

## 論 文

## [1101] セメント硬化体中における塩素イオンの固定化性状

正会員 ○染谷健司（東京工業大学大学院）

正会員 大即信明（東京工業大学工学部）

Tiong-Huan Wee（東京工業大学大学院）

正会員 長瀬重義（東京工業大学工学部）

1. はじめに

鉄筋コンクリートの塩害が社会問題化している。鉄筋コンクリートの塩害は、塩素イオンの侵入経路によってコンクリート練りませ時に含まれている塩素イオン（内在塩素イオンと称する）によるものと、硬化後に侵入する塩素イオン（外来塩素イオンと称する）によるものの二種類に大別される。一方、コンクリート中の塩素イオンにはその状態として、鉄筋の腐食を起こす可溶性塩素イオンと、鉄筋の腐食には直接関わりのなくなった固定化塩素イオンがある。従来、内在塩素イオンの挙動に関して多くの研究がなされてきたが、固定化に関してはまだ不十分な点がある。一方、外来塩素イオンの挙動に関してこれが海洋・海岸コンクリート構造物の塩害の主因であるにもかかわらず研究が不足しており、特にその固定化量についての検討はほとんど行われていない。

このため、本研究は塩素イオンの挙動について塩素イオンの固定化を中心とした検討を行った。すなわち、①外来塩素イオンの場合と内在塩素イオンの場合とのそれぞれの固定化塩素イオン量の比較、②塩素イオンの固定化量とフリーデル氏塩生成量の関係、およびフリーデル氏塩の安定性についての検討、③セメント硬化体中で見られた塩素イオンの濃縮現象、について検討を行った。なお、実験は骨材の影響を排除するためペースト供試体を使用した。

2. 実験方法

## (1) 使用材料・配合

使用したセメント、高炉スラグ 表1 材料の性質

グリーン粉末、フライアッシュの物理的性質および化学成分を表1に示す。固定化塩素イオン量の検討に用いた配合を表2に示す

	比重	粉末度 (cm <sup>3</sup> /g)	化学成分 (%)					
			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>
セメント	3.17	3380	21.8	5.0	2.9	63.9	1.7	2.3
高炉スラグ微粉末	2.90	3980	33.1	15.0	0.6	41.8	6.8	0.0
フライアッシュ	2.18	2710	51.1	29.3	2.8	9.6	2.1	0.4

塩素イオンとしては、試薬特級のNaClを使用 表2 セメントペーストの配合

した。

## (2) 実験方法

外来塩素イオンの場合、細孔溶液と浸漬溶液との交換が早急に行われるよう、厚さ3mmの板状の供試体を使用し、海水相当の塩素イオン濃度のNaCl水に浸漬した。また内在塩素イオンの場合は、塩素イオンの交換が無いように10×10×4cmのプラスチック箱で密封養生を行った。これらの供試体を用い所定の材令で実験を行った。なお、測定値は供試体1体から得られたものを用いた。

要 因	水 準
水結合材比 (%)	5.0
混和材名	フライアッシュ、高炉スラグ微粉末
置換率 (%)	0, 30, 70
[外来]	
水中前養生(日)	1, 3, 7, 28
浸漬水濃度(Cl ppm)	19380 (海水相当)
[内在]	
混入Cl量	0, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0
(Cl/Binder wt%)	

①全塩素イオン量の測定 外来塩素イオンの場合は、蛍光X線分析の測定値から粉末重量ありの全塩素イオン量(D)を算出し、内在塩素イオンの場合は供試体内外での塩素イオンの交換が無いため、練りませ時の混入塩素イオン量(Cl<sub>o</sub>)を全塩素イオン量とした。

②可溶性塩素イオン量の算出 外来塩素イオン、内在塩素イオンの場合ともに3000~4000 kgf/cm<sup>2</sup>の高圧で硬化体中の細孔溶液を抽出する細孔溶液抽出法を用い、これにより採取した細孔溶液を用いた。外来塩素イオンは供試体表面をエタノールにて洗浄後行った。セメント単体、フライアッシュ混和での配合では塩素イオン選択性電極を使用して測定し、高炉スラグ微粉末を混和した配合では妨害イオンの影響があるため、イオンクロマトグラフィーを使用して可溶性塩素イオン濃度(P ppm)を求めた。これら抽出溶液の可溶性塩素イオン濃度とペースト試料中の水分量とからセメント重量あたりの可溶性塩素イオン量を算出した。

