

論文 混和材を混入したモルタルの塩分浸透と中性化の複合劣化に関する検討

川端 雄一郎^{*1}・松下 博通^{*2}・藤田 数正^{*3}・祝井 健志^{*4}

要旨：高炉スラグ微粉末やフライアッシュを混入したモルタルの塩害と中性化の複合劣化に関する基礎的研究として、促進中性化試験と塩水浸漬を交互に繰り返す複合劣化試験を行った。その結果、混和材を混入した場合においては中性化の進行による固定塩化物の解離、細孔容積の増加によって、塩化物イオンの浸透が促進されることが確認された。また、中性化が作用した場合、塩化物イオン濃度の高い領域がモルタル表面ではなくモルタル内部に濃縮されることが明らかとなった。

キーワード：塩分浸透, 中性化, 複合劣化, 高炉スラグ微粉末, フライアッシュ, 細孔構造

1. はじめに

コンクリート構造物の劣化は単独の要因だけではなく、様々な要因が複合的に作用する場合がある。複合劣化現象は単純に個々の劣化を足し合わせるにより評価をすることは難しく、近年では複合劣化に関する議論も盛んに行われている¹⁾。

塩害と中性化は共に外部から劣化要因がコンクリート中に侵入し、コンクリート中の鉄筋を腐食させる劣化現象である。塩害と中性化が複合した場合には、コンクリート中に固定化された塩化物イオンが中性化の進行により解離し、中性化フロントに濃縮されることが明らかとされている²⁾。高炉スラグ微粉末やフライアッシュは塩害対策に有用な混和材である一方、中性化に対する抵抗性が低下することも知られている³⁾。よって、このような複合的な要因が作用する環境下においては複合劣化を考慮した劣化予測を行う必要があるが、塩害と中性化が複合的に作用した場合における性能に関するデータは十分ではなく、不明な点も多い。

そこで本研究は、塩害と中性化の複合劣化に

関する基礎的研究として、高炉スラグ微粉末及びフライアッシュを混入したモルタル供試体に、塩水浸漬と促進中性化を交互に作用させ、中性化の進行、塩化物イオンの浸透状況や固定化性状、細孔構造の変化について検討を行ったものである。

2. 実験概要

2.1 使用材料及び配合

本研究で使用した材料を表-1に示す。セメントには普通ポルトランドセメントを使用した。また、混和材には高炉スラグ微粉末4000及びフライアッシュII種を使用した。

モルタルの配合を表-2に示す。モルタルの水結合材比は55%とした。混和材の置換率は、高炉スラグ微粉末の場合はセメント質量に対して内割で30%及び60%の2種類、フライアッシュの場合は15%、30%の2種類とした。また、それぞれの配合において、細骨材の単位量を一定とした。

2.2 供試体の作製及び養生

供試体は10×10×10cmの立方体状の供試体

*1 九州大学大学院 工学府建設システム工学専攻 (正会員)

*2 九州大学大学院 工学研究院建設デザイン部門 教授 工博 (正会員)

*3 (株) 東京測器研究所 第三製造部 修士(工学) (正会員)

*4 九州大学大学院 工学府建設システム工学専攻 (正会員)

表－1 使用材料

セメント	普通ポルトランドセメント 密度:3.16g/cm ³ , 比表面積:3280cm ² /g
混和材	高炉スラグ微粉末 密度:2.88g/cm ³ , 比表面積:4100cm ² /g フライアッシュⅡ種 密度:2.41g/cm ³ , 比表面積:4100cm ² /g
細骨材	海砂 密度 2.58 g/cm ³ 吸水率1.60%

表－2 モルタルの配合

配合名	W/B	S/B	単位量(kg/m ³)				
			水	セメント	高炉スラグ微粉末	フライアッシュⅡ種	細骨材
N55	55	3.15	263	479	—	—	1509
B30		3.18	261	332	142	—	1509
B60		3.22	258	188	281	—	1509
FA15		3.20	259	400	—	71	1509
FA30		3.26	255	324	—	139	1509

とし、打設後1日で脱型後、材齢28日まで水中養生を行った。その後、材齢35日まで20℃、60%R.H.の恒温恒湿室に静置した。また、その間に打設時側面の2面を除く4面をエポキシ樹脂で被覆した後、試験に供した。

