γ -2CaO $\cdot$ 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[†]

斎藤 豪* 大 即 信 明*
湯 本 達 也** Saphouvong Khamhou **

Permeability of Sulfate Ions in Cementitious Materials with Autoclave Curing and Accelerated Carbonation Curing Using γ -2CaO $\cdot$ SiO₂

by

Tsuyoshi SAITO *, Nobuaki OTSUKI *, Tatsuya YUMOTO ** and Saphouvong KHAMHOU **

Nowadays, in the middle east region where sulfate is abundantly found in soil, the sulfate attack on concrete structures is one of the serious problem. For this purpose, a material design of cementitious material is expected to obtain high sulfate resistance, leading to the research on the high durability of the cementitious material using γ -2CaO $\cdot$ SiO₂ (hereafter " γ -C₂S"). The authors have proposed the material design as follows: the cementitious material mixed with γ -C₂S and conducted with autoclave and accelerated carbonation curing to obtain high durability performance due to the generation of tobermorite in the hardened body by autoclave curing, and densification at the surface of hardened body by accelerated carbonation curing. However, its sulfate resistance has not been investigated yet. Therefore, the purpose of this research is to evaluate the effect of using γ -C₂S, autoclave curing and accelerated carbonation curing to permeability of sulfate ions related to the sulfate resistance, and clarify the mechanism of sulfate resistance from the view point of the reaction product and sulfate ion penetration. As a result, in the case of 80% γ -C₂S substitution ratio with autoclave and carbonation curing, the sulfate ion penetration was the smallest due to the generation of vaterite. In addition, dissolution of tobermorite in the hardened body could be inhibited. Also, low-Ca/Si C-S-H at the surface of hardened body could possibly contribute to the resistance of sulfate ion penetration.

Key words: γ -C₂S, Autoclave curing, Carbonation curing, Tobermorite, Vaterite, Low-Ca/Si C-S-H, Sulfate attack

1 緒 言

近年、東アジアや中近東および欧米を中心にコンクリート構造物の硫酸塩劣化が多数報告されており、耐硫酸塩性を有するセメント系材料の開発が望まれている。¹⁾我が国においても、海成粘土層に起因する住宅基礎の硫酸塩劣化事例が報告されており、^{1), 2)}早急に取り組むべき課題として認識されている。硫酸塩による劣化機構としては、外来性の硫酸イオンが、硬化したコンクリート中のアルミネート系水和生成物や水酸化カルシウム (CH) と反応し、エトリンガイト (C₃A $\cdot$ 3CaSO₄ $\cdot$ 32H₂O) や二水石膏 (CaSO₄ $\cdot$ 2H₂O) などの生成により膨張破壊が生じることが知られている。^{3), 4)}したがって、耐硫酸塩性を有する材料設計としては、コンクリート中のセメントマトリクス部分に、通常のセメント水和によって生成する化合物ではなく、エトリンガイトや二水石膏を生成させない、化学的に安定な水和物を生成させることが必要不可欠であると考えられる。

一方、常温では水硬性を示さず、炭酸ガスと高い活性を示す γ -2CaO $\cdot$ SiO₂ (以下、 γ -C₂S) をコンクリート材料に混和し、促進炭酸化養生を行うことで硬化体表面を

著しく緻密化させ、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。⁵⁾本来、コンクリート構造物にとって有害と考えられていた炭酸化を、あらかじめ養生として行い硬化体表面を緻密化させることで、その後の中性化の進展を抑制できること、さらには塩化物イオンの浸透を硬化体表面にて遮へい可能であることが報告されている。⁶⁾

著者らは γ -C₂S を用いた材料設計をさらに発展させ、普通ポルトランドセメント (以下、OPC)、ケイ石微粉末に γ -C₂S を混和しオートクレーブ養生を行うことで、化学的にも安定で、かつ収縮量が極めて小さい C-S-H である結晶性トバモライト (5CaO $\cdot$ 6SiO₂ $\cdot$ 5H₂O) の生成量を増大させることが可能であることを見出し、また、このような特徴を有する γ -C₂S を用いて、Fig. 1 のような、非常に優れた耐久性を有するセメント系材料の設計を提案している。⁷⁾

