

論文 化学結合と電気拘束に基づくセメント硬化体中の塩化物イオン固定化性状

竹田 博彦¹・石田 哲也²

要旨: 本研究はモルタル供試体を用いた実験により、セメント硬化体中における塩化物イオンの固定化性状が、配合・材料・材齢などの要因にどのように依存するのか検証したものである。配合については水セメント比の大小、材料については普通セメント単味と高炉スラグ微粉末混入系、材齢については練り混ぜ時から硬化後数週間に至る期間を研究対象とした。さらに塩化物イオンの固定形態としてフリーデル氏塩による化学結合と電気拘束による吸着の二つを考えることで、固定化のメカニズムを考察した。

キーワード: 固定塩化物、自由塩化物、固相塩化物、吸着塩化物、高炉スラグ微粉末

1. はじめに

海砂の使用、飛来塩分などによりコンクリート構造物内部に塩化物が混入された場合、鉄筋の腐食が生じて鉄筋コンクリート構造物に重大な欠陥をもたらす危険性がある。したがってコンクリート中の塩化物の移動現象を予測することは極めて重要であると考えられる。

しかし塩化物はセメント水和物に固定されるという特異な性質をもつため、この固定現象を考慮しなければ塩化物の移動現象を予測することは難しい。塩化物の固定現象についてはこれまで多数の報告がなされているが、そのメカニズムについては依然不明な点が多く、統一的な説がないのが現状である。そこで本研究では配合、材料、材齢の異なるモルタル供試体を用いて実験を行い、塩化物の固定化性状がそれらの要因にどのように影響されるか検討した。

2. 実験概要

供試体を塩水に漬けて塩化物を外部から浸透させる試験を塩化物浸透試験と呼ぶことに、練混ぜ水に NaCl 溶液を使用しあらかじめ塩化物を導入する試験を塩化物混入試験と呼ぶことにする。実験のフローチャートを図-1 に示す。

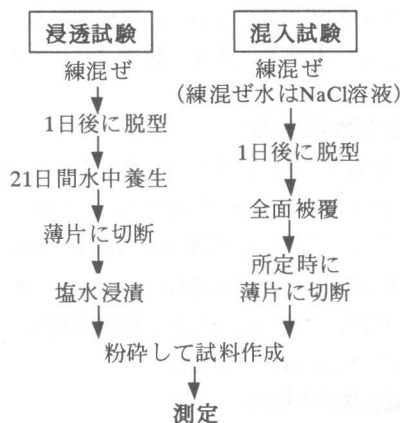


図-1 実験のフローチャート

2.1 使用材料

結合材は、市販されている普通ポルトランドセメント（比重：3.15）及び高炉スラグ微粉末（比重：2.89）を使用した。細骨材は、砕砂（表乾比重：2.55，吸水率：1.59）を使用した。練混ぜ水は塩化物浸透試験用の供試体には蒸留水を、塩化物混入試験用の供試体については蒸留水と固形の塩化ナトリウムを用いて 10%NaCl 溶液を調合し使用した。

2.2 モルタル配合

モルタルの配合を表-1 に示す。

¹ 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤工学専攻 工修（正会員）

² 東京大学大学院助手 工学系研究科社会基盤工学専攻 工博（正会員）

表-1 モルタルの配合表

水結合材比 (%)	置換率 (%)	単位量(kg/m ³)			
		水 W	セメント C	混和材 BS	細骨材 S
25	0	210	881	0	1275
	30	207	608	260	
	60	204	342	513	
60	0	327	545	0	
	30	324	378	162	
	60	321	214	321	

本実験では骨材体積率を 50%一定とした。また高炉スラグ微粉末で置換する場合、置換率に関わらず水結合材比は一定とした。

2.3 供試体の作成

練混ぜ後 40×40×160mm の型枠に打設し、1 日後に脱型した。塩化物浸透試験用の供試体は脱型後 21 日間水中養生を行い、塩化物混入試験用の供試体は脱型後エポキシ樹脂でコーティングした。

