

論文 高炉スラグ微粉末とポゾランを使用したセメント硬化体の塩分平衡特性

石田 哲也^{*1}・丸屋 剛^{*2}・宮原 茂禎^{*3}

要旨: 高炉スラグ微粉末, フライアッシュならびにシリカフュームを混和材として用いて作製した供試体を NaCl 溶液に浸漬させ, 硬化体内部の塩分平衡関係の定量化を試みた。細孔溶液抽出試験と JCI-SC4 法による自由塩化物と固定化塩素の定量, ならびに XRD によるフリーデル氏塩定量を実施した。以上の試験を総合化して, 混和材の種類・置換率によって相違する塩分平衡関係を定量化した。

キーワード: 自由塩化物, 固定化塩素, フリーデル氏塩, 吸着塩素, 混和材

1. はじめに

資源の有効利用の観点から, 高炉スラグ微粉末やフライアッシュに代表される産業副産物が, 混和材として広く使用されて久しい。混和材を使用する際には, コンクリートに付与される性能および特性を適切に見極め, 供用環境や要求性能に応じた材料選択, および配合設計を行うことが肝要である。

一般に, 高炉スラグ微粉末やポゾランを使用することで, 外部からの塩分浸透に対する抵抗性が向上する。より緻密な細孔組織が形成される, あるいは塩化物イオンの固定化能力が向上するためである。本研究では, 種々の混和材を用いた場合の固定化性状に着目し, その機構解明と定量を試みるものである。混和材を適材適所に使用するための支援技術として, 一般化された数理モデルと性能予測システムの構築を, 近未来に見据えた研究である。

著者らは既に, ポルトランドセメントのみを使用した場合の硬化体内部における, 自由塩化物と固定化塩素の平衡関係について検討を行ってきた¹⁾。細孔溶液中に存在する自由塩化物量と, フリーデル氏塩($C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$, 以降 F 塩と記述), 空隙壁面に吸着する成分(以降, 吸着塩素)の相互関係を実験的に得たものである。本論文では同一の方法論を用いて, 高炉スラグ微粉末とポゾランを使用した系で, 固定-自由塩化物量の関係の把握を試みた。

2. 実験方法

2.1 材料及び配合

実験に使用した普通ポルトランドセメント(OPC), 高炉スラグ微粉末(BFS), フライアッシュ(FA), およびシリカフューム(SF)の物理的性質と化学成分を表-1に, 実験シリーズと使用材料・配合一覧を表-2に示す。シリカフュームの比表面積については, 使用したロットの測定値が不明なため, 製品の平均値を記した。NCは普通ポルトランドセメントのみを使用した対照用の供試体¹⁾である。シリーズ名の冠として示される B は高炉スラグ微粉末, F はフライアッシュ, また S はシリカフュームを混和材として置換した配合を意味する。続く数字は, 各々の内割置換率(質量%)を示している。細骨材は JIS 標準砂(吸水率 0.42%)を使用し, 練混ぜ水はイオン交換水を用いて, 水粉体比 50%のモルタル供試体を作製した。

2.2 試験体作製方法と養生条件

練混ぜ方法は JIS R 5201 10.4.3 に従い, 練混ぜおよび型枠への充填は 20℃の環境下で実施した。作製した供試体の寸法は $\phi 50 \times 100 \text{mm}$ であり, 翌日脱型後, 28 日間の水中養生を施した。ただし, ポゾランを使用した F シリーズと S シリーズについては, 十分に水和を進行させるため 91 日間水中養生を行った。ここで, 水和度が与える塩分平衡への影響を見るために, フライアッシュ置換 40%の場合のみ,

*1 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤学専攻助教授 博士(工学) (正会員)

*2 大成建設(株)技術センター 土木技術研究所土木構工法研究室 工博(正会員)

*3 大成建設(株)技術センター 土木技術研究所土木構工法研究室 修士(工学) (正会員)

表 - 1 使用材料の物理的性質および化学成分

試料	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	化学成分 (質量比%)						
			LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
OPC	3.18	3110	0.49	21.5	5.65	2.93	64.9	1.07	1.75
BFS	2.91	4150	0.01	34.31	14.33	0.25	43.0	5.66	-
FA	2.16	3480	3.20	58.24	25.58	5.02	2.42	1.34	-
SF	2.25	200000	1.13	95.8	0.62	0.68	0.18	0.46	0.10

