

# セメントおよび混和材の種類が塩素の固定に与える影響

宮原 茂禎\*<sup>1</sup>・丸屋 剛\*<sup>1</sup>・石田 哲也\*<sup>2</sup>

**Keywords** : free chloride, bound chloride, Friedel's salt, adsorbed chloride, mineral composition, Blast furnace slag, Pozzolan

自由塩化物, 固定化塩素, フリーデル氏塩, 吸着塩素, 鉱物組成, 高炉スラグ, ポズラン

## 1. はじめに

性能照査型の設計手法が取り入れられ、構造物の要求性能に応じて、幅広い材料・配合の選定が可能となりつつある。それに伴い、材料のもつ様々な特性を定量的に評価する手法の構築、およびデータの蓄積が必要となっている。例えば、鉄筋の腐食に関しては、高炉スラグやフライアッシュを混和材に用いた硬化体では塩分の侵入に対する抵抗力が高まることが知られているが、この特徴を定量化して統一された見解を得ること、また、データを蓄積して材料設計や性能照査時の検討に盛り込んでいくことが技術的な課題である。

ここで、硬化体に侵入した塩分は図-1 に示すように、細孔溶液中に存在し濃度勾配により容易に移動する塩化物イオンと、硬化体中に取り込まれ通常の濃度勾配では移動しない固定化塩素に大別される。さらに固定化塩素は、主にフリーデル氏塩( $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ 、以降 F 塩)としてセメント水和物中に取り込まれる固相塩素と、細孔壁に電気的に固定されている吸着塩素の2つに分類される。F 塩は、セメント水和物として一般的な鉱物であるモノサルフェート( $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ )と同じ Afm 相の一つであり、概略的にはモノサルフェート中の  $SO_4^{2-}$  が 2 つの  $Cl^-$  に置き換わることにより塩素を結晶中に固定する。

これらのうち鉄筋腐食に影響するのは主に細孔溶液中の塩化物イオンであり、塩分が侵入しても高い固定化能力を有する材料は塩化物イオン量が相対的に小さく抑えられ、鉄筋腐食への抵抗性が高まると予想される。このような材料の備えている固定化能力を正確に評価するためには、硬化体中での各塩化物の平衡関係を定量的に把握することが重要となる。

本報は、このような硬化体中の塩素の平衡関係を定

量的に把握することを目的として実施した試験のうち<sup>1), 2)</sup>、塩素の固定に大きく寄与する固相塩素(フリーデル氏塩)の定量方法と試験結果を中心に報告する。

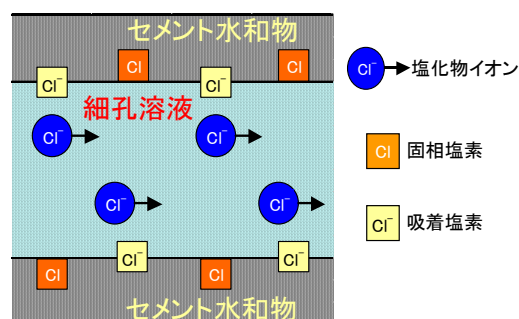


図-1 硬化体中の塩化物分類

Fig.1 Classification of chloride ion in the hardened concrete

## 2. 実験方法

### 2.1 材料および配合

実験に用いた普通、早強、低熱セメント(それぞれ OPC、HPC、LPC と記載)、高炉スラグ微粉末(BFS)、フライアッシュ(FA)、およびシリカフューム(SF)の化学組成を表-1 に示す。

供試体は定量精度上、細骨材量が小さいほうが望ましいため 1:1 モルタルとした。配合を表-2 に示す。細骨材は JIS 標準砂を用い、結合材による違いを評価しやすくするため、細骨材量は全シリーズで同一とし、水結合材比(質量比)はいずれも 50%とした。ポルトランドセメント系のシリーズは普通(NC)、早強(HC)、低熱(LC)セメントを使用した供試体に加えて、セッコウの添加量が固定化能力に与える影響を検討するために、OPC に 2 水準のセッコウを加えた供試体(NGS および NGL)も作製した。

混和材には高炉スラグ、シリカフューム、フライアッシュを用い、それぞれ B、S、F シリーズとして、後に続く数字は混和材の置換率とした。シリカフューム

\*1 技術センター土木技術研究所土木構工法研究室

\*2 東京大学大学院 工学系研究科

表-1 使用材料の物理的性質および化学組成  
Table 1 Physical property and chemical composition of raw materials

材料	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	化学成分 (質量%)						
			LOI	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
OPC	3.18	3110	0.49	21.5	5.65	2.93	64.9	1.07	1.75
HPC	3.13	4320	1.39	20.0	5.01	2.79	65.9	0.80	2.93
LPC	3.24	3410	0.41	25.8	3.41	3.51	62.4	0.82	2.40
BFS	2.91	4150	0.01	34.31	14.33	0.25	43.0	5.66	—
FA	2.16	3480	3.20	58.24	25.58	5.02	2.42	1.34	—
SF	2.25	200000	1.13	95.8	0.62	0.68	0.18	0.46	0.10

