供試体の方がNaは溶解し易いようである。特に、シリカフューム混入供試体においてその傾向は顕著である。No. 3, 4の Na^+ イオンの経時変化の状況は図-1に示した OH^- イオンの傾向に類似している。 K^+ イオン濃度は、 Na^+ イオンの場合と同様 CaCl_2 を含む場合に大きくなっている。また、各供試体における K^+ イオンの経時変化の状況は OH^- イオンのそれと類似している。

(2) フリーデル氏塩の同定



2) 0)

CaCl_2 を添加したNo. 2に関するX線回析及びDTAの結果を夫々図-4及び図-5に示す。図-4には、材令10日以後の供試体について $2\theta = 11.4^\circ$ のピークが認められる。また、図-5においても同様に、材令10日以後のデータに、 350°C で非常に弱いピークが認められる。これらのピークはいずれもフリーデル氏塩の存在を示すものである。なお、No. 4についても同様の試験を行ったが、これらのピークは認められなかった。

3. 2 飽和食塩水に浸漬した場合の実験結果

(1) 4週間密閉養生終了後の浸漬

各供試体の細孔溶液中における OH^- 、及び Cl^- イオンの濃度の測定結果を夫々図-6及び図-7に示す。

図-6に示すように、No. 1, 2, 5における OH^- イオン濃度は急激に低下し、浸漬19週でそれぞれ61、43、51mMとなっており、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に由来する濃度レベルま

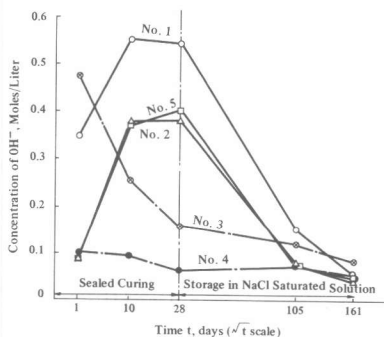


図-6 OH^- イオン濃度の経時変化(養生方法B)

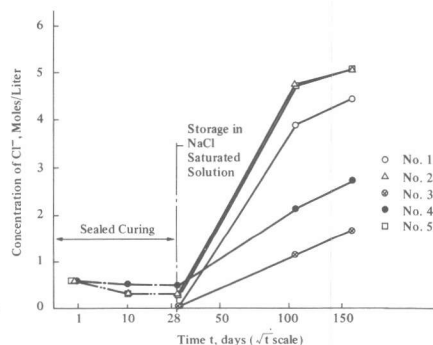


図-7 Cl^- イオン濃度の経時変化(養生方法B)

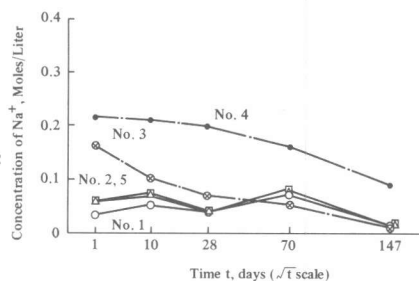


図-3 細孔溶液中の Na^+ イオンの経時変化(密閉養生)

