「材料」(Journal of the Society of Materials Science, Japan), Vol. 56, No. 8, pp. 699-706, Aug. 2007
論　文

C-S-H の組成がコンクリートの耐久性に及ぼす影響†

佐々木　謙　二*　佐　伯　竜　彦**

Effect of Chemical Composition of C-S-H on Concrete Durability

by

Kenji SASAKI* and Tatsuhiko SAEKI**

This paper describes the effect of Ca/Si molar ratio of C-S-H on concrete durability. Concrete durability depends on the physical and chemical properties of concrete. The physical and chemical properties of concrete are affected by the kinds and amounts of hydration products. C-S-H is dominant hydration product. And, Ca/Si ratio of C-S-H depends on types of mineral admixtures, mixture proportion and curing period. Therefore, it is important for estimating of concrete durability to clarify the properties of C-S-H. In this study, physical properties, such as density and surface area, of C-S-H with various Ca/Si ratios were measured. And chemical properties, such as chloride binding capacity and releasing due to carbonation were also measured. From the experimental results, physical and chemical properties of C-S-H depend on Ca/Si ratio. Based on these results, the effect of Ca/Si ratio of C-S-H on concrete durability, such as chloride diffusion and chloride binding was examined. The durability of blended cement concrete can be explained qualitatively in consideration of Ca/Si ratio of C-S-H.

Key words : C-S-H, Ca/Si ratio, Density, Surface area, Chloride diffusion, Chloride binding, Carbonation

1　は　じ　め　に

コンクリートの耐久性は，その物理化学的性質に依存する．コンクリートの物理化学的性質を主として支配しているのは，水和生成物の種類と量である．水和生成物の大部分を占めているものは，ケイ酸カルシウム水和物(C-S-H) であり，その組成は一定ではない．そのためコンクリートの耐久性評価のためには，C-S-H の物理化学的性質を明らかにすることが重要である．

C-S-H は，ポルトランドセメント，高炉スラグ微粉末，フライアッシュのようなセメント系材料の水和により生成する．C-S-H の Ca/Si 比は，混和材の種類・置換率，水結合材比，材齢により変化することが知られている．

C-S-H の物理化学的性質は，Ca/Si 比の影響を受ける．既往の研究により，C-S-H の Ca/Si 比が比表面積などの物理的性質や炭酸化に対する安定性などの化学的性質に影響を及ぼすことが報告されている．[1), 2)]

そこで本研究では，C-S-H の物理的性質（密度および比表面積），化学的性質（塩化物イオン吸着量および解離量）の測定を行った．またセメント系硬化体により，C-S-H の組成が耐久性に及ぼす影響の検討を行った．

2　実　験　概　要

2・1　合成 C-S-H による実験

C-S-H の物理化学的性質を評価するために，合成 C-S-H により実験を行った．

(1)　合成方法

6 種類の C-S-H を合成した．Ca/Si 比は，0.50，1.00，1.25，1.50，1.75，2.00 とした．合成は，水酸化カルシウム溶液とケイ酸エチル溶液を反応させることにより行った．[1), 2)] 合成においては，Fig. 1 に示すように，[3)] 液相中のカルシウム濃度を考慮して水酸化カルシウムを添加した．合成 C-S-H の Ca/Si 比は，JIS R 5202 に準拠して測定した．また，合成前後の液相カルシウム量およびシリカ量よりも算出した．乾燥は R. H. 15% 環境下において行った．

(2)　密度・比表面積測定

C-S-H の物理的性質として，密度および比表面積の測定を行った．

合成 C-S-H の密度は，全自動ガス置換式密度計により測定した．

合成 C-S-H の比表面積は，N_2 吸着法により測定した．

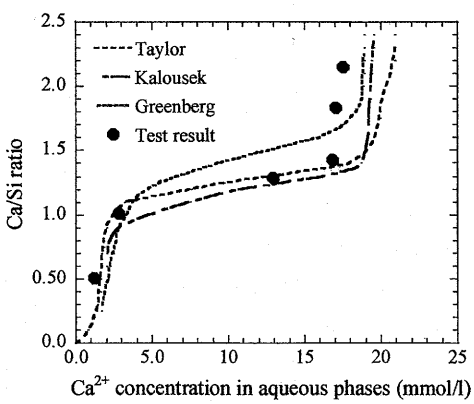

Fig. 1　Relation between Ca^{2+} concentration in aqueous phases and Ca/Si ratio.

†　原稿受理　平成 18 年 11 月 6 日　Received Nov. 6, 2006 ©2007 The Society of Materials Science, Japan
*　新潟大学大学院自然科学研究科　〒950-2181　新潟市西区五十嵐 2 の町，Dept. of Sci. & Tech., Niigata Univ., Nishi-ku, Niigata, 950-2181
**　正 会 員　新潟大学工学部建設学科　〒950-2181　新潟市西区五十嵐 2 の町，Dept. of Civil Eng., Niigata Univ., Nishi-ku, Niigata, 950-2181

Table 1 Materials properties.

