

論文 混和材を用いたモルタルの塩化物イオン拡散性状と内部組織

品田 健太^{*1}・佐伯 竜彦^{*2}

要旨：本研究では、混和材がコンクリートの塩化物イオン浸透に及ぼす影響について検討するため、内部組織と塩化物イオン拡散係数の関係についての実験的検討を行った。その結果、これらは混和材の種類や置換率に影響されること、さらに炭酸化の影響が大きいことが明らかになった。また、塩化物イオンの移動経路に関係すると考えられる空隙量と硬化体内部の表面積を用いることで、拡散係数を評価できた。さらに、水和生成物の表面積、空隙量により拡散係数を推定することを試みた。

キーワード：混和材, 塩化物イオン拡散係数, 毛細管空隙量, 水和生成物量, 水和物の表面積

1. はじめに

高炉スラグ微粉末やフライアッシュを混和材として使用することにより、コンクリートへの塩化物イオンの浸透を抑制できることはよく知られている。しかし、混和材の置換率や品質の影響は必ずしも明らかになっていない。これは、混和材の水和反応による内部組織の形成、さらに空隙構造に代表される内部組織と、物質移動の関係が明確でないことが理由として挙げられる。セメント系硬化体は炭酸化の影響を受け、内部組織が変化するため、これによる影響も考慮する必要がある。

そこで本研究では、混和材を用いたモルタル供試体の塩化物イオン拡散係数を測定し、混和材の種類、置換率や炭酸化の影響について検討した。さらに、空隙内部の状態を示す細孔比表面積や水和生成物の表面積等を用いることで、拡散係数を推定することを試みた。

2. 実験概要

2.1 使用材料

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る。また、混和材として高炉スラグ微粉末およびフライアッシュ(JIS II種, III種)を用いた。細骨材はISO標準砂を使用した。

表-1 各材料の品質

	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)
普通セメント	3.16	3270
高炉スラグ微粉末	2.89	4300
フライアッシュ(II種)	2.14	3535
フライアッシュ(III種)	2.25	2950
ISO標準砂	2.64	—

表-1に各材料の品質を示す。

2.2 配合

試験にはモルタル供試体を用いた。各配合における水結合材比は45%, 55%, 65%とし、容積の50%を細骨材とした。セメント質量に対する混和材置換率は高炉スラグ微粉末では50%, 70%, フライアッシュでは15%, 30%とし、混和材を用いない普通ポルトランドセメントのみの供試体も作製した。

2.3 試験方法

(1)劣化促進試験

試験には4cm×4cm×16cmの角柱モルタル供試体を用い、20℃で材齢28日まで水中養生した後、5面をエポキシ系の接着剤でシールし、4cm×16cmの1面からの塩化物イオンの浸透として実験を行った。試験サイクルを表-2に示す。試

*1 新潟大学大学院 自然科学研究科 環境システム科学専攻 (正会員)

*2 新潟大学 工学部建設学科助教授 博士(工学) (正会員)