出発材料に OPC とケイ石微粉末に加え、 γ -C₂S を用いてオートクレーブ養生を行うことにより、硬化体内部の結晶性トバモライトの生成量を増大させ、さらにオートクレーブ養生で未反応のまま残存した γ -C₂S は、促進炭

[†] 原稿受理 平成 22 年 4 月 8 日 Received Apr. 8, 2010 ©2011 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 東京工業大学理工学研究科国際開発工学専攻 〒152-8552 東京都目黒区大岡山, Dept. of IDE, Tokyo Inst. of Tech., Meguro-ku, Tokyo, 152-8552

** 東京工業大学理工学研究科国際開発工学専攻 〒152-8552 東京都目黒区大岡山, Dept. of IDE, Tokyo Inst. of Tech., Meguro-ku, Tokyo, 152-8552

Fig. 1 Material design of high durability cementitious material using γ -C₂S.

酸化養生により硬化体表面を緻密化して有害イオンの浸入を抑制する。これにより、結晶性トバモライトを含むことで高い化学的安定性と寸法安定性を有し、外部からの有害イオンの浸透抵抗性をもつ非常に高耐久な材料設計が可能となる。

また、本材料設計は、(1) 出発材料としてセメント以外にケイ石微粉末や γ -C₂S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、膨張性物質であるエトリンガイト生成の要因となるモノサルフェート相の生成が抑制されること、(2) オートクレーブ養生を行うことで、二水石膏の生成要因となる硬化体中のCHがケイ石微粉末と反応し、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、(3) 促進炭酸化養生を行うことで硬化体表面が緻密化し、硫酸イオンの浸透が抑制されることなどが特徴として挙げられるため、硫酸塩に対しては高い抵抗性を示すものと予想される。しかしながら、現在までに本材料設計の耐硫酸塩性を実験的に検討した事例は皆無である。

そこで本研究では、高い耐硫酸塩性を有するコンクリート設計の第一歩として、OPC、 γ -C₂Sおよびケイ石微粉末を用いてオートクレーブ養生および促進炭酸化養生を行ったセメント系材料の硫酸イオンの浸透性状を、反応生成物や空隙構造と関連付けて考察し、硫酸イオンの抑

制メカニズムと耐硫酸塩性に適した材料設計の提案を目的とした。

2 実験概要

2・1 使用材料および配合

本研究では、結合材としてOPC、 γ -C₂S、ケイ石微粉末を用いた。Table 1に各結合材の化学組成を示す。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、練り混ぜ水は蒸留水を使用した。

2・2 硬化体作製方法

Table 2に示方配合および実験ケースを示す。OPCを γ -C₂Sで0、20、40、60、80mass%置換した石灰質材料(OPC + γ -C₂S)とケイ石微粉末とを5:5の割合で混合し、水粉体比(W/(OPC + γ + Q))を0.3として一定条件で練り混ぜた(それぞれの硬化体を、 γ -0、 γ -20、 γ -40、 γ -60、 γ -80と表記する)。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。

打設後、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、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。その後、20℃、RH60%、炭酸ガス濃度5vol%の条件下で促進炭酸化養生を28日間行った。なお、比較のために、一般的

Table 1 Chemical property and physical property of materials.

	Chemical composition (mass%)						Density (g/cm ³)	Blaine* (cm ² /g)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	f.CaO		
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
α -quartz	93.3	1.6	1.4	-	-	-	2.66	3870

*Blaine specific area

Table 2 Mix proportions and curing method.

Sample	W/ (C+ γ +Q)	Unit mass (kg/m ³)							Curing	
		W	C	γ	Q	S	G	CA	AC	CC
Ref	0.3	487	1622	0	0	-	-	7.70	-	-
γ -0		464	774	0	774	-	-	7.70	○	○
γ -20		463	617	154	772	-	-	7.70	○	○
γ -40		462	462	308	770	-	-	7.70	○	○
γ -60		461	307	461	768	-	-	7.70	○	○
γ -80		460	153	613	766	-	-	7.70	○	○

*Q: Quartz, CA: High AE water reducing reagent, AC: Autoclave curing, CC: Carbonation curing

なセメント系材料を想定し、オートクレーブ養生および促進炭酸化養生を行わない硬化体を、基準硬化体 (Ref. と表記する) として作製した。Ref 硬化体は前養生のみを行い、その後は所定の材齢まで封緘養生を行った。