Binder	Density (g/cm^3)	Blaine (cm^2/g)	Chemical compositions (%)								
			ig.loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O
Cement	3.17	3090	0.53	20.98	5.28	2.63	64.64	2.11	2.00	0.25	0.55
Slag	2.90	4190	0.90	33.19	13.62	0.22	42.24	5.92	2.03	0.23	0.27
Fly ash A	2.14	3535	0.24	53.20	27.80	4.15	5.49	1.50	0.67	1.28	1.25
Fly ash B	2.25	3447	5.46	51.30	22.80	9.87	4.25	1.19	0.40	0.45	1.36

(3) 塩化物イオン吸着・解離実験

C-S-H の化学的性質として，塩化物イオン吸着量および解離量の測定を行った．

吸着実験は，所定の濃度の NaCl 溶液 10ml に合成 C-S-H を 1g 添加して行った．NaCl 溶液には，C-S-H の溶解を抑制するために，Fig. 1 に示した平衡関係を満たす液相カルシウム濃度となるように，水酸化カルシウムを添加した．塩化物イオン濃度は，0.5 および 1.0mol/l とした．20℃にて 2 日間静置した後，固相と液相を分離した．固相はエタノールにより十分洗浄した後，硝酸により吸着塩化物イオンを溶解させた．この硝酸溶液の塩化物イオン濃度を電位差滴定により測定し，吸着塩化物イオン量を算出した．

解離実験は，塩化物イオン濃度 1.0mol/l の NaCl 溶液 30ml に合成 C-S-H を 3g 添加して行った．20℃にて 2 日間静置した後，二酸化炭素を導入することにより，塩化物イオンを解離させた．二酸化炭素の導入速度は，5ml/mim とした．所定の pH になった時点において，二酸化炭素の導入をやめ，固相と液相に分離した．その後の分析方法は，吸着実験と同様である．

2・2 セメント系硬化体による実験

C-S-H の組成がコンクリートの耐久性，特に物質移動性状に及ぼす影響を評価するために，ペーストおよびモルタル供試体により実験を行った．使用結合材の性質を Table 1 に示す．実験に使用した結合材は，鉱物質微粉末を含まない研究用普通ポルトランドセメント，高炉スラグ微粉末，フライアッシュである．水結合材比は，45，55，65% の 3 種類とした．混和材置換率（質量比）は，高炉スラグ微粉末においては 50 または 70%，フライアッシュにおいては 15 または 30% とし，混和材を用いない普通ポルトランドセメントのみの場合についても実験を行った．細骨材は ISO 標準砂で，細骨材容積率は 50% とした．養生は，一部を除き，20℃水中養生とした．

(1) 水和生成物量測定

水和生成物量測定には，3cm × 4cm × 0.5cm の薄板状のペースト供試体を用い，水中養生 28 日および 91 日において測定した．水酸化カルシウムおよびモノサルフェート生成量は，示差走査熱量計 (DSC) により定量した．炭酸カルシウムは，熱重量分析 (TGA) により定量した．C-S-H 生成量および Ca/Si モル比は，鈴木らの方法[4]を参考に定量した．即ち，C-S-H 生成量は粉砕試料を重液分離後，サリチル酸・メタノール抽出し，質量法により定量した．Ca/Si モル比はサリチル酸・メタノール抽出溶液の Ca，Si 量をそれぞれキレート滴定，分光光度計により測定し，計算により求めた．

(2) 塩化物イオン拡散係数測定

塩化物イオン拡散係数測定には，3cm × 4cm × 0.5cm の薄板状のモルタル供試体を用い，初期水中養生 14 日の試料およびその後 4 週間促進炭酸化させた試料を用いた．なお，フライアッシュ混和の場合は，フライアッシュの水和反応を十分進行させるため，初期水中養生を 40℃で 28 日間とした．促進炭酸化条件は 5%CO_2，温度 20℃，R.H. 60% である．

供試体をイオン交換水で真空飽和処理を行い，その後拡散セルを用いて試験を行った．セル容器内には 0.3N NaOH 溶液と 0.51N NaCl 溶液をそれぞれ 0.5 リットルずつ満たした．経時的に NaOH 側の溶液を採取し，塩化物イオン濃度を測定することで求まる濃度変化の傾きから，拡散係数を算出した．

(3) 塩化物イオン固定実験

塩化物イオン固定実験は，ϕ50 × 100mm のモルタル供試体を所定の材齢まで養生した後，ϕ50 × 10mm に切断して行った．養生期間は，28 日および 91 日とした．供試体への塩化物イオン浸透を促進し，配合間での浸透量が異ならないようにするために，塩水浸漬前に 3 日間真空デシケータにおいて乾燥させ，塩水により供試体を真空飽和した．その後，14 日間塩水に浸漬させた．塩水の NaCl 濃度は，1.0，3.5，10% とした．塩水浸漬終了後，全塩化物イオン量，自由塩化物イオン量，フリーデル氏塩量を測定した．

全塩化物イオン量は，JCI-SC4 に準拠して測定した．自由塩化物イオン量は，細孔溶液の塩化物イオン濃度および含水率から算出した．細孔溶液の塩化物イオン濃度は高圧抽出した細孔溶液を電位差滴定することにより，含水率は 105℃炉乾燥前後の質量変化により求めた．フリーデル氏塩量は，粉末 X 線回折 (XRD) による内部標準法により定量した．C-S-H による吸着塩化物イオン量は，全塩化物イオン量から自由塩化物イオン量とフリーデル氏塩中の塩化物イオン量を差し引くことにより算出した．

(4) 劣化促進実験

劣化促進実験には 4cm × 4cm × 16cm の角柱モルタル供試体を用いた．材齢 28 日まで水中養生した後，4cm × 16cm の 1 面を除いた他の 5 面をエポキシ系の接着剤でシールした．劣化促進実験は，乾湿繰返し環境における塩化物イオン浸透に及ぼす炭酸化の影響を検討する実験

Table 2 Wet-dry cycle of accelerated deterioration test.

