論文　異なる鉱物組成ならびにセッコウ量を有するセメント硬化体の塩分平衡特性

石田　哲也[*1]・丸屋　剛[*2]・宮原　茂禎[*3]

要旨：早強・普通・低熱ポルトランドセメントを用いて作製した供試体を塩分に浸漬させ，内部の塩分平衡の定量化を試みた。具体的には，細孔溶液抽出試験と JCI-SC4 法による自由塩化物と全塩素の測定，粉末X線回折によるフリーデル氏塩の定量を行った。以上の試験を総合化して，鉱物組成ならびにセッコウ添加量によって変化する自由塩化物と固定化塩素（壁面吸着及び化学的固相成分）の平衡関係を定量化した。

キーワード：自由塩化物，固定化塩素，フリーデル氏塩，吸着塩素

1. はじめに

近年，コンクリート構造物の寿命予測と耐久設計，ならびに維持管理の枠組みが整備されつつある。例えば土木学会コンクリート標準示方書では，塩化物イオンの侵入に伴う鋼材腐食の照査に関する設計が明示され[1)]，また塩化物イオンの拡散係数の標準試験が基準化されるに至っている[2)]。この枠組みにもとづき，塩化物の移動ならびに平衡現象を定量化・一般化し，性能評価手法と耐久設計を高度化することが，これからの技術課題であるといえる。

セメント硬化体内部に存在する塩化物イオンは，一般に自由塩化物と固定化塩素に分類される。自由塩化物は微細空隙中の液状水に溶存して，自由に移動可能な形態として存在する。一方固定化塩素は，通常の濃度・ポテンシャル勾配下では見かけ上移動せず，フリーデル氏塩($C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$，以降F塩と記述)として水和物中に取り込まれるもの，及び空隙壁面に吸着する成分に分類される。ここで，材料内部に存在する全塩化物イオン量は自由塩化物と固定化塩素の総和となるが，高い固定化能力を有する硬化体の場合は相対的に自由塩化物量が少なくなり，結果として鋼材腐食に対して高い抵抗力を持つことになる。従って，塩化物イオン侵入に起因する鋼材腐食の予測手法の高精度化を図る上で，各種条件下における固定－自由塩化物量の関係を把握することが重要となる。

F塩として固定化される塩素（以降，固相塩素とする）は，C_3A含有量やモノサルフェート生成量に依存すると言われている[3)]。また，空隙構造及び空隙表面電荷に応じて，水和物に吸着される成分（以降，吸着塩素）の量は異なると予想される。本論文では，鉱物組成とセッコウ量を変化させたセメントを用いて実験を行い，自由塩化物と固定化塩素の平衡関係を定量化することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 材料及び配合

実験に使用した早強，普通，低熱の各ポルトランドセメントの化学組成を**表－1** に，実験シリーズと使用材料・配合一覧を**表－2** に，また材料各々の密度を**表－3** に示す。セメントと外添加したセッコウの総和を粉体量とし，水粉体比 50％のモルタル供試体を作製した。細骨材は JIS 標準砂（吸水率 0.42％）を使用し，練混ぜ水はイオン交換水を用いた。

2.2 試験体作製方法と養生条件

練混ぜ方法は JISR 5201 10.4.3 に従い，練混ぜ及び型枠への充填は 20℃の環境下で実施した。作製した試験体寸法は φ50×100mm であり，翌日の

*1 東京大学大学院　工学系研究科社会基盤学専攻助教授　博士（工学）　(正会員)
*2 大成建設（株）技術センター　土木技術研究所土木構工法研究室　工博　(正会員)
*3 大成建設（株）九州支店　小丸川発電所工事作業所　工修

表－1　セメントの化学組成（質量比 %）

	Igloss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O
早強	1.39	20.0	5.01	2.79	65.9	0.80	2.93	0.22	0.43
普通	0.49	21.5	5.65	2.93	64.9	1.07	1.75	0.33	0.38
低熱	0.41	25.8	3.41	3.51	62.4	0.82	2.40	0.20	0.49