表-2 実験シリーズ名と配合  
Table 2 Series of experiment and mix proportion

シリーズ名	W/P (%)	S/P (%)	単体量(kg/m <sup>3</sup> )							
			水	セメント	二水セッコウ	混和材	砂			
ポルトランドセメント系	NC	50	50	419.0	OPC	838.0				838.0
	HC	50	50	416.5	HPC	832.9				838.0
	LC	50	50	422.0	LPC	844.1				838.0
	NGS	50	50	416.2	OPC	792.7	39.7			838.0
	NGL	50	50	413.4	〃	747.9	78.8			838.0
高炉スラグ系	B20	50	50	416.0	〃	665.7		BFS	166.4	838.0
	B40	50	50	413.1	〃	495.7		BFS	330.5	838.0
	B60	50	50	410.2	〃	328.2		BFS	492.2	838.0
	B80	50	50	407.3	〃	162.9		BFS	651.8	838.0
シリカフェーム系	S20	50	50	406.1	〃	649.7		SF	162.4	838.0
	S20	50	50	393.9	〃	472.7		SF	315.1	838.0
フライアッシュ系	F20	50	50	404.3	〃	646.8		FA	161.7	838.0
	F40	50	50	390.5	〃	468.6		FA	312.4	838.0

の置換率は通常用いられる範囲よりも大きい、影響を顕著にするために、高置換率で試験を実施した。

## 2.2 供試体の作製および塩水浸漬

モルタルは 20℃で JIS R 5201 に従って練混ぜ、φ 50×100mm の型枠へ打設した。翌日脱型し、ポルトランドセメント系および B シリーズは 28 日、S シリーズおよび F シリーズは 91 日間水中養生を行った。養生終了後、材料分離の影響を除去するため供試体の上下 10mm ずつを除去し、残った φ 50×80mm から厚さ 10mm のスライス片を 6 枚採取した。

スライス片は、塩分の浸透を早めるため 40℃乾燥を 2 日間施したのち、1, 3, 10%の NaCl 溶液にそれぞれ 14, 28 日間浸漬した。

## 2.3 試験項目および試験方法

定量方法の概要を図-2 に示す。全塩素量は JCI 法 (JCI-SC4) により求めた。細孔溶液中の塩化物イオン量は、細孔溶液中の塩化物イオン濃度と細孔溶液量を乗じることにより求めることができる。塩化物イオン濃度は、抽出装置で<sup>3)</sup>得られた細孔溶液を電位差滴定により測定し、細孔溶液量は水銀圧入法で測定され

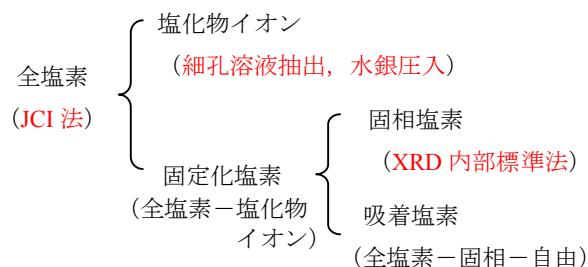


図-2 硬化体中の塩化物の試験方法  
Fig.2 Test method for chloride content in mortar

る 3.2nm から 320 μm の空隙量と仮定した。固相塩素量は、F 塩として結晶中に取り込まれている塩素のみを固相塩素として、XRD 内部標準法により F 塩を定量することにより求めた。吸着塩化物量は全塩素量から自由塩化物量と固相塩化物量をさし引いたものとして計算により求めた。

全塩分および水銀圧入試験の供試体は測定前処理として D-dry 乾燥を、XRD 内部標準法はアスピレータ乾燥をそれぞれ 7 日間行ったのち試験に供した。なお、水銀圧入試験に用いる供試体は、NaCl 溶液浸漬後のスライス片を 6mm 角のサイコロに切断したのち、D-dry

乾燥を7日間行った。

## 2.4 XRD 内部標準法による F 塩の定量

F 塩の定量は、XRD 内部標準法（以降 XRD 法）により、F 塩を純薬合成して検量線を作製した上で行った。XRD 法によるカルシウムアルミネート系の水和物の定量は、ペーストや合成したセメント鉱物において報告されている<sup>4)・5)</sup>。しかし、モルタル供試体で試みた報告はほとんどみられないため、ここで手順を記述する。また、試験の概要を図-3 に示す。

### (1) F 塩の合成

純物質の F 塩は、試薬の炭酸カルシウムと酸化アルミニウムを用いて C<sub>3</sub>A を焼成し、C<sub>3</sub>A : CaCl<sub>2</sub> = 1 : 1（モル比）となるように試薬の CaCl<sub>2</sub> を添加して水粉体比 2 で練り混ぜ、7日間水和させることにより合成した<sup>6)</sup>。

### (2) 検量線の作成

XRD 法の検量線用の試料は測定する供試体と密度および化学組成に近いことが望ましい<sup>7)</sup>。ここでは NaCl 溶液浸漬後の供試体とできるだけ近い条件となるように、標準砂を配合通り 50% 添加した。希釈材にはカルシウム分を供給する目的で炭酸カルシウムを用い、これと合成した F 塩を所定量混合した。例えば、検量線の F 塩量 1% の試料は、標準砂 : 炭酸カルシウム : F 塩を質量比で 50 : 49 : 1 となるように混合した。内部標準物質には α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用い、上記の試料に質量比で 10%（内割り）添加した。

標準砂、希釈材、標準物質（F 塩）、内部標準物質（α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）は7日間のアスピレータ乾燥後それぞれ微粉砕して用いた。

### (3) X 線回折測定条件

定量に使用した回折ピークは、F 塩 : 2θ = 11.3°、α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 2θ = 52.5°（線源は CuKα = 1.54 Å）である。これらの回折ピークは標準砂のピークと重ならないことを確認して用いた。X 線の測定条件は管電圧 40kV、管電流 250mA、スキャン速度 0.2deg/min、サンプリング間隔 0.02deg とした。回折ピークの面積は、回折ピークを最小二乗法により関数フィッティングし、積分強度を計算することにより求め、標準物質との面積比（標準物質/内部標準物質）から検量線を作成した。図-4 に示すように検量線には明瞭な線形関係が得られている。