③水分量の算出 試料を乾燥炉(105°C)にて48時間乾燥させ、乾燥前重量(W<sub>w</sub>)と乾燥後重量(W<sub>d</sub>)との差を水分量とした。

④固定化塩素イオン量の算出 固定化塩素イオン量を直接測定することはできないため、全塩素イオン量と可溶性塩素イオン量との差を固定化塩素イオン量とした。以下に算出式を示す。

\*外来塩素イオン：セメント重量あたりの外来塩素イオン固定化量(wt %)

$$= \frac{C+W}{C} \times \left\{ W_d \times D - P \left( W_w - W_d \right) \frac{100}{10^6} \right\}$$

\*内在塩素イオン：セメント重量あたりの内在塩素イオン固定化量(wt %)

$$= \frac{1}{C} \left\{ C_{lo} - \frac{P}{10^6 - P} \frac{(W_d - W_w) B_o + N_a o}{W_d} \times 100 \right\}$$

但し、C：単位セメント量 W：単位水量 B<sub>o</sub>：練りませ時の重量(W+C+NaCl)

Q：測定試料中のペースト重量(セメント+水) N<sub>a</sub>o：混入Na量

⑤粉末X線回折 採取した試料をアセトンに漬け水和を停止させたのち、常温で乾燥させたものを試料として用いた。試料をメノウ乳鉢にて150 μm程度に粉碎し、内部標準法による半定量分析を行うため酸化亜鉛を試料重量の1/20混和させ、再びメノウ乳鉢で粉碎混合し粉末X線回折用の試料とした。

⑥フリーデル氏塩の安定性 フリーデル氏塩の安定性についての検討は、細孔溶液の塩素イオン濃度の低下(蒸留水、20°C)、細孔溶液の温度上昇(蒸留水、40°C)、二酸化炭素に対して行った。なお二酸化炭素に対する安定性としては中性化促進装置(CO<sub>2</sub>濃度7%、40°C、R.H.=50%)を使用した。いずれの場合も、粉末X線回折によるフリーデル氏塩のピーク比の経時変化から検討を行った。

### 3. 塩素イオンの固定化

#### 3. 1 塩素イオンの固定化量

ペースト中の塩素イオンは、可溶性のもの、固定化されたもの、それらの含みである全塩素とに分けて考えることとした。その概念図を図1に示す。

##### (1) 外来塩素イオンの固定化量

固定化塩素イオン量を直接測定することは困難であるため、間接的に測定することとした。すなわち(2) (4)で示したように、全塩素イオン量と可溶性塩素イオン量の差として求めた。

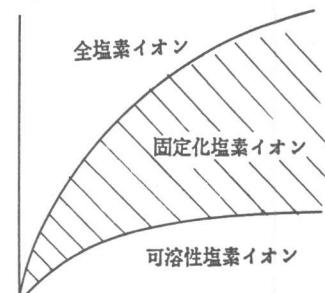


図1 外来塩素イオン固定化量の考え方

W/C=50% のセメント

ト単体の配合で、各水中前養生日数における外来塩素イオンの固定化量の経時変化を図2に示す。浸漬4週までは浸漬日数に伴って固定化塩素イオン量が増加するが、浸漬4週以降はほぼ固定化塩素イオン量が一定となり、その値はセメント重量あたり約2.2%である。また外来塩素イオン固定化量は、前養生日数とはあまり関係がないといえる。

図3に固定化塩素イオン量のセメント単体のみの場合(C)と、混和材の使用による場合の相違を示す。固定化塩素イオン量は、混和材の使用により大きく異なる。高炉スラグ微粉末を70%混和した場合(B70)の固定化塩素イオン量はセメント単体とほぼ同程度であるが、30%の混和(B30)では固定化塩素イオン量は増加する。一方、フライアッシュを30%混和した場合(F30)は、セメント単体に比べ固定化塩素イオン量は減少する。この結果は、他の水中前養生の場合でもほぼ同様の傾向を示した。

