

各種混和材を添加したセメントの塩分固定化特性の把握

芝浦工業大学 学生会員 ○小宮山 祐人

芝浦工業大学 正会員 伊代田 岳史

1.研究背景および目的

RC 構造物の劣化現象の一つである塩害は、塩化物イオンがコンクリート内部に浸入することで、鉄筋の不導体皮膜を破壊し、鉄筋腐食を起こす現象である。コンクリート内部に浸入した塩化物イオンは、自由塩化物イオンと固定化塩素の二つに分類でき、自由塩化物イオンは内部の微細空隙中を移動できる状態として存在する。また、固定化塩素はフリーデル氏塩（F 塩）として水和物中に吸着する固相塩素と、固相壁面に電氣的に吸着する吸着塩素に分類でき、これらの固定化塩素は鉄筋の腐食に寄与しないと言われている。そのため、浸入した塩化物イオンをできるだけ、固定化塩素とすることが望ましい。しかし、混和材が添加された系での、塩分固定化に寄与する F 塩などの生成過程に着目した研究が十分に行われていないのが現状である。

そこで本研究では、各種混和材を用いたセメントを塩水浸漬することで、各種混和材の違いが塩分固定化に寄与する F 塩などの生成過程や量などに与える影響を把握することを目的とした。

2.実験概要

2.1 供試体諸元

本研究では、各種混和材の中で、塩害環境下の構造物で多く適用されている高炉スラグ微粉末（BFS）とフライアッシュ（FA）を用いた。また、増量材や初期強度の改善を目的として、一般的に用いられる石灰石微粉末（LSP）を使用した。

セメント配合は、表-1 に示すように、研究用セメント（OPC）に各種混和材（BFS、FA、LSP）を添加した二成分系セメントと、BFS の添加率を 20% に固定し、FA および LSP を添加した三成分系セメントとした。これらのセメントを、水結合材比 50%一定で塩素を排除したイオン交換水を用いて、供試体の全方向から塩分が浸入するように、φ 52×5(mm)

の寸法のセメントペースト供試体を作製し、20℃、相対湿度 60%の環境下で 28 日間封緘養生した。

2.2 実施試験

(1)塩水浸漬試験

28 日封緘養生を行った供試体を、短期間で塩分が浸透するように濃度 5%に保った塩水に、養生時と同条件の環境下におき、塩水浸漬させた。

(2)粉末 X 線回折試験（XRD）

粉末 X 線回折装置を用いて、塩水浸漬による F 塩などの生成物の定性分析を行った。測定は、養生終了時の材齢 28 日と、塩水浸漬試験における浸漬日数 1, 3, 5, 7 日の供試体を使用した。試料は浸漬させた供試体を塩水から取り出した後、全量粗粉碎し、アセトンに一日浸漬させ水和反応を停止させた。その後 40℃乾燥炉で一時間程度乾燥させ、粉碎機でふるい目 149 μ mを全通するように微粉碎したものを測定に使用した。

測定対象は、塩分固定化能力を有する、F 塩および F 塩の生成に影響を及ぼす kuzel 氏塩（k 塩）を主な測定対象とした。また、これらの生成に関与すると考えられるモノサルフェート（AFm）やエトリンガイト（AFt）、モノカーボネートの測定も行った。それぞれの回折角度を表-2 に示す。この回折ピークより積分強度を算出した。

表-1 使用したセメントの配合表

		名称	結合材添加割合(質量%)			
			OPC	BFS	FA	LSP
二成分系セメント	OPC	N	100	-	-	-
	BFS添加	B20	80	20	-	-
		L10	90	-	10	-
		L20	80	-	20	-
	LSP添加	L30	70	-	30	-
		F10	90	-	-	10
		F20	80	-	-	20
	FA添加	F30	70	-	-	30
三成分系セメント	BFS	B20L10	70	20	10	-
		B20L20	60		20	-
		B20L30	50		30	-
	LSP添加	B20F10	70		-	10
		B20F20	60		-	20
		B20F30	50		-	30
	BFS FA添加					

表-2 測定対象の水和物回折強度(2θ)

水和物	化学式	2θ	記号
エトリンガイト(AFt)	$C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$	9.1	◆
モノサルフェート(AFm)	$C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$	9.9	■
モノカーボネート	$C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$	11.6	*
kuzel氏塩(k塩)	$C_3A \cdot (0.5CaSO_4 \cdot 0.5CaCl_2) \cdot 10H_2O$	10.6	▲
フリーデル氏塩(F塩)	$C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$	11.2	×

3.試験結果及び考察

図-1 には、XRD の結果の一例として B20 の封緘養生 28 日および塩水浸漬 1, 7 日の条件で測定したものを示す。養生時に生成した AFt (◆) や AFm (■) が、塩水浸漬後に k 塩 (▲)、F 塩 (×) になっていることが確認できる。

