

混和材を用いたコンクリートの塩化物イオン透過性に及ぼす炭酸化の影響

Influence of Carbonation on the Penetration of Chloride Ion into Concrete with Admixtures

梅村靖弘*・原田 宏**

Yasuhiro UMEMURA and Hiroshi HARADA

Recently, high-performance concrete and high strength concrete have been developed actively. Mineral admixtures such as blast furnace slag, fly ash and lime powder are indispensable for high-performance concrete and high strength concrete. However, the influence of carbonation on the process of penetration of chloride ion into hardened concrete with mineral admixtures is not still fully understood. Therefore, it is necessary to clarify that the influence of carbonation on the process of penetration of chloride ion into hardened concrete with mineral admixtures in case of reinforced concrete structures on the seashore. So, the authors experimented on the influence of carbonation on the process of penetration of chloride ion into hardened concrete with mineral admixtures by using original chloride permeability tester.

keywords: chloride-induced corrosion, chloride ion, mineral admixture, Friedl's salt

1. はじめに

最近、使用されている高流動コンクリートは、通常のコンクリートと比較し、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、石灰石微粉末などの鉱物質の混和材を多量に混合し流動性と材料分離抵抗性を高めている。また、高強度コンクリートでは、これら混和材により温度ひびわれの原因となる使用セメント量を低減させている。今後、これらのコンクリートは沿岸域に建設される鉄筋コンクリートやプレストレストコンクリート構造物には、その特性を活かして利用されていくものと予想される。

このような背景の中で、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、石灰石微粉末などの混和材を使用したコンクリートの耐久性、特に、沿岸域環境下におけるコンクリート構造物の塩害と大きく関係するコンクリート中への塩化物イオンの透過性が重要となる。しかし、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、石灰石微粉末それぞれを用いたコンクリートの塩化物イオンの透過性について同一条件下で比較した研究は少ない^{1), 2)}。また、混和材を用いたコンクリートに大気中の二酸化炭素が侵入し、炭酸化が進行した場合の塩化物イオンの透過性への影響については明らかにされていない。したがって、本研究はコンクリートの塩化物イオン透過性に及ぼす混和材の種類と炭酸化の影響について明らかにするため、セメントの一部を高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、石灰石微粉末で置換したモルタル供試体を炭酸化させ、健全なものとの塩化物イオンの透過性に関する比較試験を行い、透過性の違いが生じる原因について考察した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

モルタルに使用した材料を表-1に示す。普通ポルトランドセメントは市販されているものを使用し、高炉スラグ微粉末は、石膏を添加していないもので、フライアッシュは国内炭より発生した良質なものの、石灰石微粉末は舗装用フィラー用炭酸カルシウムを使用した。混和材の化学成分を表-2に示す。

2.2 モルタル配合

モルタルの配合は、表-3に示すように塩化物イオンの透過性に及ぼす混和材のみの影響を検討するため、練混ぜ水と結合材（セメントと混和材）の比である水結合材比（ $W/C+AD$ ）を0.47、細骨材結合材比（ $S/C+AD$ ）を2.28一定とした。

2.3 供試体の作製

モルタルの練混ぜは、JIS R 5201に準じて1バッチ4リットルとしてホバート型ミキサで行った。供試体は、

* 正会員 日本大学理工学部土木工学科 (101-8308 東京都千代田区神田駿河台1-8)

** フェロー会員 日本大学理工学部土木工学科

φ5×h10cmの円柱型わくにモルタルを3層に分けて突き棒で突き固めて打設し作製した。供試体からのイオンの溶出を避けるため、打設24時間後に封かんをし20℃一定の室内で養生を行った。養生期間は91日間とした。塩化物イオン透過試験用の供試体はこのφ5×h10cmの円柱供試体の打設上面より5cmの位置から厚さ1cmに乾式カッターで切り出し、φ5×h1cmの円板状にしたものを使用した。塩化物イオン透過試験は、各混和材を用いた供試体の各々健全な状態のものと完全に炭酸化した状態のものについて行った。供試体の炭酸化は炭酸化促進試験装置により、炭酸ガス濃度10%、温度30℃、相対湿度60%の促進炭酸化槽内で保存して促進させた。

