

# 論文 塩分濃度の相違が生成物および塩分浸透深さに与える影響

小宮山 祐人\*1・田中 貫一\*2・伊代田 岳史\*3

**要旨:** 硬化体中に生成される kuzel 氏塩およびフリーデル氏塩の生成量は塩分浸透深さに影響を及ぼす。しかし、塩水濃度や配合の変化がこれらの生成物に与える影響は未解明である。そこで、本研究では配合や塩水濃度を変化させることでフリーデル氏塩などの生成量や生成速度に与える影響を XRD を用いて測定し、高炉スラグ微粉末の添加による生成の仕方に違いが生じることを確認した。

**キーワード:** 塩害, 高炉スラグ微粉末, XRD, フリーデル氏塩, セメントペースト

## 1. はじめに

現在、わが国では高度成長期に建造された土木構造物が耐用年数を迎え、大規模な更新が急務となっている。そこで、構造物の新設を行う際に RC 構造物における種々の劣化現象に対する耐久性を満たし、構造物の長寿命化を図ることが求められている。コンクリート構造物に対する劣化現象の一つとして塩害が挙げられるが、現在コンクリートの塩害に対する抵抗性を評価するために、コンクリート標準示方書によって提案されている試験手法を用いて塩化物イオンの拡散係数を算出し塩化物イオンの浸入に対する抵抗性を評価している。この拡散係数を算出する手法としてコンクリート標準示方書では電気泳動試験により実効拡散係数を、塩水浸漬試験から見かけの拡散係数を算出している。

電気泳動試験は電流により電位勾配を生じさせてそれを駆動力としてコンクリート中に塩化物イオンを強制的に移動させる手法である。しかし、強制的に塩化物イオンを移動させるために実環境を模擬しているとはいえない。

塩水浸漬試験では濃度 10% の塩水に長期間浸漬させ、各深さにおける全塩化物イオン量から見かけの拡散係数を算出する。こちらは塩化物イオンの拡散性状によりコンクリート内に塩分を浸透させる手法であるが、高炉セメントなどの塩化物イオンの浸透しにくい配合では、試験期間が長期間におよび試験期間中に外部から水分の影響で、コンクリート中の未水和セメントが再水和する可能性<sup>1)</sup>があり、塩化物イオンの浸透に対する抵抗性を適切に判定できないおそれがある。

これらの試験では塩分浸透深さを求め塩化物イオンの侵入に対する抵抗性を評価しているが、混和材料として高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートでは、普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートと比較して、塩化物イオンの浸透に対する抵抗性が高いことが知られ

ている。高炉スラグ微粉末を添加することによる耐塩害性が向上する機構については諸説あるが、硬化体が緻密化することに加え、フリーデル氏塩などの塩分固定化能力を有するとされている生成物の生成量の増加が挙げられる。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相塩素に分類することが出来る。自由塩化物イオンはコンクリート硬化体中の細孔溶液中の濃度勾配を駆動力として浸透し、鉄筋の腐食に寄与する状態のものである。一方、固相塩素はセメント水和物の表面に電気的に吸着されている吸着塩素とセメント水和物中のモノサルフェートが塩化物イオンを取り込み、kuzel 氏塩やフリーデル氏塩といった固定化塩素となることで鉄筋の腐食に寄与しない状態に分類することができる。そこで、塩害に対する抵抗性を向上させるためには固定化塩素の生成量を増加させることが重要である。しかしながら、高炉スラグ微粉末を添加させた配合でのフリーデル氏塩の生成量や生成メカニズムについては未解明な部分がある。そこで、高炉スラグ微粉末が添加されることがフリーデル氏塩の生成量などに与える影響を明らかにし、生成量や生成メカニズムが塩分浸透深さに及ぼす影響について整理する。

