オートクレーブ養生したOPC- γ -C₂S-ケイ石 微粉末系ペースト, モルタルおよび コンクリートの耐酸性に関する研究

斎藤 豪¹・大即 信明²・圓谷 百合子³・早川 康之⁴

¹正会員 新潟大学准教授 工学部建設学科 (〒950-2181 新潟県新潟市西区五十嵐8050)

E-mail: tsaito@eng.niigata-u.ac.jp

²正会員 東京工業大学教授 大学院理工学研究科 (〒152-8552 東京目黒区大岡山2-12-1)

E-mail: otsuki.n.aa@m.titech.ac.jp

³正会員 (株)東芝 (〒105-0023 東京都港区芝浦1-1-1)

E-mail: yuriko.tsuburaya@toshiba.co.jp

⁴正会員 日本コンクリート工業(株) (〒108-0075 東京都港区港南1-8-27)

E-mail: hayakawa@star.ncic.co.jp

本論文では、オートクレーブ養生したOPC- γ -C₂S-ケイ石微粉末系材料(Q)の耐酸性能を評価した。その際、主に試験前後の生成物の変化や試験後の2次生成物に着目することで、耐酸性を有した材料設計における劣化抑制メカニズムの解明を試みた。その結果、粉体中の γ -C₂SおよびQの置換率を40%および50%とした供試体は、OPCのみを使用した供試体と比較して約84%質量減少を抑える結果を得た。これは、オートクレーブ養生により供試体表面に生成したトバモライトや未反応で残存した γ -C₂Sが酸により変質して、供試体表面にシリカゲルや低Ca/Si比のC-S-Hゲルを生成し、その後の硫酸イオンの浸透を抑制したためと考察した。また、実験室における耐酸試験と実環境における暴露試験が同様の傾向を示したことから、実験室における耐酸試験の有用性が示された。

Key Words : sulfuric acid resistance, γ -C₂S, autoclave curing, tobermorite, silica-gel, low-Ca/Si C-S-H

1. はじめに

日本中の至る所に存在する温泉地帯や、微生物が介在する下水道において使用されるコンクリートにおいては、これまでに硫酸をはじめとした酸によるコンクリートの劣化が多数報告されている^{1,2)}。また、東アジアや中近東および欧米を中心に硫酸塩土壌が多数存在する地域では、コンクリート構造物が硫酸塩により著しく劣化する事例が報告されている³⁾。そのため、硫酸および硫酸塩といった厳しい劣化環境においても使用可能で、特に外部劣化因子に対する抵抗性の高いコンクリート材料の開発が求められている。

加えて、昨年発生した東日本大震災がもたらした福島第一原子力発電所の事故の影響により、放射性廃棄物の浅地中ピット処分や余裕深度処分、超ウラン廃棄物および高レベル放射性廃棄物処分等の地下埋設処分においては、その安全性評価の見直しが問題となっている。特に、

放射性廃棄物の人工バリアとして用いられるコンクリートの長期耐久性評価と関連して、地下水や地下土壌に由来する硫酸および硫酸塩によるコンクリートの劣化を検討する必要性が指摘されており、酸の種類や環境温度および pH 等の影響を考慮した劣化メカニズムの解明や、低 pH 域においても耐酸性および化学的安定性を有する高耐久なコンクリート材料の開発が強く求められている。

一方、常温では水硬性を示さないが、高温高压(オートクレーブ)養生下や促進炭酸化養生下においては活性を示す γ -2CaO-SiO₂ (以下、 γ -C₂S)をコンクリート材料に混和し、コンクリート材料に高い耐久性能を付与させる研究が行われている^{4,5)}。著者らも、 γ -C₂Sを用いた高耐久なコンクリート材料の開発と関連して、普通ポルトランドセメント(以下、OPC)に、ケイ石微粉末と γ -C₂Sを混和しオートクレーブ養生を行うことで、化学的に安定で収縮量が極めて小さい結晶性のC-S-Hであるトバモライト(5CaO·6SiO₂·5H₂O)の生成量を増大させ、これにより溶脱

や中性化に対する抵抗性が向上すること⁶⁾および塩化物イオンなどの有害イオンに対する浸透抵抗性が向上することなどを報告している^{9,7)}。

また、近年オートクレーブ養生は、高強度化を早期に実現させるための促進養生として利用されることが多くなっているが⁸⁾、 γ -C₂S等を用い、結晶性トバモライトの生成を主眼とした材料設計を行うことによって、ゲル状C-S-Hが生成する通常のコンクリートよりも、塩害や硫酸塩といった化学的劣化に対する抵抗性が著しく向上することを報告している^{9, 10)}。しかしながら、温泉地帯のような低pHを有する酸性環境下においては、実験室、あるいは温泉地をはじめとした実環境のどちらにおいても耐久性試験は行っておらず、硫酸をはじめとした酸性環境下において、本材料設計が有効であるかどうかは未確認である。

加えて本材料設計は、(1)出発材料としてセメント以外に γ -C₂Sやケイ石微粉末を混和することから、単位セメント量を相対的に小さくするため、劣化原因となり得るCHやモノサルフェートの生成が抑制されること、(2) γ -C₂Sやケイ石微粉末を混和しオートクレーブ養生を行うことで、硬化体中のCHが消費され、劣化原因となり得るゲル状のC-S-Hではなく、化学的に安定で高い寸法安定性を有するトバモライトが生成されることなどから、硫酸をはじめとした酸劣化に対しても高い抵抗性を示すものと予想される。しかしながら、上述のように、現在までに本材料設計の耐酸性を実験的に検討した事例は皆無である。また、ケイ石微粉末および γ -C₂Sの混和率を変化させた場合の(1)トバモライトをはじめとした水和生成物や未反応 γ -C₂Sの酸劣化後の変化、(2)酸劣化による2次生成物の生成および(3)材料が有する耐酸性能とを関連付けて詳細に検討した事例はなく、加えて本材料設計でコンクリートを作製して実際の温泉地に暴露し、実験室のデータと比較検討した事例は皆無である。

そこで本研究では、OPC、 γ -C₂Sおよびケイ石微粉末の置換率を様々に変化させて、オートクレーブ養生により作製したペースト、モルタルおよびコンクリート供試体を用いた耐酸試験を実験室および実環境下で行い、供試体の耐酸性能を物理的性能(質量変化、圧縮強度、劣化深さおよび硫酸イオン浸透性状)をもとに評価した。その際、ペースト供試体を用いた化学分析を行い、主に浸漬試験前後の反応生成物の変化や浸漬試験後の2次生成物に着目することで、耐酸性を有した材料設計における劣化抑制メカニズムの解明を試みた。また、遠心成形コンクリート供試体(以下、コンクリートパイル)を作製して、実際の温泉地(草津温泉西の河原)に約1年間暴露し、実験室における劣化試験の有用性を示すとともに、耐酸性に優れたセメント系材料の設計を提案することを目的とした。