脱型後，28 日間水中養生を施した。養生終了後，後述する試験の種類に応じて，シリンダー供試体からスライス片ならびにサイコロ片に切断した。具体的には，材料分離の影響を排除するため試験体の両端部から 10mm の部分を除去し，残りの 80mm の部分から精密カッターを用いて，スライス片の場合はφ50×10mm の試験体を 6 枚，サイコロ片の場合は 6×6×6mm の試験体を約 250 個採取した。

2.3 試験項目及び方法

(1) 自由塩化物と固定化塩素の定義と定量

セメント硬化体中に含まれる塩化物の分析法は，JCI法（JCI-SC4）が一般的である。この方法で得られる可溶性塩化物量は，厳密には細孔溶液中の自由塩化物量と等しくならない。50℃の温水で抽出される可溶性塩化物には，20℃常温下で吸着塩素として存在する成分，あるいはF塩の形態をとる固相塩素の一部も含まれると予想されるためである。そこで，細孔溶液抽出装置[4)]を用いて自由塩化物量の測定を行い，同一条件を与えた供試体中の可溶性塩化物量と比較することで，両者の関係を実験シリーズ毎に定式化した[5)]。これにより，比較的簡便なJCI法によって得られる測定値を自由塩化物量に変換することが出来る。

厚さ 10mm に切断したスライス片を NaCl 溶液（濃度水準は，**表－4** を参照）に浸漬し，14 及び 28 日後，細孔溶液の自由塩化物濃度測定，JCI 法による全・可溶性塩化物量測定，ならびに粉末X線回折（XRD）による F 塩定量を行った。また，外部からの塩化物イオン浸透量を短期間のうちに大きくするため，スライス形状の供試体と共に，サイコロ片を用いて全・可溶性塩化物量の測定を行った。浸漬溶液濃度と浸漬期間は**表－4** の通りである。

表－2　実験シリーズ名と使用材料・配合

シリーズ	セメント種類	単位量 (kg/m^3)			
		水 *W*	セメント *C*	細骨材 *S*	二水セッコウ
HC	早強	416.5	832.9	838.0	－
NC	普通	419.0	838.0	838.0	－
NG	普通	416.2	792.7	838.0	39.7
NG2	普通	413.4	747.9	838.0	78.8
LC	低熱	422.0	844.1	838.0	－

表－3　材料の密度(g/cm^3)

