

## 論文 混和材を用いたセメント硬化体における塩化物イオン固定性状

佐々木 謙二<sup>\*1</sup>・佐伯 竜彦<sup>\*2</sup>

**要旨**：混和材を用いたセメント硬化体を塩水に浸漬し、配合・材齢が硬化体中における塩化物イオンの平衡関係に及ぼす影響について検討した。また、固定塩化物イオンをフリーデル氏塩の化学結合による固相塩化物イオンと、C-S-Hの物理的吸着による吸着塩化物イオンとに分離し、それぞれの水和生成物の組成及び量と固定塩化物イオン量との関係についても基礎的に検討を加えた。

**キーワード**：固定塩化物イオン，自由塩化物イオン，混和材，水和生成物

## 1. はじめに

コンクリート中に浸透した塩化物イオンは、細孔溶液中に存在する自由塩化物イオンと、水和生成物に固定されている固定塩化物イオンとに分かれて、ある平衡関係のもと存在する。さらに固定塩化物イオンは、フリーデル氏塩などとして水和生成物と化学的に結合している固相塩化物イオンと、C-S-Hなどの水和生成物に物理的に吸着している吸着塩化物イオンとに分けられる<sup>1)</sup>。しかし、硬化体中での塩化物イオンの存在形態の定義の仕方や、実験方法により塩化物イオンの平衡関係の捉え方は異なってくる。

そこで本研究では、外来塩化物イオンを想定し、セメント硬化体を塩水に浸漬する方法により、セメント硬化体中での塩化物イオンの平衡関係について検討した。固定塩化物イオン量は、混和材の種類、置換率により異なることが知られているものの詳細は不明な点も多い。そのため、混和材の種類、置換率、さらには水結合材比、初期養生期間を変えて実験することにより、自由塩化物イオンと固定塩化物イオンとの平衡関係の配合・材齢による相違について検討した。また、固定塩化物イオンを固相塩化物イオンと吸着塩化物イオンとに分離し、固定塩化物イオンに占める固相・吸着塩化物イオンの割合について検討した。さらに、混和材使用によるC-S-H

の組成変化が、吸着塩化物イオン量に与える影響についても基礎的検討を行った。

## 2. 実験

## 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(B)、フライアッシュ(F)の物理的性質及び化学成分を表-1に示す。実験要因及び水準は表-2に示す通りで、水結合材比は、45、55、65%の3種類とし、混和材置換率(質量比)は、高炉スラグ微粉末においては50または70%、フライアッシュにおいては15または30%とした。実験にはペースト及びモルタル供試体を用いた。モルタル供試体に用いた細骨材はISO標準砂で、細骨材容積率は50%とした。

## 2.2 実験方法

自由塩化物イオンと固定塩化物イオンとの平衡関係を求める実験として、石田らの方法<sup>2)</sup>に準拠して実験を行った。具体的には、φ50×100mmのモルタル供試体を打設後1日で脱型し、20℃の水中で材齢28日または91日まで養生した後、φ50×10mmに切断した。供試体への塩化物イオン浸透を促進し、配合間での浸透量が異ならないようにするために、塩水浸漬前に3日間真空デシケータにおいて乾燥させ、塩水により供試

\*1 新潟大学大学院 自然科学研究科環境共生科学専攻 (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)

表-1 結合材の物理的性質及び化学成分

結合材	記号	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	化学成分(%)								
				ig.loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
セメント	OPC	3.17	3090	0.53	20.98	5.28	2.63	64.64	2.11	2.00	0.25	0.55
高炉スラグ微粉末	B1	2.90	4190	0.90	33.19	13.62	0.22	42.24	5.92	2.03	0.23	0.27
	B2	2.89	4200	1.74	32.72	13.40	0.23	42.92	5.39	2.10	0.21	0.39
フライアッシュ	F1	2.20	6738	0.13	55.06	25.38	4.74	8.19	1.60	-	0.81	0.99
	F2	2.14	3535	0.24	53.20	27.80	4.15	5.49	1.50	0.67	1.28	1.25
	F3	2.22	3500	2.55	55.20	23.00	5.23	4.00	1.89	0.52	1.59	1.60
	F4	2.25	3447	5.46	51.30	22.80	9.87	4.25	1.19	0.40	0.45	1.36