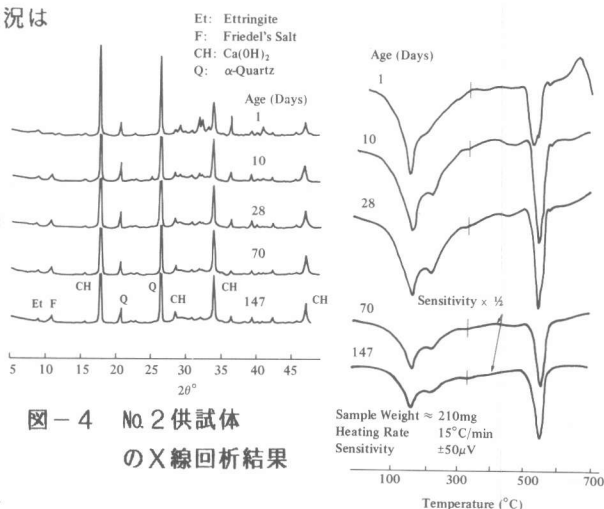


図-4 No. 2 供試体のX線回析結果

図-5 No. 2 供試体のDTA試験結果

で低下している。一方、No.3では OH^- イオン濃度の低下はわずかである。また、浸漬前にそのレベル(65 mM)まで低下していたNo.4ではほとんど変化がない。図-7に示すように、普通セメントのNo.1, 2, 5供試体の Cl^- イオン濃度は前述の OH^- イオンとは逆に急激に増加している。これに対してNo.3, 4における Cl^- イオン濃度の増加量は普通セメントの半分以下であり、塩分の浸透に対する抵抗性が大きいことが分る。また、No.1と2, 5及びNo.3と4を比較すると、 CaCl_2 を練り混ぜ時に含まない方が塩分の浸透に対する抵抗性が大きいことが分り、 CaCl_2 がマトリックスの構造に影響を与えていることを示している。練り混ぜ方法の違いによる差はほとんどない結果となった。

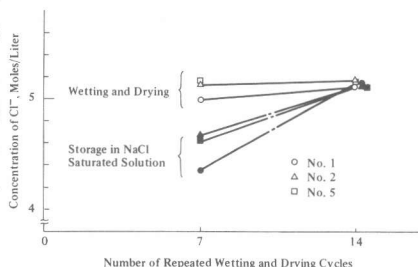


図-8 乾湿繰返し試験による Cl^- イオン濃度の結果

(2) 乾湿繰返し浸漬

本試験におけるNo.3, 4供試体の細孔溶液量はほとんど0に近く、分析に必要な量を採取することができなかった。従ってNo.1, 2, 5の3種類についてのみ試験を行った。図-8に乾湿繰返し試験における Cl^- イオン濃度の測定結果を、同一条件で連続浸漬した場合の測定結果と比較して示す。この結果から明らかなように、7サイクルと14サイクルにおける塩分量にはほとんど差がない。従って、もっと早いサイクル数で細孔溶液中の Cl^- イオンは飽和状態に達していることが推察される。このように、細孔溶液中のイオン濃度から採用した試験法を評価することも可能であると考えられる。また本データも前項同様、練り混ぜ時に CaCl_2 を含まない供試体の方が塩分の浸透に対する抵抗性が大きいことを示している。

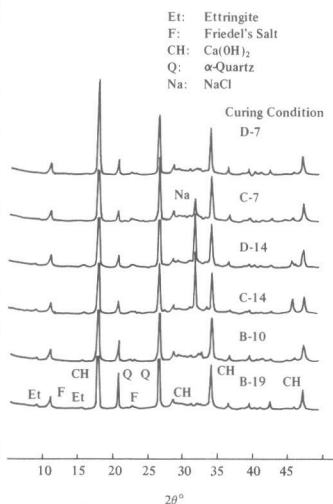


図-9 No.1のX線回析結果(養生方法B)

No.1, 2, 5の14サイクルにおける OH^- イオン濃度は、夫々54, 29及び36 mMであり、連続浸漬の場合の80, 65及び80 mMよりも小さな濃度であった。

(3) フリーデル氏塩の同定

No.1供試体に関するX線回析及びDTAの結果を夫々図-9及び図-10に示す。両結果から、飽和食塩水に浸漬した普通セメント供試体では極めて明瞭なフリーデル氏塩のピークが認められる。この結果はNo.2についても同様であった。このように、普通セメントの場合、十分に反応が進行した後であっても外部から侵入して来た塩分を固定出来ることが示された。また、フリーデル氏塩は40℃程度の温度の繰返しでは破壊されないことが示された。

3.3 考察

CaCl_2 とシリカフュームがセメント系材料の細孔溶液中の化学に大きな影響を及ぼしていることが本試験でも明らかとなった。特に、普通セメントではフリーデル氏塩の生成によって細孔溶液中の Cl^- イオンが除去されることが示されたのに対し、シリカフュームを混入した供試体ではいずれの場合もフリーデル氏塩の生成は確認できなかった。そのため、細孔溶液中の Cl^- イオン濃度の低下は普通セメントに比較して小さい結果となった。しかしながら外部からの Cl^- イオンの浸透に対しては優れた抵抗性を示した。そのため結果的には細孔溶液中の Cl^-