## (2) 内在塩素イオンの固定化量

内在塩素イオンの実験では既往の研究<sup>1)</sup>と比較するため密封養生を行った。

塩素イオン固定化率(全塩素イオン量に対する固定化塩素イオン量の比)と塩素イオン混入量との関係を各材令で図4に示す。塩素イオン混入量が多いほど塩素イオン固定化率は低くなるが、ほぼ直線的な関係であることがわかる。

内在塩素イオンの場合、細孔溶液の塩素イオン濃度は材令2週以降でほとんど変化が見られず、全塩素イオン量は一定であるのでそれらの差である固定化塩素イオン量も材令2週以降はほぼ一定であった。一定となったことが明らかな材令4週における塩素イオン混入量と固定化塩素イオン量との関係を図5に示す。内在塩素イオンの固定化量は、塩素イオン混入量がセメント重量あたり2%まではほぼ混入塩素イオン量に比例的に増加するが、2%を越えるとほぼ一定値(4%以上では多少減少する傾向が認められたが)となり、W/C=50%ではセメント重量あたりの固定化塩素

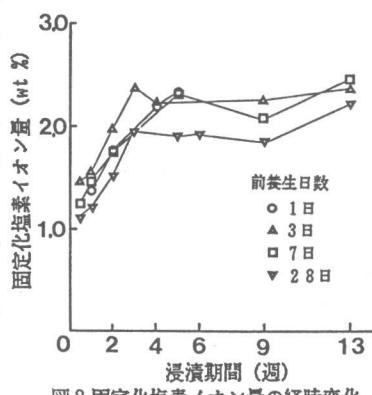


図2 固定化塩素イオン量の経時変化

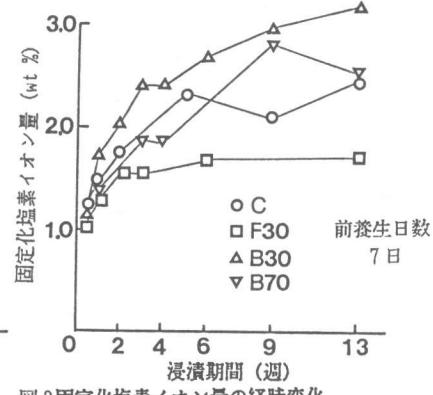
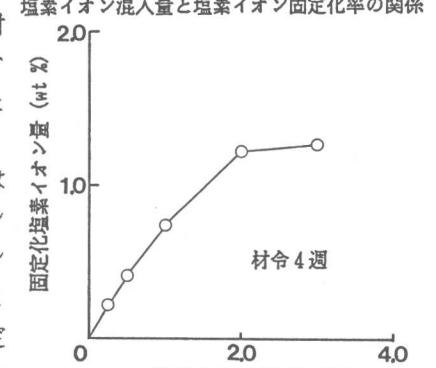
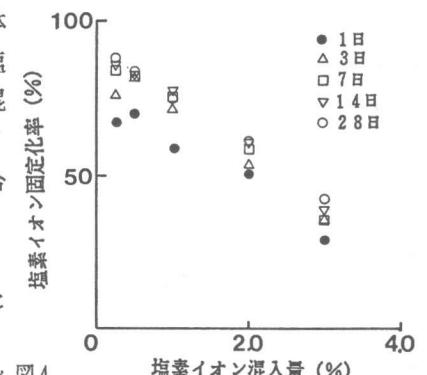


図3 固定化塩素イオン量の経時変化  
(混和材の比較)



イオン量は1.2%であることがわかった。

外来塩素イオンの固定化塩素イオン量は内在塩素イオンの場合より大きくなつた。その原因として、外来塩素イオンでは常に水の供給があるのに対し、内在塩素イオンでは密封養生をしているため水の供給が限られており、後述のようにフリーデル氏塩の生成が少ないためと考えられる。

