

## 論文 モルタル中の固相塩化物の定量方法に関する検討

宮原茂禎<sup>\*1</sup>・丸屋剛<sup>\*2</sup>・石田哲也<sup>\*3</sup>

**要旨**：セメント硬化体中での塩分の固定化にはフリーデル氏塩が大きく寄与している。本研究では、NaCl 溶液に浸漬したモルタル供試体中のフリーデル氏塩の定量方法について検討を行った。定量は XRD 内部標準法により行い、定量値の妥当性を確認するために DSC 法による定量もあわせて実施し、両者で相関の良い定量値を得ることができた。

**キーワード**：モルタル，塩化物イオン，フリーデル氏塩，XRD 内部標準法，DSC 分析

## 1. はじめに

性能照査型の設計手法が取り入れられ、構造物の要求性能に応じて、幅広い材料・配合の選定が可能となりつつある。それに伴い、材料のもつ様々な特性を定量的に評価する手法の構築、およびデータの蓄積が必要となっている。例えば、鉄筋の腐食に関しては、高炉スラグやフライアッシュを混和材に用いた硬化体では、塩分の侵入に対する抵抗力が高まることが知られており、この現象を定量化し、統一された見解を得ることが技術的な課題である。

ここで、硬化体に侵入した塩分は、細孔溶液中に塩化物イオンとして存在し、濃度勾配により容易に移動する自由塩化物、および通常の濃度勾配では移動しない固定塩化物に大別される。さらに固定塩化物は、主にフリーデル氏塩 ( $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ , 以降 F 塩)としてセメント水和物中に取り込まれる固相塩化物と、細孔壁に電気的に固定されている吸着塩化物の 2 つに分類される。このうち鉄筋腐食に影響するのは主に自由塩化物であり、塩分が侵入しても高い固定化能力を有する材料は自由塩化物量が小さく抑えられ、鉄筋腐食への抵抗性が高まると予想される。このような材料の備えている固定化能力を正確に評価するためには、硬化体中での各塩化物の平衡関係を定量的に把握することが重要である。

既に筆者らは、セメント種類の異なるモルタルについてこの平衡関係を定量化し、混和材に高炉スラグやフライアッシュを用いた場合、普通セメントと比べて固定塩化物量が増加すること、また、固相塩化物量が吸着塩化物量よりも多く、塩分の固定化能力は固相塩化物量に大きく依存することなどを報告している<sup>1)2)</sup>。ここでは、モルタル供試体中の F 塩の定量を XRD 内部標準法で行っているのが特徴である。本稿は塩分の固定化能力の評価上重要となる、F 塩の定量方法の詳細について述べるものである。

## 2. 供試体の作製

## 2.1 モルタルの種類と配合

試験は、F 塩量だけでなく、硬化体中の塩分の平衡関係について細孔構造も含めた総合的な検討を行うことが目的であったことから、ペーストではなく 1:1 モルタルを用いた。使用材料の化学組成を表-1 に、配合およびフレッシュ性状を表-2 に示す。セメントは普通ポルトランドセメントとし、混和材には高炉スラグ、シリカフェーム、フライアッシュを用いた。水粉体比(質量比)はいずれも 50%とし、細骨材は JIS 標準砂を用いた。シリーズ名は普通セメントの系を NC、混和材に高炉スラグ、シリカフェーム、フライアッシュを用いた系をそれぞれ B, S, F シリーズとして、後に続く数字は混和材の添加率とし

\*1 大成建設(株) 土木技術研究所 土木構工法研究室 工修 (正会員)

\*2 大成建設(株) 土木技術研究所 土木構工法研究室 工博 (正会員)

\*3 東京大学 工学系研究科社会基盤学専攻助教授 博士(工学) (正会員)

表-1 使用材料の化学組成

材料	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	化学成分 (質量%)						
			LOI	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>
OPC	3.18	3110	0.49	21.5	5.65	2.93	64.9	1.07	1.75
BFS	2.91	4150	0.01	34.31	14.33	0.25	43.0	5.66	—
FA	2.16	3480	3.20	58.24	25.58	5.02	2.42	1.34	—
SF	2.25	200000	1.13	95.8	0.62	0.68	0.18	0.46	0.10