### (4) 供試体の F 塩量の測定

浸漬終了後のスライス片はアセトンとともに粉砕して水和を止め、吸引ろ過後にアスピレータ乾燥を7日間行った。測定前にさらに微粉砕し、これに内部標準物質（α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）を 10% 内割りで添加した。定量に用いた供試体質量は全シリーズで 2.0g に統一した。X 線の測定は(3)と同一の条件で行い、F 塩と内部標準物質の面積比を求め、検量線からモルタル中の F 塩量を求めた。

## 2.5 結合材質量で正規化した塩素量の算定

JCI 法で得られる全塩素は供試体中の質量割合（mass% of sample）として表される。これはコンクリート中の総塩素量を評価する場合は有効であるが、本研究のようなセメントや混和材の種類による固定能力の差異を評価する場合には、配合条件が大きく影響するため、一般性がない。たとえば、硬化体中の塩素がセメント水和物によって固定されていることを考慮すると、単位セメント量の大きい配合では固定に寄与する水和物の量も多くなるため、試料質量あたりの固定量も大きくなる。そこで、本研究では測定される塩素量を結合材あたりの質量割合（mass% of binder）へ換算した。

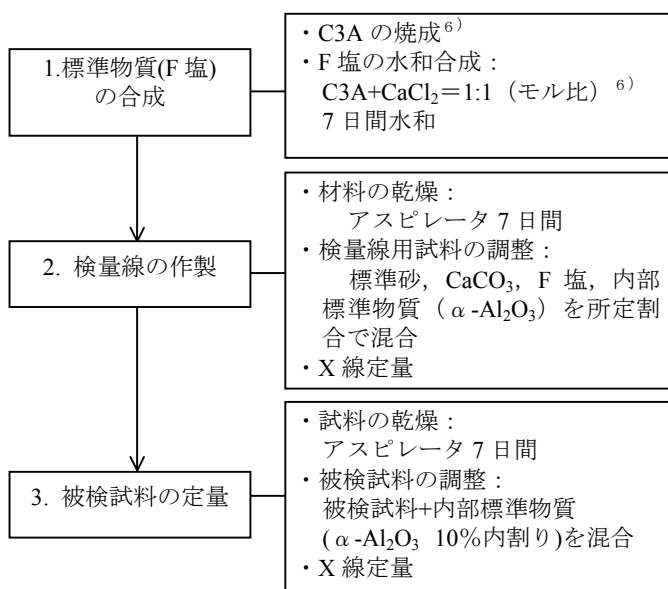


図-3 フリーデル氏塩定量手順

Fig.3 Procedure for quantitative analysis of Friedel's salt

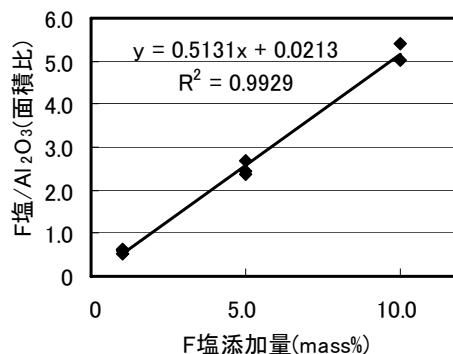


図-4 XRD 法による検量線

Fig.4 Analytical curve obtained by XRD method

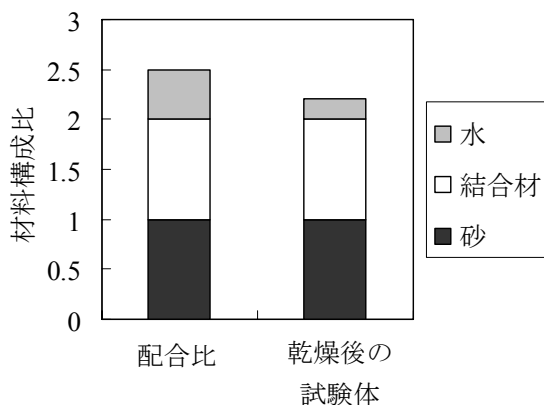


図-5 強熱減量による結合材量の算出  
Fig.5 The content of binder by means of ignition loss

供試体中の質量割合 (mass% of sample) から結合材あたりの質量割合 (mass% of binder) の変換を行うには、供試体中の水、結合材、骨材の単位質量が配合と同一と仮定して換算する方法が最も簡便である。しかし、図-5 に示すように供試体の乾燥条件により含まれる水分量が異なるため、同一質量の供試体を用いて試験を行っても、その中に含まれる結合材の量は異なることになる。このような誤差要因を排除するために、本研究では強熱減量を用いた補正を行い、結合材あたりの質量割合 (mass% of binder) へ変換した。

手順は、まず、強熱減量の測定を行い、式(1)を用いて供試体中の材料の構成比を求める。

$$x = \frac{(S+P) \cdot I}{100-I} \quad (1)$$

ここで、 $x$ ：強熱減量から求めた試料に含まれる水の質量 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )、 $S$ ：細骨材の単位量 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )、 $P$ ：結合材の単位量 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )、 $I$ ：強熱減量の測定値 (mass% of sample) である。

次に試料あたりの塩素量は、以下の式により結合材あたりの量に変換することができる。

$$Cl_{binder} = Cl_{sample} \cdot \frac{S+P+x}{P} \quad (2)$$

ここで、 $Cl_{binder}$ ：結合材あたりの塩素量 (mass% of binder)、 $Cl_{sample}$ ：試料質量あたりの塩素量 (mass% of sample) である。

