Japan Concrete Institute

コンクリート工学年次論文報告集，Vol.19, No.1, 1997

論文　モルタル硬化体の塩化物イオンの透過に及ぼす混和材の影響

梅村　靖弘*1・露木　尚光*2・原田　宏*3

要旨：本研究は、コンクリートの塩化物イオンの透過性に及ぼす混和材の種類と置換率の影響を明らかにすることを目的とした基礎研究である。実験は、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について塩分透過試験、細孔径分布測定、電子線マイクロアナライザー（ＥＰＭＡ）による塩化物イオンの面分析を行い、これらの結果より、塩化物イオンの透過性に及ぼすモルタル硬化体の細孔構造と塩化物イオンによりモノサルフェートがフリーデル氏塩に転化する際の混和材の影響について検討を行った。

キーワード：耐久性、塩害、塩化物イオン、混和材、細孔径分布、フリーデル氏塩

1．はじめに

近年、研究開発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。高炉スラグ微粉末、フライアッシュを混合したこれらのコンクリートの耐久性、特に塩化物イオンの透過性に関しては、個々のものについては報告されているが、同一条件下で検討したものは少なく、石灰石微粉末を多量に混合した場合と比較した報告はない。このような背景の中で、本研究は、混和材の種類と置換率がコンクリートの塩化物イオンの透過性に及ぼす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用いて塩化物イオン透過試験、水銀圧入法によるモルタル硬化体の細孔径分布測定、ＥＰＭＡによる塩素の面分析を行い、塩化物イオンの透過性と混和材の種類と置換率の関係について検討し、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

（１）練り混ぜ水

練り混ぜ水は、蒸留水を使用した。

（２）セメント

セメントは、市販されているＮ社製普通ポルトランドセメント（比重：3.16、ブレーン値3260 cm^2/g、略号：Ｃ）を使用した。

（３）混和材

混和材として、Ｎ社製の高炉スラグ微粉末（比重：2.92、ブレーン値4640cm^2/g、略号：ＢＳ）とＤ社製のフライアッシュ（比重：2.26、ブレーン値3310cm^2/g、略号：ＦＡ）を使用し、石灰

*1　日本大学　助手　理工学部土木工学科　工修（正会員）
*2　日本大学　教授　理工学部一般化学　工博
*3　日本大学　教授　理工学部土木工学科　工博（正会員）

NII-Electronic Library Service

石微粉末（略号：ＬＰ）は、Ｋ社製の炭酸カルシウム（$CaCO_3$)純薬を使用した。

モルタル硬化体の塩化物イオンの透過性に影響を与える細孔径分布について検討する際に水和反応前の細孔径分布をなるべく一定条件とするため、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、石灰石微粉末を粉砕し粒径分布を図－１に示すように同程度とした。この時のＢＥＴ法による比表面積は、高炉スラグ微粉末で1.4m²/ｇ、フライアッシュで2.4m²/ｇ、石灰石微粉末で2.8m²/ｇであった。

