

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月18日現在

機関番号：13101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22760328

研究課題名(和文) 収縮の大幅な低減と化学的安定性を有した新しい耐硫酸塩耐塩害コンクリート部材の開発

研究課題名(英文) New developing method of concrete members against sulfate attack with low shrinkage and chemical stability

研究代表者

斎藤 豪 (SAITO TSUYOSHI)

新潟大学・自然科学系・准教授

研究者番号：90452010

研究成果の概要(和文)： γ -C₂S を出発原料に用いてコンクリート部材を作製し、硫酸イオンの浸透抑制に関する検討を行った。その結果、(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、硫酸イオンの浸透が著しく抑制されること、(2)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、また硫酸イオンの作用により遮蔽性に優れたシリカゲル等が生成し、(b) 細孔空隙を充填して硬化体表面部が緻密化したこと、という結論を得た。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research is to evaluate the effect of using γ -C₂S, autoclave and accelerated carbonation to permeability of sulfate ions related to the sulfate resistance, and clarify the permeability of sulfate ions from the view point of the reaction products and the porosity. As a result, in the case of 80% replacement ratio of γ -C₂S with autoclave and accelerated carbonation, the sulfate ion penetration was the smallest due to the generation of vaterite. In addition, dissolution of 1.1nm 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.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学，土木材料，施工，建設マネジメント

キーワード： γ -C₂S，耐塩害，耐硫酸塩，オートクレーブ養生，促進炭酸化養生

1. 研究開始当初の背景

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・3CaSO₄・32H₂O)や二水石膏(CaSO₄・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 $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (以下、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$) 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蔽可能であることが報告されている⁶⁾。

著者らは $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 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 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 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($5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$)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 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 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、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 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 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ は、

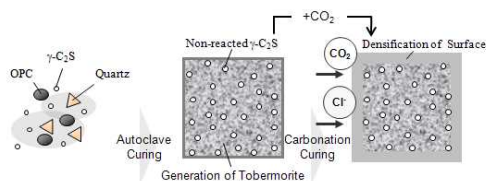


Fig. 1 Material design of high durability cementitious material using $\gamma\text{-C}_2\text{S}$

促進炭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 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 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。

2. 研究の目的

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、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 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。

3. 研究の方法

3.1 使用材料および配合

本研究では、結合材としてOPC、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 、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。

3.2 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 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ で0, 20, 40, 60, 80mass%置換した石灰質材料(OPC+ $\gamma\text{-C}_2\text{S}$)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、 $\gamma\text{-}0$, $\gamma\text{-}20$, $\gamma\text{-}40$, $\gamma\text{-}60$, $\gamma\text{-}80$ と表記する)。練り混ぜ後、 $10\times 10\times 80\text{mm}$ 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°C 、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°C 、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°C 、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。

3.3 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°C 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°C, 平衡蒸気圧 9.7×10³MPa)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。

3.4 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 6.666×10⁻²Pa)で 24 時間乾燥させた。ポロシメータの圧力範囲は 0.1-200MPa とし、50nm-10μm までの空隙径を測定した。

3.5 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、150μm ふるいを通す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-Kα, 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、促進炭酸後のパテライト、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。

3.6 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 60-80μA, 電圧 15V にて行った。

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(SO₄²⁻)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製作した後、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。

3.6 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 1μm 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±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。

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

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

4. 研究成果

4.1 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。

4.2 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、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

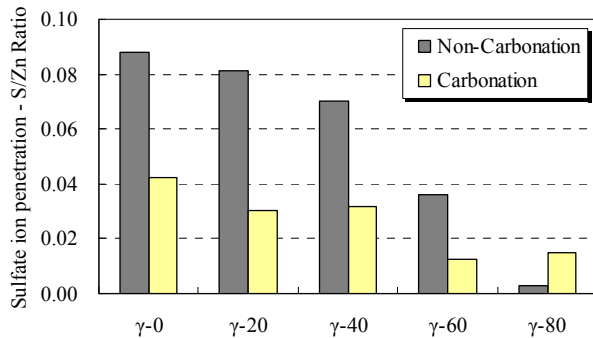


Fig. 2 Sulfate ion penetration after exposure

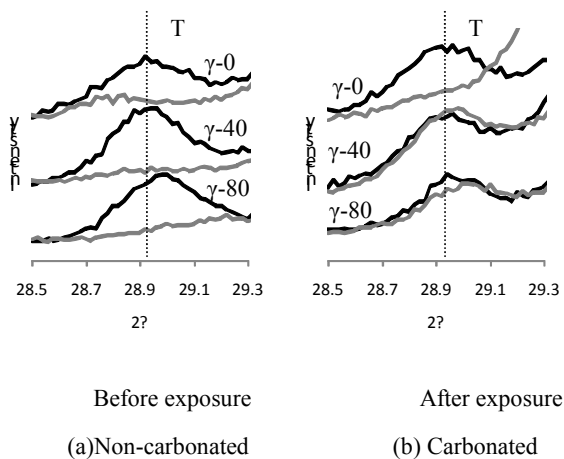
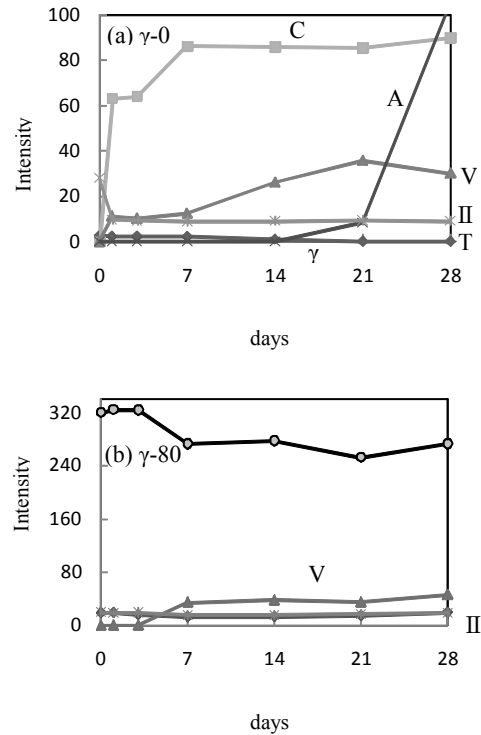