2.4 塩化物イオン透過試験

試験装置は図-1に示すように、中央部の隔壁にモルタル供試体を埋め込み、両側にチタン電極板を入れた溶液槽と直流定電流発生装置から構成されている。陽極側には、水酸化カルシウム飽和水溶液を陰極側には3%塩化ナトリウム水溶液を各々600ml入れた。通電は供試体通電面に対して電流密度を0.1mA/cm²、電流1.96mA一定として、20℃一定の室内で20日間行った。

2.5 測定項目と方法

(1) 流動性試験（フロー試験）

2.3項で述べた方法で練混ぜたモルタルの流動性試験はJIS R 5201に規定されているセメントの強さ試験におけるフロー試験に従った。

(2) 圧縮強度試験

2.3項で述べた方法で打設、養生を行い作製した材令91日のφ5×h10cmの供試体についてJIS A 1108に従い圧縮強度試験を行った。

(3) 供試体内部の炭酸化の確認試験

炭酸化促進試験による供試体の内部の炭酸化の状態は、フェノールフタレイン法によって確認した。

(4) 塩化物イオン透過量の測定

塩化物イオン透過試験により、モルタル供試体を透過した塩化物イオン量の測定は、陽極側の溶液を採取して、イオンクロマトグラフィーにより行った。

(5) 供試体内部の細孔径分布の測定

供試体内部の細孔径分布の測定は、水銀圧入法により行った。試料は、温度約105℃で約15時間乾燥した後破砕し、目開き2mmのふるいを通して粉末部分を除いて標準試料とした。

(6) 供試体内部の塩化物イオン量の測定

供試体内部の塩化物イオン量の測定は、日本コンクリート工学会規準（案）の「コンクリート中に含まれる塩分の分析方法（JCI-SC4）」により行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 モルタルの流動性及び圧縮強度

表-4に高炉スラグ微粉末(BS)とフライアッシュ(FA)な

表-1 使用材料

名 称	略 称	適 用
練り混ぜ水	W	純 水
セメント	C	普通ポルトランドセメント 比重 3.16 フレッシュ値 3260 cm ² /g
細 骨 材	S	小貝川産川砂 表乾比重 2.58 吸水率 1.85% F.H. 2.67
混 和 材	AD	BS 高炉スラグ微粉末 比重 2.92 フレッシュ値 4640 cm ² /g
		FA フライアッシュ 比重 2.26 フレッシュ値 3310 cm ² /g
		LP 石灰石微粉末 比重 2.70 フレッシュ値 3950 cm ² /g

表-2 混和材の化学成分

種別	化 学 分 析 (wt%)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂
BS	33.7	15.1	0.3	42.3	5.4	-	1.0	1.1
FA	50.1	27.9	6.0	7.5	2.8	1.1	0.3	-
LP	-	-	-	56.0	-	-	-	-

表-3 モルタル配合

配合記号	炭酸化 処 理	置換率 (%)	水結合材比 ⅴ/(C+AD) (%)	単位重量(kg/m ³)			
				水 W	セメント C	混和材 AD	細骨材 S
BS	無	50	47	270	287.5	287.5	1311
BSC	有	50	47	270	287.5	287.5	1311
FA	無	50	47	270	287.5	287.5	1311
FAC	有	50	47	270	287.5	287.5	1311
LP	無	50	47	270	287.5	287.5	1311
LPC	有	50	47	270	287.5	287.5	1311

