

論文 高炉セメントの塩化物イオン固定化特性に関する一検討

松崎 晋一朗^{*1}・豊村 恵理^{*2}・伊代田 岳史^{*3}

要旨: 本研究では、塩害に対して高い抵抗性を持つ高炉セメントに着目し、その拡散現象の把握を目的に自由塩化物イオンおよび固定塩化物イオンを深さ方向で分離する試験方法を考案した。その結果、高炉セメントを使用した場合、普通ポルトランドセメントとは異なり浸入した塩化物イオンは、まず固定化され固定塩化物イオンになる事が判明した。そこで、固定塩化物イオンの中でもフリーデル氏塩の生成過程・速度が及ぼす影響を把握するため XRD によって水和物の定量試験を行った。フリーデル氏塩を含む固相塩素は材齢による塩分濃度変化および置換率により生成過程が異なることが判明した。

キーワード: 高炉セメント, 拡散特性, 自由塩化物イオン, 固定塩化物イオン, フリーデル氏塩, 吸着塩素

1. はじめに

近年、鉄筋コンクリート構造物は性能照査型の設計手法に移行し、構造物の要求性能に応じて、幅広い材料・配合の選定が可能である。構造物の長寿命化およびライフサイクルコストを低減させるためには、材料・配合が耐久性に及ぼす影響を把握することが不可欠である。現在、土木学会コンクリート標準示方書¹⁾では、中性化や塩害による鋼材腐食の耐久性照査に関する項目が示されている。その中で塩化物イオン拡散係数の特性値はセメント種類や水結合材比により計算される。

セメント種類としては、特に高炉セメントあるいは高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートは普通ポルトランドセメントを使用した場合に比べて硬化体の緻密性や固定化能力により高い防食性を持つ。しかしながら、高炉セメントや高炉スラグ微粉末による塩化物イオンの固定化メカニズムに関しては諸説あり、必ずしも明確ではない。

これら塩化物イオンの拡散性状を把握するためにコンクリート内部の塩化物イオンを分類すると、一般的に図-1のように自由塩化物イオンと固定化塩化物イオンに分類される²⁾。自由塩化物イオンはコンクリート中の微細空隙中の液状水に溶存して、自由に移動可能な塩素を示す。一方固定塩素は、フリーデル氏塩 ($C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$) 等の水和物に取り込まれる固相塩素、および空隙壁面に吸着する吸着塩素に分類される。固相塩素であるフリーデル氏塩は Al_2O_3 含有量や生成されるモノサルフェートの量に依存する³⁾との報告がある。また、吸着塩素に関しては空隙構造および空隙表面電位等に応じて吸着能力が大きく異なると予想される。上記のような固定化塩化物イオンが多い場合、拡散係数は小さくなり、鋼材腐食に対しても高い抵抗力を持つと言える。

近年、両塩化物イオンの分離方法については様々な知

見がある⁴⁾が、両塩化物イオンが拡散性状与える影響を把握するためには深さ方向の情報が必要である。つまり、塩化物イオンの拡散速度に対して固定化速度が遅い場合、材料による固定化能力は高くても塩化物イオンが内部へ進行することが予測されるためである。そこで、本研究では深さ方向で自由塩化物イオンと固定塩化物イオンを分離する方法を考案した。その試験を用い、拡散現象に対する影響要因である高炉スラグ微粉末の置換率および水結合材比の異なるモルタル供試体の両塩化物イオンの定量化を実施とした。また固定塩化物イオンの支配要因を把握するため、XRD で塩水浸漬させたペースト供試体のフリーデル氏塩等の固相塩素およびその他の水和物の生成速度・量を測定し、生成メカニズムおよび高炉スラグ微粉末の置換率が固相塩素に与える影響の把握を目的とした。

