

論文 各種セメントを用いたモルタルの塩化物イオン固定量に関する研究

田中 秀治^{*1}・古賀 裕久^{*2}・河野 広隆^{*3}

要旨: 中性化の影響を受けるセメント硬化体中での塩化物イオンの固定性状について検討するため、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、高ビーライト系セメント、高炉セメントの4種類のセメントを用いたモルタル供試体を作成し、これらを様々な条件で中性化させて塩化物イオン量を測定した。その結果、中性化していない時の塩化物イオンの固定量が最も多かったのは、普通ポルトランドセメントであった。また、同程度中性化したモルタル供試体の塩化物イオンの固定量が最も多かったのは、早強ポルトランドセメントであった。

キーワード: 塩化物イオン, 中性化, フリーデル氏塩, 固定性状

1. はじめに

コンクリート中に多量の塩化物イオンが混入すると、鋼材が腐食しコンクリート構造物の耐力や耐久性が低下する恐れがある。そこで、2002年制定コンクリート標準示方書【施工編】では、鋼材の発錆限界塩化物イオン量を全塩化物イオン量で 1.2kg/m^3 として、構造物の供用期間中に鋼材位置における塩化物イオン量の設計値がこの値を上回らないように規定している。

しかし、実際に鉄筋腐食に影響するのは、細孔溶液中に含まれる塩化物イオンに限られると考えられている。また、コンクリート内の塩化物イオンのすべてが細孔溶液に溶けているのではなく、一部はアルミネート相の水和物であるモノサルフェートと反応しフリーデル氏塩として固定されるので、鋼材の発錆には関与しないと考えられている。したがって、コンクリート構造物の細孔溶液中に含まれる塩化物イオンの固定化などの挙動を把握することは非常に有用であると思われる。

しかし、セメント硬化体中で塩化物イオンが固定される割合や結合状態は未解明な部分があり、一旦固定された塩化物イオンであっても、

コンクリートが中性化すると遊離し、細孔溶液中に溶け出すと指摘されている¹⁾。この様に、コンクリート内の塩化物イオンの挙動は非常に複雑であり、特に、セメントの種類が異なった場合の塩化物イオンの固定量や中性化を受けた場合の遊離や再固定に関する検討は十分に行われていない。

本研究では、4種類のセメントを用いた中性化の条件が異なるモルタル供試体を対象に、全塩化物イオン量と可溶性塩化物イオン量を測定して、塩化物イオンの固定性状について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 実験概要

本実験では、4種類のセメントを用いて作製したモルタル供試体を促進中性化させ、全塩化物イオン量と可溶性塩化物イオン量を測定し、その結果から塩化物イオンの固定性状を検討した。実験に用いたセメントの種類を表-1に、中性化進行の程度のイメージを図-1に示す。図-1に示すように、未中性化、ある程度中性化、さらに中性化の3つの条件を比較することで、中性化

*1 独立行政法人土木研究所 構造物マネジメント技術チーム 交流研究員 工修 (正会員)

*2 独立行政法人土木研究所 構造物マネジメント技術チーム 研究員 工修 (正会員)

*3 独立行政法人土木研究所 構造物マネジメント技術チーム 主席研究員 工修 (正会員)

が塩化物イオンの固定性状に与える影響を検討した。また、ある程度中性化した後に長期間保管した条件の試料も作成し、塩化物イオンの再固定化についても検討した。一部の配合については、EPMAにより塩化物イオンの分布状況を観察した。

2.2 使用材料および配合

セメントと混和材の化学組成を表-2 に示す。セメントの種類

は、普通ポルトランドセメント(以下、普通と記す)、早強ポルトランドセメント(以下、早強と記す)、高ビーライト系セメント(以下、高ビーライトと記す)、および普通ポルトランドセメントに高炉スラグ微粉末を60%置換した高炉セメント(以下、高炉と記す)の4種類とした。練混ぜ水は水道水を使用し、塩化物イオンはNaClを練混ぜ水に混入して添加した。細骨材はセメント強さ試験用標準砂を用いた。