イオン濃度は普通セメントよりも低い値を示した。これはシリカフューム混入セメントの内部構造の緻密性によるものと考えられ、海洋環境下における鉄筋腐食に関して十分に耐久性が期待出来ることを示している。シリカフュームが Cl^- イオンの固定を阻害している事実はフリーデル氏塩の未生成と共に確認されたが、その原因については本試験で明らかにすることが出来なかった。従って、今後解明されなければならない問題であると考ええる。

4. 結 論

本試験によって得られた結果は以下に示す通りである。

- (1) モルタルの細孔溶液中においてイオンは化学的にバランスしている。
- (2) 本試験で使用した普通セメントの場合 ($\text{C}_3\text{A} = 10.1\%$)、練り混ぜ時に存在する塩分は材令1～10日までに、最大固定塩分量の約90%が固定されている。(養生方法B)
- (3) シリカフュームを混入して塩分を含まない場合、細孔溶液中の OH^- イオン濃度が材令の経過と共に減少する。特に、材令28日までの低下が大きい。
- (4) シリカフュームを混入すると塩分の固定能力が低下する。
- (5) シリカフューム混入セメントに CaCl_2 を添加すると、細孔溶液中の OH^- イオン濃度は0.1M以下となり、その後の経時変化はわずかである。
- (6) 普通セメントの場合、細孔溶液中からの塩分の除去はフリーデル氏塩の生成によって行われるが、シリカフュームを混入する場合はフリーデル氏塩ではなく、他の機構による。
- (7) 普通セメントの場合、飽和食塩水に浸漬すると細孔溶液中の OH^- イオン濃度は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のイオン濃度に相当する値まで低下する。
- (8) 外部からの塩分の浸透に対する抵抗性はシリカフュームを混入したセメントの方が大きい。また、練り混ぜ時に塩分を含まない方が大きい。
- (9) 細孔溶液の分析から、環境条件の関わる促進試験法を評価することが可能である。

〔謝辞〕本研究は筆者の一人が、米国パデュー大学土木工学科に研究員として在席した1年間に得られた成果である。当大学への派遣に際し種々御便宜を図って下さいました筑波大学山本泰彦先生に心から御礼申し上げます。パデュー大学 W. L. Dolch教授、S. Diamond教授には本研究の機会を与えられると共に、実施に際し種々の御指導を戴きました。ここに、謹んで感謝の意を表します。また、化学分析や種々の機器の取扱い等に際して丁寧に指導して下さいました Janet Lovell に謝意を表します。

参考文献

- [1] R. S. Barneyback, Jr.: Alkali Silica Reaction in Portland Cement Concrete, Ph. D. Thesis, School of Civil Engineering, Purdue University
- [2] S. Diamond: EFFECT OF DANISH FLYASHES ON ALKALI CONTENTS OF PORE SOLUTIONS OF CEMENT-FLYASH PASTES, Cem. Conc. Res. Vol. 11, pp383-394, 1981
- [3] 松岡康訓他：ダブルミキシングで作製したセメントペースト、モルタルおよびコンクリートの諸性質、大成建設技術研究所報、第16号、pp. 13-22, 1983

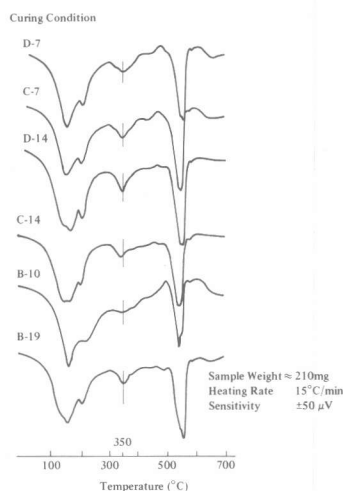


図-10 No. 1のDTA結果