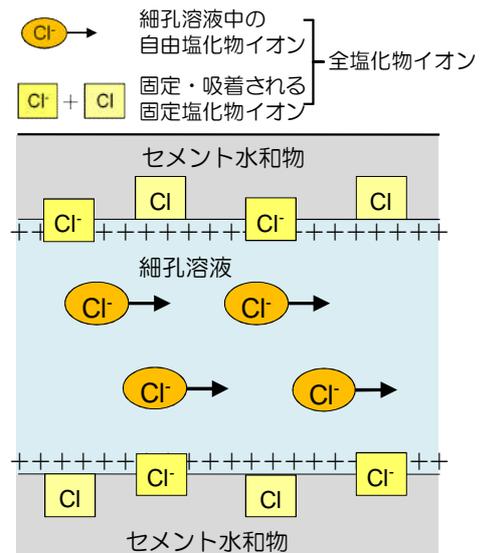


図-1 コンクリート内部の塩化物イオンの概念図²⁾

*1 元芝浦工業大学大学院 工学研究科 建設工学専攻 (正会員)
 *2 芝浦工業大学大学院 工学研究科 建設工学専攻
 *3 芝浦工業大学 工学部 土木工学科 准教授 (正会員)

2. 実験概要

2.1 自由塩化物イオン量と固定塩化物イオン量の定量

(1) 供試体諸元

供試体作製に際し、少量の増量材のセメント水和への影響を排除するため研究用普通ポルトランドセメントを使用した。また高炉スラグ微粉末に関しては、置換した際の比表面積による緻密化の影響を排除するため普通ポルトランドセメントの比表面積と同程度のものを使用した。使用したセメントの化学分析表を表-1に示す。細骨材はセメントの強さ試験 (JIS R 5201) で用いられる標準砂を使用した。

配合は表-2に示すように高炉スラグ微粉末の置換率 (置換率シリーズ) と水結合材比 (水結合材比シリーズ) を変動させた円柱のモルタル供試体を JIS R 5201 10.4.3 に基づき練り混ぜ作製した。置換率シリーズでは、水結合材比および単位結合材量を一定とし、高炉スラグ微粉末の置換率が塩化物イオンの拡散現象に与える影響を把握した。次に水結合材比シリーズでは、置換率および単位結合材量を一定で水結合材比を変動させることで塩化物イオンの移動できる領域が変動して、塩化物イオンの拡散特性の把握を目的に実験を行った。供試体はブリーディングの影響を考慮するために、打設後両端を切断して寸法をφ100×90mmとし、試験期間中における水和に伴う塩分固定化を排除するため水中養生を28日間行った。その後、側面にエポキシ樹脂を塗布して、供試体底面を濃度3.0%の塩水に深さ70mmまで浸漬させ、浸漬材齢28日、56日、91日にて試験に供した。

(2) 自由塩化物イオン測定方法

近年、自由塩化物イオンの測定方法として様々な方法が検討されている⁴⁾⁵⁾が、従来の「硬化コンクリートに含まれる塩分の分析方法(JCI-SC4:2004)」で定義されている可溶性塩化物イオンは厳密には細孔溶液中に存在する自由塩化物イオン量と等しくなく、50℃の温水で抽出される可溶性塩化物イオンには、20℃常温下で吸着塩素として存在する成分、あるいはフリーデル氏塩等の固相塩素の一部も含まれると予想される。

そこで本研究では電気泳動法 (JSCE-G571-2003) を基に、コンクリート中の自由塩化物イオンと固定塩化物イオンを分離する試験を考案した。電気泳動試験はセルの一方に塩化ナトリウム溶液、もう一方に水酸化ナトリウム溶液を満たし、電圧をかけることで塩化物イオンを移動させて陽極側へ流れ出るまでの時間および濃度の経時変化が一定の傾きをもつ状態 (定常状態) の流束から実効拡散係数を算出する手法である。この試験で陽極側へ流れたイオンはコンクリートに固定化されず連続空隙を通過してきた自由塩化物イオン、供試体に固定化され留まっているイオンは固定塩化物イオンと考えられる。そこで考案した試験方法は、図-2に示すように予め塩水に浸漬させた供試体をセルに設置し、両セルに水酸化ナトリウム水溶液を注ぎ、電圧をかけることで供試体内部の自由塩化物イオンのみを抽出し、陽極側の濃度が一定になった時の溶液の塩分量を自由塩化物イオン量とした。さらに、電位差滴定法 (JCI SC4) により供試体に留まっている固定塩化物イオンを求め、その和から全塩化物イオン量を算出する方法を考案した。

表-1 セメント化学分析表 (JIS R 5204:2002, JIS R 5202:1999)

