

液相および固相の分析による結合材の耐久性評価に関する研究

丸屋 剛*・松岡康訓**

本研究は、普通ポルトランドセメント、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末およびシリカフュームを、2成分あるいは3成分に混合した結合材について、アルカリ骨材反応および塩害に対する耐久性を評価したものである。アルカリ骨材反応に関しては、細孔溶液中のアルカリイオン濃度の挙動と新たに考案した指標により、塩害に関しては、細孔溶液中の塩化物イオン濃度の挙動および固相のフリーデル氏塩の生成状態により評価した。

Key Words: pore solution, alkali ion, chloride ion, binary mixture, trinary mixture

1. まえがき

コンクリートは、気相、固相および液相からなる多相物質である。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で移動する経路でもある。このことから、液相すなわち細孔溶液を抽出し、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。Longuet ら¹⁾によって考案され、Barneyback ら²⁾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を特殊な装置に挿入し、高圧力をかけることにより未水和水を擠り出す方法である。本方法による現在までの研究内容は、主としてセメントコンクリートの耐久性に関するものであり、アルカリ骨材反応のメカニズムの解明に関する研究^{3), 4)}、結合材の種類が塩分の固定に及ぼす影響に関する研究^{5), 6)}が多い。

本研究では上記の手法により、結合材のアルカリ骨材反応および塩害に関する耐久性を評価することとした。アルカリ骨材反応は、結合材から液相に溶出するアルカリイオンと骨材が反応して吸水膨張性のゲルが生成する反応であることから⁷⁾、液相のアルカリイオン量および濃度の変化が重要な要因となる。従って、アルカリ骨材反応に対する耐久性に関しては、結合材の種類が液相のアルカリイオン濃度の減少に及ぼす影響を示す新たに考案した指標により評価した。塩害に対する耐久性に関しては、モルタル供試体を用いて、外部からの塩化物イオンの浸透抵抗性に対する結合材の種類の影響と湿潤養生期間の影響を検討することにより評価した。さらに、液

相の分析にあわせて、粉末 X 線回折、示差熱分析および強熱減量測定を行い、液相および固相の分析結果から結合材の耐久性を総合的に評価した。

対象とした結合材は普通ポルトランドセメント単味、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、シリカフュームの各 2 成分系、また、近年マスコンクリート構造物への需要が増加している普通ポルトランドセメント+フライアッシュ+高炉スラグ微粉末の 3 成分系である。

2. 実験概要

(1) 材料および配合

結合材には、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)、シリカフューム 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 Table 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 Table 2 に示す 11 種類である。重量比で結合材 : 標準砂 : 脱イオン水 = 1 : 2 : 0.5 を基本配合とした。Table 2 の M0 は普通ポルトランドセメント単味、M1 および M2 は普通ポルトランドセメント+フライアッシュの 2 成分系、M3 および M4 は普通ポルトランドセメント+高炉スラグ微粉末の 2 成分系、M5, M6, M7 および M8 は普通ポルトランドセメント+フライアッシュ+高炉スラグ微粉末の 3 成分系である。M9 および M10 は普通ポルトランドセメント+シリカフュームの 2 成分系であり、シリカフュームと普通ポルトランドセメントの混合比率が異なる配合である。

(2) 供試体の作製・養生および試験材令

* 正会員 大成建設（株）技術研究所 土木構造・水理研究グループ（〒245 横浜市戸塚区名瀬町 344-1）

** 正会員 工博 大成建設（株）技術研究所 土木構造・水理研究グループチーフリーダー

Table 1 Chemical analysis of binders

Chemical analysis (weight%)	Ordinary Portland Cement		Flyash		Blast Furnace Slag		Silica fume					
	O	P	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		
*Na ₂ O	—			0.54		0.36		—		—		—
*K ₂ O	—			0.40		0.46		—		—		—

*available alkalies

Table 2 Mix proportion of mortars (weight ratio)

配合	O	P	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

モルタルの練りませには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約φ50×50mmのポリプロピレン製の容器に充填し、容器本体と蓋の隙間をパラフィンによりシールした。以下、これを密封容器とする。

養生は密封養生(C1)および飽和食塩水養生(C2)とした。密封養生(C1)は所定の材令まで密封容器により20°Cで行った。飽和食塩水養生(C2)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。(C2-1, C2-3, C2-7, C2-21)。湿潤養生は、練りませの翌日密封容器のふたを開け、供試体の上面を脱イオン水で溼水し、再度密封容器により20°C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°C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, 1217日とし、飽和食塩水養生は食塩水中浸漬開始後、1, 7, 28, 91, 182, 365日とした。