表-2 配合およびフレッシュ性状

シリーズ名	W/P (%)	S/P (%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )				質量 (kg/m <sup>3</sup> )	空気量 (%)	テーブル フロー(mm)		
			水	セメント	混和材					砂	
NC	50	50	419.0	普通	838.0		838.0	2095	0.0	280	
B20	50	50	416.0	〃	665.7	高炉スラグ	166.4	838.0	2086	0.0	277
B40	50	50	413.1	〃	495.7	高炉スラグ	330.5	838.0	2077	0.4	280
B60	50	50	410.2	〃	328.2	高炉スラグ	492.2	838.0	2069	0.0	268
B80	50	50	407.3	〃	162.9	高炉スラグ	651.8	838.0	2060	0.3	270
S20	50	50	406.1	〃	649.7	シリカフェューム	162.4	838.0	2056	1.1	176
S20	50	50	393.9	〃	472.7	シリカフェューム	315.1	838.0	2020	2.9	155
F20	50	50	404.3	〃	646.8	フライアッシュ	161.7	838.0	2051	0.1	275
F40	50	50	390.5	〃	468.6	フライアッシュ	312.4	838.0	2010	0.8	279

た。表-2 に示す空気量は、配合と実測の単位体積質量から計算により求めたものである。

## 2.2 養生及び塩水浸漬

材料を JIS R 5201 10.4.3 に従い練り混ぜ、φ50×100mm の型枠に整形した。1 日間の封緘養生後に脱型し、水中養生を NC, B シリーズは 28 日間, S 及び F シリーズは 91 日間行った。

水中養生終了後の供試体は材料分離の影響を避けるために上下端 1cm ずつを除去し、残りを 1cm の厚さにスライスした。スライス片は 1,3,10% の NaCl 溶液に 14 日及び 28 日間浸漬して塩分を浸透させた。

## 2.3 試験項目

図-1 に試験の概要を示す。全塩分は JCI 法 (JCI-SC 4) により求めた。自由塩化物量は、細孔溶液中の塩化物イオン濃度と細孔溶液量を乗じることにより求めることができる。塩化物イオン濃度は、抽出装置で<sup>3)</sup>得られた細孔溶液を電位差滴定により測定した。細孔溶液量は水銀圧入法による 3.2nm から 320 μm の空隙量と仮定した。固相塩化物は F 塩のみを対象とし、XRD 内部標準法により求めた。吸着塩化物量は全塩分量から自由塩化物量と固相塩化物量を差し引いたものとして計算により求めた。

全塩分および水銀圧入試験の供試体は測定前処理として D-dry 乾燥を、XRD 内部標準法はア

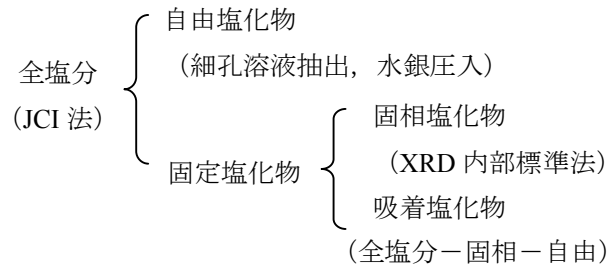


図-1 硬化体中の塩化物の試験方法

スピレータ乾燥をそれぞれ 7 日間行ったのち試験に供した。

## 3. XRD 内部標準法によるフリーデル氏塩の定量方法

### 3.1 定量方法

F 塩の定量は XRD 内部標準法 (以降 XRD 法) により行い、F 塩を純合成し、検量線を作製した上で定量を行った。XRD 法によるカルシウムアルミネート系の水和物の定量は、ペーストや合成したセメント鉱物において報告されている<sup>4),5)</sup>。しかし、モルタル供試体で試みた報告はほとんどみられないため、ここで手順を記述する。

#### (1) F 塩の合成

純物質の F 塩は、試薬の炭酸カルシウムと酸化アルミニウムを用いて C<sub>3</sub>A を焼成し、C<sub>3</sub>A : CaCl<sub>2</sub> = 1 : 1 (モル比) となるように試薬の CaCl<sub>2</sub> を添加して水粉体比 2 で練り混ぜ、7 日間水とさせることにより合成した<sup>6)</sup>。