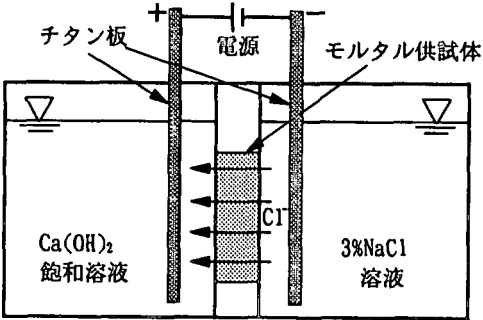


図-1 塩化物イオン透過セル概略図

表-4 フロー試験及び圧縮強度試験

配 合	フロー値 (mm)	圧縮強度 (材令91日) (MPa)
BS	173	43.6
FA	200	40.6
LP	153	24.0

らびに石灰石微粉末（LP）で単位セメント量の50%を置換したモルタルのフロー値と材令91日における圧縮強度を示す。フロー値は、FA > BS > LPの順に大きい値を示した。これは、混和材の水硬性や粒子形態の違いが原因と考えられる。圧縮強度はBS ≧ FA > LPとなり、養生期間が91日と長期であるためポゾラン反応がかなり進行しており、高炉スラグ微粉末、フライアッシュはほぼ同等な強度発現を示した。

3.2 塩化物イオンの透過量

図－2に急速塩化物イオン透過試験における通電時間と透過塩化物イオン濃度の変化を示す。塩化物イオンが供試体を通して、陽極側セルに流出するまでの誘導期ならびに単位時間当たり濃度変化に差が生じた。この結果塩化物イオン透過量は、FAC ≧ LPC ≧ BSC ≧ LP > FA > BSの順に多くなった。図－3に通電時間20日における各配合の塩化物イオン透過量を示す。炭酸化していない健全な状態における高炉スラグ微粉末の透過量をフライアッシュの場合と比較すると約30%の減少となり、石灰石微粉末の場合と比較すると約50%の減少となった。同様に、炭酸化した状態における高炉スラグ微粉末の透過量をフライアッシュ、石灰石微粉末の場合と比較すると5～10%の減少となった。したがって、健全な状態ならびに炭酸化した状態においても、高炉スラグ微粉末の場合が、最も塩化物イオンの透過抑制効果があることが明らかとなった。炭酸化による塩化物イオンの透過量の変化を混和材別に比較すると、高炉スラグ微粉末では約50%、フライアッシュでは約20%、石灰石微粉末では約7%の増加となった。したがって、炭酸化による塩化物イオンの透過性への影響は、高炉スラグ微粉末の場合が最も大きくなった。

3.3 塩化物イオンの透過量に及ぼす細孔径分布の影響

図－4に各混和材別の健全な場合と炭酸化した場合についてのモルタル供試体中の全細孔容積と総塩化物イオン透過量の関係を示す。高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、石灰石微粉末、各々の場合の全細孔容積について健全な供試体と炭酸化した供試体を比較すると炭酸化した供試体の方が全細孔容積が減少する結果となった。したがって、炭酸化した供試体は緻密になっており、塩化物イオンの透過量は減少するものと考えられたが、増加する結果となった。この原因として、細孔径分布の違いが考えられたことから、図－5、図－6、図－7に示すように各混和材別に健全な場合と炭酸化した場合についてのモルタル供試体中の細孔径分布の変化を測定した。全ての供試体において、細孔径10～200μmの細孔径分布は同様な傾向を示した。この範囲の空隙は一般にエントラップドエアであることから、特に塩化物イオン透過量には影響がないものと考えられる。高炉スラグ微粉末の場合は、炭酸化の進行による細孔径分布の変化は、ほとんど見られず、炭酸化したものは健全なものと比較して細孔径0.003～0.01μm付近の微細空隙が減少した。フライアッシュの場合は、炭酸化した場合、細孔径0.003～0.1μmの微細空隙が減少し、0.1～3μmの粗大空隙が増加した。石灰石微粉末の場合は、細孔径0.003～0.03μmの微細空隙が減少し、0.03～1μmの粗大空隙が増加した。