表-2 実験要因及び水準

水結合材比		45, 55, 65%
混和材置換率	B	0, 50, 70%
	F	0, 15, 30%
初期養生日数		28, 91 日
浸漬塩水濃度		1.0, 3.5, 10%

体を真空飽和した。その後、14 日間塩水に浸漬させた。塩水の NaCl 濃度は、1.0, 3.5, 10%とした。塩水浸漬終了後、全塩化物イオン量、自由塩化物イオン量、水和生成物量を測定した。

### (1) 塩化物イオンの定量

全塩化物イオン量は、JCI-SC4 に準拠して測定した。自由塩化物イオン量は、細孔溶液の塩化物イオン濃度及び含水率から算出した。細孔溶液の塩化物イオン濃度は高圧抽出した細孔溶液を電位差滴定することにより、含水率は 105°C 炉乾燥前後の重量変化により求めた。固定塩化物イオン量は、全塩化物イオン量から自由塩化物イオン量を差し引くことにより算出した。そのため、固定塩化物イオン量は、フリーデル氏塩として固定されている固相塩化物イオンと C-S-H に吸着されている吸着塩化物イオンとの和になると考えられる。

### (2) 水和生成物の定量

フリーデル氏塩の定量は、粉末 X 線回折(XRD) による内部標準法により行った。内部標準物質としては、酸化亜鉛を用いた。検量線は、純薬

合成したフリーデル氏塩を用いて作成した。

塩水浸漬前の供試体の水和生成物の定量は、モルタルと同一水結合材比のペースト供試体を用いて行った。モルタルとペーストでは水和生成物量が若干異なると考えられるが、実験操作の簡便さ、定量精度を考慮してペースト供試体により定量を行った。水酸化カルシウム(CH)及びモノサルフェート(AFm)生成量は、示差走査熱量計(DSC)により定量した。C-S-H 生成量及び Ca/Si モル比は、鈴木らの方法<sup>3)</sup>を参考に定量した。具体的には、C-S-H 生成量は粉碎試料を重液分離後、サリチル酸メタノール抽出し、重量法により定量した。Ca/Si モル比はサリチル酸メタノール抽出溶液の Ca, Si 量をそれぞれキレート滴定、分光光度計により測定し、計算により求めた。ペーストにより求めた水和生成物量は、後述の固定塩化物イオン量の計算に使用した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 塩化物イオンの平衡関係

図-1 に、自由塩化物イオンと固定塩化物イオンとの平衡関係を示す。両者の平衡関係は、既往の研究<sup>4)</sup>において線形または非線形近似されているが、広範囲の塩化物イオン量に対して成り立つのは非線形の場合である。非線形の場合には、Langmuir 型吸着式や Freundlich 型吸着式で近似されることが多いが、本研究においては以下に示す Langmuir 型吸着式(1)と良く一致し

