

論文 γ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ を用いたセメント系材料の炭酸化養生による高耐久化渡邊 賢三^{*1}・横関 康祐^{*2}・坂井 悦郎^{*3}・大門 正機^{*4}

要旨: $\gamma\text{C}_2\text{S}$ で結合材の一部を置換したモルタルを若材齢にて炭酸化養生することによって、極めて緻密なマトリクスが生成される。本論文では、さらに緻密なマトリクスを得るために、 $\gamma\text{C}_2\text{S}$ に加え、フライアッシュやシリカフュームなどの置換率について検討し、最適マトリクスの配合を見出した。また、 $\gamma\text{C}_2\text{S}$ を用い炭酸化養生を行ったペーストの溶解特性を評価するとともに、耐溶出性能が優れることを実験的に確認した。

キーワード: 炭酸化, $\gamma\text{C}_2\text{S}$, 空隙, 溶出, フライアッシュ, シリカフューム, 溶解平衡

1. はじめに

コンクリートの溶出や塩類によるコンクリート侵食などは、各種イオンがコンクリートの空隙中を移動し、セメント水和物そのものが溶出、もしくは反応することで生じる現象である。それらの現象を抑制する手法としては緻密化による物質移動の抑制や水和物の組成を改質して溶解度や反応性を低下させることなどが効果的であると考えられる。

そこで、これまで低熱ポルトランドセメントを中心に炭酸化養生による耐久性向上手法を実験的、解析的に検討してきた^{1),2)}。さらに徐冷スラグ微粉末や水和反応は示さないものの、炭酸ガスと反応するダイカルシウムシリケート γ 相 (以下 $\gamma\text{C}_2\text{S}$) を混和材として添加し、炭酸化することによって、緻密化と低溶出性が同時に得られ、耐久性に優れたセメントマトリクスが実現できることを確認している^{3),4)}。

本論文では、物質移動抑制効果のさらなる向上を目的として $\gamma\text{C}_2\text{S}$, フライアッシュおよびシリカフュームを併用し、それらの置換率や粒度分布を要因として、緻密化を追求した。さらに、耐久性評価を目的として、耐溶出性について実験的な検討を加えた。

2. 実験的検討

2.1 使用材料および検討ケース

使用材料を表-1 に示す。水はイオン交換水、セメントは低熱ポルトランドセメント (以下 LPC) を用いた。 $\gamma\text{C}_2\text{S}$ は工業原料を用いて実キルンで焼成し、ダスティング直後およびボールミルを用いて粒度調整したものの合計3種類を使用した。(ここでダスティングとはクリンカー焼成後の温度低下時に $\gamma\text{C}_2\text{S}$ が生成し膨張することによって、自ら微粉化する現象である。) さらに混和材としてフライアッシュおよびシリカフュームを用いた。細骨材は豊浦標準砂を用い、繊維状鉱物であるワラストナイトを細骨材に置換したケースも検討に加えた。混和剤はポリカルボン酸系高性能減水剤および消泡剤を用いた。

配合および検討ケースを表-2 に示す。物性評価用のモルタルは水粉体比 (以下 W/P) を 30%, 細骨材と粉体重量比を 1.0 とした。なお $\gamma\text{C}_2\text{S}$ は水和反応を生じないが、ここでは粉体として結合材と置換した。したがって、 $\gamma\text{C}_2\text{S}$ の置換率が増加すると水セメント比 (以下 W/C) は増加する。耐久性評価用ペーストは W/P を 40% とした。

モルタルについては $\gamma\text{C}_2\text{S}$ の置換率, 粒度およびフライアッシュの置換率を検討要因とした。さらに、ケース 1-8 の配合において、細骨材を

*1 鹿島技術研究所 材料・LCE グループ 研究員 (正会員)

*2 鹿島技術研究所 材料・LCE グループ 主任研究員 (正会員)

*3 東京工業大学大学院 理工学研究科材料工学専攻 助教授 工博 (正会員)

*4 東京工業大学大学院 理工学研究科材料工学専攻 教授 工博 (正会員)