2.3 試験環境

塩害と中性化の複合劣化を模擬するために、塩水浸漬と促進中性化を交互に繰り返した。塩水浸漬は、NaCl濃度3.5%、水温20℃とした。また、促進中性化試験は温度20℃、湿度60%R.H.、二酸化炭素濃度5%とした。塩水浸漬と促進中性化の繰り返し周期は、塩水浸漬7日、促進中性化7日とした。また、比較要因として、塩水浸漬7日、乾燥(温度20℃、湿度60%R.H.)7日を1サイクルとする塩水乾湿繰り返し試験と、水中浸漬(水温20℃)7日、促進中性化7日を1サイクルとする乾湿繰り返し促進中性化試験を行った。なお、それぞれの試験サイクルにおいて、試験環境を変える際には供試体の質量を測定した。

2.4 測定項目及び方法

(1) 塩分浸透深さ

供試体の割裂面に0.1N硝酸銀水溶液を噴霧し、白色部分を測定し、塩分浸透深さとした。

(2) 塩化物イオン濃度

塩分浸透深さを測定した供試体を5mm及び10mmの厚さにカットし、JIS A 1154に準じて電位差滴定法により全塩化物イオン濃度及び、可

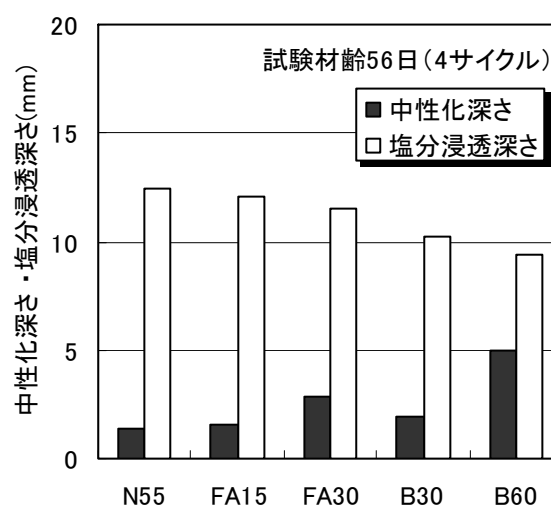
溶性塩化物イオン濃度を測定した。なお、可溶性塩化物イオン濃度の測定に関しては硫化物イオンなどの妨害イオンの影響を考慮して、過酸化水素水(30%)を添加し、5分間煮沸処理を行った後に測定した⁴⁾。