材料	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	ig.loss	化学成分(%)					
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
OPC (研究用)	3.16	3480	0.62	21.36	5.28	2.66	65.02	1.46	2.08
BFS (3500)	2.92	3270	0.07	34.27	14.92	0.27	42.5	6.02	

表-2 配合表

置換率 シリーズ	水結合材比 シリーズ	記号	置換率	W/B (%)	W (g)	OPC (g)	BFS (g)	S (g)
		OPC	0%	50	225	450	0	1350
		B10	10%	50	225	405	45	1350
		B30	30%	50	225	315	135	1350
		B50:W/C40	50%	40	180	225	225	1350
		B50:W/C50	50%	50	225	225	225	1350
		B50:W/C60	50%	60	270	225	225	1350
		B70	70%	50	225	135	315	1350

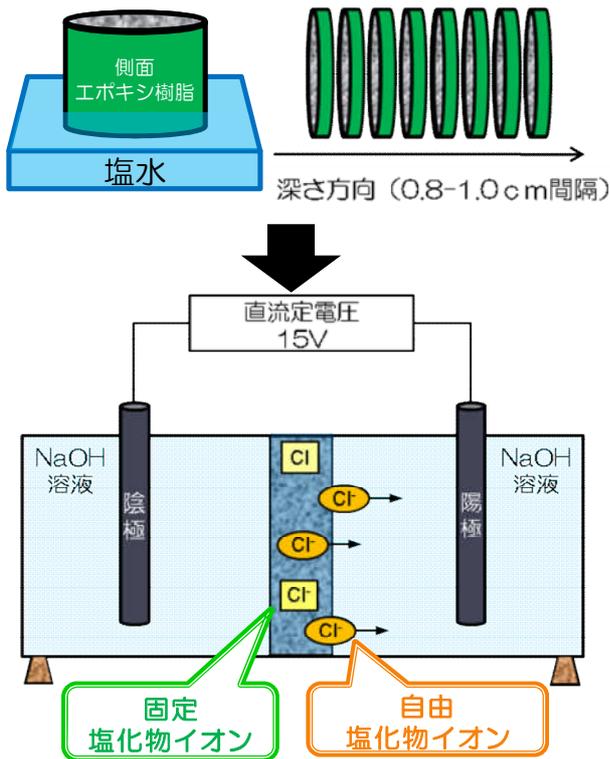


図-2 自由塩化物イオン測定法の概念図

また、本試験では浸漬面から 8.0-10.0mm 間隔でスライスした供試体を上記の方法で測定することで、深さ方向での各塩化物イオンの性状を整理し、拡散性状の把握を試みた。試験精度を確認するために同条件の供試体を二つ作製し、供試体の片方は電位差滴定法で全塩分量、可溶性塩分量および固定塩分量、もう一方は上記した手法を用いて自由塩化物イオン量と固定塩化物イオン量を測定した。なお、固定塩分量は電位差滴定法による全塩分と可溶性塩分量の差分から算出した。試験結果を図-3 に示す。考案した試験で測定した自由塩化物イオン量と固定化塩化物イオン量の和は全塩化物量と同等の値を示した。また、上述したように自由塩化物イオン量は可溶性塩化物イオン量に比べて少ないため、本試験は両塩化物イオンを分離できる可能性を示唆した。

2.2 フリーデル氏塩の定量

(1) 供試体諸元

供試体作成に際して、使用材料は 2.1 と同一のセメント・高炉スラグ微粉末を用い、2.1 の置換率シリーズと同様に高炉スラグ微粉末の置換率を変動させたセメントペースト供試体を作製した。寸法は全面から塩水の影響を受けるように薄肉の円柱供試体 ($\phi 90 \times 7\text{mm}$) とし、水中養生を 28 日間行った。養生後、濃度 3.0% の塩水に浸漬させ、既往の研究⁵⁾を参考に浸漬期間は 1, 3, 5, 7, 14, 21, 28 日とし、フリーデル氏塩を XRD 内部標準法により測定した。

