

論文 鉱物組成の異なるセメントを用いたコンクリートの塩素浸透に関する一考察

上村 祐一郎^{*1}・小川 彰一^{*2}・山田 一夫^{*3}・小早川 真^{*4}

要旨: 鉱物組成の異なる日欧の市販セメント, および高炉スラグや石灰石微粉末を含有する 17 種類のセメントを用い, 汎用的な強度レベルのコンクリートを作製して乾湿繰返しによる塩素浸透試験を行った。その結果, セメント種類によって塩素浸透深さは大きく異なった。塩素の固定に最も寄与すると考えられるセメントペースト中のアルミナ量と, 塩素が移動していくと考えられるコンクリート強度から定めた毛細管空隙量とをパラメータとして整理すると, 塩素の浸透速度との間に高い相関が得られ, これらパラメータを考慮することでセメント種類やコンクリート配合によらず塩素の浸透を統一的に整理できる可能性を示した。
キーワード: 塩素浸透, 乾湿繰返し, 欧州セメント, 高炉スラグ, 石灰石微粉末

1. はじめに

塩害による耐久性の寿命予測では, 鉄筋の腐食に関わる塩素(Cl)のコンクリートへの浸透を的確に評価することが重要となる。飛来塩素などコンクリートに供給される外来の塩素は, セメント硬化体の空隙水中を塩化物イオン(Cl⁻)としてコンクリート内部へと, コンクリートの空隙量, 移流, セメント水和物への固定や吸着, 液相中の他のイオン濃度などに影響を受けながら移動する^{1), 2)}。特にセメント水和物への固定は, セメント鉱物であるアルミネート相と塩素とが反応して生成する, アルミナ(Al₂O₃)を含んだフリーデル氏塩(C₃A・CaCl₂・10H₂O)として固定されることが知られている。従って, セメント硬化体中での塩素の固定量は, セメント中のアルミナ含有量と相関があると考えられている³⁾。

しかしながら, コンクリート中への塩素の浸透を予測する場合, 例えば浸透の速度を表す拡散係数の算出では塩素の固定化を直接的に考慮されていない場合が多く, 主に水セメント比との関係から求められ⁴⁾, 環境要因との関わりもあ

ると思われるが, 実測値との誤差も大きい。

近年, ISO 規格整合化や環境負荷低減の観点から欧州の汎用セメントである 32.5 クラスという低い強さクラスのセメント^{5), 6)}が日本でも検討される⁷⁾など, セメントは一層多様化すると考えられ, 汎用的に塩素の浸透を推定できる方法が望まれる。

表 - 1 試験に用いたセメント

略号	製造国	強さ ^{a)}	含有率(mass% of cement) ^{b)}		
			スラグ	石灰石微粉末	Al ₂ O ₃ ^{c)}
NPC	日本	52.5N			4.86
HPC	日本	52.5R			4.93
BB	日本	42.5N			8.50
独 52.5	ドイツ	52.5R			4.24
独 42.5	ドイツ	42.5R			4.93
独 32.5	ドイツ	32.5R			4.77
仏 52.5	フランス	52.5N			3.21
仏 42.5	フランス	42.5N			8.52
仏 32.5	フランス	32.5R			4.40
N1(基材)	日本	52.5N	0	0	5.28
N1S10L10	日本	42.5R	10	10	5.68
N1S10L20	日本	32.5N	10	20	5.12
N1L25	日本	32.5R	0	25	3.91
N2(基材)	日本	42.5N	0	0	5.29
N2L10	日本	42.5R	0	10	4.81
N3(基材)	日本	32.5N	0	0	5.34
N3L10	日本	32.5R	0	10	4.78

a) EN197-1:2000 に基づく分類, b) :含有率不明, c) 蛍光 X 分析による

*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 工修 (正会員)

*2 オリエンタル建設(株) 技術研究所主任研究員 薬修 (正会員)

*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 主席研究員 工博(正会員)

*4 太平洋セメント(株) 中央研究所第 1 研究部セメント技術グループ (正会員)