## (2) 検量線の作成

XRD 法の検量線用の試料は測定する供試体と密度および化学組成が近いことが望ましい<sup>7)</sup>。ここでは塩水浸漬後の供試体とできるだけ近い条件となるように、標準砂を配合通り 50% 添加した。希釈材にはカルシウム分を供給する目的で炭酸カルシウムを用い、これと合成した F 塩を所定量混合した。例えば、検量線の F 塩量 1% は標準砂：炭酸カルシウム：F 塩を質量比で 50：49：1 となるように混合した。内部標準物質には  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を用い、上記の試料に質量比で 10% (内割り) 添加した。

標準砂、希釈材、標準物質 (F 塩)、内部標準物質 ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) は 7 日間のアスピレータ乾燥後それぞれ微粉碎して用いた。

## (3) X 線回折測定条件

定量に使用した回折ピークは、F 塩： $2\theta = 11.3^\circ$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ： $2\theta = 52.5^\circ$  (線源は  $\text{CuK}\alpha = 1.54 \text{ \AA}$ ) である。これらの回折ピークは標準砂のピークと重ならないことを確認して用いた。X 線の測定条件は管電圧 40kV、管電流 250mA、スキャン速度 0.2deg/min、サンプリング間隔 0.02deg とした。回折ピークの面積は、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求め、標準物質との面積比 (標準物質/内部標準物質) から検量線を作成した。図-2 に示すように検量線には明瞭な線形関係が得られている。

## (4) 供試体の測定

浸漬終了後のスライス片はアセトンとともに粉碎して水和を止め、吸引ろ過後にアスピレータ乾燥を 7 日間行った。測定前にさらに微粉碎し、これに内部標準物質 ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) を 10% 内割で添加した。定量に用いた供試体質量は全シリーズで 2.0g に統一した。X 線の測定は(3)と同一の条件で行い、F 塩と内部標準物質の面積比を求め、検量線からモルタル中の F 塩量を求めた。

### 3.2 XRD 法によるフリーデル氏塩の定量結果

図-3、図-4 に定量結果を示す。横軸の 1,3,10% は浸漬した NaCl 溶液の濃度 (質量%) である。図には 28 日浸漬後に抽出した細孔溶液中

の塩化物イオン濃度もあわせて示した。F 塩量は高炉スラグ (B シリーズ) やフライアッシュ (F シリーズ) を 20 または 40% 用いた場合に、NC と比べて増加している。シリカフェームを用いた場合には F 塩はほとんど生成していない。このときの B,F シリーズの塩化物イオン濃度は、NC と比べて同程度かやや小さくなっており、混和材の使用により固相-液相の平衡関係が変化しているといえる。ここで、NaCl 溶液の濃度

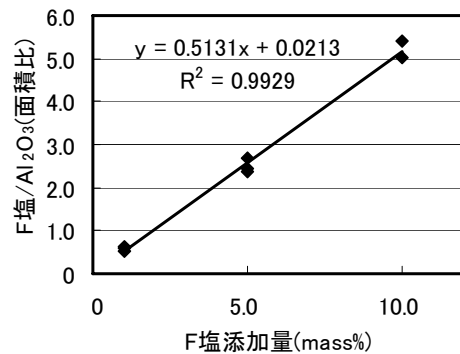


図-2 XRD 法での検量線

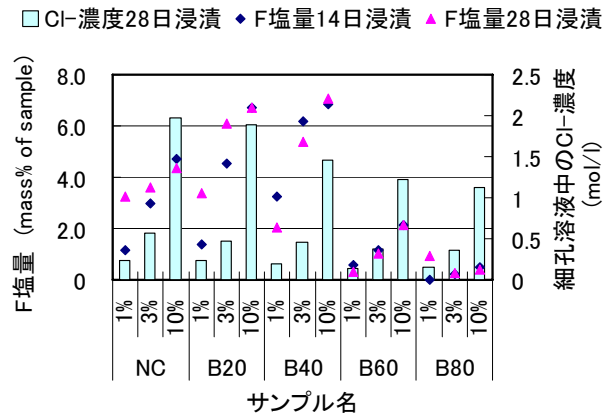


図-3 XRD 法による F 塩量 (NC, B シリーズ)

