

## 論文 混和材が塩害と中性化の複合劣化に及ぼす影響

佐伯 竜彦\*1・関谷 輝\*2

要旨：本研究は，高炉スラグ微粉末やフライアッシュの混和が塩害 - 中性化の複合劣化に及ぼす影響を基礎的に検討するために，促進中性化試験と塩水浸漬を交互に繰り返す複合劣化試験を行った。その結果，混和材を用いた場合は中性化によって塩分の浸透が促進されることが明らかとなった。さらにその原因を検討するために，微細組織に関する検討を行い，混和材を用いたコンクリートの複合劣化メカニズムについて考察した。

キーワード：塩害，中性化，複合劣化，高炉スラグ微粉末，フライアッシュ

## 1. はじめに

塩害と中性化が複合した場合，塩化物を固定化している水和物が中性化によって破壊され，塩化物が細孔溶液中に解離し可溶性塩化物イオンとなる。これによって，塩化物が未中性化領域に濃縮することが指摘されている<sup>1)</sup>。したがって，両者の劣化を受ける可能性のある環境下におかれる鉄筋コンクリート構造物を適切に維持管理するためには，複合劣化に関する検討が重要である。

混和材として高炉スラグ微粉末およびフライアッシュを用いた場合，微細組織の緻密化などの効果により，塩分浸透が抑制されることが多くの研究によって明らかにされている<sup>2)</sup>。一方，これらの混和材を用いると，中性化に対する抵抗性が低下することも良く知られている<sup>3)</sup>。しかしながら，塩害と中性化の複合劣化に対する耐久性については，検討がなされていない。

そこで本研究では，高炉スラグおよびフライアッシュが複合劣化の進行に及ぼす影響を明らかにすることを目的として各種検討を行った。

## 2. 塩害と中性化の複合が塩分浸透に及ぼす影響

## 2.1 実験概要

本研究では，塩害と中性化の複合が塩分浸透に及ぼす影響を把握するために，モルタル供試体を用いて促進中性化試験と塩水浸漬を交互に繰り返す複合劣化試験を行った。

## (1) 使用材料および配合

本研究で用いたセメントは普通ポルトランドセメントである。また混和材として，高炉スラグ微粉末およびフライアッシュをそれぞれ1種類用いた。セメントおよび混和材の性質を表 - 1 に示す。

モルタルの配合は，水結合材比を45%および55%とした。混和材のセメントに対する置換率は，高炉スラグ微粉末の場合50%および70%の2種類，フライアッシュの場合15%および30%の2種類とした。配合を表 - 2 に示す。

## (2) 実験方法

供試体は4×4×16cmの角柱で，打設後1日で脱型し，材齢28日まで20の水養生を行い，その後4×16cmの1面を除いた他の5面をエポキシ系の接着剤でシールし，試験に供した。

塩害と中性化の複合劣化を模擬するために，促進中性化試験と塩水浸漬を交互に行った。促進中性化試験は，温度20，相対湿度60%，二酸化炭素濃度5%である。塩水浸漬試験は，3.5%塩化ナトリウム水溶液を用いて行った。

\*1 新潟大学助教授 工学部建設学科 工博 (正会員)

\*2 新潟大学 工学部建設学科

表 - 1 セメントおよび混和材の性質

	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	ブレン 比表面積 (cm <sup>2</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	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
セメント	3.16	3320	21.4	5.0	2.9	64.3	1.2	0.3	0.5	2.1
高炉スラグ微粉末	2.89	4270	32.7	13.5	0.2	44.1	4.0	0.3	0.4	2.0
フライアッシュ	2.25	2950	51.3	22.8	9.9	4.3	1.2	0.5	1.4	0.4

表 - 2 モルタルの配合

配合名	水結合材比 (%)	単体量(kg/m <sup>3</sup> )				
		水	セメント	高炉スラグ微粉末	フライアッシュ	細骨材
OPC45	45	239.6	652.4	0	0	1310
OPC55	55	317.4	577.1	0	0	1310
B50-45	45	288.0	320.0	320.0	0	1310
B50-55	55	312.1	283.7	283.7	0	1310
B70-45	45	285.8	190.6	444.6	0	1310
B70-55	55	310.0	169.1	394.5	0	1310
F15-45	45	268.6	541.0	0	95.5	1310
F15-55	55	310.5	479.9	0	84.7	1310
F30-45	45	279.6	434.9	0	186.4	1310
F30-55	55	303.9	386.8	0	165.8	1310