(3) 液相の分析

a) 細孔溶液の抽出

Photo.1に示すような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500MPaまで繰り返し載荷

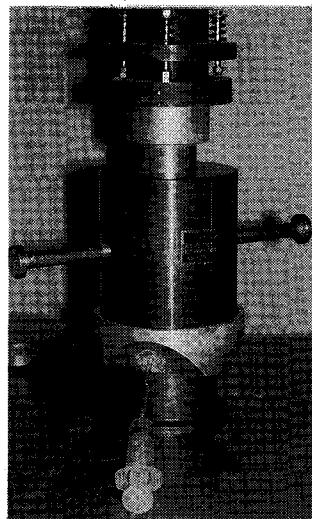


Photo.1 Pore solution expression device

することにより細孔溶液をシリンジに抽出した。載荷の繰り返し回数は材令に関わらず最低4回とし、約3mL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。なお、飽和食塩水に浸漬した供試体は、装置に挿入する前にエタノールで洗浄し、供試体表面に付着している塩分を除去した。

b) 細孔溶液の化学分析

pHおよびOH⁻, Cl⁻, Na⁺, K⁺イオン濃度を測定した。抽出した細孔溶液は、0.2μmのディスポフィルターでろ過し、抽出した日の内にpHおよび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)により算出した⁸⁾。また、6Nの塩酸により酸性の状態で保存した試料を用いて、原子吸光度法により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。

(4) 固相の分析

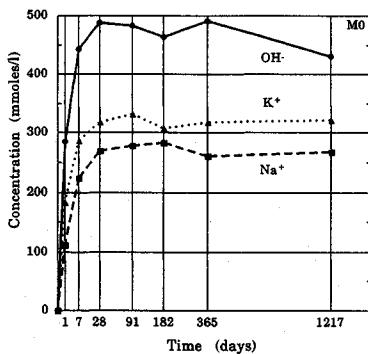
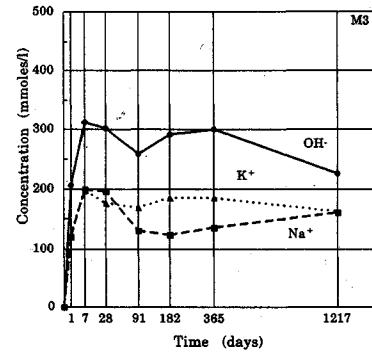
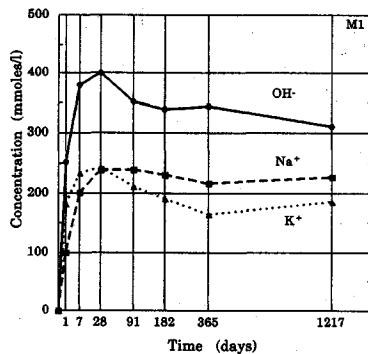
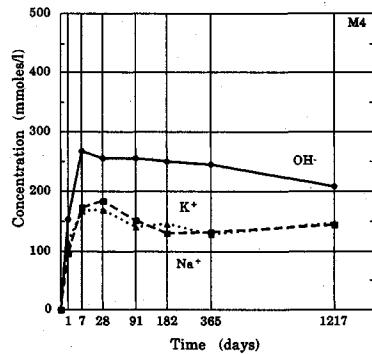
a) 粉末X線回折および示差熱分析

細孔溶液抽出後の供試体を粉碎し、アセトンにより洗浄して水分を除去した。さらに、0.074mmのふるいを通して後、粉末X線回折を行った。また、粉末X線回折と同様に調整した試料について示差熱分析を行った。

b) 強熱減量

105±5°Cで24時間加熱乾燥し、未水和の水分を除いた後、重量を測定した(Wod)。さらにその試料を1050±50°Cで2時間加熱した後、重量を測定し(Wig), (Wod-Wig)/Wod×100(%)を強熱減量とした。

(5) フリーデル氏塩の合成

Fig.1 Measured concentrations of OH⁻, Na⁺, K⁺ ions of M0C1Fig.4 Measured concentrations of OH⁻, Na⁺, K⁺ ions of M3C1Fig.2 Measured concentrations of OH⁻, Na⁺, K⁺ ions of M1C1Fig.5 Measured concentrations of OH⁻, Na⁺, K⁺ ions of M4C1

成すると考えられるからである。

3. 実験結果

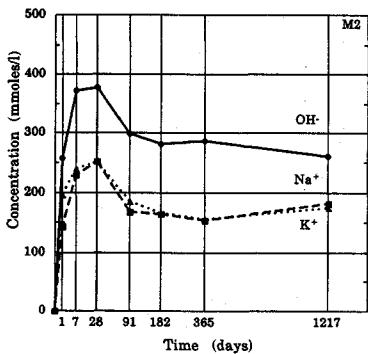
(1) 液相の分析結果

Fig.1 から Fig.11 に、密封養生における配合別の Na⁺, K⁺, OH⁻ イオン濃度の経時変化を示す。Fig.1 の普通ポルトランドセメント単味の場合、材令 28 日まで Na⁺, K⁺, OH⁻ イオン濃度が増加し、それ以後ではほぼ一定値となる。