28 日水中養生の供試体も併せて用意した (F40 T28)。養生終了後、後述する試験の種類に応じて、シリンダー供試体をスライス片ならびにサイコロ片に切断した。ここで、材料分離の影響を排除するため試験体の両端部から 10mm の部分を除去し、残りの 80mm の部分から精密カッターを用いて、スライス片の場合は φ50×10mm の試験体を 6 枚、サイコロ片の場合は 6×6×6mm の試験体を約 250 個採取した。

2.3 試験項目及び方法

(1) 自由塩化物と固定化塩素の定義と定量

セメント硬化体中に含まれる塩化物の分析法は、基本的に JCI 法 (JCI-SC4) によった。ただし、ここで得られる可溶性塩化物量は、厳密には細孔溶液中の自由塩化物の総量と等しくならない。50℃の温水で抽出される可溶性塩化物には、20℃常温下で吸着塩素として存在する成分、あるいは F 塩の形態をとる固相塩素の一部も含まれるためである。そこで、細孔溶液抽出装置²⁾を用いて自由塩化物量の測定を行い、同一条件を与えた供試体について得られる可溶性塩化物量と比較することで、両者の関係を実験シリーズ毎に定式化した^{1,3)}。これにより、比較的簡便な JCI 法によって得られる測定値を自由塩化物量に変換することが可能となる。

厚さ 10mm に切断したスライス片を NaCl 溶液 (濃度水準は、表 - 3 を参照) に浸漬し、14 および 28 日後、細孔溶液の自由塩化物濃度測定、JCI 法による全・可溶性塩化物量測定、ならびに粉末 X線回折 (XRD) による F 塩定量を行った。また、外部からの塩化物イオン浸透量を短期間のうちに大きくするため、スライス形状の供試体と共に、サイコロ片を用いて全・可溶性塩化物量の測定を行った。

(2) F 塩定量

F 塩の定量は X線内部標準法によった。標準物

表 - 2 実験シリーズ名と使用材料・配合

シリーズ名	単位量 (kg/m ³)			
	水	セメント	高炉スラグ 微粉末	細骨材
NC	419.0	838.0	-	838.0
B20	416.0	665.7	166.4	838.0
B40	413.1	495.7	330.5	838.0
B60	410.2	328.2	492.2	838.0
B80	407.3	162.9	651.8	838.0
シリーズ名	水	セメント	フライ アッシュ	細骨材
F20	404.3	646.8	161.7	838.0
F40	390.5	468.6	312.4	838.0
F40T28	390.5	468.6	312.4	838.0
シリーズ名	水	セメント	シリカ フューム	細骨材
S20	406.1	649.7	162.4	838.0
S40	393.9	472.7	315.1	838.0

表 - 3 試験項目

試験項目	試験片	浸漬液濃度	浸漬期間
自由塩化物 濃度測定	スライス 50×10mm	3 水準*1 (1,3,10%)	2 水準 14, 28 日
JCI 法による 塩分量測定			
F 塩定量			
JCI 法による 塩分量測定	サイコロ 7×7×7mm	1%	56 日
		3%	28, 56 日
		10%	14, 28, 56 日

*1 NC および B20 シリーズは 5 水準 (1,3,6,10,15%)

質の F 塩は、焼成して作製した C₃A と CaCl₂ を 1:1 (mol 比) で混合し、水粉体質量比 2 で 7 日間水和させることにより合成した。内部標準物質には α-Al₂O₃ を、希釈材にはモルタル試料と近い条件となるように、標準砂および CaCO₃ を用いた。