2・3 硫酸塩溶液浸漬試験

硫酸塩浸漬試験は ASTM-C1012 を参考に行った。各種養生後の硬化体を 20℃ の硫酸ナトリウム 5mass% 溶液に約 9 ヶ月間 (36 週) 浸漬した。溶液中の硫酸ナトリウムの濃度保持のため、溶液は 2 週間に一度、全量交換した。なお、Ref 硬化体は材齢 7 日となった時点で浸漬に供した。

浸漬試験終了後、反応生成物の同定を目的として、セメントペースト硬化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℃, 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。

2・4 空隙量および空隙径分布の測定

促進炭酸化養生前後の硬化体の空隙径分布および空隙量の測定を、水銀圧入式ポロシメータを用いて行った。硬化体は前処理として、D-dry (平衡蒸気圧 6.666×10^{-2} Pa) で 24 時間乾燥させた。ポロシメータの圧力範囲は 0.1~200 MPa とし、50nm~10 μ m までの空隙径を測定した。

2・5 反応生成物の同定

促進炭酸化養生後および浸漬試験終了後、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 ふるいを通過するま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、反応生成物の同定を行った。X 線源は Cu-K α , 管電圧 40kV, 管電流 20mA とし、5~65° の範囲を走査速度 2°/min にて定性分析を行った。また、促進炭酸化後のバテライト、浸漬試験終了後のトバモライトおよび γ -C₂S の同定は、走査速度 0.2°/min にてそれぞれ (110) 面、(220) 面および (130) 面のピーク強度を用いた。なお、浸漬による γ -C₂S のピーク強度の変化量を、浸漬前の γ -C₂S ピーク強度と浸漬後の γ -C₂S ピーク強度の差をとることで算定した。

2・6 硫酸イオン浸透性状の評価

硫酸塩浸漬試験による硬化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。

Fig. 2 Sulfate ion penetration after exposure.

本研究では、硬化体は石灰質材料に対してケイ石微粉末を 5:5 の割合で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、浸漬後の試料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。

2・7 Ca/Si モル比の測定

浸漬試験による硬化体の化学的変質を評価するため、EDX により、C-S-H 中の Ca/Si モル比の変化を測定した。測定条件は前項と同様とした。測定した 1 点の範囲は 1 μ m で、表面部分および中心部分のそれぞれ 50 点を測定し、バラつきは最大で $\pm 7\%$ 以下の範囲内であったため、その平均値を C-S-H 中の Ca/Si モル比とし算出した。また、浸漬前後における Ca/Si モル比の測定結果から、式 (1) により Ca/Si モル比を「低下率」として定義し算定した。

$$\text{Ca/Si モル比低下率} = \frac{\text{Ca/Si}_{\text{exposure}}}{\text{Ca/Si}_{\text{initial}}} \quad (1)$$

ここに、(Ca/Si)_{exposure}: 浸漬後の Ca/Si モル比、
(Ca/Si)_{initial}: 浸漬前の Ca/Si モル比

3 結果と考察

3・1 γ -C₂S 置換率および促進炭酸化養生が硫酸イオンの浸透性状に及ぼす影響

硫酸塩浸漬後の硫酸イオンの浸透性状を、EDX による硫黄元素分析を行うことにより評価した。内部標準物質である亜鉛元素と硫黄元素の両者の比 (S/Zn) をとり正規化した値を Fig. 2 に示す。これより、 γ -C₂S 置換率が増加するとともに、硫酸イオンの浸透が大きく抑制され、 γ -80 においては、ほとんど硫酸イオンは浸透しなかった。また、 γ -80 において、硫酸イオンの浸透が若干増加したものの、その他の配合では、促進炭酸化養生を行うことで、さらに硫酸イオンの浸透が大きく抑制されることが確認された。

Fig. 3 に、硫酸塩浸漬前後の中心部におけるトバモライトの X 線回折パターンを示す。図中、T はトバモライトのピークを表している。なお、図中黒色の実線を浸漬前の結果、灰色の実線を浸漬後の結果として表記する。これより、促進炭酸化養生を行わない場合や、促進炭酸化養生を行った場合でも γ -C₂S を置換しない場合には、硫酸塩浸漬によりトバモライトのピーク強度は減少することが確認された。一方で、促進炭酸化養生を行った場合、 γ -40 および γ -80 の場合には、トバモライトのピーク強度は浸漬前と変わらず、硬化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。