塩化物イオン量は、塩化物イオン濃度と塩素の原子量および硬化体中の細孔溶液の体積を乗じることにより求めることができる。(3)式右辺の  $(S+P+W_n+W_{ion})/P$  は塩化物イオン量をサンプルあたりから結合材あたりの量へ変換するための項である。

$$Cl^- = C \cdot M \cdot \frac{(S+P+W_n+W_{ion})}{P} \cdot \frac{V}{1+V \cdot \rho} \cdot 100 \quad (3)$$

$Cl^-$ ：塩化物イオン量 (% by mass of binder),  $C$ ：細孔溶液中の塩化物イオン濃度 ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ),  $M$ ：塩素原子量 ( $\text{kg}/\text{mol}$ ),  $V$ ：水銀圧入から求まる  $3.2\text{nm} \sim 320 \mu\text{m}$  空隙量 ( $\text{m}^3/\text{kg}$ ),  $W$ ：配合の単位水量 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $W_n$ ：結合水の単位量 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $W_{ion}$ ：イオンが存在すると仮定される細孔溶液の単位量 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

### 3. 実験結果

#### 3.1 ポルトランドセメント系の塩素固定化

##### (1) セッコウ添加量による固定化能力への影響

NC、NGS および NGL シリーズの液相中の塩化物イオン量と固定化塩素量の関係を図-6 に示す。固定化塩素量は全塩素量から細孔溶液中の塩化物イオン量を差し引くことにより求めた。塩素の固定量はセッコウ量が増加するに従い低下している。この機構を明らかに

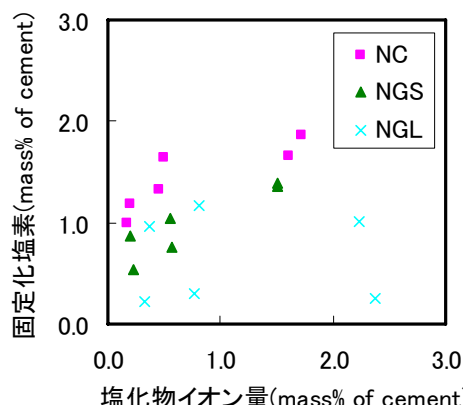


図-6 セッコウの添加が固定化塩素量へ与える影響

Fig.6 Effect of gypsum on the bound chloride content

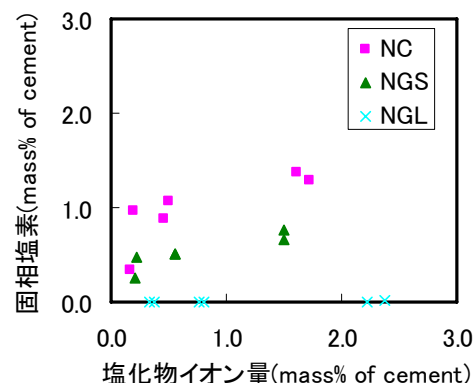


図-7 セッコウの添加が固相塩素 (F 塩生成) 量へ与える影響

Fig.7 Effect of gypsum on the amount of chemically fixed chloride (produced Friedel's salt)

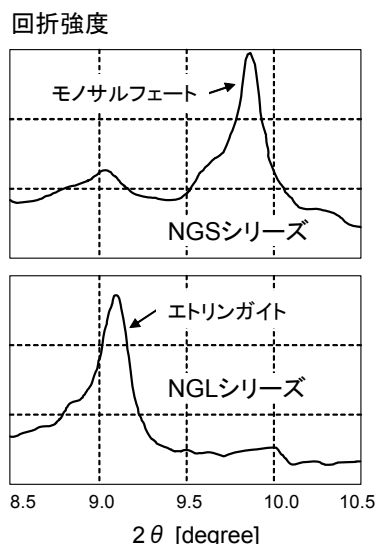


図-8 塩水浸漬前の X 線回折図形  
Fig.8 Powder XRD patterns of NGS and NGL before submergence in salt water

するために、固定化塩素を固相塩素と吸着塩素に分離し、図-7 に塩化物イオン量と固相塩素量の関係を示す。ここで、固相塩素は F 塩として固定される塩素量を示している。セッコウ量の増加に伴い、固相塩素 (F 塩) 量は顕著に低下しており、セッコウ添加量の大きい NGL では F 塩はほとんど生成していない。従って、図-6 で示されたセッコウ添加量の多寡による固定量の違いは、固相塩素量の違いによりもたらされていることがわかる。塩水浸漬前の X 線回折では、NGS にはモノサルフェートが確認されているが、NGL ではモノサルフェートは存在せずエトリンガイトのみが確認された (図-8)。すなわち、セッコウを多量に添加した場合は、モノサルフェートの生成がほとんどなく、これを介したフリーデル氏塩への転化が生じないため、固相塩素は大きく減少するものと考えられる。なお、固定化塩素から固相塩素量を差し引いたものが吸着塩素であるが、セッコウ添加量が増加しても吸着はほとんど変化せず、NC とほぼ同程度の吸着量を示した。

(2) セメントの鉱物組成による固定化能力への影響

図-9 に NC (普通セメントモルタル)、HC (早強モルタル)、LC (低熱モルタル) の塩化物イオン量と固定化塩素量の関係を示す。固定化塩素量は NC、HC、LC の順に大きくなっている。これは、セメント中の  $Al_2O_3$  含有量 (表-1) や、表-3 に示すボーグ式から求めた  $C_3A$  量を反映している。