材料	水	早強セメント	普通セメント	低熱セメント	二水セッコウ	砂
密度	1.00	3.13	3.18	3.24	2.32	2.64

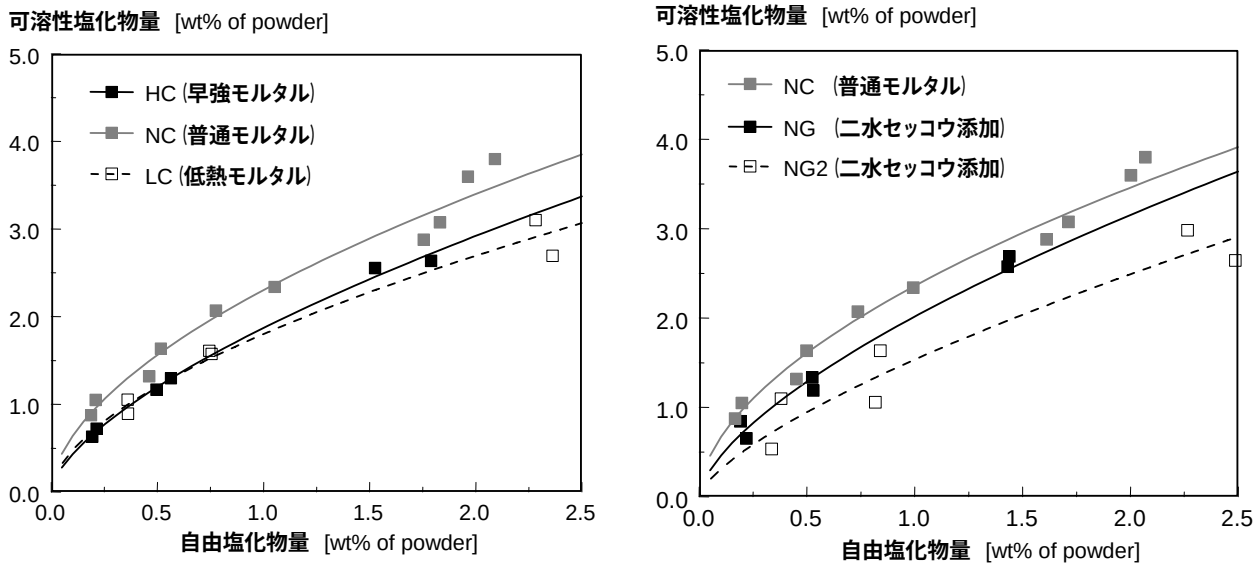
表－4　試験項目

試験項目	試験片	浸漬液濃度	浸漬期間
自由塩化物濃度測定	スライス φ50×10mm	3 水準*1 (1,3,10%)	2 水準 14, 28 日
JCI 法による塩分量測定			
F 塩定量			
JCI 法による塩分量測定	サイコロ 7×7×7mm	1%	56 日
		3%	28, 56 日
		10%	14, 28, 56 日

*1　NC シリーズのみ 5 水準（1,3,6,10,15%）

(2) F 塩定量

F塩の定量はX線内部標準法によった。標準物質のF塩は，焼成して作製したC_3Aと$CaCl_2$を 1:1（mol 比）で混合し、水粉体質量比 2 で 7 日間水和させることにより合成した。内部標準物質にはα-Al_2O_3を，希釈材にはモルタル試料と近い条件となるように，標準砂および$CaCO_3$を用いた。



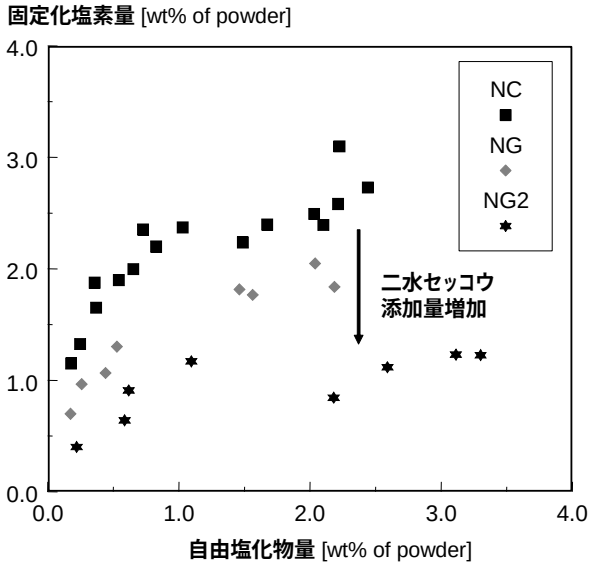
図－1　可溶性塩化物量と自由塩化物量の関係

検量線は以下のようにして作成した。まず，標準砂，標準物質（F塩），内部標準物質（α-Al_2O_3）を 7 日間アスピレータ乾燥後それぞれ微粉砕した。つぎに，標準物質，炭酸カルシウム，標準砂を，所定の質量比となるように秤取りアセトンを用いて湿式混合し，さらに内部標準物質を 10%内割りで添加して湿式混合した。アセトンが十分に蒸発した時点で粉末X線回折測定を行い，標準物質と内部標準物質の回折ピークの面積を求めた。定量に使用した回折ピークは， F塩： $2\theta=11.3°$，α-Al_2O_3：$2\theta=52.5°$（ともにCu Kα）である。これらの面積比と標準物質量から検量線を作成した。

試料中のF塩の定量は以下の手順によった。まずモルタル試料を微粉砕し，これに内部標準物質を10%内割りで添加し湿式混合する。検量線を求めた方法と同様にして粉末X線回折測定を行い，定量物質（F 塩）と内部標準物質の面積比を求め，検量線からF塩量を求めた。