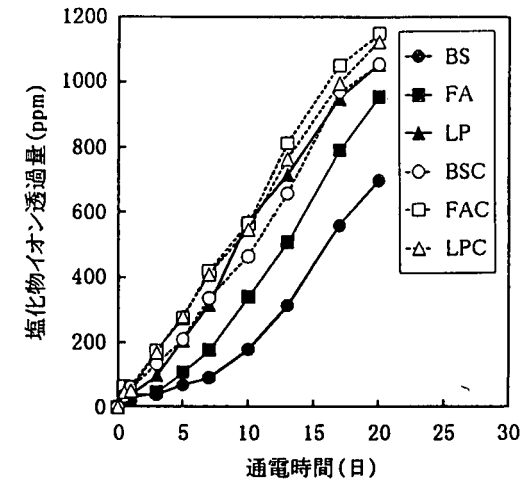


図-2 通電時間と塩化物イオン濃度の関係

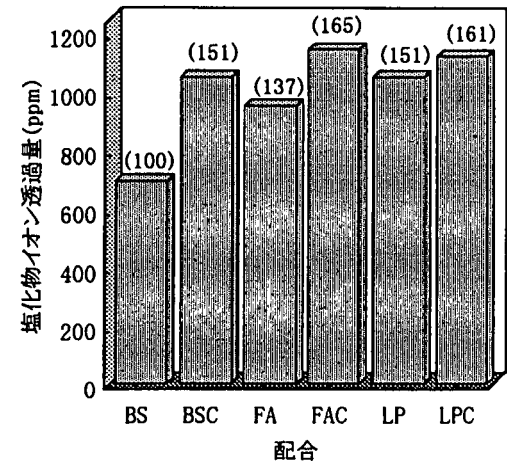


図-3 通電時間20日の塩化物イオン透過量

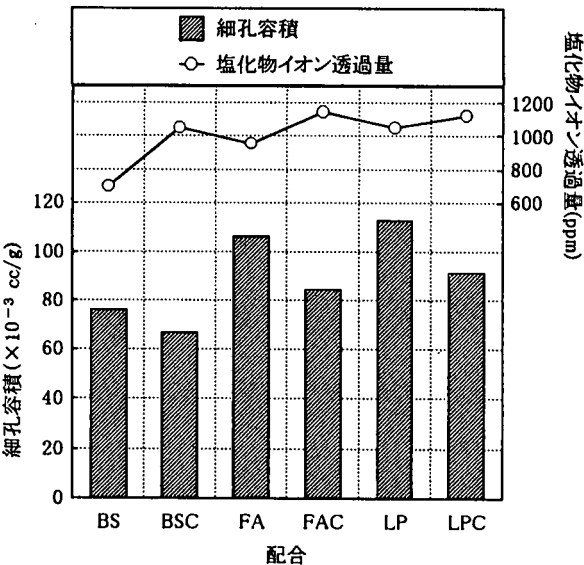


図-4 全細孔容積と総塩化物イオン透過量の関係

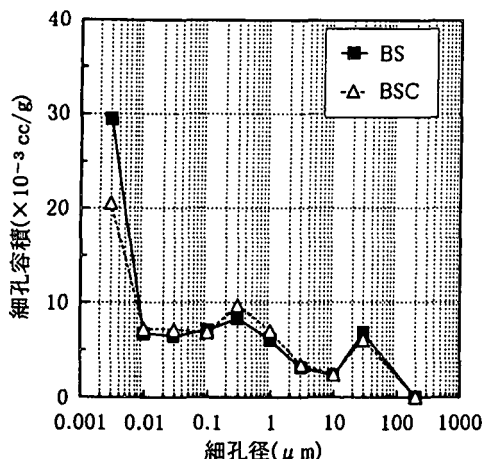


図-5 細孔径分布の変化(高炉スラグ微粉末)