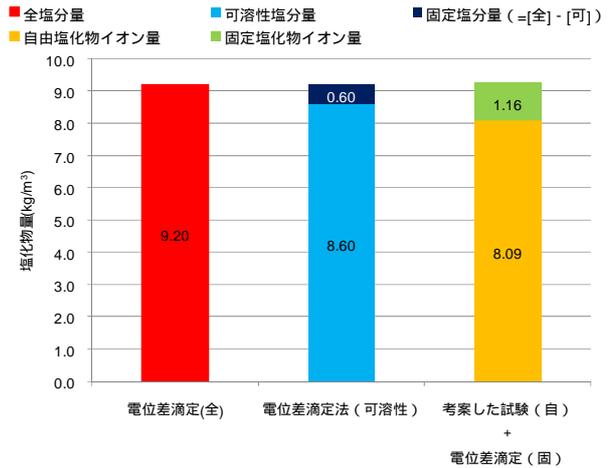


図-3 各試験方法による塩化物の比較

(2) 粉末 X 線回折 (X-ray diffraction : XRD) 法

本研究では Bruker AXS K.K.社製の卓上型 X 線回折装置 (D2 PHASER) を使用し、解析では定性分析を DIFFRAC plus EVA, 定量分析を TOPAS で行った。回折ピークはフリーデル氏塩 ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) : $2\theta = 11.3^\circ$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (内部標準物質) : $2\theta = 52.5^\circ$ (線源は $\text{CuK}\alpha; \lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) である。X 線の測定条件は管電圧 40kV, 管電流 250mA, スキャン速度 0.25deg/min, サンプル間隔 0.025deg とした。回折ピーク面積は回折ピークを最小二乗法により関数フィッティングし、積分強度を計算することにより標準物質との積分強度比 (標準物質 / 内部標準物質) から標準物質の割合を算出した。この際、フリーデル氏塩に隣接して Kuzel 氏塩のピークが存在する場合は、Kuzel 氏塩の積分強度も測定し、固相塩素の生成メカニズムと材齢の相関関係を検証した。

3. 試験結果

3.1 自由塩化物イオン量と固定塩化物イオン量の関係

(1) 置換率シリーズ

置換率を変動させた供試体の浸漬材齢 91 日における浸漬面に近い一層目 (0.0-8.0mm) の自由塩化物イオン量と固定塩化物イオン量の関係を図-4 に示す。置換率の増加に伴い全塩分量は減少し、固定塩化物イオン量は増加する傾向を示した。ただし B50 に関しては、B70 よりも固定塩化物イオンが多い傾向を示したが、この理由に関しては今後検証が必要である。

次に図-5 に自由塩化物イオンと深さの関係、図-6 に固定塩化物イオンと深さの関係を示す。OPC (B0) は固定塩化物イオンが少なく、固定化されていない自由塩化物イオンが内部へ浸透する。一方、高炉セメント (B10, B30) を用いると浸透した自由塩化物イオンはまず固定化され固定塩化物イオンが析出した。

つまり、OPC では塩化物イオンの浸透に対して固定化能力が少なく、また固定化速度が遅いため固定化されていない自由塩化物イオンが濃度勾配によって内部に浸透する。一方、高炉セメントは固定化能力が高いため、塩化物イオンはまず固定化され、その位置での固定限界量に達すると内部に浸透すると考えられる。本試験では水中養生を 28 日間行ったため、固定化能力の高い B50 および B70 の供試体は、塩化物イオンが内部まで浸透せず、二層目 (0.8-1.6mm) で両塩化物イオンが検出されなかったため、今後長期浸漬して検証する予定である。

(2) 水結合材比シリーズ

水結合材比を変動させた供試体の浸漬材齢 91 日における浸漬面に近い一層目 (0.0-8.0mm) の自由塩化物イオン量と固定塩化物イオン量の関係を図-7 に示す。材料による固定化能力は同等であるにも関わらず、水結合材比の増加に伴い固定塩化物イオン量は顕著に増加し、自由塩化物イオンはさほど増加しない傾向を示した。これは水結合材比が増加に伴い、イオンを吸着できる空隙表面積も増加したためだと考えられるが、空隙表面積と固定塩化物イオンの関係については今後検証が必要である。