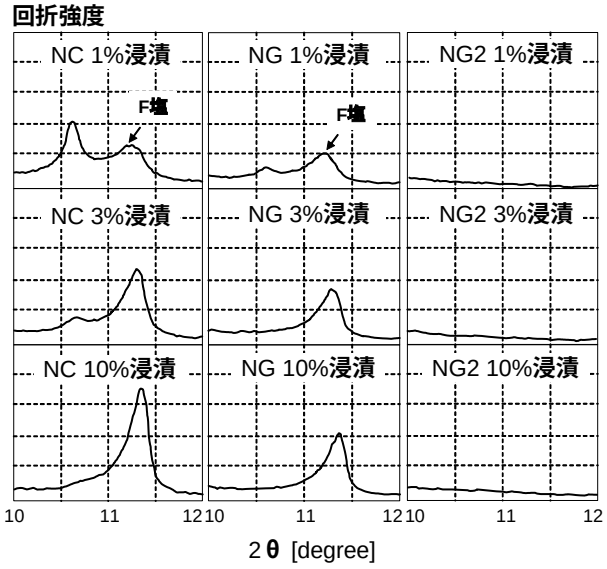
3. 自由塩化物と可溶性塩化物の関係

細孔溶液抽出試験から得られた溶液を用いて，電位差滴定装置により細孔溶液中に存在する自由塩化物濃度が測定される。供試体内部の全自由塩化物量は，細孔溶液の総量と塩化物濃度の積として求めることができる。ここで細孔溶液量は，各々の浸漬後の供試体に D-Dry を施すことで得られる逸散水分量と定義した。D-Dry は供試体の重量変化が認められなくなるまで実施した。

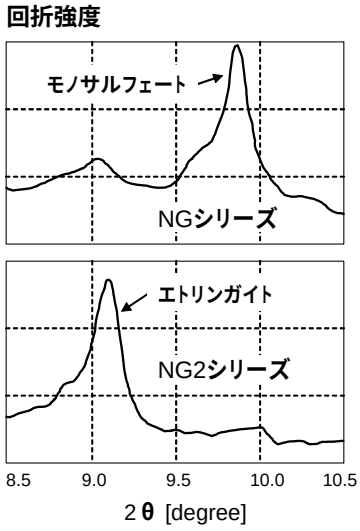


図－2　二水セッコウ添加量が与える塩分平衡特性への影響

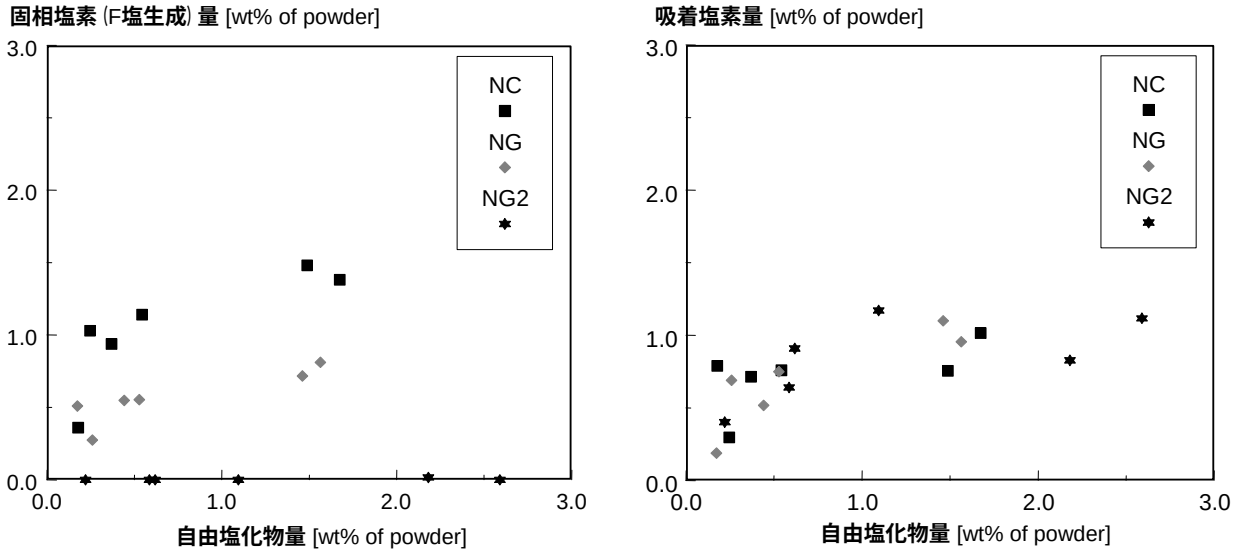
図－1 に実験から得られた可溶性塩化物量と自由塩化物量の関係を示す。塩化物量は全て粉体質量比で表している。二水セッコウを添加したシリーズは，粉体量はセメントとセッコウの総和となる。図に示されるとおり，同一浸漬期間・濃度において，自由塩化物と比較し，可溶性塩化物はより多く存在することが認められる。本実験結果をべき乗近似することで，両者の関係を以下の式(1)のように定式化した。