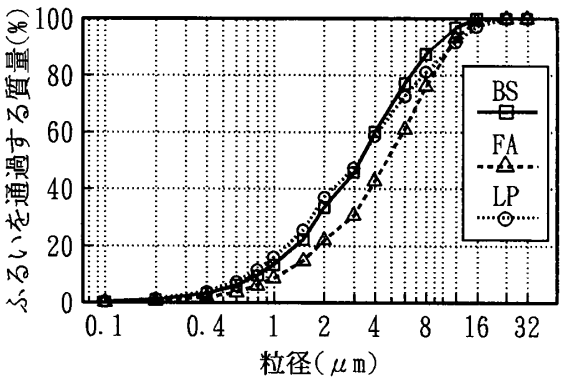


図-１　混和材の粒度分布

（４）細骨材

細骨材は、茨城県小貝川産川砂（表乾比重：2.59、吸水率：1.85、F.M.：2.67）を使用した。

２．２　モルタル配合

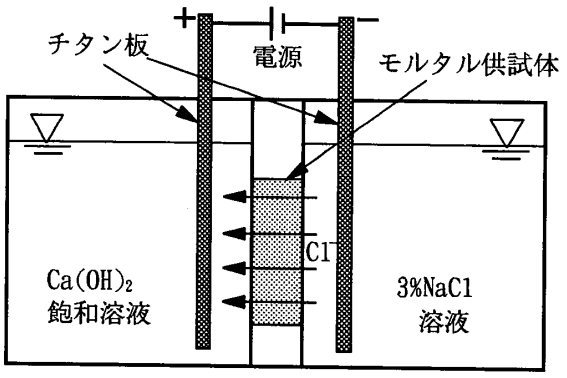
モルタルの配合は、表－１に示すように塩化物イオンの透過性に及ぼす混和材の影響を検討するため、練り混ぜ水と結合材（セメントと混和材）の比である水結合材比(W/C+AD)を0.47、細骨材結合材比(S/C+AD)を2.28一定とした。高炉スラグ微粉末、フライアッシュ石灰石微粉末の置換率を各々30、50、70%とし、高炉スラグ微粉末で置換した配合をＢＳシリーズ、フライアッシュで置換した配合をＦＡシリーズ、石灰石微粉末で置換した配合をＬＰシリーズならびに混和材で置換しない配合をプレーン配合ＰＬとした。

表－１　モルタル配合

配合	置換率 (%)	水結合材比 W/C+AD (%)	単位重量(kg/m³) 水 W	セメント C	混和材 AD	細骨材 S
ＰＬ	0	47	270	575	0	1311
ＢＳ	30	47	270	402.5	172.5	1311
	50			287.5	287.5	
	70			172.5	402.5	
ＦＡ	30	47	270	402.5	172.5	1311
	50			287.5	287.5	
	70			172.5	402.5	
ＬＰ	30	47	270	402.5	172.5	1311
	50			287.5	287.5	
	70			172.5	402.5	

２．３　供試体の作成

モルタルの練り混ぜは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、φ５×ｈ10cmの円柱型わくにモルタルを３層に分けて詰め、突き棒で締め固め打設し、供試体からイオンの溶出を避けるため、打設24時間後脱型の後、封かんをし、20℃一定の室内で28日間養生したものと91日間養生したものを作成した。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。



図－２　塩化物イオン透過セル概略図

２．４　塩化物イオン透過試験

試験装置は図－２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

NII-Electronic Library Service

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。溶液槽には、陽極側に水酸化カルシウム($Ca(OH)_2$) 飽和水溶液を、陰極側に３％塩化ナトリウム(NaCl)水溶液を各々600 ml入れた。通電方法としては、AASHTO T-277による急速塩化物イオン透過試験方法に準拠した鳥居・大賀らによる電圧一定方式[１][２]、また、長滝・大即らによる電流（密度）一定方式[３][４]が考えられるが、この電圧一定方式では電圧が60Ｖと高く、通電作用により供試体が発熱し供試体中のカルシウムアルミネート相の水和生成物（フリーデル氏塩）に影響を及ぼすと考られ、逆に電位差が小さすぎると、通電によって電極表面に酸化皮膜が発生することで抵抗が変化し接触電位が変動するため、供試体内の電位差を一定に保つことが困難なことから、予備試験の結果、本研究では、電流の制御がし易く積算電気量と塩化物イオンの移動との関係を把握し易い電流（密度）一定方式を採用した。通電は、供試体通電面に対して電流密度を１A/m^2（通電面の面積が 、19.6cm^2 であることから電流は1.96mA）一定として[４]、20℃一定の室内で25日間行った。陽極側に透過した塩化物イオンの濃度はイオンクロマトグラフィーにより測定した。