乾湿繰返しの周期は、中性化 2 日 - 塩水浸漬 1 日とした。また比較のために促進中性化の代わりに温度 20 相対湿度 60% の恒温恒湿槽に暴露する実験も併せて行った。乾湿繰返し周期は、促進中性化試験を行う場合と同じである。

試験開始から 96 日目および 504 日目において供試体を割裂し、中性化深さおよび硝酸銀水溶液塗布による塩分浸透深さを測定した。また、96 日目では、表面（シールの無い面）から 5 mm ごとに試料を採取し、JCI- SC4 に準じて全塩化物濃度を測定した。

## 2.2 実験結果と考察

図- 1 に、複合劣化試験 96 日目における塩分浸透深さと中性化深さを示す。図中の「中性化」は塩水浸漬と促進中性化を交互に繰り返したもので、「中性化なし」は、促進中性化の代わりに気中暴露したものである。まず中性化の影響を受けない場合について見ると、混和材を用いたものは普通セメントと比較して塩分浸透が抑制されていることが確認できる。

一方、乾湿繰返しにおいて促進中性化試験を行った場合は、B50 の配合を除いて混和材を用

いたものは用いないものと比べて中性化深さが大きくなっている。さらに、普通セメントのみの供試体では中性化の影響によって塩分浸透が抑制されている<sup>4)</sup>。これは、炭酸化による固定化塩化物の解離より細孔構造の緻密化による塩分浸透抑制効果が大きかったためと考えられる。これに対して、混和材を用いたものはいずれも中性化することによって塩分浸透深さが増加している。また、中性化深さの大きい B70 と F30 で中性化なしに対する塩分浸透深さの増加割合が大きくなっており、中性化が塩分浸透に大きく影響していることが確認できる。

図- 2 は、複合劣化試験 504 日目の結果を示したものである。混和材を用いない場合の実験を実施していないため、普通ポルトランドセメントのみとの比較はできないが、図- 1 の場合と同様に、中性化した場合の方が塩分浸透深さが増加していることが確認できる。また乾湿繰返し複合劣化環境下における中性化の進行を見ると、フライアッシュ混和では試験 96 日から 504 日までに中性化深さの増加がほとんど無いのに対して、高炉スラグ微粉末混和では増加が大きい。この

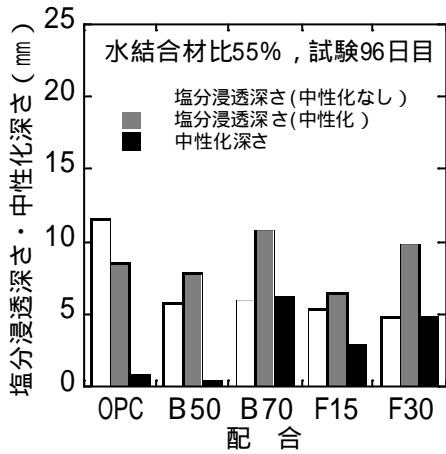


図 1 複合劣化試験における塩分浸透深さおよび中性化深さ（試験 96 日目）

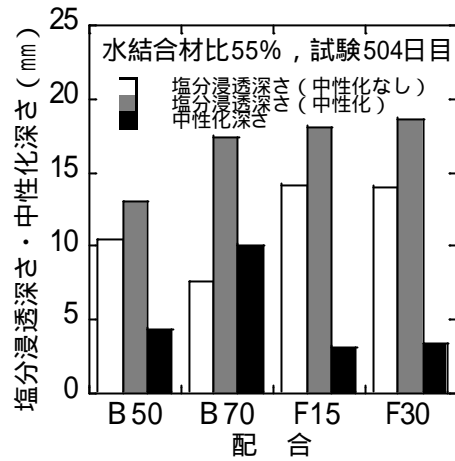


図 2 複合劣化試験における塩分浸透深さおよび中性化深さ（試験 504 日目）

ことから混和材の種類によって中性化の進行が異なるものと考えられる。

図-3 は，試験 96 日目の供試体中の全塩化物濃度を示したものである。図より，普通ポルトランドセメントのみを用いた場合は，図-1 と同様に塩分浸透が抑制されている。これに対して高炉スラグ微粉末混和では，中性化によって明らかに塩分浸透が増加している。また，フライアッシュ混和でも，僅かではあるが中性化の影響を受けていることがわかる。