検量線は以下のようにして作成した。まず、標準砂、標準物質 (F 塩)、内部標準物質 (α-Al₂O₃) を 7

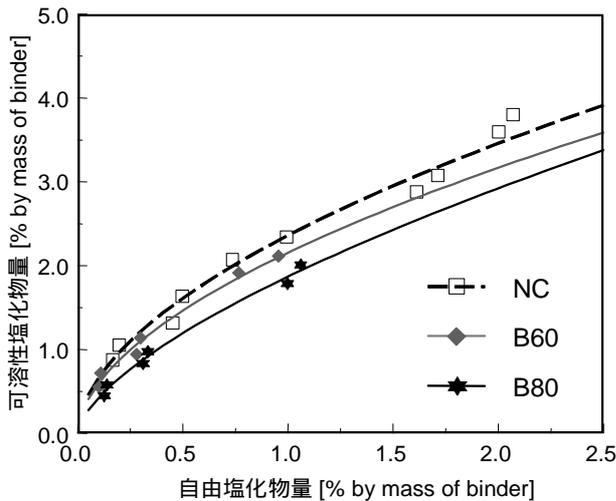


図 - 1 可溶性塩化物量と自由塩化物量の関係の一例 (NC,B60,B80)

日間アスピレータで乾燥させた後、それぞれ微粉碎した。つぎに、標準物質、炭酸カルシウム、標準砂を、所定の質量比となるように秤取りアセトンを用いて湿式混合し、さらに内部標準物質を10%内割りで添加して湿式混合した。アセトンが十分に蒸発した時点で粉末X線回折測定を行い、標準物質と内部標準物質の回折ピークの面積を求めた。定量に使用した回折ピークは、F塩： $2\theta=11.3^\circ$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ： $2\theta=52.5^\circ$ (ともに Cu K α) である。これらの面積比と標準物質質量から検量線を作成した。

試料中のF塩の定量は以下の手順によった。まずモルタル試料を微粉碎し、これに内部標準物質を10%内割りで添加し湿式混合する。検量線を求めた方法と同様にして粉末X線回折測定を行い、定量物質(F塩)と内部標準物質の面積比を求め、検量線からF塩量を求めた。

3. 自由塩化物と可溶性塩化物の関係

細孔溶液抽出試験から得られた溶液を用いて、電位差滴定装置により細孔溶液中に存在する自由塩化物濃度が測定される。供試体内部の全自由塩化物量は、細孔溶液の総量と塩化物濃度の積として求めることができる。ここで細孔溶液量は、NaCl溶液浸漬後の供試体に対して、水銀圧入法によって得た細孔量(半径 3.2nm~320 μm)と定義した。

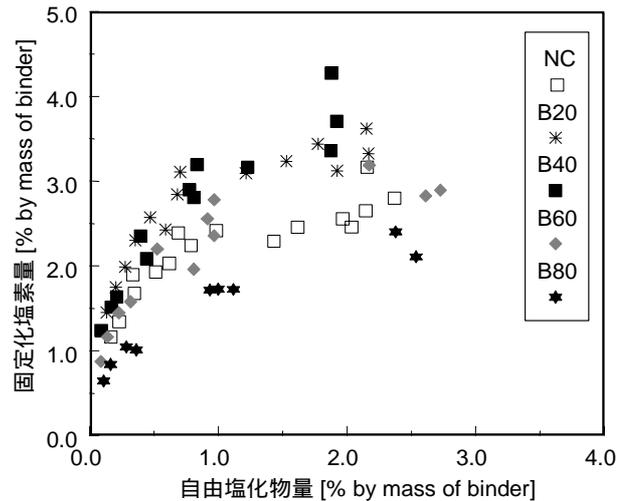


図 - 2 高炉スラグ微粉末の置換率を変化させたモルタルの塩分平衡特性

図 - 1 に実験から得られた可溶性塩化物量と自由塩化物量の関係を示す。すべてのシリーズに対して同様の関係を得たが、紙面の都合上、NC と B シリーズの一部のみを示す。塩化物量は全て粉体質量比で表している。図中のべき乗関数で回帰した式を用いて、JCI-SC4 法で得られる可溶性塩化物量を自由塩化物量に変換した。

4. セメント硬化体内部の塩分平衡

4.1 高炉スラグ微粉末置換の影響

図 - 2 に、高炉スラグ微粉末を使用した B シリーズ(0~80%置換)の自由塩化物量と固定化塩素量の関係を示す。細孔溶液抽出ならびに JCI 法による試験結果の両者を含んでいる。以降のシリーズも同様である。JCI 法の可溶性塩化物量は、回帰式を用いて自由塩化物量に変換した。固定化塩素量は、測定した全塩化物量から自由塩化物量を差し引くことで求めた。図示されるとおり、B20 や B40 といった置換率が低い供試体は相対的に高い固定化能力を示す一方、置換率 60%で無置換の NC シリーズと同等、また 80%置換の場合はセメント単体の場合よりも固定化能力が低下する傾向が見られた。以上の高炉スラグ微粉末の置換率と固定化能力の大小関係については、同様の傾向が既往の研究でも報告されている⁴⁾。ここでは機構を詳細に検討する