表 - 2 試験に用いたコンクリートの配合，フレッシュ性状および強度

	セメント	設定呼び強度	W/C (%)	s/a (%)	単 位 量 (kg/m ³)					空気量 (%)	スランブ (cm ²)	28 日強度 (N/mm ²)
					W	C	S	G	AE 減水剤			
1	NPC	24	66.3	49.0	172	259	910	1015	0.648	5.2	10.5	29.9
2	NPC	30	60.9	48.0	173	284	886	1020	0.710	4.6	12.0	34.4
3	NPC	36	52.5	46.5	171	326	837	1034	0.815	4.8	12.0	45.6
4	HPC	24	76.9	51.0	185	241	937	964	0.603	5.2	12.5	28.5
5	HPC	30	70.1	49.0	180	257	908	1003	0.643	5.1	12.0	33.9
6	HPC	36	62.0	47.5	177	285	864	1025	0.713	4.6	12.5	43.1
7	BB	24	74.2	50.5	174	235	942	990	0.588	5.2	13.0	27.8
8	BB	30	67.2	48.5	170	253	908	1028	0.633	5.2	12.0	32.3
9	BB	36	54.8	46.5	165	301	851	1051	0.753	5.2	11.5	42.2
10	独 52.5	30	72.6	49.0	189	260	894	988	0.650	4.4	13.0	34.6
11	独 42.5	30	64.3	48.0	181	281	876	1011	0.703	5.0	12.5	34.3
12	独 32.5	30	55.2	47.0	177	321	846	1017	0.803	4.6	10.5	38.0
13	仏 52.5	30	62.7	50.0	171	273	929	991	0.683	3.9	10.5	35.9
14	仏 42.5	30	62.5	49.0	174	278	900	997	0.695	4.9	12.5	36.1
15	仏 32.5	30	52.0	47.0	166	319	857	1028	0.798	4.7	12.5	35.2
16	N1(基材)	30	65.2	49.0	178	273	903	1000	0.683	5.0	11.0	32.3
17	N1S10L10	30	55.2	47.0	168	304	862	1037	0.760	4.9	11.0	35.7
18	N1S10L20	30	50.7	46.0	168	331	833	1039	0.828	4.6	11.0	36.5
19	N1L25	30	48.7	45.5	165	339	823	1050	0.848	4.5	11.0	36.8
20	N2(基材)	30	55.4	49.0	175	316	887	982	0.790	4.9	11.5	37.9
21	N2L10	30	53.1	49.0	173	326	879	980	0.815	4.9	12.5	35.9
22	N3(基材)	30	52.9	48.0	173	327	923	1002	0.818	5.0	12.5	38.0
23	N3L10	30	51.8	48.0	171	330	861	1003	0.825	4.8	13.0	37.1

細骨材：密度 2.65g/cm³，粗粒率 2.72， 粗骨材：密度 2.83g/cm³，粗粒率 6.64

そこで，本研究では日欧の市販されているセメントを含め，鉱物組成の異なったセメントを用いたコンクリートで，乾湿繰返し条件による塩素浸透試験を行い，アルミナ含有量や強度を考慮した塩素の浸透予測を試みた。

2. 実験概要

2.1 使用材料

使用したセメントを表 - 1 に示す。国内市販セメントとして，普通ポルトランドセメント(NPC)，早強ポルトランドセメント(HPC)，高炉 B 種セメント(BB)，欧州のセメントとしてフランスおよびドイツで市販されている各々 3 種類の強さクラスの異なった EN 規格に適合するセメント⁷⁾を用いた。独 32.5，独 42.5，独 52.5，および仏 52.5 はポルトランドセメント，仏 42.5 は高炉セメント，仏 32.5 は石灰石フィラーセメントと推定された⁷⁾。また，試製品としてプレーン(BI)が異なる 3 種類の NPC 基材(基材 N1:BI3100，N2:BI2830，N3:BI2230cm²/g)に高炉スラグおよび石灰石微粉末を添加し，合計 17 種類を用いた。

細骨材は北九州市小倉南区産砕砂および壱岐

郡郷ノ浦沖合海砂の 6:4 混合砂を，粗骨材は北九州市門司区産砕石 2005 を，また混和剤として AE 減水剤を用いた。

2.2 コンクリート配合

コンクリート配合を表 - 2 に示した。コンクリート強度が汎用的に用いる強度と考えられる呼び強度 24~36 のコンクリートを製造することを想定して，呼び強度の 20% 増を目標配合強度とした 23 種類の配合を設定した。目標スランブは 12±1.5cm，目標空気量は 4.5±1.0% とし，練り混ぜは強制パン型ミキサを用いて 20 環境で行った⁷⁾。