本研究では一般的な海水の濃度である 3% の他に塩水浸漬試験時の濃度である 10%、また実環境下の構造物における飛沫帯のような塩分供給量の少ない箇所での塩分浸透現象を模擬するために濃度 0.5% を設定し、それらの環境にセメントペースト供試体を浸漬させることで、塩水濃度の変化がフリーデル氏塩の生成量や塩化物イオンの浸透深さに与える影響について検討する。

## 2. 実験概要

### 2.1 供試体諸元

本研究では、少量混合成分の含まれていない研究用普通ポルトランドセメント(以下、N)及び高炉スラグ微粉末

\*1 芝浦工業大学大学院 理工学研究科建設工学専攻 (学生会員)

\*2 元芝浦工業大学 工学部土木工学科

\*3 芝浦工業大学 工学部土木工学科 准教授 博士(工学) (正会員)

表-1 配合および養生条件

養生環境	W/B		研究用 普通ポルトランドセメント(N)	高炉スラグ微粉末 (BFS)
室温20℃	50	N	100%	-
CO <sub>2</sub> 濃度0%		BB	50%	50%

表-2 塩水浸漬条件

塩分濃度(%)	浸漬期間(時間)
0.5	24, 48, 64, 168
3.0	
10.0	3, 12, 24, 48, 62

表-3 各生成物の化学式およびX線反射角<sup>2)-5)</sup>

生成物	化学式	反射角
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
kuzel氏塩(k塩)	$C_3A \cdot (0.5 CaSO_4 \cdot 0.5 CaCl_2) \cdot 10H_2O$	10.6
フリーデル氏塩(F塩)	$C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$	11.3

(粉末度 4000 g/cm<sup>3</sup>) を使用した。配合は表-1 に示すように N と、高炉スラグ微粉末を 50% 添加した高炉セメント B 種相当の配合 (以下, BB) の二種類を用いた。両配合ともそれぞれ水結合材比が 50% のセメントペースト供試体として作製した。また、練混ぜ水は、塩化物イオンの影響を排除する為にイオン交換水とし、接水後 3 分間手練りで練混ぜをおこなった。その後、ブリーディングの影響を排除することに加え、塩水浸漬による浸透深さに及ぼす影響を測定する為に、φ52×8.6mm の型枠に打設し硝子板で打設面を覆うことで封緘養生をおこなった。打設後の供試体の養生環境は 20℃、相対湿度 60% の恒温恒湿室の CO<sub>2</sub> 濃度 0% のデシケーター内に設置し、十分に水和反応を進行させるために 28 日間封緘養生した後に塩水試験用の供試体として使用した。

## 2.2 塩水浸漬試験

塩水濃度と浸漬期間を表-2 に示す。塩水濃度は一般的な海水の濃度とされている 3% を基準とし、さらに促進試験である JSCE-G572-2003「浸漬によるコンクリート中の塩化物イオンの見かけの拡散係数試験方法(案)」を参考に塩水濃度 10% の溶液を作成した。また、一般環境よりも低濃度の場合の影響を検討する為に 0.5% の塩水濃度での浸漬試験も合わせて行った。28 日間封緘養生を行った後に各濃度の塩水に浸漬させた。この際、供試体は型枠として用いた型枠内に存置した状態で塩水に浸漬させることで、打設面側である供試体上面からのみ塩水が供給される様にした。所定の期間、塩水浸漬させた供試体を塩水から取り出した後、打設面側から紙やすりを用いて 0.50mm 間隔で削り取り各浸透深さごとに得られた粉体を測定試料とした。