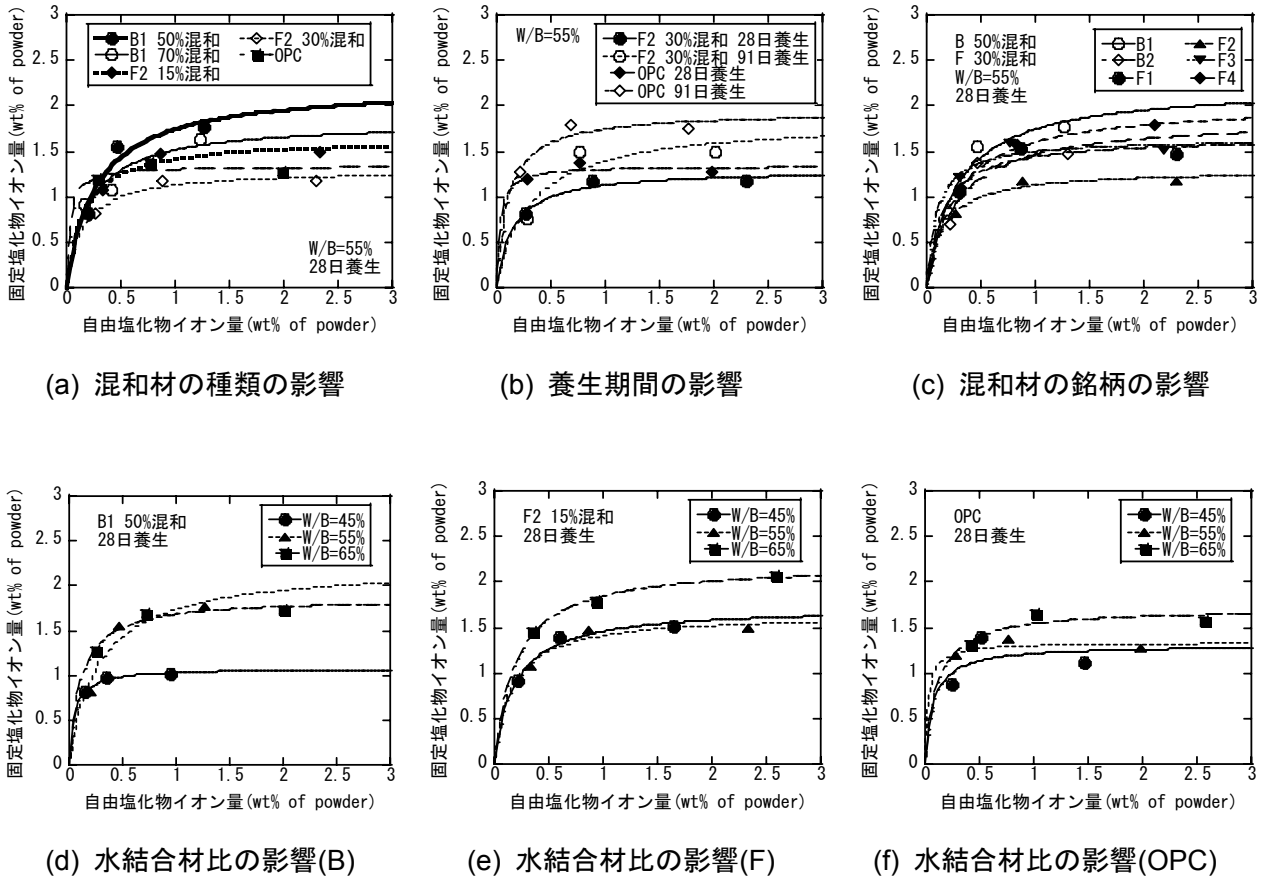


図-1 塩化物イオンの平衡関係に及ぼす各種要因の影響

ため、この式による回帰曲線を図中に示す。

$$\text{Langmuir 型近似式 } C_b = \frac{\alpha C_f}{1 + \beta C_f} \quad (1)$$

ここに、 $C_b$ : 固定塩化物イオン量(wt% of powder)

$C_f$ : 自由塩化物イオン量(wt% of powder)

$\alpha, \beta$ : 定数

図-1 (a)に、塩化物イオンの平衡関係に及ぼす混和材の種類・置換率の影響を示す。混和材の種類・置換率により、塩化物イオン平衡関係は大きく異なる。高炉スラグ微粉末を混和した場合、固定塩化物イオン量は普通セメントの場合に比べて、大きくなる。高炉スラグ微粉末の置換率別で見ると、50%混和したものの方が70%混和したものよりも多くの塩化物イオンを固定している。一方、フライアッシュを混和した場合、固定塩化物イオン量は普通セメント

のみの場合に比べて、同程度もしくは小さくなる。フライアッシュの置換率別で見ると、15%混和したものの方が30%混和したものよりも多くの塩化物イオンを固定している。これらの固定塩化物イオン量の相違は、使用結合材の化学成分の違いに起因した水和生成物の組成及び量の違いに関係していると考えられる。

図-1 (b)に、塩化物イオンの平衡関係に及ぼす初期養生期間の影響を示す。初期養生期間が28日から91日に延びるとともに、固定塩化物イオン量は増加している。これは、水和の進行により塩化物イオンを固定する水和生成物が増加したためと考えられる。

図-1 (c)に、塩化物イオンの平衡関係に及ぼす混和材の銘柄の影響を示す。高炉スラグ微粉末の場合、B1の方がB2よりも固定塩化物イオン量が大きい傾向を示している。本研究に用いた高炉スラグ微粉末の化学成分に大きな差はな