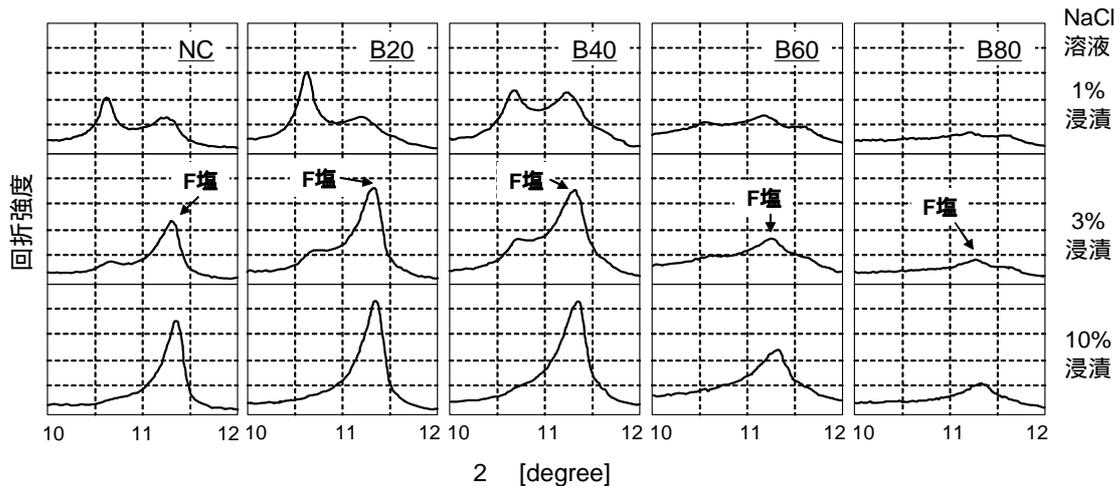


図 - 3 XRD 試験による回折ピーク (高炉スラグ微粉末使用シリーズ)

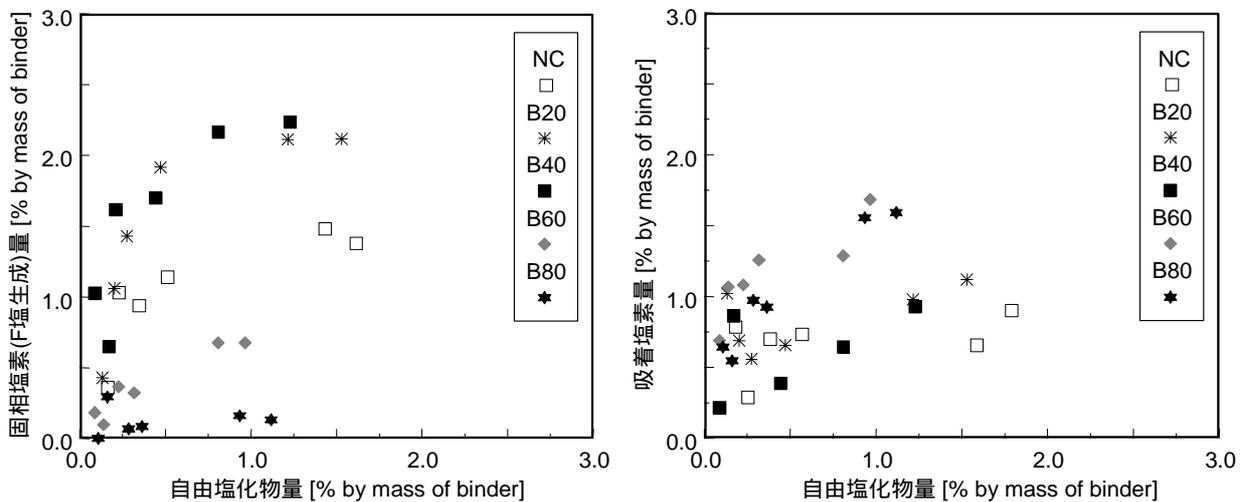


図 - 4 自由塩化物量と固相塩素および吸着塩素の関係 (高炉スラグ微粉末置換の影響)