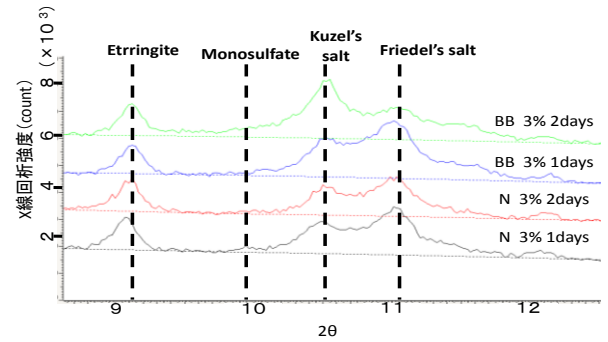


図-1 N, BB の XRD チャート図

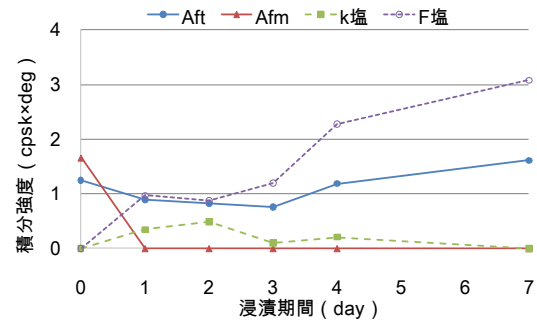


図-2 N 濃度 3% における表層部の生成物の経時変化

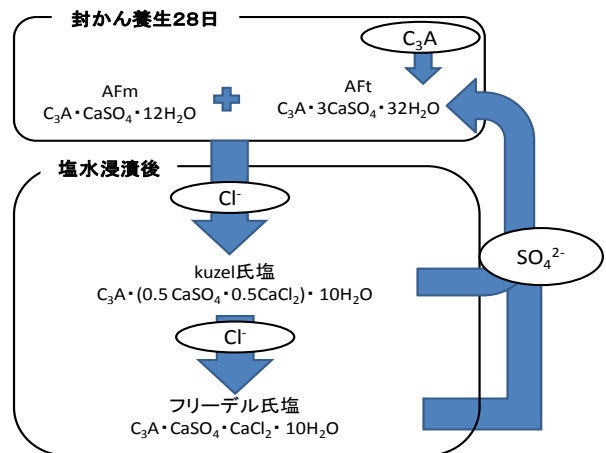


図-3 塩水浸漬による生成物の経時変化まとめ

## 2.3 粉末 X 線回折試験

塩水浸漬による生成物への影響を、卓上型 X 線回折装置を用いて測定し定性、定量分析をおこなった。定量分析では、各生成物の積分強度を算出し得られた積分強度を生成量として比較した。X 線の測定条件は管電圧 40kV、管電流 250mA、スキャン速度 0.25deg/min、サンプリング間隔 0.025deg として測定を行った。深さ毎に削り取った試料を用いて XRD にて測定を行った。

測定対象として、塩分固定化に影響を与えるとされているフリーデル氏塩およびフリーデル氏塩の生成に関連する kuzel 氏塩を主な測定対象とした。また、これらの生成に関与するモノサルフェート、エトリンガイト

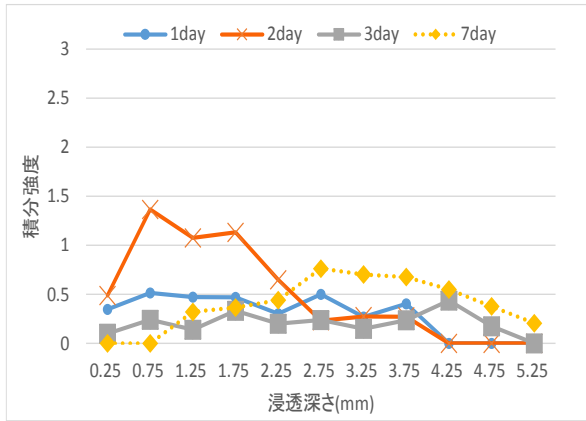


図-4 各深さにおける kuzel 氏塩積分強度 (N)