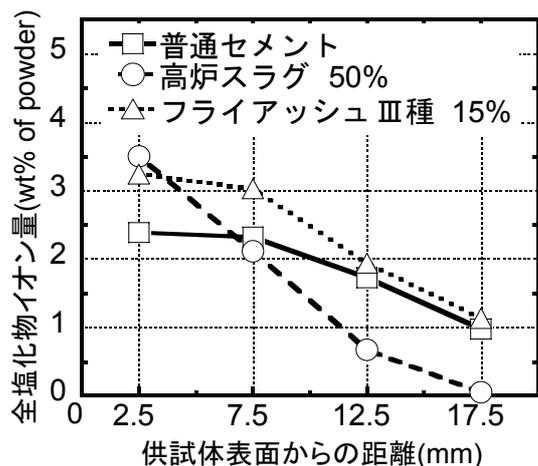


図-1 A法(炭酸化なし)の塩化物イオン分布

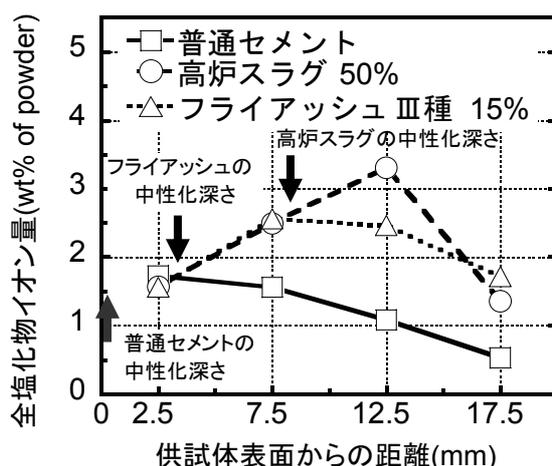


図-2 B法(炭酸化あり)の塩化物イオン分布

表-2 劣化促進試験サイクル

A 法	気中	塩水	気中	塩水
	4 日	3 日	4 日	3 日
B 法	気中	炭酸化 7 日		塩水
	4 日			3 日

気中 … 温度 20°C, 相対湿度 60%

塩水 … 3.5%NaCl 溶液に浸漬

炭酸化 … 5%CO₂, 温度 20°C, 相対湿度 60%

試験開始より 56 週経過後, 表面から 5mm ごとに 4 層の試料を採取し, JCI-SC4 に準じて硝酸銀による電位差滴定法により全塩化物イオン量を測定した。

(2) 拡散係数測定試験

試験には 3cm×4cm×0.5cm の薄板状のモルタル供試体を用い, 初期水中養生 14 日の試料およびその後 4 週間促進炭酸化させた試料を用いた。なお, フライアッシュ混和の場合は, フライアッシュの水和反応を十分進行させるため, 初期水中養生を 40°C で 28 日間とした。促進条件は 5%CO₂, 温度 20°C, 相対湿度 60% である。

まず, 供試体をイオン交換水で真空飽和処理を行い, その後拡散セルを用いて試験を行った。セル容器内には 0.3N NaOH 溶液と 0.51N NaCl 溶液をそれぞれ 0.5 リットルずつ満たした。経時的に NaOH 側の溶液を採取し, 塩化物イオン濃度

を測定することで求まる濃度変化の傾きから, 拡散係数を算出した。

(3) 細孔径分布の測定

試験には拡散係数測定試験と同様の試料を用いた。試料は 5mm 程度に粗砕し, 4g 程度を用いた。細孔径分布の測定は水銀圧入式ポロシメータにて行い, 直径 0.006 μm~200 μm の細孔径分布を測定した。また, 細孔表面積も同時に測定した。

(4) 水和生成物量の測定

試験には上記(2), (3)と同様の試料を用いた。水和生成物の水酸化カルシウム, モノサルフェートは示差走査熱分析にて, 炭酸カルシウムは熱重量分析にて求めた。また, C-S-H 生成量及び C-S-H の Ca/Si モル比(以下 C/S 比)は鈴木らの方法¹⁾を参考に化学分析により求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 劣化促進試験における塩化物イオン浸透性状

図-1 に, 劣化促進試験 A 法での 56 週目における全塩化物イオン量の分布を示す。

図より, 表面付近での塩化物イオン量は混和材を用いた方が多くなっている。また, 内部においてフライアッシュ混和は普通セメントと大きな差は無く, 高炉スラグ微粉末混和においては明らかに塩化物イオンの浸透を抑制している。これは, 高炉スラグ微粉末の遮塩性の高さを報

告している多くの研究と同一の結果となっている。

図-2に、劣化促進試験 B 法における全塩化物イオン量の分布を示す。図より、A 法に比べ塩化物イオンの分布状況が大きく異なっている。普通セメントについては、いずれの深さにおいても A 法に比べ塩化物イオンの浸透を抑制しており、浸透総量もいずれの供試体よりも少なくなっている。これは、1 サイクル中の塩水浸漬期間の減少、並びに炭酸化により表面付近の空隙構造が緻密化し、塩化物イオンの浸透が抑制された結果と考えられる。反対に、混和材を用いた供試体における塩化物イオン量は A 法に比べ増大している。一因としては、中性化深さが高炉スラグ微粉末混和で 8.0mm、フライアッシュで 3.8mm であることから、供試体内部への塩化物イオンの濃縮が考えられる²⁾。また、塩水浸漬期間の合計が減少しているにも関わらず、明らかに供試体内部に入り込んだ塩化物イオンの総量が増大している。この原因について考えるため、本研究では、塩化物イオンの移動に関係する内部組織の変化について検討を行った。

3.2 炭酸化による空隙量の変化

内部組織を評価する物理量として、モルタル中の空隙量が考えられる。本研究では、空隙の中でも直径 $0.015\mu\text{m}$ ~ $15\mu\text{m}$ の毛細管空隙が物質移動との関係が深いことが報告されている³⁾ため、その範囲の空隙量の変化について検討を行った。

