

論文

[1108] 結合材の種類が細孔溶液中の各種イオン濃度に及ぼす影響

正会員○丸屋 剛 (大成建設技術研究所)

正会員 松岡康訓 (大成建設技術研究所)

1. まえがき

コンクリートは、気相、固相、液相から成る多相物質である。とくに、液相はセメントの水和などの化学反応が生じ、また、鉄筋の腐食因子である塩化物イオンなどがコンクリート中に侵入する経路でもある。このことから、液相つまり細孔溶液を抽出し、各種のイオン濃度を測定する手法によるセメントコンクリートの化学的研究が進められている。Barneybackら[1]により改良を加えられた細孔溶液の抽出方法は、円筒型のモルタルあるいはペースト供試体に高圧力を加えることで未水和水を搾り出す方法である。本手法による研究内容は、セメントコンクリートの耐久性に関するものが主であり、アルカリ骨材反応のメカニズムの解明、結合材の種類が塩分の固定に及ぼす影響に関するものが多い。本研究では上記手法と新しい評価指標により、結合材の種類がアルカリイオン濃度の減少に及ぼす影響の評価、および結合材の種類と湿潤養生期間が外部からの塩化物イオンの浸透抵抗性に及ぼす影響の評価を行った。結合材の種類として、普通ポルトランドセメントのみ、普通ポルトランドセメントとフライアッシュ、高炉スラグ微粉末、シリカフェームの各2成分系、また近年マスコンクリート構造物への使用が多い普通ポルトランドセメント、フライアッシュと高炉スラグ微粉末の3成分系を検討した。

2. 実験概要

2.1 供試体の作製

(1)材料および配合

結合材として普通ポルトランドセメント1種類(OP)、フライアッシュ(FA)2種類(F1, F2) 高炉スラグ微粉末(BS)2種類(B1, B2)、シリカフェーム1種類(SF)を、骨材には豊浦産標準砂(SA)を、練りませ水には脱イオン水(WA)を使用した。なお、結合材の化学成分を表-1に示す。化学分析はJIS R 5202ポルトランドセメントの化学分析方法に準拠し、フライアッシュの有効アルカリ量測定は ASTM C 311 AVAILABLE ALKALIESに準拠した。検討した配合は、表-2に示す11種類であり、重量比で結合材：標準砂：脱イオン水=1 : 2 : 0.5を基本とした。

(2)練りませ、養生および試験材令

モルタルの練りませは、3ℓモルタルミキサを使用し、JIS R 5201セメントの物理試験方法に準拠して行った。練りませ後ただちにφ50×50mmの樹脂製の容器に充填し、本体と蓋の隙間をパラフィンでシールした(密封容器)。養生は密封養生および飽和食塩水養生とした。密封養生は

表-1 結合材の化学分析結果

分析値 (%)	普通ポルトランドセメント	フライアッシュ		高炉スラグ微粉末		シリカフェーム
	OP	F 1	F 2	B 1	B 2	S F
Ig. loss	0.8	1.27	4.61	2.00	1.36	1.5
Insol.	0.2	76.41	86.31	0.23	1.13	—
SiO ₂	21.6	51.41	59.10	31.02	32.05	94.0
Al ₂ O ₃	5.4	24.70	22.56	13.62	12.44	0.3
Fe ₂ O ₃	2.6	5.69	4.12	0.36	0.46	0.3
CaO	64.0	8.69	3.99	42.88	43.23	0.2
MgO	1.8	2.00	1.07	6.01	6.39	0.5
SO ₃	2.0	0.49	0.57	0.11	1.56	—
Na ₂ O	0.38	1.61	0.93	0.18	0.23	0.4
K ₂ O	0.55	1.22	1.16	0.38	0.34	0.8
TiO ₂	0.48	1.28	0.99	0.95	1.67	—
P ₂ O ₅	0.13	0.57	0.26	0.02	0.02	—
MnO	0.17	0.07	0.05	0.46	0.32	—
Cl	0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.01	—
有効Na ₂ O	—	0.54	0.36	—	—	—
有効K ₂ O	—	0.40	0.46	—	—	—