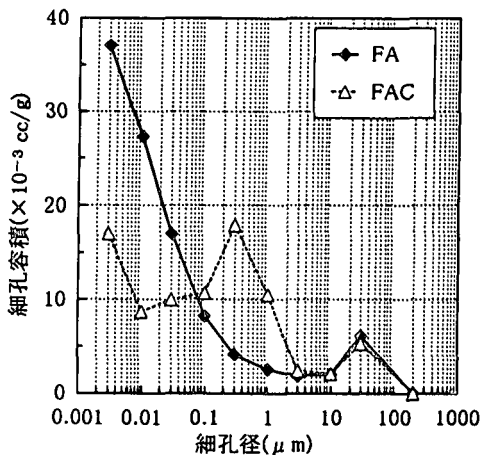


図-6 細孔径分布の変化(フライアッシュ)

以上の結果から、炭酸化により塩化物イオンの透過量が増加した理由として、フライアッシュ、石灰石微粉末の場合は、炭酸化により微細空隙が減少して粗大な空隙が増加したためと考えられる。しかし、高炉スラグ微粉末の場合では全細孔容積が減少し、さらに、細孔径分布に違いがほとんど生じなかったことから、別の原因が考えられる。

3.4 モルタル供試体内部の塩化物イオンの量

モルタル供試体中の塩素は、固定化されている塩素とそうでない塩素いわゆる塩化物イオン (Cl^-) との合計量が存在する。したがって、供試体中に固定化し留まる塩化物イオンが多いほど供試体を透過する塩化物イオン量は減少する。図-8 に各混和材別の健全な場合と炭酸化した場合についてのモルタル供試体内部の塩化物イオン量を示す。健全な場合のモルタル供試体内部の塩化物イオン量は、 $\text{BS} > \text{LP} > \text{FA}$ の順に多い結果となった。しかし、炭酸化するとモルタル供試体内部の塩化物イオン量は減少し、その量は、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、石灰石微粉末とも同等となった。このことから、高炉スラグ微粉末は、フライアッシュ、石灰石微粉末と比較して、塩化物イオンの固定化能力が大きいことが予想される。したがって、本研究では3.5 項で示す混和材の種類別による塩化物イオンの固定化能力に関する実験を行った。

3.5 塩化物イオンの固定化に及ぼす混和材の影響

セメント中に含まれる $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 鉱物 (C_3A) はセッコウ ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) と水和反応しエトリンガイトを生成しモノサルフェートに転化している。フリーデル氏塩は、このモノサルフェート ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) の SO_4^{2-} と Cl^- が置換したもので、その化学式は $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ で示される³⁾。モルタル供試体中に侵入してきた塩化物イオンの多くは、このフリーデル氏塩として固定化される。

本研究では、セメントの一部が高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、石灰石微粉末などの混和材で置換された場合、モノサルフェートが塩化物イオンによりフリーデ

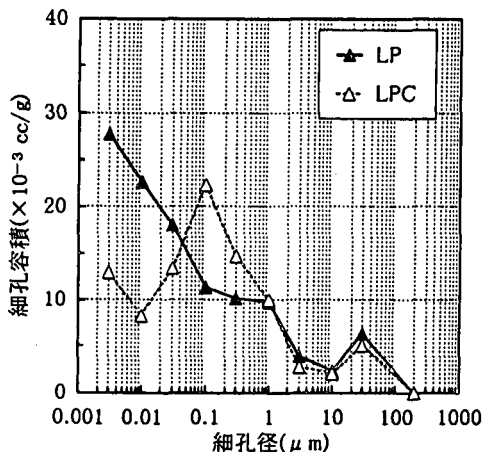


図-7 細孔径分布の変化(石灰石微粉末)