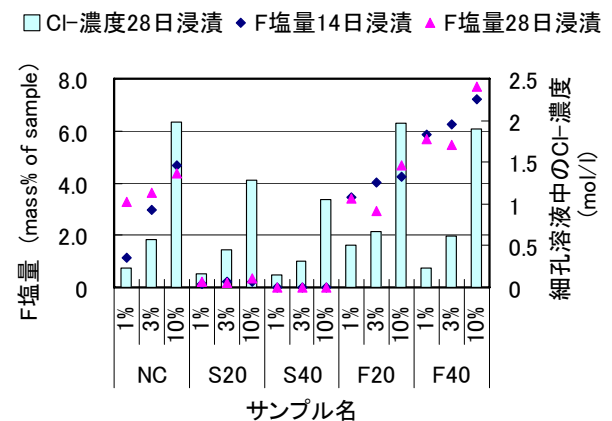


図-4 XRD 法による F 塩量 (NC, S, F シリーズ)

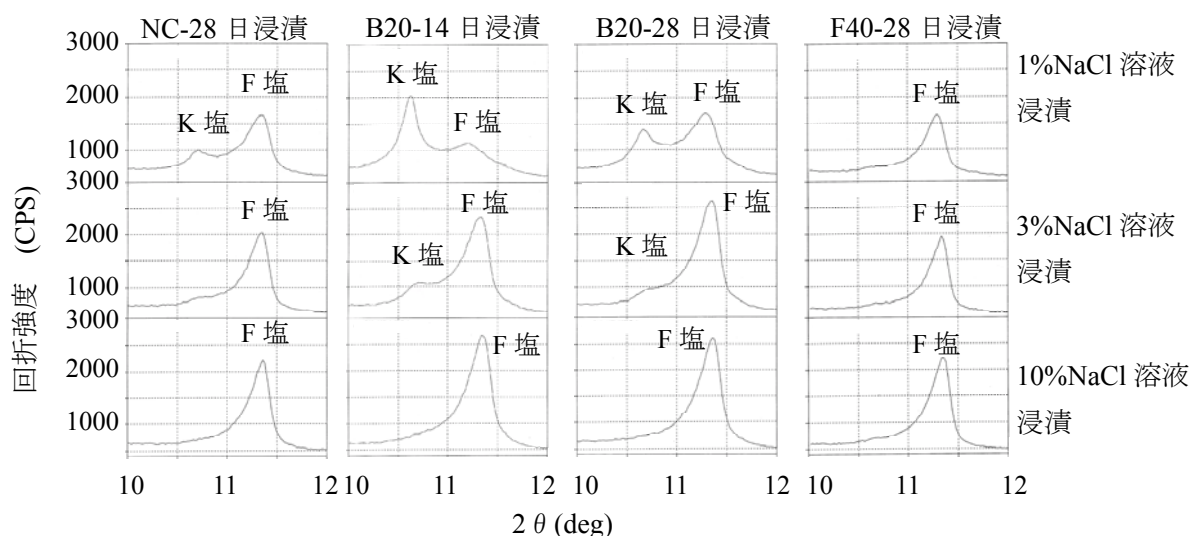


図-5 X線回折図形

1,3,10%は、塩化物イオン濃度でそれぞれおよそ 0.17, 0.51, 1.7 mol/l である。測定された塩化物イオン濃度はそれよりも高くなっている場合があり、塩分の濃縮現象が確認された。

図-5 に NC, B20, F40 の塩水浸漬 28 日間の X 線回折図を示す。B20 については 14 日間浸漬したときの回折図も示した。11.3° に見られる回折ピークが F 塩である。10.6° 付近に観察されているピークは Kuzel 氏塩 ( $C_3A \cdot (0.5CaSO_4 \cdot 0.5CaCl_2) \cdot 10H_2O$ , 以降 K 塩) と考えられる<sup>8),9)</sup>。NaCl 溶液の濃度が 1~3%と低い場合の、浸漬日数 14 日に特に多く生成し、28 日にかけて減少している。XRD 法ではこの 2 つのピークは分離できるため、K 塩は F 塩の定量値に含めていない。化学式に示すとおり、K 塩も塩化物の固定に寄与するが、XRD 法で定量を行うための純物質の合成方法が十分に確立されていないことなどから、現在のところ定量は行っていない。