所定の材令まで密封容器により20℃で行った。飽和食塩水養生は養生開始前の湿潤養生期間を1, 3, 7, 21日の4水準とした。湿潤養生は、練りませの翌日密封容器の蓋を開け、供試体の上面を脱イオン水で湛水し、再度密封して20℃で所定の期間行った。飽和食塩水養生は、湿潤養生終了後に供試体を密封容器から取り出し、20℃の飽和食塩水に完全に浸漬して行った。試験材令は、密封養生で1, 7, 28, 91, 182, 365日とし、飽和食塩水養生は食塩水中浸漬後、1, 7, 28, 91, 182, 365日とした。

2. 2 試験測定方法

(1) 細孔溶液の抽出

細孔溶液抽出装置のシリンダーに供試体を3体挿入し、約5000kgf/cm²まで繰り返し载荷することにより細孔溶液をシリンジに抽出した。飽和食塩水養生供試体は、装置挿入前に供試体表面をアルコールで十分に洗浄し、表面に付着している塩分を取り除いた。加圧の繰り返し回数は材令にかかわらず最低4回とし、約3ccの溶液が得られるまで加圧回数を変化させた。また、抽出を終了した後、シリンジは内部の空気を抜いた状態でただちに密封した。

(2) 細孔溶液の化学分析

抽出した細孔溶液は、0.2 μmのディスポフィルターで濾過し、抽出した日のうちにpH、OH⁻イオン濃度を測定した。pHはpHメータにより、またOH⁻イオン濃度はpHメータを使用してN/10の硫酸によりpH=8.3 (Pアルカリ度) およびpH=4.8 (Mアルカリ度) まで滴定し、P-(M-P) により求めた。また、塩酸酸性の状態に保存した試料を用いて、原子吸光度法によりCa²⁺、Na⁺、K⁺イオン濃度を測定した。Cl⁻イオン濃度は自動滴定装置を用いて電位差滴定法により測定した。

(3) 強熱減量測定

供試体をハンマーで粉碎し、5mmのふるいを通し2mmのふるいに残る粒子を測定の試料とした。試料は105±5℃で24時間加熱して未水和の水分を除いた状態で重量を測定し(Wod)、さらに1050±50℃で2時間加熱して重量を測定した(Wig)。強熱減量は、各結合材のWod, Wigも考慮した上で(Wod-Wig)/Wodx100(%)から算出した。

3. 実験結果および考察

3. 1 アルカリイオン濃度の減少

図-1～図-5には各成分系につき1配合のCa²⁺、Na⁺、K⁺、OH⁻イオン濃度の経時変化を示す。なお、ここに示した濃度は測定値であり、水和率の変化による補正はしていない。

図-1, 2から明らかのように、フライアッシュを含む2成分系では材令28日以後Na⁺、K⁺、

表-2 モルタル供試体の配合 (重量比)

配合	OP	F1	F2	B1	B2	SF	WA	SA
M0	1	—	—	—	—	—	0.5	2
M1	0.8	0.2	—	—	—	—	0.5	2
M2	0.8	—	0.2	—	—	—	0.5	2
M3	0.5	—	—	0.5	—	—	0.5	2
M4	0.5	—	—	—	0.5	—	0.5	2
M5	0.3	0.2	—	0.5	—	—	0.5	2
M6	0.3	0.2	—	—	0.5	—	0.5	2
M7	0.3	—	0.2	0.5	—	—	0.5	2
M8	0.3	—	0.2	—	0.5	—	0.5	2
M9	0.9	—	—	—	—	0.1	0.5	2
M10	0.8	—	—	—	—	0.2	0.5	2