2.3 塩素浸透試験

塩素の浸透試験は(財)高速道路技術センター「高性能コンクリートの研究」の塩化物浸透試験法⁸⁾に準拠して行った。練り混ぜ後 10×10×40cm に成型し，1 日後に脱型し材齢 7 日まで 20 水中養生し，以後 20，60%RH 気中養生を材齢 28 日まで行い，これを前養生とした。供試体は溶液浸漬前に打設面，底面，端面 2 面の計 4 面をシールし，20 の 3%NaCl 水溶液に 3 日間浸漬，20 60%RH 恒温恒湿室内で 4 日間乾燥を 1

サイクルとし、26 サイクルまで繰返す乾湿繰返し条件である。塩素の浸透深さは、供試体の割裂面にフルオレセインナトリウム水溶液および硝酸銀溶液を噴霧して測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 各コンクリートの塩素浸透深さ

コンクリートのフレッシュ性状、および28日標準養生圧縮強度を表-2中に併せて示した。フレッシュ性状および圧縮強度は目標とした値を満足するものであった。

各コンクリートの乾湿繰返し条件下における塩素浸透試験結果を図-1に示す。塩素浸透深さは、(1)国内市販セメントではコンクリート強度が高いほど小さい傾向にある、(2)石灰石微粉末を含むセメントでは小さい、(3)高炉スラグを含むセメントでは小さい、という特徴を示した。

3.2 コンクリートの特性と塩素浸透速度係数

コンクリート中への塩素の浸透がFickの拡散に従うとし、硝酸銀による空隙水中塩素イオンの発色限界濃度を C' 、表面における塩素濃度を C_0 とすれば塩素浸透深さ x 、拡散係数 D 、時間 t との関係は次式(1)で表すことができ、

$$C'/C_0 = 1 - \text{erf}(x/2\sqrt{Dt}) \quad (1)$$

C'/C_0 は一定であるから、 $x/2\sqrt{Dt}$ も一定値をとり、

$$x/2\sqrt{Dt} = k_1 \quad (2)$$

とすれば x と \sqrt{t} は直線関係となることが知られている⁹⁾。

そこで、図-1に示したサイクル数(*cycle*)は時間と対応関係にあるので、 $\sqrt{\text{cycle}}$ と各サイクルでの塩素浸透深さ x とをプロットし、その傾きを式(3)に示す塩素浸透速度係数として求め、コンクリートの水セメント比(W/C)、28日強度、およびコンクリート中の単位ペースト体積に対するアルミナ含有量との関係について整理して考察することとした。

$$x/\sqrt{\text{cycle}} = \quad (3)$$

ただし、 k_1 は塩素浸透速度係数である。

W/Cと塩素速度係数との関係(図-2)では、セメントをNPC、HPCおよびBBに限れば、それぞれとW/Cとの間に相関が認められた。しかしながら、セメントが異なれば、塩素の浸透は一概にW/Cで定まらないと言える。

コンクリート28日強度と k_1 との関係(図-3)では、HPCとNPCがほぼ同一ライン上にあり、これは用いたHPCとNPCのアルミナ含有量がほぼ同じであるためフリーデル氏塩として固定される塩素が同程度で、また塩素がコンクリート強度との相関が高い毛細管空隙中を主に移動する¹⁰⁾とすれば、塩素の移動はコンクリート強度に依存すると考えることができる。