く、鉱物組成でないと評価できないと言える。フライアッシュの場合、化学成分の変動範囲が大きいので、それに伴って固定塩化物イオン量にも大きな差が見られた。

図-1 (d), (e), (f)に、水結合材比による塩化物イオン平衡関係の相違を示す。多少のばらつきはあるものの、水結合材比が大きくなるほど固定塩化物イオン量も大きくなると言える。これは、高水結合材比のものほど結合材当りの水和生成物が多く、それに伴って固定塩化物イオン量も多くなるためと考えられる。

以上のように、自由塩化物イオンと固定塩化物イオンとの平衡関係は、水和生成物の種類と量に大きく依存していると考えられる。

### 3.2 固定塩化物イオンの固相・吸着塩化物イオンへの分離

図-2に、固定塩化物イオンを固相塩化物イオンと吸着塩化物イオンとに分離した結果の一例を示す。固相塩化物イオン量は、フリーデル氏塩中に含まれる塩化物イオン量を計算により求めた。即ち、XRDによりフリーデル氏塩( $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ )を定量し、組成式からフリーデル氏塩 1mol が塩化物イオン 2mol を固定するとして計算した。吸着塩化物イオン量は、固定塩化物イオン量から固相塩化物イオン量を差し引くことにより求めた。図-2中の固相塩化物イオン量の回帰曲線は、固定塩化物イオン量の場合

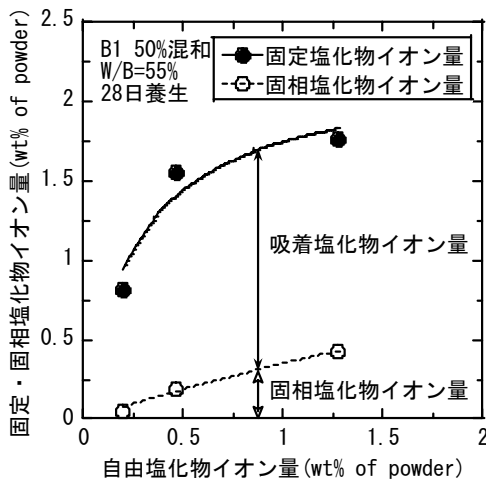


図-2 固定塩化物イオンの分離例

と同様に Langmuir 型吸着式(1)により表した。

図-3に、固定塩化物イオンを分離した結果を配合別に示す。本研究で得られた固相塩化物イオン量は、混和材無混和の場合、従来から示されているセメント重量の0.4%<sup>5)</sup>より若干低い0.3%程度であった。フライアッシュを混和した場合には、セメントのみの場合と同程度もしくは若干大きい固相塩化物イオン量であった。高炉スラグ微粉末を混和した場合には、50%混和で0.4%程度、70%混和で0.2%程度であった。つまり、高炉スラグ微粉末を混和した場合には、表-3に示すように、フリーデル氏塩を生成するモノサルフェート生成量が多いにも関わらず、さほど固相塩化物イオン量は増加しなかった。また、置換率により固相塩化物イオン量が大きく異なる結果となった。以上のことから、高炉スラグ微粉末を混和した場合に、固定塩化物イオン量がセメントのみの場合に比べて大きくな

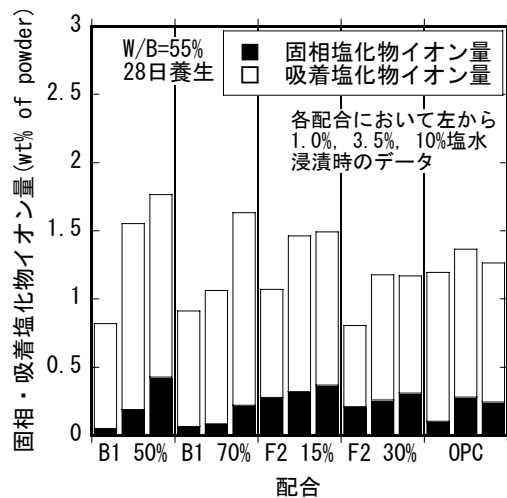


図-3 配合別の固定塩化物イオンの分離

表-3 水和生成物量 (W/B=55%, 28日養生)

	生成量(wt% of paste)		
	CH	Afm	C-S-H
B1 50%	4.1	7.0	54.1
B1 70%	2.5	5.8	50.2
F2 15%	10.6	2.9	52.2
F2 30%	9.2	2.3	39.6
OPC	12.0	2.9	52.7