Method A	Air 4days	NaCl 3days	Air 4days	NaCl 3days
Method B	Air 4days	Carbonation 7days		NaCl 3days

Air … Temperature20℃, R.H.60%
NaCl … Immersion in 3.5%NaCl solution
Carbonation … 5%CO_2, Temperature20℃, R.H.60%

である．即ち，塩水浸漬，気中暴露，促進中性化を組み合せた環境下に供試体を暴露し，塩化物イオン浸透性状を測定した．劣化サイクルを Table 2 に示す．実験開始より 56 週経過後，表面から 5mm ごとに 4 層の試料を採取し，JCI-SC4 に準じて電位差滴定法により全塩化物イオン量を測定した．また，表面から 5mm までの部分の空隙径分布を水銀圧入式ポロシメータで測定した．空隙径分布の測定範囲は，直径 0.006μm ～ 200μm とし，この範囲の空隙量を全空隙量とした．本研究においては，直径 0.015μm ～ 15μm の毛細管空隙が物質移動と関係が深いとする既往の研究[5]より，直径 0.015μm ～ 15μm の範囲の空隙量を毛細管空隙量とした．

3 実験結果および考察

3・1 合成 C-S-H の妥当性

Table 3 に，合成 C-S-H の化学組成の分析結果を示す．表より，目標 Ca/Si 比と生成 Ca/Si 比は，ほぼ同様の値となった．表に示した C-S-H の化学組成および Ca/Si 比は，JIS R 5202 に準拠して測定した値であるが，合成前後の液相カルシウム量およびシリカ量より算出した Ca/Si 比もほぼ同様の値であった．また Fig. 1 に示したように，液相カルシウム濃度と Ca/Si 比は，既往の研究[3]と同様の関係となった．

Fig. 2 に，合成 C-S-H の粉末 X 線回折図を示す．既往の研究[1), 6)]と同様の回折図を示し，Ca/Si 比が小さくなると，結晶性が低下した．Ca/Si 比が 1.0 程度以下の C-S-H は，C-S-H とシリカゲルの中間相の懸念もあるが，XRD 回折図にシリカゲル由来の $2\theta = 23°$ 付近のブロードなハローが認められないこと，固相と液相の平衡関係が既往の研究結果と同様であることから，低 Ca/Si 比の C-S-H とした．

また既往の研究[7]において，本研究と同様に作製した合成 C-S-H の ^{29}Si-NMR による構造評価を行っている．この研究の結果によると，C-S-H 中の Si の結合状態は，Ca/Si 比の低下により高まり，Ca/Si 比が 1.0 以下になると，網目結合化の傾向が高まることを示している．さらに，この合成 C-S-H の結果は，セメント系硬化体中の C-S-H の挙動と同様であることも示している．

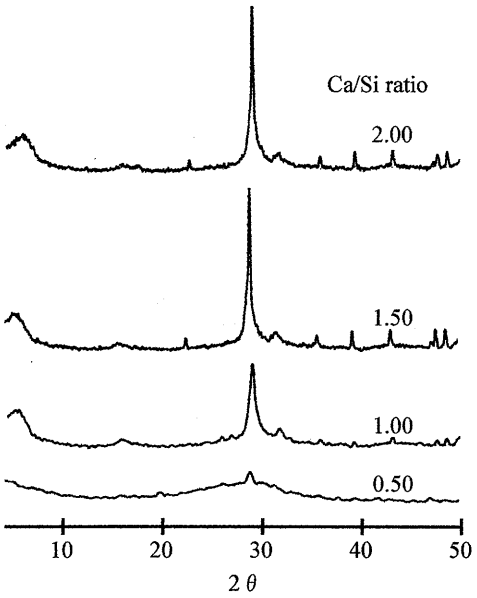

Fig. 2 XRD patterns of synthesized C-S-H.

以上のことより，C-S-H の合成は適切に行われ，合成 C-S-H は，セメント系材料の水和によって生成する C-S-H とほぼ一致したものであると考えられる．

3・2 C-S-H の組成が物理的性質に及ぼす影響

コンクリートの劣化の多くは，塩化物イオン，二酸化炭素，酸素などの劣化因子の移動により生じる．コンクリート中における物質移動は，主として空隙構造に依存している．空隙構造は，水和生成物の種類と量の影響を受ける．特に，水和生成物の大部分を占める C-S-H の及ぼす影響は大きいものと考えられる．そこで本節では，C-S-H の組成と物理的性質の関係について検討を行った．

Fig. 3 に，合成 C-S-H の比表面積を示す.[1), 8)]図より，低 Ca/Si 比になる程，比表面積が増加することが分かる．このことから，低 Ca/Si 比の C-S-H ほど微細なゲルであると考えられる．Fig. 4 に，合成 C-S-H の密度を示す．図より，低 Ca/Si 比になる程，密度が減少することが分かる．このことは，C-S-H 生成質量が同じであっても，低 Ca/Si 比の C-S-H ほど固体体積が大きくなり，空隙の充填に寄与することとなる．これら，比表面積，密度が Ca/Si 比により変化するのは，C-S-H 中の結合水量の違いによるものと推察される．

Table 3 Chemical compositions of synthesized C-S-H.