(3) 中性化深さ

供試体の割裂面にフェノールフタレイン1%エタノール溶液を噴霧して未着色の部分を中性化部として中性化深さの測定を行った。

(4) 細孔径分布

水銀圧入式ポロシメータにより細孔径分布を測定した。測定試料は供試体表面から0~5mmより採取した約5mm角のモルタル片を用いた。



図－1 複合劣化試験4サイクルにおける中性化深さ及び塩分浸透深さ

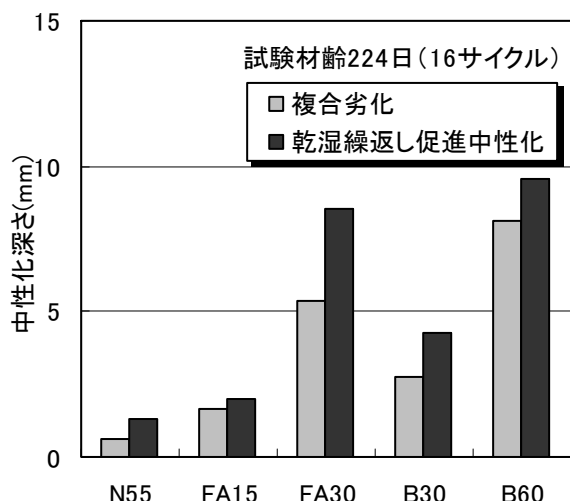


図-2 試験材齢16サイクルにおける中性化深さ

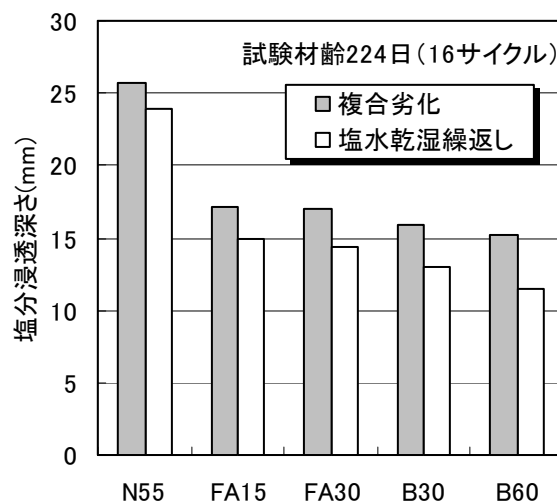


図-3 試験材齢16サイクルにおける塩分浸透深さ

表-3 乾湿繰返しによる質量の減少率

配合	乾湿繰返し促進中性化 (%)	複合劣化 (%)
N55	0.22	0.22
FA15	0.51	0.32
FA30	0.86	0.56
B30	0.52	0.33
B60	1.12	0.91

3. 試験結果及び考察

3.1 中性化深さ及び塩分浸透深さ測定結果

図-1に複合劣化試験4サイクル(56日)における中性化深さ及び塩分浸透深さを示す。まず、中性化深さについて見ると、混和材無混入のN55の中性化深さは他のものと比べて小さく、混和材を混入したものはその置換率が大きいもの程大きい。また、塩分浸透深さについて見ると、混和材を混入したもののほうが、置換率の増加と共に、塩分浸透を抑制している傾向は見られるものの、その差は小さいことが分かる。

次に、図-2に複合劣化試験及び乾湿繰返し促進中性化試験16サイクルにおける中性化深さを示す。N55に関しては、図-1と同様に中性化深さが他のものに比べて小さい。また、N55、FA15に関しては中性化深さが小さく、顕著な差であるとは言い難いが、他のものは複合劣化試験に比べて乾湿繰返し促進中性化試験を行ったものの方が中性化は進行している傾向が確認さ

れ、既往の研究結果と一致する⁵⁾。これは表-3に示すように、複合劣化試験の供試体は、塩水の作用によって供試体表面が乾燥しにくくなったことにより、供試体表面の含水率が高く維持され、炭酸化反応が起こりにくくなったためと考えられる。なお質量の減少率は試験開始前の供試体質量に対する質量%で示している。

また、図-3に複合劣化試験及び塩水乾湿繰返し試験16サイクルにおける塩分浸透深さを示す。塩水乾湿繰返し試験においては、N55と比べて混和材を混入したモルタルの方が、置換率の増加に伴い塩分浸透を抑制している傾向が確認される。しかし一方で、複合劣化試験を行ったものは、混和材の混入により、無混入のものに比べると内部への塩化物イオンの浸透は抑制されているものの、図-1と同様にそれぞれの混和材の置換率の違いが塩分浸透深さに及ぼす影響は小さいことが確認される。N55では、両試験における差異は殆どないのに対し、混和材を混入したものについては両試験の差異が確認され、フライアッシュを混入したものに比べて高炉スラグ微粉末を混入したもののほうがその影響は多少大きいことが確認される。これは、混和材を混入したものは中性化の進行によって、内部への塩化物イオンの浸透が促進されたためであると考えられる。

