

論文 セメント系硬化体の塩化物イオン拡散性状に及ぼす炭酸化の影響

佐々木 謙二^{*1}・横澤 良太^{*2}・佐伯 竜彦^{*3}

要旨：高炉スラグ微粉末やフライアッシュのような混和材を用いたセメント系硬化体の塩化物イオン拡散性状に及ぼす炭酸化の影響を空隙構造の観点から実験的に検討を行った。さらに、塩化物イオン拡散係数の濃度依存性に及ぼす炭酸化の影響についても検討を行った。その結果、屈曲度や収斂度のような空隙特性が炭酸化の作用によって、大きく変化することが明らかとなった。さらに、その影響の程度は結合材の種類によって大きく異なることが分かった。また、塩化物イオン拡散係数の濃度依存性に及ぼす炭酸化の影響は大きく、その主因が収斂度であることが明らかとなった。

キーワード：塩化物イオン拡散性状, 混和材, 炭酸化, 空隙構造, 屈曲度, 収斂度

1. はじめに

コンクリート構造物の性能照査型設計・維持管理体系への移行に伴い、劣化予測手法の高精度化が求められている。またコンクリートは、材料・配合の多様性があり、さらには供用期間中様々な劣化外力の影響を受け、硬化体の性質が変化していく特徴を有している。コンクリートへの塩化物イオンの浸透における混和材や炭酸化の影響は、実験的に明らかになっている¹⁾。しかし劣化予測においては、混和材や炭酸化の影響を定量的に反映させる必要がある。

コンクリート中における物質移動性状は、空隙構造に依存する。混和材の使用や炭酸化の影響は、硬化体の相組成の変化をもたらし、空隙構造の変化となって現れる。そのため、空隙構造を介して、硬化体の相組成つまり水和生成物と物質移動性状の関係を定量的に評価することが、劣化予測にとって重要である。それに加えて、イオンの移動性状は、濃度依存性を有している。コンクリート中におけるイオン移動の濃度依存性に関する研究²⁾は、数多く行われているが、濃度依存性に及ぼす炭酸化の影響を検討した例はほとんどない。

そこで本研究では、高炉スラグ微粉末やフライアッシュのような混和材を用いたセメント系硬化体の塩化物イオン拡散性状に及ぼす炭酸化の影響を空隙構造の観点から詳細に検討を行った。さらに、塩化物イオン拡散係数の濃度依存性に及ぼす炭酸化の影響についても検討を行った。

2. 実験概要

2.1 材料および配合

実験に使用した研究用普通ポルトランドセメント(OPC)、高炉スラグ微粉末(Slag)、フライアッシュ(Fly ash A, B)の品質を表-1に示す。実験にはモルタルを用い、各配合の水結合材比は、55%とした。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30または50%とした。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

実験には3cm×4cm×0.5cmの薄板状のモルタル供試体を用い、初期水中養生28日の試料およびその後6週間促進炭酸化を行った試料を用いた。初期水中養生の温度は、普通ポルトランド

*1 新潟大学大学院 自然科学研究科環境共生科学専攻 修士(工学) (正会員)

*2 新潟大学 工学部建設学科

*3 新潟大学 工学部建設学科准教授 博士(工学) (正会員)

表-1 結合材の物理的性質および化学成分

	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	化学成分 (%)								
			ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
OPC	3.17	3090	0.53	20.98	5.28	2.63	64.64	2.11	2.00	0.25	0.55
Slag	2.91	4010	1.70	32.58	12.85	0.25	42.33	5.95	2.08	0.22	0.35
Fly ash A	2.14	3495	1.91	56.65	27.63	4.40	3.58	1.20	—	0.48	0.46
Fly ash B	2.20	6152	0.05	55.05	25.38	4.74	8.19	1.60	—	0.81	0.99

セメントのみの場合および高炉スラグ微粉末混和の場合には 20℃とし、フライアッシュ混和の場合には、フライアッシュのポゾラン反応を十分進行させるため、40℃で行った。促進炭酸化条件は、CO₂濃度 5%、温度 20℃、相対湿度 60% である。供試体が 0.5cm と薄いことや促進炭酸化の条件から、炭酸化を行った供試体は、十分に炭酸化が進行し内部の状態は均一であるとして検討を行った。