(1)N および BFS、FA を添加した配合

図-2 に N の測定結果から求めたそれぞれの水和物の経時変化の結果を示す。封緘養生中に、AFt および AFm の生成を確認した。塩水浸漬後、これらの水和物は減少し、k 塩が先行して生成した。浸漬 3 日以降において、k 塩の減少に伴い F 塩の増加が確認出来たことから、k 塩から F 塩への転移が考えられる。この傾向は、BFS および FA を添加した系も二成分、三成分に関わらず、同様の結果を示した。また、塩水浸漬 3 日以降において、F 塩の増加が見られた。これは、AFm から k 塩が生成する過程で放出され硫酸イオン (SO_4^{2-}) がセメント中に残存するアルミネート相 (C_3A) と反応し、AFm を生成し、再び F 塩を生成した為と考えられる。以上の経時変化をまとめると図-3 のように考えられる。

(2)LSP を添加した配合

図-4 に、LSP を単体で添加した系の結果を示す。封緘養生の段階で、AFt およびモノカーボネートが生成した。塩水浸漬 1 日において、モノカーボネートの減少に伴い、F 塩のみが生成した。また、LSP に BFS を添加した三成分も同様の経時変化を示した。以上の経時変化をまとめると図-5 のように考えられる。

4. まとめ

N 単体および N に BFS、FA が添加された二成分、三成分の場合とは異なり、セメント中に LSP を添加される事で、塩水浸漬により k 塩が生成せず、F 塩のみが生成する事を確認した。

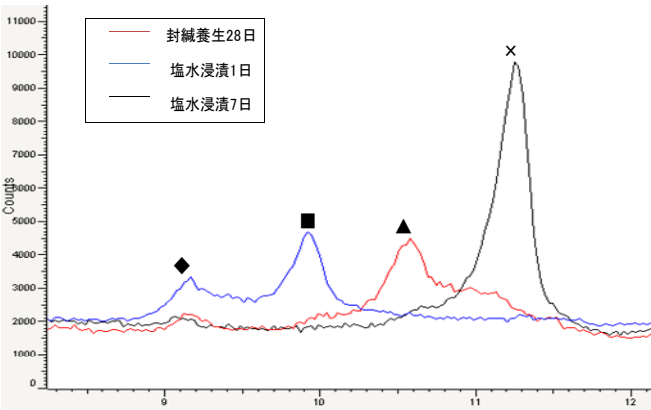


図-1 XRD 測定結果の一例

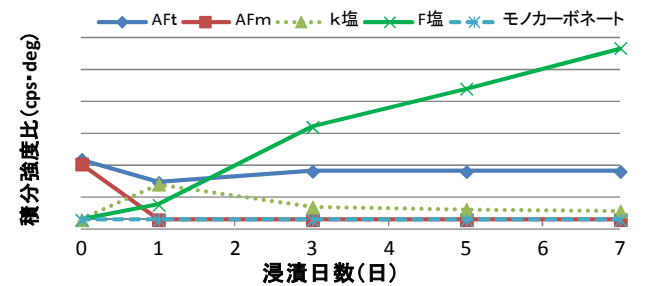


図-2 N および BFS、FA を添加した配合の積分強度

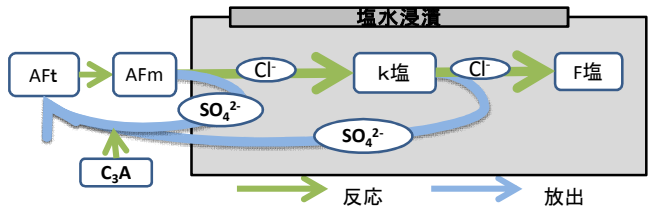


図-3 N および BFS、FA を添加した配合の生成物フローチャート

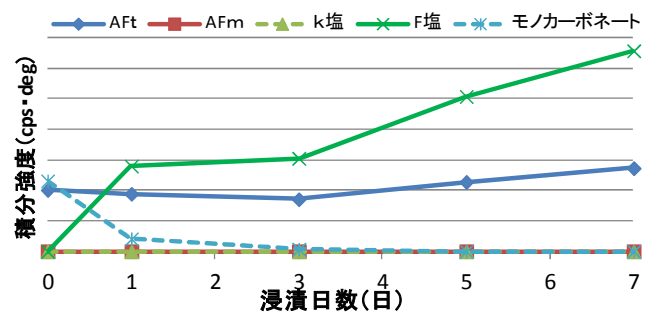


図-4 LSP を添加した配合の積分強度

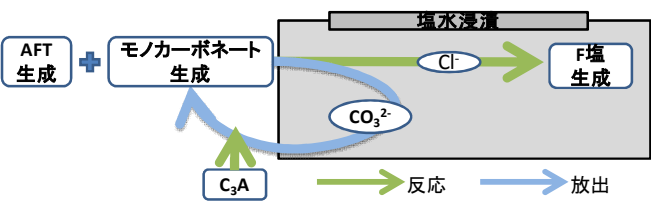


図-5 LSP を添加した配合の生成物フローチャート

謝辞:本研究の一部は、研究費基盤研究 (B) 22360174 (研究代表者: 魚本健人) の交付を受けて実施したものであり、ここに記して謝意を表します。