図-3に、炭酸化前後の毛細管空隙量を示す。図中の直線は炭酸化前後の毛細管空隙量が等しくなる直線を表し、この直線より上部に位置するものは炭酸化により毛細管空隙量が増大したことを、下部に位置するものは炭酸化により毛細管空隙量が減少したことを表す。この図より、普通セメントは炭酸化により毛細管空隙量が減少し、混和材を用いたものでは毛細管空隙量が増加したことがわかる。したがって、モルタルが炭酸化の影響を受けることにより、普通セメントでは塩化物イオンの浸透量が減少し、混和

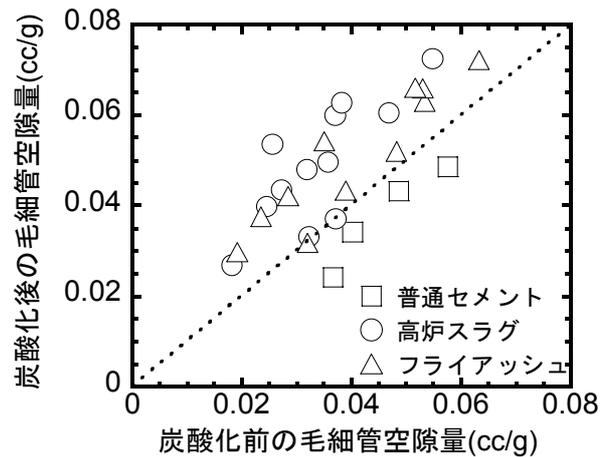


図-3 炭酸化による毛細管空隙量の変化

材を用いたものでは塩化物イオンの浸透量が増加する一要因として、炭酸化による空隙量の変化が考えられる。

3.3 混和材を用いたモルタルの塩化物イオン拡散係数

(1) 拡散係数に影響を及ぼす各種要因

ここで検討する拡散係数は拡散セルを用いた実験の定常状態から求めたもので、固定化の影響を含んでいないものである。また試料は 5mm と薄いことと促進炭酸化条件から、促進炭酸化を行った供試体内部の状態は均一であると考えた。

図-4に、モルタル供試体の拡散セル試験によって得られた、初期水中養生期間 14 日(フライアッシュは 28 日)の塩化物イオン拡散係数を示す。

図より、普通セメントに比べ高炉スラグ微粉末混和では拡散係数が小さくなり、その効果は置換率が大きいほど顕著である。フライアッシュ混和では、普通セメントに比べ小さい値を示した。またⅡ種、Ⅲ種ともに置換率 30%の方が拡散係数が小さくなる傾向となった。これら結合材ごとの拡散係数の値の大小関係は、3.1 で検討した劣化促進試験 A 法の結果とおおよそ合致している。

図-5に、初期養生 14 日(フライアッシュは 28 日)から 4 週間促進炭酸化を行った供試体の塩化物イオン拡散係数を示す。図より、初期養生直後に比べ普通セメントでは拡散係数が減少した。フライアッシュ混和はⅡ種、Ⅲ種ともに、

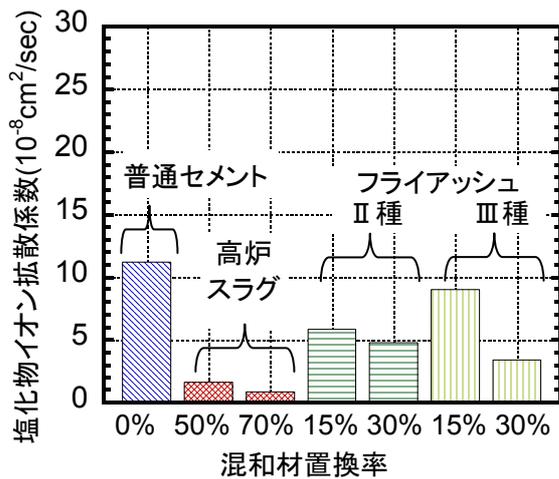


図-4 塩化物イオンの拡散係数(初期養生後)