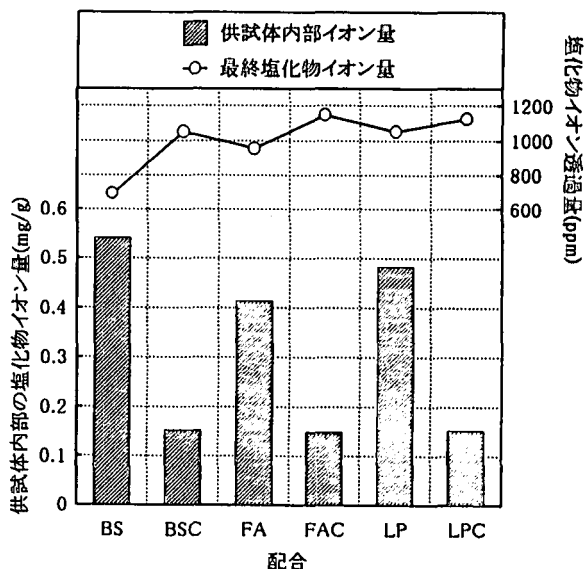


図-8 供試体内部の塩化物イオン量と総塩化物イオン透過量の関係

ル氏塩に転化される際の混和材の影響を確認するため以下の実験を行った。

(1) フリーデル氏塩の生成

モノサルフェートが塩化物イオンによりフリーデル氏塩に転化される際の混和材の影響を確認するため以下に示す方法でフリーデル氏塩を生成した。

最初に、炭酸カルシウム (CaCO_3) と酸化アルミニウム (Al_2O_3) をモル比で 3 : 1 で混合し、1000℃で仮焼成しそれを980MPaで圧縮成形しペレットを作製する。次にそのペレットを白金のつぼで1450℃で3時間焼成し、それを2回繰り返し単一相の C_3A を合成した⁴⁾。この C_3A と二水セッコウ、各混和材(高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、石灰石微粉末)を重量比で10 : 2 : 10で混合し、この混合した結合材と水を水結合材比50%の条件で練り混ぜを行い水和させ養生し、モノサルフェートを生成した。養生期間は28日間と91日間の二通りとした。養生後この水和物を粉砕し3% NaCl溶液中に10日間浸漬させフリーデル氏塩を生成させた後、吸引ろ過して残渣をメタノールとアセトンで水和反応を停止させ試料とした。

(2) 粉末X線回折法によるフリーデル氏塩の確認

生成試料中のフリーデル氏塩の確認はX線回折(XRD)により行った。養生28日間の試料のXRDの測定結果を図-9に示す。また、養生28日間と91日間各々におけるBS、FA、LPのフリーデル氏塩の第3ピーク強度($d=3.85(\text{\AA})$)の比較を図-10に示す。第3ピーク値で比較した理由としては、LPの場合、フリーデル氏塩の第1ピークとモノカーボネート($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$)が第1ピークが近接しており、フリーデル氏塩とモノカーボネートの判別がし難いためである。

養生28日間と91日間の場合におけるフリーデル氏塩の各ピーク強度を比較すると、両方とも $\text{LP} > \text{BS} > \text{FA}$ の順にピーク強度が高くなった。

以上の結果から、塩化物イオン(Cl^-)がモノサルフェートの SO_4^{2-} と置換し結合して、フリーデル氏塩に転化して固定化される場合、混和材の種類によって著しく影響されることが分かった。本研究では $\text{LP} > \text{BS} > \text{FA}$ の順に影響が大きかった。

しかし 3.4 項の結果では、モルタル供試体内分の塩化物イオン量は、高炉スラグ微粉末が最も多く、次に石灰石微粉末が多かった。この理由としては、実際のモルタル供試体内部では、 C_3A と多量な塩化物イオン(Cl^-)が共存した場合、すべての Cl^- がモノサルフェートの SO_4^{2-} と置換しフリーデル氏塩として固定化されるのではなく固定化されずモルタル細孔中の液相部分に溶けている塩化物イオン、いわゆる水溶性塩分および、準安定相のような塩化物 ($\text{C}_3\text{A} \cdot 1/2 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) などになっており、このような状態でモルタル供試体内部に留まっている塩化物イオン量が石灰石微粉末の場合と比較し高炉スラグ微粉末の方が多かったものと考えられる。