表-1 各結合材の物理的性質および化学的性質

	化学組成 mass%						密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	fCaO		
OPC	21.6	5.08	2.93	64.5	1.95	0.4	3.16	3310
γ -C ₂ S	35.0	1.7	0.10	61.9	-	-	3.01	3060
Q	93.3	1.6	1.4	-	-	-	2.66	3870

2. 実験概要

(1) 使用材料および配合

本研究では、結合材としてOPC、 γ -C₂S、ケイ石微粉末(Q)を用いた。表-1に各結合材の化学組成を示す。また、細骨材として砕砂(表乾密度: 2.68(g・cm³), 吸水率1.11%), 粗粒率2.65)を、粗骨材として碎石(表乾密度: 2.64(g・cm³), 吸水率0.71%), 粗粒率6.65)を用いた。なお、混和剤はポリカルボン酸系の高性能AE減水剤を使用し、練り混ぜ水に関しては、ペーストおよびモルタル供試体には蒸留水を、コンクリート供試体には水道水を使用した。

(2) 供試体作製方法

供試体はペースト、モルタル、振動締め固めコンクリートおよび遠心成形コンクリートの4種類を作製した。各供試体の配合および本文中で使用する供試体表記名および配合を表-2から表-4に示す。振動締め固めコンクリートおよび遠心成形コンクリートは同配合とした。

結合材としてはケイ石微粉末と、OPCを γ -C₂Sで0, 40, 60, 80mass%置換した石灰質材料(γ -C₂S+OPC)を使用し、これらを5:5, 4:6, 3:7の割合で混合した。ペースト供試体の水粉体比(W/(Q+ γ +OPC))は、コンクリートパイルと同水準となるよう、0.3として一定条件で練り混ぜた。所定の流動性を確保するため、混和剤としてポリカルボン酸系の高性能AE減水剤を添加した。練り混ぜ後、10×10×80mmの型枠に打設し、所定の締め固めを行った。モルタル供試体の水粉体比は、コンクリートパイルと同一の0.329とし、ペースト供試体と同様、高性能AE減水剤添加後に練り混ぜ、40×40×160mmの角柱型枠に打設し、所定の締め固めを行った(以下、角柱モルタル)。振動締め固めコンクリート(以下、円柱コンクリート)およびコンクリートパイルは、水粉体比を0.329、細骨材比を0.5として水道水を用いて、スランプは2±1cm、空気量2%の一定条件で練り混ぜた。練り混ぜ後、円柱コンクリートはφ10×20cmの円柱型枠に打設し、振動棒により所定の締め固めを行い作製した。コンクリートパイルは、φ20×30cmの型枠に打設・締め固めを行い、肉厚4cmとした供試体を作製した。供試体概要を図-1に示す。

表-2 ペースト供試体の示方配合

供試体名 Q- γ -C ₂ S:OPC	W/B (%)	単位量 (kg/m ³)					AC*養生
		W	OPC	γ -C ₂ S	Quarz	AE 減水剤	
Ref	30	479	1622	0	0	7.3	×
Ref+AC		479	1622	0	0	7.3	○
50-0-50		461	774	0	774	3.48	○
50-20-30		459	462	308	770	3.46	○
50-30-20		457	307	461	768	3.46	○
50-40-10		456	153	613	766	3.45	○
40-0-60		464	937	0	625	4.22	○
40-36-24		460	372	557	619	4.18	○
30-0-70		468	1104	0	473	4.97	○
30-42-28		463	437	655	468	4.91	○

*AC 養生:オートクレーブ養生

表-3 角柱モルタルの示方配合

供試体名 Q- γ -C ₂ S:OPC	W/B (%)	単位量 (kg/m ³)						AC 養生
		W	OPC	γ -C ₂ S	S*	Quarz	AE 減水剤	
Ref	32.9	226	687	0	1410	0	0.00	×
Ref+AC		226	687	0	1410	0	0.00	○
50-0-50		224	340	0	1369	340	4.76	○
50-20-30		223	204	136	1365	339	4.07	○
50-30-20		223	136	204	1363	339	3.80	○
50-40-10		223	68	271	1360	339	3.46	○
40-0-60		224	409	0	1377	272	5.11	○
40-36-24		224	163	245	1370	272	3.26	○
30-0-70		225	478	0	1386	205	4.78	○
30-42-28		225	191	286	1376	205	2.76	○

*S:粗骨材

表-4 円柱コンクリートおよびコンクリートパイルの示方配合

供試体名 Q- γ -C ₂ S:OPC	W/B (%)	単位量 (kg/m ³)							AC 養生
		W	OPC	γ -C ₂ S	S*	G*	Quarz	AE 減水剤	
Ref	32.9	148	450	0	924	907	0	0.00	×
Ref+AC		148	450	0	924	907	0	0.00	○
50-0-50		148	225	0	906	889	225	3.37	○
50-20-30		148	135	90	904	887	225	2.88	○
50-30-20		148	90	135	903	881	225	2.68	○
50-40-10		148	45	180	902	886	225	2.56	○
40-0-60		148	270	0	910	893	180	3.37	○
40-36-24		148	108	162	906	889	180	2.59	○
30-0-70		148	315	0	913	896	135	4.27	○
30-42-28		148	126	189	909	892	135	3.00	○

*S:粗骨材,G:細骨材

それぞれの供試体打設後は、前養生として65℃、RH100%の湿空条件下で4時間の蒸気養生を行った。その後、速やかに180℃、1MPaの条件下にて8時間のオートクレーブ養生を行った。オートクレーブ養生後、ペースト供試体に関しては曝露面以外の5面をエポキシ樹脂で被覆することで、曝露面を1面とした。なお、比較参照用として、一般的なペースト・コンクリート供試体を想定し、 γ -C₂Sおよびケイ石微粉末を混和せず、オートクレーブ養生を行わない基準供試体(以下、Ref)および、 γ -C₂Sおよびケイ石微粉末を混和せず、オートクレーブ養生を行った供試体(以下、Ref+AC)を作製した。Refは前養生のみを行い、その後は材齢28日となるまで封緘養

生を行った。

(3) 硫酸溶液および実環境による浸漬試験

各種養生後、酸劣化に対する耐久性能を評価することを目的として、供試体を実験室(硫酸溶液)環境および実環境において浸漬した(以下、浸漬試験)。実験室での浸漬試験には、曝露面以外の5面をエポキシ樹脂で被覆したペースト供試体と、エポキシ樹脂で被覆していない角柱モルタルおよび円柱コンクリートを使用し、20℃、pH1の硫酸溶液に38週間浸漬した。また、溶液の濃度を一定に保つため毎週pHを測定し、溶液のpHがpH1.3を超えた際には、硫酸を添加し測定開始時の値を保つように

