

論文 塩化物イオンの固定に及ぼすセメント組成の影響

平尾 宙^{*1}・Hassan ZIBARA^{*2}・高橋 晴香^{*2}・山田 一夫^{*3}

要旨 : Cl⁻浸透を予測する上で重要なセメントの Cl⁻固定を, 多種の国内セメントを用いて評価し, 幅広い鉱物組成のセメントによる Cl⁻固定化挙動の推定方法を提案した。高 Cl⁻濃度 (3M) 溶液中のペーストの Cl⁻固定は Friedel 氏塩量が支配的であり, C₃A 量と高い相関を示す。低濃度 (0.1M) ではその他の水和物の寄与が大きくなる。セメント少量成分の MgO は C₄AF の組成と量を変化させるが 1~3% では Cl⁻固定にほとんど影響が無い。SO₃ は Cl⁻固定量を低下させるが JIS R 5202 の範囲では影響は小さい。多種のセメントペーストによる Cl⁻固定曲線は, セメントの化学組成および鉱物組成から回帰分析によって予測することができる。

キーワード : 塩化物イオン, 鉱物組成, C₃A, 少量成分, Friedel 氏塩, Freundlich 吸着曲線

1. はじめに

Cl⁻ (塩化物イオン) は鉄筋表面の不動態皮膜を破壊して, 鉄筋腐食を促進するため, その挙動は鉄筋コンクリート構造物の寿命を考える上で重要である。コンクリート中の Cl⁻の状態は, 空隙水中に存在する「自由 Cl⁻」となんからの形でセメントおよびその水和物に固定された「固定 Cl⁻」の 2 つに分類される。外部環境からコンクリートへ持ち込まれた Cl⁻の一部はセメント水和物と作用して固定され, 鉄筋の腐食へも影響しないと考えられている。しかし, 固定されなかった Cl⁻はコンクリートの空隙水中を通過して内部へと浸透していく。このため, Cl⁻の浸透を予測する上では, Cl⁻固定量の評価が必要になる。

Cl⁻固定量はセメント種類によって異なることが知られているが, セメント化学組成 (鉱物組成) の寄与について, 一致した見解が得られているわけではない¹⁾²⁾³⁾⁴⁾。前報⁵⁾において, 筆者らは, Cl⁻固定におけるセメント鉱物の役割を検討するために, 合成した純粋なセメント鉱物の Cl⁻固定曲線を評価した。その結果, セメントの Cl⁻固定曲線は, 鉱物組成から予測することが可能であり, Freundlich 吸着曲線へ回帰できることを示した。本研究では, ポルトランドセメント

を中心とした日本の代表的なセメント 9 種類について, ペーストによる Cl⁻固定量を評価し, セメントキャラクターと Cl⁻固定化挙動の関係を整理した。また, 水和物の解析により, Cl⁻の固定機構を検討し, 鉱物組成による Cl⁻固定の予測式の各種セメントペーストへの適用性についても検討した。

2. 実験

2.1 試料

セメントとしては表-1 に示す幅広い組成範囲を持った 9 種類を使用した。鉱物組成はボーグ式により求めた。基本的に市販のセメントを使用した。 OPC1 および OPC2 は, MgO 量が異なるクリンカーに半水石膏を添加した後, ボールミルを用いて粉碎・製造した。

2.2 実験方法

セメントペーストの作成は, 水セメント比 0.5, 20°C にて行った。練り混ぜは, 高速混合機で 3 分間行った。混合後のペーストは, 5cm φ × 10cm の型枠へ成型後に密封して 20°C にて 4 ヶ月間養生した。所定の材齢が経過した後, 脱型したペーストは, 厚さ 3mm のディスクに切断した後, RH11% (窒素ガス雰囲気) にて 1 ヶ月間乾燥し

*1 太平洋セメント(株)中央研究所第 1 研究部セメント化学グループ (正会員)

*2 太平洋セメント(株)中央研究所第 1 研究部セメント化学グループ

*3 太平洋セメント(株)中央研究所第 1 研究部セメント化学グループ 工博 (正会員)