2.4 塩化物浸透試験

作製した供試体をコンクリートカッターで切断して 40×40×10mm の薄片にした後、W/P=25%のケースについては 3%、10%の NaCl 溶液に、W/P=60%のケースについては 1%、3%の NaCl 溶液に完全に浸漬した。浸漬期間は 7 日、14 日、28 日、49 日とした。

2.5 塩化物混入試験

練り混ぜ後 15 分で最初の塩化物測定を行い、その後も材齢 20 日まで時間間隔をとって数回測定を行った。なおモルタル硬化以前の測定については、コンクリートカッターを用いることなく直接試料を採取した。

2.6 塩化物の測定とデータ処理

コンクリート中の全塩化物は、液相中に含まれ鉄筋の腐食に寄与する自由塩化物と、空隙壁面に固定された固定塩化物とに分類され、両者はある平衡を保ちながら存在することが知られている。さらに本研究では固定塩化物を以下の二つの塩化物に分類することとした。一つはアルミネート水和物であるモノサルフェートと化学結合し、フリーデル氏塩を生成することで固

定される固相塩化物、もう一つは空隙壁面に電気的引力等によって拘束される吸着塩化物である。本実験では JCI の基準案²⁾に基づき、塩素イオン選択性電極を用いた電位差滴定法で JCI の定義する全塩化物量および可溶性塩化物量を測定した。さらにそれらを配合における結合材重量比に換算した。しかしこの測定方法を用いた場合、吸着塩化物の一部が溶け出して可溶性塩化物に含まれてしまうため、可溶性塩化物=自由塩化物とすることができないという問題が丸屋により指摘されている³⁾。そこで丸屋は JCI の定める測定方法に加えて、高压容器を用いて抽出した細孔溶液からも直接塩化物量を測定し(これを自由塩化物量と定義している)、両者の値を比較することで、可溶性塩化物量から自由塩化物量への換算式を導いた(式(1))。ここで C_{free} : 自由塩化物量(wt% of powder), C_{sol} : 可溶性塩化物量(wt% of powder)である。この換算式は水結合材比 50%の試験体より求めたものであり他条件において適応可能かどうかは課題として残るものの、本研究でもこの換算式を用いて可溶性塩化物量から自由塩化物量を求め、後者を検証対象とした。なお固定塩化物量は、測定した全塩化物量から自由塩化物量を差し引くことで求めた。

(普通セメント単味)

$$C_{free} = 0.595 \cdot C_{sol} - 0.033$$

(高炉スラグ微粉末50%置換)

$$C_{free} = 0.574 \cdot C_{sol} - 0.047 \quad (1)$$

3. 実験結果及び考察

3.1 普通セメント単味の固定化性状

普通セメント単味の固定化性状について丸屋は、全塩化物量とその固定割合(=固定塩化物量/全塩化物量)に相関関係があることを示し定式化している³⁾(式(2)、以下丸屋式と呼ぶ)。

$$\alpha_{fixed} = \begin{cases} 1 & [C_{tot} \leq 0.1] \\ 1 - 0.35 \cdot (C_{tot} - 0.1)^{0.25} & [0.1 \leq C_{tot} \leq 3.0] \\ 0.543 & [3.0 \leq C_{tot}] \end{cases} \quad (2)$$

ここで α_{fixed} : 固定割合, C_{tot} : 全塩化物量 (wt% of cement) である。しかし実現象に立脚すれば平衡関係にあるのは自由塩化物と固定塩化物であり両者の相関関係で整理した方が直感的に捉えやすいため、丸屋式を単位セメント重量あたりの自由塩化物量-固定塩化物量の関係式に換算した上で、自由塩化物量と固定塩化物量の関係を図-2 に示した。なおここで検証対象としたのは塩化物浸透試験の実験結果である。丸屋式は塩化物量を単位セメント重量で除した値を変数とする式であり、式の上では任意のセメント重量に対応する形になっている。しかし、この式は W/C=50% という限られた水セメント比における実験結果から定式化されたものである。そこで今回 W/C=25%, 60% の試験体を用いて、丸屋式が他の水セメント比 (セメント重量) に対応するものであるか検証したところ、W/C=25%, 60% いずれの場合においても実験値は丸屋式の曲線からそれほど逸脱しないという結果となった。これは丸屋式が水セメント比に関わらず適用可能な式であり、固定化性状を塩化物量/セメント重量の変数で考慮することの妥当性を示唆するものである。