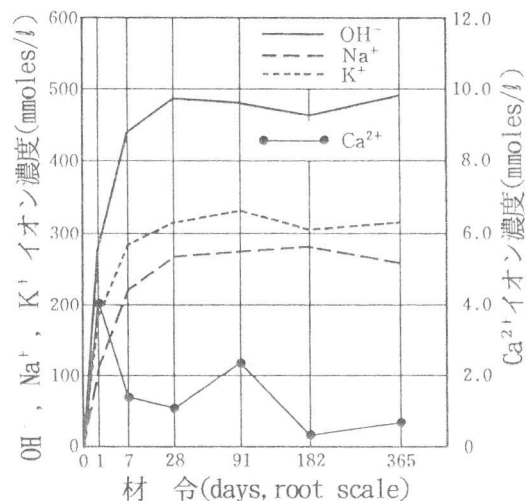


図-1 密封養生での各種イオン濃度の経時変化 (M0)

OH⁻イオン濃度が減少している。これは、ポゾラン反応が材令28日以降で活発に起きていることを示していると考えられる[2]。同じポゾラン物質であるシリカフェームを含む2成分系では、図-3から材令7日以降でポゾラン反応が急激に起きている。また、高炉スラグ微粉末を含む2成分系は、図-4から材令7日以降OH⁻イオン濃度はほとんど変化しておらず、フライアッシュやシリカフェームのようなポゾラン反応とは水和の形態が相違していることがわかる。3成分系では、普通ポルトランドセメントの割合が減少するため図-5に示すようにアルカリイオン濃度が小さい。

本研究では、材令365日における細孔溶液中のNa⁺、K⁺イオン濃度および強熱減量から算出した水和率により以下に示すような各評価指標を算出し、各成分系の結合材がアルカリイオン濃度の減少に及ぼす影響を評価する。評価には、水和の進行で未水和水が減少し見掛け上イオン濃度が増加することを補正するため[3]、測定値のイオン濃度と強熱減量から算出した水和率(Wn/C)により、測定イオン濃度を配合の水量中のイオン濃度に換算した補正イオン濃度(M(x)：xは結合材の種類)を用いる。

2成分系では、各結合材における普通ポルトランドセメントの重量比率(D：希釈係数)を

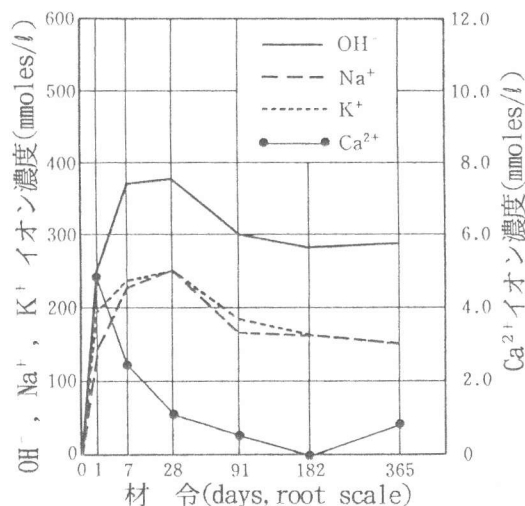


図-2 密封養生での各種イオン濃度の経時変化 (M2)

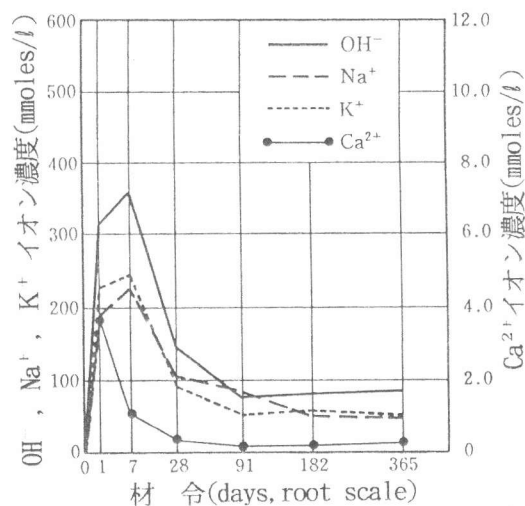


図-3 密封養生での各種イオン濃度の経時変化 (M10)