モルタルの配合を表-1 に示す。水結合材比(W/B)を50%と一定にした。塩分の添加量は、モルタル1m³あたり塩化物イオン換算で1.14kgと2.85kgの2水準とした。

2.3 供試体の作成と養生

供試体はφ50mm×40mmの寸法で作製した円柱供試体とした。打設後材齢1日で脱型し、材齢28日まで20℃の室内で湿布養生した。その後、図-1に示すように、条件Aは養生後直ちに塩化物イオン量を測定し、条件A以外の供試体は、中性化を促進させるために、気温20℃、相対湿度60%、二酸化炭素濃度10%での環境で養生した。条件Bの供試体は12週間、条件Cは30週間中性化環境に置いた。条件Dは、条件Bまで

表-1 モルタルの配合

配合名	セメントの種類※1	水結合材比 (%)	単位量 (kg/m ³)				Cl ⁻ 量 (kg/m ³)	AE助剤 ※2 (B×%)
			水 W	結合材 B		細骨材 S		
				セメント C	高炉スラグ 微粉末 BFS			
N1.1	N	50	285	570	---	1267	1.14	0.01
N2.8	N	50	285	570	---	1267	2.85	0.01
H2.8	H	50	284	568	---	1267	2.85	0.01
L2.8	L	50	286	572	---	1267	2.85	0.01
B2.8	B	50	277	222	332	1267	2.85	0.01

※1 N: 普通ポルトランドセメント, H: 早強ポルトランドセメント, L: 高ビーライト系セメント,

B: 普通ポルトランドセメント+高炉スラグ微粉末

※2 変性ロジン酸化合物系陰イオン界面活性剤

表-2 セメントと混和材の化学組成

結合材※1	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	化学組成 (%)							
			Ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Cl
N	3.16	3,230	1.95	20.3	5.5	2.5	64.3	0.9	2.1	0.017
H	3.14	4,530	1.05	20.3	4.9	2.8	65.1	1.0	3.1	0.007
L	3.20	4,240	0.61	25.4	3.0	3.0	63.5	0.8	2.6	0.005
BFS	2.88	4,080	0.82	32.3	14.3	0.6	40.8	7.0	2.0	0.003

※1 N: 普通ポルトランドセメント, H: 早強ポルトランドセメント, L: 高ビーライト系セメント,

BFS: 高炉スラグ微粉末

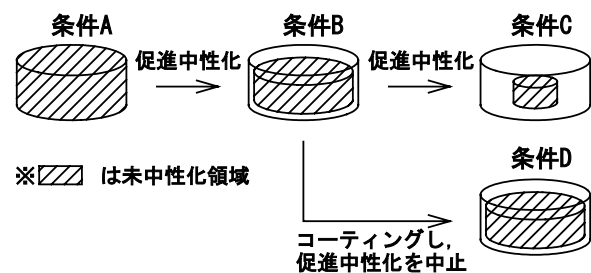


図-1 中性化の進行と測定条件のイメージ図

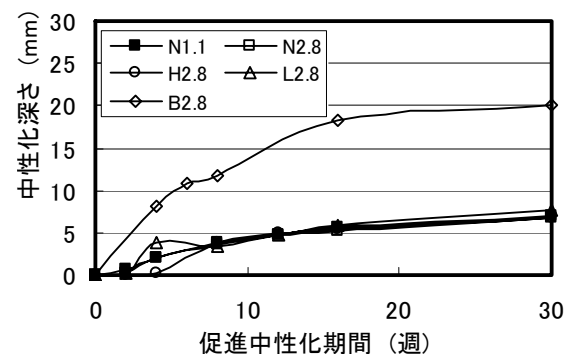


図-2 中性化深さ

促進中性化を行った後、供試体をアルミ箔でコーティングし、中性化が進行しない状態で5ヶ月間保管した。ただし、高炉を用いたB2.8は、中性化速度が速かったため、6週目に条件B、Dの供試体の促進中性化を終えた。図-2に各配合の中性化深さを示す。なお、中性化深さは、フェノールフタレイン溶液の呈色しない深さを10