(1) 塩化物イオン拡散係数測定

水中養生後および炭酸化後の供試体をイオン交換水で真空飽和处理を行い、その後拡散セルを用いて実験を行った。セル容器内には所定の濃度の NaCl 溶液と NaOH 溶液をそれぞれ 0.5L ずつ満した。NaCl 溶液と NaOH 溶液の濃度の組合せを表-2に示す。経時的に NaOH 側の溶液を採取し、塩化物イオン濃度を測定した。濃度変化量が定常状態になった後、濃度変化勾配より拡散係数を算出した。配合、炭酸化の有無により実験期間は異なったが、溶液の濃度低下は最大でも 10%以下であったため、溶液の交換は行っていない。溶液の濃度低下による影響、溶脱の影響はないものとして検討を行った。

(2) 空隙径分布測定

空隙径分布測定は、水銀圧入式ポロシメータで行った。水中養生後および炭酸化後の供試体をアセトンにより水和停止させた後、真空デシケータにおいて乾燥させた。乾燥試料を 5mm 程度に粗砕し、5g 程度の試料にて空隙径分布の測定を行った。空隙径分布の測定範囲は、直径 0.006μm~200μm とし、この範囲の空隙量を全空

表-2 拡散セル溶液濃度の組合せ

NaCl 濃度(mol/L)	NaOH 濃度(mol/L)
0.2	0.12
	0.3
0.5	0.3
1.0	0.3
	0.6

隙量とした。本来全空隙量には、水銀ポロシメータでは測定できないエントラップドエアやゲル空隙も含めるべきであるが、エントラップドエアの全空隙量に占める割合は少なく、配合間での差が少ないことを確認したこと、物質移動に関与するのは毛細管空隙であることから、水銀ポロシメータ測定範囲内の空隙を全空隙量とした。

(3) 水和生成物量測定

水中養生後および炭酸化後の供試体をアセトンに浸漬し水和を停止させた。真空乾燥後、90μm 以下に粉碎し、水和生成物分析試料とした。水和生成物の定量は、水酸化カルシウムおよびモノサルフェートは、示差走査熱量計により、炭酸カルシウムは熱重量分析により行った。エトリンサイトは、粉末 X 線回折により行った。C-S-H 生成量および Ca/Si モル比は、鈴木らの方法³⁾を参考に定量した。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。炭酸化試料については、さらに塩酸処理、水酸化カリウム溶液処理も行った。Ca/Si 比はサリチル酸メタノール抽出溶液、塩酸処理溶液、水酸化カリウム処理溶液のカル

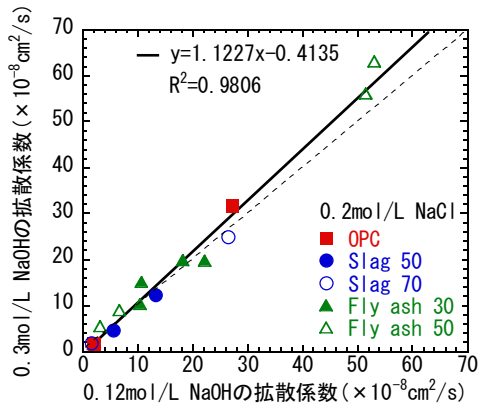


図-1 塩化物イオン拡散係数に及ぼす NaOH 濃度の影響 (NaCl 濃度 0.2mol/L)

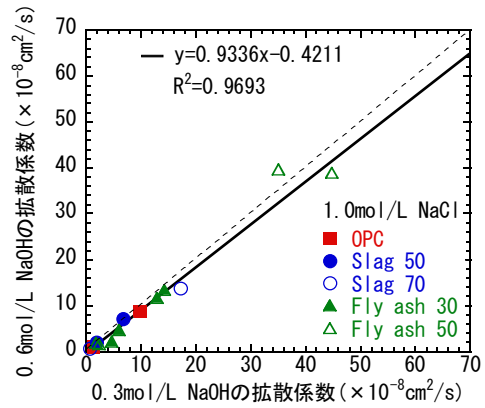


図-2 塩化物イオン拡散係数に及ぼす NaOH 濃度の影響 (NaCl 濃度 1.0mol/L)