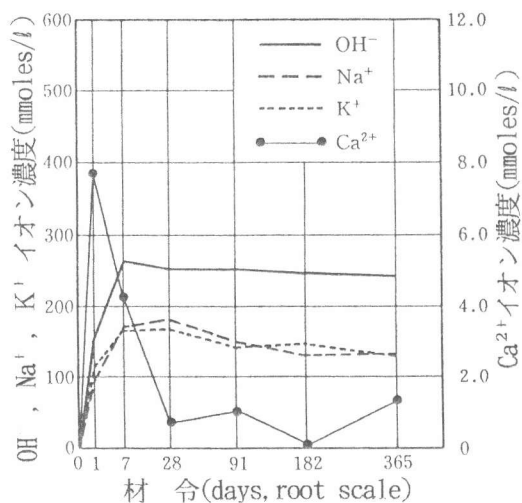


図-4 密封養生での各種イオン濃度の経時変化 (M4)

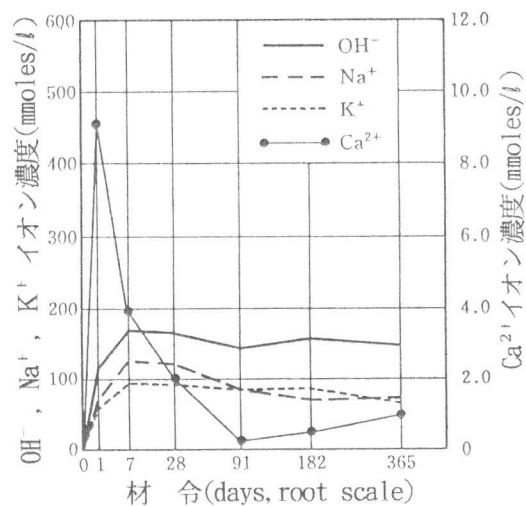


図-5 密封養生での各種イオン濃度の経時変化 (M8)

普通ポルトランドセメントのみの配合の補正イオン濃度 (M(OP)) に掛け、フライアッシュや高炉スラグ微粉末による希釈を考慮した希釈イオン濃度 (D(x) : xは結合材の種類) を算出する。さらに、各結合材における補正イオン濃度と希釈イオン濃度の差を減少イオン濃度 (G(x) = M(x) - D(x)) とする。減少イオン濃度とは希釈効果以上にアルカリイオンが細孔溶液中から減少する量であり、この値をアルカリイオン濃度の減少に及ぼす影響の評価

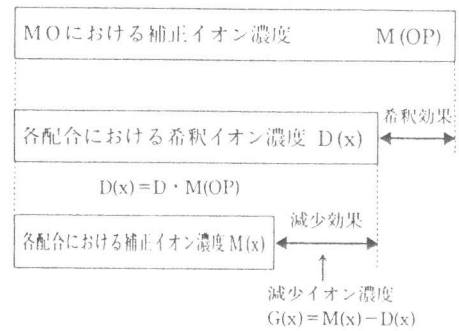


図-6 減少イオン濃度算出概念図

指標に用いる。なお、この計算の概念を図-6に、M1~M4およびM9, M10の配合の減少イオン濃度の計算結果を表-3に示す。表-3から、フライアッシュを含む2成分系は高炉スラグ微粉末を含む2成分系に比較してアルカリイオン濃度の減少が大きい。前者ではF2フライアッシュの方が大きく、後者では減少イオン濃度が正であり、アルカリイオンの高炉

表-3 アルカリの減少イオン濃度 (mmoles/l)

配合	強熱減量 (%)	Wn/C (%)	補正イオン濃度 M (X)		希釈イオン濃度 D (X)		減少イオン濃度 G (X)		
			Na ⁺	K ⁺	Na ⁺	K ⁺	Na ⁺	K ⁺	Na ⁺ + K ⁺
M0	7.8	24.2	135	164	---	---	---	---	---
M1	6.2	18.4	137	103	108	131	29	-28	1
M2	6.0	17.0	102	102	108	131	-6	-29	-35
M3	6.0	17.3	88.9	122	67.5	82.0	21.4	40	61
M4	6.1	17.8	85.7	83.1	67.5	82.0	18.2	1.1	19.3
M9	5.8	17.1	71.7	89.5	122	148	-50	-59	-109
M10	4.9	13.9	36.7	39.4	108	131	-71	-92	-163