表-1 使用材料

種類	記号	名称	比表面積 (cm^2/g)	密度 (g/cm^3)	化学成分 (mass%)							
					CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
セメント	LPC	低熱ポルランドセメント	3,380	3.22	63.0	26.1	2.76	2.66	0.86	2.12	0.29	0.22
混和材	γCS15	ダイカルシウム	1,500	2.99	61.9	35.0	1.7	0.1	0.5	—	—	0.1
	γCS40	シリケート	4,000	2.99	61.9	35.0	1.7	0.1	0.5	—	—	0.1
	γCS80	(γ 相)	8,000	2.99	61.9	35.0	1.7	0.1	0.5	—	—	0.1
	FA	フライアッシュ	5,450	2.40	3.7	55.2	28.6	7.8	0.7	1.51	0.83	1.64
	SF	シリカフューム	200,000	2.20	0.1	97.7	0.4	0.1	0.4	—	0.1	0.6
細骨材	S	豊浦標準砂	—	2.65	—	—	—	—	—	—	—	—
	WO	ワラストナイト	—	2.90	47.5	51.0	0.2	0.4	0.1	—	—	—

表-2 検討ケースおよび配合

分類	ケース	W/P (%)	混和材 種類	$\gamma\text{C}_2\text{S}:\text{FA}:\text{SF}$ 置換率 (mass%)	$\gamma\text{C}_2\text{S}$ 比表面積 (cm^2/g)	単位量 (kg/m^3)					
						W	C	$\gamma\text{C}_2\text{S}$	FA	SF	S
物性評価 (モルタル)	1-1	30	—	0 : 0 : 0	—	298	992	0	0	0	992
	1-2		$\gamma\text{C}_2\text{S}$	30 : 0 : 0	4,000	294	686	294	0	0	980
	1-3			50 : 0 : 0		292	486	486	0	0	972
	1-4			70 : 0 : 0		289	289	675	0	0	964
	1-5			30 : 0 : 0	1,500	294	686	294	0	0	980
	1-6			30 : 0 : 0	8,000	294	686	294	0	0	980
	1-7		$\gamma\text{C}_2\text{S}$, FA, SF (※)	30 : 10 : 5	4,000	289	530	289	96	48	963
	1-8			30 : 20 : 5		286	429	286	191	48	953
	1-9			30 : 30 : 5		283	330	283	283	47	943
耐久性評価 (ペースト)	2-1	40	—	0 : 0 : 0	4,000	552	1379	0	0	0	0
	2-2		$\gamma\text{C}_2\text{S}$	30 : 0 : 0		542	949	407	0	0	0
	2-3		(※)	30 : 20 : 5		522	587	391	261	65	0

ワラストナイトで1, 3, 5 vol%置換した。
シリカフュームの置換率は、大量置換によってフレッシュ性状および収縮性状などに及ぼす影響⁵⁾を加味して、その添加量を5%に固定した。なお、全ての配合についてフレッシュ性状の目標値を、モルタルフロー $250\pm 50\text{mm}$ 、空気量 $2.0\pm 1.0\%$ とした。ペーストについては粉体の種類を検討要因とて、物性評価に用いたモルタルを参考に3要因とした。

2.2 試験項目

(1) 物性評価試験

モルタル供試体は、10Lモルタルミキサーを用いて、3分練混ぜ、2分静置さらに2分練混ぜとし、練上り後、 $40\times 40\times 160\text{mm}$ の型枠に打設し、1日間 20°C 、90%R.H.の恒温恒湿槽にて湿空養生を行った。脱型後、材齢28日まで 20°C 標準水中養生、あるいは1日水中養生後、10%CO₂、 30°C 、60%R.H.の促進中性化槽にて強制炭酸化養生を

表-3 溶解試験の液固比

液固比	10	100	1,000	2,000	3,000
固相(g)	10	10	5	5	5
精製水(g)	100	1,000	5,000	10,000	15,000

行った。

中性化深さは、所定の材齢を経たモルタル破断面にフェノールフタレイン1%溶液を噴霧し、赤変しない深さを5mm間隔で測定し、その平均値を求めた。空隙率はアセトン浸漬によって水和を停止した後、水銀圧入法により $0.003\sim 30\mu\text{m}$ (圧力 $400\sim 0.1\text{Mpa}$)の範囲の空隙を測定した。なお炭酸化養生した供試体は中性化領域のみを採取し、空隙測定用サンプルとした。また、炭酸化領域が不十分な場合は、表面から2mmまでをサンプルとした。