なお，これらの結果は水結合材比 55% についてのものであるが，水結合材比 45% についても同様の傾向が得られた。

以上のことから，混和材として高炉スラグ微粉末およびフライアッシュを用いたモルタルは，中性化が関与することによって，即ち複合劣化によって塩分浸透が促進されることが確認された。また，乾湿繰返し複合劣化環境下における中性化の進行が混和材の種類によって異なっていた。そこで，それらの原因について検討するため，3.において微細組織の検討を行った。

### 3. 微細組織の検討

#### 3.1 実験概要

##### (1) 使用材料および配合

微細組織の検討に用いたモルタルの使用材料，

配合および初期養生条件は，2.と同様である。供試体は 4×3×0.5cm の薄板状のものを用いた。

##### (2) 実験方法

初期養生終了後，促進中性化試験を行った。促進条件は 2.と同様である。促進試験開始から 4 週目まで 1 週間ごとに水銀圧入法による細孔径分布の測定，熱分析による水酸化カルシウム量および炭酸カルシウム量の測定を行った。

#### 3.2 実験結果と考察

経時的に測定した細孔構造，水酸化カルシウム量および炭酸カルシウム量の経時変化は小さかった。これは実験に薄板状の供試体を用いたため，早期に供試体全体が本研究で採用した促進条件で到達し得る炭酸化度の上限に達したためと考えられる。また本研究では，混和材を用いたモルタルの炭酸化による細孔構造の変化を基礎的に検討することを目的としたことから，今回のような実験を行った。複合劣化試験を行ったモルタルの細孔構造は表面からの距離によって異なり，さらに乾湿繰返しを行っていることから水分供給の影響（例えば，試験中の水和など）を受けていると考えられるが，細孔径分布測定結果にはそれらの影響は含まれておらず，あくまで基礎的検討であることを付記しておく。

図-4 に結合材別に初期養生終了後と促進 4

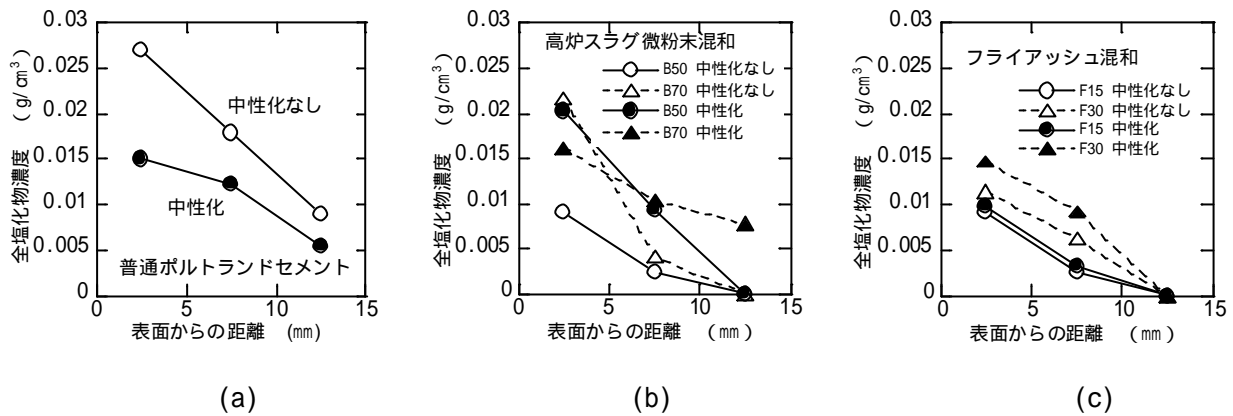


図 3 複合劣化試験を行った供試体中の全塩化物濃度分布 (試験 96 日目)