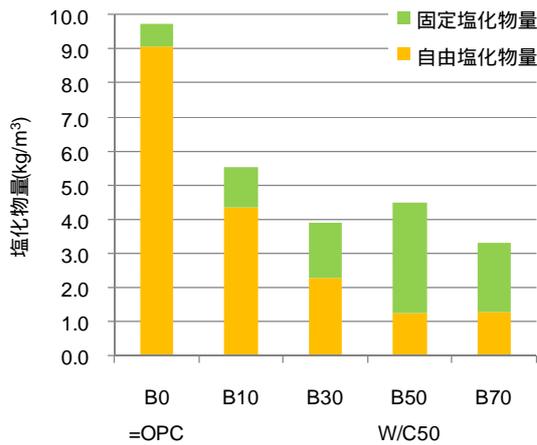


図-4 置換率と自由・固定塩化物イオンの関係

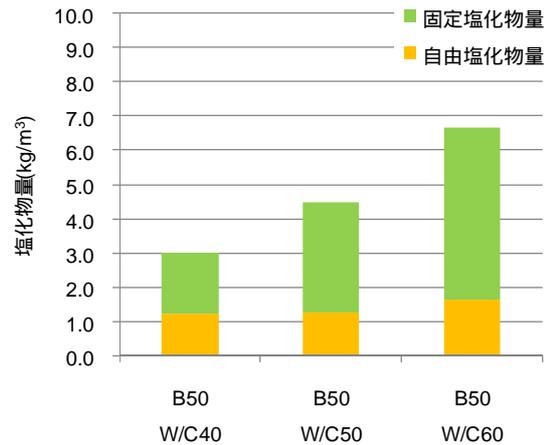


図-7 水結合材比と自由・固定塩化物イオンの関係

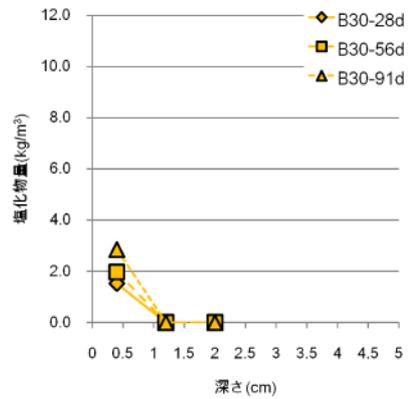
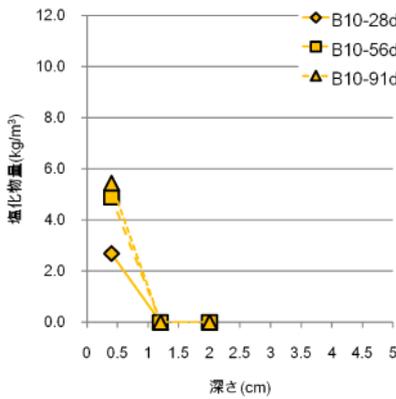
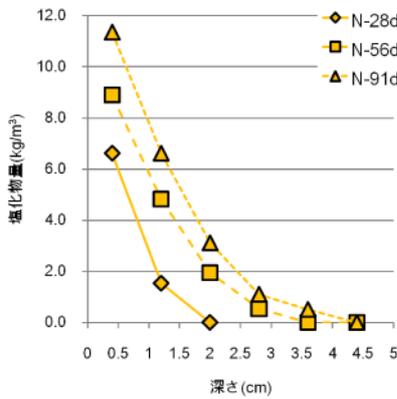


図-5 深さ方向の自由塩化物イオン量の分布 (左から OPC, B10, B30)

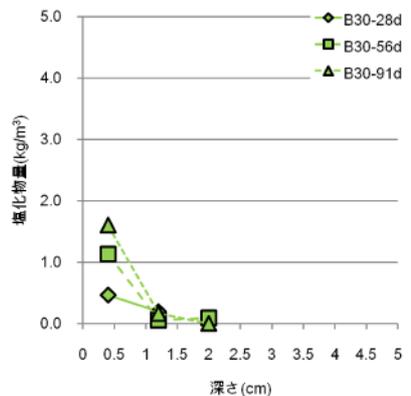
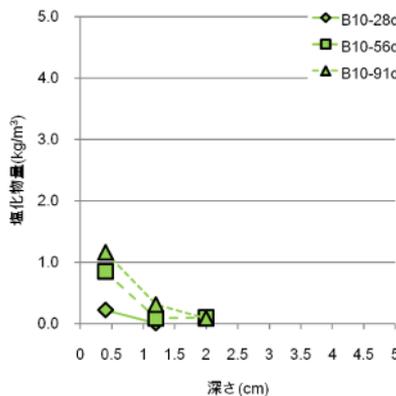
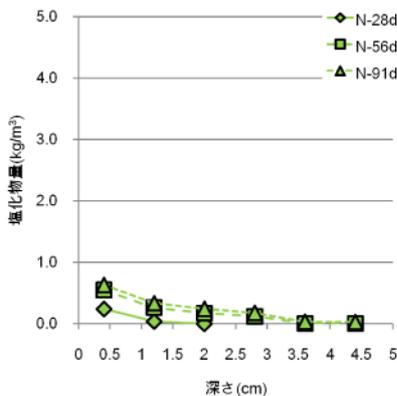