(2) 耐久性評価試験 (溶解抵抗性試験)

供試体は表-2に示すペーストをモルタルと同様に作製し、打設後1日の湿空養生、さらに水

中養生を1日経た時点で5mm角に粉碎し、促進炭酸化養生を行った。比較用として標準水中養生供試体は粉碎せずそのまま水中養生を行った。材齢28日において全粒子が125~250 μm になるよう窒素ガス雰囲気中で粉碎し、粒度を調整した。粒度調整試料に対して表-3に示す液固比にて純水を加え2カ月間、20℃

にて静置した。浸漬終了後、作用水をろ過した後、ガラス電極にてpHを測定し、各種イオンを測定した。

3. 結果・考察

3.1 物性評価試験結果

(1) 中性化深さ試験

図-1に中性化深さ試験結果を示す。なお、40×40×160mmの供試体を用いているため、中性化深さ20mmは全面が中性化したことを意味する。 $\gamma\text{C}_2\text{S}$ の置換率の増加に従い中性化深さが大きくなる結果となった。これは、 $\gamma\text{C}_2\text{S}$ の置換率の増加に従い、W/Cが大きくなっていることが理由として推測される。また $\gamma\text{C}_2\text{S}$ のブレン値が大きく、粒度が細かいほど中性化深さは小さくなるものの、その影響は小さい。FAの置換率の増加に伴い、中性化深さが大きくなる結果となり、この現象もW/Cが大きくなったことが原因と推測される。

(2) 空隙構造

図-2および図-3に $\gamma\text{C}_2\text{S}$ の置換率が空隙率および平均空隙径に与える影響について養生方法ごとに整理した結果を示す。図-2の炭酸化養生においては、 $\gamma\text{C}_2\text{S}$ の置換率が30%の場合に、空隙率が最も小さくなる結果となった。また、平均空隙径も空隙率とほぼ同様な傾向を示した。これは、炭酸ガスと反応して緻密化を生じる $\gamma\text{C}_2\text{S}$ が増加するによる効果と単位セメント量の減少による効果の相乗効果によるものと考えられる。