3.2 固定化性状の材齢依存性

丸屋式 (式(1)) では時間の概念がなく、自由塩化物と固定塩化物の平衡関係は材齢に関わらず一定であることを暗に意味している。そこで材齢によってこの平衡関係が変化しうのかなか検証した。まず図-2 にすでに示したように塩化物浸透試験から得られた浸漬 7 日後, 14 日後, 28 日後, 49 日後の実験結果はいずれも丸屋式の示す平衡関係から逸脱することはなかった。塩化物浸透試験では十分に水中養生を行った後に塩化物を浸透させているため、各測定時において水和度はそれほど違いはないと考えられる。一方塩化物混入試験の実験結果を示したのが図-3 である。ここでは自由塩化物と固定塩化物の平衡関係を考える際に、可溶性塩化物量を用いて検証を行った。というのも可溶性塩化物量を自由塩化物量に換算する式 (式(1)) は、可溶性塩

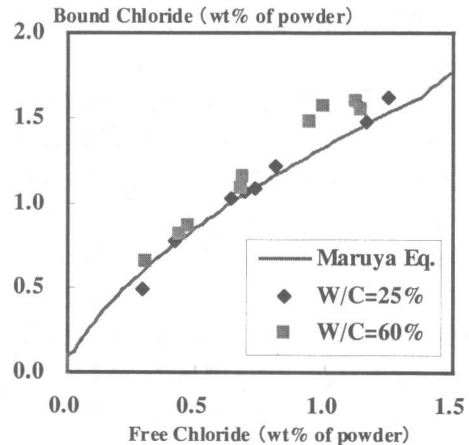


図-2 自由塩化物量と固定塩化物量の関係 (普通セメント単味)

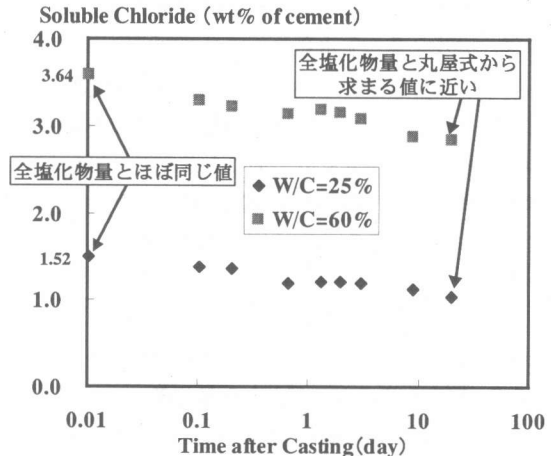


図-3 可溶性塩化物量の練混ぜ後の経時変化

化物の中に吸着塩化物の一部も含まれているという考えに基づいており、吸着塩化物が存在するかどうか不明な場合には適用するべきではないと考えたからである。ここで (全塩化物) = (可溶性塩化物) + (固相塩化物) + (吸着塩化物のうち溶け出さない塩化物) であるが、塩化物混入試験では練混ぜ時に塩化物を混入しているため、全塩化物量は一定である。従って可溶性塩化物量が減少することは固定が進むことを意味するため、可溶性塩化物量の経時変化を検証対象とした。練混ぜ後 15 分で測定を行ったところ、可溶性塩化物量は練り混ぜ時に導入