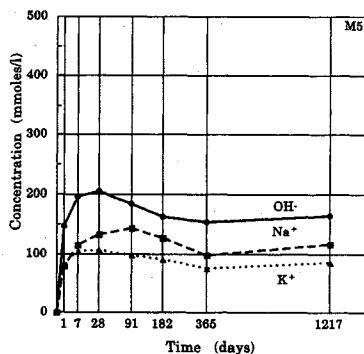
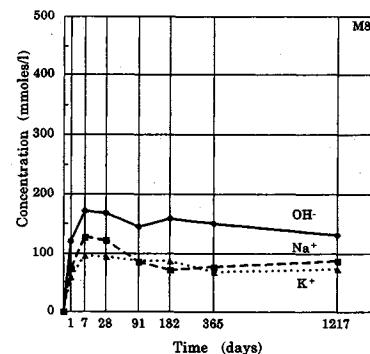
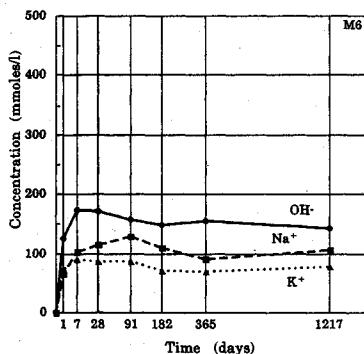
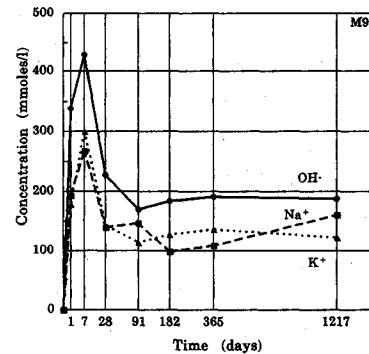
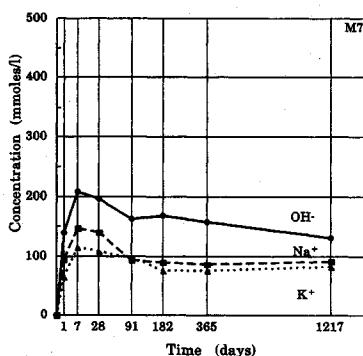
Fig.2 および Fig.3 の普通ポルトランドセメント+フライアッシュの 2 成分系では、材令 28 日まで Na⁺, K⁺, OH⁻ イオン濃度は増大し、その後減少に転じ、材令 182 日ではほぼ一定の値となる。また、Na⁺, K⁺ イオン濃度の減少傾向はフライアッシュの種類により異なる。F1 フライアッシュでは Na⁺ イオン濃度がほとんど減少しないのに比較して、F2 フライアッシュでは Na⁺, K⁺ イオン両者の濃度とも減少している。

Fig.4 および Fig.5 の普通ポルトランドセメント+高炉スラグ微粉末の 2 成分系では、材令 7 日まで Na⁺, K⁺, OH⁻ イオン濃度は増加し、それ以後 OH⁻ イオン濃度はほぼ一定値となる。ただし、高炉スラグ微粉末の種類により Na⁺, K⁺ イオン濃度の経時変化は異なる。

Fig.6 から Fig.9 に示す普通ポルトランドセメント+フライアッシュ+高炉スラグ微粉末の 3 成分系では、

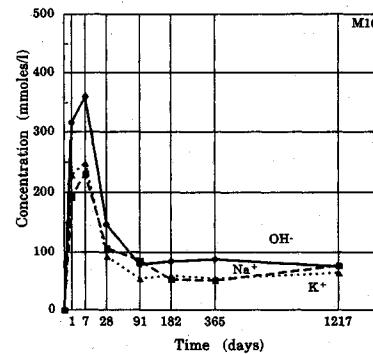
Fig.3 Measured concentrations of OH⁻, Na⁺, K⁺ ions of M2C1

セメントコンクリート中の遊離塩分を固定する物質であるフリーデル氏塩の諸物性を明らかにするために、以下に示す方法でフリーデル氏塩を合成した。エトリンガイトに塩化ナトリウム溶液を加え、水酸化ナトリウムで pH=13 の強アルカリ性とし、1 時間煮沸して合成した。エトリンガイトは酸化カルシウム、硫酸アルミニウムをモル比で 6:1 となるように、十分な水分のもとで合成し⁹⁾、粉末 X 線回折で生成を確認した。エトリンガイトからフリーデル氏塩を合成した理由は、外部からの浸透塩分は C3A と直接反応してフリーデル氏塩を生成するだけでなく、すでに反応してエトリンガイトとなっている C3A の水和物とともに反応してフリーデル氏塩を生

Fig.6 Measured concentrations of OH^- , Na^+ , K^+ ions of M5C1Fig.9 Measured concentrations of OH^- , Na^+ , K^+ ions of M8C1Fig.7 Measured concentrations of OH^- , Na^+ , K^+ ions of M6C1Fig.10 Measured concentrations of OH^- , Na^+ , K^+ ions of M9C1Fig.8 Measured concentrations of OH^- , Na^+ , K^+ ions of M7C1

Na^+ , K^+ , OH^- イオン濃度は 2 成分系に比べてさらに小さく、各イオン濃度の経時変化もフライアッシュと高炉スラグ微粉末の組み合せにより異なる。

Fig.10 および Fig.11 の普通ポルトランドセメント + シリカフュームの 2 成分系では、シリカフュームの添加量の大きい M 10 の方が Na^+ , K^+ , OH^- イオン濃度は小さい。また、シリカフュームの添加量にかかわらず、材令 7 日まではこれら 3 種類のイオン濃度は増加するが、それ以降急激に減少する。Fig.12 には、飽和食塩水養生における、湿潤養生 1 日, 3 日, 7 日, 21 日における Cl^- イオン濃度の経時変化を配合別に示す。また、Fig.13 から Fig.17 には M 0, M 1, M 3, M 5, M 10

