

論文 高炉スラグ微粉末を混入したセメント硬化体中の塩化物移動・平衡則

竹上 浩史*1・石田 哲也*2・前川 宏一*3

要旨: 塩水に浸漬したモルタル供試体内の塩化物を、固相・吸着・及び自由塩化物に分類し、高炉スラグ微粉末の置換率により変化する塩化物平衡関係の定量化を試みた。その結果、置換率増加に従い、吸着塩化物が増加することが認められた。また自由塩化物と吸着塩化物の間に線形関係を見だし、平衡定数により両者の関係を定量的に表すことに成功した。一方解析的検討により、平衡性状の変化および細孔組織の空隙構造と連結特性の変化では説明できない移動抵抗性を有することを示した。この抵抗機構を、吸着塩化物によるものと提案し、塩化物平衡と移動抵抗性の非線形性を考慮した解析を行う必要性を示した。

キーワード: 高炉スラグ微粉末, 固相塩化物, 吸着塩化物, 自由塩化物, フリーデル氏塩

1. はじめに

コンクリート中の塩化物の存在は構造物の安全性や使用性、耐震性能などを著しく劣化させる。設計体系の性能照査型への移行や将来の補修計画の立案、ライフサイクルコストの評価を行うためにも、コンクリート中の塩化物分布を予測する技術の開発は極めて重要である。

一般に塩化物分布予測にはFickの拡散方程式が用いられている。しかし塩化物はセメント水和物に固定される性質を有しており、塩化物の固定化(平衡)+移動の両者を考慮しなければ、塩化物分布予測を正確に行うことは困難である。固定化に関し、竹田らは固定塩化物をフリーデル氏塩による化学結合(固相塩化物)と電気的拘束による吸着(吸着塩化物)に分類することで、任意の水セメント比に対応可能な塩化物平

支配方程式

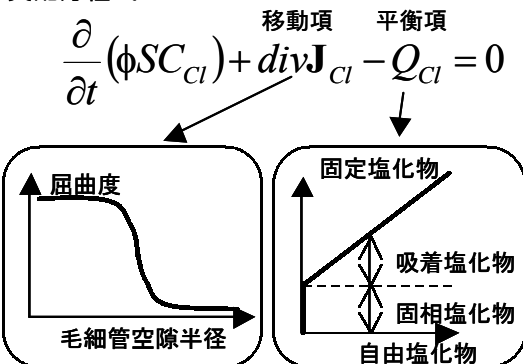


図-1 塩化物移動・平衡モデル

衡モデルを提案した¹⁾。また水セメント比により細孔組織の空隙構造と連結特性が変化するため、塩化物移動抵抗性もまた大きく変化する。石田らは、この移動抵抗性を屈曲度と定義し、実験・解析から空隙分布と屈曲度の関係を求め、任意の水セメント比における塩化物移動抵抗性のモデル化に成功した。これらの移動と平衡のモデルを組み合わせることで、普通セメント単体使用の場合、任意の配合に適用可能なモデルが構築された(図-1)。

しかし、一般に高炉スラグ微粉末を混入することでコンクリートの耐塩性が向上することが知られているが、そのメカニズムについては不明な点が多く、塩化物浸透現象の定量的な評価手法も確立されていない。このような背景より、高炉スラグ微粉末を混入したコンクリート中の塩化物の挙動を把握することは重要な工学的課題であるといえる。

そこで本研究では、高炉スラグ微粉末の混入による塩化物の平衡、移動性状の変化に着目し、その定量評価を試みた。

2. 平衡性状の定量評価

2.1 塩化物の測定・分類法

硬化コンクリート中に含まれる塩化物の分析方法は、JCIの基準案²⁾により定められた方法が

*1 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤工学専攻 (正会員)

*2 東京大学大学院講師 工学系研究科社会基盤工学専攻 工博 (正会員)

*3 東京大学大学院教授 工学系研究科社会基盤工学専攻 工博 (正会員)