#### 4. DSC 法によるフリーデル氏塩の定量と XRD 法との比較

##### 4.1 DSC 法によるフリーデル氏塩の定量方法

XRD 法による定量値の妥当性を検証するために、いくつかの供試体について DSC 法による定量を行った。DSC 法も XRD 法と同様に検量線を作製した上で定量した。手順を以下に示す。

##### (1) 検量線の作成

検量線用の試料は XRD 法の場合と同様に標準

砂、炭酸カルシウムおよび純合成した F 塩を所定量秤取り、湿式混合して作製した。

##### (2) DSC 測定条件

測定は室温～450℃まで行い、窒素フロー (100ml/min) 下で 10℃/min の速度で昇温し、F 塩の 330℃付近の脱水に伴う吸熱ピークの面積を測定した。作製した検量線を図-6 に示す。DSC 測定に用いる試料の量は約 30mg 程度と少量であるため、測定値のばらつきが懸念されたが、相関性の高い直線関係を得ることができた。また、試験の再現性も良好であった。

#### 4.2 XRD 法と DSC 法の比較

図-7 に XRD 法と DSC 法により測定した F 塩量を示す。図中の値が大きく異なっている 1 点 (図中丸印) は、B20 で 1%の NaCl 溶液に 14 日間浸漬したものであり、X 線では K 塩が大きく観察された供試体である。今後 K 塩の詳細な分析が必要であるが、DSC 法の場合は F 塩と K 塩の吸熱ピークが重なり、両者を F 塩として定量

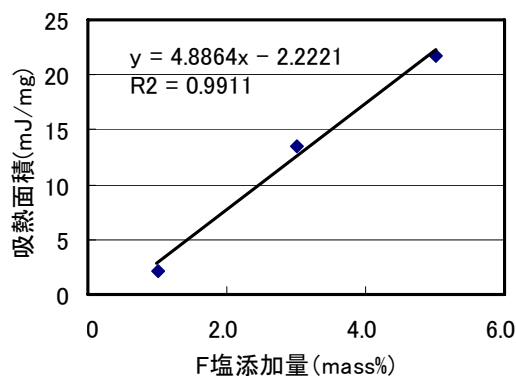


図-6 DSC 法での検量線

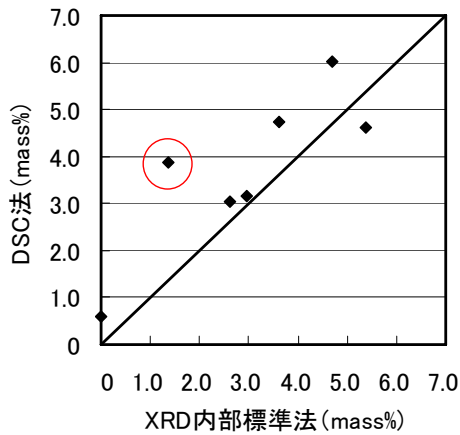


図-7 XRD法とDSC法によるF塩量

している可能性がある。それを除けばXRD法よりもDSC法の方が若干大きめの値を示す傾向はあるが、比較的近い定量値が得られている。

XRD法とDSC法を比較した場合、定量分析の信頼性はDSC法がより高いとされているが、本結果から、XRD法も十分信頼できるデータを得ることができると考えられる。特に今回のように熱分析の際にK塩など他の鉱物の影響を受ける可能性がある場合には、XRD法で回折ピークを分離して定量するほうが信頼できるデータが得られると考える。そのほかの特徴として、XRD法は1回の測定に2.0gの供試体を用いるが、DSC法は30mg程度であり、サンプリングを慎重に行う必要がある。また、測定時間は両者とも同程度だが、DSC法の場合は測定後、装置を室温まで冷却する時間が必要であり、連続で測定できるXRD法の方がサイクルは短くできる。