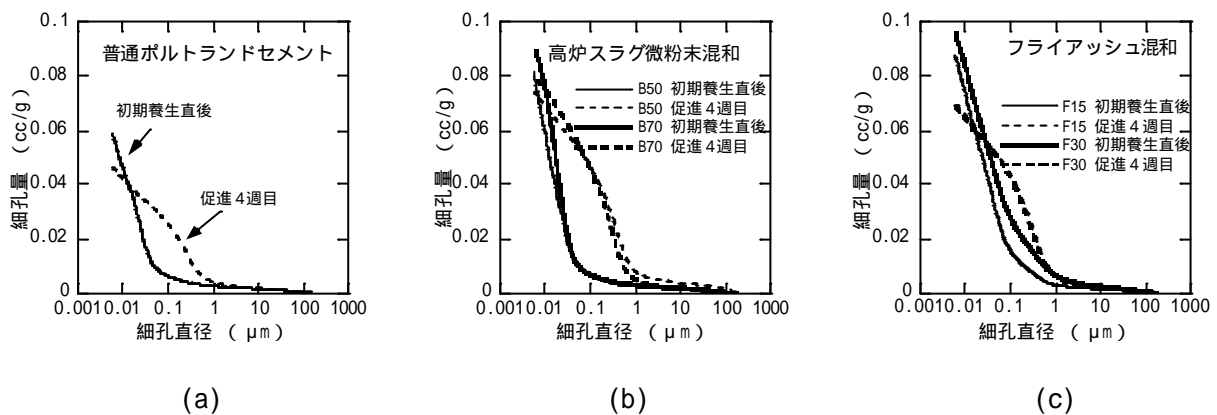


図-4 炭酸化による細孔構造の変化

週目における細孔径分布を示す。図より、どの結合材を用いた場合でも、中性化することによって、全細孔量は減少するものの、直径  $0.02 \sim 1 \mu\text{m}$  の範囲の細孔量が増加している。増加の程度は高炉スラグ微粉末混和が最も大きい。高炉スラグ微粉末を用いた場合に炭酸化によって多孔化が起きることは、既往の研究でも確かめられており、さらにその原因は組織を形成している  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比の低い C-S-H が二酸化炭素を吸収すると多量の水を放出するためであるとしている<sup>5)</sup>。一般に、セメント硬化体が炭酸化すると、水酸化カルシウムから炭酸カルシウムが生成し、その際約 11.7% の体積増加があるため、細孔組織は緻密化するとされている。しかし C-S-H が炭酸化する場合は、多孔化する可能性もあると考えられる。

なお、フライアッシュを混和した場合でも、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比の低い C-S-H が生成すると考えられ

るが、高炉スラグ微粉末ほど顕著な多孔化は見られなかった。その原因として、水酸化カルシウムの炭酸化による緻密化と C-S-H の炭酸化による多孔化が相殺した可能性がある。図-5 に、促進中性化試験を行った供試体中の水酸化カルシウム量および炭酸カルシウム量を示す。図より、フライアッシュの置換率が高炉スラグより低いこと、ポゾラン反応の速度が遅いことから初期養生直後の水酸化カルシウム量はフライアッシュを混和した方が多くなっている。しかし、炭酸カルシウム量は混和材の違いによる差はほとんど無く、高炉スラグ微粉末混和の場合は、水酸化カルシウム以外から生成する炭酸カルシウムが多いことがわかる。また各種水和物の量的な構成から考えて、水酸化カルシウム以外の水和物から生成する炭酸カルシウムの大部分は C-S-H の炭酸化によるものと考えられる。