３．実験結果及び考察

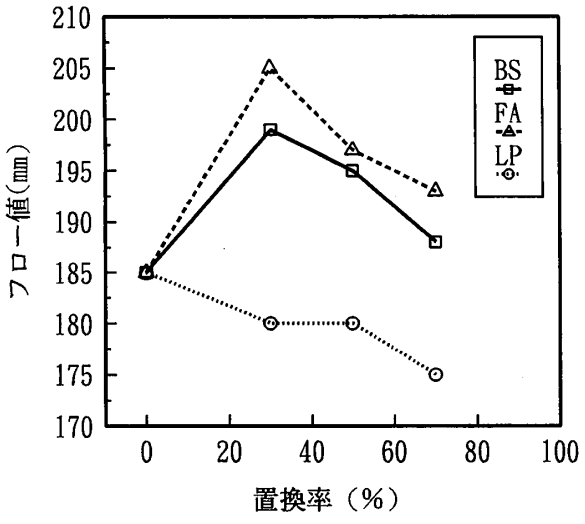
３．１　モルタルの物性

（１）　流動性

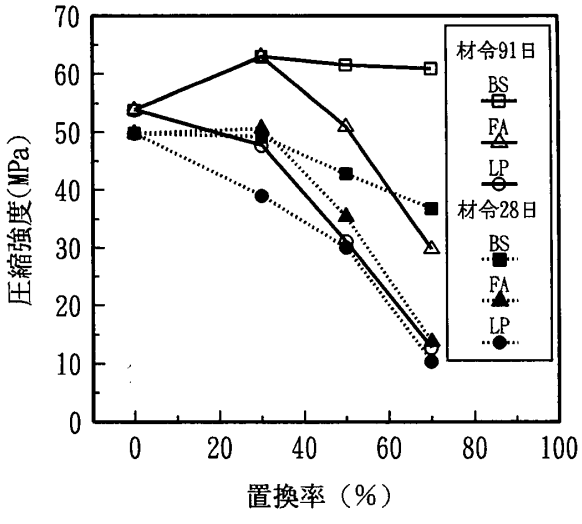
練り混ぜたモルタルの流動性試験をJIS R 5201によるフロー試験により行った。高炉スラグ微粉末（ＢＳ）とフライアッシュ（ＦＡ）ならびに石灰石微粉末（ＬＰ）の置換率とフロー値の関係を図－３に示す。ＢＳとＦＡで置換した場合、プレーン配合（ＰＬ）と比較して流動性が向上しＢＳ、ＦＡとも置換率30％でフロー値が最大となり各々７％、10％の増加となった。ＬＰで置換した場合、70％置換でフロー値はＰＬと比較して５％の減少となった。

（２）　圧縮強度

材令28日と91日における混和材の置換率と圧縮強度の関係を図－４に示す。材令28日での圧縮強度を比較するとＢＳとＦＡは30％置換の場合、ＰＬと同等となったが置換率が増加するにともない圧縮強度は減少する結果となった。ＢＳの場合、置換にともなう圧縮強度の減少率がＦＡと比較して小さく置換率70％の場合ＰＬと比較してＢＳは約25％、ＦＡは約70％の減少となった。これは、ＢＳがＦＡと比較して材令初期からセメントの水和によって生成する$Ca(OH)_2$ と反応し



図－３　置換率とフロー値の関係



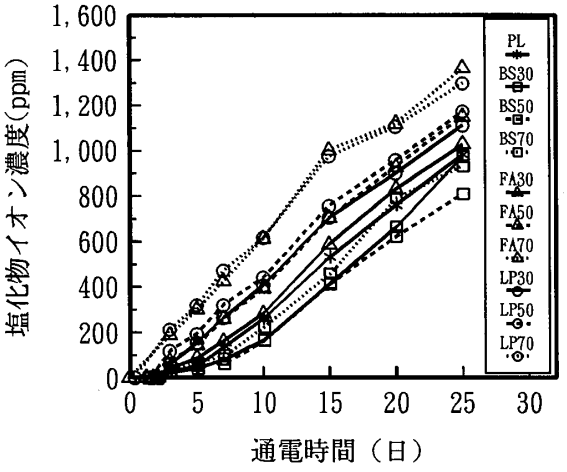
図－４　置換率と圧縮強度の関係

NII-Electronic Library Service

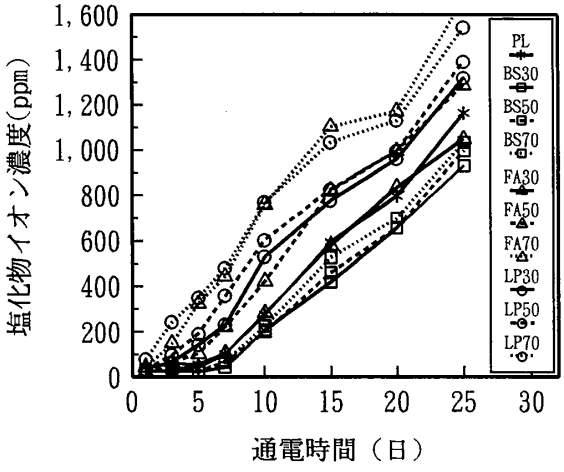
ポゾラン反応が速く進行し、C-S-Hの生成量が増加し、組織の緻密化が速く進行したためと考えられる[５]。ＬＰは置換率30%、70%で各々約20%、約80%の減少となった。材令91日ではＢＳとＦＡで置換した場合、ＰＬと比較してＢＳは各置換率とも約15%増加しており、ＦＡは置換率30%でＢＳと置換率50%でＰＬと同程度となり置換率70%でＰＬの約50%となった。ＬＰの場合はＰＬと比較して置換率30%で約10%の減少となったが置換率50%、70%では材令28日と同程度となった。