点測定し、その平均値とした。B2.8 を除く配合の中性化進行状況はほぼ同じであった。

2.4 塩化物イオン量の測定

中性化の条件が異なる 4 条件で、供試体の全てを $150\mu\text{m}$ 以下に粉砕し、試料が均一になるように攪拌した。その後、塩化物イオン選択電極を用いた電位差滴定法²⁾により全塩化物イオン量と可溶性塩化物イオン量の測定を行った。さらに、可溶性塩化物イオン量は、JCI-SC4 に準拠して 50°C の温水で 30 分間抽出した試料溶液を分取して、イオンクロマトグラフによる測定も行った。また、これらの方法では供試体全体としての塩化物イオン量の評価しかできないため、N2.8 については、同様に養生した供試体を縦に切断し、切断面($50\text{mm}\times 40\text{mm}$)の塩素原子の分布状況を EPMA により観察した。

ここで、可溶性塩化物イオン量は、後述するように電位差滴定法での測定値に妨害イオンの影響を受けたと思われるデータがあったため、本論文ではイオンクロマトグラフによる測定値を用いて検討した。また、電位差滴定法での全塩化物イオン量とイオンクロマトグラフでの可溶性塩化物イオン量の差を固定塩化物イオン量とし、中性化の進行に伴って増加した可溶性塩化物イオン量を遊離量、全塩化物イオン量に対する可溶性塩化物イオン量の割合を遊離率とした。

3. セメントの種類と塩化物イオンの固定性状

3.1 未中性化時の塩化物イオンの固定性状

未中性化時の塩化物イオン量の測定結果を図-3 に示す。塩化物イオンを $1.14\text{kg}/\text{m}^3$ 添加した N1.1 では、全塩化物イオン量が約 $1.08\text{kg}/\text{m}^3$ で、添加した量に対する測定値の割合は約 95.0% であった。一方、塩化物イオンを $2.85\text{kg}/\text{m}^3$ 添加した配合では、セメントの種類の違いによる全塩化物イオン量の相違はあまり無く約 $2.34\text{kg}/\text{m}^3$ ～ $2.49\text{kg}/\text{m}^3$ で、添加した量に対する測定値の割合は約 82.2% ～ 約 87.2% であった。

可溶性塩化物イオン量は、 $\text{N2.8} < \text{H2.8} < \text{B2.8}$

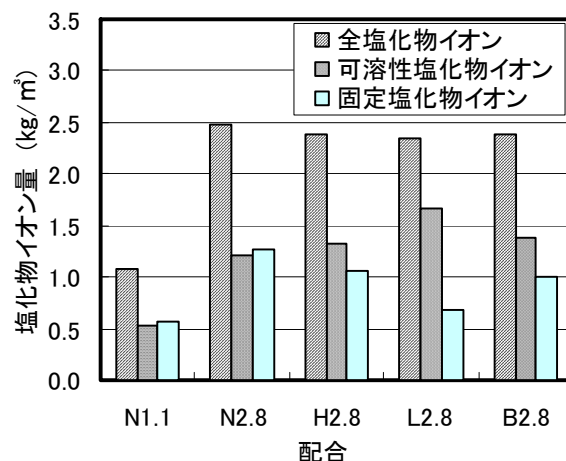


図-3 未中性化時の塩化物イオン量

$< \text{L2.8}$ であった。その結果、固定塩化物イオン量は、N2.8 が $1.28\text{kg}/\text{m}^3$ 、H2.8 が $1.06\text{kg}/\text{m}^3$ 、B2.8 は H2.8 とほぼ等しく $1.00\text{kg}/\text{m}^3$ 、L2.8 が $0.68\text{kg}/\text{m}^3$ であった。