Fig.11 Measured concentrations of OH^- , Na^+ , K^+ ions of M10C1

における Cl^- イオン濃度の経時変化を湿潤養生期間別に示す。

(2) 固相の分析結果

Fig.18 には、普通ポルトランドセメント単味 (M 0), F 1 フライアッシュとの 2 成分系 (M 1), B 1 高炉スラグ微粉末との 2 成分系 (M 3), F 1 フライアッシュ, B 1 高炉スラグ微粉末との 3 成分系 (M 5), シリカフューム 20% との 2 成分系 (M 10) で湿潤養生期間 7 日間の場合の、飽和食塩水浸漬期間 365 日の粉末 X 線回折图形および密封養生における材令 365 日の粉末 X 線回折图形を、Fig.19 には同様の示差熱変化を示す。

(3) フリーデル氏塩の合成結果

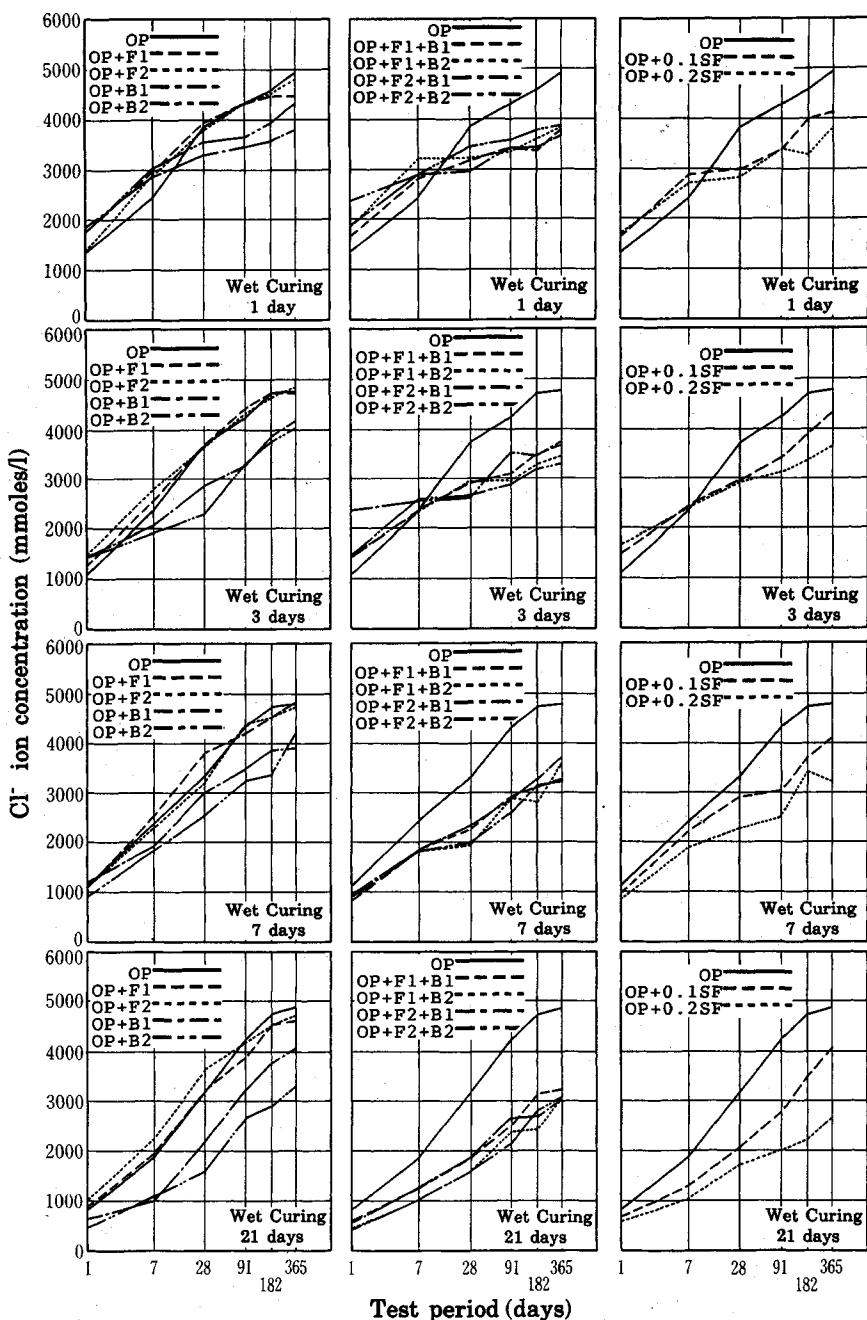
Fig.12 Cl^- ion concentration of specimens in saturated NaCl solution