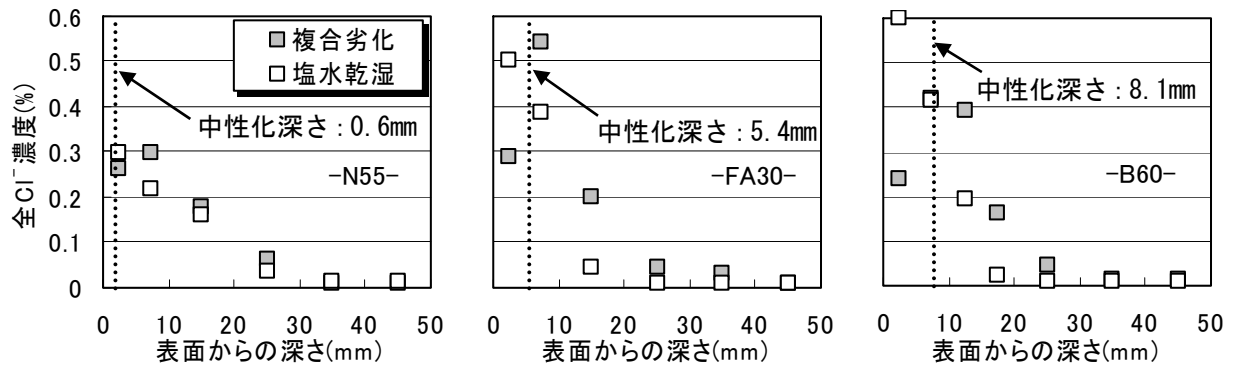


図-4 試験材齢 16 サイクルにおける全塩化物イオン濃度分布

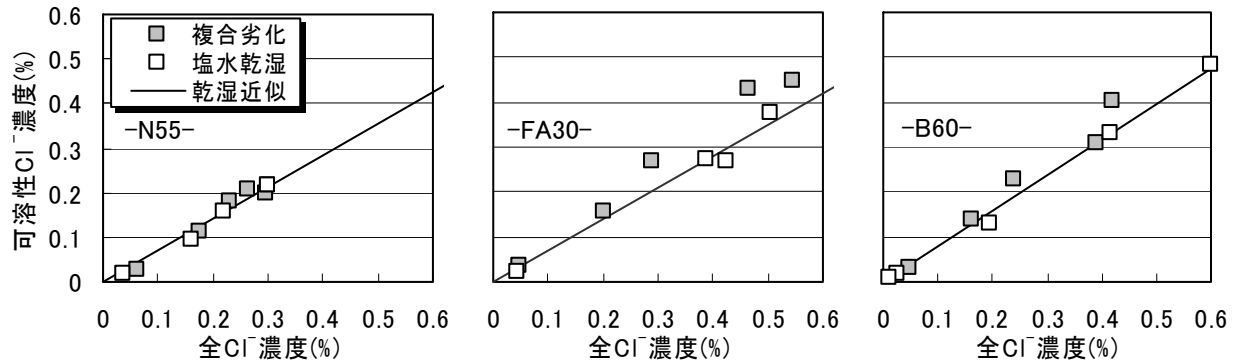


図-5 全塩化物イオン濃度と可溶性塩化物イオン濃度の関係

3.2 全塩化物イオン濃度

塩分浸透深さの測定結果より、中性化の進行が塩分浸透深さに影響を及ぼすことが確認された。図-4に複合劣化試験及び塩水乾湿繰返し試験 16 サイクルにおける全塩化物イオン濃度測定結果を示す。塩化物イオン濃度は N55, FA30 では浸透面から 10mm までは 5mm 刻みで、中性化の進行が比較的大きい傾向がみられた B60 では浸透面から 20mm までを 5mm 刻みで測定し、それ以降は 10mm 刻みで測定した。なお、図中には複合劣化試験における中性化深さも併せて示している。

まず、複合劣化試験において殆ど中性化の進行が見られなかった N55 に関してみると、表面近傍 0~5mm 部分の塩化物イオン濃度よりも 5~10mm の方が大きく、塩化物イオンの濃縮傾向が確認されるが、10~20mm 部分における差異は小さく、浸透状況から見ると中性化の影響は小さいことが分かる。一方、FA30, B60 に関しては内部へ塩分の浸透が促進されている傾向が確認される。また、FA30, B60 では中性化フロントより内部に塩化物イオンが濃縮している傾向

が確認された。なお、FA15, B30 についても程度の違いはあるものの同様の傾向が確認された。

以上より、混和材として高炉スラグ微粉末及びフライアッシュ II 種を混入したモルタルに関しては、中性化の影響によって内部への塩分の浸透が促進されていることが確認された。

3.3 全塩化物イオン濃度と可溶性塩化物イオン濃度の関係

中性化の進行による塩化物イオン浸透の促進は、炭酸化によるセメント硬化体に固定化された塩化物の解離や、細孔構造の変化などに伴うものと考えられる。

そこでまず、塩化物イオンの固定化量に関して検討することとした。セメント硬化体中に含まれる塩化物イオンの分析方法は、JCI 法 (JCI-SC4) や JIS 法 (JIS A 1154) が一般的である。これらの方法で得られる可溶性塩化物イオン濃度は、吸着塩化物イオンの一部が溶け出して可溶性塩化物イオンに含まれるため、厳密には細孔溶液中の塩化物イオン濃度と同一とはならないことが指摘されている⁶⁾。しかし、可溶性塩化物イオン濃度の増減は、間接的に細孔溶液