スラグ微粉末からの溶出、普通ポルトランドセメントからの溶出の促進を示している。また、シリカフェームを含む2成分系は、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末に比較して減少傾向がさらに大きく、また、シリカフェームの添加量が多いほどその傾向が顕著である。3成分系では、2成分系と同様にまず減少イオン濃度を算出する。さらに、フライアッシュと高炉スラグ微粉末の組合せがアルカリイオン濃度の減少に及ぼす影響を評価するために、3成分系の減少イオン濃度と2成分系の減少イオン濃度との差を求め、相乗イオン濃度 (S(FA+BS) = G(FA+BS) - {G(FA) + G(BS)}) とし評価指標に用いる。表-4にはM5~M8の減少イオン濃度および相乗イオン濃度の計算結果を示す。3成分系はすべて減少イオン濃度が正であり、アルカリイオンが各結合材から溶出している。また、K⁺の減少イオン濃度はNa⁺の減少イオン濃度よりも小さいことが特徴である。相乗イオン濃度はF1とB1のM5配合が最も小さく、F2とB2のM8配合が最も大きい。これは、フライアッシュと高炉スラグ微粉末の組合せにより、M5配合ではそれぞれの2成分系の配合よりもアルカリイオン濃度の減少に及ぼす相乗的な影響が大きく、M8配合は小さいことを示している。

表-4 アルカリの相乗イオン濃度

(mmoles/l)

配合	強熱減量 (%)	Wn/C (%)	補正イオン濃度 M(FA+BS)		希釈イオン濃度 D(FA+BS)		減少イオン濃度 G(FA+BS)		減少イオン濃度の和 G(FA)+G(BS)		相乗イオン濃度 S(FA+BS)		
			Na ⁺	K ⁺	Na ⁺	K ⁺	Na ⁺	K ⁺	Na ⁺	K ⁺	Na ⁺	K ⁺	Na ⁺ + K ⁺
M5	5.4	15.0	69.1	52.4	40.5	49.2	28.6	3.2	50.4	12.0	-21.8	-8.8	-30.6
M6	4.8	13.2	67.2	51.2	40.5	49.2	26.7	2.0	47.2	-26.9	-20.5	28.9	8.4
M7	5.0	13.0	62.8	55.6	40.5	49.2	22.3	6.4	15.4	11.0	6.9	-4.6	2.3
M8	4.6	11.9	58.3	52.2	40.5	49.2	17.8	3.0	12.2	-27.9	5.6	30.9	36.5

3. 2 塩化物イオンの浸透抵抗性

図-7に、湿潤養生1日、3日、7日、21日の飽和食塩水養生供試体における細孔溶液中のCl⁻イオン濃度の経時変化を示す。図-7は縦に見ることにより、同一配合において湿潤養生期間

がCl⁻イオン濃度に及ぼす影響を、横に見ることにより、同一湿潤養生期間で結合材の種類がCl⁻イオン濃度に及ぼす影響を評価することができる。

湿潤養生期間にかかわらず、普通ポルトランドセメントのみとフライアッシュを含む2成分系はほぼ同一の経時変化を示している。このような傾向が見られる理由としては、ポゾラン反応が活発となる材令28日以降まで養生していないことが考えられるが、浸漬後材令が長期でもほぼ同一の経時変化であることから、フライアッシュは塩分浸透抵抗性をほと