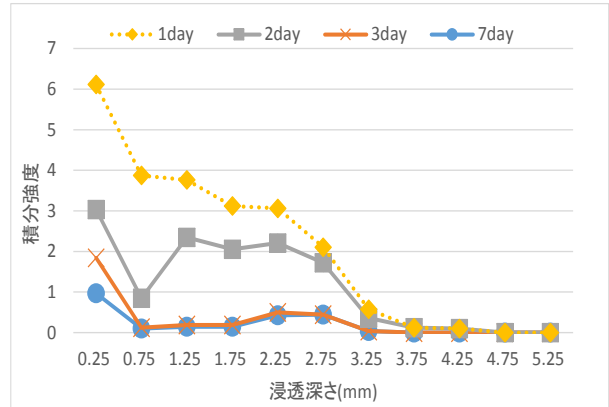


図-6 各深さのフリーデル氏塩積分強度 (N)

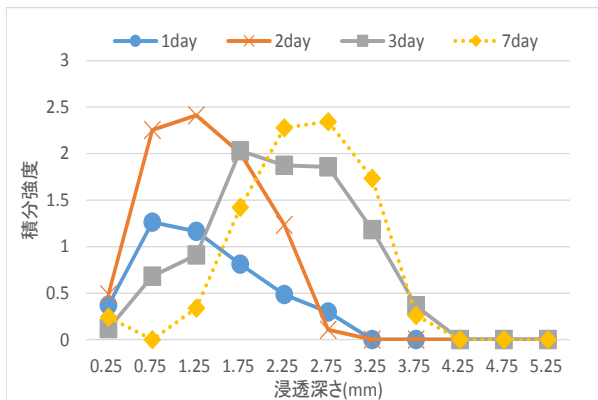


図-5 各深さにおける kuzel 氏塩積分強度 (BB)

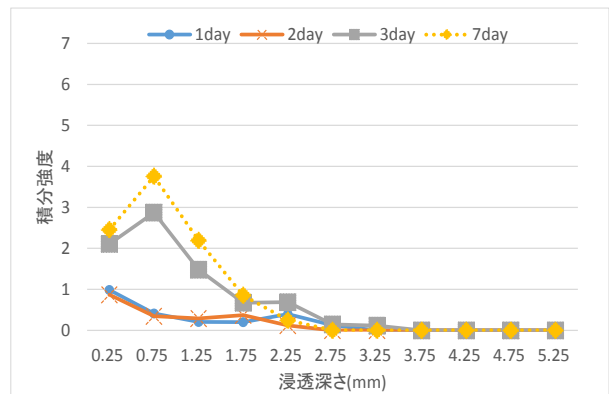


図-7 各深さのフリーデル氏塩積分強度 (BB)

も測定対象とした。それぞれの化学式及び反射角を表-3<sup>2-5)</sup>に示す。

### 3. 実験結果

#### 3.1 塩水浸漬による生成物の経時変化

表層部での塩水浸漬による生成物の変化を図-1 に示す。この様に、塩水浸漬後には kuzel 氏塩およびフリーデル氏塩の生成が確認でき、N、BB とともに同様の傾向を示した。また、配合の違いによらずいずれの条件の場合でも、浸漬日数 2 日程度から塩水浸漬直後に減少したエトリンガイトの積分強度が再度増加する傾向を示した。その後、浸漬日数 7 日においてもエトリンガイトの残存を確認することができ、エトリンガイトの再生成が起きていた可能性が示唆された。次に各浸漬日数における生成物の変化を図-2 に示す。ここではいずれの濃度、配合においても生成物の変化は同様の結果を示したため、代表して N の濃度 3% のデータを示す。封緘養生 28 日後では、セメント水和物として供試体内にエトリンガイトおよびモノサルフェートが生成した。その後、塩水浸漬させることによりこれらの水和物の積分強度が減少し、kuzel 氏塩およびフリーデル氏塩が生成した。また、この時の供試体内で考えられる反応を図-3 にまとめる。