固定塩化物イオンの生成量は、アルミネート相の量に左右されると考えられているが、アルミネート相の含有率は普通(10.4%)と早強(8.3%)はほぼ同等で多く、高ビーライトはかなり少ない(2.7%)。これに対し、高炉は、高炉スラグ微粉末が多量のアルミネート相を含有しているため、普通に比べ多い。このため、高炉を用いた場合、普通に比べ塩化物イオンの固定量が多くなったという報告がある³⁾。

本実験では、N2.8 と比較し H2.8 と L2.8 の固定塩化物イオン量は、アルミネート相の含有量の大小関係から推測される通りの傾向であった。しかし、B2.8 の固定塩化物イオン量は N2.8 よりも少なかった。この原因として、塩化物イオンがアルミネート相とのみ反応し固定したのではなく、C-S-H にも固定・吸着された⁴⁾ことが考えられる。一方で、竹田ら⁵⁾は、水結合材比 25% のモルタルでは、高炉を用いた場合は普通単味のものとは比べ固定塩化物イオン量が減少したことを報告しており、その原因として、粉体の水合度や石こう量の影響があると考察している。

3.2 中性化の条件と塩化物イオンの固定性状

中性化の条件が異なる場合の全塩化物イオン量の測定結果を図-4 に示す。いずれの配合でも、

中性化の条件は全塩化物イオン量の測定結果に影響を与えなかった。

次に、中性化の条件が異なる場合の可溶性塩化物イオン量の測定結果を図-5 に示す。既往の研究¹⁾と同様に、すべての配合で中性化の進行に伴って可溶性塩化物イオン量は増加し、中性化により固定塩化物イオンが遊離した。中性化深さがほぼ同じであった N2.8, H2.8, L2.8 を比較すると、中性化による可溶性塩化物イオンの増加量、すなわち中性化条件 C と A での差は、N2.8 が約 0.65kg/m^3 と最も多かった。次いで L2.8 が約 0.43kg/m^3 , H2.8 が約 0.36kg/m^3 の順であった。H2.8 は塩化物イオンの遊離量が少なく、固定塩化物イオン量が多くなった。このことより、早強は中性化による固定塩化物イオンの遊離に対する抵抗性が若干高いことが分かった。

また、B2.8 は同一期間促進中性化を行った中性化条件 C では、最も可溶性塩化物イオン量が多かった。これは、他の配合よりも中性化の割合が大きいため、より多くの固定塩化物イオンが遊離したものである。

各配合における遊離率を図-6 に示す。同じセメントを用いた場合、添加した塩化物イオン量が多くなると固定される塩化物イオン量が多くなると考えられるが、N1.1 と N2.8 の遊離率は未中性化の場合は約 48%で同程度であった。これは、コンクリート内の塩化物イオンが先行的にアルミネート相と反応し固定塩化物イオンになるのではなく、固定塩化物イオンと可溶性塩化物イオンがある平衡を保ちながら存在しているためと思われる。さらに、中性化条件 C の場合も、N1.1 と N2.8 の遊離率は約 74%で同程度であり、中性化後も固定塩化物イオン量と可溶性塩化物イオン量の平衡が保たれていた。

また、中性化深さがほぼ同じであった N2.8, H2.8, L2.8 を比較すると、中性化条件 B, C とともに N2.8 の遊離率に比べ H2.8 は低く、L2.8 は高かった。