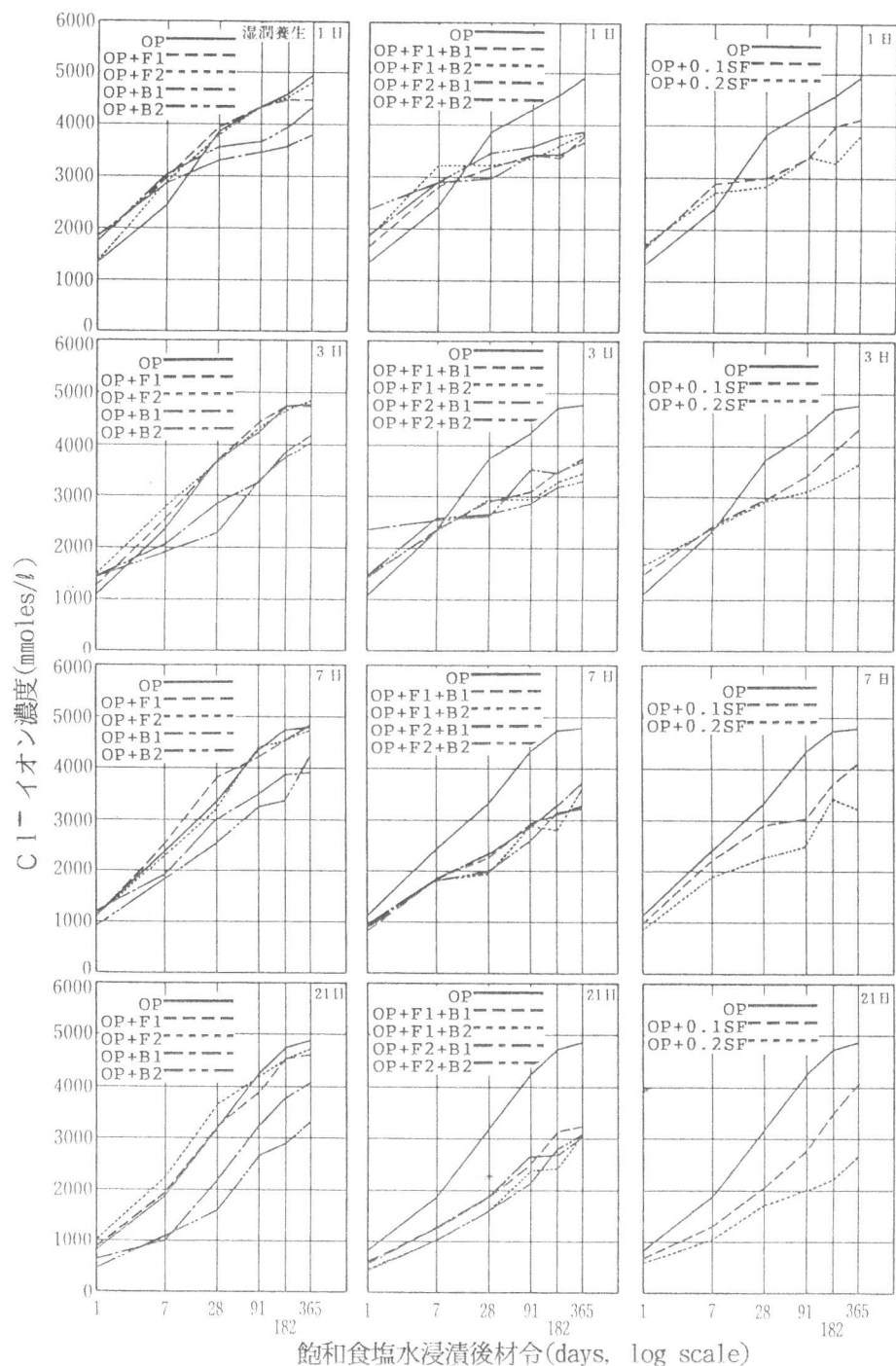


図-7 飽和食塩水養生でのCl⁻イオン濃度の経時変化

んど改善しないと推察される。高炉スラグ微粉末を含む2成分系、3成分系、シリカフェームを含む2成分系では、湿潤養生が1, 3日で浸漬後材令が初期において普通ポルトランドセメントのみに比較してCl⁻イオン濃度が大きくなるが、湿潤養生が7日以上では試験材令にかかわらず小さくなる。この傾向は、3成分系およびシリカフェームを含む2成分系で顕著であり、シリカフェームの添加量が多いほど強く見られる。この理由としては、図-3, 5から明らかのように材令7日以降アルカリイオン濃度が減少する傾向にあり、ポゾラン反応などにより組織が緻密となることが考えられる。