表－1 セメントの化学組成および鉱物組成

	ig. loss	化学組成 (%)										鉱物組成 (%)			
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
OPC	2.61	20.88	5.33	3.02	66.11	0.97	1.97	0.06	0.33	0.18	0.011	65	11	9	9
OPC1	0.32	21.71	5.51	3.05	65.26	1.05	1.89	0.18	0.42	0.28	0.005	54	22	9	9
OPC2	1.35	21.44	5.23	3.07	64.04	2.66	1.92	0.11	0.43	0.12	0.008	53	22	9	9
MPC	0.72	23.29	4.02	4.03	63.88	0.97	2.10	0.04	0.37	0.06	0.008	44	33	4	12
WC	3.31	23.77	4.86	0.15	66.89	0.86	2.82	0.00	0.09	0.01	0.008	51	30	13	0
LHPC	0.87	26.40	2.68	2.63	63.87	0.78	2.26	0.00	0.23	0.06	0.007	31	52	3	8
SRPC	0.88	23.73	3.09	3.88	64.87	0.95	2.05	0.04	0.19	0.12	0.013	52	29	2	12
HPC	1.43	20.74	5.26	2.50	65.92	0.94	2.97	0.04	0.28	0.23	0.008	63	12	10	8
EC	2.06	16.54	7.73	4.09	61.86	2.12	3.96	0.37	0.01	1.10	0.030	57	5	14	12

てペースト試料とした。Cl⁻固定実験は、20g のペースト試料を 30ml の NaCl 溶液（石灰飽和）とともに 100ml のボトルへ入れて密封した。溶液の Cl⁻濃度は、0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0M とした。20℃にて3ヶ月静置した後、溶液の Cl⁻濃度をイオンクロマトグラフにて測定し、ペースト試料は RH11%にて2週間乾燥後、水和物解析用試料とした。XRD（粉末 X 線回折）測定は、線源として CuK α を用いて行った。DSC（示差走査熱量計）による Friedel 氏塩の定量は、白坂ら⁶⁾の方法に従い、330℃付近の吸熱ピークを用いて行った。

本研究では、Tang ら⁴⁾の方法に従って Cl⁻固定量を求めた。すなわち、ペースト試料を浸漬している NaCl 溶液と試料内部の空隙溶液が平衡に達した後、初期の NaCl 溶液からの Cl⁻濃度の減少はペースト試料の固定によるものであると仮定した。初期と終局の Cl⁻濃度を測定することによって、固定された Cl⁻量は式 (1) から計算される⁴⁾⁵⁾⁷⁾。

$$C_b = 35.453 * V * (C_i - C_e) / W_d \quad (1)$$

ここに、C_b : 試料 (g) 当りの固定 Cl⁻量 (mg), V : 溶液量 (ml), C_i は溶液の初期 Cl⁻濃度 (mol/l), C_e は平衡後の溶液の自由 Cl⁻濃度 (mol/l), W_d は試料の 105℃乾燥質量 (g) である。

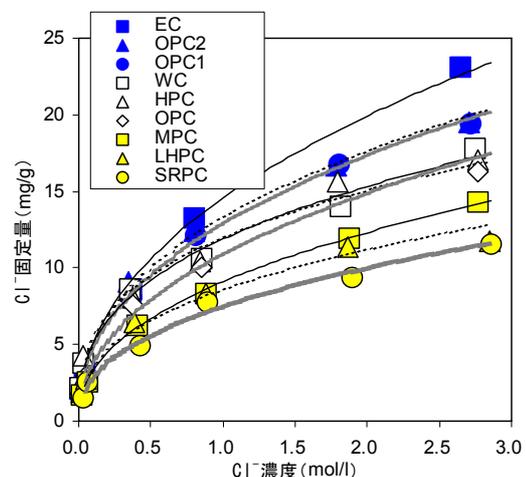
得られた平衡時の自由 Cl⁻濃度(C_e)と固定 Cl⁻(C_b)の関係は、Cl⁻固定曲線へ回帰した。