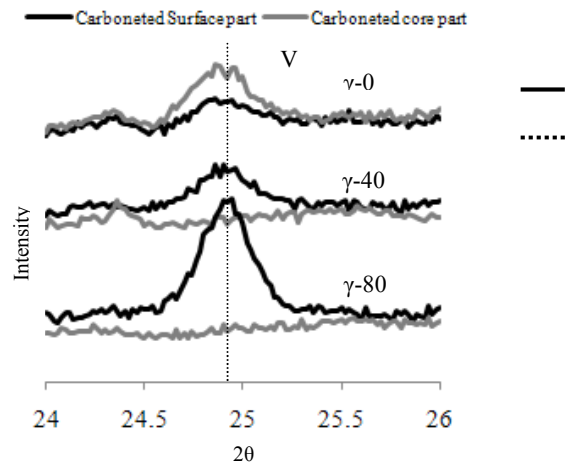
Fig. 3 XRD patterns at core part due to exposure

(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。

以上より 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 -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 -C₂S 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。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

①Khamhou SAPHOUVONG, Tsuyoshi SAITO, Nobuaki OTSUKI, Tatsuya YUMOTO, 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, 査読有, Vol. 61, No. 3, 2012

② Tsuyoshi Saito, Saphouvang Khamhou, Tatsuya Yumoto, Nobuaki Otsuki Permeability of Sulfate Ions in Cementitious Materials Containing γ -Ca₂SiO₄ after Autoclave Curing and Accelerated Carbonation, Advanced Concrete Technology, 査読有, volume 9, No.3, 2011, pp. 223-230

③Tsuyoshi Saito, Etsuo Sakai, Minoru Morioka, Nobuaki Otsuki Carbonation of γ -Ca₂SiO₄ and the Mechanism of Vaterite Formation, Advanced Concrete Technology, Advanced Concrete Technology, 査読有, volume 8, No. 3, 2011, pp. 273-280

④斎藤豪, 大即信明, 湯本達也, Saphouvang 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, Journal of the Society of Materials Science, 査読有, Vol.60 No.4, 2011, pp. 332-338

⑤斎藤豪, 大即信明, 湯本達也, Saphouvang Khamhou, γ -C₂S 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遠心成型コンクリート中の鉄筋腐食に関する研究, 日本コンクリート工学協会コンクリート工学年次論文集, 査読有, 2010, pp1049-1054

[学会発表] (計8件)

①圓谷百合子, 斎藤豪, Saphouvang Khamhou, 大即信明, γ -C₂S を混和しオートクレーブ養生したセメント系材料の耐硫酸性に関する研究, 土木学会年次学術講演会, 2011. 9. 7, 愛媛

②Yuriko Tsuburaya, Nobuaki Otsuki, Tsuyoshi Saito, Saphouvang Khamhou, Sulfuric Acid Resistance of Autoclaved Cementitious Materials Containing γ -2CaO·SiO₂ and Quartz, Proceeding of 36th Conference on OUR WORLD IN CONCRETE & STRUCTURES, Singapore, 2011. 8. 14, Singapore.

③斎藤豪, 建設材料の将来展開, (独)日本学術振興会 建設材料第76委員会 第400回会議, 2011.3. 2, 東京.

④Y. Tsuburaya, N. Otsuki, T. Saito, T. Yumoto, Research on High Durability Cement-based Material Using γ -2CaO·SiO₂, the 5th AOTULE International Postgraduate Students Conference on Engineering Bandung, 2010.11.3, インドネシア.

⑤Takahisa Uchida, Nobuaki Otsuki, Tsuyoshi Saito, Tatsuya Yumoto, Evaluation on Durability of the Autoclaved Cement-based Material using γ -C₂S, 35th Conference on OUR WORLD IN CONCRETE & STRUCTURES, 2010.8.25, シンガポール

⑥Yuriko Tsuburaya, Nobuaki Otsuki, Tsuyoshi Saito, Saphouvang Khamhou, Research on double casting piles and physical properties on its boundary, 35th Conference on OUR WORLD IN CONCRETE & STRUCTURES, 2010.8.25, シンガポール

ンガポール.

⑦ 斎藤豪, 大即信明, 湯本達也, Saphouvong Khamhou, γ -C₂S 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遠心成型コンクリート中の鉄筋腐食に関する研究, 日本コンクリート工学協会年次大会, 2010.7.8, さいたま

⑧ Saphouvong Khamhou, Nobuaki Otsuki, Tsuyoshi Saito, Masayo Horioka, Influence of Mixing γ -C₂S on the Cl⁻ Diffusion in Concrete by Using Autoclave and Accelerated Carbonation Curing, The 2nd ASEAN Civil Engineering Conference, 2010.3.8, ラオス.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

斎藤 豪 (SAITO TSUYOSHI)
新潟大学・自然科学系・准教授
研究者番号：90452010