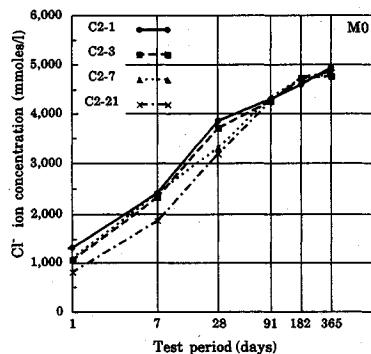
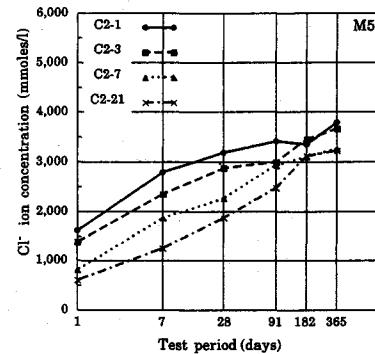
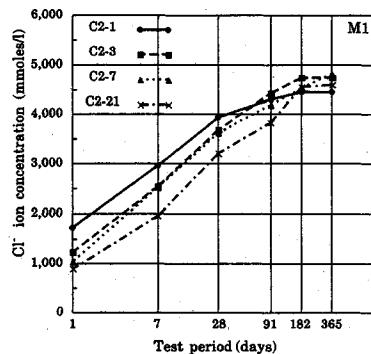
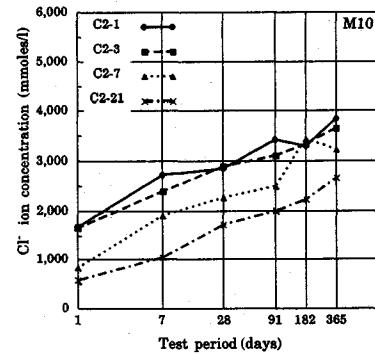
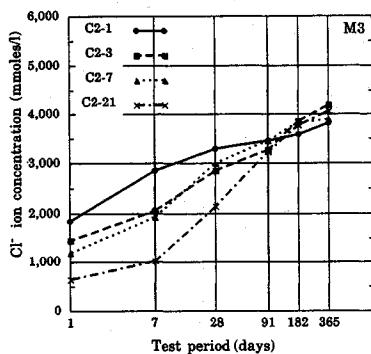
Fig.20 には、合成したフリーデル氏塩の粉末X線回折図形および示差熱変化を、**Photo.2** には電子顕微鏡による観察結果を示す。

4. 考 察

(1) アルカリイオン濃度の変化

Fig.2 および **Fig.3** から明らかなように、フライアッシュを含む2成分系では、材令28日以後、 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³⁾。同じポゾラン物質であるシリカフュームを含む2成分系では、**Fig.10** および **Fig.11** から、材令7日以降でポゾラン反応が急激に起きており、アルカリイオン濃度の減少開始時期によりポゾラン反応の活発化の開始時期が予測できる。また、フライアッシュの種類の相違やシリカフュームの混入割合により、 OH^- イオン濃度の

Fig.13 Cl⁻ ion concentration of specimens of M0C2Fig.16 Cl⁻ ion concentration of specimens of M5C2Fig.14 Cl⁻ ion concentration of specimens of M1C2Fig.17 Cl⁻ ion concentration of specimens of M10C2Fig.15 Cl⁻ ion concentration of specimens of M3C2

減少量や減少するアルカリイオンの種類が相違している。これは、生成するポゾラン反応生成物の組成などの影響によると考えられる。

高炉スラグ微粉末を含む2成分系では、Fig.4およびFig.5から、材令7日以降365日までは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ュームのようなポゾラン物質を含む結合材とはOH⁻イオン濃度の変化が相違する。また、Na⁺、K⁺イオン濃度の変化は高炉スラグ微粉末の種類により異なる。

本研究では、材令365日および1217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求めた水和率により以下に示すような各評価指標を算出し、

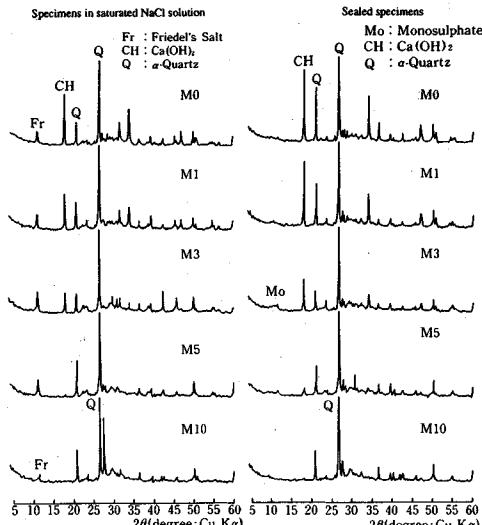


Fig.18 Powder X-ray diffraction patterns

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¹⁰⁾、イオン濃度の測定値と、強熱減量から算出した結合水量の比率である水和率(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

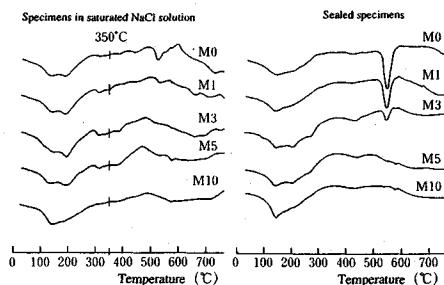


Fig.19 Differential thermal analysis curves

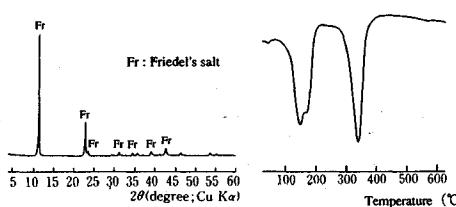


Fig.20 Powder X-ray diffraction patterns and differential thermal analysis curves of Friedel's salt