図-1 供試体概要

図-2 供試体設置の様子(下流から撮影)

表-5 万代鉱源泉の温泉成分分析表

年・月・日		2001.8.11	2003.8.4	2003.9.4
温度(°C)		94.8	95.8	94.7
pH		1.51	1.55	1.57
分量 (mg/l)	Na ⁺	120	109	108
	K ⁺	67.9	66.7	51.9
	Ca ²⁺	107	105	101
	Mg ²⁺	62.7	60.9	58.7
	Fe ³⁺	9.7	14.2	11.3
	Al ³⁺	67	66.9	59.8
	Cl ⁻	960	889	978
	SO ₄ ²⁻	1810	1800	1760
	SiO ₂	414	436	439

した。さらに、浸漬液は毎月全量交換した。実環境の浸漬試験にはφ20×30cmのコンクリートパイルを使用し、群馬県の草津温泉上流(西の河原)において浸漬試験を約1年3か月(63週間、442日間)行った。供試体設置の状況を図-2に示す。設置場所は上流に滝壺の存在する道路橋の下となっており、酸劣化以外の自然災害を受けにくい環境となっている。流水の流速は約0.12m/sであり、水温50-60°C、pH1.7-2.0の高温強酸環境である。水深は季節によって増減はあるが、15cm-25cmと高さ30cmの供試体すべてが浸水する深さではない。また、付近の流水で測定

した流水の化学成分表を表-5に示す¹⁾。

浸漬試験終了後、ペースト供試体については反応生成物および2次生成物の同定を目的として、供試体を多量のアセトンに1時間浸した状態で、アスピレータにより減圧(20°C、平衡蒸気圧 9.7×10^3 MPa)することで反応停止とした。その後、引き続きアスピレータにより減圧乾燥を24時間行った。

3. 測定項目

(1) 浸漬試験前後の供試体質量変化の測定

供試体の耐酸性能を評価するために、浸漬試験前後の角柱モルタル、円柱コンクリートおよびコンクリートパイルの質量変化を測定した。実験室においては、角柱モルタルおよび円柱コンクリートを使用し、質量測定は0, 1, 2, 3, 5日経過時と、1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 14, 20, 26, 32, 38週経過時に行った。角柱モルタルにおいては、一部の供試体で酸劣化による表面の剥離が見られたが、土壌埋設環境等の外力の影響を受けにくい環境を想定し、質量測定時には供試体表面を積極的に研磨せず、溶液交換の際にも振動や衝撃を与えないよう注意して実験を行った。一方、円柱コンクリートにおいては、所定の材齢において、酸劣化が進行している表面を削り落として質量を測定することで、実環境における水流摩耗(洗い作用)に対する影響を考慮した。実環境においては、コンクリートパイルを使用し、質量測定は0, 53, 115, 250, 349, 442日経過時に行った。質量測定時には円柱コンクリートと同様、酸劣化が進行している表面を削り落として質量を測定した。

(2) 浸漬試験前後の供試体圧縮強度変化の測定

質量変化と同様、供試体の耐酸性能を評価するため、浸漬試験前後の円柱コンクリートの圧縮強度変化を測定した。実験室での浸漬試験(38週)が終了した円柱コンクリートは、各供試体間の含水率に差が出ないように、圧縮試験前に、温度20°C、湿度60%の環境において4週間の乾燥を行った。浸漬後の円柱コンクリートは、酸劣化の影響により供試体端面に凹凸が確認されたため、JIS A 1132(コンクリート強度試験用供試体の作り方)に則り、端面の硫黄キャッピングを施した。キャッピングの際は供試体の軸とキャッピング面が出来るだけ水平になるよう、圧縮供試体用キャッピング装置 φ10×20cm用(KC-203B:株式会社関西機器製作所)を用いた。圧縮試験用供試体作製後、硫黄が完全に硬化した2日後に、JIS A 1108(コンクリートの圧縮強度試験方法)に則り浸漬試験後の圧縮強度を測定した。また式(1)によって、浸漬試験後の圧縮強度残存率を算出した。

$$R = \frac{f'}{f} \times 100$$

ここで、

R : 圧縮強度残存率[%]

f : 浸漬試験前の圧縮強度[MPa]

f' : 浸漬試験後の圧縮強度[MPa]

(3) 浸漬試験後の酸劣化深さの測定

浸漬試験後に、セメント系材料が剥離した深さと、酸の浸透により硬化体内部のアルカリ性が低下している深さのそれぞれを測定し、それらを足し合わせた「酸劣化深さ」という指標を定義することで、酸劣化性状を評価することを試みた。

酸によって劣化が進行し、セメント系材料が剥離した深さ(以下、浸食深さ)は、浸漬試験終了後、4週間室内で乾燥させた角柱モルタルおよび円柱コンクリートの幅を4点測定し、その平均をもとの長さから減じて算出した。

$$d = \frac{W - W'}{2} \quad (2)$$

ここで、

d : 浸食深さ[mm]

W : 浸漬試験前の供試体の幅[mm]

W' : 浸漬試験後の供試体の幅[mm]

また、酸の浸透により供試体内部のアルカリ性が低下している深さ(以下、イオン浸透深さ)は、中性化試験と同様にJIS A 1152に準拠して測定を行った。割裂した面にフェノールフタレインの1%アルコール溶液を噴霧し、外側および内側それぞれにおいて、赤変しなかった部分を硫酸イオン浸透部分とみなし、その深さをノギスで8点測定して平均値を求めた。角柱モルタルについては、

図-3 酸劣化深さの概要

- (1) フェノールフタレインを吹きかけて1日後、円柱コンクリートについては、フェノールフタレインを吹きかけてすぐに測定を行った。なお、浸食深さおよびイオン浸透深さを合算したものを「酸劣化深さ」と定義し、酸劣化性状を評価した。図-3に「酸劣化深さ」の概要図を示す。

(4) 硫酸イオン浸透性状の評価

浸漬試験による供試体中への硫酸イオンの浸透性状を評価することを目的として、エネルギー分散型X線分析装置(以下、EDX)による元素分析を行った。測定条件は電流 60-80 μ A、電圧 15Vにて行った。本研究では、供試体は石灰質材料に対してケイ石微粉末を混合していることから、浸漬前のいずれの試料中においても硫黄元素(S)は非常に微量であり、予備実験の結果からEDXによる元素分析では特定されなかったため、浸漬後の供試体中の硫黄元素を同定することで、それを浸漬による硫酸イオン(SO_4^{2-})の浸透量として評価した。なお、測定試料はXRD用の試料と同様の試料を作製した後、内部標準物質としてZnOを内割り 10mass%添加し、元素分析により硫黄元素と亜鉛元素を同定することで両者の比(S/Zn)をとり正規化した値を用いた。