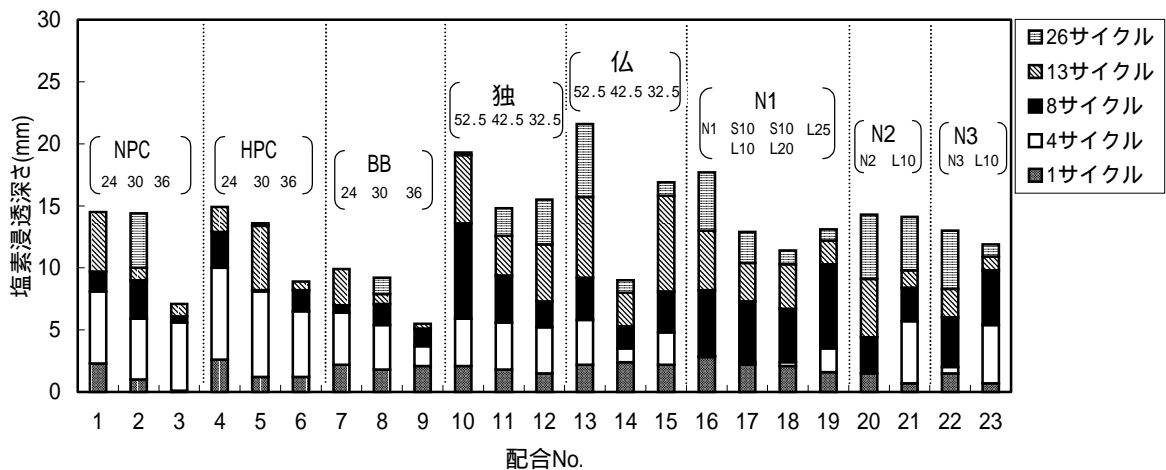


図-1 各種セメントを用いたコンクリートの塩素浸透深さ

アルミナ含有量と の関係(図 - 4)では、アルミナ含有量の多いセメントほど、塩素の浸透は遅い傾向にあった。しかし、アルミナ含有量が 50g/L 前後であってもセメント種類によって塩素の浸透は大きく異なり、アルミナがフリーデル氏塩として塩素を固定すると考えられるものの、その含有量だけでは塩素の浸透は説明できないことが分かった。

3.3 塩素浸透の予測

先の検討から、塩素の浸透はセメントが異なれば W/C だけでは定まらず、アルミナ含有量が同じであればコンクリート強度に依存し、また固定化に關するアルミナ含有量だけでは塩素の浸透を説明できないことが分かった。そこで、塩素浸透に關与が深いと考えられるアルミナ含有量とコンクリート強度の両者をパラメータとし、塩素の浸透速度を表現することを試みた。

まず、アルミナによる塩素の固定化に關して、セメント硬化体での塩素はフリーデル氏塩への固定が主であり、高炉スラグ起源の反応性アルミナもフリーデル氏塩の生成に關する可能性が考えられている³⁾。そこで、高炉スラグ起源のアルミナも固定能を有するとし、塩素拡散に及ぼす固定化の影響を考慮した。

化学反応を伴う拡散については拡散速度に比べ固定化反応が非常に早い場合、固定化を含んだ見掛けの拡散係数 D' と固定化を含まない拡散係数 D との関係は次式(4)で表すことができる^{11),12)}。

$$D' = D / (R+1) \quad (4)$$

ただし、 R は固定化率で、 $R = \text{拡散できる物質濃度} / \text{固定化物質濃度}$ である。

ここで、高炉スラグ起源のアルミナもセメントクリンカ起源のアルミナと同じ固定能を有し、かつ固定化率 R がコンクリート中のセメントペースト単位体積中のアルミナ含有量 Al と線形関係であると仮定し、次式(5)を設定した。

$$R = Al \times k_1 + k_2 \quad (5)$$

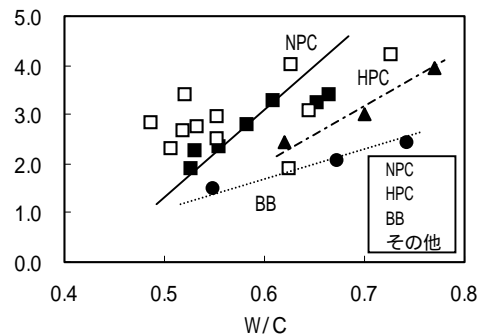


図 - 2 水セメント比と塩素浸透速度係数との関係

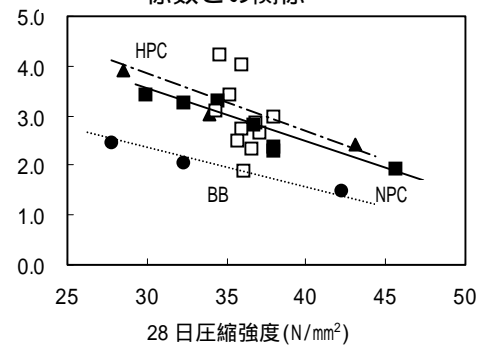


図 - 3 28日強度と塩素浸透速度係数との関係(凡例は図 - 2 参照)

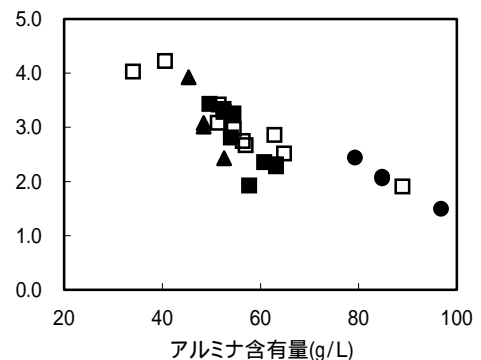


図 - 4 アルミナ含有量と塩素浸透速度係数との関係(凡例は図 - 2 参照)