(1)と同様に固定化塩素を固相成分と吸着成分に分離し、固相塩素量を図-10 に示す。鉱物組成により固相塩素量は大きく異なる結果となった。特に LC では固相

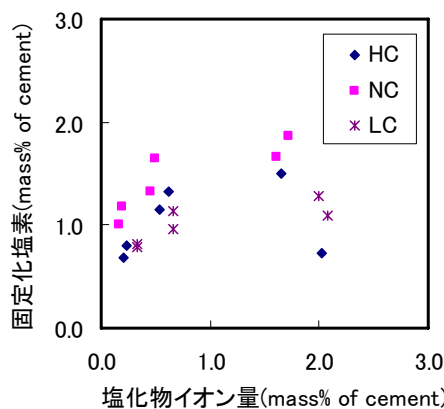


図-9 セメントの鉱物組成が固定化塩素量へ与える影響  
Fig.9 Effect of mineral composition of cement on the bound chloride content

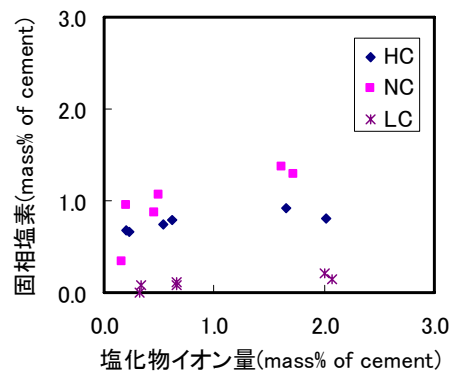


図-10 セメントの鉱物組成が固相塩素量 (F 塩生成) へ与える影響  
Fig.10 Effect of mineral composition of cement on the amount of chemically fixed chloride (produced Friedel's salt)

塩素量が小さい。固相塩化物量は固定化塩素量と同じ順序で大きくなっており、鉱物組成の違いによる固定化能力の差は、固相塩素量の差を反映している結果となっている。表-3 にセメントの化学組成をもとにボーグ式により計算した鉱物組成を示す。低熱セメントの  $C_3A$  量は普通セメントの 1/3 程度であるが、測定された LC の固相塩素量は  $C_3A$  の量比から予想されるよりもかなり小さくなっている。これはセッコウと  $C_3A$  の比率 ( $CaSO_4/C_3A$ ) の影響であると考えられる。すなわち、セッコウ添加量を増加させた場合と同様に、LC では  $CaSO_4/C_3A$  が大きいため、F 塩の生成が抑えられていると考えられる。

3.2 混和材を使用した系の塩素固定化

(1) 高炉スラグ微粉末の使用による固定化能力への影響

図-11 に NC、B20 の NaCl 溶液浸漬後の X 線回折図を示す。11.3°に見られる回折ピークが F 塩である。NC よりも B20 のほうがピークが大きく、また、NaCl 溶

表-3 ボーグ式から計算した各種セメントの鉱物組成  
Table 3 Mineral composition of the cement calculated by Bougue's equation

シリーズ	セメント種類	Bougue 式による鉱物組成(%)				CaSO <sub>4</sub> *1	CaSO <sub>4</sub> 換算総量*2	CaSO <sub>4</sub> /C <sub>3</sub> Aモル比
		C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF			
NC	OPC	53.5	21.3	10.0	8.9	3.0	3.0	0.59
HC	HPC	70.7	3.9	8.6	8.5	5.0	5.0	1.16
LC	LPC	23.1	56.4	3.1	10.7	4.1	4.1	2.61
NGS	OPC	51.0	23.0	9.5	8.5	2.8	6.6	1.58
NGL	OPC	48.4	19.2	9.1	8.1	2.7	10.2	2.68

\*1 セメント中の SO<sub>3</sub> を全て CaSO<sub>4</sub> とした計算 (%)

\*2 外添加分を加えた結合材中のセッコウ総量 (%)