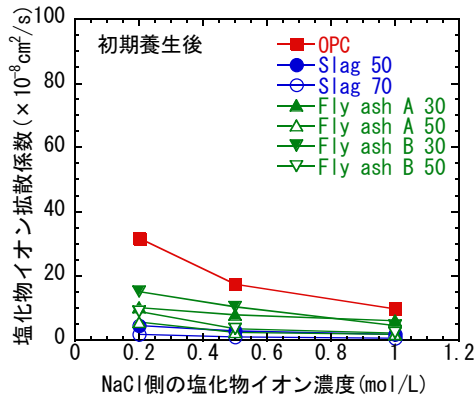


図-3 塩化物イオン拡散係数(初期養生後)

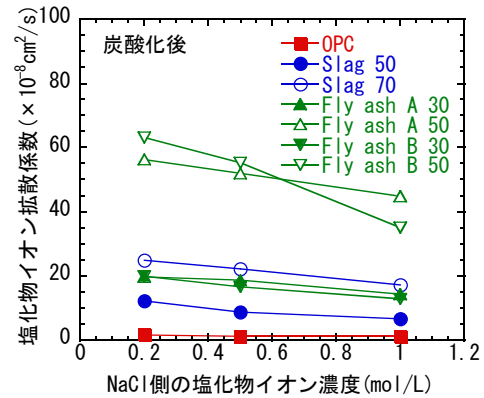


図-4 塩化物イオン拡散係数(炭酸化後)

シウム，シリカ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。

3. 実験結果および考察

3.1 塩化物イオン拡散係数の濃度依存性

図-1 に，NaCl 濃度 0.2mol/L のときの塩化物イオン拡散係数に及ぼす NaOH 濃度の影響を示す。同様に図-2 に，NaCl 濃度 1.0mol/L のときの塩化物イオン拡散係数に及ぼす NaOH 濃度の影響を示す。両図には，初期養生直後，炭酸化後のいずれのデータも含まれている。図より，いずれの場合においても塩化物イオン拡散係数に大きな差異は見られなかった。既往の研究⁴⁾のように，塩化物イオン検出セルの溶液に蒸留水と高アルカリ溶液を用いた場合には，拡散係数に大きな違いが見られるが，本研究で用いた NaOH 溶液の濃度差程度では，拡散係数に及ぼす影響

は少なかったと言える。そこで，以後の検討においては NaOH 濃度 0.3mol/L のときの拡散係数についてのみ示す。

図-3 に，初期養生後の塩化物イオン拡散係数を示す。図より，いずれの結合材においても塩化物イオン拡散係数に濃度依存性があることが分かる。混和材の使用による拡散係数の低下は，どの NaCl 濃度においても同様の傾向であった。

図-4 に，炭酸化後の塩化物イオン拡散係数を示す。図より，炭酸化を受けた硬化体においても塩化物イオン拡散係数に濃度依存性があることが分かる。炭酸化による拡散係数の変化は，どの NaCl 濃度においても同様の傾向であった。

図-5 に，炭酸化の有無による濃度依存性の違いを示す。ここでは，NaCl 濃度 0.2mol/L のときの塩化物イオン拡散係数の NaCl 濃度 1.0mol/L のときの塩化物イオン拡散係数に対する割合で示

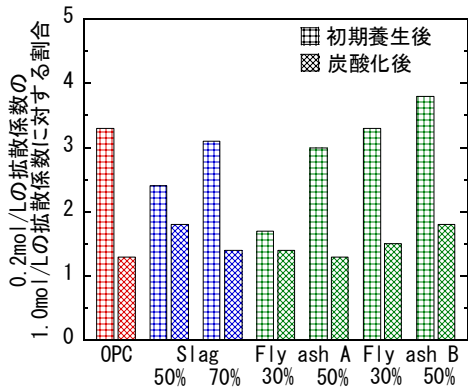


図-5 濃度依存性に及ぼす炭酸化の影響

す。図より、結合材の種類によらず、初期養生直後ではおおよそ 3 程度の値であるが、炭酸化後においてはおおよそ 1.5 程度の値となった。このことより、炭酸化により拡散係数の濃度依存性は、小さくなるのが分かる。次節以降で、濃度依存性の諸要因を空隙構造の特性と関連させながら考察する。