Target Ca/Si rartio	Chemical composition (%) CaO	SiO_2	H_2O	Obtained Ca/Si rartio	Obtained H_2O/SiO_2 ratio	Obtained H_2O/CaO ratio	Density (g/cm^3)	δV (%)
0.50	27.0	49.1	23.9	0.59	1.62	2.75	1.84	-7.95
1.00	36.0	39.7	24.3	0.97	2.04	2.10	1.93	-3.91
1.50	43.7	30.2	26.1	1.55	2.89	1.86	2.11	2.54
2.00	46.3	26.8	26.9	1.85	3.35	1.81	2.08	0.07

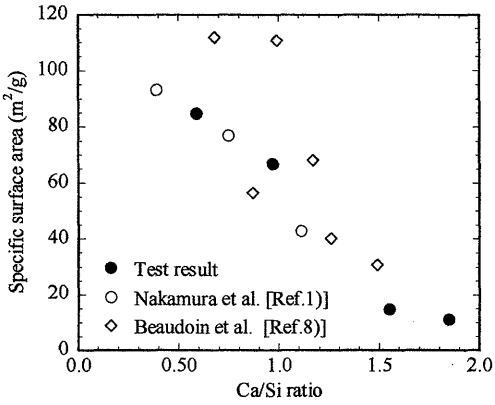

Fig. 3 Specific surface area of synthesized C-S-H.

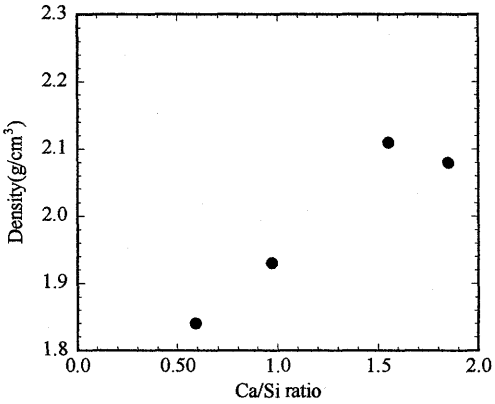

Fig. 4 Density of synthesized C-S-H.

以上の結果から，低 Ca/Si 比の C-S-H は，空隙量を減少させることに寄与し，空隙構造をより複雑にするものと考えられる．このため，低 Ca/Si 比の C-S-H は，物質移動抵抗性を向上させるものと考えられる．

3・3 C-S-H の組成が化学的性質に及ぼす影響

コンクリート中に浸透した塩化物イオンは，細孔溶液中に存在する自由塩化物イオンと，水和生成物に固定されている固定塩化物イオンとに分かれて，ある平衡関係のもと存在する．さらに固定塩化物イオンは，フリーデル氏塩などとして水和生成物と化学的に結合している固相塩化物イオンと，C-S-H などの水和生成物に物理的に吸着している吸着塩化物イオンとに分けられる．C-S-H の化学的性質は Ca/Si 比に依存し，C-S-H による吸着塩化物イオン量は，Ca/Si 比により変化すると考えられる．

Fig. 5 に，C-S-H の Ca/Si 比と単位 C-S-H 質量当りの吸着塩化物イオン量との関係を示す．Ca/Si 比 1.5 程度を境にして，それよりも大きくても小さくても吸着塩化物イオン量は減少する結果となった．

Fig. 6 に，C-S-H の Ca/Si 比と単位 C-S-H 表面積当りの吸着塩化物イオン量との関係を示す．図より，Ca/Si 比により，単位表面積当りの吸着塩化物イオン量は，大きく異なる．この原因は，C-S-H の表面電位の影響と考えられる．セメント水和物は表面が帯電しており，その電位は細孔溶液の組成や pH に影響されることが既往の研究[9]により明らかにされている．表面電位により電荷

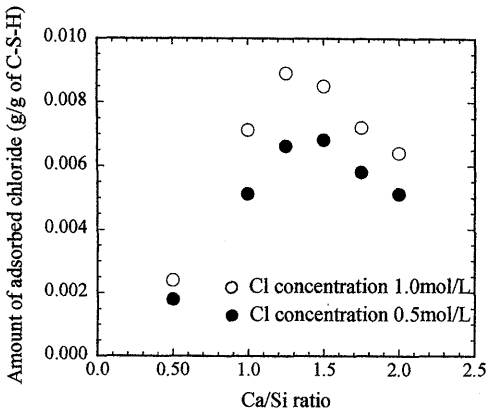

Fig. 5 Relation between amount of adsorbed chloride by mass of C-S-H and Ca/Si ratio.

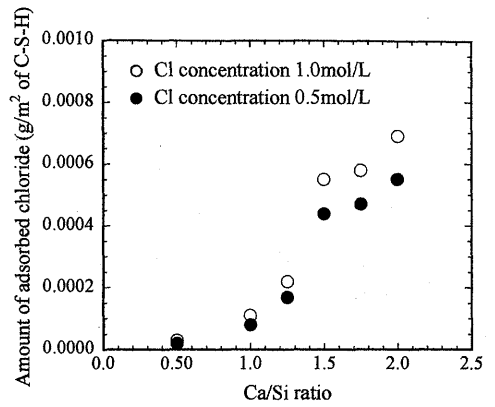

Fig. 6 Relation between amount of adsorbed chloride by surface area of C-S-H and Ca/Si ratio.