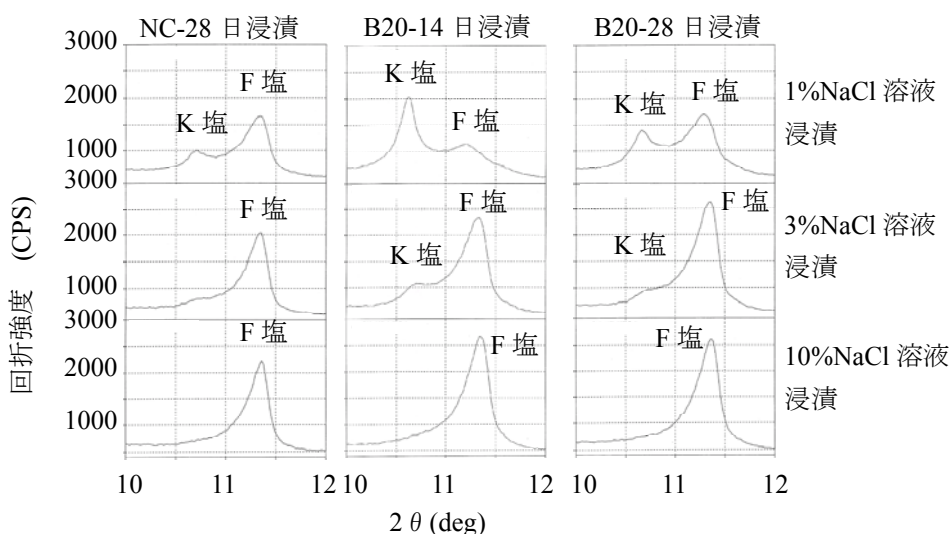


図-11 B20 シリーズの X 線回折図形

Fig.11 Powder XRD patterns of B20 submerged in salt water for 14 and 28 days

液の濃度が高いほどピークが大きい傾向が見られる。

ここで、10.6° 付近に観察されているピークは Kuzel 氏塩 (C<sub>3</sub>A・(0.5CaSO<sub>4</sub>・0.5CaCl<sub>2</sub>)・10H<sub>2</sub>O、以降 K 塩) と考えられる<sup>8), 9)</sup>。NaCl 溶液の濃度が 1~3%と低い場合の、浸漬日数 14 日に特に多く生成し、28 日にかけて減少している。ポルトランドセメント系でも K 塩は確認されているが、B シリーズでは特に顕著に生成している。F および S シリーズにおいてはほとんど生成していなかった。化学式に示すとおり、K 塩も塩素の固定に寄与するが、XRD 法で定量を行うための純物質の合成方法が十分に確立されていないことなどから、XRD 法ではこの 2 つのピークを分離し、K 塩は F 塩の定量値に含めていない。

図-12 に各高炉スラグ置換率における液相中の塩化物イオン量と固定化塩素量の関係を示す。BFS の置換率が 20% (B20) および 40% (B40) では NC に比べて固定化塩素量が増加し、さらに置換率が增大すると固定量は低下してくる。この傾向は既往の研究において

も報告されている<sup>10)</sup>。

前章と同様に固定化塩素を固相と吸着成分に分離した結果を図-13 および図-14 に示す。F 塩として固相に取り込まれている塩素量は、B20 および B40 では NC と比べて顕著に増加した。これは、BFS の置換によりポルトランドセメント由来の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は減少するが、それ

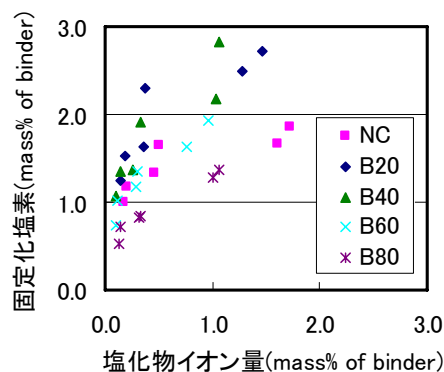


図-12 高炉スラグの添加が固定化塩素へ与える影響

Fig.12 Effect of BFS on the bound chloride content

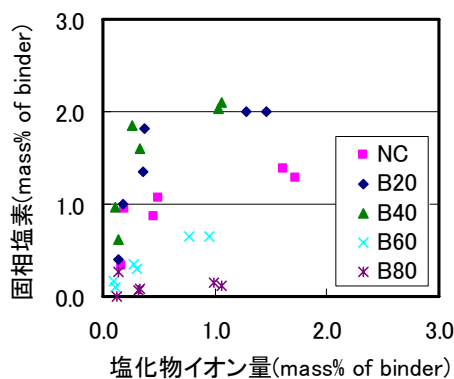


図-13 高炉スラグの添加が固相塩素へ与える影響  
Fig.13 Effect of BFS on the amount of chemically fixed chloride (produced Friedel's salt)

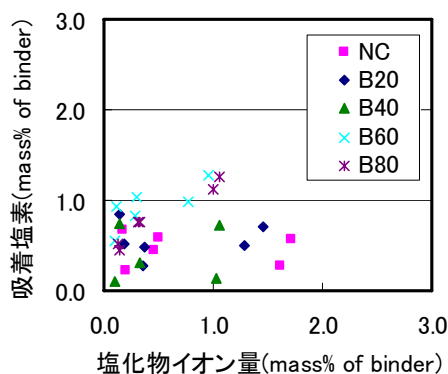


図-14 高炉スラグの添加が吸着塩素へ与える影響  
Effect of BFS on the amount of absorbed chloride

を上回る量の  $Al_2O_3$  が高炉スラグの反応により供給されるため、モノサルフェート生成量が増加し、それを介して F 塩量も増加するものと考えられる。BFS の置換率が 60%以上では、B20、B40 や NC と比べて、固相塩素量は顕著に減少している。この詳細な機構は不明であるが、置換率の増大により、細孔溶液の組成が変化し、モノサルフェートや F 塩が生成しにくい環境となっていることが予想される。

吸着塩素量は、ポルトランドセメント系ではセッコウ添加量や鉱物組成によらず同程度であったのに対し、B シリーズでは BFS 置換率が増大するにつれて増加する傾向を示した。60%以上の置換率で吸着塩素量の増加が特に顕著である。これは BFS の置換により水和組織がち密化し、吸着可能な面積が増大したためと推察される。

(2) シリカフェームおよびフライアッシュの添加による固定化能力への影響

S シリーズおよび F シリーズの塩化物イオン量と固定化塩素量の関係を図-15 に示す。固定化能力は、NC と比較して S シリーズでは低下し、F シリーズではほぼ同程度となっている。これをさらに固相および吸着

に分離した結果を図-16 および図-17 に示す。

S シリーズでは、固相塩素量が非常に小さい。これは SF を高い割合で置換したことにより細孔溶液中の OH<sup>-</sup>イオン濃度が減少し、F 塩が分解したものと考えられる。従って、S シリーズにおいては塩素の固定量はほぼ吸着塩素量で決定される。吸着塩素量は、S20 では NC と比べて増加し、S40 では同程度となっている。F シリーズについては、固相塩素量は F20 では NC と同