#### 3.2 濃度 3% における塩分浸透深さ及び生成物の変化

図-4 から図-7 に N および BB における深さごとの kuzel 氏塩及びフリーデル氏塩の積分強度を示す。ここでの塩分浸透深さは、XRD により得られた積分強度から kuzel 氏塩およびフリーデル氏塩の生成が確認できた限界の深さを生成深さとして定義した。図-4、図-5 の kuzel 氏塩の積分強度に着目すると N では塩水浸漬 1 日において深さ 4.0mm 程度まで kuzel 氏塩が生成した。一方、BB では 3.0mm 程度まで kuzel 氏塩の生成が見られ、塩分の浸透深さは BB の方が N に比べて小さい結果が得られた。この結果は既往の研究内容<sup>6)</sup>と一致する傾向を示した。

図-6、図-7 に示すフリーデル氏塩の生成に着目すると、どちらの配合においても先ほどの図-4、図-5 に示した様に、kuzel 氏塩の生成した深さでその後浸漬日数の増加に伴いフリーデル氏塩が生成された。ここでは濃度 3% におけるデータを示しているが、他の濃度においても同様の傾向が見られ、kuzel 氏塩の生成した深さよりも深い位置でフリーデル氏塩が先行して生成することはなかった。これらのことより、塩水浸漬によって塩化物イオンと反応したセメント水和物は kuzel 氏塩を生成し、その後フリーデル氏塩へと変化していくことが確認され

た。また、フリーデル氏塩の生成した深さも BB に比べ N は浸透深さが大きい結果が示された。また、BB では N に比べ kuzel 氏塩の生成量が多いことに加え、BB では表層付近で塩化物イオンの固定化が発生したものと考えられる。BB が塩分浸透に対する抵抗性が高い要因として硬化体の緻密さに加えて、表層付近においてフリーデル氏塩などの固相塩素が多く生成することにより外部から塩化物イオンが供給され続けた場合でも塩化物イオンの固定化現象が発生したものと考えられる。また、表層付近で塩化物イオンの拡散性状に影響を与える要因として硬化体中の空隙構造による影響も考慮する必要があるため、今後追加での検討が必要である。

### 3.3 配合条件が浸透深さに与える影響

図-8 に kuzel 氏塩が生成した限界の深さを塩分浸透領域と仮定した際の各配合における塩分濃度と塩分浸透深さの関係を示す。kuzel 氏塩は塩水浸漬後に増ここでの塩分浸透深さは、図-9 に示す様に積分強度から kuzel の生成が確認できなくなった深さを塩分浸透深さとした。塩分濃度 0.5%、3%に着目するといずれの場合においても、N に比べ BB の浸透深さが小さくなり、塩分濃度 3%の時の浸透深さ 4mm に達するのに要する日数は塩水濃度 3%では 3日、塩水濃度 10%では 10日と塩水濃度と浸透深さの間に関係性がある可能性が見られる。一方、塩水濃度 0.5%と 3%を比較すると先ほどの傾向は確認できなかった。これらのことより、実環境下と同様の濃度である塩水濃度 3%以上の高濃度下において塩水浸漬試験を行った場合と 3%以下の低濃度下において塩水に浸漬した場合には、kuzel 氏塩およびフリーデル氏塩の生成に関しては供試体内部で発生している現象に違いがある。

また、塩水濃度 3%以下のいずれの配合でも浸漬日数 2 日前後で kuzel 氏塩の生成深さが停滞する傾向が見られた。この要因として、封緘養生 28 日後に塩水浸漬させた場合供試体内部の水は水和反応により大半が消費されている。その結果供試体内部の水分量が少なく、塩水浸漬直後に供試体内部に急激に水が浸透したと考えられる。この水分の浸透速度の方が、塩化物イオンが濃度勾配を利用して供試体内を拡散していく速度を上回ったために塩水浸漬 2 日前後において塩分浸透深さの停滞現象が発生したものと考えられる。

### 3.4 塩分濃度と生成速度の関係

#### (1) kuzel 氏塩の塩分濃度と浸透速度の関係

表-4 に kuzel 氏塩の生成速度及び各濃度における 3%を基準とした kuzel 氏塩の生成速度の比を示す。kuzel 氏塩は生成後さらにフリーデル氏塩へと変化する為、深さごとの生成量の変化を日数を追って捉えることは難しい。そこで、先ほどと同様に、各材齢における kuzel 氏塩の生成が確認された限界の浸透深さまでの表層からの距離を