3. 結果および考察

3.1 セメントの固定曲線

図－1 は、本研究で試験した 9 種のセメントの Cl⁻固定量である。これらの結果によると、一般に C₃A 量の多いセメントペーストが高い Cl⁻固定量を示す。この傾向は、特に高 Cl⁻濃度において明瞭である。また、溶液の自由 Cl⁻濃度とセメントによる固定 Cl⁻量の間には直線性が無く、固定曲線としては Freundlich 吸着曲線 (C_b= α C_f ^{β} , ここで、C_b は試料 1g 当りの固定 Cl⁻量 (mg), C_f は自由 Cl⁻濃度 (mol/l), α および β は定数) が最もよくフィットすることは前報にて示したとおりである⁵⁾。図－1 に示した Cl⁻固定量を Freundlich 吸着曲線へ回帰した場合の係数 (α と β) を表－2 に示す (いずれも R²=0.99)。

前報によると、純粋なセメント鉱物による Cl⁻固定量は、C₃A が最も多く、次いで C₄AF が多く、C₃S および C₂S も少量の Cl⁻を固定する⁵⁾。また、



図－1 セメントペーストの Cl⁻固定曲線

表-2 Cl⁻固定曲線 ($C_b = \alpha C_f^\beta$)
の α および β

	α	β
EC	14.60	0.47
OPC1	12.88	0.43
OPC2	13.30	0.39
WC	11.84	0.37
HPC	12.00	0.35
OPC	10.73	0.42
MPC	9.09	0.44
SRPC	7.51	0.41
LHPC	8.58	0.35

Cl⁻固定における C₃A の寄与については多くの研究者が指摘している¹⁾²⁾。このことから、今回の実験の中で、EC が最も高い Cl⁻固定量を示した理由は、空隙質 (C₃A と C₄AF) 量が多いためと考えられる。OPC1 および OPC2 は、同等な Cl⁻固定量となった。ボーグ式にて求めた両セメントの鉱物組成は同等であるが、少量成分の MgO は C₄AF 相へ多く固溶し、その生成量を増加させる⁸⁾。OPC1 および OPC2 の MgO 量は、それぞれ 1.1 および 2.7% と異なっているが、この程度の変動では、Cl⁻固定量への影響はわずかであり、同等な Cl⁻固定曲線が適用可能であることを示している。OPC は、OPC1 および OPC2 よりもやや低い Cl⁻固定量になった。この理由の1つとしては、市販の OPC には石灰石などの混合材が 5% 以下添加されており、ボーグ式では鉱物組成が正確に求められていない可能性が考えられる。

表-1 に示したボーグ式から求めた OPC の鉱物組成において、C₃S 量が多いことはその結果であると考えられるが、混合材の影響に関しては別途検討中である。HPC は OPC と組成が類似しているため、OPC と同等な Cl⁻固定量を示した。WC の C₃A 量は EC に次いで多いが、Cl⁻の固定量は OPC と同等であった。これは、C₄AF 量が極端に少なく、Cl⁻固定にほとんど寄与しなかったためであると考えられる。C₃A 量が 2~4% と少ない MPC, LHPC, SRPC は、Cl⁻固定量が最も少ない結果となった。以上のように、本研究における各種セメントの Cl⁻固定量はいずれも鉱物組成の特徴を反映した結果であると言える。鉱物組成から予測した Cl⁻固定曲線の適用性に関し

ては、3.3 にて検討する。

セメントの Cl⁻固定における硫酸イオン量の効果を検討するために、OPC1 に内割にて半水石膏を添加して、SO₃ 量を 3% としたセメントを作成した。このセメントペーストの Cl⁻固定曲線を図-2 に示す。SO₃ 添加はセメントの OPC1 の Cl⁻固定量を最大で約 14% 低下させた。この Cl⁻固定量の低下は、主に Friedel 氏塩量の低下によるものである⁵⁾⁹⁾。SO₃ 量 3% は、OPC (JIS R 5202) の上限値であるため、現実の OPC における SO₃ 量の影響はこの結果よりも小さいと考えられる。