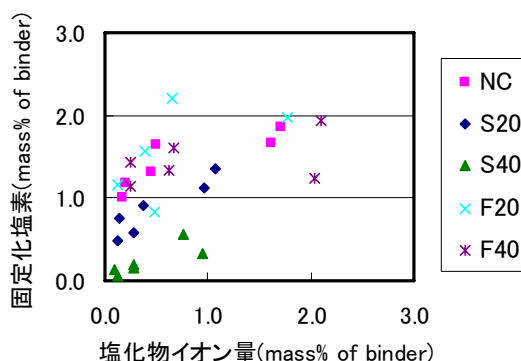


図-15 SF および FA の添加が固定化塩素へ与える影響  
Fig.15 Effect of SF and FA on the bound chloride content

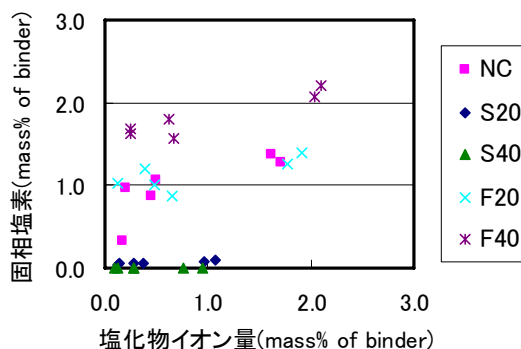


図-16 SF および FA の添加が固相塩素へ与える影響  
Fig.16 Effect of SF and FA on the amount of chemically fixed chloride (produced Friedel's salt)

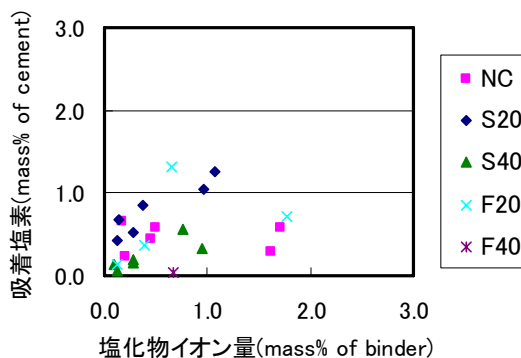


図-17 SF および FA の添加が吸着塩素へ与える影響  
Fig.17 Effect of SF and FA on the amount of absorbed chloride

程度となったが、F40 では増加する傾向が得られ、高炉スラグと同様に FA 中の  $Al_2O_3$  が F 塩の生成に寄与していると考えられる。吸着塩素量は、F20 は NC と同程度もしくは若干大きい程度であるが、F40 では著しく小さくなる。

ポゾランを添加した場合の吸着量は、水和組織がち密化されて吸着可能な表面積が増加する吸着量増加の効果と、CSH の C/S 比低下による吸着量低下の効果<sup>11)</sup> のが複合されて決定すると考えられる。これらの効果を定量的に明らかにするのが今後の課題である。

## 4. DSC 法によるフリーデル氏塩の定量と XRD 法との比較

### 4.1 DSC 法によるフリーデル氏塩の定量方法

XRD 法による定量値の妥当性を検証するために、前節で定量したいくつかの供試体について DSC 法による定量を行った。DSC 法も XRD 法と同様に検量線を作製した上で定量した<sup>9)</sup>。手順を以下に示す。

#### (1) 検量線の作成

検量線用の試料は XRD 法の場合と同様に標準砂、炭酸カルシウムおよび純合成した F 塩を所定量秤取り、湿式混合して作製した。

#### (2) DSC 測定条件

測定は室温～450℃まで行い、窒素フロー(100ml/min)下で10℃/minの速度で昇温し、F塩の330℃付近の脱水に伴う吸熱ピークの面積を測定した。作製した検量線を図-18に示す。DSC測定に用いる試料の量は約30mg程度と少量であるため、測定値のばらつきが懸念されたが、相関性の高い直線関係を得ることができた。また、試験の再現性も良好であった。

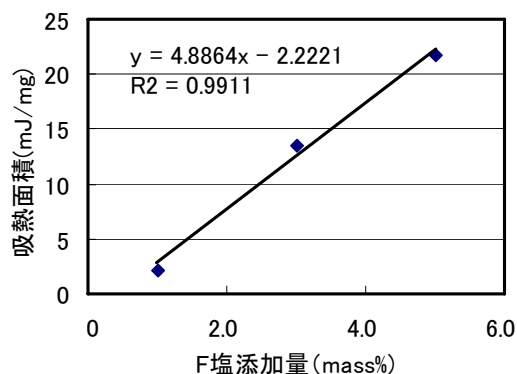


図-18 DSC法での検量線

Fig.18 Analytical curve by DSC method

### 4.2 XRD 法と DSC 法の比較

図-19にXRD法とDSC法により測定したF塩量を示す。これらはサンプルあたりF塩の定量値をそのまま示したもので、結合材あたりには換算した塩素量ではない。図中の値が大きく異なっている1点(図中丸印)は、B20で1%のNaCl溶液に14日間浸漬したものであり、X線ではK塩が大きく観察された供試体である。今後K塩の詳細な分析が必要であるが、DSC法の場合はF塩とK塩の吸熱ピークが重なり、両者をF塩として定量している可能性がある。両者を分離できない場合、得られたF塩量から固相塩素量を計算する際の取り扱いが難しくなる。それを除けばXRD法よりもDSC法の方が若干大きめの値を示す傾向はあるが、比較的近い定量値が得られている。