Table 3 Decreasing ion concentration of alkali ($t=365$ days) (mmoles/l)

Mix	Ig. loss (%)	Wn/C (%)	Modified Ion M(X)		Diluted Ion D(X)		Decreasing Ion 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

Table 4 Decreasing ion concentration of alkali ($t=1217$ days) (mmoles/l)

Mix	Ig. loss (%)	Wn/C (%)	Modified Ion M(X)		Diluted Ion D(X)		Decreasing Ion G(X)		
			Na ⁺	K ⁺	Na ⁺	K ⁺	Na ⁺	K ⁺	Na ⁺ +K ⁺
M0	6.9	20.9	156	187	—	—	—	—	—
M1	5.9	17.4	149	121	125	150	24	-29	-5
M2	6.2	17.8	117	112	125	150	-8	-38	-46
M3	6.8	19.8	96.6	97.8	78.0	93.5	18.6	4.3	22.9
M4	6.6	19.5	88.5	90.9	78.0	93.5	10.5	-2.6	7.9
M9	5.9	17.5	104	80.0	140	168	-36	-88	-124
M10	4.9	13.9	54.9	46.6	125	150	-70.1	-103.4	-174

Table 5 Accumulated ion concentration of alkali ($t=365$ days) (mmoles/l)

Mix	Ig. loss (%)	Wn/C (%)	Modified Ion M(FA+BS)		Diluted Ion D(FA+BS)		Σ Decreasing Ion G(FA)+G(BS)	Accumulated Ion S(FA+BS)		
			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
M6	4.8	13.2	67.2	51.2	40.5	49.2	26.7	2.0	47.2	-26.9
M7	5.0	13.0	62.8	55.6	40.5	49.2	22.3	6.4	15.4	11.0
M8	4.6	11.9	58.3	52.2	40.5	49.2	17.8	3.0	12.2	-27.9

Table 6 Accumulated ion concentration of alkali ($t=1217$ days) (mmoles/l)

Mix	Ig. loss (%)	Wn/C (%)	Modified Ion M(FA+BS)		Diluted Ion D(FA+BS)		Σ Decreasing Ion G(FA)+G(BS)	Accumulated Ion S(FA+BS)		
			Na ⁺	K ⁺	Na ⁺	K ⁺		Na ⁺	K ⁺	Na ⁺ +K ⁺
M5	5.6	15.7	80.9	58.6	46.8	56.1	34.1	2.5	42.6	-24.7
M6	5.2	14.5	75.3	55.6	46.8	56.1	28.5	-0.5	34.5	-31.6
M7	5.7	15.3	63.1	56.6	46.8	56.1	16.3	0.5	10.6	-33.7
M8	5.3	14.2	62.3	52.8	46.8	56.1	15.5	-3.3	2.5	-40.6

ン濃度 ($M(X)$: X は結合材の種類) を用いる。補正イオン濃度とは未結合水量の変化による濃度の変化を除外するために導入した概念上の濃度であり、式(1)に示すようにして算出される。

$$M(X) = \{(We/B)/(W/B)\} \cdot S(X) \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここに、 We : 試料中の未結合水量、 B : 試料中の結合材量、 $S(X)$: 実測のイオン濃度、である。

2成分系では、結合材中の普通ポルトランドセメントの重量比率 (D : 希釈係数) を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、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 ($G(X)$: X は結合材の種類) とし、式(2)に示すようにして算出する。



Photo.2 Feature of Friedel's salt

$$G(X) = M(X) - D(X) \quad \dots \dots \dots (2)$$

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

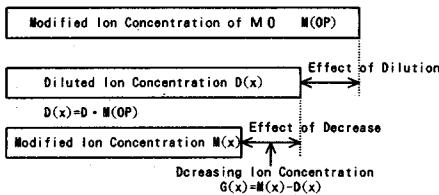


Fig.21 Model of calculating decreasing ion concentration

オン濃度の減少に及ぼす評価の指標に用いる。なお、この計算の概念を Fig.21 に、M 1 から M 4 および M 9, M 10 の配合の材令 365 日における減少イオン濃度の計算結果を Table 3 に、材令 1 217 日における計算結果を Table 4 に示す。減少イオン濃度が正の値のときは、アルカリイオンに関して減少効果がないことを示し、負の値のときはあることを示している。Table 3 および Table 4 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。フライアッシュを含む 2 成分系では、フライアッシュの種類にかかわらず、K⁺ イオンの減少イオン濃度はほぼ等しいが、Na⁺ イオンは F 1 フライアッシュで正であり、また F 2 フライアッシュでも K⁺ イオンほどの減少を示していない。Table 1 のフライアッシュの有効アルカリ量は、K₂O に関しては F 1, F 2 フライアッシュでほぼ等しいが、Na₂O に関しては F 1 フライアッシュの方が大きい。このことが、フライアッシュの種類により Na⁺ イオンの減少イオン濃度が相違することの原因の一つであると考えられる。また、Na⁺ イオンよりも K⁺ イオンの方がポゾラン反応生成物に固定される傾向にあると考えられる。高炉スラグ微粉末を含む 2 成分系では、フライアッシュを含む 2 成分系ほどには K⁺ イオン濃度が減少していない。また、シリカフュームを含む 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アルカリイオン濃度の減少傾向がさらに大きく、また、シリカフュームの添加量が多いほどその傾向が顕著である。さらに、シリカフューム 20% の 2 成分系では補正イオン濃度がかなり小さい。