3・2 γ -C₂S の促進炭酸化によるバテライトの生成と硬化体表面の緻密化

γ -C₂S による置換と促進炭酸化養生によって、硫酸イオンの浸透や中心部のトバモライトの分解が抑制された理由について考察するために、 γ -0 および γ -80 における、

T: Tobermorite

Fig. 3 XRD patterns at core part due to exposure.

促進炭酸化養生後の表面部の水和生成物、炭酸カルシウム種と γ -C₂SのX線回折ピーク強度の変化をFig. 4に、促進炭酸化養生後の表面部および中心部のバテライトの生成ピークをFig. 5に、また γ -0および γ -80の促進炭酸化養生前および促進炭酸化養生後の表面部と中心部の細孔径分布をFig. 6に示す。Fig. 4はオートクレーブ養生温度が150℃の際のデータであるが、促進炭酸化養生条件は同様であるため、 γ -C₂Sの炭酸化により生成する炭酸カルシウム種の説明のために用いた。また、各化合物のピーク強度変化は、トバモライト(図中:T)は(002)面を、C-S-H(II)(図中:II)は(100)面を、 γ -C₂S(図中: γ)は(130)面を、カルサイト(図中:C)、バテライト(図中:V)およびアラゴナイト(図中:A)はそれぞれ、(104)面、(110)面、(111)面のピークを用いて解析した。

T: Tobermorite, II: C-S-H(II), C: Calcite, V: Vaterite, A: Aragonite

Fig. 4 Peak changes at surface part of (a) γ -0 and (b) γ -80 after carbonation curing.

V: Vaterite

Fig. 5 XRD patterns at surface and core part after carbonation curing.

表面部の生成物変化 (Fig. 4) に関して γ -0においては、促進炭酸化1日目からC-S-H(II)のピーク強度が減少し、カルサイトに加え、バテライトが生成した。また、3日目から7日目にかけて、トバモライトのピーク強度が減少し、その際、バテライトのピーク強度がさらに増加した。アラゴナイトの生成は、21日目から確認され、その際トバモライトのピークは消失した。

一方 γ -80においては、促進炭酸化養生によりカルサイトやアラゴナイトの生成は確認できず、 γ -C₂Sピーク強度の減少とともにバテライトのみの生成が確認された。また、表面部においてもトバモライトやC-S-H(II)のピーク強度はほとんど減少しなかった。

促進炭酸化養生後の表面部および中心部のバテライトに着目すると (Fig. 5)、 γ -C₂S置換率が増加するとともに、促進炭酸化養生によって表面部におけるバテライトピークが大きく増加することが確認された。また γ -0においては、中心部まで炭酸化が進行してバテライトが生成したのに対し、 γ -40、 γ -80においては、中心部にはバテライトは生成せず、表面部のみに卓越して生成されることが確認され、特に γ -80の表面部においては、非常に大きなバテライトのピークが確認された。

促進炭酸化養生前後の空隙構造の変化は、 γ -0の場合、表面部、中心部いずれにおいても、促進炭酸化養生により細孔径が大きい方へ移行して0.3 μ m程度の大きな空隙径が存在していた。Fig. 4とFig. 5の結果とあわせて総合的に判断すると、 γ -0においては中心部まで炭酸化が進行し、トバモライトが破壊(消失)したことにより細孔径が大きい方へ移行したものと考えられる。

それに対して γ -80の場合には、表面部の細孔径は多少増加したものの積算細孔量は減少し、また中心部の細孔径は促進炭酸化前と変化がなく元々の0.02 μ m程度の空隙を維持していた。著者らの既往の研究においては、促進炭酸化養生を70日実施した際の、 γ -80硬化体中のCaCO₃生成量は、硬化体重量全体の5%程度と、ほとんど炭酸化は進行していないことが確認されている。⁷⁾これらの結果とFig. 4, Fig. 5の結果とを総合的に判断する

Fig. 6 Relationship between pore size diameter and cumulative pore volume of (a) γ -0 and (b) γ -80 before and after carbonation curing.