ため、固定化塩素についてさらに固相と吸着塩素の各成分に分離することを試みた。

14日間NaCl溶液に浸漬したケースに対して行ったXRDの結果を図-3に示す。回折角度 $2\theta=10\sim 12^\circ$ の範囲のみを抽出している。全てに共通する傾向として、塩分濃度の増加に伴いF塩の生成量が増大する傾向が明瞭に見てとれる。ただし、40%を境にして、置換率の増加に伴いF塩の回折ピークが低下することが分かる。これらの現象を定量的に分析するため、自由塩化物量と固相塩素および吸着塩素の関係として整理した(図-4)。ここで、本論文で言及する固相塩素は、F塩のみを指している。また吸着塩素は、固定化塩素総量からXRDによる固相塩素量を差し引くことで得た。図-4に示される

とおり、B20およびB40シリーズの固相塩素量は顕著に増加する。置換率の増大によって、ポルトランドセメント由来の Al_2O_3 は減少するものの、高炉スラグ微粉末と塩化物イオンの反応⁵⁾、あるいは高炉スラグ微粉末とセッコウとの反応により形成されるモノサルフェートを介したF塩生成量が増大するためであると考えられる。一方、高置換領域で生成量が減少する機構として、水酸化カルシウムの消費により細孔溶液のOH⁻イオンが低下したため、F塩の安定性が損なわれた可能性が考えられる。

続いて吸着成分について着目する。B60およびB80といった高置換の場合、吸着量が顕著に増加した。生成されるC-S-Hの組成(特にC/S比)が置換率に応じて相違するため単純な比較はできないも

の、高炉スラグ微粉末使用により細孔が緻密化し、吸着可能な面積が増大した要因によるものと推察される。

4.2 ポズラン置換の影響

図 - 5 にフライアッシュを使用した場合の結果を示す。セメント単体の場合と比べ、高濃度領域における固定化塩素が若干低下している。また、F40 について養生期間の相違について検討したが、両者に特段の差は見られない。

前小節同様、固相と吸着塩素の寄与分を詳細に検討するために、各々を分離して整理したものを図 - 6 に示す。置換率 40% の場合、NC シリーズと比べ固相塩素が増加する傾向が見られる。従って、フライアッシュ中の Al_2O_3 が F 塩生成に寄与していると考えられる。ただし、高炉スラグ微粉末よりも貢献の度合いは少ない。一方吸着塩素量については、顕著に差が見られる。フライアッシュの混入によって大幅に減少するのである。これは、形成される C-S-H の組成、特に C/S 比が大きく減少することによって、吸着能力が低下したものと考えられる⁶⁾。

図 - 7 はシリカフェームを置換した際の塩分平衡関係を示している。通常、シリカフェームは 5% ~ 15% 程度を置換して使用されることが多いが、ここでは影響を鮮明化するために、配合における置換率を意図的に増加させた。図のように、置換率の増加に伴って、固定化塩素は減少していく。固相・吸着の各成分について分離したものは図 - 8 のとおりである。固相塩素については、ほとんど検出されなかった。ポズラン反応により OH⁻イオン濃度が大きく低下したため、F 塩が分解したと考えられる。吸着成分については、NC と S20 が同様の傾向を示す一方で、S40 については存在量が低下している。固定化能力の観点から言えば、シリカフェーム混入による緻密化(表面積増加)という正の効果と、水和物の C/S 比低下による負の効果の組み合わせとして、巨視的な吸着量の変化が生じていると考えられる。

セメントのみを使用した場合、鉍物組成の変化は吸着量に大きな差はもたらさない¹⁾。F 塩生成量が全体の固定化能力を支配するのである。一方で、混和材使用の場合は、水和物のキャラクターが変