した全塩化物量と同じ値であった。この時点では塩化物の固定は起こっていないと考えられる。しかし 2 時間半後には可溶性塩化物量が減少し固定が生じていた。その後可溶性塩化物量は少しずつ減少し、材齢 20 日で全塩化物量と丸屋式から算出される値にほぼ到達した。以上二つの試験から、仮に塩化物の固定現象自体は瞬時に起こるとすれば、自由塩化物と固定塩化物の平衡関係は材齢というよりむしろ水和度に依存すると考えられる。すなわち練混ぜ後水和が進むにつれてアルミネート水和物生成量が徐々に増加しフリーデル氏塩として固定される固相塩化物が増加していく、また空隙構造が徐々に形成されることで吸着塩化物も増加していくということである。その一方で十分に水和が進展すれば、アルミネート水和物生成量及び空隙構造はもはや変化しないため、自由塩化物と固定塩化物はある一定の平衡関係を満たし、この平衡関係を表したのが丸屋式であると言える。また練混ぜ後 15 分で塩化物が固定されていなかったことから、塩化物と化学結合するアルミネート水和物は練混ぜ直後から生成しているエトリンサイトではなく、エトリンサイトが転移したモノサルフェートであることが確認された。

3.3 固定化のメカニズムと定量評価

ここでは塩化物の固定化現象のメカニズムを検証しその定量評価を試みる。固定メカニズムについては既に述べた通りフリーデル氏塩による化学結合（固相塩化物）と、電気拘束による壁面への吸着（吸着塩化物）の二つを考慮することとする。なおここでは普通セメントのみを検証対象とした。フリーデル氏塩として固定される固相塩化物はセメント重量の 0.4% までと一般に言われている³⁾。これはフリーデル氏塩がモノサルフェートと塩化物の化学結合により生成することから考えれば、セメント水和物中のモノサルフェート重量に対応していると考えられる。しかしセメントは実際には全てが水和するわけではないので、フリーデル氏塩として固定される固相塩化物量は、セメント水和物重量（総

セメント量×水和度）×P（ある一定の割合）と考えるのが妥当であろう。またセメントの水和度は W/C=25% のような極端な低水セメント比の場合を除けば通常 80~90% の範囲であると考えられるが、「固相塩化物はセメント重量の 0.4%」という論は、おそらく W/C=25% のような極端な低水セメント比の下で実験を行って導いたものではないだろうと考えて、仮に水和度は 80% であったと推定する。その上で以下のよう P の値を導いた。

$$\begin{aligned} & \text{固相塩化物量の最大値} \\ & = \text{セメント重量} \times 0.4\% \\ & = \text{セメント水和物重量} (\text{セメント重量} \times 0.8) \times P (\%) \\ & \therefore 0.4 = 0.8 \times P \\ & \therefore P = 0.5 (\%) \end{aligned}$$

さらに W/C=25%, 60% それぞれについて熱力学連成解析システム DuCOM[®] を用いて水和度を算出し、求めた P=0.5% から固相塩化物量（対セメント重量比）を算出したのが表-2 である。