図-6 深さ方向の固定塩化物イオン量の分布 (左から OPC, B10, B30)

次に、水結合材比 60%における両イオンの深さ方向での分布を図-8 に示す。なお、(1)同様に水結合材比 40%、50%の供試体では二層目で塩化物イオンが検出されなかった。一層目の自由塩化物イオンは材齢に関わらず変動しないのに対して、固定塩化物イオンは増加する傾向を示した。これは(1)でも述べたように、高炉セメントではまず固定塩化物イオンが析出されるためだと考えられる。ここで、拡散速度に対する水結合材比と置換率の影響を比較するために、B50:W/C50(91d)を基準に水結合材比を 10%増加させた B50:W/C60(91d) (図-8) と置換率を 20%減少させた B30:W/C50(91d) (図-6) の二層目の固定塩化物イオン量を比較すると、B50:W/C60(91d)の方が高い値を示すことから、塩化物イオンの拡散速度は置換率より水結合材比の影響が卓越すると考えられる。つまり、高い水結合材比では塩化物イオンが移動できる領域が多く、固定化速度に比べ拡散速度が速いため次の層に先流れすると考えられる。上記した内容については、セメント種類および水結合材比の異なる供試体でも検証が必要である。

3.2 フリーデル氏塩の定量

浸漬材齢とフリーデル氏塩の関係を図-9 に示す。フリーデル氏塩の生成速度は B30, B50, B70 の供試体では浸漬 1 日からフリーデル氏塩が生成され、一方 OPC (B0) および B10 は生成が遅く、浸漬 3 日で検出された。また、フリーデル氏塩量は置換率の増加に伴い生成量も増加する傾向を示した。しかしながら、これまでフリーデル氏塩に関しては低置換率の方が生成量が多くなることは報告されている³⁾ため、塩分濃度によってフリーデル氏塩と回折線が共存することが報告されている⁵⁾Kuzel 氏塩の積分強度比を同様に算出した。両固相塩素の積分強度の和と材齢の関係を図-10 に示す。図-9 と異なり、低置換率である B30 の固相塩素が最も多い傾向を示した。このことから今後、長期浸漬材齢において Kuzel 氏塩がフリーデル氏塩に転移する可能性があることが示唆された。

次に、各材齢における置換率ごとの XRD パターンを図-11 に示す。高炉スラグ微粉末の入っていない OPC においてはエトリンガイト ($Aft: 2\theta = 9.1^\circ$) およびモノサルフェート ($Afm: 2\theta = 9.9^\circ$) → Kuzel 氏塩 ($2\theta = 10.4^\circ$) とピーク強度が移行する傾向を示した。また、置換率の低い B10 および B30 の試料においてはモノサルフェート → Kuzel 氏塩に移行し、浸漬材齢 21 日でほぼ Kuzel 氏塩となった。一方、高炉スラグ微粉末の置換率が比較的高い B50 では浸漬材齢 14 日でモノサルフェートが kuzel 氏塩に移行した。また結晶性の低いヘミカーボネート ($2\theta = 10.7^\circ$) およびモノカーボネート ($2\theta = 11.6^\circ$) によ

るハローが見受けられるため、フリーデル氏塩の積分強度は隣接する両水和物の影響を受けて増加する可能性を示唆した。そして最も置換率の高い B70 に関しては、極めて早期にフリーデル氏塩が生成されるが、その後特筆した変化は見受けられなかった。これら水和物は塩分濃度と深く関係していると考えられており、モノサルフェートは塩化物イオンと反応して、低濃度では Kuzel 氏塩と考えられる水和物を、塩分濃度 1mol/l 以上ではフリーデル氏塩を生成し、またモノカーボネートも同様に 1mol/l 以上でフリーデル氏塩に転移し、そして 3mol/l 以上でエトリンガイトが一部塩化物イオンと反応することが報告されている⁶⁾。