ただし、 k_1, k_2 は定数である。

一方、塩素がコンクリートの空隙水中を拡散することによってコンクリート内部へと浸透し、コンクリート中の毛細管空隙量 V と拡散係数 D とは比例関係であるとすれば式(6)のようになる。

$$D = V \times k_3 \quad (6)$$

ただし、 k_3 は定数である。

また、毛細管空隙量はコンクリート圧縮強度と高い相関があり、この関係は高炉スラグおよび石灰石微粉末を混合したセメントでも保持され¹³⁾、この関係は指数関数で表すことができる

(図 - 5)。従って、毛細管空隙量 V とコンクリート強度 との関係は次式(7)で表すことができると考えられる。

$$V = k_4 \cdot \exp(k_5 \times \quad) \quad (7)$$

ただし、 k_4, k_5 は定数である。

式(3)~(7)を整理すると、塩素浸透速度係数はアルミナによる固定化およびコンクリート強度をパラメータとした次式(8)で示した関数に変形できる。

$$= k_7 \times \sqrt{\frac{\exp(k_8 \cdot \quad)}{(Al + k_9)}} \quad (8)$$

ただし、 k_7, k_8, k_9 は定数である。

式(8)に実験で得られた $x/\sqrt{\text{cycle}}$ の直線の傾き、コンクリート 28 日強度 およびアルミナ含有量 Al を代入し、最小二乗法で定数 k_7, k_8, k_9 を求め、実験値と回帰平面を図 - 6 に示した。相関係数は $R^2=0.997$ と高い値が得られ、実験値を回帰平面付近に表すことができた。すなわち、アルミナによる塩素の固定とコンクリート強度から求まる空隙量を考慮することにより、鉱物組成やプレーンが異なるセメントで、かつ配合の異なるコンクリートにおいても、塩素の浸透を表現できると考えられる。

本研究では、乾湿繰り返し条件下での塩素の浸透を拡散現象として、多くの仮定条件下で Fick の法則を基本に塩素の固定およびコンクリート強度をパラメータとして考慮し整理したものである。乾湿繰り返しによる塩素の浸透では、拡散に従わない水分の移動に伴う移流現象を含んでおり、また式(1)の C/C_0 は配合によって必ずしも一定とはならない可能性がある。そして、アルミナによる塩素の固定に関して、固定化反応率によっては式(2)で示した $x/2\sqrt{Dt}$ は原点を通らない直線となることが指摘されており¹⁴⁾、また、本研究では固定化率 R がアルミナ含有量に対して単純に線形であるとしているが、セメント水和物への塩素の疑似吸着は高炉スラグの混合やポゾラン反応の進行によって変化し¹⁴⁾、

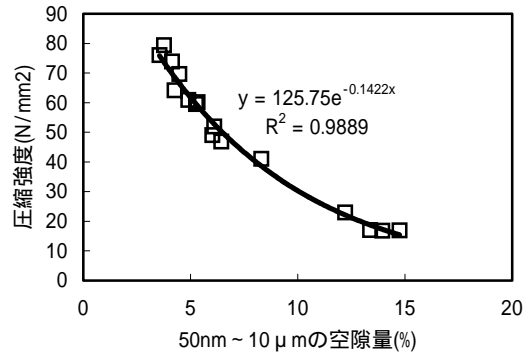


図 - 5 28 日圧縮強度と空隙量との関係

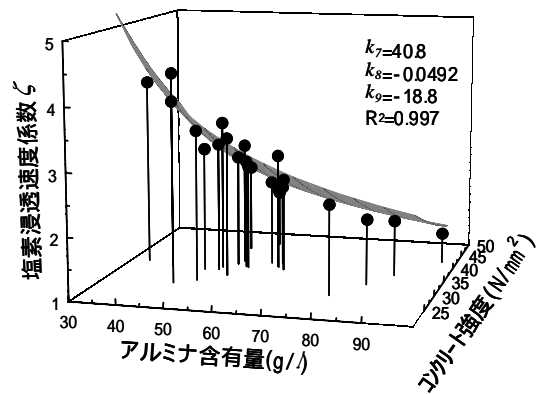


図 - 6 アルミナ含有量およびコンクリート強度と塩素浸透速度係数との関係

水和度や W/C によっては固定化量が低下する場合もある¹⁾ことが指摘されている。本研究での塩素浸透試験では、試験期間中にも水和度が変化すると思われる、さらにパラメータとしたコンクリート強度は 28 日水中養生のものであり、塩素浸透試験の供試体の状態を直接表しているとは言えない。