と、 γ -80 では、促進炭酸化養生により表面部にバテライトが多量に生成して表面を緻密化し、中心部までに炭酸化が進行しなかったために、中心部の細孔径分布に大きな変化がなかったものと推定される。

以上の結果から、 γ - C_2S による置換と促進炭酸化養生によって硫酸イオンの浸透が抑制され、中心部におけるトバモライトの分解が抑制されたのは、 γ - C_2S の炭酸化によってバテライトが生成し、硬化体表面部を緻密化させたことが大きく寄与しているものと考察される。

3・3 硫酸塩による未反応 γ - C_2S の分解とシリカゲルおよび低ライム C-S-H の生成

Fig. 2 で示したように、 γ -80 のような未反応 γ - C_2S の多い硬化体においては、促進炭酸化養生を行わない場合でも、硫酸イオンの浸透が大きく抑制される結果となった。そこで γ - C_2S の硫酸塩浸漬による変化と硫酸イオンの浸透抑制との関連について考察した。

Fig. 7 に硫酸塩浸漬後の表面部および中心部における γ - C_2S のピーク強度の変化量を示す。これより、促進炭酸化養生を行わない場合、 γ - C_2S 置換率が増加するとともに、表面部の γ - C_2S のピーク強度は減少することが確認された。特に、 γ -80 の場合、その変化量は著しいことが認められた。これは、硫酸塩溶液に浸漬することで、表面部の γ - C_2S が溶解反応を示したと考えられる。

一般的なセメント硬化体中には、比較的溶解度の低い CH が存在し、CH が溶解することで細孔溶液中に Ca^{2+} を供給している。しかしながら、オートクレーブ養生を行った硬化体中においては、ケイ石中の α -石英が CH と反応して消費するため^{8), 9)} 硬化体内の γ - C_2S やトバモライトあるいは炭酸カルシウムが Ca^{2+} の供給源となり得る。特に γ - C_2S は常温では水硬性を示さず、 Ca^{2+} や O^{2-} の溶出が非常に少ない物質であることが知られているが、¹⁰⁾ 硫酸塩溶液の pH は 5.5 程度の弱酸性であったため溶解反応を示したものと考えられる。

また、促進炭酸化養生を行った場合も同様に、表面部での γ - C_2S のピーク強度は、 γ - C_2S 置換率が増加するとともに減少することが確認されたが、その変化量は促進炭酸化養生を行わない場合と比較すると小さくなった。これは、促進炭酸化養生により γ - C_2S は炭酸ガスと反応しバテライトを生成するため、硬化体中の未反応の γ - C_2S が相対的に少ないためと考えられる。一方で、中心部の γ - C_2S のピーク強度は、 γ - C_2S 置換率および促進炭酸化養生

Fig. 7 The peak intensity change of γ - C_2S after the exposure test.

生の有無に依らず減少せず、ほぼ一定の値を示した。

Table 3 に硫酸塩浸漬後における硬化体の Ca/Si モル比を示し、Fig. 8 には、硫酸塩浸漬前後における硬化体の Ca/Si モル比低下率を示す。

促進炭酸化養生を行わない場合、 γ -80 を除けば、硫酸塩浸漬後の中心部では Ca/Si モル比に変化はなく、表面部においても低下率は小さかった。それに対して、 γ -80 の表面部では、Ca/Si モル比および Ca/Si モル比低下率が、0.4 程度と大きく減少し、変化も著しいことが認められた。促進炭酸化養生を行った場合においても、中心部においては γ -C₂S 置換率によらずに Ca/Si モル比に変化はなかったが、表面部においては γ -C₂S 置換率が増加するとともに Ca/Si モル比は低下し、 γ -60 および γ -80 の表面部では、Ca/Si モル比および Ca/Si モル比低下率が、0.5 程度と大きく減少した。

Table 4 に Ca²⁺ の供給源となり得る C-S-H (トバモライト、C-S-H (II))、炭酸カルシウムと γ -C₂S のピーク強度変化と Ca/Si モル比低下率との関係を示す。