表-2 固相塩化物量の算出値

W/C (%)	水和度 (%)	固相塩化物量 (wt% of cement)
25	55	0.27
60	92	0.46

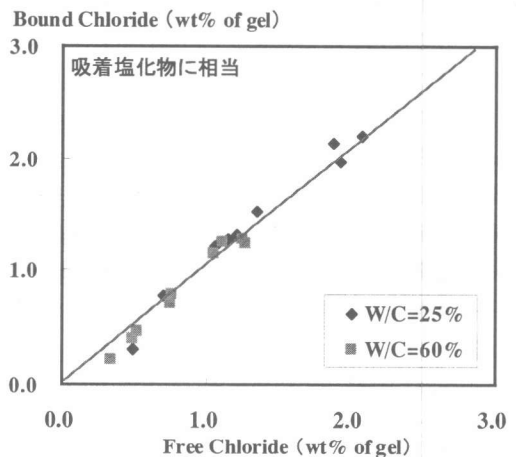


図-4 自由塩化物量と固定塩化物量の関係（普通セメント単味）

次に実験により求めた固定塩化物量からこの固相塩化物量を差し引いて、改めて自由塩化物量—固定塩化物量の関係を表したのが図-4である(元の図は図-2)。ここでの固定塩化物量は吸着塩化物量に相当する。なお実際のイメージをより明確に持つために、塩化物量を対セメント重量比ではなく対セメント水和物重量比で表すことにした。すると $W/C=25\%$ 、60%の実験結果はすべて、原点を通る同一の直線に乗る結果となった。このことからセメント硬化体中に導入された塩化物は、まずセメント水和物重量の約0.5%までモノサルフェートと化学結合することでフリーデル氏塩を生成し固定される(固相塩化物)が、そのあとはある一定の割合で壁面と空隙内の未水水中に分かれ、それぞれ吸着塩化物と自由塩化物の形態を取るというメカニズムが考えられる(図-5)。なお粉体の種類が変化してセメント水和物の物理化学的性質(モノサルフェート量、壁面の電気的狀態、空隙溶液のpHなど)が変化すれば、Pの値や直線の傾きは変化する事が予想される。

3.4 高炉スラグ微粉末混入系の固定化性状

一般に高炉スラグ微粉末を混入したコンクリートは耐海水性に優れていると言われている。これは高炉スラグ微粉末が普通セメントの水和反応で生成した水酸化カルシウムの刺激により徐々に水和反応し水酸化カルシウム量を減少させることと、緻密な硬化体組織を形成することに起因すると考えられている⁹⁾。しかし丸屋によれば高炉スラグ微粉末を混入することで塩化物の固定割合が増大することが示されており¹⁾、この性質が耐海水性に寄与している可能性もある。ただ丸屋は水結合材比50%、置換率50%という限られた条件での検証にとどまっているため、水結合材比と置換率を変化させて高炉スラグ微粉末を混入した場合の固定化性状について検証を行った。図-6、図-7が塩化物浸透試験の実験結果である。普通セメントの場合と同様に、塩化物量を単位結合材重量で除したものを変数として採用した。なお図中の直線は普通セメン

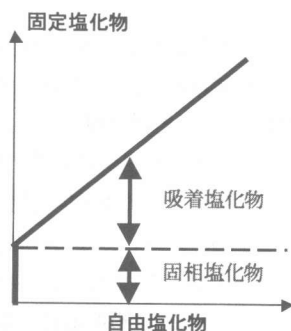


図-5 自由塩化物量と固定塩化物量の概念図

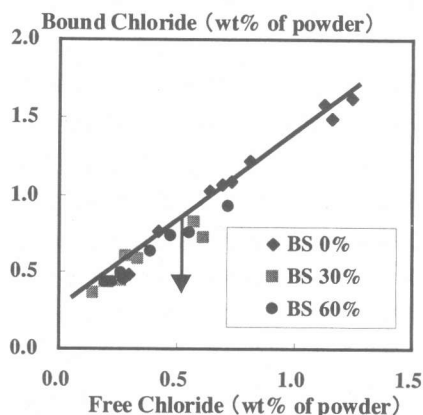


図-6 自由塩化物量と固定塩化物量の関係(高炉スラグ混入系、水結合材比 25%)

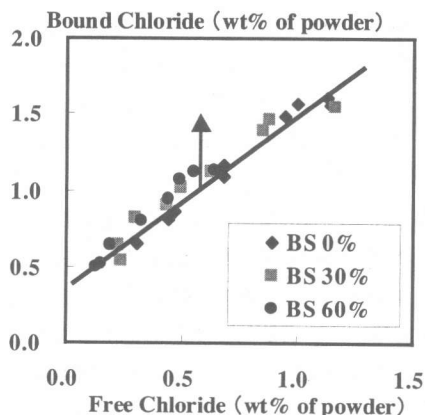


図-7 自由塩化物量と固定塩化物量の関係(高炉スラグ混入系、水結合材比 60%)