３．２　塩化物イオンの透過量

モルタル供試体の材令が28日と91日における通電時間と透過塩化物イオン濃度の変化を図－５、図－６に示す。混和材の種類と置換率の違いにより塩化物イオンが供試体を通過し水酸化カルシウム飽和水溶液側に流出するまでの時間に差が生じており、単位時間当たりの濃度変化にも違いが生じた。この結果、材令28日と材令91日とも透過量はLP70＝FA70＞LP50≧FA50≧LP30＞FA30＞ＰＬ＞BS70＞BS30≧BS50の順に多くなった。BS50、BS70の場合、ＰＬと比較して材令28日での圧縮強度は小さくなったが材令91日では大きくなった。しかし、塩化物イオンの透過量は各材令ともＰＬと比較して小さくなった。また、3.1(2)項の結果よりＢＳとＦＡで置換したものは材令が進行するとともに、ポゾラン反応によるC-S-H の生成量の増加により圧縮強度が増加しており、モルタルの組織は緻密になり、塩化物イオンの透過量は小さくなると考えられたが透過量は材令の進行にともなう圧縮強度の増加に関係なく同等となった。したがって圧縮強度の増加のみで塩化物イオンの透過性の低減効果を評価できないと考えられる。



図－５　通電時間と塩化物イオン濃度の関係
（材令28日）

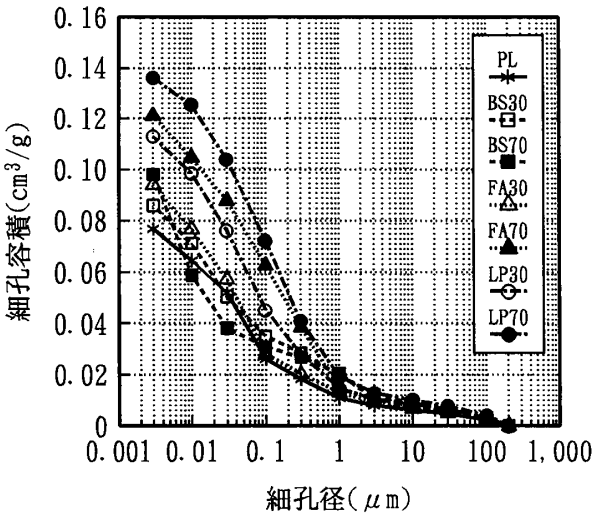


図－６　通電時間と塩化物イオン濃度の関係
（材令91日）

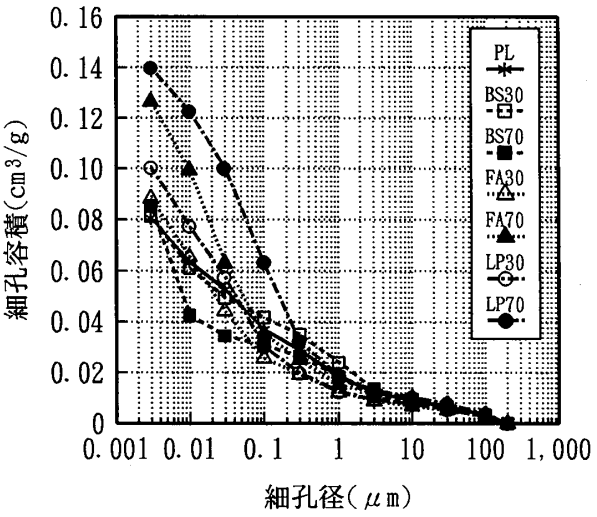
３．３　モルタル供試体の細孔径分布

材令が28日と91日におけるモルタル供試体の細孔径分布を図－７、図－８に示す。材令28日における全細孔容積は、LP70＞FA70＞LP30＞BS70＞FA30＞BS30＞ＰＬの順に多く、細孔径の分布は、BS70、FA30、BS30、ＰＬが同様な傾向を示した。材令91日における全細孔容積は材令28日の場合と比較して、LP70とFA70を除き、各配合とも材令の進行とともに減少し、LP70＞FA70＞LP30＞FA30＞BS70＞BS30＞ＰＬの順に多く細孔径の分布は、BS30、FA30、ＰＬが同様な傾向を示した。材令28日と91日における細孔径分布を比較すると、材令91日においてBS70は細孔径0.001～0.003μm付近の微細な毛細管空隙の占める割合が増加し、LP30では細孔径0.1μm以下の空隙の占める割合が増加する傾向を示した。このことから材令の進行とともにC-S-H 水和物の生成が進み