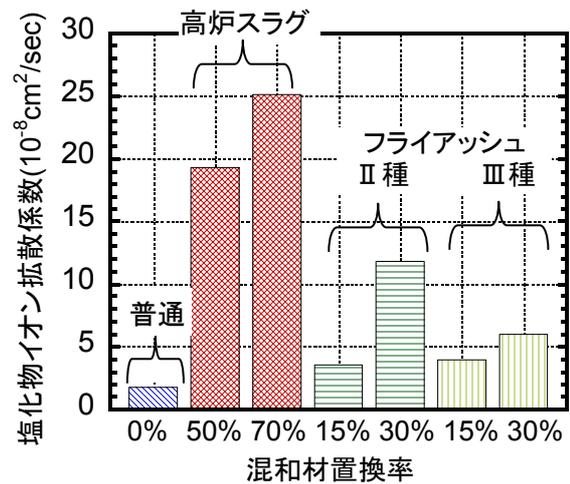
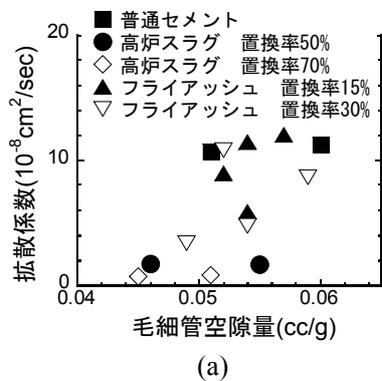
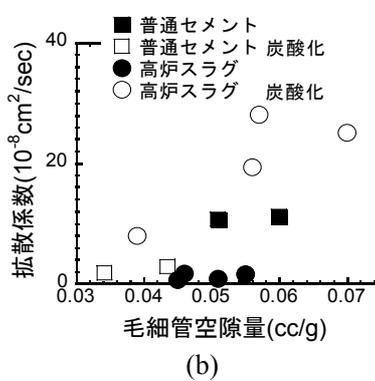


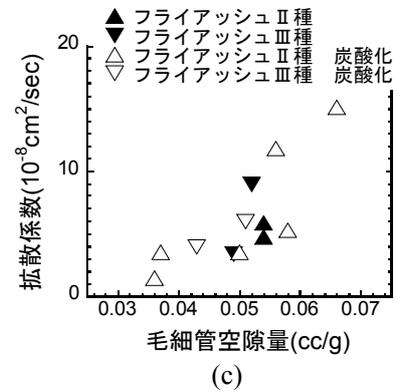
図-5 塩化物イオンの拡散係数(4週間炭酸化後)



(a)



(b)



(c)

図-6 塩化物イオンの拡散係数と毛細管空隙量

置換率 30%で初期養生直後に比べ拡散係数が大きくなり、置換率 15%では小さくなった。また初期養生直後とは逆に、置換率 15%の方が 30%より拡散係数が小さくなった。高炉スラグ混和では初期養生直後に比べ、拡散係数が大幅に増加した。また、置換率 70%で拡散係数が大きくなり、初期養生直後の大小関係とは逆になった。3.1 で検討した劣化試験 B 法の結果では、普通セメントは炭酸化により塩化物イオンの浸透が抑制され、混和材を用いると炭酸化により塩化物イオンの浸透が普通セメントに比べ促進された。その結果と比較すると、結合材ごとの傾向は同じとなった。

(2) 拡散係数と空隙量の関係

図-6(a)に、初期養生直後の塩化物イオン拡散係数と毛細管空隙量の関係を示す。図より、全体的には毛細管空隙量の増加とともに、拡散係

数も増加する傾向が見られた。ただし、結合材の種類や置換率ごとに、それぞれ異なる傾向を示した。この原因としては同じ空隙量であっても、空隙径分布や空隙の形状、即ち屈曲度により物質の移動性状が異なる⁴⁾ことが影響していると考えられる。混和材の種類、置換率ごとに相関が見られたのは、同じ結合材を用いたモルタルでは空隙径分布や屈曲度に大きな差が無いからであると考えられる。ただし、ばらつきはあり、水結合材比等も空隙径分布や屈曲度に影響していることが考えられる。

図-6(b)に、普通セメント及び高炉スラグを用いた場合の毛細管空隙量と拡散係数の関係を示す。図より、初期養生直後と 4 週間炭酸化後では大きく両者の関係が異なり、同じ結合材種類でも空隙量のみで拡散係数を説明することはできず、炭酸化することで空隙径分布や屈曲度な