従って、本研究は今後さらなる検討を必要とするが、従来、セメント種類ごとに W/C との関係として表現され隠れた形でアルミナ量と空隙量を取り入れ整理されていた塩素のコンクリートへの浸透は、アルミナ含有量とコンクリート強度から求まる空隙量とをパラメータとすることで、塩素浸透の原理に一步踏み込んだ形でよりの確に表現できるようになると考えられ、より精度の高い塩素の浸透が予測可能となることが期待できる。

4. 結論

日欧の市販セメントを含め鉱物組成およびブレンの異なる 17 種類のセメントを用い、汎用的な強度レベルと考えられる 23 種類の配合のコンクリートによる、乾湿繰返し条件下での塩素浸透について検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) 塩素浸透深さは、国内市販セメントではコンクリート強度が高いほど小さい傾向にあり、また、石灰石微粉末や高炉スラグを含むセメントでは小さい。
- (2) 塩素浸透深さは、セメントが同じであれば水セメント比と、アルミナ含有量が同じであればコンクリート強度と相関が認められた。
- (3) 塩素のアルミナへの固定およびコンクリート強度によって定まる毛細管空隙量を考慮した式を用いることによって、実験で用いたすべてのコンクリート配合での試験結果から求めた塩素の浸透をよく表現でき、従来 W/C によって整理されていた塩素の浸透量予測の精度を向上させることができると考えられる。

謝辞：コンクリート試験は香春太平洋セメント(株)コンクリート試験所にて行われました。城国省二氏、鳥居南康一氏ら関係者の方々に深く感謝の意を表します。

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集, Vol. 22, No. 1, pp.133-144, 2000.6
- 2) 丸屋 剛, Tangtermsirikul, S., 松岡康訓: コンクリート中の塩化物イオンの移動に関する解析的研究土木学会論文集, No. 442/V-16, pp. 81-90, 1992.2
- 3) 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
- 4) 土木学会コンクリート委員会: 平成 11 年版コンクリート標準示方書[施工編], 土木学会 コンクリートライブラリー 99, pp. 21-30, 2001.1
- 5) 後藤孝治, 羽原俊祐: セメント規格の国際化, セメント・コンクリート, No. 63, pp. 1-8, 1999.9
- 6) 山田一夫: 石灰石フィラーセメント: 欧州規格までの軌跡, コンクリート工学, Vol. 38, No. 11, pp. 66-69, 2000.11
- 7) 城国省二, 沢木大介, 山田一夫: 21 世紀に求められるセメント像 欧州汎用セメントの解析をとおして, 太平洋セメント研究報告, No. 140, pp. 4-24, 2001.6
- 8) (財)高速道路技術センター: 平成 4 年度~平成 6 年度共同研究「高性能コンクリートの研究」, pp. 8, 1995.3
- 9) 後藤誠史, 常谷正己, 柳田洋明, 近藤連一: セメント硬化体中の塩化物イオンの拡散 窯業協会誌, Vol.87, No.3, pp.126-133, 1979.3
- 10) Torii, K. and Kawamura, M.: Pore Structure and Chloride Ion Permeability of Mortars Containing Silica Fume, Cement and Concrete Composites, Vol. 16, pp. 279-286, 1994
- 11) Crank, J.: The Mathematics of Diffusion 2nd Edition, Oxford University Press, 1975
- 12) 佐伯竜彦, 二木 央: 不飽和モルタル中の塩化物イオンの移動, コンクリート工学年次論文集, Vol.18, No. 1, pp. 963-968, 1996.6
- 13) 小津 博, 山田一夫, 矢野真弓, 市川牧彦: ISO 規格対応型混合セメントにおける混合紛体の影響, セメント技術大会講演要旨集, No. 55, pp. 40-41, 2001.4
- 14) 丸屋 剛, Tangtermsirikul, S., 松岡康訓: コンクリート表層部における塩化物イオンの移動に関するモデル化, 土木学会論文集, No. 585/V-38, pp. 79-95, 1998.2