(5) 粉末X線回折法(XRD)による浸漬試験前後の反応生成物の変化

浸漬試験前後で、曝露面から0-2mmを表面部(surface part)、8-10mmを中心部(core part)として切り出し、150 μ mふるいを通すまでアセトン溶液中で湿式粉碎した試料を用いて、粉末X線回折法(以下、XRD)により、浸漬試験前後の反応生成物の同定を行った。XRD装置は、Multi-Flexを使用し、X線源はCu-K α 、管電圧40kV、管電流20mAとして、5-65 $^{\circ}$ の範囲を走査速度2 $^{\circ}$ /minにて定性分析を行った。また、浸漬試験前後のトバモライト、二水石膏および γ -C₂Sの同定は、走査速度0.2 $^{\circ}$ /minにてそれぞれ7-11 $^{\circ}$ 、22.5-24.5 $^{\circ}$ および、28-31 $^{\circ}$ のピーク強度を用いた。

(6) フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)による浸漬試験前後の反応生成物の評価

浸漬試験前後で、供試体表面に生成する反応生成物の原子の結合状態を測定するため赤外線吸収スペクトル法

表-6 各供試体と測定項目との対応

供試体種類	測定項目						
	質量変化	圧縮強度変化	酸劣化深さ	EDX	XRD	FT-IR	NMR
ペースト	×	×	×	○	○	○	○
角柱モルタル	○	×	○	×	×	×	×
円柱コンクリート	○	○	○	×	×	×	×
コンクリートパイル	○	×	×	×	×	×	×

図-4 角柱モルタル，円柱コンクリートおよびコンクリートパイルの質量変化率

図-5 実環境における浸漬試験後のコンクリートパイルの外観性状

図-6 実験室(円柱コンクリート)および実環境(コンクリートパイル)における浸漬試験後の質量変化率の比較

図-7 円柱コンクリートの圧縮強度と残存率

を用いた。赤外線吸収スペクトル法には、フーリエ変換赤外分光光度計(Fourier Transform Infrared Reflection, 以下FT-IR, FT/IR-6100FV)を使用した。本研究では、浸漬試験後に生成した非晶質二次生成物の解析を目的としたため、ATR法(Attenuated Total Reflection法)を用いて供試体表面の分析を行った。ATR法を使用するため付属品としてはATR PRO450-Sを使用し、分解能は 4cm^{-1} 、積算回数は300回、波数 $7800\text{--}350\text{cm}^{-1}$ の範囲で測定を行った。また赤外線を通す高屈折率物質としてはダイヤモンドを使用したため、ダイヤモンドの吸収域である約 $2300\text{--}1800\text{cm}^{-1}$ の吸収データは考慮しないものとした。測定後の各吸収スペクトルは既往の文献¹²⁾を用いて一致した吸収スペクトルから物質を同定した。

(7) 核磁気共鳴法(NMR)による浸漬試験前後の反応生成物の評価

浸漬試験後に、供試体表面に生成する反応生成物、特にシリカゲルや、C-S-Hゲルを構成しているシリケートイオンの重合を測定することを目的として、固体 ^{29}Si -固体核磁気共鳴装置(以下、NMR)による分析を行った。測定には、ECA-600MHzNMRを用い、ユニットとしてNM-SH60T4を付加し、固体測定用装置(CPMAS用プローブ)を用いた。測定条件は、測定核共鳴周波数(^{29}Si) 119.23MHz 、パルス幅 0.1usec 、平均1000回以上の積算、パルスシーケンスはMAS法(Magic Angle sample Spinning法)およびCP-MAS法(Cross Polarization Magic Angle Spinning法)を用いた。CP-MAS法では、水と結合した、あるいは水分子と近接した(SiO_4) 4 と、他の原子と結合した(SiO_4) 4 との区別が出来るため、浸漬試験後の反応生成物をより詳細に特定できる特徴がある。

測定試料を用意する際は、各試料の重合をなるべく壊さないようにするため、供試体表面の反応生成物をピンセットで削り取ることで採取した。その後、浸漬試験後の試料においては、アスピレータによる減圧乾燥を24時間行い、粉末状の測定試料とした。

表-6にペースト、角柱モルタル、円柱コンクリートおよびコンクリートパイルの各供試体と測定項目との対応表を示す。

4. 実験結果および考察

(1) 浸漬試験前後の供試体質量変化

図-4に、実験室浸漬試験後による角柱モルタル、円柱コンクリートおよび実環境浸漬試験後によるコンクリートパイルの質量変化を示す。また図-5に、実環境における浸漬試験後のコンクリートパイル(Refおよび50-40-10供試体)の外観性状を示す。浸漬試験期間中は、角柱モル

タルおよび円柱コンクリートでは、38週間、コンクリートパイルでは442日間(約63週間)とし、質量変化は、それぞれ浸漬試験前後の供試体乾燥後の値を示し、棒グラフは左から、角柱モルタル、円柱コンクリートおよびコンクリートパイルの値を示している。なお、縦軸左の値はそれぞれ角柱モルタルおよび円柱コンクリートの値を、縦軸右の値は、コンクリートパイルの値を示している。

角柱モルタルにおいては、RefおよびRef+AC供試体で浸漬試験中セメント水和物が溶解し、空隙が形成されることで硫酸イオンが浸透、その後供試体が激しく劣化するという状態が繰り返されたのに対し、ケイ石微粉末や γ -C₂Sを置換した供試体では、浸漬試験中に角柱モルタル表面に層を形成し、その表面層が剥離することによって質量減少する状態がみられた。また、ケイ石微粉末の置換率が増加するにしたがい質量減少率は小さくなり、置換率を50%とした供試体においては、 γ -C₂S置換率の増加にしたがってさらに質量減少率が低下した。特に、ケイ石微粉末および γ -C₂Sの置換率をそれぞれ50%および40%とした50-40-10供試体においては最も耐酸性が向上し、OPCのみを使用したRef供試体と比較して、約84%質量減少率を低減している結果を得た。

円柱コンクリート供試体においては、角柱モルタルと比較して質量減少率が約1/2程度となったものの、角柱モルタルの場合と同様、ケイ石微粉末および γ -C₂Sの置換率の増加とともに質量減少率が低下した。特に角柱モルタルの場合と同様、ケイ石微粉末および γ -C₂Sの置換率をそれぞれ50%および40%とした50-40-10供試体においては、最も耐酸性が向上する結果となった。ただし、角柱モルタルの場合と比較して、ケイ石微粉末の置換が与える影響は小さく、 γ -C₂S置換率の増加により、質量減少率が大きく低減する結果となった。