3.2 水和物解析

図-3 および図-4 は、異なる Cl⁻溶液へ浸漬した後のペースト試料の XRD パターンである。最も Cl⁻固定量が多かった EC では、Cl⁻濃度 0M において、モノサルフェート水和物の強い回折線が認められた。しかし、この回折線は Cl⁻濃度の増加とともに減少して、1M では消滅した。Cl⁻濃度の増加とともに Friedel 氏塩、および 10.4° (2θ) 付近には Kuzel 氏塩と考えられる回折線が認められた。また、エトリンガイトの回折強度も Cl⁻濃度 0.1~1.0M においてはやや増加した。1M では Kuzel 氏塩と考えられる回折線は不明瞭になった。3M においては、浸漬前に存在したモノサルフェート水和物のほとんどが Friedel 氏塩へ転移したと考えられる。3M ではエトリンガイトの回折線の減少も認められ、Cl⁻とエトリンガイトとの反応および Friedel 氏塩への転移の可能

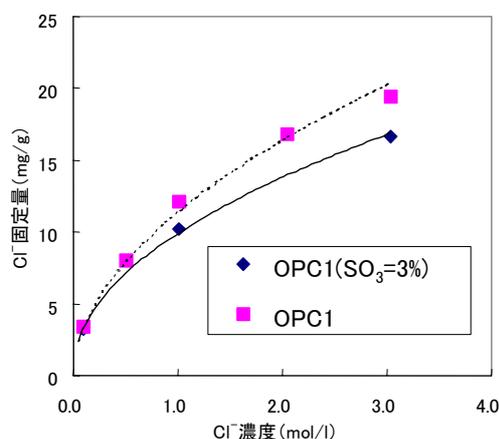


図-2 Cl⁻固定への SO₃ の影響

性を示している。

OPC1はECと類似した傾向を示す。すなわち、0Mにおいては、モノサルフェート水和物と少量のエトリンガイトが生成しているが、Cl⁻濃度0.1~0.5Mにおいては、Friedel氏塩とKuzel氏塩と考えられる回折線が共存しており、3MではほぼFriedel氏塩が単独で存在している。また、Friedel氏塩の回折線は、1Mから3Mにかけても増加しており、ECと同様にOPC1においても、1Mの濃度に浸漬したペースト試料にCl⁻の化学固定能が残っていることを示している。

HPCでは、Cl⁻濃度0Mにおいて、モノサルフェート水和物ではなく、モノカーボアルミネート水和物の回折線が認められた。これは、先述したように石灰石などの混合材が少量混合されていた結果であると考えられる。Cl⁻濃度の増加とともにモノカーボアルミネート水和物の回折強度は低下して、0.5Mではほとんど認められなくなり、代わりにFriedel氏塩の回折線が認められた。また、Kuzel氏塩と考えられる回折線はいずれのCl⁻濃度においても認められないことが、ECやOPC1ペーストとの相違点である。この結果は、モノカーボアルミネート水和物が生成したペーストにおいても、高Cl⁻濃度溶液中では

Friedel氏塩としてCl⁻を固定することを示している。

最もCl⁻固定量が少ないセメントの1つであるSRPCでは、C₃Aの量が少ないため、Cl⁻濃度0Mではわずかなエトリンガイトの回折線が認められるのみであった。Cl⁻濃度が増加しても変化はあまり顕著ではないが、Friedel氏塩の回折強度が徐々に増加した。C₃A量がわずかであることを考えると、このFriedel氏塩はC₄AFから生成したFe固溶Friedel氏塩(C₃F·CaCl₂·10H₂O)が含まれていると考えることができる⁵⁾¹⁰⁾。

XRDの結果から、高Cl⁻濃度においては、いずれのセメントもFriedel氏塩がほぼ唯一のカルシウムクロロアルミネート水和物になるが、低Cl⁻濃度においては、いくつかの相が共存している。そこで、セメントペーストによるCl⁻固定量とFriedel氏塩中のCl⁻量の比較を図-5および図-6に示す。