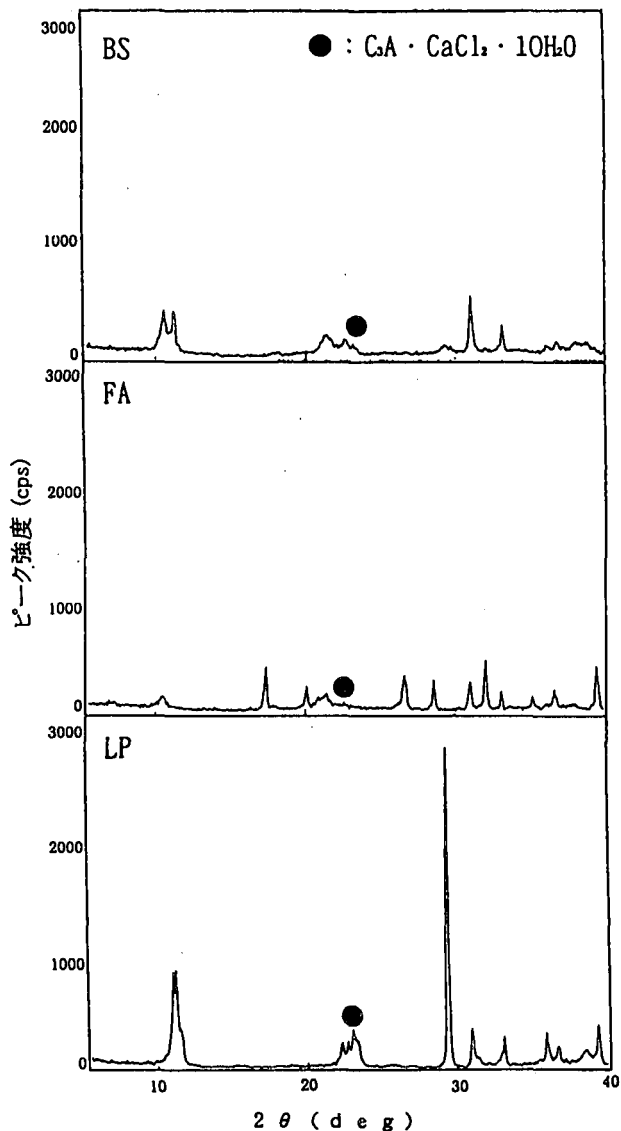


図-9 BS、FA、LPを混和した時のフリーデル氏塩のXRDパターン

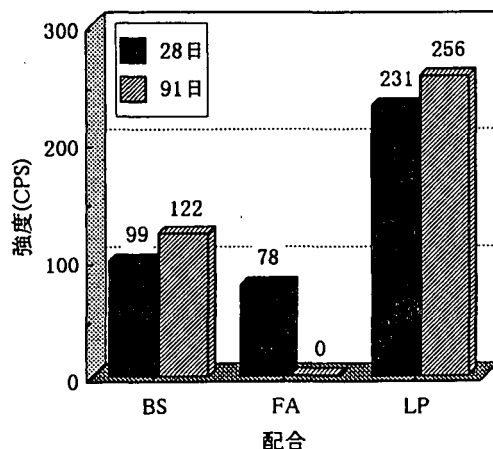
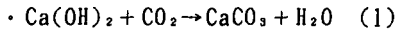


図-10 XRDによるフリーデル氏塩のピーク強度の比較($d=3.85 \text{\AA}$)

3.6 塩化物イオンの固定化に及ぼす炭酸化の影響

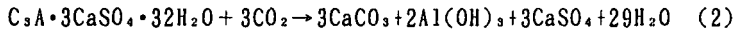
3.4 項で述べたように炭酸化した場合にモルタル供試体内部の塩化物イオンが減少した原因として以下のように推察できる。