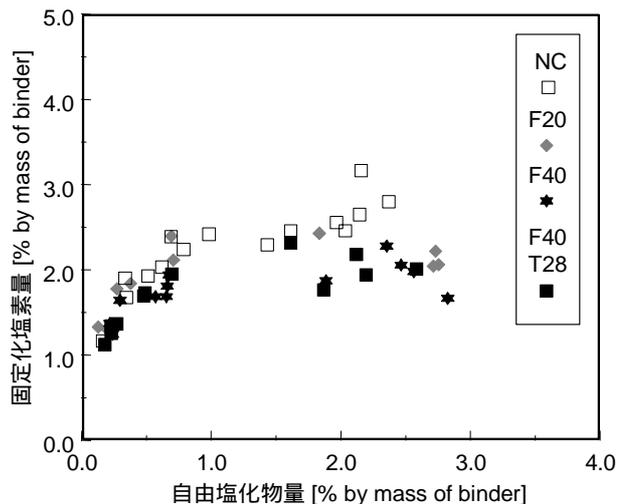


図 - 5 フライアッシュを使用したモルタルの塩分平衡特性

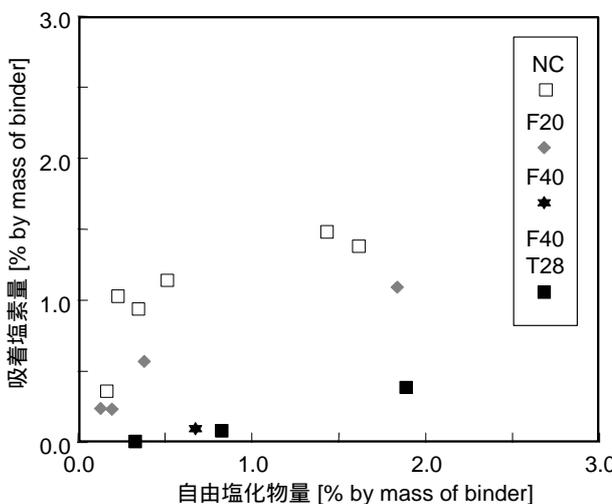
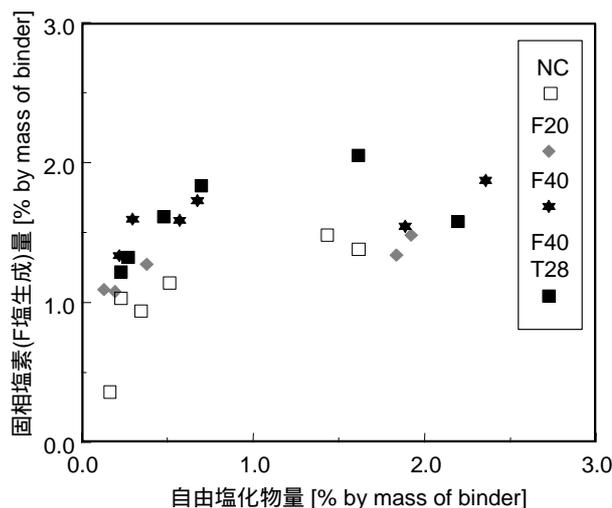


図 - 6 自由塩化物量と固定化塩素および吸着塩素の関係 (フライアッシュ置換の影響)

化することで吸着量にも大きな差が見られた。混和材を使用した際の、特徴的な現象の一つといえる。

5. まとめ

本研究では、ポルトランドセメントに対して高炉スラグ微粉末およびポズランを内割置換した供試体を作製し、NaCl 溶液浸漬の後、内部の自由塩化物、固相塩素、ならびに吸着塩素の各成分を分離して測定することで、硬化体中の塩分平衡機構の解明と定量化を試みた。内部に安定して存在するフリーデル氏塩の量、および吸着塩素の量は、混和材の化学成分および比率、また形成される空隙幾何構造や C-S-H の組成によって、大きく相違することを示した。