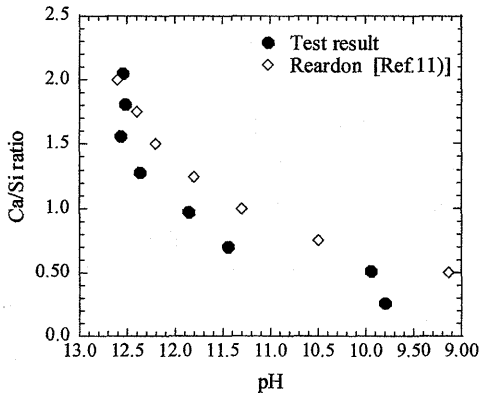

Fig. 7 Relation between pH in aqueous phases and Ca/Si ratio of synthesized C-S-H.

を持つイオンの吸着量は変化する．既往の研究[10]の合成 C-S-H のゼータ電位測定結果によれば，Ca/Si 比の低下に伴い，ゼータ電位も低下することが明らかとなっている．Fig. 7 に示すように Ca/Si 比が 1.5 以上の C-S-H が安定に存在する pH は 12.6 程度で一定であり，また Fig. 1 に示したように液相カルシウム濃度もほぼ一定であることから，表面電位に大きな違いはないものと考えられる．そのため，Ca/Si 比が 1.5 以上の C-S-H においては，単位表面積あたりの吸着量に大きな違いはなく，単位質量

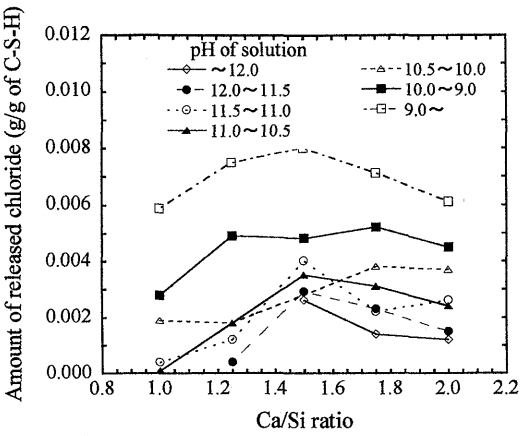

Fig. 8 Effect of Ca/Si ratio of C-S-H and pH on released chloride.

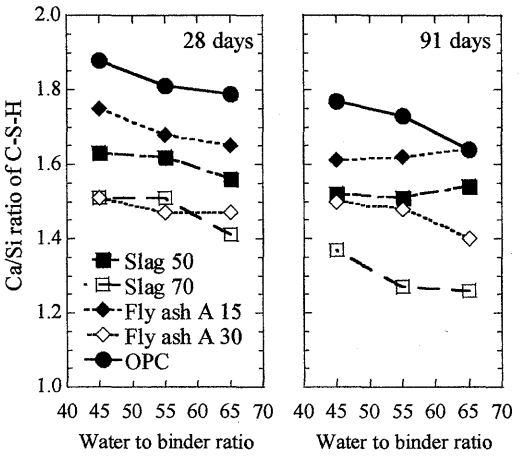

Fig. 9 Ca/Si ratio of C-S-H.

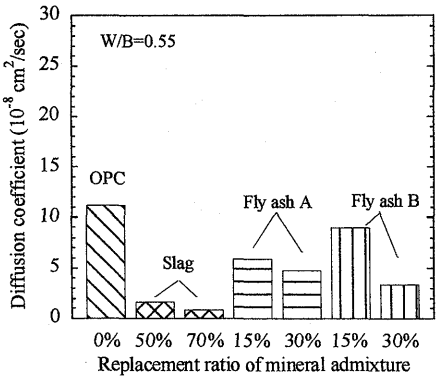

Fig. 10 Diffusion coefficient of non-carbonated mortar.

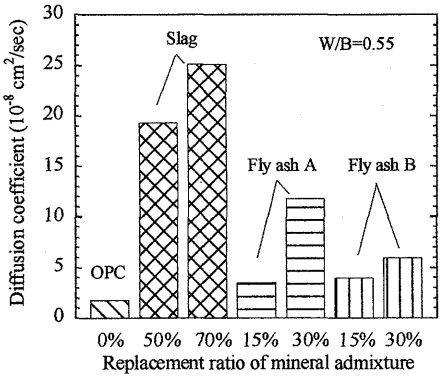

Fig. 11 Diffusion coefficient of carbonated mortar.