3.2 屈曲度および収斂度に対する炭酸化の影響

空隙構造を表す指標として、空隙量とその連結性、屈曲度、収斂度などが考えられるが、屈曲度、収斂度、連結性を個別に直接定量することは難しい⁵⁾。屈曲度は、空隙の屈曲により実際の移動経路が長くなる影響を表すパラメータである。また収斂度は、空隙表面とイオンとの相互作用の影響を表すパラメータである。実効拡散係数は、自己拡散係数、空隙率、屈曲度、収斂度により、次式(1)のように計算される。

$$D_e = \varepsilon \frac{\delta}{\tau^2} D^* \quad (1)$$

ここで、 D_e : 実効拡散係数(cm^2/s)、 D^* : 自己拡散係数(cm^2/s)、 ε : 空隙率、 τ : 屈曲度 ($\tau \geq 1$)、 δ : 収斂度 ($0 < \delta \leq 1$) である。

そこで本研究では、実効拡散係数と空隙率の測定結果より次式(2)を用いて、空隙形状補正係数 $\tau/\sqrt{\delta}$ を逆算した。

$$\frac{\tau}{\sqrt{\delta}} = \sqrt{\varepsilon \frac{D^*}{D_e}} \quad (2)$$

自己拡散係数は、溶液中におけるイオンの拡散係数であり、濃度により変化するが、本研究

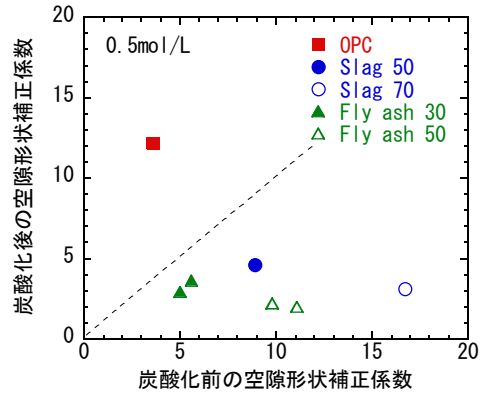


図-6 炭酸化前後の空隙形状補正係数

の濃度範囲では影響が無視しうるものとし、化学便覧⁶⁾より、塩化物イオン濃度によらず、 $D^* = 1.474 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{s})$ とした。空隙率は、水銀ポロシメータで測定した全空隙量より算出した。

図-6に、NaCl濃度 0.5mol/L のときの実効拡散係数より算出した空隙形状補正係数の炭酸化前後の変化を示す。初期養生直後の空隙形状補正係数は、混和材の使用により、OPC に比べ大きくなっている。特に置換率の大きいものほど、空隙形状補正係数は大きな値を示している。炭酸化後における空隙形状補正係数は、炭酸化前と大きく傾向が異なる。OPC の場合には炭酸化により空隙形状補正係数が増加している。一方、混和材を用いた場合には空隙形状補正係数が著しく減少している。以上のように空隙形状補正係数は混和材の使用、炭酸化の影響により大きく異なる。即ち、拡散係数の推定のためには、空隙率では表すことのできない空隙特性を適切に反映させなければならないと言える。

次に、空隙形状補正係数 $\tau/\sqrt{\delta}$ と濃度 C の関係を次式(3)により、回帰した。

$$\frac{\tau}{\sqrt{\delta}} = aC + b \quad (3)$$

ここで、 C : 塩化物イオン濃度(mol/L)、 a 、 b : 実験定数である。

図-7に、初期養生後の空隙形状補正係数の回帰結果を示す。同様に図-8に、炭酸化後の空隙形状補正係数の回帰結果を示す。両図のように、それぞれの場合で、塩化物イオン濃度を変数と