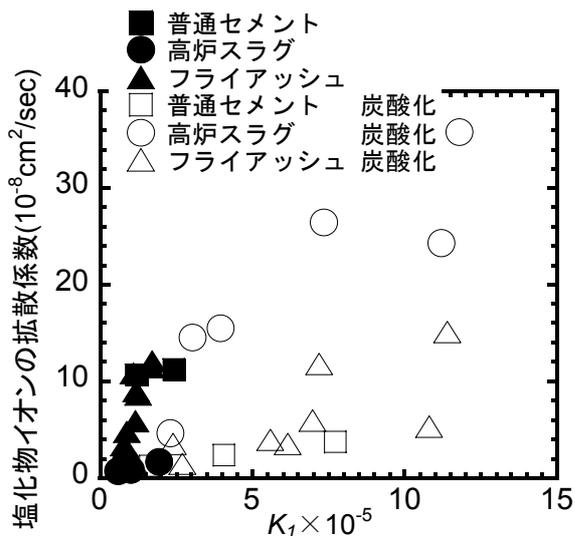


図-7 K_1 と拡散係数の関係

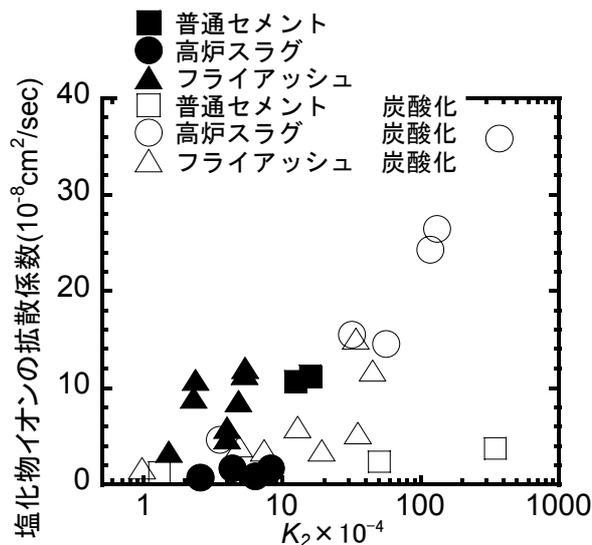


図-8 K_2 と拡散係数の関係

どの構造が変化していることが考えられる。また普通セメントでは、高炉スラグ混和の場合と比べて変化は小さかった。

図-6(c)に、フライアッシュ混和での関係を示す。図より、高炉スラグ同様、炭酸化前後では異なる傾向が見られた。

3.4 水和生成物から評価した内部組織と拡散係数

3.3 で示すように、異なる結合材を用いた場合、塩化物イオンの拡散係数をモルタル中の空隙量で一律に評価することができなかった。さらに炭酸化の影響で、同じ結合材でも両者の関係は異なった。モルタルの内部組織形成には水和生成物が関与しており、異なる材料を用いたモルタルでは、水和生成物の種類と量が異なっていることが、空隙構造、すなわち空隙量と空隙径分布や屈曲度に影響を与えると考えられる。そこで本研究では、モルタル中の空隙量が同じ場合、水和生成物の表面積が大きくなるほど、物質の移動経路も複雑になり、塩化物イオンの拡散係数も小さくなる考えた。

まず基礎的な検討として、空隙量と細孔比表

$$K_1 = \frac{n^3}{(1-n)^2 \times (S_p)^2} \quad (1)$$

n : 水銀圧入法により求めた毛細管空隙量(cm^3/cm^3)
 S_p : 水銀圧入法により求めた細孔比表面積(m^2/cm^3)

面積を用いた検討を行った。検討に用いる指標として、Irmay 式を参考に、式(1)に示す K_1 を用いた⁵⁾。図-7 に、 K_1 と拡散係数の関係を示す。図より、普通セメントおよびフライアッシュを混和したもので炭酸化を受けたものと、それ以外に傾向が分かれた。しかし、全体的には K_1 の増加と共に拡散係数も増加しており、空隙量と比表面積を用いて塩化物イオンの拡散係数を評価できる可能性があると考えられる。しかし、式(1)を用いるには硬化体の空隙量と比表面積を水銀圧入法によって求める必要があり、予測には適さない。

そこで本研究では、水和生成物量から物質の移動経路を評価する方法を検討した。結合材種類、混和材置換率、材齢、炭酸化の影響はすべて水和生成物の組成や量に反映されるため、式(1)を基に以下に示す式(2)を用いることとした。