促進炭酸化養生を行った場合には、硫酸塩浸漬前に γ -0 および γ -40 ではカルサイト、バテライトおよびアラゴナイトが、 γ -80 ではバテライトのみが生成したが、硫酸塩浸漬後はいずれの炭酸カルシウムにおいてもピーク強度の変化は小さかった。トバモライトをはじめとする C-S-H に関しては、促進炭酸化養生を行わない場合や促進炭酸化養生を行った γ -40 および γ -80 の表面部において、ピーク強度の減少が確認されたが、Ca/Si モル比低下率との相関性は一部見られるものの、大きな相関は確認できなかった。

それに対して γ -C₂S の場合には、Ca/Si モル比低下率が大きく減少した γ -80 表面部の 2 つの試料において、 γ -C₂S のピーク強度も大きく減少していることが確認された。

Table 3 Ca/Si molar ratio after the exposure test.

Name	Ca/Si molar ratio			
	Non-carbonated		Carbonated	
	Surface	Core	Surface	Core
γ -0	0.87	1.09	1.02	1.06
γ -20	0.82	1.05	0.97	1.05
γ -40	0.76	0.89	0.72	1.01
γ -60	0.79	1.06	0.53	0.96
γ -80	0.42	0.79	0.54	1.01

Fig. 8 Ca/Si molar ratio decreasing rate before and after the exposure test.

Table 4 Relationship between the peak intensity change of respective products and Ca/Si molar ratio decreasing rate after the exposure test.

	Non-carbonated							
	Surface			Core				
	CSH	γ	Ca/Si	CSH	γ	Ca/Si		
γ -0	D	-	0.84	D	-	1.06		
γ -40	D	-	0.78	D	-	0.92		
γ -80	D	D	0.43	D	-	0.8		
	Carbonated							
	Surface				Core			
	CSH	CC	γ	Ca/Si	CSH	CC	γ	Ca/Si
γ -0	-	-	-	0.99	-	-	-	0.98
γ -40	D	-	-	0.75	-	-	-	1.03
γ -80	D	-	D	0.54	-	-	-	1.03

D: Decrease of peak intensity, -: No change

CSH, CC, γ : Change of peak intensity of C-S-H (Tobermorite, C-S-H (II)), CaCO₃ (Calcite, Vaterite, Aragonite) and γ -C₂S after the exposure test, respectively

Ca/Si: Ca/Si molar ratio decreasing rate before and after the exposure test

以上の結果から、 γ -80 のような未反応 γ -C₂S の多い硬化体において、促進炭酸化養生を行わない場合でも硫酸イオンの浸透が大きく抑制される結果となったのは、各養生後に未反応で残存した γ -C₂S の溶解反応によって試料中の Ca/Si モル比が大きく低下したことを考慮すると、 γ -C₂S の溶解によって、遮へい性に優れたシリカゲルや低 Ca/Si モル比の C-S-H が生成していることが推察される。今後はシリカゲルおよび低 Ca/Si モル比の C-S-H に関する詳細な分析や抑制効果との関連性について検討する必要がある。

3・4 硫酸塩によるその他の反応生成物の変化

Fig. 9 および Fig. 10 に硫酸塩浸漬後の表面部における X 線回折パターンを示す。図中、Ett はエトリンガイト、Ms はモノサルフェート、Gyp は二水石膏、Mir はミラビライト (Na₂SO₄·10H₂O)、CH は水酸化カルシウム、S はセリサイト、Q は α -石英のピークを表している。

オートクレーブ養生および促進炭酸化養生を行っていない Ref 硬化体においては、浸漬後にエトリンガイト、二水石膏およびミラビライトなどの膨張性生成物が確認された。^{2)~4)}一方、オートクレーブ養生を行った硬化体に関しては、 γ -0、 γ -20、 γ -40 において二水石膏やミラビライトなどの膨張性生成物の生成が認められたが、 γ -80 ではそれらの膨張性生成物は確認されなかった。また、促進炭酸化養生を行った場合、いずれの硬化体においても膨張性物質は生成されなかった。これは、 γ -C₂S を置換してオートクレーブ養生および促進炭酸化養生により、硫酸塩劣化の要因となる硬化体中のモノサルフェートや CH が生成しなかったことに加え、促進炭酸化養生により硬化体表面を緻密化することで硫酸イオンの浸透を抑制し、膨張性物質の生成を抑制したものと推定される。

Fig. 9 XRD patterns at surface part after the exposure test (Non-Carbonation).