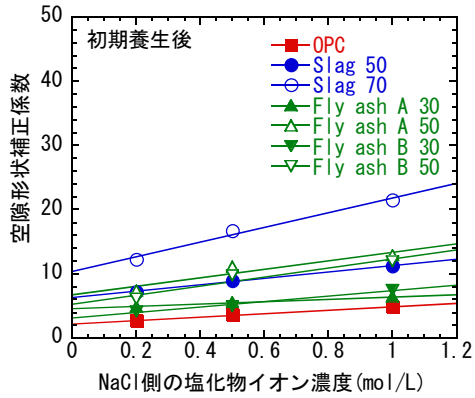


図-7 空隙形状補正係数(初期養生後)

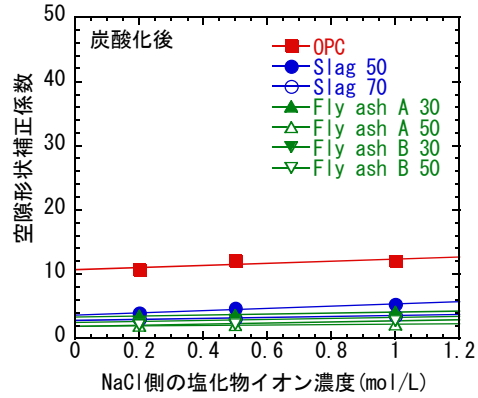


図-8 空隙形状補正係数(炭酸化後)

した直線により、相関の高い回帰が可能である。

収斂度は、空隙表面とイオンとの相互作用が大きくなるほど、即ち塩化物イオン濃度が大きくなるほど0に近い値となり、式(3)において、 $C=0$ のとき、収斂度 $\delta=1$ とすると、屈曲度 τ は、回帰直線の切片 b より求めることができる。さらに、 $\tau=b$ として整理すると、収斂度 δ は、

$$\delta = \left(\frac{b}{aC+b} \right)^2 \quad (4)$$

となる。式(4)より、収斂度は塩化物イオン濃度の関数であり、塩化物イオン拡散係数の濃度依存性を決定しているのは、本研究の定義、濃度範囲においては、収斂度と言える。

図-9に、炭酸化前後の屈曲度の変化を示す。屈曲度は、空隙形状補正係数と同様の傾向を示し、混和材や炭酸化の影響を大きく受けている。そのため、空隙構造の中で屈曲度が拡散係数に支配的な影響を与えていると言える。

図-10に、炭酸化前後の収斂度の変化を示す。図より、屈曲度と比較して、炭酸化前後いずれにおいても収斂度に及ぼす混和材の影響は小さいことが分かる。炭酸化前後の収斂度を比較すると、いずれの結合材においても炭酸化の作用により、収斂度の値が大きくなっている。すなわち、空隙表面とイオンとの相互作用が小さくなっている。この要因について、次節において考察する。

3.3 収斂度と水和生成物との関係

収斂度は、空隙表面とイオンとの相互作用の

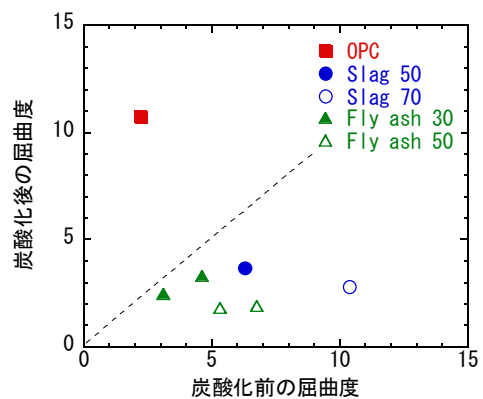


図-9 炭酸化前後の屈曲度

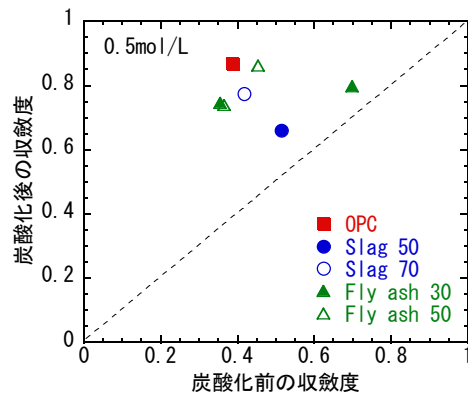


図-10 炭酸化前後の収斂度

影響を表すパラメータである。通常、セメント系硬化体の空隙表面は、正に帯電している。セメント系硬化体中を塩化物イオンが移動する際には、一部が水和生成物の大部分を占めるC-S-Hに吸着されることが明らかとなっている。この吸着塩化物イオン量は、空隙水中の塩化物イオン濃度と平衡関係があり、濃度の増加とともに