図－3 XRD 試験による回折ピーク（浸漬後）



図－4 XRD 試験による回折ピーク（浸漬前）



図－5　自由塩化物量と固相塩素および吸着塩素の関係（セッコウ添加の影響）

HC	$C_{sol}=1.87\cdot C_{free}^{0.64}$	$R^2=0.997$	
NC	$C_{sol}=2.30\cdot C_{free}^{0.56}$	$R^2=0.979$	
NG	$C_{sol}=2.02\cdot C_{free}^{0.65}$	$R^2=0.950$	(1)
NG2	$C_{sol}=1.53\cdot C_{free}^{0.70}$	$R^2=0.851$	
LC	$C_{sol}=1.80\cdot C_{free}^{0.58}$	$R^2=0.973$	

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。べき乗関数は，自由塩化物量の増加に伴い，可溶性塩化物量が減少することを物理的に意味する。すなわち，自由塩化物濃度が高い領域では，温水で抽出される一部の吸着及び固相成分量が相対的に減少し，自由と可溶性塩化物の両者が次第に接近するのである。

4. セメント硬化体内部の塩分平衡

4.1 セッコウ量の影響

図－2 に，NC，NG，NG2 シリーズの自由塩化物量と固定化塩素量の関係を示す。細孔溶液抽出ならびに JCI 法による試験結果の両者を含んでいる。JCI 法の可溶性塩化物量は，式(1)を用いて自由塩化物量に変換した。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。図示されるとおり，セッコウ量の多寡によって平衡性

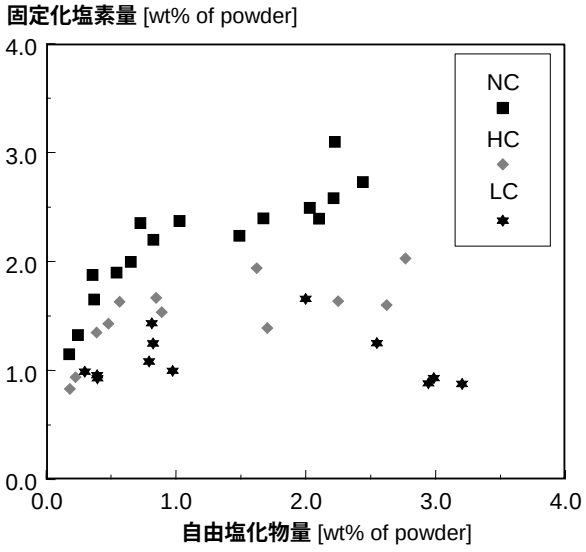
状は大きく変化することが認められ，添加量が増加することで固定化能力が顕著に減少している。機構を詳細に検討するため，固定化塩素を固相と吸着塩素の各成分に分離することを試みた。