各材齢から傾きを算出し、kuzel 氏塩の生成速度と定義

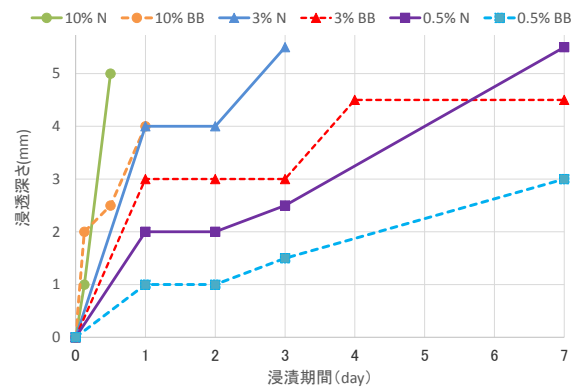


図-8 kuzel 氏塩による塩分浸透深さ

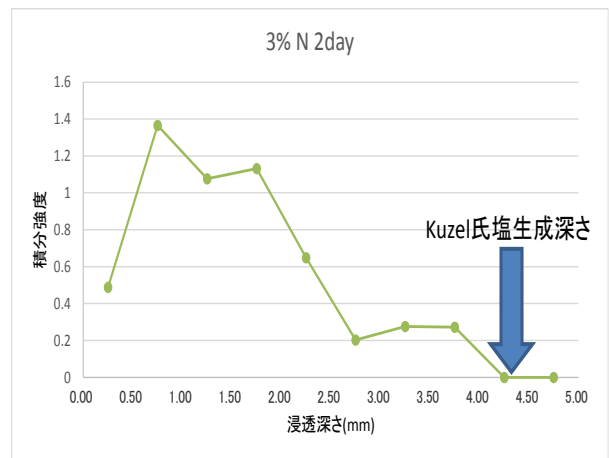


図-9 kuzel 氏塩の生成限界深さ

表-4 kuzel 氏塩の生成速度

塩分濃度		0.50%	3%	10%
kuzel 氏塩生成速度 (mm/day)	N	1.15	2.61	9.00
	BB	0.65	1.51	5.60
kuzel 氏塩生成速度比	N	0.44	-	3.45
	BB	0.43	-	3.72

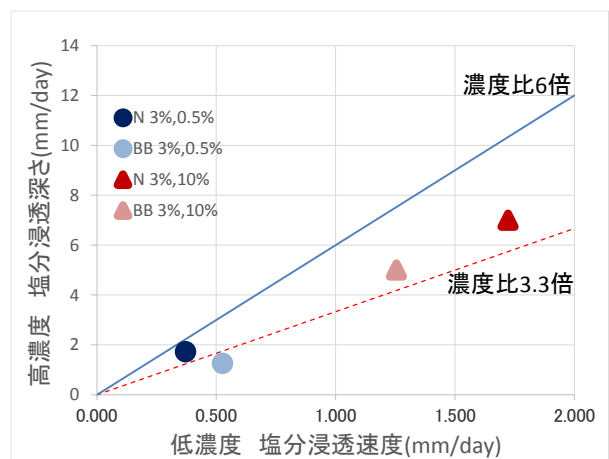


図-10 各濃度における kuzel 氏塩浸透速度

表-5 フリーデル氏塩の生成速度

塩分濃度	0.50%	3%	10%	
F塩生成速度 (mm/day)	N	0.37	1.72	7.00
	BB	0.53	1.23	5.00
F塩生成速度比	N	0.22	-	4.06
	BB	0.42	-	3.98