一方、他の配合に比べ中性化速度が速い B2.8 の中性化条件 B では、中性化深さが約 10mm で

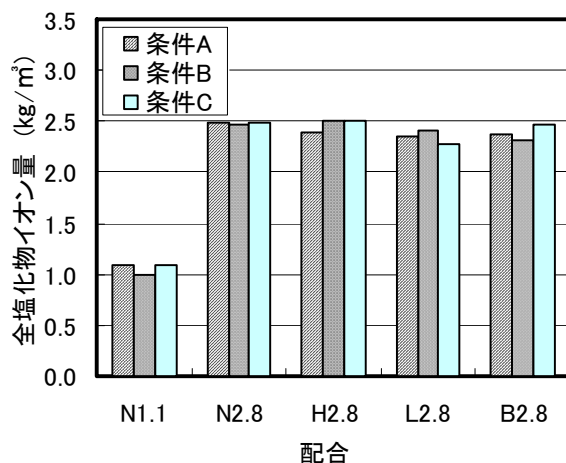


図-4 中性化の条件と全塩化物イオン量

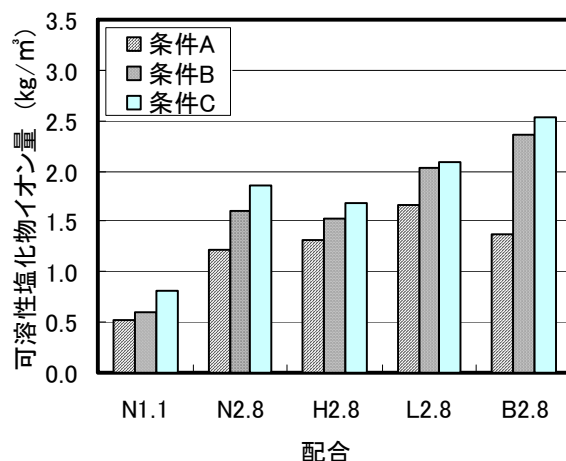


図-5 中性化の条件と可溶性塩化物イオン量

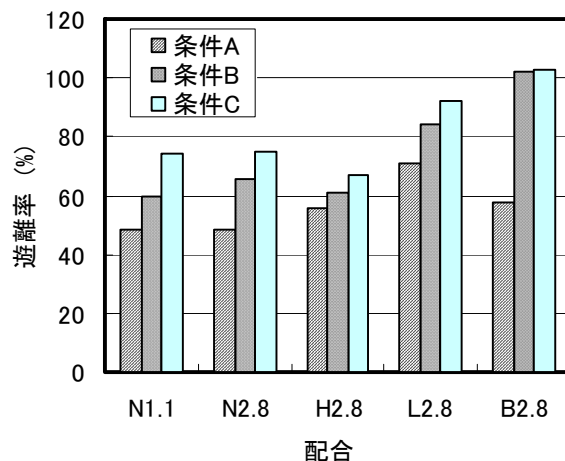


図-6 中性化の条件と遊離率

あり未中性化領域が残っていたにも関わらず、遊離率が 100%となり、内在する塩化物イオンのすべてが可溶性塩化物イオンになった。これは、フェノールフタレインの呈色域と実際に二酸化

炭素が浸透し、固定塩化物イオンを遊離させた深さが異なるためであると思われる

3.3 塩化物イオンの再固定量

中性化条件 B と D の固定塩化物イオン量を図-7 に示す。中性化深さがほぼ同じであった普通、早強、高ビーライトを比較すると、普通と高ビーライトを用いた配合では、固定塩化物イオン量が増加し、再固定したものと思われる。ここで、塩化物イオンの再固定量を条件 D と B の固定塩化物イオン量の差とすると、塩化物イオン量によらず N1.1 と N2.8 の再固定量は 0.17kg/m^3 とほぼ同じであった。L2.8 の再固定量は 0.19kg/m^3 であった。一方、H2.8 は固定塩化物イオン量に変化は無かった。

また、他の配合に比べ中性化速度が速い B2.8 は中性化条件 B と D の固定塩化物イオン量は共に測定され無かった。条件 B において、未中性化領域においても二酸化炭素の影響があったと考えると、一旦、二酸化炭素の影響を受けた領域では、塩化物イオンは再固定されないものと思われる。