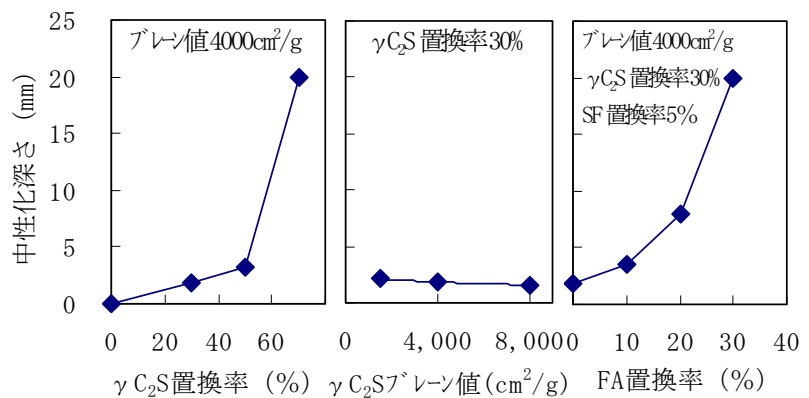


図-1 $\gamma\text{C}_2\text{S}$ 置換率、粒度、FA 置換率が中性化深さに与える影響

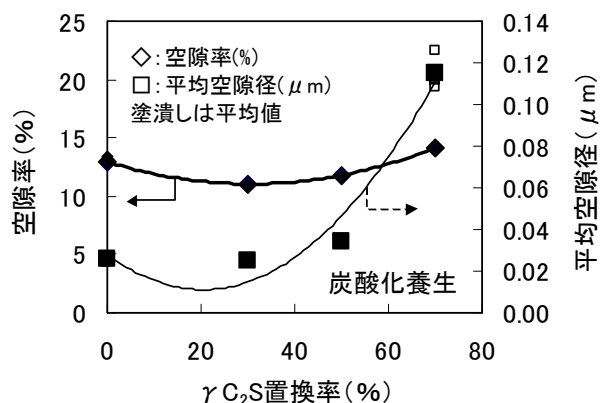


図-2 $\gamma\text{C}_2\text{S}$ 置換率が空隙に与える影響

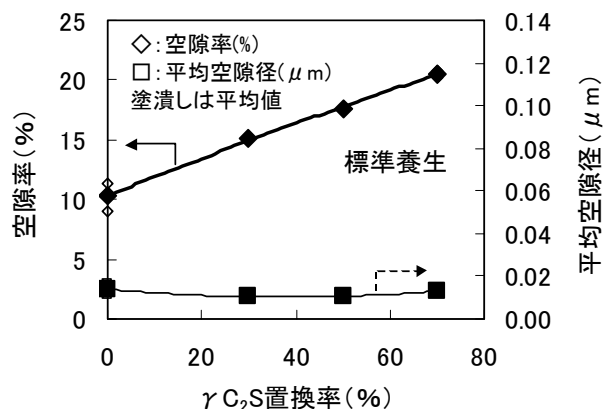


図-3 $\gamma\text{C}_2\text{S}$ 置換率が空隙に与える影響

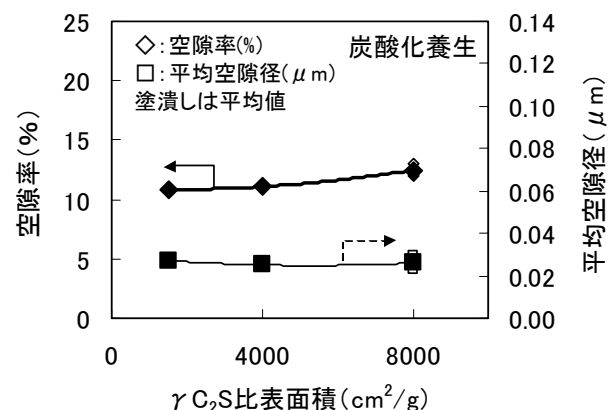


図-4 $\gamma\text{C}_2\text{S}$ の比表面積が空隙に与える影響

図-3 の標準水中養生においては、 γ -C₂S の置換率の増加に伴って空隙が増加する関係となった。これは γ -C₂S の置換率の増加に伴って、W/C が大きくなるため、空隙が増加したものと推測された。なお、ここでは γ -C₂S を内割で置換しているため、外割置換における今後の評価が必要である。

図-4 に γ -C₂S の比表面積が空隙に与える影響を示す。 γ -C₂S の比表面積が空隙率に与える影響は小さいものの、比表面積が小さいほど、空隙率が小さくなる傾向となった。一方で、 γ -C₂S の比表面積が平均空隙径に与える影響は比較的小さかった。以上の結果から、1,500cm²/g の γ -C₂S を使用することで空隙が効率的に減少することが分かった。なお、 γ -C₂S は焼成、合成された後の冷却過程で、 γ -C₂S 自身の体積変化によって自然にダスティングする。今回用いた比表面積 1,500cm²/g 品は、ダスティング直後の γ -C₂S であり、図-4 の結果は粉碎工程を省略して使用した方が緻密化できることを示すものである。

図-5 に FA 置換率が空隙に与える影響を示す。FA の置換率 20%において空隙率が最も小さくなる結果となった。これは、炭酸化養生下において FA の置換率を増加させた場合、以下に示す空隙増減の相互作用が生じているものと推測された。すなわち、試験に供した FA がセメント粒子より細かく、形状が球状であるため、FA の置換率を 20%まで増加させた場合、セメント粒子の間の空隙に FA が効果的に充填し、結果として空隙が若干減少したものと推測される。一方、20%を超えて FA 置換率を増加させた場合、セメント量の減少とともに炭酸化によって Ca(OH)₂ が消費されることで FA のポズラン反応を阻害し、未反応の FA の存在率が多くなり、結果として空隙が増加したものと推測された。