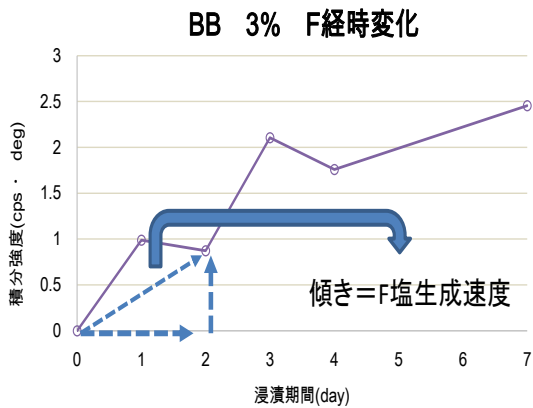


図-11 表層でのフリーデル氏塩生成速

する。kuzel 氏塩の生成速度に着目すると、いずれの塩分濃度においても N の生成速度は BB の生成速度を上回る傾向を示した。その差は塩分濃度が高くなるにつれ顕著になり、塩水濃度 10% の環境下では N は BB に比べて 2.4mm/day 浸透速度が速い結果となった。先ほどの表-4 における 0.5% でのフリーデル氏塩の生成速度の比較のような N の生成速度が BB の生成速度を下回るような結果は kuzel 氏塩の生成速度の比較では見られなかった。これは、供試体中に侵入した塩化物イオンが kuzel 氏塩を経てフリーデル氏塩へと変化していくことが影響しているのではないかと考える。

濃度の変化による kuzel 氏塩の生成速度の影響を把握する為に、0.5% と 3% および 3% と 10% の kuzel 氏塩の生成速度を比較した結果を図-10 に示す。図中の各軸は比較した濃度のうち、それぞれの低濃度側の生成速度を横軸に、高濃度側の生成速度を縦軸とした。また、図中の各直線は濃度比の倍率を表したものである。なお、実線が 0.5% に対する 3% の濃度比  $\approx 6$ 、破線が 3% に対する 10% の濃度比  $\approx 3.33$  を示している。濃度の低い 0.5% と 3% の比較において生成速度を示す各点と実線と比較すると、各生成速度と実線が示す濃度変化との間に若干の差が生じていることから、kuzel 氏塩の反応速度が 0.5% では濃度倍率とは異なる可能性が示唆された。一方、3% と 10% の比較では、生成速度を示す各点は破線付近に位置している。この結果から、破線が示す濃度変化に対応しており kuzel 氏塩の生成速度が濃度倍率に近い傾向が確認された。

(2) フリーデル氏塩の塩分濃度と浸透速度の関係

表-5 にフリーデル氏塩の生成速度および各濃度における 3% を基準としたフリーデル氏塩の生成速度の比を示す。図-11 にここでのフリーデル氏塩の生成速度算出方法を示す。kuzel 氏塩とは異なり浸透速度が遅く、試験日数内での浸透深さごとの評価が難しい為、表層のフリ