混和材を使用した場合も材令2週以降の固定化塩素イオン量に変動はほとんど無い。この場合も固定化塩素イオン量の安定している材令4週での値を図6に示す。この図は結合材重量あたりの混入塩素イオン量が1%の時（この時練りまぜ水の塩素イオン濃度が海水相当）におけるものである。高炉スラグ微粉末・フライアッシュを混和することにより、内在塩素イオンの固定化塩素イオン量は増加することが認められた。

### 3.2 塩素イオンの固定化機構および安定性

#### (1) 塩素イオンの固定化機構

固定化機構の解明にあたっては粉末X線回折を用いて半定量分析を行つた。ここではセメント中のC<sub>3</sub>Aからの水和物である、エトリンガイド、モノサルフェート、フリーデル氏塩に着目して検討を行つた。塩素イオンの存在する環境下と塩素イオンの存在しない環境下でのそれぞれのX線回折图形を図7に示す。塩素イオンが存在しない場合、モノサルフェートに対応する2θ=9.8°にピークが見られる。一方、塩素イオンの存在しない環境下では上記のピークが消失し、新たにフリーデル氏塩に対応する2θ=11.2°にピークが出現していることがわかる。

エトリンガイド、モノサルフェート、フリーデル氏塩それぞれの粉末X線回折による酸化亜鉛とのピーク比について、図8に内在塩素イオン混入量との関係を、図9に外来塩素イオンでの浸漬日数と

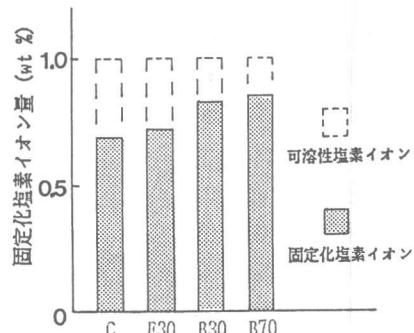


図6 内在塩素イオン固定化量（混和材の比較）

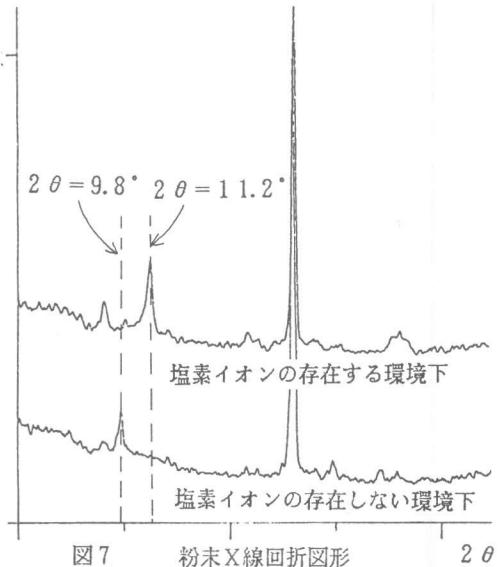


図7 粉末X線回折図形

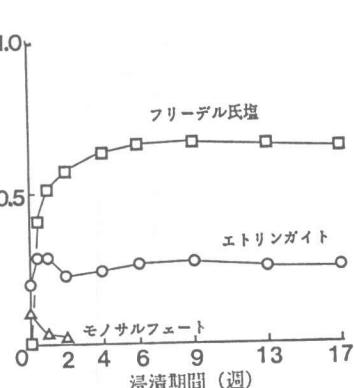


図9 ピーク比の経時変化

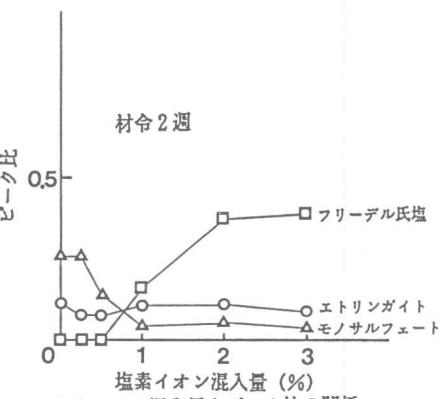
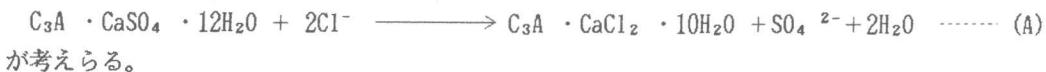