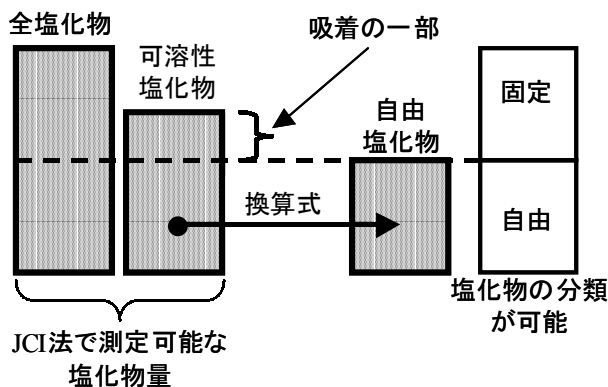


図-2 可溶性塩化物と自由塩化物の関係

一般的である。しかし、この方法で測定できるのは全塩化物量と可溶性塩化物量であり、自由塩化物量を直接測定することができない(図-2)。そこで本研究では、まず可溶性塩化物量と自由塩化物量の関係を定式化した。このような定式化が必要となる理由は、自由塩化物を直接測定する方法はモルタル中の液相を抽出する必要があるためである。可溶性塩化物量と自由塩化物量の関係を定式化することで、簡便なJCI法によって測定された実験データを、自由塩化物量に高精度で変換可能となる。高炉スラグ微粉末置換率によって、可溶性塩化物量と自由塩化物量の関係が変化する可能性がある。そこで置換率0%、30%、60%における可溶性塩化物量と自由塩化物量の関係を定式化し、その上で各種塩化物浸透試験を行い、自由塩化物量と固定塩化物量の平衡関係の定量化を試みた。

2.2 実験概要

使用した普通ポルトランドセメント(比重: 3.15, 比表面積: 3460cm²/g)および高炉スラグ微粉末(比重: 2.89, 比表面積: 4300cm²/g, セッコウ無添加)の化学成分を表-1に示す。細骨材には、砕砂(表乾比重: 2.51, 吸水率: 1.30)を用いた。モルタルの配合を表-2に示す。本実験では水粉体比を50%一定とし、置換率は0%(後述する塩化物浸透試験用のみ)、30%、60%の3種類とした。またセッコウ添加の影響をみるため、全粉体量に対して4%のセッコウ(試薬特級の二水セッコウ)を添加した供試体を作

表-1 結合材の化学成分

| | 化学組成(%) | | | | | |
|--------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ |
| 普通セメント | 25.51 | 3.33 | 3.78 | 61.76 | 1.11 | 2.55 |
| 高炉スラグ | 34.17 | 13.37 | 0.23 | 43.74 | 5.71 | 0.00 |

表-2 モルタルの配合表

| 水結合材比 (%) | 置換率 (%) | 単位量(kg/m ³) | | | | | |
|-----------|---------|-------------------------|--------|--------|------------|-------|--|
| | | 水 W | セメント C | スラグ BS | 石こう Gypsum | 細骨材 S | |
| 50 | 0 | 300 | 599 | 0 | 0 | 1255 | |
| | 30 | 297 | 416 | 178 | 0 | | |
| | | 289 | 390 | 177 | 30 | | |
| | 60 | 294 | 235 | 353 | 0 | | |
| | | 286 | 211 | 351 | 30 | | |

成した。なお、練り混ぜ水には純水(イオン交換膜を通した水)を使用した。

練り混ぜ後、内径50mm×高さ100mmの円柱型枠(自由塩化物量測定用)、および40×40×160mmの鋼製型枠(塩化物浸透試験用)に打設した。1日後に脱型し、28日間水中養生をした後、塩化物浸透試験用は40×40×10mm、自由塩化物量測定用は直径50mm×厚さ10mmの円柱薄片に切断した。その後、塩化物浸透速度を大きくするため3日間真空乾燥させ、NaCl水溶液に浸漬した。

2.3 自由塩化物量の測定方法

上記のように作成した円柱供試体を、1, 3, 10%NaCl水溶液に14日間浸漬した後、細孔溶液中の自由塩化物濃度および細孔溶液量を測定した。空隙内部の自由塩化物の総量は、両者の積によって求められることになる。自由塩化物濃度は、高压容器を用いて抽出した細孔溶液を直接測定して求めた³⁾。供試体はスライスした円柱供試体8片を使用し、表面に付着した塩分を除去するため、試験前にエタノールにて洗浄した。細孔溶液量に関し、既往の研究の多くが105℃での乾燥法を用いて乾燥前後の重量を測定することで求めている。しかしこの方法は、C-S-H水和物の層間に強固に結合し、一般環境下においては移動することがない層間水をも細孔溶液量に含むこととなる。層間水中に塩化物