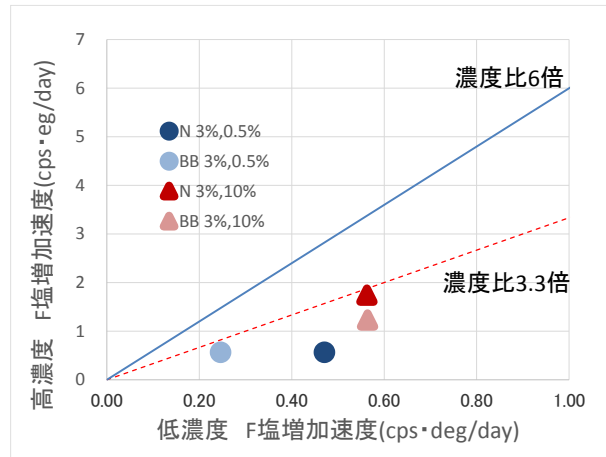


図-12 各濃度におけるフリーデル氏塩生成速度

ーデル氏塩の積分強度の経時変化の各材齢における傾きをフリーデル氏塩の生成速度とした。フリーデル氏塩の生成速度は浸漬させた塩水の濃度が高くなるにつれ速くなる傾向を示した。また、各濃度において、N と BB を比較した場合、塩水濃度 3% 及び 10% の環境下では  $N > BB$  の関係が成り立つ。一方、0.5% の低濃度の場合には  $BB > N$  の関係が成り立った。この原因としては、フリーデル氏塩の生成速度を適切に評価できていない可能性があり、今後詳細な検討が必要である。図-12 に表層におけるフリーデル氏塩の低濃度時と高濃度時のフリーデル氏塩の生成速度の比較を示す。kuzel 氏塩の時と同様に、高濃度時では濃度比と生成速度比の間に関連性が見られた。しかし、低濃度時では濃度比と生成速度比との間に差が見られた。低濃度時の様な濃度勾配の小さい場合においては、3% と 10% の場合とは異なる傾向を示した。

4. まとめ

本研究で塩分濃度、配合の変化が塩分浸透に対して及ぼす影響を以下にまとめる。

- 1) 塩水浸漬による生成物に関しては、N 及び BB ともにセメント水和物のモノサルフェートが、塩化物イオンと反応し、kuzel 氏塩を生成する。その後、kuzel 氏塩が生成した領域に再度、塩化物イオンが供給されることでフリーデル氏塩を生成する。フリーデル氏塩が生成されるためにはある一定の塩化物イオン量が必要であると考え

られるが、今後詳細な検討が必要である。

- 2) 浸透深さごとの生成物を確認すると、N では塩水浸漬後に kuzel 氏塩が先行して深層まで生成し、その後表層付近から順次フリーデル氏塩が生成していく。BB では kuzel 氏塩の生成位置とフリーデル氏塩の生成位置はほぼ一致していた。この傾向は塩分濃度によらず同様の傾向を示す。
- 3) 塩分濃度が 3%以下の環境では、塩分が供給された直後では、水分の浸透速度が塩化物イオンの拡散速度を上回るため、塩分浸透に停滞現象が見られた。
- 4) kuzel 氏塩およびフリーデル氏塩の生成速度を算出した結果、kuzel 氏塩の生成速度がフリーデル氏塩の生成速度を上回った。このことから kuzel 氏塩が生成した後にフリーデル氏塩が生成することが確認できる。また、kuzel 氏塩、フリーデル氏塩と共に、生成速度比の結果から塩水濃度 0.5%の低濃度時と濃度 3%の時では、反応速度や塩化物イオンの浸透速度が異なる現象が起きている可能性があり、表層付近でフリーデル氏塩などが多く生成することから浸透深さが小

さいものと考えられるが、今後詳細な検討が必要である。

#### 参考文献

- 1) 青山和樹：養生方法および期間の相違が塩分浸透に及ぼす影響， 芝浦工業大学卒業論文， 2011
- 2) 井元晴丈， 坂井悦郎， 大門正機：石灰石フィラーセメントの水和反応解析， セメント・コンクリート論文集， No.56， pp42-49， 2002
- 3) 姜珍圭， 李琮揆， 坂井悦郎， 大門正機：C3A-セッコウ系水和反応に及ぼす分散剤の影響， セメント・コンクリート論文集， No.53 pp71-77， 1999
- 4) 宮崎泰， 泉尾英文， 石中正人， 審良善和：海洋環境下に長期暴露した各種セメントを用いたコンクリートの物性と鉄筋腐食， セメント・コンクリート論文集， No.65 pp326-333， 2006
- 5) 宮原茂禎， 丸山剛， 石田哲也：モルタル中の固相塩化物イオンの定量方法の検討， コンクリート工学年次論文集， Vol28， No1， pp893-898， 2006
- 6) 松崎晋一郎， 豊村恵理， 伊代田岳史：高炉セメントの塩化物イオン固定化特性に関する一検討， コンクリート工学年次論文集， Vol33， 2011