以上のことから、水酸化カルシウムにより生

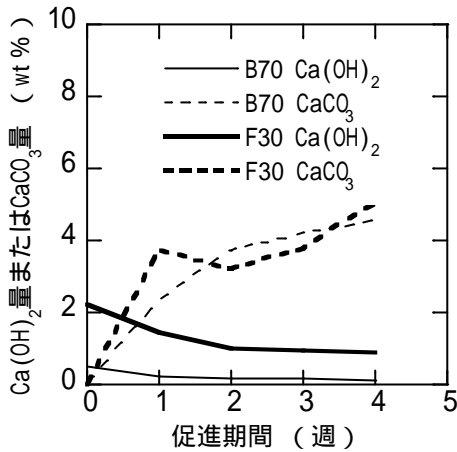


図 5 促進試験における水酸化カルシウム量と炭酸カルシウム量の変化

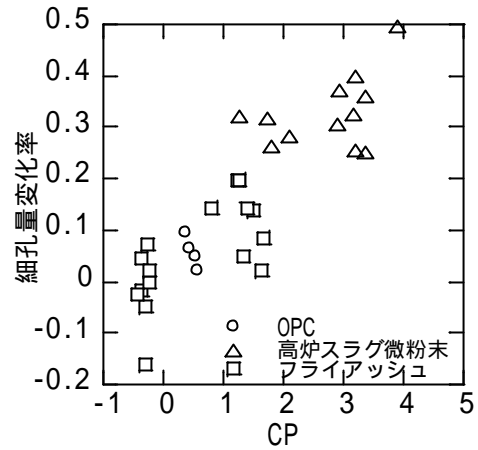


図 6 指標 CP と細孔量変化率の関係

成した炭酸カルシウム量を細孔構造の緻密化の指標に，その他の水和物から生成した炭酸カルシウム量を多孔化の指標として用い，炭酸化による細孔量変化の評価を試みた。具体的には，初期養生直後の水酸化カルシウム量と促進後の水酸化カルシウム量の差から水酸化カルシウムから生成した炭酸カルシウム量を求め，残りの炭酸カルシウム量を C-S-H から生成した量と考えた。炭酸化前後の各物質の体積差を考慮して，指標 CP を以下のように定義した。

$$CP = \alpha \cdot CC_{CH} + \beta \cdot CC_{CSH} \quad (4)$$

ここに， $CC_{CH}$ ：水酸化カルシウムから生成した炭酸カルシウム量 (mol/cm<sup>3</sup>)

$CC_{CSH}$ ：C-S-H から生成した炭酸カルシウム量 (mol/cm<sup>3</sup>)

$\alpha, \beta$ ：定数

炭酸化前の物質として C-S-H，水酸化カルシウム，炭酸化後の物質として炭酸カルシウム，SiO<sub>2</sub> ゲルを考えた。また，炭酸化によって放出される水の体積はそのまま空隙の増加につながるとして，式(4)の定数  $\alpha$  および  $\beta$  を，結合材ごとに定めた。C-S-H の組成は，普通セメントで C<sub>1.7</sub>SH<sub>2.5</sub>，高炉スラグ混和で C<sub>0.39</sub>SH<sub>1.3</sub><sup>6)</sup>，フライアッシュ混和で CSH<sub>1.2</sub> と仮定した。フライアッ

シュ混和の CaO/SiO<sub>2</sub> 比が高炉スラグの場合より低いのは，また図-5 に示されるように水酸化カルシウムの消費が進んでいないこと，一般にポゾラン反応の進行が遅いとされていることを考慮したためである。

各物質の密度は文献によったが，CaO/SiO<sub>2</sub> 比が 1 以下の C-S-H の密度の測定例が無いので，一律 2.0g/cm<sup>3</sup> と仮定した。

図-6 に，指標 CP と細孔量の変化率の関係を示す。細孔量の変化率とは，初期養生直後の細孔量に対する炭酸化による細孔変化量の比であり，正の値が多孔化したことを，負の値が緻密化したことを意味する。また，評価の対象とした細孔は直径 0.015 ~ 15 μm の範囲とした。これは，この範囲の空隙量が拡散係数などの物質移動のしやすさを表す指標との相関が高いためであり，さらに空隙量と炭酸カルシウム生成量との相関も高いことから炭酸化によって変化する径の範囲と考えられるためである<sup>7)</sup>。図より，CP と細孔量変化率には結合材の種類によらず一応の相関があり，C-S-H の炭酸化が多孔化の要因と考えることに妥当性があると考えられる。また，各種結合材を用いた場合に生成する C-S-H の CaO/SiO<sub>2</sub> 比などについては今後詳細な検討の必要があるが，炭酸化による細孔構造の変化を定式化できる可能性があるものと思われる