Cl⁻濃度0.1Mにおいて、セメントによるCl⁻固定量は2.57~4.23mg/gであった。Cl⁻固定量に占めるFriedel氏塩中のCl⁻の割合は最大で50%程度であり、Friedel氏塩量とCl⁻固定量の間には明瞭な相関関係は認められない。すなわち、低Cl⁻濃度においては、Friedel氏塩以外の水和物による

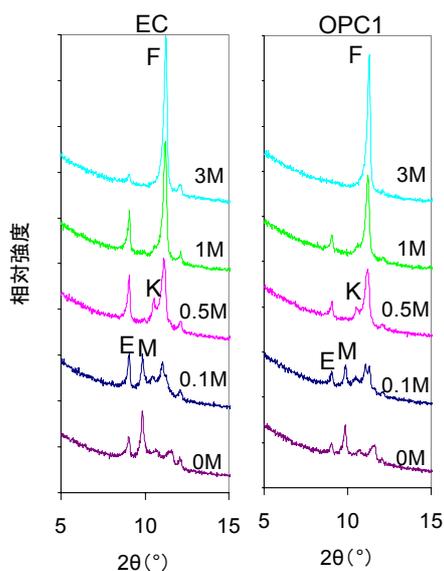


図-3 ECおよびOPC1のXRDパターン

E: エトリンガイト, M: モノサルフェート水和物, K: Kuzel氏塩, F: Friedel氏塩

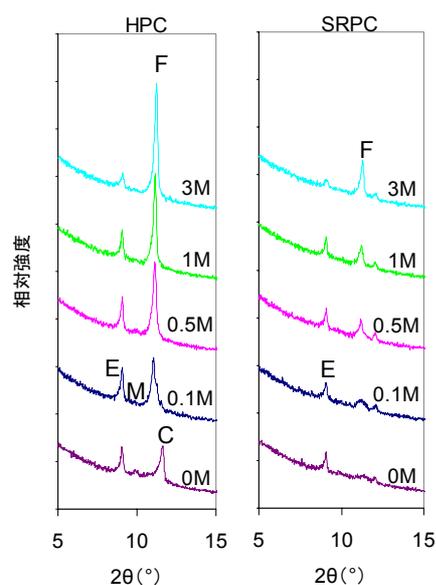


図-4 HPCおよびSRPCのXRDパターン

E: エトリンガイト, M: モノサルフェート水和物, F: Friedel氏塩, C: モノカーボアルミネート

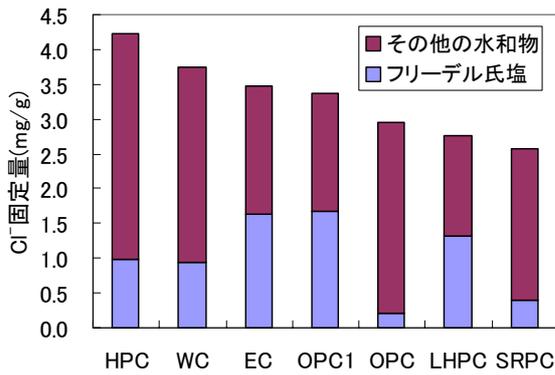


図-5 固定 Cl⁻の分配 (Cl⁻濃度: 0.1M)

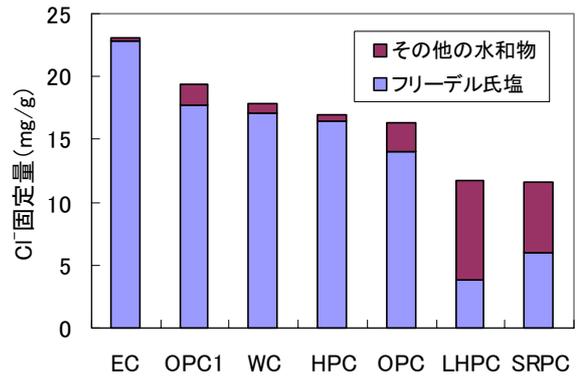


図-6 固定 Cl⁻の分配 (Cl⁻濃度: 3M)