S: Sericite, Ett: Ettringite, Ms: Monosulfate, Gyp: Gypsum, Mir: Mirabilite, CH:Ca(OH)₂, Q:quartz

Fig. 10 XRD patterns at surface part after the exposure test (Carbonation).

4 結 言

本研究では、OPC、 γ -C₂S およびケイ石微粉末を用いてオートクレーブ養生および促進炭酸化養生を行ったセメント系材料の硫酸イオンの浸透性状を、反応生成物や空隙構造と関連付けて考察し、硫酸イオンの抑制メカニズムと耐硫酸塩性に適した材料設計の提案を目的とした。以下に得られた結論を示す。

(1) γ -C₂S 置換率を 80% とし、オートクレーブ養生および促進炭酸化養生を行うことで、硫酸イオンの浸透は著しく抑制されるとともに、硬化体内部のトバモライトの分解も抑制することが確認された。

(2) 本材料設計が、硫酸イオンの浸透を大きく抑制したメカニズムは、(a) γ -C₂S の炭酸化によりバテライトが生成し、(b) 細孔空隙を充填して硬化体表面部が緻密化したことで、硫酸イオンの浸透を抑制したものと考察した。また、このような表面の緻密化は、硬化体内部のト

バモライトの分解を抑制し、膨張性物質の生成を抑制するため、さらに高い耐硫酸塩性を示すものと考察した。

(3) γ -C₂S 置換率を 80% とした場合には、促進炭酸化養生を行わなくても、硫酸イオンの浸透が大きく抑制される結果となった。これは各養生後に未反応で残存した γ -C₂S の溶解反応によって試料中の Ca/Si モル比が大きく低下したことを考慮すると、 γ -C₂S の溶解によって、遮蔽性に優れたシリカゲルや低 Ca/Si モル比の C-S-H が生成していることが推察されるが、今後詳細な検討が必要である。

本研究に関わる実験を遂行するにあたり、電気化学工業(株)および鹿島建設(株)に γ -C₂S のご提供を、日本コンクリート工業(株)の方々には試験体作製に関しご協力頂いた。付記して謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) Japan society civil engineering, "Concrete no kagakutek-isinsyoku · youdatsuni kansuru kenkyu no genjyou", Concrete gijyutsu series 53, pp.18-25 (2003).
- 2) N. Yoshida, Y. Matsunami, M. Nagayama and E. Sakai, "Deterioration of concrete of house foundation exposed to sulfate-bearing ground", Cement science and concrete technology, No.61, pp.270-275 (2007).
- 3) T. Chikada, "Taisansei to cement", Cement and concrete, No.594, pp.56-62 (1996).
- 4) I. Odler, J. Colán-Subauste, "Investigation on cement expansion associated with ettringite formation", Cement and Concrete Research, Vol.29, No.5, pp.731-735 (1999).
- 5) K. Watanabe, K. Yokozeki, E. Sakai and M. Daimon, " γ -2CaO · SiO₂ wo mochiita cement-kei zairyo no tansanka-youjyo ni yoru kou-taikyuuka", Concrete Research and Technology, Vol.26, No.1, pp.735-740 (2004).
- 6) M. Morioka and T. Higuchi, "Neutralization suppression effect of γ -2CaO · SiO₂ and its mechanism", Cement science and concrete technology, No.57, pp.23-29 (2003).
- 7) T. Saito, E. Sakai, M. Morioka and M. Daimon, "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).
- 8) T. Saito, "Low-temperature synthesis of calcium silicate hydrates by hydrothermal reaction at 150°C and its carbonation reaction in OPC- γ -Ca₂SiO₄- α -quartz systems", Doctoral thesis of Tokyo Institute of Technology (2007).
- 9) Suinetsu-kagaku handbook henshuiuinkai, Suinetsu-kagaku handbook, p.304 (1997) Gipoudou.
- 10) K. Watanabe, K. Yokozeki, R. Ashizawa, M. Morioka, E. Sakai and M. Daimon, "High durability cementitious material with mineral admixtures and carbonation curing", Waster Management, Vol.26, Issue 7, pp.752-757 (2006).