N2.8 の中性化条件 B と D の EPMA による塩素原子のマッピング画像とラインプロファイルによる塩化物イオンの濃度分布を図-8 に示す。既往の研究¹⁾と同様に、中性化条件 B, D のマッピング画像は、フェノールフタレインによる中性化深さとほぼ一致した。しかし、ラインプロファイルによる塩化物イオンの分布状況は異なる傾向を示した。条件 B では、中性化領域と未中性化領域の塩素量の差が明確でなく、中性化領域から未中性化領域にかけてなだらかに変化した。一方、条件 D では、塩素濃度が中性化フロント部周辺で明確なピーク(図中の a)をつくり、中性化部の塩素量は未中性化部に比べ極端に少なかった。図-7, 図-8 の結果から、条件 B から条件 D までの間に、可溶性塩化物イオンが濃度勾配により内部へ移動し、再固定されたものと推測できる。塩化物イオンの再固定化にはある程度の時間が必要であると考えられる。

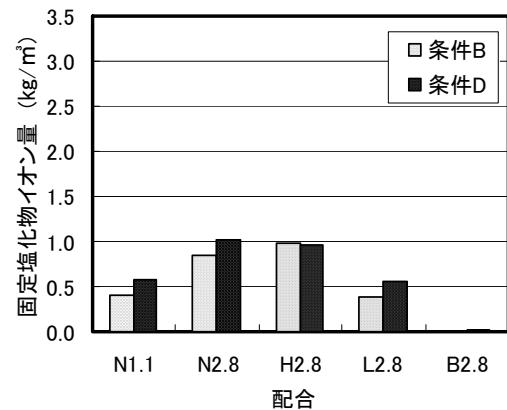


図-7 中性化条件BとDの固定塩化物イオン

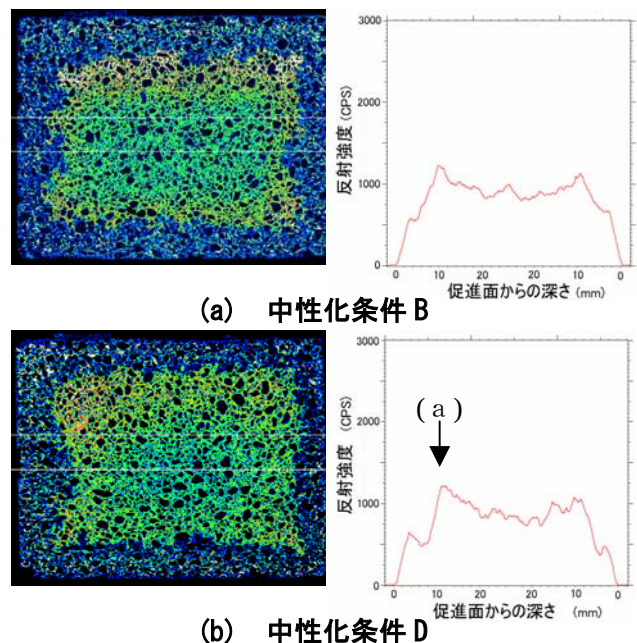


図-8 EPMAによるマッピング画像とラインプロファイルによる濃度分布

4. 測定方法の違いによる可溶性塩化物イオン量

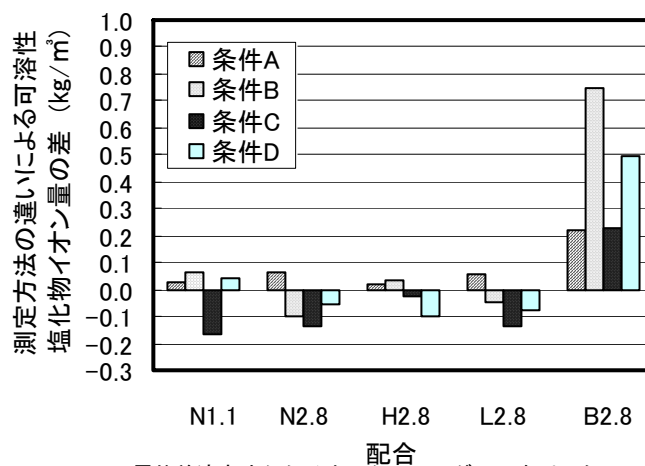
電位差滴定法とイオンクロマトグラフによる可溶性塩化物イオン量の差を図-9 に示す。B2.8を除く全ての配合では、中性化の前後で両測定法による測定値の差はほとんど無かった。しかし、B2.8では、中性化の有無に関わらず電位差滴定法で測定した可溶性塩化物イオン量がかなり大きくなった。特に、中性化条件 B と D ではこの差が $0.56\sim 0.76\text{kg/m}^3$ と顕著であった。そこで溶液中に含まれるイオンの種類や濃度を ICP で詳しく調べた結果、S 成分の量が著しく多いことが分かった。したがって、 S^{2-} が JCI-SC4 の可溶性塩化物イオンの測定結果に影響を与えたも