図8 塩素イオン混入量とピーク比の関係

の関係を示す。どちらの図でもエトリンガイドは安定して生成しており、塩素イオンの存在によ

りモノサルフェートが消失し、フリーデル氏塩が生成していることがわかる。従って、モノサルフェートが塩素イオンの存在によりフリーデル氏塩となり、塩素イオンを固定したものと考えられる。なお、モノサルフェートからフリーデル氏塩へ変成する式としては、



また図9よりモノサルフェートの消失、フリーデル氏塩の生成は、浸漬3日においてすでに起こっている。モノサルフェートは塩素イオンに対して非常に安定性に乏しく、外来塩素イオンの固定化量が、前養生日数と関係が無いことを裏付けるものである。

図10に混和材を使用した場合も含め結合材重量あたりの塩素イオン固定化量と粉末X線回折によるフリーデル氏塩のピーク比との関係を示す。外来塩素イオン・内在塩素イオン、混和材の種類に関わらず、固定化塩素イオン量とフリーデル氏塩のピーク比との関係に明確な相関が見られ、塩素イオンの固定化はフリーデル氏塩の生成によるところが大きいものと考えられる。

なお(A)式が成立していれば、塩素イオンと硫酸イオンとの関係に平衡関係があるはずである。そこで、内在塩素イオンでの材令2週における細孔溶液中の塩素イオンの濃度と硫酸イオンの濃度(イオンクロマトグラフィーにより測定)との関係を図11に示すが、塩素イオン濃度と硫酸イオン濃度とにはある平衡関係があることが確認でき(A)式の成立を間接的に裏付けることができた。

## (2) フリーデル氏塩の安定性

塩素イオンの固定化はフリーデル氏塩の生成によるところが大きいことが明らかとなつたが、フリーデル氏塩が安定なものであるかどうかの疑問がある。そこで供試体内で生成されたフリーデル氏塩の安定性についての検討を行つた。実験条件としては20°Cおよび40°Cの蒸留水(塩素イオンを含まない)と二酸化炭素に対する環境である。

それぞれの環境におけるフリーデル氏塩のピーク比の経時変化を図12に示す。濃度や温度に対してはフリーデル氏塩のピーク比に減少が見られるものの30%程度の低下であるが、二酸化炭素に対しては90%もの低下が認められた。従つて、フリーデル氏塩は二酸化炭素に対して、非常に安定性に乏しいものと考えられる。

## 4. 塩素イオンの濃縮現象

外来塩素イオンの検討では、供試体を海水程度の塩素イオン濃度としたNaCl水に浸漬し、細孔溶液を絞り出す事によってその塩素イオン濃度の経時変化を測定している。図13に塩素イオン濃