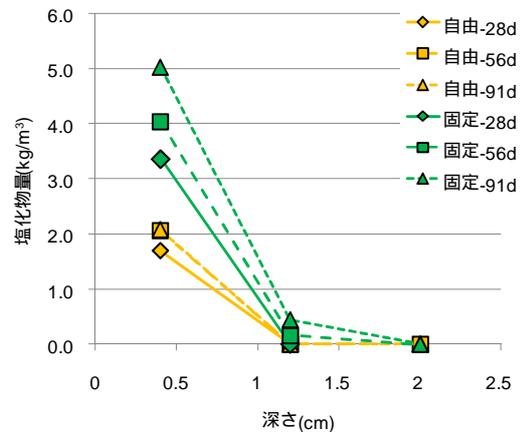


図-8 深さ方向の各塩化物イオン量の分布 (B50:W/C=60)

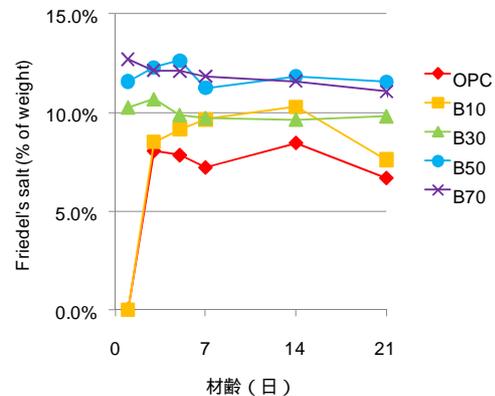


図-9 フリーデル氏塩と浸漬材齢の関係

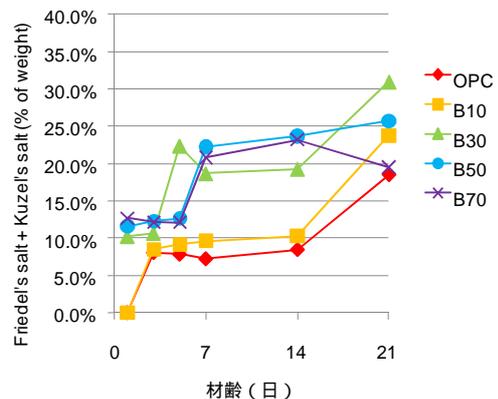
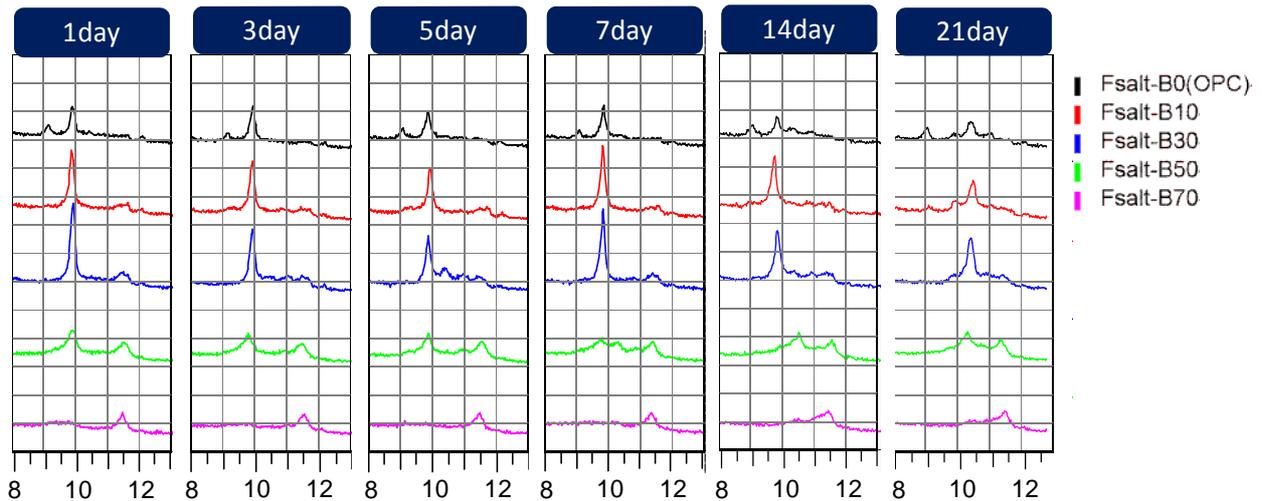