当りの吸着量は主として比表面積に依存していると考えられる．一方，Ca/Si 比が 1.5 以下の C-S-H では，Fig. 7，Fig. 1 に示すように，平衡関係にある液相の pH もカルシウム濃度も大きく変化し，表面電位も大きく低下するため，単位表面積当りの吸着量が著しく小さくなり，比表面積が大きいにもかかわらず，単位質量当りの吸着量は小さくなったと考えられる．

以上のことから，比表面積と表面電位の双方のバランスによって C-S-H の吸着塩化物イオン量が決定しているものと推定される．

Fig. 8 に，塩化物イオン解離実験の結果を示す．図には，ある pH 範囲における解離塩化物イオン量を示した．図より，いずれの Ca/Si 比の C-S-H においても，pH の低下により塩化物イオンを解離することが確認された．特に，Ca/Si 比が 1.25 ～ 1.50 程度の C-S-H の解離塩化物イオン量が多い．これは，Fig. 5 において示したように，Ca/Si 比が 1.25 ～ 1.50 程度の C-S-H の吸着塩化物イオン量が多く，それに伴って解離塩化物イオン量も多くなるためであると考えられる．逆に，ある pH 範囲で解離することなく吸着し続けている塩化物イオン量は，Ca/Si 比によらず，大きな差はないと考えられる．

3・4 C-S-H の組成が耐久性に及ぼす影響

3・2 節および **3・3** 節において，C-S-H の組成が C-S-H の物理化学的性質に及ぼす影響を，合成 C-S-H により検討した結果を示した．本節では，セメント系結合材の水和により生成する C-S-H の組成と耐久性の関係について検討した．

(1) C-S-H の Ca/Si 比

Fig. 9 に，各配合・材齢のペースト供試体中の C-S-H の Ca/Si 比の測定結果を示す．本研究において，C-S-H の Ca/Si 比は，C-S-H が溶解しているサリチル酸・メタノール溶液を化学分析した結果より算出した．そのため，ここに示した Ca/Si 比は，各結合材の水和により生成する C-S-H の幅広い Ca/Si 比分布の平均値である．図より，C-S-H の Ca/Si 比は，混和材の種類・置換率，水結合材比，材齢の影響を受けている．つまり，混和材の使用により C-S-H の Ca/Si 比は低下している．さらに混和材の置換率が大きくなり，結合材に占める混和材の量が増加するとともに，C-S-H の Ca/Si 比は低下している．

(2) 塩化物イオン拡散性状に及ぼす Ca/Si 比の影響

本研究における塩化物イオン拡散係数は，拡散セル実験の定常状態から算出したもので，固定化の影響を含んでいない実効拡散係数である．

Fig. 10 に，初期養生 14 日直後の供試体の塩化物イオン拡散係数を示す．図より，初期養生直後においては混和材の使用により，塩化物イオン拡散係数が小さくなり，その効果は混和材置換率が大きいほど顕著である．特に，高炉スラグ微粉末を混和した場合には普通セメントのみの場合に比べ 1/10 程度の拡散係数となった．これは，C-S-H の Ca/Si 比の低下による影響が大きいと推察され

る．つまり，**3・2** 節において示したように，Ca/Si 比が低下することで，空隙量が減少し，さらには空隙構造がより複雑になるためと考えられる．

Fig. 11 に，初期養生後 4 週間促進炭酸化を行った供試体の塩化物イオン拡散係数を示す．炭酸化を行った供試体の塩化物イオン拡散係数は，初期養生直後の拡散係数とは著しく異なった傾向を示した．普通セメントのみの場合には，初期養生直後に比べ拡散係数が小さくなった．高炉スラグ微粉末混和の場合には，初期養生直後に比べ拡散係数は大幅に増加した．また初期養生直後とは逆に，置換率の大きいものの方が拡散係数は大きくなった．フライアッシュ混和の場合には，初期養生直後に比べ置換率 15% では拡散係数が小さくなり，置換率 30% では大きくなった．また高炉スラグ微粉末混和の場合と同様に置換率の大きいものの方が拡散係数が大きくなった．

これは，各水和生成物の炭酸化による分解性状が異なるためと考えられる．水酸化カルシウムは，炭酸化により炭酸カルシウムに変化し，11.7% の体積増加が生じることが知られている．一方，C-S-H の炭酸化が空隙構造に及ぼす影響は，未だ未解明の所が多い．そこで，合成 C-S-H の化学組成および密度から，C-S-H の全てが炭酸カルシウムとシリカゲルに完全分解した時の体積変化 (δV) を計算した．炭酸カルシウム，シリカゲルの密度は，それぞれ 2.71g/cm^3，1.98g/cm^3 として計算した．[12] 結果を Table 3 に示す．表より，Ca/Si 比が 1.5 以上では，体積増加し，一方 Ca/Si 比が 1.0 以下では著しく体積減少する結果となった．Ca/Si 比が 1.0 ～ 1.5 の間に体積増減の変化点があり，C-S-H の炭酸化が空隙構造へ及ぼす影響が Ca/Si 比により大きく異なることが明らかとなった．つまり，普通ポルトランドセメントのような水酸化カルシウム生成量が多く，C-S-H の Ca/Si 比が大きい場合には，炭酸化により空隙構造が緻密化し，塩化物イオンの拡散が抑制されるものと考えられる．一方，高炉スラグ微粉末やフライアッシュを高置換率で用い，水酸化カルシウム量が少なく，C-S-H の Ca/Si 比が小さい場合には，炭酸化により空隙構造が多孔化し，塩化物イオンの拡散が促進されるものと考えられる．