また、フライアッシュとの2成分系で塩分浸透抵抗性が改善されず、3成分系がフライアッシュを含むにもかかわらず高炉スラグ微粉末との2成分系よりもさらに塩分浸透抵抗性が改善される理由としては、3成分系では2成分系での水和がそれぞれ起こっているのではなくフライアッシュと高炉スラグ微粉末も相互に反応して組織を緻密にしていること、普通ポルトランドセメントに対するフライアッシュや高炉スラグ微粉末の比率が2成分系とは異なることが考えられる。

以上より、十分な塩分浸透抵抗性を得るためには、各結合材とも7日以上での湿潤養生が必要であり、以下に示す順に塩分浸透抵抗性が改善されることが明らかとなった。すなわち、普通ポルトランドセメントのみ、フライアッシュを含む2成分系、高炉スラグ微粉末を含む2成分系、シリカフェーム10%を含む2成分系、3成分系、シリカフェーム20%を含む2成分系の順である。

4. まとめ

本研究では、細孔溶液の抽出とその化学分析という手法により、結合材の種類がアルカリイオン濃度の減少に及ぼす影響、および結合材の種類、湿潤養生期間が外部からの塩化物イオンの浸透抵抗性に及ぼす影響について評価した。前者における2成分系の結合材の評価指標には、アルカリイオン濃度の測定値を水和率により換算した補正イオン濃度、普通ポルトランドセメントのみにおける補正イオン濃度を、普通ポルトランドセメントとその他の結合材の重量比率により換算した希釈イオン濃度、さらにこれらの差の減少イオン濃度を用い、3成分系にはフライアッシュと高炉スラグ微粉末の相乗効果を考慮した相乗イオン濃度を適用する。本研究により得られた結論は以下の通りである。

(1) 2成分系では、フライアッシュ、シリカフェームを含む結合材のアルカリイオン濃度の減少に及ぼす影響が大きい。また、高炉スラグ微粉末を含む結合材はアルカリイオン濃度が減少しない。この理由として、アルカリイオンの高炉スラグ微粉末からの溶出、普通ポルトランドセメントからの溶出の促進が考えられる。3成分系では、2成分系でアルカリイオン濃度の減少量が小さい結合材でもそれらを組み合わせることにより、フライアッシュと高炉スラグ微粉末の相乗効果でアルカリイオン濃度が減少する。

(2) 十分な塩分浸透抵抗性を得るためには、各結合材とも7日以上での湿潤養生が必要であり、以下に示す順に塩分浸透抵抗性が改善されることが明らかとなった。すなわち、普通ポルトランドセメントのみ、フライアッシュを含む2成分系、高炉スラグ微粉末を含む2成分系、シリカフェーム10%を含む2成分系、3成分系、シリカフェーム20%を含む2成分系の順である。また、フライアッシュの塩分浸透抵抗性の改善には、ポゾラン反応の進行を考慮した長期間の湿潤養生のみならず、高炉スラグ微粉末との混合が効果的であることが明らかとなった。

参考文献

- 1) Barneyback, Jr., R. S. and Diamond, S.: Expression and Analysis of Pore Fluids from Hardened Cement Pastes and Mortars, Cement and Concrete Research, Vol. 11, pp. 279-285, 1981
- 2) 川村満紀・竹本邦夫: 種々のフライアッシュおよび高炉スラグの細孔溶液の組成に及ぼす影響とアルカリ・シリカ反応, セメント技術年報, Vol. 41, pp. 431-434, 1987
- 3) Diamond, S.: Effects of Two Danish Flyashes on Alkali Contents of Pore Solution of Cement-Flyash Pastes, Cement and Concrete Research, Vol. 11, pp. 383-394, 1981