なお本研究は、平成 15, 16 年度文部科学省科学研究費若手研究 A(代表:石田哲也, 課題番号:15686019)の補助を受け実施したことを付記する。

参考文献

- 1) 石田哲也, 丸屋剛, 宮原茂禎:異なる鉱物組成ならびにセッコウ量を有するセメント硬化体の塩分平衡特性, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.26, No.1, pp.849-854, 2004
- 2) Barneyback, R.S., Diamond, S.: Expression and Analysis of Pore Fluids from Hardened Cement Pastes and Mortars, Cement and Concrete Research, Vol.11, pp.279-285, 1981
- 3) 丸屋 剛:コンクリート中の塩化物イオンの移動に関する解析手法の構築, 東京大学学位論文, 1995
- 4) 染谷健司, 大即信明, Tiong-Huan Wee, 長瀧重義:セメント硬化体中における塩素イオンの固定化性状, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.11, No.1, pp.603-608, 1989
- 5) 鯉淵清, 中村明則, 坂井悦郎, 大沢栄也, 大門正機:高炉スラグ微粉末の水和に及ぼす塩化カリウムの影響, 無機マテリアル, Vol.6, pp.207-212, 1999
- 6) Beaudoin, J. J., Ramachandran, V. S., and Feldman R. F.: Interaction of Chloride and C-S-H, Cem. & Conc. Res., Vol.20, No.6, pp.875-883, 1990

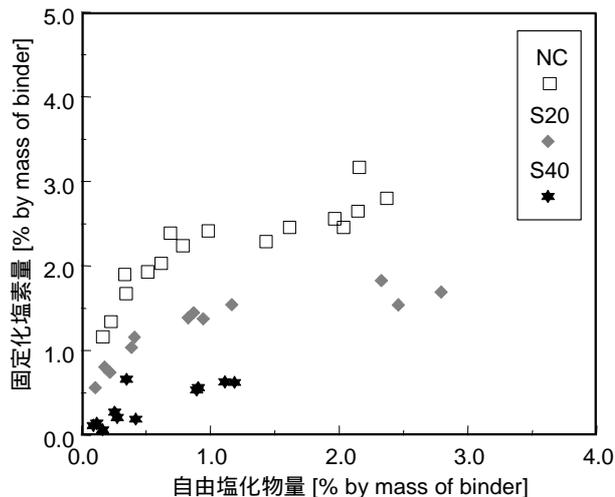


図 - 7 シリカフェームを使用したモルタルの塩分平衡特性

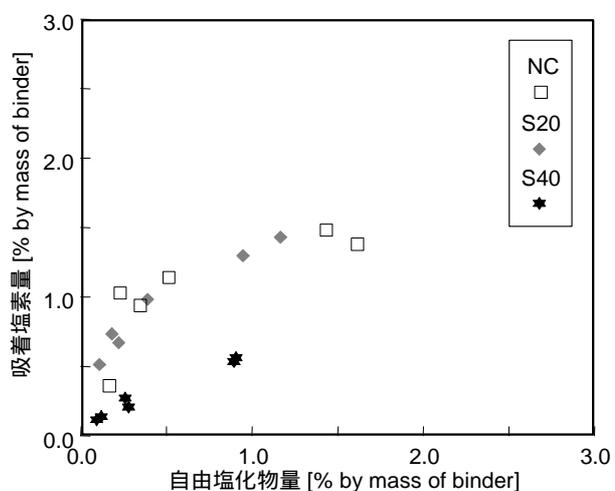
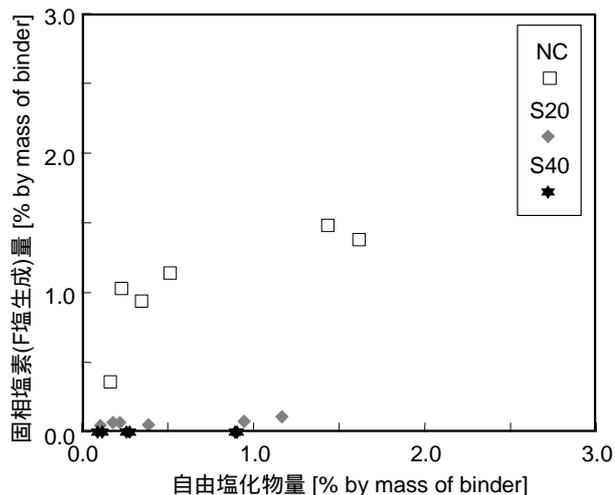


図 - 8 自由塩化物量と固定化塩素および吸着塩素の関係 (シリカフェーム置換の影響)