実環境における浸漬試験後のコンクリートパイルにおいても、実験室での浸漬試験と同様、図-5に示すようにRefあるいはRef+AC供試体で骨材が露出し、激しい質量減少が生じる結果となった。また、ケイ石微粉末の置換率の影響は多少認められるものの、実験室の円柱コンクリートによる浸漬試験と同様、ケイ石微粉末は質量減少率に大きな影響を与えない結果となった。

その一方で、 γ -C₂Sを置換することは質量減少率を大幅に低減させ、特に、ケイ石微粉末で50%置換した供試体では、 γ -C₂Sを20%以上置換することで質量減少率の低下が見られた。また、実験室での浸漬試験と同様、50-40-10供試体においては、最も耐酸性が向上する結果となった(図-5)。

図-6に、実験室(円柱コンクリート)および実環境(コンクリートパイル)における浸漬試験後の質量変化率を比較した結果を示す。これより、実環境でのコンクリートパイルによる浸漬試験から得られた結果は、実験室での

円柱コンクリートによる浸漬試験と強い相関を示しており、耐酸試験における実験室での促進浸漬試験の有用性が示唆される結果となった。

(2) 浸漬試験前後の供試体圧縮強度変化

図-7に浸漬試験前後の円柱コンクリートの圧縮強度と圧縮強度残存率を示す。

浸漬試験前において、オートクレーブ養生を実施した供試体の圧縮強度は、Refの供試体と比較して増加する傾向を示した。また、オートクレーブ養生を実施した供試体においては、ケイ石微粉末の置換率が増加するほど圧縮強度は低下する傾向となった。これは、ケイ石微粉末の置換によって、供試体中のOPC量が減少したこと起因するものと考えられる。同様に、ケイ石微粉末の置換率が等しい供試体を比較すると、 γ -C₂Sの置換率が増加するほどOPC量が減少するため、圧縮強度は減少する結果となった。ただし、OPC量の大幅な減少にも関わらず圧縮強度の低下は僅かであり、最も強度の低い50-40-10供試体においても、70.4MPaの強度を保持している結果となった。

浸漬試験後の圧縮強度に関しては、浸漬試験前の傾向と同様、ケイ石微粉末の置換率が増加するほど圧縮強度は低下する傾向となった。しかしながら、ケイ石微粉末の置換率が等しい供試体においては、 γ -C₂Sの置換率が増加するほど圧縮強度が増加する傾向を示し、浸漬試験前の傾向とは異なるものとなった。このような傾向は、浸漬試験前後の「圧縮強度残存率」の結果にも顕著に表われており、 γ -C₂Sで置換せず、ケイ石微粉末のみで置換した供試体(50-0-50, 40-0-60, 30-0-70 供試体)の圧縮強度残存率はほぼ一定の約60%であるのに対し、 γ -C₂Sの置換率を30%程度とした場合(50-30-20, 40-36-24 供試体)は約70%、 γ -C₂Sの置換率を40%程度とした場合(50-40-10, 30-42-28 供試体)は約75%と、 γ -C₂Sの置換率の増加とともに圧縮強度残存率も増加する傾向を示した。また、 γ -C₂Sの置換率を40%とした50-40-10供試体で、圧縮強度残存率は最大の78%となった。従って、酸劣化による圧縮強度減少を抑制するためには、 γ -C₂Sを高置換率で混和することが重要であると考えられる。

(3) 浸漬試験後の酸劣化深さの測定および硫酸イオン浸透性状の評価

図-8に、角柱モルタルが供試体表面から剥離した深さ(浸食深さ)と、酸の浸透により供試体内部のアルカリ性が低下している深さ(イオン浸透深さ)を合算した「酸劣化深さ」の結果を示す。また、図-8に、酸劣化深さ測定後の供試体の外観性状を示す。

角柱モルタルの酸劣化深さは、ケイ石微粉末を50%以上置換することで減少し、 γ -C₂S置換率を増加させるこ

図-8 浸漬試験後の酸劣化深さ

図-9 酸劣化深さの外観性状(角柱モルタル)

とで、さらに減少する結果となった。角柱モルタル表面から供試体が剥離した浸食深さに関しては、ケイ石微粉末の置換率が増加するほど減少し、ケイ石微粉末の混和率を 50%とすることで浸食深さを 2mm以下に低減させることが示された。また、ケイ石微粉末の置換率を 50%とした場合には、 γ -C₂Sの置換率を増加させるほど浸食深さが減少する結果となった。特に、ケイ石微粉末および γ -C₂Sの置換率をそれぞれ 50%および 40%とした 50-40-10 供試体ではモルタル供試体の四隅に亀裂は見られるものの、供試体の剥離は見られず、浸食深さは 0 に等しい値となった。

図-10 浸漬試験後の表面部および中心部における硫酸イオン浸透量

フェノールフタレイン溶液の非呈色域の測定から求めるイオン浸透深さに関しては、ケイ石微粉末の置換率を増加させた場合には、イオン浸透深さが増加する一方で、ケイ石微粉末の置換率が同一の場合には、 γ -C₂S置換率を増加させると、イオン浸透深さが減少する結果となった。これは、 γ -C₂S置換率が小さい供試体では、硫酸イオンが浸透すると比較的すぐに表面が剥離したのに対し、 γ -C₂S置換率が大きい供試体では、浸食深さおよびイオン浸透深さがともに減少したことから、 γ -C₂Sによる浸漬試験中の供試体表面性状(生成物および空隙構造)の変化が大きく影響したものと推察される。

また、図-9 に示したフェノールフタレイン溶液の着色状態の違いにおいては、ケイ石微粉末の置換率の増加とともに、溶液の着色が薄くなる傾向が得られた。これは、ケイ石微粉末で置換し、オートクレーブ養生を行った供試体では、供試体中のCHがケイ石微粉末と反応後消失してトバモライトを生成し、供試体中のpHが低下したためであると考えられる¹³⁾。一方、 γ -C₂Sの置換率が大きい供試体では、 γ -C₂Sが浸漬試験中に、供試体中で徐々に溶解することでpHを上昇させるため⁹⁾、 γ -C₂Sの増加に伴い、フェノールフタレインの着色も濃いものとなったと考えられる。なお、円柱コンクリートにおいても浸食深さ、イオン浸透深さおよび酸劣化深さの測定を行った結果、角柱モルタルと同様の傾向を示し、 γ -C₂Sの置換率を 40%とした 50-40-10 供試体において、酸劣化深さが最小となる結果を得た。