14 日間NaCl溶液に浸漬したケースに対して行ったXRDの結果を**図－3** に示す。回折角度 2θ=10~12°の範囲のみを抽出している。NCおよびNGシリーズについては，塩分濃度の増加に伴い， F塩の生成量が増大する傾向が明瞭に見てとれる。またF塩に相当する回折ピークはセッコウ量の増加と共に減少し，最も添加量の多いNG2 シリーズではF塩の存在が認められない。ここで，NaCl溶液に浸漬する直前に実施したXRD結果（2θ=8.5~10.5°）を**図－4** に示す。NG2 シリーズでは大量にセッコウを添加したことにより，エトリンガイト生成量が増加しているが（2θ=9.1°のピーク），モノサルフェートへの転移が生じていないことが分かる（2θ=9.9°のピーク）。NG2 においてF塩の生成が見られない理由である。高炉スラグ微粉末にセッコウを添加したセメント硬化体において，同様の傾向が過去に報告されている[6)]。

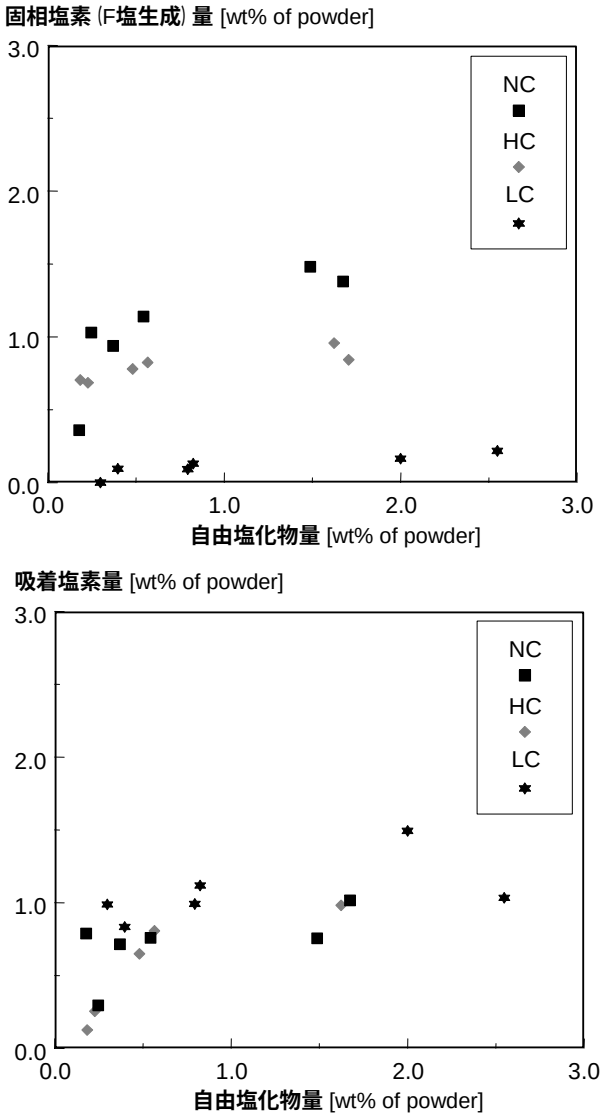
図－5 は，各シリーズにおける自由塩化物量と固相塩素ならびに吸着塩素の関係を示したものである。吸着塩素は，固定化塩素総量からXRDによる固相塩素量を差し引くことにより求めた。ここで，本論文で言及する固相塩素は，F塩（$C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$）のみを指している。前述のとおり，固相塩素はシリーズによって大きく異なり，セッコウ添加量の増加と共に固相塩素は減少する。一方，吸着塩素にはシリーズ毎の明瞭な差異は認められない。空隙壁面の電荷状態ならびに比表面積等により吸着挙動が変化すると予想されるが，巨視的に見た場合，今回の試験ではセッコウ添加による吸着挙動の特段の変化は見られなかった。以上から，NC，NG，NG2シリーズの固定化能力の差異は，主として固相塩素量によりもたらされると結論付けられる。

4.2 鉱物組成の影響

続いてセメントの鉱物組成の影響について議論する。**図－6** に，NC（普通モルタル），HC（早強モルタル），及びLC（低熱モルタル）シリーズにおける自由塩化物と固定化塩素の平衡関係を示す。各々の