## 5. 固相塩化物量への換算

ここまではF塩量を検量線から求めたままの値として取り扱った。しかし、定量値から計算により得られる固相塩化物量は、サンプル中の量であり、単位セメント量、骨材量や水比など配合条件や、乾燥条件などが異なる供試体では比較しにくい。そこで、式-1に示すように、供試体の強熱減量と、配合比（結合材：砂=1：1）を用いて、定量値をセメント単位量に対する塩化物量（mass% of cement）に換算した。

$$B_{Cl} = F \times (S+P+I) / P \quad (1)$$

$B_{Cl}$ ：固相塩化物量(mass% of cement),  $F$ ：F塩中に含まれる塩化物イオン量(mass% of sample),  $S$ ：細骨材の割合(ここでは1),  $P$ ：結合材の割合(ここでは1),  $I$ ：強熱減量から求めた水の割合

これと同様の手法で、全塩分量についてもセメント当りの塩化物量に換算した。

自由塩化物量は、水銀圧入による3.2nmから320 $\mu$ mの空隙量を細孔溶液量として、これに細孔溶液の分析により得られた塩化物イオン濃度を乗じることにより求めた。この際も式-2, 式-3に示すように強熱減量値で補正し、セメント当りの自由塩化物量に換算している。

$$F_{Cl} = C \cdot M \cdot U / 100 \quad (2)$$

$$U = (S+P+I) / P \cdot V / (V+1) \quad (3)$$

$F_{Cl}$ ：自由塩化物量,  $C$ ：細孔溶液中の塩化物イオン濃度,  $M$ ：塩素原子量(35.45),  $U$ ：未水率,  $S$ ：細骨材の割合(ここでは1),  $P$ ：結合材の割合(ここでは1),  $I$ ：強熱減量から求めた水の割合,  $V$ ：空隙量(ml/g)

図-8は全塩分、固相および自由塩化物物について、強熱減量補正前後の値を比較したものである。ここで吸着塩化物は、全塩分から固相、自由塩化物量をさし引いて求めた。補正前の値は、材料の配合比を用い、全塩分、固相および自由塩化物量に2.5(式(1), (2)の $(S+P+I)/P$ ; 標準砂1, 結合材1, 水0.5)を乗じてセメント当りの塩分量に換算している。しかし、強熱減量測定による水の割合は0.2前後であり、配合の0.5を用いた場合とは大きく異なる。その結果、強熱減量補正の前後で各塩化物量が約1割減少しており、配合を用いてセメント当りに換算した場合は塩化物量を過大に計算していることになる。

## 6. まとめ

(1) 1:1モルタル供試体中のF塩の定量を行った。この際、標準砂、炭酸カルシウム、標準物質(F塩)および内部標準試料( $\alpha$ - $Al_2O_3$ )を用いて検量線を作製し、供試体の定量値を得た。