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み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 ($S(FA+BS)$) として評価指標に用いる。なお、相乗イオン濃度の算出方法を式 (3) に示す。

$$S(FA+BS) = G(FA+BS) - \{G(FA) + G(BS)\} \quad \dots \dots \dots (3)$$

Table 5 には、材令 365 日における M 5 から M 8 の減少イオン濃度および相乗イオン濃度の計算結果を、Table 6 には、材令 1 217 日における計算結果を示す。

K⁺ イオンの減少イオン濃度は Na⁺ イオンの減少イオン濃度よりも小さいことが特徴である。相乗イオン濃度は材令にかかわらず、F 1 と B 1 を含む M 5 配合が最も小さく、F 2 と B 2 を含む M 8 配合が最も大きい。これは、M 5 配合では、F 1 と B 1 を含むそれぞれの 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フライアッシュと高炉スラグ微粉末の相乗的な影響が大きく、M 8 配合ではその効果がないことを示していると考えられる。

また、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末およびシリカフュームを普通ポルトランドセメントに混合すると、液相のアルカリの補正イオン濃度自体も減少する。しかし、高炉スラグ微粉末を含む 2 成分系とフライアッシュおよびシリカフュームを含む 2 成分系では希釈の傾向が異なっており、ポゾラン物質は水和生成物中にアルカリを固定していると考えられる。また、3 成分系では補正イオン濃度がかなり小さくなり、液相のアルカリイオン濃度の挙動から推測するかぎり、アルカリ骨材反応の抑制に有効であることが推察される。

(2) 塩分の固定

塩分を固定する物質としては、フリーデル氏塩が最もよく知られている。本研究ではエトリンガイトからフリーデル氏塩を合成し、粉末 X 線回折、示差熱分析を行い諸物性値を得た。示差熱分析では、従来 350°C 付近に吸熱ピークがあると言られてきたが、Fig.20 に示すように 150°C 付近にも吸熱ピークが見られた。

合成したフリーデル氏塩の諸物性値をもとに、湿潤養生 7 日後の飽和食塩水養生の分析結果を考察した。Fig.18 から、配合にかかわらず粉末 X 線回折では $2\theta=11.2^\circ$ 付近におけるフリーデル氏塩の第 1 ピークが見られる。しかし、高炉スラグ微粉末を含む 2 成分系および 3 成分系ではピークが大きく、シリカフューム 20% の 2 成分系ではピークが小さい。また、Fig.19 の示差熱分析では、シリカフュームの 2 成分系以外では 350°C のフリーデル氏塩の吸熱ピークが見られる。高炉スラグ微粉末を含むことによりフリーデル氏塩の生成量が多くなるのは、アルミニネート相の量などに関係し、シリカフューム 20% の 2 成分系でフリーデル氏塩の生成量が少ないのは、細孔溶液中の OH⁻ イオン濃度が小さく、フリーデル氏塩が分解の傾向にあることによると考えられる⁵⁾。Fig.18 のシリカフューム 20% の 2 成分系における粉末 X 線回折图形には、水酸化カルシウムのピークが見られず、ポゾラン反応により消費されていることを示している。

また、電子顕微鏡による観察では、フリーデル氏塩は 6 角の薄板状の形態であることが明かとなった⁹⁾。実構造物中でも薄板状であるならば、膨張作用はほとんどないと考えられる。

(3) 塩分浸透抵抗性

結合材の種類が、供試体中の塩化物イオン濃度に及ぼす影響は以下の通りである。

Fig.12では、湿潤養生期間にかかわらず、普通ポルトランドセメント単味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日以降まで湿潤養生していないことが考えられるが、浸漬期間が長期でもほぼ同一の経時変化であることから、フライアッシュの塩分浸透抵抗性の改善効果は高炉スラグ微粉末やシリカフュームに比較すると小さいと推察される。高炉スラグ微粉末を含む2成分系、3成分系およびシリカフュームを含む2成分系では、湿潤養生が1、3日で浸漬期間が初期において、普通ポルトランドセメント単味に比較してCl⁻イオン濃度が大きくなるが、湿潤養生が7日以上では浸漬期間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ュームを含む2成分系で顕著であり、シリカフュ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、ポゾラン反応などにより組織が緻密に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推察される。