図-6 にワラストナイトが空隙に与える影響を示す。空隙率および平均空隙径は添加率 3%において最も小さくなった。これは、ワラストナイトが水和反応およびポズラン反応などを示さない鉱物であることを勘案すると、フィラー効果

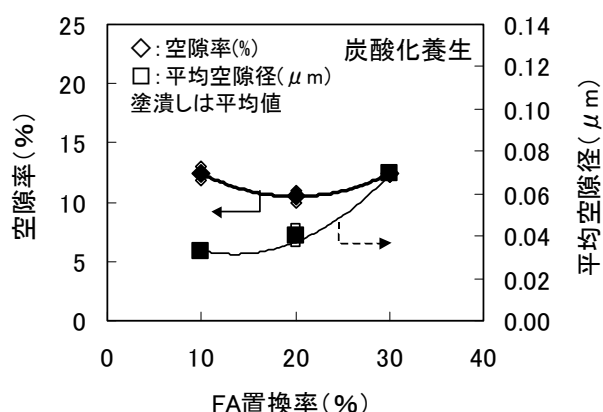


図-5 FA 置換率が空隙に与える影響

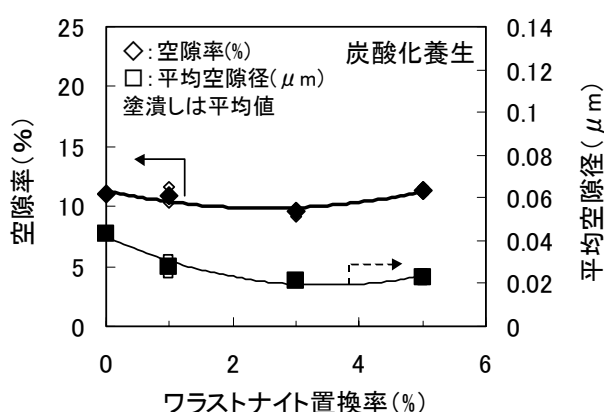


図-6 ワラストナイトが空隙に与える影響

による水和反応促進と平均繊維長 600 μm 平均粒子径 40 μm の形状が空隙構造の複雑化を生じたものと推測される。

以上の結果から、今回の配合および養生条件においては比表面積が小さい γ -C₂S を用いて、 γ -C₂S30%, FA20%, SF5%の重量割合でセメントを置換した場合、空隙の最も小さいマトリックスが得られることが分かった。また、ワラストナイトを細骨材体積に対して 3%置換することによって、空隙率の減少、平均空隙径の小径化が可能となることが分かった。

3.2 耐久性評価試験結果

(1) 溶解抵抗性試験

図-7 に溶解抵抗性試験における作用水の pH 測定値を示す。標準水中養生の pH は 11.2~12.4 の範囲であったが、炭酸化養生のケースの pH は 9.1~11.0 であり、1~2 程度低い pH を示した。また炭酸化養生のケースにおいて配合種類の影響は小さいものの、混和材添加率の高い配合 2-3

が最も低い pH を示す結果となった。

図-8 と図-9 に液固比と平衡水中のカルシウム（以下 Ca）イオン濃度およびシリカ（以下 Si）濃度の関係を示す。既往の成果³⁾と同様、Ca 濃度は炭酸化養生を行うことで最大 0.017mol/L 程度減少する結果となった。また、配合種類が Ca 濃度に及ぼす影響は小さい結果となった。これは、配合種類によらず炭酸化によって生成される主成分が炭酸カルシウムを主とする同種の生成物であるためと推測される。Ca 濃度の結果とは逆に、炭酸化によって平衡水中に溶出する Si 量は標準養生と比較して多くなる結果となった。これは、炭酸化による水和物からの Si の遊離が原因と推測される。また配合種類が平衡水中に溶出する Si への影響は顕著であり、配合 2-3>2-2>2-1 の傾向となった。これは混和材の置換率が増加するに従い、ペースト単位量当りに含有される Si 量が増加するためと考えられた。ただし、Si の溶出率は配合 2-1>2-2>2-3 であり硬化体自体の溶解度は混和材で置換した方が小さくなる傾向となった。