図-10 にEDXによって求めた浸漬試験後の硫酸イオンの浸透量を示す。なお、暴露面から 0-2mmの位置を表面部、8-10mmの位置の試料を中心部として表記する。これより、表面部においては、酸劣化深さの傾向と同様、ケイ石微粉末および γ -C₂Sの置換率を増加させるにしたがい、硫酸イオンの浸透量は減少し、これまでの結果と同様、ケイ石微粉末および γ -C₂Sの置換率をそれぞれ 50%および 40%とした 50-40-10 供試体において、硫酸イ

図-11 浸漬試験前後のトバモライトのX線回折パターン

図-12 浸漬試験前後の二水石膏、 γ - C_2S のX線回折パターン

オンの浸透量が最小となった。また、中心部ではケイ石微粉末の置換率を50%以上とすることで硫酸イオンの浸透を大幅に抑制する結果となった。

(4) 浸漬試験前後の反応生成物の評価

a) 浸漬試験後の2次生成物の寄与(XRD)

図-4 から図-10 で示したように、粉体全体に対してケイ石微粉末および γ - C_2S の置換率を増加させ、オートクレーブ養生を実施した供試体では、高い耐酸性を示すことが示され、特にケイ石微粉末および γ - C_2S の置換率をそれぞれ50%および40%とした50-40-10供試体においては、非常に高い耐酸性を示す結果となった。このような劣化抑制効果を解明するために、XRDを用いて浸漬試験前後におけるペースト供試体表面部の生成物同定(定性分析)を行ったところ、浸漬試験前のオートクレーブ養生を行った供試体中において主に生成していたトバモライトと、未反応で残存した γ - C_2S の回折ピークが浸漬試験後に減少し、供試体表面部に新たに二水石膏が生成している結果を得た。

そこで、高い耐酸性を示した供試体における酸劣化抑制効果を解明するため、特に浸漬試験前後のトバモライ

ト、二水石膏および γ - C_2S のピーク変化に着目し、検討を行った。

図-11に、浸漬試験前後の30-42-28供試体および50-40-10供試体における7-11°(トバモライト)のX線回折パターンを、図-12に、Ref.供試体、30-42-28供試体および50-40-10供試体における28-31°(二水石膏および γ - C_2S)のX線回折パターンを示す。図中のTはトバモライト、Caはカルサイト、 γ は γ - C_2S 、Gypは二水石膏、Sはケイ石微粉末中に含まれる不純物のセリサイト($KAl_2(OH)_2AlSi_5O_{10}$)のピークを表している。分析にはペースト供試体を用い(以下、FT-IRおよびNMRについても同様)、暴露面から0-2mmの位置の試料を表面部、8-10mmの位置の試料を中心部として表記する。

浸漬試験前後のトバモライトピークの変化に関しては、30-42-28供試体および50-40-10供試体のいずれにおいても、浸漬試験前において同定された表面部におけるトバモライトが、浸漬試験により消失する結果となった。しかしながら、30-42-28供試体においては、中心部においてもトバモライトのピークが消失したのに対し、50-40-10供試体では、中心部におけるトバモライトのピーク強度が浸漬試験前と変わらず、供試体内部におけるトバモライトの分解が抑制されることが認められた。

一方、28-31°における回折ピークを同定すると、Ref.供試体、30-42-28供試体および50-40-10供試体、すべての供試体表面部において二水石膏が生成がした。加えて、Ref.供試体では中心部においても二水石膏およびエトリンガイトが生成し、硫酸による浸食が中心部まで進んでいる結果となった。このように中心部まで二水石膏の生成が見られたRef.供試体では、膨張劣化が激しく、硫酸イオンの浸透により、中心部で二水石膏やエトリンガイトを生成したことに起因するものと考えられる¹⁴⁾。

また、30-42-28供試体および50-40-10供試体の表面部および中心部においては、浸漬により γ - C_2S のピーク強度が減少し、特に表面部における γ - C_2S のピーク強度減少は大きくなった。一般に γ - C_2S は、常温では水硬性を示さないが¹⁵⁾、硫酸溶液のpHは1の強酸性であったため溶解反応を示し、ピーク強度が減少したものと考えられる。一方、高い耐酸性を示した50-40-10供試体においては、中心部におけるピーク減少量が小さく、硫酸イオンの浸透が抑制されることが認められた。

以上より、pH1の硫酸溶液に接している表面部では、水和反応で生成したトバモライトやオートクレーブ養生後未反応で残存した γ - C_2S が溶解反応を示し、二水石膏等の2次生成物を生成したものと考えられる。ただし、二水石膏は、耐酸性を示さなかった供試体においても多量に生成していることから、二水石膏による酸劣化抑制効果は比較的小さいものであることが推察される。浸漬試験においては、 γ - C_2S の置換率を増加させるほど酸劣

図-13 浸漬試験前後のFT-IRのスペクトル

化を抑制するという結果を得ており、特に高い耐酸性を示した 50-40-10 供試体では、 γ -C₂S が多量に置換されている。また 50-40-10 供試体では、表面部のみでトバモライトおよび γ -C₂S が溶解し、硫酸イオンの中心部への浸透を抑制している。したがって、トバモライトや γ -C₂S の溶解により生成した二水石膏以外の 2 次生成物が、酸劣化抑制効果に大きく寄与していることが推察される。

b) 供試体表面部における多量のシリカゲルの生成(FT-IR)

XRD における浸漬試験前後の結晶相の同定においては、トバモライトや γ -C₂S の溶解により生成した 2 次生成物が、酸劣化抑制効果に大きく寄与していることが示唆されたが、二水石膏をはじめとした結晶相のみの同定では、酸劣化抑制効果の解明には至らなかった。また、著者らの既往の研究においても、硫酸塩の作用によって供試体中の未反応 γ -C₂S が溶解し、特に供試体表面における Ca/Si モル比が大きく低下したことを報告しているが⁹⁾、供試体表面上に生成している 2 次生成物の特定には至っておらず、劣化抑制効果との関連性についても未解明な点が多く存在する。そこで、浸漬試験前後において供試体表面に生成した非晶質反応生成物の原子の結合状態を測定するため、FT-IR 法を用いた構造解析を行い、供試体表面上に生成している非晶質 2 次生成物の特定を試みた。

本研究では、FT-IR 測定時の前処理段階で、対象とする非晶質物質の構造が変化しないよう、各種供試体を湿式粉碎することなく、ATR 法(Attenuated Total Reflection 法)を用いて供試体表面の分析を行った。ATR 法では、赤外線を通す高屈折率物質(本試験ではダイヤモンド)で作られたプリズムの表面に供試体を密着させ、干渉計により干渉光にされた光をプリズムに対し臨界角以上の入射角度で入射し、供試体界面で全反射を繰り返しながら導波させる。光は、界面で波長に比例した深さだけ供試体中