中の塩化物イオンの増減を表していると考えられるため、本検討では比較的容易に測定可能な可溶性塩化物イオン濃度を細孔溶液中の塩化物イオン濃度の指標として用いることとした。

図-5に試験材齢16サイクルにおける全塩化物イオン濃度と可溶性塩化物イオン濃度の関係を示す。まず、塩水乾湿繰返し試験の結果について見ると、混和材混入の有無に関わらず、両者には良好な直線関係が確認された。なお、図中には塩水乾湿繰返し試験から得られた結果の近似直線を併せて示している。固定塩化物イオン濃度を全塩化物イオン濃度から可溶性塩化物イオン濃度を差し引いたものとする、この近似直線の傾きの小さいもの程、固定化される塩化物イオンの割合が多い、つまり固定化割合が高いと解釈できる。固定化割合は、混和材無混入のものが最も高く、混和材を混入したものはそれよりも多少小さくなる傾向が見られる。

また、複合劣化試験の結果を見ると、N55に関しては塩水乾湿繰返し試験結果の近似直線とほぼ一致した。N55は中性化深さが0.6mmと極めて表面近傍に限られた領域であったため、中性化の進行による可溶性塩化物イオン濃度の増加が殆どみられなかったものと考えられる。一方で、中性化が比較的進行していたFA30、B60においては、プロットが近似直線よりも上方に推移しており、可溶性塩化物イオン濃度の割合が増加している傾向が確認される。なお、近似直線から逸脱したものは、表層から0~10mmの領域、つまり中性化領域付近から採取した試料

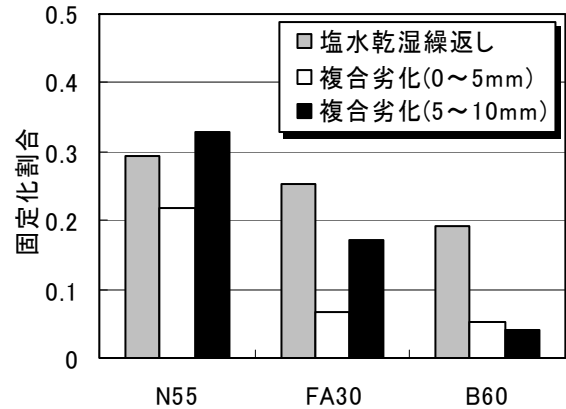


図-6 塩化物イオンの固定化割合

を用いて測定したものであった。また、図-6に塩水乾湿繰返し試験及び複合劣化試験16サイクルにおける塩化物イオンの固定化割合を示す。固定化割合は式(1)により算出した。

$$\alpha_{fixed} = (Cl_{total} - Cl_{sol}) / Cl_{total} \quad (1)$$

ここに、 α_{fixed} : 固定化割合、 Cl_{total} : 全塩化物イオン濃度(%), Cl_{sol} : 可溶性塩化物イオン濃度(%)である。

図より、可溶性塩化物イオン濃度の割合が増加傾向を示したFA30、B60に関しては中性化の影響により固定化割合が低下していることが分かる。また、N55においても浸透面近傍の0~5mmの領域においては固定化割合が低下していることが確認される。これらの結果より、混和材を混入したモルタルの複合劣化による塩分浸透の促進は、固定塩化物の炭酸化による解離が一因であることが確認された。