図-10 固相塩素と浸漬材齢の関係



2

図-11 各材齢における XRD パターン

(Aft : $2\theta=9.1^\circ$, Afm : $2\theta=9.9^\circ$, Kuzel 氏塩 : $2\theta=10.4^\circ$, Friedel's 氏塩 : $2\theta=11.3^\circ$, モノカーポアルミネート : $2\theta=11.6^\circ$)

本研究では濃度 3.0%の塩水に浸漬させたが、内部の細孔溶液の塩分濃度は各供試体で異なり。経時的に変化していることが予想される。今後、試料の全塩分量を測定するとともに長期材齢で各水和物がどのように変化するかを確認する予定である。

4. まとめ

本研究では、高炉セメントの塩化物イオンの拡散現象を把握するために、内部の塩化物イオンを自由塩化物イオンと固定塩化物イオンに分離する方法を考案し、その方法を用いて置換率および水結合材比の異なるモルタル供試体の深さ方向に対する各イオンの分布の定量化を試みた。また、特に固定塩化物イオンの中でもフリーデル氏塩等の固相塩素に着目し、置換率との関係を材齢ごとに整理した。本研究の結果を以下に示す。

- 1) 考案した方法で測定した自由塩化物イオンと固定塩化物イオンの和は電位差滴定法により測定した全塩化物量と同等の値を示しており、さらに自由塩化物イオンは従来の方法で測定した可溶性塩化物イオンより少ないため、本試験方法は両塩化物イオンを分離できる可能性を示唆した。
- 2) 置換率シリーズに関しては、置換率の増加に伴い固定塩化物イオンが増加する傾向を示した。拡散性状は、普通ポルトランドセメント (OPC, B0) は自由塩化物イオンが先に浸透し、高炉セメント (B10-B70) では固定化の影響で固定塩化物イオンが先に析出する傾向を示した。
- 3) 水結合材比シリーズに関しては、水結合材比の増加に伴い固定塩化物イオンが増加するのに対し、自由塩化物イオンは増加しない傾向を示した。これは、

置換率シリーズ同様に内部に浸透した塩化物イオンが固定化されたためだと考えられるが、今後両シリーズとも長期浸漬材齢で検討する必要がある。

- 4) 両シリーズの比較より、拡散係数に対しては置換率に比べ水結合材比の影響の方が卓越する可能性が示唆された。今後、セメント種類、置換率の異なる供試体においても確認する必要がある。
- 5) XRD 法より、フリーデル氏塩および Kuzel 氏塩等の固相塩素は置換率や塩分濃度等の影響を受け、生成速度・過程が異なることが予想される。今後、これら影響要因の検討が不可欠である。

参考文献

- 1) 土木学会：コンクリート標準示方書[設計編]，2007
- 2) 土木学会：コンクリートの塩化物イオン拡散係数試験方法の制定と規準化が望まれる試験方法の動向，コンクリート技術シリーズ No.55，2003
- 3) 田原和人，山本賢司，盛岡実：CaO・2Al₂O₃を混和したセメント硬化体の塩化物イオン固定化能力，第64回セメント技術大会講演要旨，pp.6-7，2010
- 4) 石田哲也，宮原茂禎，丸屋剛：ポルトランドセメントおよび混和材を使用したモルタルの塩素固定化特性，土木学会論文集 E，Vol.63, No.1, 14-26, 2007.1
- 5) 平尾宙，横山滋：セメント硬化体における塩化物イオンの固定性状，コンクリート工学年次論文集，Vol.23, No.2, pp.1-6, 2001
- 6) 平尾宙，Hassan ZIBARA，高橋晴香，山田一夫：塩化物イオンの固定に及ぼすセメント組織の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.26, No.1, pp.855-860, 2004