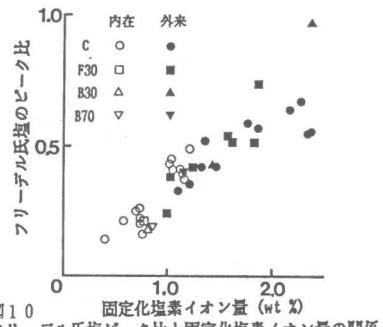


図10 固定化塩素イオン量/フリーデル氏塩ピーク比と固定化塩素イオン量の関係

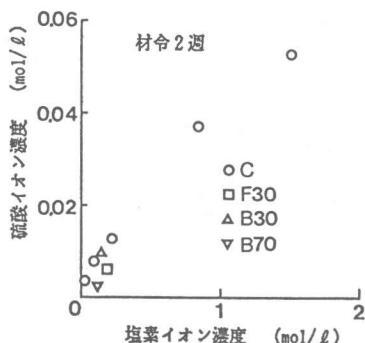


図11 塩素イオン濃度と硫酸イオン濃度の関係

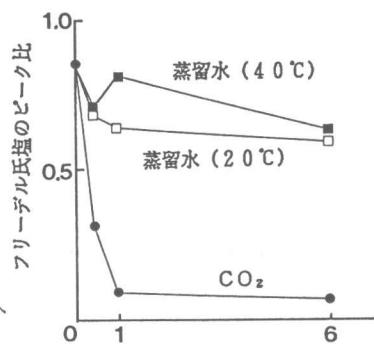


図12 フリーデル氏塩の安定性

度の経時変化を示す。細孔溶液の塩素イオン濃度は浸漬2週において、浸漬しているNaCl水の塩素イオン濃度に達し、それ以降もさらに増加する傾向が見られ、海中部においての塩素イオンの濃縮現象の可能性が示唆された。この現象は混和材の使用の有無によらず全ての配合、全ての養生条件において見られた。セメント硬化体中において塩素イオン濃度が浸漬水の塩素イオン濃度より高くなることは既に示唆されており<sup>2)</sup>、塩素イオン濃度が濃縮されることの一つの原因としセメント硬化体中においては細孔表面がカルシウムイオンにより正に帯電しているので、陰イオンである塩素イオンが移動しやすいためと説明されている。

セメント硬化体中において塩素イオンが濃縮されることから、セメント硬化体への塩素イオンの浸透は、従来考えられていた濃度勾配のみによって起こる単純な拡散現象のみでは説明できないものと考えられる。すなわち塩素イオンの浸透にあたっては、拡散現象と固定化現象の二つの面の他に、塩素イオンの濃縮現象についても考慮の必要がある。なお海中暴露コンクリート供試体中において塩素イオン量が異常に高くなること（セメント重量ありの全塩素イオン含有量が6.0%）<sup>3)</sup>の説明として、この現象を適用することができる。

## 5. 結論

本研究により得られた結果を以下に示す。

(1) W/C=50% の配合における内在塩素イオン最大固定化量は、セメント重量あたり約1.2%であって、外来塩素イオンの最大固定化量は約2.2%である。高炉スラグ微粉末を混和させた場合の外来塩素イオン最大固定化量は、置換率30%で約3.2%、置換率70%ではセメントと同程度であった。

(2) 塩素イオンの固定化は、内在塩素イオン・外来塩素イオンを問わず、また混和材に関わりなくフリーデル氏塩の生成量と密接な関係がある。フリーデル氏塩の生成は、モノサルフェートが塩素イオンと反応して生成されるものである。また、フリーデル氏塩は二酸化炭素に対して安定性に乏しい。

(3) セメント硬化体中において塩素イオンは濃縮される。従って、コンクリート中の塩素イオンの挙動解析にあたっては、拡散現象と固定化現象の他に塩素イオンの濃縮現象を考慮する必要がある。

本研究を行うにあたり日本セメント（株）中央研究所の方々に蛍光X線分析を行って頂きました。ここに感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 米澤、V.Ashworth、R.P.M.Procter：セメント水和物によるモルタル細孔溶液中のCl<sup>-</sup>固定のメカニズム　コンクリート工学年次論文報告集 1988、pp.475-480
- 2) 後藤、茂、高木、大門：セメント硬化体の細孔径分布とイオンの拡散　セメント技術年報 S.57 pp.49-52
- 3) 運輸省港湾技術研究所、セメント協会：コンクリートの耐海水性に関する研究—材令10年試験結果報告 1983

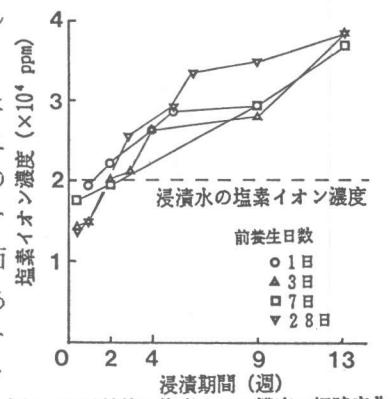


図1-3 細孔溶液の塩素イオン濃度の経時変化