る。

高炉スラグ混和で CP が大きく細孔量変化率が大きいのは、 $CC_{CSH}$  が多いためである。このことから、複合劣化試験における中性化深さと塩分浸透深さの増大がフライアッシュより大きいことの一因と思われる。

以上の検討により、高炉スラグ微粉末を用いた場合の中性化による塩分浸透の促進が細孔構造の多孔化によるものであることが示唆された。しかし、フライアッシュ混和の場合は多孔化が顕著でなく、緻密化しているものも見られ、細孔構造の変化のみで複合劣化メカニズムを説明することは難しい。既往の研究によると、 $CaO/SiO_2$  比が低いほど C-S-H の比表面積は増加し塩化物イオンの収着量も増加する<sup>6)</sup>。普通ポルトランドセメントの場合は、 $CaO/SiO_2$  比が高く塩化物イオンの固定化の主体となるのはモノサルフェートであると考えられたが<sup>4)</sup>、混和材を用いた場合は  $CaO/SiO_2$  比が低いために、相当量の固定化が C-S-H によってなされると推定される。さらに低  $CaO/SiO_2$  比の C-S-H は炭酸化しやすいとされている<sup>8)</sup>。この固定化が炭酸化によって破壊された場合、解離した塩化物イオンによって塩分浸透が内部までおよぶことが考えられる。このメカニズムは、細孔構造の多孔化が高炉スラグ微粉末の場合より顕著でなかったフライアッシュにおいて重要であると考えられ、今後の検討が必要である。

#### 4. まとめ

本研究での検討により、高炉スラグ微粉末およびフライアッシュを用いた場合、中性化によって塩分浸透が促進されることが確認された。特に、特に高炉スラグ微粉末を用いた場合にはそれが顕著であった。その原因として細孔構造の多孔化の影響が大きいこと、フライアッシュを用いた場合には多孔化以外の要因、例えば、固定化塩化物の解離の影響が示唆された。

今後は  $CaO/SiO_2$  比の低い C-S-H の組成、密度などを明らかにし、炭酸化による細孔構造の変

化の定量的把握を行う必要がある。さらに、これら低  $CaO/SiO_2$  比の C-S-H の塩化物イオン固定化と炭酸化による解離を検討する必要がある。これらの検討から混和材を用いた場合の複合劣化予測モデルを構築していく予定である。

#### 謝 辞

本研究は、文部省科学研究費（課題番号 12750419）により行ったものであることを付記する。

#### 参考文献

- 1) 小林一輔：コンクリートの炭酸化のメカニズム，土木学会論文集，No.433/ -15，pp.1-14，1991.8.
- 2) 例えば，土木学会：鉄筋腐食・防食および補修に関する研究の現状と今後の動向，コンクリート技術シリーズ 26，1997.12
- 3) 例えば，岸谷孝一，西澤紀昭 他編：コンクリートの耐久性シリーズ，中性化，技報堂出版，1986.
- 4) 佐伯竜彦，植木 聡，嶋 毅：塩害と中性化の複合による塩化物イオンの浸透予測モデルの構築，土木学会論文集（掲載予定）
- 5) 坂井悦郎，金 尚奎，大門正機：高炉スラグセメント硬化体の炭酸化反応による多孔化の抑制方法，セメント・コンクリート論文集，No.49，pp.714-719，1995.
- 6) 中村明則，坂井悦郎，西澤賢一，大場陽子，大門正機：ケイ酸カルシウム水和物による塩化物イオン，硫酸イオンおよびリン酸イオンの収着，日本化学会誌，1999，No.6，pp.415-42
- 7) 佐伯竜彦，大賀宏行，長瀧重義：コンクリートの中性化の機構解明と進行予測，土木学会論文集，No.414/ -12，pp.99-108，1990.2.
- 8) 鈴木一孝，西川直宏，林 知延：Ca/Si 比の異なる C-S-H の炭酸化，セメント・コンクリート論文集，No.43，pp.18-23，1989.