(2) 溶解平衡関係

図-10 に既往の成果⁶⁾を参考に、液相中の Ca 濃度と固相中の残存 Ca 濃度比の関係を整理した。なお図には LPC 単味のペーストについて炭酸化養生と標準水中養生の結果を示した。炭酸化養生によって極めて溶解度の小さい硬化体に移行していることが分かる。さらに、図中矢印に示すように標準養生には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解を起因とする液相中で高い Ca 濃度を示す領域が存在するものの、炭酸化養生のケースには確認されない。炭酸化養生のケースは初期から C-S-H の溶解と推測される曲線部が存在する。これらは、炭酸化養生によって溶解度の大きい $\text{Ca}(\text{OH})_2$ から溶解度の小さい CaCO_3 が生成したためと考えられる。また、粉体種類の影響を図-11 に示す。粉体種類が溶解平衡曲線に与える影響は養生方法の相違に比べて小さい結果となった。しかし、 γ - C_2S と各種混和材を添加したペーストの方が、LPC 単味に比べ液相 Ca 濃度が低濃度側にシフト

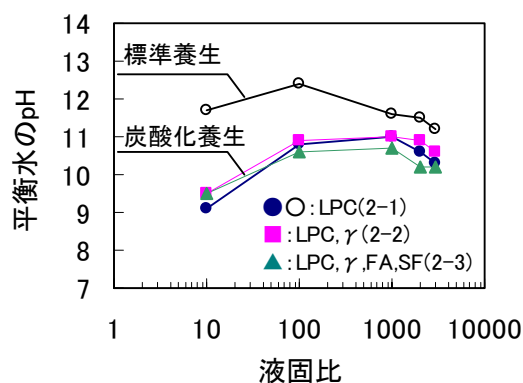


図-7 平衡水の pH への影響

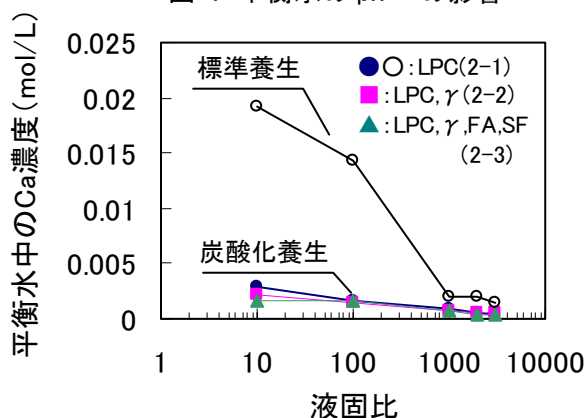


図-8 平衡水中のカルシウム濃度

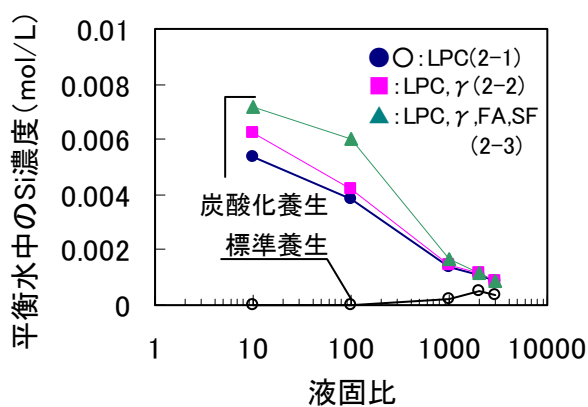


図-9 平衡水中のシリカ濃度

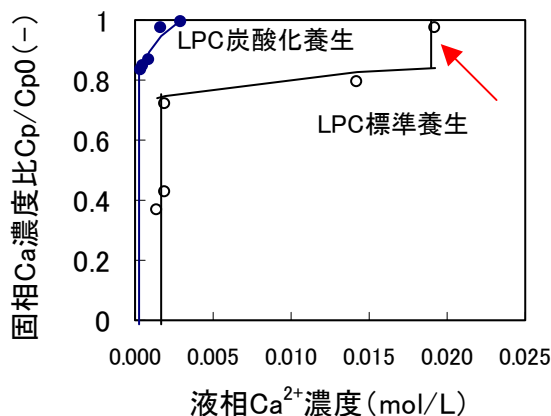


図-10 溶解平衡曲線（LPC 単味）

しており、より Ca 溶出量が軽減できることを示唆している。さらに、図中の関係をモデル化した式および式に用いる係数を表-4 に示す。

$$C_1 = 0.44 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)} \quad (C=0.44 \times 10^{-3}) \quad (2)$$

$$C_p / C_{p0} = AC_{p1} \cdot (C/C_0)^{\frac{1}{n}} \quad (0.44 \times 10^{-3} < C < C_0) \quad (3)$$