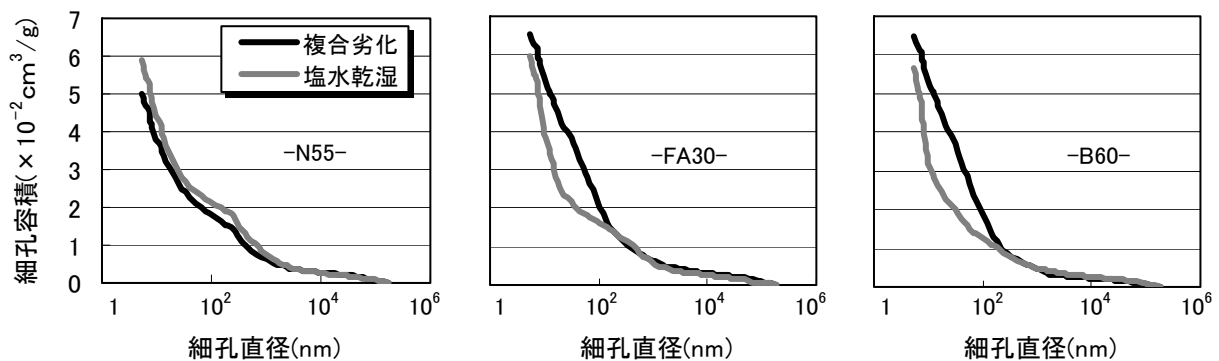


図-7 試験材齢8サイクルにおける細孔径分布測定結果

3.4 細孔径分布測定結果

図-7に試験材齢 8 サイクルにおける供試体表面 0~5mm における細孔径分布測定結果を示す。混和材無混入の N55 は複合劣化試験による中性化の進行はわずかであったが、塩水乾湿繰返しを行ったものと比べて細孔容積が小さい傾向が見られた。N55 は固定化割合の低下が見られた一方で、細孔構造の緻密化が見られたことから、両者の影響が相殺し、塩化物イオンの浸透状況に大きな影響を与えなかったものと考えられる。一方で、混和材を混入したものに関しては、複合劣化を行ったものの方が、細孔容積は大きく、その差は数 100nm 以下の比較的小さな細孔によるものであることが分かる。これは、混和材の混入により生成される C/S 比の低い C-S-H が炭酸化の際に多量の水分を放出するためであると考えられる⁷⁾。また、物質透過性は 50nm~2 μ m の細孔径の影響が大きいことが明らかとされており⁸⁾、本試験で見られた径の細孔の増加が塩化物イオンの浸透に影響を及ぼしていることが示唆される。

以上より、混和材を混入したモルタルの複合劣化による塩化物イオンの浸透促進は、中性化の進行による固定塩化物イオンの解離及び、細孔容積の増加が寄与しているものと考えられる。

4. 結論

本研究の範囲内で得られた知見を以下に示す。

- 1) 中性化の影響がない場合、全塩化物イオン濃度と可溶性塩化物イオン濃度には良好な直線関係が見られた。
- 2) 混和材の混入により、全塩化物イオン濃度に対する可溶性塩化物イオン濃度の割合が増大することが確認された。
- 3) 混和材を混入した場合、中性化の影響により内部への塩化物イオンの濃集が確認された。また、その原因は、固定塩化物の解離、細孔構造の変化によるものと考えられる。
- 4) 混和材無混入の場合、中性化の影響によって塩化物イオンの浸透が促進される傾向は見

られなかったが、これは固定塩化物イオンの解離と細孔構造の緻密化の影響が相殺したことによるものと考えられる。

本研究は、科学研究費補助金基盤研究(B)(研究代表者：九州大学 松下博通 No.14350235)の一環として行ったものである。

参考文献

- 1) 日本コンクリート工学協会：複合劣化コンクリート構造物の評価と維持管理計画研究委員会報告書，2001.5
- 2) 小林一輔，白木亮司，河合研至：炭酸化によって引き起こされるコンクリート中の塩化物，硫黄化合物及びアルカリ化合物の移動と濃縮，コンクリート工学論文集，Vol.1, No.2, pp.69-82, 1990.7
- 3) 土木学会：鉄筋腐食・防食および補修に関する研究の現状と今後の動向(その2)，コンクリート技術シリーズ 40, 2000.5
- 4) 田中秀治，古賀裕久，河野広隆：高炉スラグ微粉末を含むセメント硬化体中の可溶性塩分量の測定に関する検討，土木学会第 59 回年次学術講演会講演概要集第 V 部門，pp.271-272, 2004.9
- 5) 松元淳一，武若耕司，審良善和，山口明伸：高炉スラグ微粉末を用いたモルタル部材の塩害と中性化の複合劣化現象について，土木学会西部支部研究発表会講演概要集，pp.A-450-A-451, 2004.3
- 6) 石田哲也，丸屋剛，宮原茂禎：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, 2004.7
- 7) 金尚奎，鶴見敬章，大門正機：高炉スラグセメント硬化体の炭酸化反応，第 48 回セメント技術大会講演集，pp.632-637, 1994
- 8) 羽原俊祐：硬化コンクリートの組織及び空隙構造と物性の関係に関する研究，慶応大学学位論文，1992