モルタル中に二酸化炭素が侵入すると、セメントの水和反応によって生ずる水酸化カルシウムが二酸化炭素の作用によって式(1)のように炭酸カルシウムに変化する。

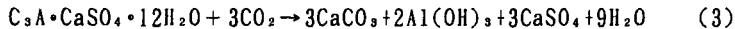


また、3.5 項で述べたエトリンガイトやモノサルフェートのようなカルシウムアルミネート複塩は、この二酸化炭素と反応し、下記に示すように分解する。

・エトリンガイト



・モノサルフェート



すなわち、式(2)、(3)のようにエトリンガイトやモノサルフェートが分解されるとフリーデル氏塩の生成が抑制されることから、固定化される塩化物イオン量も減少すると考えられる。

このようなことから、炭酸化した場合には、健全な場合と比較してモルタル供試体内部に固定化され留まる塩化物イオンが減少したものと考えられ、3.4 項の結果からその減少率は高炉スラグ微粉末の場合がフライアッシュ、石灰石微粉末の場合よりも大きいことが明らかとなった。

4. まとめ

コンクリートの塩化物イオン透過性に及ぼす混和材の種類と炭酸化の影響について明らかにするため、モルタル供試体を用いて塩化物イオン透過試験を行い検討した。本研究の結論は以下の通りである。

(1) セメントの一部を高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、石灰石微粉末により、各々同率で置換した場合の塩化物イオンの透過量は、石灰石微粉末、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末の順に少なくなった。

(2) セメントの一部を高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、石灰石微粉末により、各々同率で置換し、炭酸化させた場合、塩化物イオンの透過量は、フライアッシュ、石灰石微粉末、高炉スラグ微粉末の順に少なくなった。

(3) フライアッシュ、石灰石微粉末で置換した場合の全細孔容積は、炭酸化により約20%小さくなり、高炉スラグ微粉末で置換した場合は、約10%小さくなった。

(4) フライアッシュ、石灰石微粉末で置換した場合の細孔径分布は、炭酸化によりフライアッシュの場合は細孔径0.003~0.1 μm の微細空隙が減少し、0.1~3 μm の粗大空隙が増加した。また、石灰石微粉末の場合においても細孔径0.003~0.03 μm の微細空隙が減少し、0.03~1 μm の粗大空隙が増加した。一方、高炉スラグ微粉末の場合は炭酸化の進行による細孔径分布の変化は、ほとんど見られなかった。

(5) 炭酸化してない供試体に留まる塩化物イオン量は、高炉スラグ微粉末、石灰石微粉末、フライアッシュの順に多かった。

(6) 塩化物イオンを固定化させるフリーデル氏塩の生成量は、石灰石微粉末、高炉スラグ微粉末、フライアッシュの順に多いことが明らかとなった。

(7) 炭酸化した供試体に留まる塩化物イオン量は、健全な場合と比較して、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、石灰石微粉末ともに減少し、ほぼ同等量となった。

以上の結果より、炭酸化作用を受けた場合においても、塩化物イオン透過量の低減には、高炉スラグ微粉末の使用が有効であることが明らかとなった。

参 考 文 献

- 1) 日本コンクリート工学協会：超流動コンクリート研究委員会報告書(Ⅱ)，pp. 193-195, 1994
- 2) 梅村靖弘・露木尚光・原田 宏：モルタル硬化体中の塩化物イオンの透過性と固定化に及ぼす混和材の影響，コンクリート工学論文集，Vol. 9, No. 1, pp. 143-152, 1998
- 3) 後藤誠史・常谷正己・柳田洋明・近藤連一：セメント硬化体中の塩化物イオンの拡散，窯業協会誌，Vol. 87, pp. 126-133, 1979
- 4) 露木尚光・広田紀昭・宮川継男・笠井順一： $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及び Ca(OH)_2 が共存した $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の水和挙動，窯業協会誌，Vol. 92, pp. 554-561, 1984