のと思われる。また、中性化条件 B に比べ C で両測定方法による測定値の差が少なかった。これは、B2.8 が促進中性化 30 週前に完全に中性化し、 S^{2-} が残りの促進中性化期間中に酸化されたため、電位差滴定法での測定値にあまり影響を与えなかったと思われる。

JCI-SC4²⁾において、妨害イオンの除去方法が、全塩化物イオン量の測定では明確に規定されているが、可溶性塩化物イオン量ではされていない。高炉を用いた配合の可溶性塩化物イオン量を測定する場合は S^{2-} を除去する必要があり、その処理方法の確立が求められる。

5. まとめ

- (1)未中性化時の塩化物イオンの固定量は、普通ポルトランドセメントが最も多く、次いで早強ポルトランドセメントと高炉セメントとがほぼ等しく、最も少なかったのは高ビーライト系セメントであった。この結果から、塩化物イオンの固定量は、アルミネート相の含有量だけで評価できないことが分かった。
- (2) 中性化深さが同じ場合の塩化物イオンの遊離量は、普通ポルトランドセメントが最も多く、次いで高ビーライト系セメントで、最も少なかったのは早強ポルトランドセメントであった。一方、高炉セメントでは、他の配合より中性化深さが大きく、塩化物イオンの遊離量は多かった。
- (3) 中性化深さが同じ場合の塩化物イオンの再固定量は、普通ポルトランドセメントと高ビーライト系セメントが同程度であった。早強ポルトランドセメントは再固定した塩化物イオンは無かった。一方、中性化速度が速い高炉セメントでは、再固定した塩化物イオンは無かった。
- (4) 普通ポルトランドセメントを用いた配合において、未中性化時の塩化物イオンの遊離率は、添加した塩化物イオン量によらず 48%とほぼ同程度であった。また、中性化後の遊離率は増加したものの、塩化物イオン量の違いによる相違



※電位差滴定法からイオンクロマトグラフを引いた可溶性塩化物イオン量

図-9 測定方法の違いによる可溶性塩化物イオン量の差

は無かった。

- (5)高炉セメント中の可溶性塩化物イオン量を電位差滴定法で測定する場合、妨害イオンである S^{2-} を除去する必要があり、その処理方法の確立が求められる。

参考文献

- 1) 小林一輔ほか：炭酸化によって引き起こされるコンクリート中の塩化物イオン、硫黄化合物およびアルカリ化合物の移動と濃縮、コンクリート工学論文集, Vol.1, No.2, pp.69～84, 1990
- 2) 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基準(案), 1990
- 3) 例えば, Blunk et al. : On the Distribution of Chloride between the Hardening Cement Paste and Its Pore Solution , 8th Int'l Cong .Chem.Cement, Vol.V, pp.85-90, 1986
- 4) 中村明則ほか：ユーライトの水和に及ぼす塩化カリウムの影響, 日本化学会誌, No.6, pp.433～437, 1998
- 5) 竹田博彦ほか：化学結合と電気拘束に基づくセメント硬化体中の塩化物イオン固定化性状, コンクリート工学論文集, Vol.22, No.1, pp.133～138, 2000