図－6　鉱物組成の違いが与える塩分平衡特性への影響



図－7　自由塩化物量と固定化塩素および吸着塩素の関係（鉱物組成の影響）

導出方法は前節と同様である。固定化能力の観点から順位付けすれば，NC＞HC＞LCとなる結果となった。これは，セメント中のアルミネート成分Al_2O_3の含有量を反映していると考えられる（**表－1**）。

前節同様，固相と吸着塩素の寄与分を詳細に検討するために，各々を分離して整理したものを**図－7**に示す。鉱物組成の違いによって，固相塩素量は大きく異なる結果となった。特に低熱セメントを使用したケースにおいて，F塩生成量が少ない。**表－1**の化学組成をもとにBogue式からC_3A量を算定すると，普通セメントは10.0%，低熱セメントは3.5%となる。各々の固相塩素量はカルシウムアルミネートの構成比率を反映したものになると考えたが，実際の現象は予想と異なる結果となった。一方，吸着塩素量については，前節同様，材料の種類による顕著な差異は認められなかった。硬化体の空隙構造やC/S比等に応じて吸着挙動に差異が生ずるとも推測したが，母材にセメントのみを使用した設定条件の範囲内では，特段の差をもたらすことはなかった。今後，空隙構造や水和物の特性を大きく変化させうる種々の混和材を用いた供試体を作製して，吸着挙動の機構・特性を検討していきたいと考えている。

5. まとめ

本研究では，セメントの鉱物組成とセッコウ添加量を変化させた供試体を作製し，内部の自由塩化物，固相塩素，ならびに吸着塩素の各成分を分離することで，セメント硬化体中の塩化物平衡機構の解明と定量化を試みた。得られた結果は次のようにまとめられる。

セッコウ添加量の多寡によって，F塩としての固定化塩素量は大きく変動する。セッコウ量が特に多い場合，エトリンガイトからモノサルフェートへの転移が生じず，F塩の生成が全く見られなくなる。また鉱物組成を変化させた場合，セメント中のAl_2O_3含有量の大小に応じて，F塩生成量が決定される。ただし普通及び低熱ポルトランドセメントを用いたケースのF塩による固定量の差は，化学組成から予想される値より相対的に大きくなる結果となった。吸着塩素に関しては，母材にセメントのみを使用した設定条件の範囲内では，シリーズごとに顕著な差異は見られなかった。吸着壁の比表面積及び表面電荷によって吸着挙動は異なると予想したが，鉱物組成及びセッコウ量の変化を与えたとしても，巨視的な塩素固定の観点からは特段の違いをもたらさないと考えられる。

なお本研究は，平成 14 年度国土交通省建設技術開発費補助金（社会基盤施設の高精度情報化診断・寿命予測技術に関する研究開発，代表：阿部雅人），ならびに平成 15，16 年度文部科学省科学研究費若手研究A（マルチスケールモデルによる無機材料科学と RC 構造工学のシステムインテグレーション，代表：石田哲也，課題番号：15686019）の補助を受け実施したことを最後に付記する。

参考文献

1) 土木学会：コンクリート標準示方書[施工編]，2002
2) 土木学会：コンクリートの塩化物イオン拡散係数試験方法の制定と規準化が望まれる試験方法の動向，コンクリート技術シリーズ No.55，2003
3) たとえば，Zibara, H., Yamada, K., and Uemura, Y.：Roles of cement mineral phases in chloride binding, 第 56 回セメント技術大会講演要旨，pp.174-175，2002
4) Barneyback, R.S., Diamond, S.: Expression and Analysis of Pore Fluids from Hardened Cement Pastes and Mortars, Cement and Concrete Research, Vol.11, pp.279-285, 1981
5) 丸屋 剛：コンクリートの塩化物イオンの移動に関する解析的手法の構築，東京大学学位論文，1995
6) 加藤弘義，宮川豊章，中村明則，土井宏行：高炉スラグ微粉末を使用したモルタル中の塩化物イオンの挙動と鉄筋腐食に与えるセッコウの影響，土木学会論文集，No.746/V-61，pp.1-12，2003