固定の割合が高いと考えられる。Cl⁻濃度 3M においては、セメントによる Cl⁻固定量は 11.60～23.10mg/g であった。また、Friedel 氏塩中の Cl⁻が全固定 Cl⁻量の大半を占めており、Friedel 氏塩量が多いほど Cl⁻固定量が多い傾向が認められた。Cl⁻固定量が少なかった LHPC および SRPC については、他のセメントと比較して、Friedel 氏塩の生成量が少ないが、その他の水和物による Cl⁻固定量は多かった。これは、セメント内在 Cl⁻の固定に関する既往の研究と一致する¹¹⁾。

3.3 Cl⁻固定曲線の予測

セメントの Cl⁻固定量 (Freundlich 吸着曲線の α と β) とセメントの化学組成の関連付けを試みた。3.1 および 3.2 に示したとおり、1M 以上の高 Cl⁻濃度において、セメント中の C₃A 量は、Cl⁻固定量と高い相関を示す。Freundlich 吸着曲線において、 α は Cl⁻固定量と比例しているため、C₃A 量と高い相関を示す (図-7)。これに対して、C₃A 量と β との関係は不明瞭であった ($R^2=0.41$)。

また、前報⁵⁾においても、 β とセメント鉱物組成との間には明確な相関関係は認められていない。この理由 1 つは、 β の変動範囲が 0.35～0.47 と、 α の 7.51～14.60 に比べるとかなり小さいことが挙げられる。

前報⁵⁾では重回帰分析の結果、 α および β はセメント鉱物組成を用いて高い精度で予測可能であった ($r^2=0.94$)。 α の回帰式を式 (2) に示す。

$$\alpha = 0.65 \cdot C_3A + 0.24 \cdot C_4AF - 0.4 \cdot SO_3 + 3.38 \quad (2)$$

本研究における Cl⁻固定曲線から求めた α と、式 (2) から予測した α との比較を図-8 に示す。本研究の実測値は、予測値と高い相関を示している。この結果から、前報にて示した純粋なセメント鉱物を利用して作成した Cl⁻固定の予測式は、国内の幅広い組成のセメントペーストの予測へ適用可能と考えられる。

低 Cl⁻濃度においては、Friedel 氏塩による Cl⁻

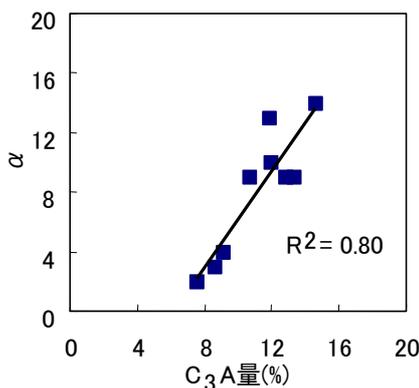


図-7 C₃A 量と α の関係

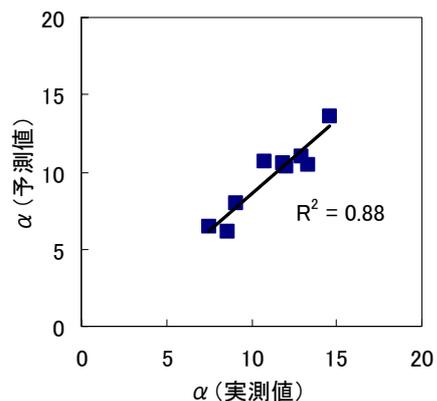


図-8 α の実測値と予測値の関係

固定は副次的なものであるため、Cl⁻固定量とC₃A量の相関はあまり高くない。すなわち、C₃A量と相関が高い α (Freundlich 吸着曲線) を用いて予測したCl⁻固定量は、低Cl⁻濃度では精度が低下すると考えられる。本研究の検討範囲では、低Cl⁻濃度におけるCl⁻固定量と相関が高い単独要因は認められなかったが、低Cl⁻濃度ではFriedel氏塩以外の水和物によるCl⁻固定の割合が高いことから、水和物表面吸着によるCl⁻固定が増加すると考えられる。このため、Cl⁻固定曲線の更なる精度向上のためには、イオンの吸着量を支配する水和物の比表面積や、Cl⁻の吸着を妨害すると考えられる陰イオン(水酸化物イオン)の影響などを、併せて評価していく必要がある。