ここで、C：空隙溶液中の Ca 濃度 (mol/L)，
C₀：溶出初期における空隙中の Ca 濃度 (mol/L)，
C₁：溶出最終段階における空隙中の Ca 濃度 (mol/L)，AC_{p1}：C-S-H 溶出に関する係数(-)，n：C-S-H 溶出に関する係数(-)。

ここに示した溶解平衡関係式や空隙率から得られる拡散係数を用いることで、溶脱による変質予測が可能となると考えられる⁶⁾。

4. まとめ

- (1) 今回の配合および養生条件においては、比表面積の小さいγC₂Sを30%，FA20%，SF5%の重量割合でセメントを置換した場合、空隙率の最も小さいマトリックスが得られる
- (2) γC₂Sを用い炭酸化養生を行うことで耐溶出性に優れたセメント系材料が得られる
- (3) γC₂Sを用い炭酸化養生を行ったペーストの溶解平衡関係を明らかにした

謝辞

材料および技術情報の提供に関しては、電気化学工業(株)の盛岡実氏、樋口隆行氏、奥山康二氏に多大なご協力を頂きました。ここに紙面を借りて感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 例えば、横関康祐，渡邊賢三，安田和弘，坂田昇：炭酸化養生によるコンクリートの高耐久化，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 24，No. 1，pp. 555-560，2002. 6
- 2) 坂井悦郎，盛岡 実，山本耕三，張 璽，大場陽子，大門正機：低熱ポルトランドセメント硬化体の炭酸化反応，Journal of the

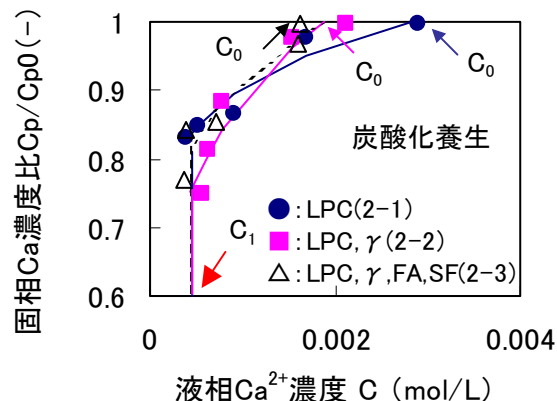


図-11 粉体種類が溶解平衡関係に及ぼす影響

表-4 モデルに関する係数

配合	係数	AC _{p1}	n	C ₁ (×10 ⁻³)	C ₀ (×10 ⁻³)
2-1 炭酸化		1.00	10.3	0.44	2.86
2-2 炭酸化			5.1		1.88
2-2 炭酸化			7.2		1.89
2-1 標準水中		0.840	20.0	1.50	19.25

Ceramic Society of Japan, vol.107, pp.561-566, 1999.6

- 3) 例えば、渡邊賢三，横関康祐，坂井悦郎，大門正機：各種混和材を含んだモルタルの炭酸化養生による高耐久化，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 25，No. 1，pp. 653-658，2003. 7
- 4) 盛岡実，樋口隆行：非水硬性製鋼スラグの中性化抑制効果，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 25，No. 1，pp. 647-652，2003. 7
- 5) 例えば，土木学会：コンクリートライブラリー80，シリカフュームを用いたコンクリートの設計・施工指針（案），1995. 10
- 6) 横関康祐，渡邊賢三，安田和弘，坂田昇，大即信明：溶脱による劣化を対象とした地下構造物の1,000年耐久性設計，土木学会コンクリートの化学的侵食・溶脱に関するシンポジウム論文集 pp. 199-206，2002. 6