ト単味のデータを直線近似したものである。水結合材比 25%の場合(図-6)、同じ自由塩化物量で比較すると、高炉スラグ置換 30%、60%い

ずれの場合においても普通セメント単味の場合に比べて固定塩化物量はわずかながら減少した。一方で水結合材比 60%の場合(図-7)、高炉スラグ置換 30%、60%いずれの場合においても普通セメント単味の場合に比べて固定塩化物量は増加する傾向を示した。すなわち今回の実験では、見かけ上水結合材比 25%の場合と 60%の場合では逆の傾向を示した。固相塩化物の量は、既に述べたようにアルミネート化合物(モノサルフェート)の量に左右されると考えられる。実際アルミ含有率の高いセメントを用いた実験で、塩化物の固定化量が大きくなることが報告されている⁹⁾。高炉スラグ微粉末は普通セメントに比べてアルミ分を多く含むため、高炉スラグ微粉末を混入した場合に塩化物の固定化量が大きくなる現象をこの観点から論じたものが多い。しかしながらセメント水和物中に生成しているモノサルフェートの量は、粉体そのものに含まれるアルミ絶対量だけではなく、粉体の水合度や混入されている石こう量によって決定される。従って粉体中のアルミ含有率の高い高炉スラグ微粉末を混入するほど、それに比例して固相塩化物量が増加するとは限らない。さらに吸着塩化物も含めて考えれば、むしろ高炉スラグ微粉末を混入することは塩化物の固定にマイナス的作用を与えることも考えられる。すなわち高炉スラグが硬化体中の水酸化カルシウムを消費することで液相のpHが低下するとしたら、既に報告されている炭酸化による固定塩化物の遊離現象と同様の現象が生じる可能性もある。またセメント水和物表面のカルシウムイオン(正電荷を持つ)を高炉スラグが消費することで、壁面の電気拘束力が低下し吸着塩化物が減少することも考えられる。以上の点はさらに詳細な検討が必要であるが、今回の実験結果は高炉スラグ微粉末を混入することで塩化物の固定化量が低下する場合もあることを示唆している。

4. まとめ

(1) 全塩化物量とその固定割合の相関関係を

表した丸屋式は普通セメント単味においては水セメント比に関わらず適用可能な式であり、固定化性状を塩化物量/セメント重量の変数で考慮することは妥当である。

(2) 自由塩化物と固定塩化物の平衡関係は水合度に依存し、十分に水和が進展していれば両者は丸屋式で表される一定の平衡関係を満たすと考えられる。

(3) 普通セメント単味における塩化物の固定メカニズムとしては、まずセメント水和物重量の約 0.5%までモノサルフェートと化学結合し(固相塩化物)、そのあとある一定の割合で壁面と空隙内の未水と水中に分かれ、それぞれ吸着塩化物と自由塩化物の形態を取るといものが考えられる。

(4) 高炉スラグ微粉末を混入した場合の固定化性状の変化については、水結合材比によりその傾向が異なり、高炉スラグ微粉末を混入することで塩化物の固定化量が低下する場合もある。これは塩化物の固定化性状は、アルミ含有率だけでは評価できないことを示している。

参考文献

- 1) 丸屋剛：コンクリート中の塩化物イオン移動に関する解析手法の構築，東京大学学位論文，1995
- 2) 日本コンクリート工学協会：コンクリート構造物の腐食・防食に関する試験方法ならびに基準(案)，1990
- 3) 丸屋剛，Somunuk, T., 松岡康訓：コンクリート中の塩化物イオンの移動に関する解析的研究，土木学会論文集，No.442，V-16，pp.81-90，1992
- 4) 石田哲也：微細空隙を有する固体の変形・損傷と物質・エネルギーの生成・移動に関する連成解析システム，東京大学学位論文，1999
- 5) C&C エンサイクロペディア，社団法人セメント協会，1999
- 6) C.Arya：Factors Influencing Chloride-Binding in Concrete，Cement and Concrete Research，V20，1990