4. 結論

各種鉱物組成のセメントペーストによるCl⁻固定を検討した結果、以下の結論を得た。

- 1) セメントキャラクターとCl⁻の固定化の関係: 高Cl⁻濃度(3M)におけるCl⁻固定は、Friedel氏塩が支配的であり、C₃A量と相関が高いが、低Cl⁻濃度(0.1M)では他の水和物による固定の割合が大きくなる。SO₃はCl⁻固定量を低下させるが、OPCの組成範囲では、最大で14%程度の低下である。MgO量は1~3%の範囲では、Cl⁻固定にほとんど影響がない。
- 2) Cl⁻の固定化機構: モノサルフェート水和物はCl⁻と反応して、低濃度ではKuzel氏塩と考えられる水和物を、1M以上ではFriedel氏塩を生成する。モノカーボアルミネートは1M以上でFriedel氏塩へ転移する。また、3Mではエトリンガイトが一部Cl⁻と反応することも示された。
- 3) Cl⁻の固定化予測: 鉱物組成を利用して作成したCl⁻固定の予測式は、国内の幅広い組成のセメントへ適用可能である。予測式は、新たなデータおよび他の関連要因すなわちアルカリ量、水和率、比表面積、等で改良できる。

参考文献

- 1) Lambert,P et al.: Pore Solution Chemistry of the Hydrated System Tricalcium Silicate / Sodium Chloride / Water, Cem. Conc. Res., Vol.15, pp.675-680, Apr.1985
- 2) Theissing,E.M. et al., The Combining of Sodium Chloride and Calcium Chloride by the Hardened Portland Cement Compounds C₃S, C₂S, C₃A and C₄AF, 7ICCC, Vol.IV, pp.823-828, 1980
- 3) Arya,C. et al.: Factors influencing chloride-binding in concrete, Cem. Conc. Res., Vol.20, No.2, pp.291-300, Feb.1990
- 4) Tang,L. and Nilsson,L.-O.: Chloride Binding Capacity and Binding Isotherms of OPC Pastes and Mortars, Cem. Conc. Res., Vol.23, No.2, pp.247-253, Feb.1993
- 5) Zibara,H et al.: Roles of cement mineral phases in chloride binding, Cement Science and Concrete Technology, No.56, pp.384-391, Feb.2003
- 6) 白坂徳彦ほか:セメントの塩素固定能に関する研究,セメント技術大会講演要旨,Vol.53, pp.22-23, 1995.5
- 7) Dhir,R.K. et al.: Chloride Binding in GGBS Concrete, Cem. Conc. Res., Vol.26, No.12, pp.1767-1773 (1996)
- 8) Taylor,H.F.W.: Cement Chemistry 2nd edition, Academic Press Ltd., London, pp.55-87, 1997
- 9) 加藤弘義ほか:高炉スラグ微粉末を使用したモルタル中の塩化物イオンの挙動と鉄筋腐食に与えるセッコウの影響,土木学会論文集, No.746/V-61, pp.1-12, 2003.11
- 10) Suryavanshi,A. et al.: The Binding of Chloride Ions by Sulfate Resistant Portland Cement, Cem. Conc. Res., Vol.25, No.3, pp.581-592, Mar.1995
- 11) 平尾 宙, 横山 滋:都市ゴミ焼却灰を主原料としたエコセメントの硬化体における塩化物イオンの挙動,コンクリート工学論文集, Vol.13, No.2, pp.129-138, 2002.5