式(2)による K_2 の算出では、全空隙量を相組成から求まる値を用いるべきであるが、今回は水

$$K_2 = \frac{n^3}{(1-n)^2} \sum \frac{1}{(V_h \times S_h)^2} \quad (2)$$

n : 全空隙量(cm^3/cm^3)
 S_h : 水和物の表面積(m^2/g)
 V_h : 水和生成物量(g/cm^3)
 h : 水和物の種類(CH,C-S-H,Afm,Aft,CC,SiO₂ 等)

銀圧入法から求めた全空隙量を用いた。また本来は、水和生成物量と水和物の表面積については硬化体内すべての水和生成物を考慮すべきであるが、各水和物の比表面積が未測定であるため、本検討では生成量、表面積ともに C-S-H がセメント硬化体中では支配的であると考え、C-S-H のみの物性を用い検討を行った。C-S-H については、混和材の種類、材齢並びに炭酸化の影響で C/S 比が変化し、それに伴って物性が変化すると考えられるため、供試体ごとに測定された C/S 比に応じて異なる表面積を用いた。表面積は C/S 比の低下に伴い増加することを考慮し、文献⁶⁾⁷⁾⁸⁾に示されている値から近似式を求め、計算に用いた。C-S-H の表面積(S_{C-S-H})の推定式を式(3)に示す。

$$S_{C-S-H} (m^2 / cm^3) = 131.03 - 62.82X \quad (3)$$

X : C-S-H の C/S 比

また、結合材の粒度構成も空隙構造に影響すると考えられるが、本研究で用いた結合材のブレン比表面積に大きな差はなかったため、今回は考慮しなかった。シリカフェームや、粉末度の大きい高炉スラグ微粉末などを用いる場合は、この影響を考慮する必要があると考えられる。

図-8 に K_2 と塩化物イオン拡散係数の関係を示す。図より、両者は混和材の種類、置換率、炭酸化の有無に関わらず、 K_2 の増加と共に拡散係数も増加する傾向が見られた。

式(2)で用いるパラメータは、混和材を含む結合材の水和モデルと炭酸化モデルおよび水和生成物の基礎物性(密度と比表面積)により得られるものであり、それらのモデルの開発は今後の課題としたい。

4. まとめ

本研究では、混和材を用いたコンクリートにおける塩化物イオンの拡散性状を明らかにするため、混和材の種類、置換率、炭酸化の有無が

拡散係数に及ぼす影響を検討した。さらに、拡散係数が、空隙量と拡散経路に関する水和生成物の表面積に依存すると考え、拡散係数を推定する式を提案した。

謝辞:本研究は、科学研究費(課題番号 16560397)により行った研究の一部を取りまとめたものである。

参考文献

- 1) 鈴木一孝, 西川直宏, 山出善章, 谷口幾哉: コンクリートの耐久性評価を目的とした水和組織の分析手法に関する研究, コンクリート工学論文集, Vol.1, No.2, pp.39-49, 1990.7
- 2) 小林一輔: コンクリートの炭酸化に関する研究, 土木学会論文集 V, 第 433 号, pp.1-14, 1991.8
- 3) 佐伯竜彦, 大賀宏行, 長瀧重義: コンクリートの中性化の機構解明と進行予測, 土木学会論文集 V, 第 414 号, pp.99-108, 1990.2
- 4) 杉山隆文, 清水俊吾, Worapatt RITTHICHAUY, 辻幸和: 電気泳動法を用いたモルタル硬化体の空隙構造の定量とその考察, 土木学会論文集 V, 第 767 号, pp.227-238, 2004.8
- 5) 高橋悟, 白井清恒: 土壌の比表面積と透水の関係について, 農業土木学会論文集, 第 131 号, pp.51-58, 1987.10
- 6) 中村明則, 坂井悦郎, 西澤賢一, 大場陽子, 大門正機: ケイ酸カルシウム水和物による塩化物イオン, 硫酸イオンおよびリン酸イオンの収着, 日本化学会誌, No.6, pp.415-420, 1999
- 7) 山田一夫, 小津博, 矢野眞弓: セメント水和物に対するポリカルボン酸系減水剤の吸着挙動と硫酸イオンの影響, セメント・コンクリート論文集, No.55, pp.27-34, 2001
- 8) J. J. Beaudoin, P. Gu, R. E. Myers: THE FRACTURE OF C-S-H AND C-S-H/CH MIXTURES, Cement and Concrete Research, Vol. 28, No. 3, pp. 341-347, 1998