イオンが侵入するとは考えにくいいため、本研究では、ゲル空隙と毛細管空隙を満たす空隙水を選択的に除去することができる凍結真空乾燥法⁴⁾を用いて、自由水量を求めた。

2.4 可溶性塩化物量と自由塩化物量の関係

図-3 に実験より得られた可溶性塩化物量と自由塩化物量の関係を示す。

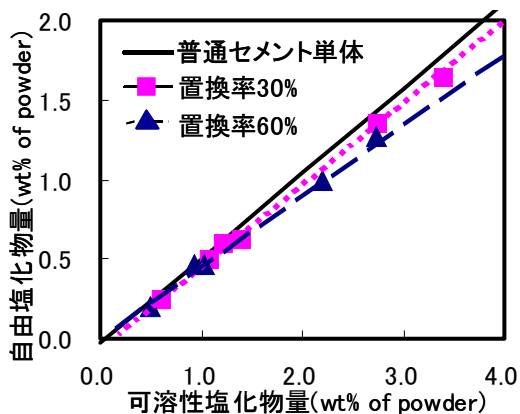


図-3 可溶性塩化物量と自由塩化物量の関係

この実験結果を線形近似することで、可溶性塩化物量と自由塩化物量の関係を定式化した。

(式(1))

(高炉スラグ微粉末 30%置換)

$$C_{free} = 0.515 \cdot C_{sol} - 0.103$$

(高炉スラグ微粉末 60%置換)

$$C_{free} = 0.461 \cdot C_{sol} - 0.002 \quad (1)$$

ここで、 C_{free} :自由塩化物量(wt% of powder), C_{sol} :可溶性塩化物量(wt% of powder)である。普通セメント単体における可溶性塩化物量と自由塩化物量の関係に関しては、既往の研究を参照した³⁾。水セメント比 50%のセメント単体における関係式は式(2)のように記述される。

$$C_{free} = 0.595 \cdot C_{sol} - 0.033 \quad (2)$$

式(2)は 105°Cでの乾燥法を用いて細孔液量を求めているため、本研究の実験結果と直接比較することができない。そこで同一の配合を有するモルタル供試体において真空乾燥法と 105°C乾燥法における測定水量の比率を求め、それにより式(2)を補正した。具体的には比率が 0.90

であったため、式(2)の右辺第 1 項に 0.90 をかけて式(3)を求めた。

(普通セメント単体)

$$C_{free} = 0.536 \cdot C_{sol} - 0.033 \quad (3)$$

図-3 および置換率 0%, 30%, 60%における式(式(1), (3)) から明らかのように、高炉スラグ微粉末の置換率が変化することにより可溶性塩化物量と自由塩化物量の関係が変化する。これは、置換率の変化により塩化物の吸着性状が変化することを間接的に裏付けている。また高濃度領域においても、可溶性塩化物量と自由塩化物量の比例関係が保たれていることが分かる。

2.5 固定塩化物量と自由塩化物量の関係

10mm にスライスした供試体を NaCl 水溶液に 7, 14, 28, 56 日間浸漬した。また塩化物の浸透速度を大きくし、高塩分濃度における固定化性状を検証するため、作成した供試体を予め約 5mm 角程度の大きさに破碎して、0.3, 1, 3, 10, 15%NaCl 水溶液に 7, 14 日間浸漬する方法も行った。なお、この試験方法についての信頼性は、事前実験により確認した。所定の浸漬期間が経過した後、JCI 法²⁾に準拠して全塩化物量ならびに可溶性塩化物量を測定し、可溶性塩化物量は、高炉スラグ微粉末の置換率に応じ、式(1)および式(3)の換算式を用いて、自由塩化物量に変換した。固定塩化物量は、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。また塩化物量は、すべて粉体質量比で表した。

図-4 に試験より得られた固定塩化物量と自由塩化物量の関係を示す。

はじめに、吸着性状について検証する。吸着塩化物量に関しては、データ群の傾きによって評価が可能である。図-4 中の直線はデータ群を線形近似したものである。これらの直線を式で表すと式(4)のようになる。