(3) 塩化物イオン吸着性状に及ぼす Ca/Si 比の影響

Fig. 12 に，硬化体による実験から求めた Ca/Si 比と単位 C-S-H 量当りの吸着塩化物イオン量の関係を示す．図より，Ca/Si 比 1.5 程度を境に，それよりも大きくても小さくても吸着塩化物イオン量は減少する結果となった．この結果は，合成 C-S-H による結果と同様であり，合成 C-S-H による実験は，水和により生成する C-S-H の塩化物イオン吸着挙動を再現しうるものと言える．

(4) 塩化物イオン浸透性状

Fig. 13，Fig. 14，Fig. 15 に，劣化促進実験 A 法（炭酸化なし）での 56 週目における塩化物イオン量の分布を示す．図中には，全塩化物イオン量，固定塩化物イオン量，吸着塩化物イオン量を示しているが，固定塩化物イオン量と吸着塩化物イオン量は，既往の研究[13]より，全塩化物イオン量から計算により算出した．全塩化物イオン量と固定塩化物イオン量の差が自由塩化物イオン量に相当し，固定塩化物イオン量と吸着塩化物イオン量の差がフリーデル氏塩による固相塩化物イオン量に相当する．また，Table 4 にモルタル供試体の表面から 5mm までの部分の全空隙量と毛細管空隙量を示す．図より，表面付近での全塩化物イオン量は，混和材を用いた方が多くなっている．これは，高炉スラグ微粉末を用いた場合，低 Ca/Si 比の C-S-H の生成により空隙量が減少し，さらに空隙構造も複雑であるために拡散係数が小さくなり，供給された塩化物イオンの多くが表面付近に留まっていたためと考えられる．そのため，高炉スラグ微粉末を用いた場合，内部への塩化物イオンの浸透は，普通セメントのみの場合と比べて，明らかに少なくなっている．このことは，表面付近において固定塩化物イオン量が多く，さらには自由塩化物イオン量が多いにも関わらず，内部への塩化物イオンの浸透を著しく抑制する高炉スラグ微粉末の特徴をよく現しているものと言える．フライアッシュを用いた場合には，乾湿繰返し環境への暴露初期に，ポゾラン反応がさほど進行しておらず，普通セメントに比べて空隙量が多く，供試体内部への塩化物イオンの浸透が容易であったためと考えられる．

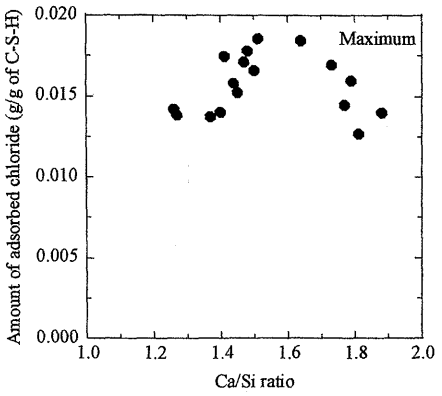

Fig. 12 Relation between amount of adsorbed chloride and Ca/Si ratio of C-S-H generated in hardened mortar.

Fig. 16 に，劣化促進実験 B 法（炭酸化あり）における全塩化物イオン量の分布を示す．図より，A 法に比べ全塩化物イオンの分布状況が大きく異なっている．普通セメントについては，いずれの深さにおいても A 法に比べ塩化物イオンの浸透を抑制しており，浸透総量もいずれの供試体よりも少なくなっている．これは，1 サイクル中の塩水浸漬期間の減少，並びに炭酸化により表面付近の空隙構造が緻密化し，塩化物イオンの浸透が抑制された結果と考えられる．Table 4 に示したように，A 法に比べて空隙量は減少しており，これは水酸化カルシウムの炭酸化による緻密化および高 Ca/Si 比の C-S-H の炭酸化による緻密化のためと推察される．反対に，混和材を用いた供試体における全塩化物イオン量は A 法に比べ増大している．一因としては，中性化深さが高炉スラグ微粉末混和で 8.0mm，フライアッシュ混和で 3.8mm であることから，表面付近において Ca/Si 比が 1.5 程度の

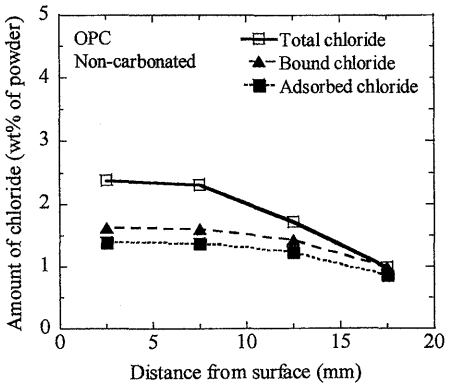

Fig. 13 Chloride distribution. (OPC mortar, Non-carbonated)

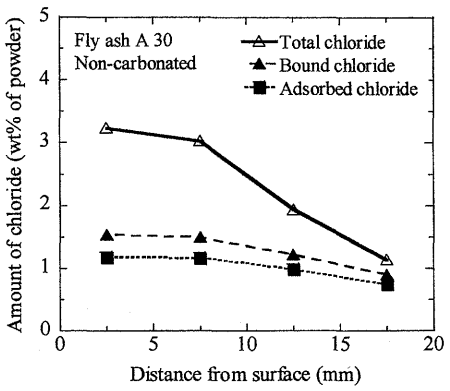

Fig. 15 Chloride distribution. (Fly ash mortar, Non-carbonated)