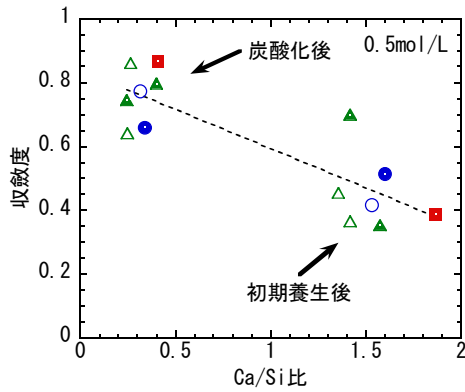


図-11 Ca/Si 比と収斂度の関係

大きくなる。さらに、C-S-H の Ca/Si 比によっても、吸着塩化物イオン量が異なることが明らかとなっている⁷⁾。これは、既往の研究⁸⁾より、表面の荷電性状の指標であるゼータ電位が Ca/Si 比の低下に伴い、正から負の値に変化するためであると推察される。以上のことから、空隙水中の塩化物イオン濃度が大きくなると、空隙表面の塩化物イオン量が増加し、同じ電荷を有する塩化物イオンの拡散が抑制されるものと考えられる。ただし、その拡散の抑制の程度、即ち拡散係数の濃度依存性、収斂度は、Ca/Si 比によって異なるものと考えられる。

図-11 に、Ca/Si 比と収斂度を示す。この Ca/Si 比は、硬化体中 C-S-H の平均 Ca/Si 比であり、必ずしも空隙表面 C-S-H の Ca/Si 比の値とは一致しないが、Ca/Si 比の低下に伴い、収斂度が大きくなっていることが分かる。これは、炭酸化により C-S-H の Ca/Si 比が低下し、それに伴ってゼータ電位も低下し、空隙表面の塩化物イオン量が減少したためであると考えられる。

4. まとめ

本研究により、以下のことが明らかとなった。

- 1) 塩化物イオン拡散係数の濃度依存性が、混和材を用いた硬化体、炭酸化させた硬化体いずれにおいても確認された。ただし、炭酸化を受けた場合の濃度依存性は、炭酸化を受けていない場合に比べて、小さくなる。
- 2) 混和材の使用、炭酸化の作用により、空隙構

造特性が大きく変化する。屈曲度は、混和材の使用、炭酸化の作用双方の影響を大きく受け、収斂度は、炭酸化の影響を大きく受ける。

- 3) 収斂度は、C-S-H の Ca/Si 比と高い相関がある。これは、収斂度を支配しているゼータ電位が、C-S-H の Ca/Si 比の低下に伴って低くなるためと考えられる。

謝辞：本研究は、平成 18 年度科学研究費補助金（課題番号：18560448）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) 品田健太, 佐伯竜彦: 混和材を用いたモルタルの塩化物イオン拡散性状と内部組織, コンクリート工学年次論文集, Vol.27, No.1, pp.697-702, 2005
- 2) 例えば, Tang, L.: Concentration dependence of diffusion and migration of chloride ions Part 1. Theoretical considerations, Cement and Concrete Research, Vol.29, pp1463-1468, 1999
- 3) 鈴木一孝, 西川直宏, 山出善章, 谷口幾哉: 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) 久田真: 通電によるコンクリート中のイオンの移動に関する研究, 東京工業大学学位論文, 1997
- 5) 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
- 6) 日本化学会: 化学便覧基礎編 II, 1994
- 7) Sasaki, K. and Saeki, T.: Chloride Binding Capacity of Calcium Silicate Hydrate, The 6th International Symposium on Cement & Concrete, Vol.1, pp.518-523, 2006
- 8) Fujita, T. et al.: Observation and characterization of colloids derived from leached cement hydrates, Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 61, pp.3-16, 2003