(普通セメント単体)

$$C_{fix} = 1.335 \cdot C_{free} + 0.396$$

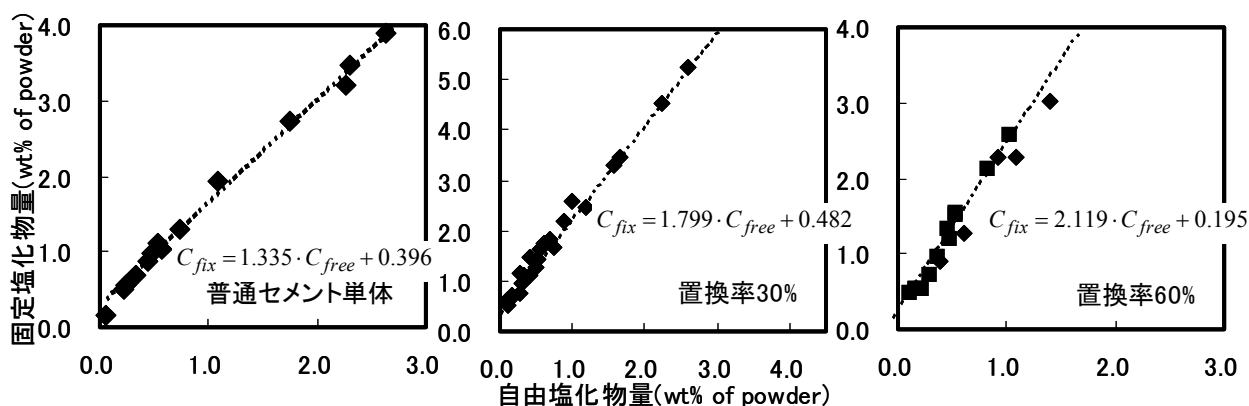


図-4 各高炉スラグ微粉末置換率における固定化性状

(高炉スラグ微粉末30%置換)

$$C_{fix} = 1.799 \cdot C_{free} + 0.482$$

(高炉スラグ微粉末60%置換)

$$C_{fix} = 2.119 \cdot C_{free} + 0.195 \quad (4)$$

ここで、 C_{fix} ：固定塩化物量(wt% of powder), C_{free} ：可溶性塩化物量(wt% of powder)である。これらより、置換率が0%から30%, 60%と増加するにつれて、塩化物の吸着能力が増加することが認められた。これは、高炉スラグ微粉末を混入したことで細孔組織が緻密化し、細孔壁面の表面積の増加するためだと考えられる。ただし、吸着性状の解明には更なる検証が必要だと認識している。

塩化物量が少量の場合において、全塩化物量を吸着する能力を有しながらも、吸着塩化物と自由塩化物の間には一定の平衡が成立し、自由塩化物が液相中に残存することが認められた。また自由塩化物と吸着塩化物の間には、高濃度領域においてもある一定の平衡関係があることが認められた。20℃の水に溶解することのできるNaCl量が最大23%（重量比）であることを考えると、セメント硬化体が塩化物を吸着する潜在能力は相当に高いといえる。これらを踏まえ、吸着塩化物量の定量評価を行うためには、吸着塩化物量と自由塩化物量の関係を、式(5)のような平衡定数 K を導入することでモデル化する方法が合理的だと考えられる。

$$K = \frac{C_{abs}}{C_{free}} \quad (5)$$

ここで、 C_{abs} ：吸着塩化物量、 C_{free} ：自由塩化物量である。平衡定数 K はセメント硬化体の塩化物吸着能力を表すもので、 K の値が大きいほど吸着塩化物量が増加することを意味する。またこの値は、式(4)における傾きに一致する。ここで各スラグ置換率における K の値を比較すると、普通セメント単体の場合に比べ、置換率30%の場合は1.35倍、置換率60%の場合は1.59倍の塩化物が吸着することが分かる。このことから、高炉スラグ微粉末を混入することにより、吸着される塩化物量の割合はかなり大きくなることが分かった。

次にセッコウ添加の影響について検討する。塩化物イオンがセメント硬化体中で固定化されるメカニズムとして、モノサルフェートが塩化物イオンと反応し、フリーデル氏塩が生成される機構が第一に考えられる。高炉スラグ微粉末は、普通セメントと比較してアルミ成分を多く含むため、その使用によりアルミネート化合物であるモノサルフェート量が増加し、フリーデル氏塩が多く生成される可能性が考えられる。ここで水和反応機構に立脚して考えれば、セメント水和物中に生成するモノサルフェート量は、粉体中に含まれるアルミ成分量のみならず、セッコウ量にも左右される。そこで、セッコウ添加の有無による塩化物固定化性状の変化を、塩化物浸透試験を行い、実験的に求めた。その結果を図-5に示す。この結果から分かる通り、セッコウ添加の有無による固定化性状の変化は、