るのは、吸着塩化物イオン量が増加するためであると考えられる。

図-4に、固定塩化物イオンを固相塩化物イオンと吸着塩化物イオンとに分離した本研究での結果と、平尾らの塩化物イオン固定量予測式(2)<sup>6)</sup>により計算した結果との比較例を示す。式(2)右辺第1項はC-S-Hによる吸着塩化物イオン量で、第2項はフリーデル氏塩による固相塩化物イオン量である。式(2)はC-S-HのCa/Si比を考慮していないため、混和材の使用によるCa/Si比の変化は、ないものと仮定して計算した。

$$y = 0.616 \times \frac{2.65x}{1 + 2.65x} \times \frac{a}{100} \times \frac{35.5}{1000} \times 100 + 0.859 \times x^{0.580} \times \frac{1}{623} \times \frac{b}{100} \times 35.5 \times 100 \quad (2)$$

ここに、y: 固定塩化物イオン量 (wt% of powder)

x: 液相の塩化物イオン濃度 (mol/l)

a: C-S-H含有量 (wt% of powder)

b: AFm含有量 (wt% of powder)

図-5に、固定塩化物イオン量の実験値と計算値との比較結果を示す。本研究の実験値と式(2)による計算値とは、計算値が若干小さいものの比較的良く一致していると言える。計算値が小さい傾向を示しているのは、C-S-HのCa/Si比

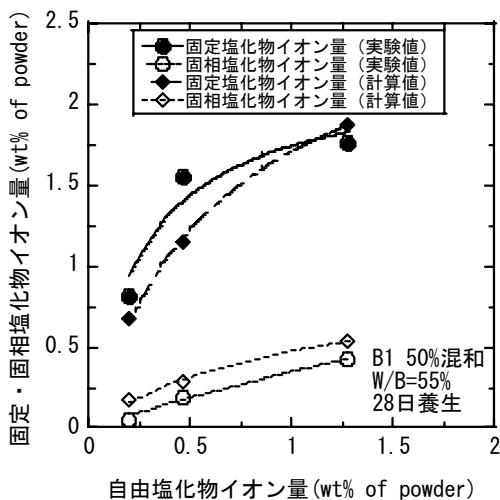


図-4 固定・固相塩化物イオン量の  
実験値と計算値との比較例

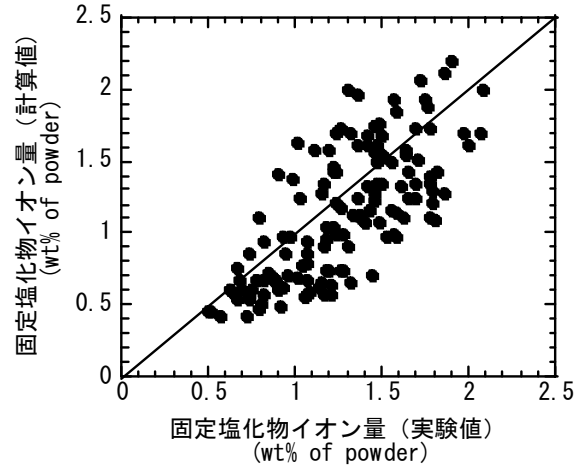


図-5 固定塩化物イオン量の  
実験値と計算値との比較

の変化を考慮していないことや水和生成物の定量精度の問題のためと考えられる。

### 3.3 C-S-HのCa/Si比と吸着塩化物イオン量との 関係

塩化物イオンを吸着するC-S-Hの比表面積が、Ca/Si比により変化することが既往の研究<sup>7)</sup>により明らかにされている。そのため、C-S-Hによる吸着塩化物イオン量は、Ca/Si比の影響を受けると考えられる。

図-6に、各配合、材齢におけるCa/Si比の測定値を示す。図のようにCa/Si比は、混和材の種類・置換率、水和度により変化している。

図-7に、Ca/Si比と単位C-S-H量当りの吸着塩化物イオン量との関係を示す。検討に用いた吸着塩化物イオン量は、自由塩化物イオン量と吸着塩化物イオン量との関係をLangmuir型吸着式(1)により回帰し、自由塩化物イオン量が0.5 (wt% of powder)となる時の値とした。図のように、材齢28日のものについては、Ca/Si比の低下により吸着塩化物イオン量が増加する傾向が認められる。一方、材齢91日のものについては、両者の相関は低かった。このことは、吸着塩化物イオン量は、C-S-Hの比表面積だけでなく、表面電位や細孔溶液のpHとも密接な関わりがあるためと考えられる。このため、C-S-Hの組成と吸着塩化物イオン量との関係の詳細を明らかにするには、pH等の条件が一定のもと