に侵入して(エバネッセント波)反射し、供試体界面で全反射の際に入射波の一部が吸収されると反射エネルギーが低下する。この衰退強度を可動鏡の移動距離の関数として測定し、検出器で得られたインターフェログラムと呼ばれる干渉波形をフーリエ変換することにより赤外吸収スペクトル測定を行った。図-13 に、 γ -C₂S 自体の FT-IR のスペクトルと Ref. 供試体およびケイ石微粉末を 50% 置換した供試体(50-0-50, 50-20-30, 50-30-20, 50-40-10 供試体)表面部の浸漬試験前後の FT-IR のスペクトルを示す。

浸漬試験前(オートクレーブ養生後)においては、ケイ石微粉末を 50% 置換した 50-0-50, 50-20-30, 50-30-20, 50-40-10 供試体において、980 cm⁻¹ 付近に SiO₂ 伸縮振動がみられた。 γ -C₂S 自体や Ref. 供試体においても、SiO₄ 四面体やゲル状の C-S-H に起因する Si-O 結合は存在するはずであるが、本測定では γ -C₂S 自体や Ref. 供試体における 980 cm⁻¹ 付近の明確なピークは認められなかったため、ケイ石微粉末の置換とオートクレーブ養生によって生成したトバモライト内の Si-O 結合は多量に存在し、吸収が 980 cm⁻¹ 付近に、よりシャープに表れたものと考えられる。

一方、浸漬試験後には 1080-1050 cm⁻¹ 付近において、シリカゲルあるいは Ca/Si 比の低い C-S-H ゲルが特徴として有する (SiO)_n の吸収が観察された。また、 γ -C₂S の置換率が増加するほど、1080-1050 cm⁻¹ 付近の吸収は強く観察されることから、 γ -C₂S の置換率の大きい供試体では、硫酸浸漬試験により、供試体表面における生成物の Si-O-Si 結合が増加し、より多量のシリカゲルが生成することが示された。

c) シリケート鎖の重合度(²⁹Si NMR スペクトル)

XRD および FT-IR の測定結果から、pH1 の強酸性下における浸漬試験後の供試体表面では、Ca-Si 系物質であるトバモライト(5CaO・6SiO₂・5H₂O)や γ -C₂S の溶解反応によって Ca イオンが溶出し、シリカゲルや Ca/Si 比の低い C-S-H ゲルといった 2 次生成物を生成していることが示されたが、Ca イオンが溶出した浸漬試験後のトバモライトおよび γ -C₂S を形成しているシリケート鎖や、2 次生成物であるシリカゲルや Ca/Si 比の低い C-S-H ゲルを形成しているシリケート鎖の構造(重合度)は、様々な形態で存在しているものと考えられる。そこで、浸漬試験前後のトバモライトや γ -C₂S、シリカゲルおよび C-S-H ゲルを構成しているシリケート鎖の重合度を測定することを目的として、NMR による分析を行った。

図-14 に、 γ -C₂S およびケイ石微粉末自体の ²⁹Si NMR スペクトルと浸漬試験前後の Ref. 供試体、50-0-50 供試体および 50-40-10 供試体表面上から採取した測定試料の ²⁹Si NMR スペクトルを示す。グラフ中の Q₀~Q₄ はシリケートイオン鎖の構造に対応したスペクトル(重合度)を示しており、Q₀(単鎖)、Q₁(端鎖)、Q₂(鎖中)、Q₃(分岐鎖)、Q₄(立体状・網目状)のピークが得られる¹⁶⁾。これより、

(a) γ - C_2S の粉末自体と、浸漬試験前のRef.供試体、50-0-50供試体および50-40-10供試体には-60~-70ppm付近に Q_0 のシグナルが得られ、未反応のエーライトあるいはピーライトが存在していることが示された。特に、浸漬試験前の(e) 50-40-10における-60~-70ppm付近の Q_0 シグナルが強いのは、 γ - C_2S の ^{29}Si NMR結果から、未反応の γ - C_2S によるものと考えられる。また、50-0-50供試体および50-40-10供試体の浸漬試験前には-75~-85ppm付近の Q_1 のシグナルおよび-85~-92ppm付近の Q_2 のシグナルが得られ、C-S-Hやトバモライトが生成しているものと考えられる¹⁷⁾。一方、Ref.供試体の浸漬試験前においても Q_1 のシグナルが若干得られる結果となったが、50-0-50供試体および

50-40-10 供試体のシグナルと比較すると、その強度はとても低く、ケイ石微粉末を混和しオートクレーブ養生した供試体ではシリケート鎖が伸長し、結晶性の高いC-S-Hやトバモライトが生成していることが示された¹³⁾。なお、シリケートイオンが立体状に重合しているケイ石微粉末自体では、-106ppm付近の未反応ケイ石微粉末による Q_4 のシグナルのみが得られた。

浸漬試験後の各供試体における変化としては、Ref.供試体、50-0-50 供試体および50-40-10 供試体において、浸漬試験後 Q_3 および Q_4 付近にシグナルが得られ、特に50-40-10 供試体では強いシグナルが得られた。これは、XRDやFT-IRの測定結果でも述べたように、トバモライトや γ - C_2S の分解により、 Q_3 や Q_4 といった重合度の大きい、立体状のシリケート鎖からなるシリカゲルやCa/Si比の低いC-S-Hゲルが多量に生成したためであると考えられる。一方、ケイ石微粉末自体の測定から得られた Q_4 のシグナルは、浸漬試験前の50-0-50 供試体および50-40-10 供試体からは確認できなかったため、浸漬試験後に得られる Q_3 および Q_4 付近のシグナルは、ケイ石微粉末に由来したものではなく、トバモライトや γ - C_2S の分解に由来するものと考えられる。

以上の結果から、 γ - C_2S の置換率が増加するほど高い耐酸性を示し、特にケイ石微粉末および γ - C_2S の置換率をそれぞれ50%および40%とした50-40-10 供試体において非常に高い耐酸性を示す結果となった理由としては、(a)オートクレーブ養生により生成したトバモライトと養生後に未反応で残存した γ - C_2S 量が増加して、それらが浸漬試験中に溶解反応を示し、(b) 供試体表面に硫酸イオンの浸透を抑制するシリカゲルやCa/Si比の低いC-S-Hゲルといった2次生成物の生成量が増加したため、(c) その後の硫酸イオンの浸透がさらに抑制されたものと結論付けた。また、2次生成物による硫酸イオンの浸透抑制は、供試体内部のトバモライトの分解をも抑制するため、 γ - C_2S の置換率をそれぞれ50%および40%とした50-40-10 供試体は、高い耐酸性を示す材料設計であると考えられる(図-15)。