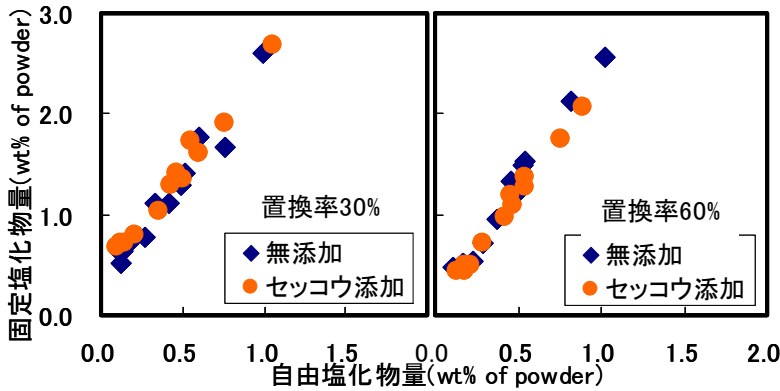


図-5 セッコウ添加による固定化性状への影響

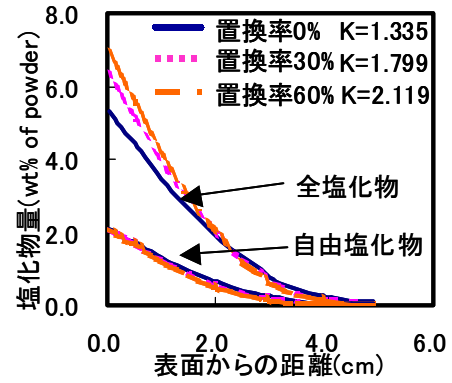


図-6 平衡係数変化の解析的検討

置換率に関わらず、固相塩化物量および平衡定数の両者とも、ほとんどみられなかった。ただし、高炉スラグ微粉末とセッコウの水和反応は明確に解明されておらず、フリーデル氏塩生成量との因果関係も明確でない。そのため、固定化性状とフリーデル氏塩の生成量との関係については、更なる研究が必要だと認識している。

以上の結果より、高炉スラグ微粉末の混入により塩化物の固定化量が増加する原因として、吸着塩化物量の増加によるものだと考えられる。

3. 移動性状の定量評価

現在の塩化物移動抵抗性モデルは、空隙分布と屈曲度の関係で表現されている。そのため、塩化物移動抵抗性が物理的な空隙構造のみに依存すると考えれば、任意の粉体構成に適応可能である。そこで高炉スラグ微粉末混入系においても、熱力学連成システム⁵⁾により算出された空隙分布を利用し、現在のモデルと同じモデルを用いることとした。

4. 提案モデルの考察と検証

提案モデルによれば、高炉スラグ微粉末を混入することにより、塩化物吸着能力が増加するため、高い固定能力を有することが分かる。しかし、塩化物移動・平衡現象が相互に独立であれば、同一の移動抵抗性を有する物質において、吸着能力の増加は、塩化物浸透抑制効果としては薄い。このことを解析的に検証した結果が図-6である。これは、平衡定数 K のみを変化さ

せ、その他の解析条件をすべて同一とした解析結果である。平衡定数の値は、高炉スラグ微粉末の置換率 0%, 30%, 60%での値を用いている。この結果から、平衡定数の変化による自由塩化物浸透性状の変化は、ほとんどないことが分かる。むしろ全塩化物量に着目すれば、平衡定数が大きいものほど全塩化物量が多くなる。このことより、塩化物移動・平衡現象は独立であるとした仮定に基づくと、固定塩化物量の増大は自由塩化物の浸透抑制効果にはつながらないことが明らかとなった。

ここで提案モデルの妥当性を検証するため、既往の研究⁶⁾による実験結果と、本研究で提案した解析手法との比較を行った。対象としたのは、水粉体比 50%, 高炉スラグ微粉末置換率 50%, 細骨材率 52.5%のモルタル供試体である。一面を開放面とし、3%NaCl 水溶液に 365 日間浸漬したものである。結果を図-7に示す。