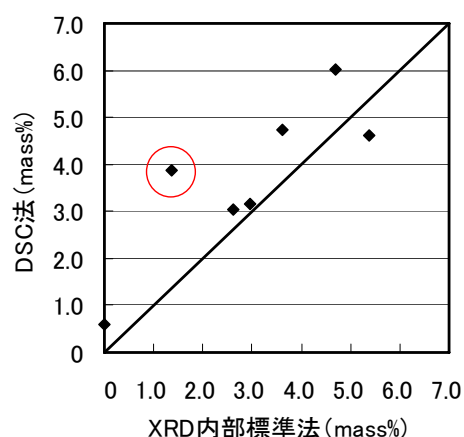


図-19 XRD法とDSC法によるF塩量  
Fig.19 Amount of produced Friedel's salt measured by XRD and DSC method

XRD法とDSC法を比較した場合、定量分析の信頼性はDSC法がより高いとされているが、本結果から、XRD法も十分信頼できるデータを得ることができる。特に今回のように熱分析の際にK塩など他の鉱物の影響を受ける可能性がある場合には、XRD法で回折ピークを分離して定量するほうが信頼できるデータが得られると考える。そのほかの特徴として、XRD法は1回の測定に2.0gの供試体を用いるが、DSC法は30mg程度であり、サンプリングを特に慎重に行う必要がある。また、測定時間は両者とも同程度であるが、DSC法の場合は測定後、装置を室温まで冷却する時間が必要であり、連続で測定できるXRD法の方がサイクルは短くてできるなど、X線定量に測定上の利点がある。



## 5. まとめ

本研究では、セメントの鉱物組成やセッコウ添加量を変化させた供試体、および、混和材を置換した供試体を NaCl 溶液に浸漬して塩分を浸透させ、硬化体中の固定化塩素を固相および吸着塩化物に分離した。その結果を以下に示す。

- 1) XRD 内部標準法によりモルタル中の F 塩を定量する方法、および、細孔溶液中の塩化物イオン量を細孔溶液抽出法と水銀圧入法から導く方法を提案した。これらと JCI 法を組み合わせることにより、硬化体中の塩素の固定量、および固相、吸着量を定量することが可能であることを示した。さらに強熱減量を用いて結合材あたりの塩素量に換算することにより、配合条件や乾燥条件の影響を排除して測定値を比較することができることを示した。
- 2) セッコウの添加量が増大することにより、固定化塩総量は大きく減少する。これは、固定に寄与する固相塩素量すなわち、F 塩に固定される塩素量が大きく減少するためである。
- 3) セメントの鉱物組成を変化させた場合、セメント中の  $C_3A$  量が多いほど、また、 $CaSO_4/C_3A$  が小さいほど F 塩の生成量が大きくなるため、固定量が増加する。セメントの鉱物組成による吸着塩素量の差は小さい。
- 4) 高炉スラグを置換させた場合、置換率が 40% までは固相塩素量が増加したため、固定化能力が顕著に増加した。60% 以上の置換率では逆に F 生成量が小さくなった。吸着量は高炉スラグ置換率が大きいほど増大する傾向であった。
- 5) シリカフェームを置換した場合、F 塩の生成がほとんどなく、固定化量は吸着塩素量とほぼ等しくなる。フライアッシュを用いた場合には、固相塩素量は増加するが、吸着塩素量は減少する結果となった。その結果、固定化能力の顕著な増加は認められなかった。
- 6) XRD 内部標準法による F 塩の定量値の妥当性を確認するため、DSC 法による定量をあわせて行った。その結果、DSC 法のほうが若干大きめの定量値を示すが、ほぼ良い相関が得られた。ただし、K 塩が生成する場合は DSC 法では両者を分離することができないため、注意が必要である。

2004.

- 2) 石田哲也, 丸屋剛, 宮原茂禎: 高炉スラグとポゾランを使用したセメント硬化体の塩分平衡特性, コンクリート工学年次論文集, Vol 27, No. 1, pp. 673-678, 2005.
- 3) Barneyback, R.S., Diamond, S: Expression and Analysis of Pore Fluids from Hardened Cement Pastes and Mortars, *Cement and Concrete Research*, Vol.11, pp.279-285, 1981.
- 4) 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, pp. 42-49, 2002.
- 5) 坂井悦郎, 加藤昌宏, 浅賀喜代志, 大門正機: セメント水相の相組成モデル, コンクリート工学年次論文集, Vol. 20, No. 1, pp. 101-106, 1998.
- 6) (社)セメント協会: セメント硬化体研究委員会報告書, pp. 292-301, 2001.
- 7) 日本分析化学会X線分析研究懇談会: 粉末X線解析の実際-リートベルト法入門, pp. 54-58, 2005.
- 8) Glasser, F.P. et.al.: Stability and solubility relationships in AFm phases Part I. Chloride, sulfate and hydroxide, *Cement and Concrete Research*, Vol.29, pp.861-866, 1999.
- 9) 平尾 宙, Hassan ZIBARA, 高橋晴香, 山田一夫: 塩化物イオンの固定に及ぼすセメント組成の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol. 26, No. 1, pp. 855-860, 2004.
- 10) 加藤弘義, 宮川豊章, 中村明則, 土井宏行: 高炉スラグ微粉末を使用したモルタル中の塩化物イオンの挙動と鉄筋腐食に与えるセッコウの影響, 土木学会論文集, No. 746/V-61, pp. 1-12, 2003.
- 11) Beaudoin, J. J., Ramachandran, V. S., and Feldman R. F.: Interaction of Chloride and C-S-H, *Cement and Concrete Research*, 20, pp.875-883, 1990.

### 参考文献

- 1) 石田哲也, 丸屋剛, 宮原茂禎: 異なる鉱物組成ならびにセッコウ量を有するセメント硬化体の塩分平衡特性, コンクリート工学年次論文集, Vol 26, No. 1, pp. 849-854,