各成分系の結合材において、湿潤養生期間が供試体中の塩化物イオン濃度に及ぼす影響は以下の通りである。

Fig.13から、普通ポルトランドセメントのみの配合では、湿潤養生期間の影響は浸漬初期で見られ、浸漬期間が365日では湿潤養生期間にかかわらずほぼ同一の値である。また、フライアッシュを含む2成分系でも、**Fig.14**から明らかなように、普通ポルトランドセメントのみの場合と同様の傾向であるが、浸漬初期における湿潤養生期間の影響は多少顕著になる。浸漬期間が365日の塩化物イオン濃度も多少低くなる。高炉スラグ微粉末を含む2成分系では、**Fig.15**から明らかなように湿潤養生期間が長いほど、浸漬初期で供試体中の塩化物イオン濃度は低くなるが、浸漬期間が365日になると湿潤養生期間にかかわらずほぼ同一の濃度となる。ただし、この濃度はフライアッシュを含む2成分系よりもさらに低くなる。3成分系では、**Fig.16**から明らかなように湿潤養生期間の影響がさらに大きく見られ、浸漬期間が365日においても供試体中の塩化物イオン濃度に差がある。この濃度は高炉スラグ微粉末を含む2成分系よりも

低い。シリカフューム20%を含む2成分系では、3成分系と同様な傾向が見られる。

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つた。すなわち、普通ポルトランドセメント単味、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、シリカフューム10%を含む2成分系、3成分系、シリカフューム20%を含む2成分系の順である。

5. 結論

本研究では、液相の化学分析により、結合材の種類が液相のアルカリイオン濃度の減少に及ぼす影響を評価した。また、液相および固相の分析により結合材の種類、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。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における、2成分系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単味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、さらにこれらの差である減少イオン濃度を用い、3成分系の評価指標にはそれらに加えて、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した。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、シリカフュームを含む結合材のアルカリイオン濃度の経時的な減少に及ぼす影響が大きい。これは、ポゾラン反応によると考えられる。また、高炉スラグ微粉末を含む結合材では、アルカリイオン濃度は経時的には減少しない。この理由として、アルカリイオン濃度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。ただし、イオン濃度自体は普通ポルトランドセメントに比べて小さい。

(2) 3成分系では、2成分系で普通ポルトランドセメントに比べてアルカリイオン濃度の減少が小さい結合材でも、それらを組み合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。また、補正イオン濃度自体が小さいことが特徴である。

(3) 塩分を固定する物質として従来から知られているフリーデル氏塩が、飽和食塩水中に浸漬したモルタル中にも生成していることが確認された。フリーデル氏塩の生成量は、高炉スラグ微粉末を含む結合材で多く、シリカフュームを含む結合材で少ないとから、アルミニート相および細孔溶液中のOH⁻イオン濃度が塩分の固定に関係していると考えられる。また、合成したフリー

デル氏塩の電子顕微鏡による観察結果では、水酸化カルシウムと同様の6角板状の薄型の結晶であった。

(4) 十分な塩分浸透抵抗性を得るために各結合材とも7日以上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。すなわち、普通ポルトランドセメント単味、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、シリカフューム10%を含む2成分系、3成分系、シリカフューム20%を含む2成分系の順である。また、普通ポルトランドセメント単味とフライアッシュを含む2成分系では、塩分浸透抵抗性の改善効果が高炉スラグ微粉末やシリカフュームに比較すると小さいと推察される。

(5) 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よりも高炉スラグ微粉末との混合が効果的である。

参考文献

- 1) P. Longuet et al. : la Phasè Liquide du Ciment Hydrate : Revue des Materiaux, 1, pp.35~41, 1973.
 - 2) 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.
 - 3) 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 41, pp. 431~434, 1987.
 - 4) 小林一輔・瀬野康弘・河合研至・宇野祐一：反応性骨材を用いたモルタル細孔溶液の組成、コンクリート工学年次論文報告集 10-2, pp. 733~738, 1988.
 - 5) Page, C. L. and Vennesland, φ. : Pore solution composition and chloride binding capacity of silica-fume cement pastes, Vol.16, No.91, pp.19~25, 1983.
 - 6) 松岡康訓・内藤隆史：コンクリート細孔溶液中の各種イオンの塩分環境下における挙動、コンクリート工学年次論文報告集 9-1, pp. 363~368, 1987.
 - 7) 岸谷孝一・西澤紀昭他編：コンクリート構造物の耐久性シリーズ、アルカリ骨材反応、技報堂出版, pp. 42~49, 1986.
 - 8) 地質調査所：地質調査所化学分析法、地球科学的試料の化学分析法 2, 昭和 53 年 2 月.
 - 9) 村上恵一・田中弘文・杉本正浩：六角板状の $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{X}, \text{Y}_2) \cdot \text{WH}_2\text{O}$ の製造と性質、石膏と石灰, No. 114, pp. 12~20, 1971.
 - 10) 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.
- (1992.8.25 受付)

DURABILITY ASSESSMENT OF BINDERS BY ANALYZING LIQUID AND SOLID PHASE

Tsuyoshi MARUYA and Yasunori MATSUOKA

In order to assess durability of binders, authors have analyzed liquid and solid phase of mortar specimens made from ordinary portland cement, flyash, blast furnace slag and silica fume which have been mixed. Liquid phase was analyzed by the method of measuring ion concentrations in pore solution. Solid phase was analyzed by powder X-ray diffraction and differential thermal analysis. Specimens were sealed cured and submerged in saturated NaCl solution. The results were obtained as follows. The trinary mixture of cement, flyash and slag is most durable to alkali-aggregate reaction because alkali ion concentration of pore solution is the lowest. The trinary mixture is most durable to salt contamination because chloride ion concentration from environment is lowest.