この結果から、解析値よりも実現象の方が、より塩化物浸透が抑制されていることが明らかとなった。このことは、現在のモデルにおいて移動抵抗性は、細孔組織の空隙構造と連結特性の変化、すなわち幾何学的な移動抵抗性のみを考えていたが、高炉スラグ微粉末混入材料において、さらに別の塩化物移動抵抗性の存在を裏付けるものである。ここで、解析では高炉スラグ微粉末を混入したことによる組織の緻密化の効果は含まれている。この新たな塩化物移動抵抗性として、高炉スラグ微粉末混入材料に特徴的な吸着塩化物の増加に着目し、吸着塩化物によ

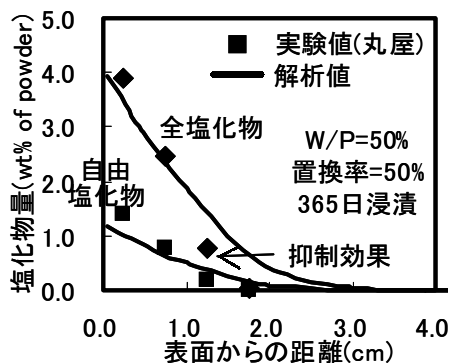


図-7 実験と解析の比較

る塩化物浸透抵抗機構を提案する。すなわち、吸着塩化物量の増加により、実質的に自由塩化物が通過可能な範囲が減少するとともに、電気的反発力が増大するという機構である(図-8)。

今までの議論を踏まえると、塩化物移動・平衡性状は相互に独立な事象ではないと考えられる。つまり、塩化物浸透解析を行うにあたり、塩化物平衡と移動抵抗性の非線形性を考慮した解析を行う必要があると考えられる(図-9)。

5. まとめ

- (1) 高炉スラグ微粉末の置換率が0%から30%、60%と増加するに従い、吸着塩化物量が増加することを示した。また吸着塩化物量と自由塩化物量の間には、粉体構成や塩分濃度に関わらず一定の平衡関係があることが認められた。さらにこの平衡関係の係数を用いることで、両者の関係を定量的に記述することに成功した。
- (2) 本研究の範囲内において、固定化性状に関するセッコウ添加の影響は、高炉スラグ微粉末の置換率によらず、明確に現れなかった。高炉スラグ微粉末中のアルミ成分量およびセッコウ添加量と、フリーデル氏塩生成量の関係について把握するためには、更なる研究が必要だと考えられる。
- (3) 解析的検討により、高炉スラグ微粉末混入材料には、平衡性状の変化および細孔組織の空隙構造と連結特性の変化のみでは説明できない、新たな抵抗機構があることが明らかとなった。

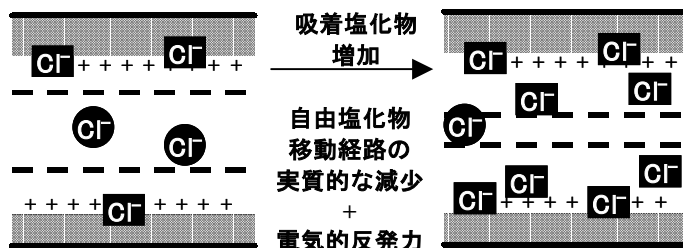


図-8 吸着塩化物による移動抵抗性

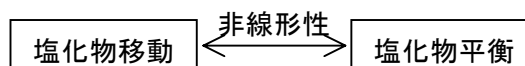


図-9 吸着塩化物による移動抵抗性

この現象を説明するメカニズムとして、吸着塩化物による移動抵抗機構を提案し、塩化物平衡と移動抵抗性の非線形性を考慮した解析を行う必要性を示した。

参考文献

- 1) 竹田博彦, 石田哲也: 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, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.22, No.1, pp.133-138, 2000.6
- 2) 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) R. S. Barneyback, Jr., Sidney Diamond: Expression and Analysis of Pore Fluids from Hardened Cement Pastes and Mortars, Cement and Concrete Research, Vol.11, pp.279-285, 1981
- 4) C&C エンサイクロペディア, 社団法人セメント協会, 1999
- 5) 石田哲也: 微細空隙を有する固体の変形・損傷と物質・エネルギーの生成・移動に関する連成解析システム, 東京大学学位論文, 1999
- 6) 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的手法の構築, 東京大学学位論文, 1995