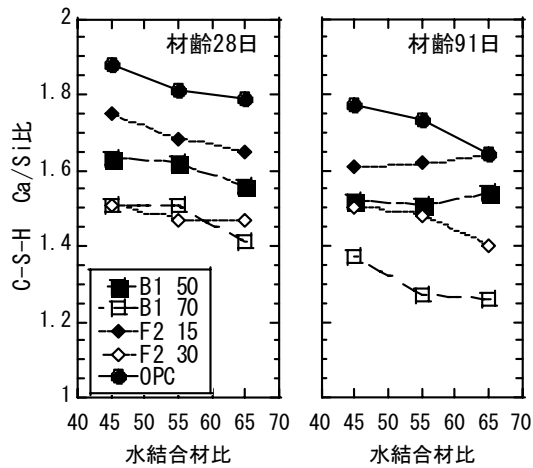


図-6 各配合におけるC-S-HのCa/Si比

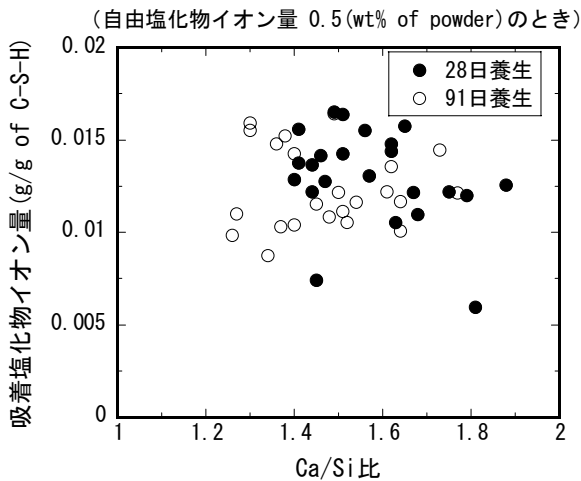


図-7 Ca/Si比と吸着塩化物イオン量との関係

C-S-Hの比表面積が吸着塩化物イオン量に与える影響について検討する必要がある。また、C-S-HのCa/Si比は高水結合材比のものほど低下すると考えられるが、図-6の測定値では逆の傾向を示しているものもあり、Ca/Si比の測定精度にも検討の余地があると考えられる。

#### 4. まとめ

本研究により、以下のことが確認された。

- 1) 混和材の種類・置換率，水結合材比，材齢，混和材の銘柄により，自由塩化物イオンと固定塩化物イオンとの平衡関係は異なる。これは，両者の平衡関係が塩化物イオンを固定する水和生成物，特にモノサルフェート，C-S-Hの生成量と密接な関係があるためと考えら

れる。

- 2) 固定塩化物イオンを固相塩化物イオンと吸着塩化物イオンとに分離した場合，吸着塩化物イオンの占める割合が大きい。これは，C-S-H生成量がモノサルフェート生成量に比べて著しく大きいことによると考えられる。
- 3) C-S-HのCa/Si比の変化が吸着塩化物イオン量に与える影響は，さほど確認されなかった。これは，Ca/Si比の低下による比表面積の増大の影響だけでなく，細孔溶液の組成の変化の影響も含んでいるためと考えられる。

謝辞：本研究は，平成16年度科学研究費補助金（課題番号：16560397）により行ったものであることを付記し，謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) 平尾宙：セメントによる塩化物イオンの固定に関する研究，コンクリート工学，Vol.42，No.11，pp.55-61，2004
- 2) 石田哲也ほか：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集，Vol.26，No.1，pp.849-854，2004
- 3) 鈴木一孝ほか：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
- 4) 日本コンクリート工学協会：コンクリート構造物の長期性能照査支援モデルに関するシンポジウム論文集，2004
- 5) 岸谷孝一ほか：コンクリート構造物の耐久性シリーズ，塩害(I)，技報堂出版，1986
- 6) 平尾宙ほか：セメントによる塩化物イオンの固定化挙動，第58回セメント技術大会講演要旨，pp.118-119，2004
- 7) 中村明則ほか：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