NII-Electronic Library Service



図－７　細孔径分布（材令28日）



図－８　細孔径分布（材令91日）

細孔容積が減少しさらに細孔径も小さい領域に移行したと考えられる。したがって、塩化物イオンの透過量は細孔容積の減少と細孔径が小さくなることで減少すると考えられるが 3.2項の結果より塩化物イオンの透過量は、同じ配合において材令28日と91日では同じ結果となった。また、ＰＬはＢＳシリーズと比較して細孔容積が少なく、塩化物イオンの透過量も減少すると予想したがＢＳシリーズの方が小さくなる結果となった。したがって、塩化物イオンの透過性は細孔径分布のみでは評価できないと考えられる。

３．４　モルタル供試体内部の塩化物イオンの濃度分布

写真－１～４は、ＥＰＭＡ面分析によるＰＬ、BS70、FA70、LP70のモルタル供試体内部における塩素（Cl）の分布を示したものである。ＰＬとBS70を比較するとBS70に塩素が多く存在していることが認められる。また、分析の結果、塩素の近傍にカルシウム（Ca）とアルミニウム（Al）の存在が認められ、硫黄（Ｓ）の存在が認められないことから、アルミネート相（C_3A） から生成されたモノサルフェート水和物中の硫酸イオンが、塩化物イオンと置換しフリーデル氏塩に転化したものと考えられる[６]。したがって、ＢＳシリーズはＰＬと比較して細孔量が多いにも拘わらず、塩化物イオンが透過し難い結果となった理由としては、供試体内部に浸入した塩化物イオンがモノサルフェート水和物と反応し、フリーデル氏塩に転化し、固定化され留まったためと考えられる。今回、FA70はLP70と比較して塩素が多く分布し細孔量も少ないにも拘わらず、塩化物イオンの透過量が同等となった理由に関しては、さらに詳細な検討を要すると考えられる。

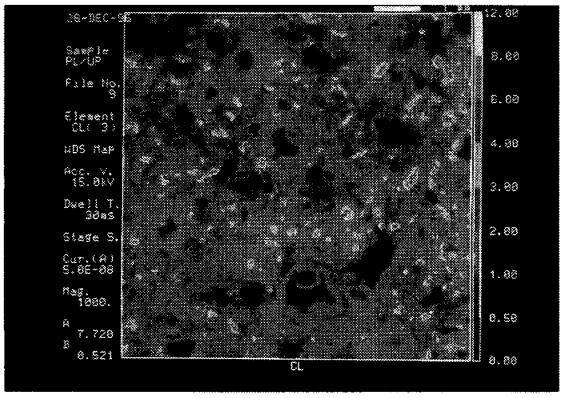
４．まとめ

（１）セメントの一部を粒径分布を同程度にした混和材で置換し、配合条件（混和材置換率、単位結合材量、単位水量、水結合材比、細骨材結合材比）を一定とした場合、塩化物イオンの透過量は、石灰石微粉末で置換したモルタル、フライアッシュで置換したモルタル、プレーンモルタル、高炉スラグ微粉末で置換したモルタルの順に少なくなり、石灰石微粉末、フライアッシュで置換した場合は置換率が高いほど透過量は増加した。