図-14 浸漬試験前後の ^{29}Si NMR スペクトル

5. まとめ

本研究では、OPC、 γ -C₂Sおよびケイ石微粉末の置換率を様々に変化させて、オートクレーブ養生により作製したペースト、モルタルおよびコンクリート供試体を用いた耐酸試験を実験室および実環境下で行い、供試体の耐酸性能を物理的性能(質量変化、圧縮強度、劣化深さおよび硫酸イオン浸透性状)をもとに評価した。その際、ペースト供試体を用いた化学分析を行い、主に浸漬試験前後の反応生成物の変化や浸漬試験後の2次生成物に着目することで、耐酸性を有した材料設計における劣化抑制メカニズムの解明を試みた。また、遠心成形コンクリート供試体(以下、コンクリートパイル)を作製して、実際の温泉地(草津温泉西の河原)に約1年間暴露し、実験室における劣化試験の有用性を示すと同時に、耐酸性に優れたセメント系材料の設計を提案することを目的とした。以下に得られた結論を示す。

(1) 粉体全体に対してケイ石微粉を50%置換し、 γ -C₂Sを30%あるいは40%置換してオートクレーブ養生を実施した供試体は、高い耐酸性を示す結果となり、特に、粉体全体に対してケイ石微粉末および γ -C₂Sをそれぞれ50%および40%置換した供試体は、OPCのみを使用した供試体と比較して約84%質量減少を抑えることが示された。

(2) 本材料設計が耐酸性能を示したメカニズムとしては、(a)オートクレーブ養生によって生成したトバモライトおよび養生後に未反応で残存した γ -C₂Sが、硫酸溶液浸漬試験中に分解して、供試体表面にシリカゲルやCa/Si比の低いC-S-Hゲルといった2次生成物を生成し、(b)これらの2次生成物が硫酸イオンの更なる浸透を防ぐとともに、供試体表面の剥離を防いだものと考察した。

(3) 実験室における耐酸試験と、実環境の暴露試験では、オートクレーブ養生、ケイ石微粉末置換率および γ -C₂S置換率が与える影響が同様の傾向を示したことから、実験室での耐酸試験の有用性が示された。

謝辞：本研究は、若手研究(B)：課題番号22760328、(2010-2012)の助成をもとに行ったものである。付記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 松浦将行：東京都区における計画的、効率的な下水道管渠の再構築，土木学会誌，特集「社会資本へのアセットマネジメント導入に向けて」，Vol.89，No.8，pp.027-029，2004.
- 2) 土木学会：コンクリートの化学的浸食・溶脱に関する研究の現状，コンクリート技術シリーズ，No.53，pp.18-25，2003.
- 3) 吉田夏樹，松浪良夫，永山勝，坂井悦郎：硫酸塩を含む土壌に建築された住宅基礎コンクリートの劣化，セメント・コンクリート論文集，No.61，pp.270-275，2007.
- 4) 渡邊賢三，横関康祐，芦沢良一，坂田昇： γ -2CaO-SiO₂を用いたコンクリートの力学特性と耐久性，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp.735-740，2004.
- 5) 盛岡実，樋口隆行： γ -2CaO-SiO₂の中性化抑制効果とその機構，セメント・コンクリート論文集，No.57，pp.23-29，2003.
- 6) Saito, T., Sakai, E., Morioka, M. and Daimon, M. : Carbonation reaction of calcium silicate hydrates by hydrothermal synthesis at 150°C in OPC- γ -Ca₂SiO₄- α -quartz systems, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol. 5, No. 3, pp. 333-341, 2007.
- 7) 斎藤豪：水熱反応を利用したケイ酸カルシウム水和物の低温合成と炭酸化反応，東京工業大学博士論文，2007.
- 8) Nagataki, S. and Sakai, E. : Applications in Japan and South East Asia, *High Performance Concretes and Applications* (edited by Shah, S. P. and Ahmad, S. H.), Edward Arnold, pp. 375-397, 1994.
- 9) 斎藤豪，大即信明，湯本達也，Saphouvong Khamhou： γ -2CaO-SiO₂を混和しオートクレーブ養生および促進炭酸化養生したセメント系材料の硫酸塩浸透性状に関する研究，材料，Vol.60，No.4，pp.332-338，2011.
- 10) Saphouvong, K., Saito, T., Otsuki, N. and Yumoto, T. : Corrosion of steel bars in autoclaved concrete pile containing γ -2CaO-SiO₂ with an accelerated carbonation curing submerged in the real marine environment, *Journal of the Society of Materials Science*, Vol. 61, No. 3, pp. 299-307, 2012.
- 11) 平林順一，水橋正英：草津白根山から放出される揮発性成分量，第4回草津白根山の集中総合観測報告書，p.5，2003.
- 12) Socrates, G. : *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies : Tables and Charts*, John Wiley & Sons, 2001.
- 13) 水熱科学ハンドブック編集委員会：水熱科学ハンドブック，pp.304-306，技報堂出版，1997.
- 14) 李允燮，斎藤豪，内田雄久，大即信明：無水石膏および石灰石微粉末の置換が高炉スラグ微粉末混和セメントの耐硫酸性に及ぼす影響，材料，Vol. 59, No. 10, pp.737-742，2010.
- 15) Watanabe, K., Yokozeki, K., Ashizawa, R., Morioka, M., Sakai, E. and Daimon, M. : High durability cementitious material with mineral admixtures and carbonation curing, *Waste Management*, Vol. 26, pp. 752-757, 2006.
- 16) Klur, I., Pollet, B. and Virlet, J. : C-S-H Structure Evolution with Calcium Content by Multinuclear NMR, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials*, Springer, pp. 119-141, 1998.
- 17) 岡田能彦：固体 NMR で診るセメントとその水和物，セメント・コンクリート，No.548，pp.24-28，1992.

(2012.11.1 受付)

STUDY ON THE SULFURIC ACID RESISTANCE OF PASTE, MORTAR AND CONCRETE USING OPC- γ -C₂S-QUARTZ WITH AUTOCLAVED CURING

Tsuyoshi SAITO, Nobuaki OTSUKI, Yuriko TSUBURAYA
and Yasuyuki HAYAKAWA

This study aims to evaluate an effect of the γ -C₂S and Quartz substitution ratio to OPC, on the sulfuric acid resistance in autoclaved cementitious materials, such as paste, mortar and concrete. Furthermore, to evaluate the application of a laboratory test, comparing an actual environment testing to an accelerating test in a laboratory has been carried out. As a result, in case of quartz substitution ratio 50% and γ -C₂S substitution ratio 40% with autoclaved curing, the high sulfuric acid resistance obtained. Because the sulfate ion penetration was inhibited due to silica gel and C-S-H gel produced by resolutions of tobermorite or residual γ -C₂S at the surface part. Also, accelerating test in a laboratory is useful comparing an actual environment testing. Because the accelerating test in a laboratory and the actual environment testing show the same tendency.