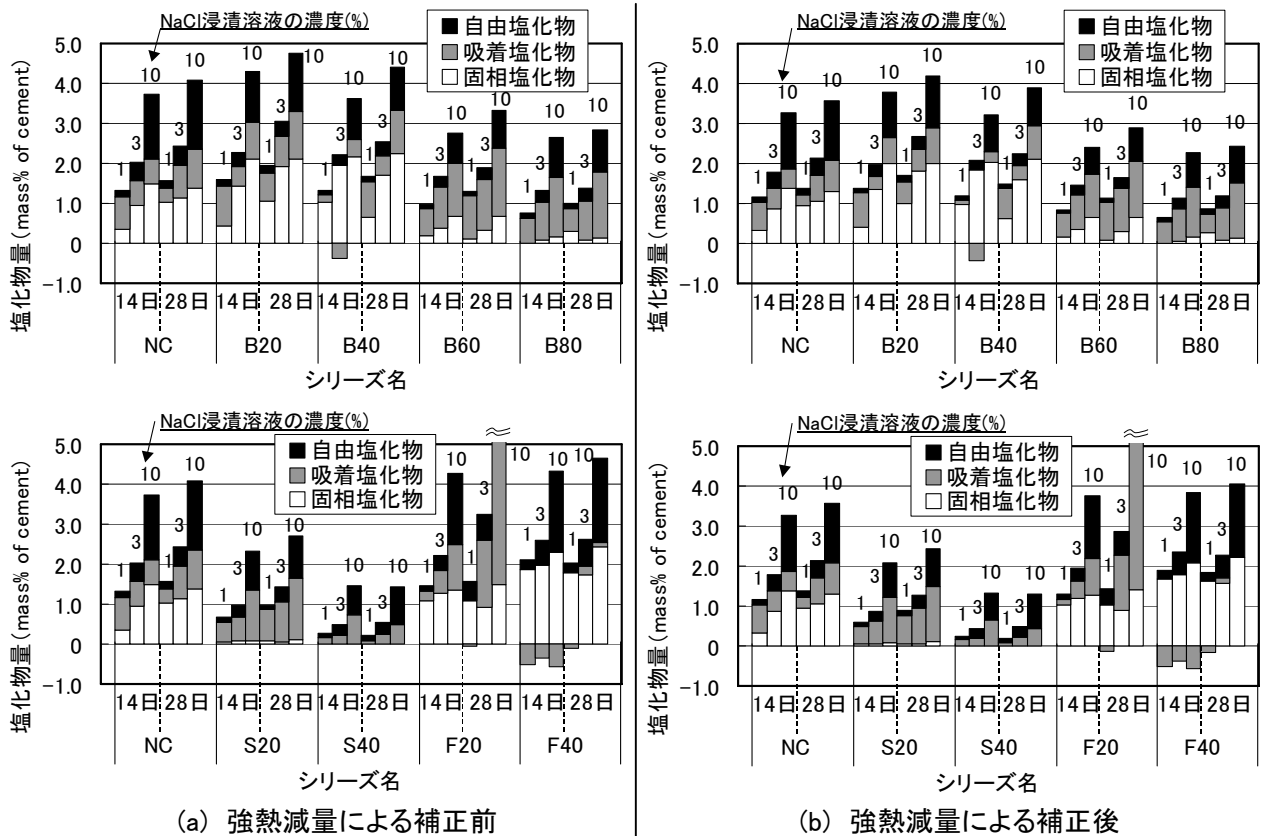


図-8 塩化物の平衡関係と強熱減量による補正

(2) XRD 法と DSC 法で相関の良い F 塩の定量値が得られた。課題は K 塩の取り扱いである。XRD 法では K 塩を除いて定量を行っているが、DSC 法の場合は両者を分離できない可能性があり、固相塩化物量を算出する際の取り扱いが難しい。

(3) 定量された塩化物量をセメント当りに換算する際に、強熱減量によるモルタル中の水分量を考慮した。強熱減量による補正前後で、得られる塩化物量に 1 割近い差が現れた。

#### 参考文献

- 1) 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
- 2) 石田哲也ほか:高炉スラグとポズランを使用した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 27, No.1, pp.673-678, 2005
- 3) Barneyback, R.S., Diamond, S: Expression and

Analysis of Pore Fluids from Hardened Cement Pastes and Mortars, Cement and Concrete Research, Vol.11, pp.279-285, 1981

- 4) 井元晴丈ほか:石灰石フィラーセメントの水和反応解析,セメント・コンクリート論文集, No.56, pp.42-49, 2002
- 5) 坂井悦郎ほか:セメント水和の相組成モデル,コンクリート工学年次論文集, Vol.20, No.1, pp.101-106, 1998
- 6) (社)セメント協会:セメント硬化体研究委員会報告書, pp.292-301, 2001.5
- 7) 日本分析化学会 X 線分析研究懇談会:粉末 X 線解析の実際-リートベルト法入門, pp.54-58, 2005
- 8) Glasser, F.P. et.al.: Stability and solubility relationships in AFm phases Part1 I. Chloride, sulfate and hydroxide, Cement and Concrete Research, Vol.29, pp.861-866, 1999
- 9) 平尾 宙ほか:塩化物イオンの固定に及ぼすセメント組成の影響,コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.855-860, 2004