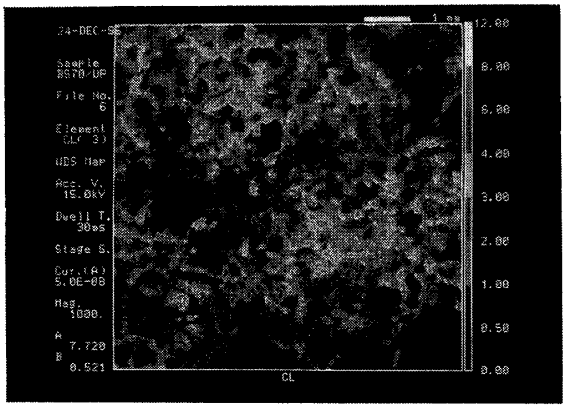
（２）配合条件を同一とした場合、全細孔容積は石灰石微粉末で置換したモルタル、フライアッシュで置換したモルタル、高炉スラグ微粉末で置換したモルタル、プレーンモルタルの順に少なくなり、混和材の置換率が高いほど全細孔容積は増加する傾向を示した。

NII-Electronic Library Service

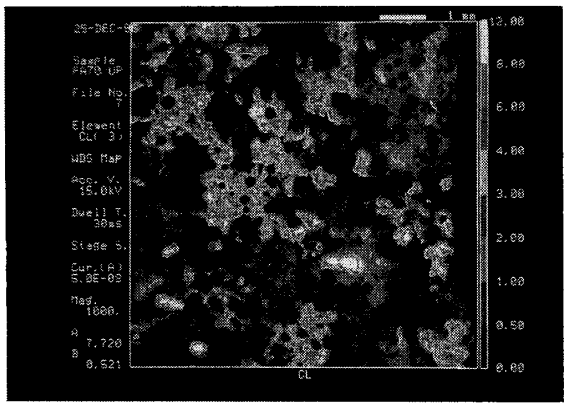
Japan Concrete Institute



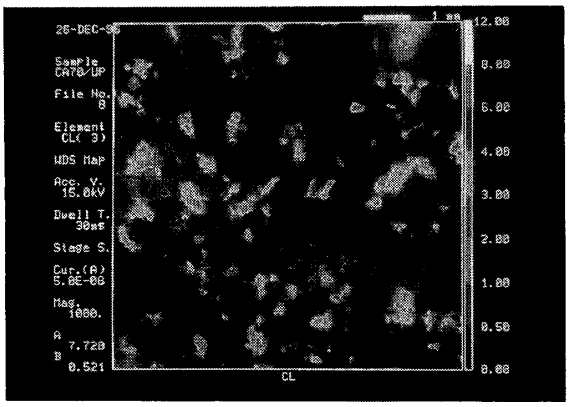
写真－１　ＰＬの塩素の濃度分布



写真－２　BS70の塩素の濃度分布



写真－３　FA70の塩素の濃度分布



写真－４　LP70の塩素の濃度分布

（３）混和材の置換による塩化物イオンの透過性の低減効果は細孔径分布のみでは評価できない。この原因としては、混和材中のカルシウムアルミネート相の存在量が異なる混和材では、モルタル供試体内部に留まる塩化物イオン量が異なることから、フリーデル氏塩の生成過程が影響しているものと考えられる。

【参考文献】

[1] 鳥居和之、川村満紀：種々のポゾラン材料を使用したコンクリート中の鉄筋の腐食状況、コンクリート工学年次論文報告集Vol.12、No.1、PP.489-494 1990.6
[2] 大賀宏行、平間貴司、國府勝郎：高炉スラグ微粉末を混和したモルタルにおける物質移動に及ぼす初期養生条件の影響、コンクリート工学年次論文報告集Vol.17、No.1、PP.349-352 1995.6
[3] 長滝重義、大即信明、久田　真、遠藤　平：コンクリート中のイオンの通電泳動に関する研究、土木学会論文集、No.520／V-28、PP.77-86、1995.8
[4] 大即信明、久田　真：モルタル中におけるCl^-イオンの電気伝導に関する基本的な実験、東京工業大学　土木工学科研究報告、No.47、PP.1-7、1993.6
[5] 羽原　俊祐、平尾　宙、内川　浩：多量の鉱物質粉末で細骨材の一部を置換したコンクリートの組織形成と物性発現、コンクリート工学年次論文報告集Vol.17、No.1、PP.325-330 1995.6
[6] 小林　一輔、白木　亮司、河合　研至：炭酸化によって引き起こされるコンクリート中の塩化物、硫黄化合物及びアルカリ化合物の移動と濃縮、コンクリート工学論文集、Vol.1 No.2、PP.69-82、1990.7

NII-Electronic Library Service