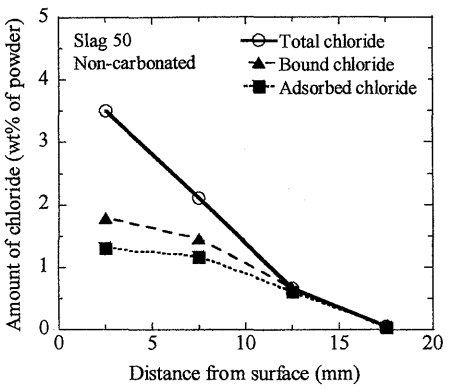

Fig. 14 Chloride distribution. (Slag mortar, Non-carbonated)

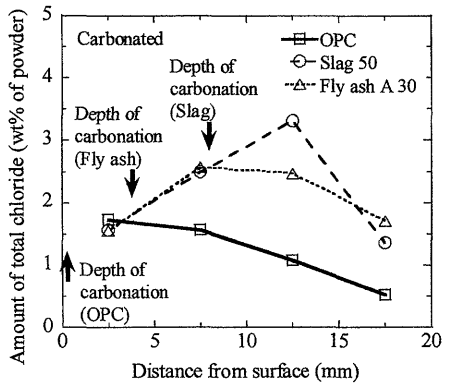

Fig. 16 Chloride distribution. (Carbonated mortar)

Table 4 Pore volume of mortar specimens after wet-dry cyclic test.

	Method A (Non-carbonated)			Method B (Carbonated)		
	OPC	Slag 50	Fly ash A 30	OPC	Slag 50	Fly ash A 30
Total pore volume (cc/g)	0.0384	0.0368	0.0521	0.0353	0.0557	0.0448
Capillary pore volume(cc/g)	0.0281	0.0169	0.0277	0.0228	0.0381	0.0339

C-S-H により大量に吸着されていた塩化物イオンが炭酸化により解離し，供試体内部へ拡散・濃縮したことが考えられる．また，塩水浸漬期間の合計が減少しているにも関わらず，明らかに供試体内部に入り込んだ塩化物イオンの総量が増大している．これは，低 Ca/Si 比の C-S-H の炭酸化により表面付近の空隙構造が多孔化し，内部への塩化物イオンの拡散が容易になったためと推察される．

以上のように，C-S-H の物理的・化学的性質についての実験結果より，塩化物イオン浸透性状や炭酸化性状のようなコンクリートの耐久性に及ぼす C-S-H の組成の影響を定性的に評価することが可能である．

次に，C-S-H の組成を考慮した塩化物イオン浸透予測の検討の第一歩として，C-S-H の組成の影響を反映させた見掛けの拡散係数により，塩化物イオン浸透総量を計算した.[14]その結果を，A 法の塩化物イオン浸透総量に対する B 法の塩化物イオン浸透総量の比率として表し，Table 5 に示す．表中には，Fig. 13 ～ 16 に示した塩化物イオン濃度分布より算出した浸透総量比率と，中性化深さを境界として，中性化部と未中性化部で別の見掛けの拡散係数を設定し，計算により算出した浸透比率を示した．中性化していないものについては式 (1) により，中性化しているものについては式 (2) により計算した．

$$M_t = 2C_0\left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{0.5} \tag{1}$$

$$M_t = C_0 l\left\{2\left(\frac{D_1 t}{\pi l^2}\right)^{0.5}\left(1+\frac{2\alpha}{1-\alpha}\right)-\frac{4\alpha}{(1-\alpha)^2}\right\} \tag{2}$$

$$\alpha = \frac{1-(D_1/D_2)^{0.5}}{1+(D_1/D_2)^{0.5}}$$

ここで，M_t：浸透総量，C_0：表面濃度，D：拡散係数，t：塩水浸漬期間，l：中性化深さ，D_1：中性化部の拡散係数，D_2：未中性化部の拡散係数である．また，見掛けの拡散係数 D_a は，実効拡散係数 D_e，固定化率 R と次式 (3) の関係にある．

$$D_a = \frac{D_e}{R+1} \tag{3}$$

Table 5 Penetration rate of method B to method A (%).

	OPC	Slag 50	Fly ash 30
Test result	61.5	134.3	109.1
Calculation	61.2	148.6	60.8

中性化部では，固定化がない ($R = 0$) と仮定し，見掛けの拡散係数は，Fig. 11 に示した実効拡散係数に等しいとした．未中性化部の見掛けの拡散係数は，Fig. 10 に示した実効拡散係数および固定化率により，式 (3) を用いて算出した．固定化率は，既往の研究[15), 16)]によるモノサルフェート，C-S-H の塩化物イオン固定化量と水和生成物量より算出した．C-S-H の固定化量には，Ca/Si 比も考慮した．表面濃度は，（浸漬塩水の塩化物イオン濃度）×（モルタルの全空隙量）とした．表より，普通セメントのみの場合と高炉スラグ微粉末混和の場合には，計算による浸透比率は，塩化物イオン分布から算出した浸透比率の傾向をよく再現している．ただし，フライアッシュ混和の場合には，実験値と計算値に大きな乖離が生じた．これは，見掛けの拡散係数の変化位置の設定が適切でないためと考えられる．以上のことより，C-S-H の物理化学的性質を適切に評価，反映させることにより，炭酸化の影響をも考慮した塩化物イオン浸透予測を高精度に行えるものと考えられる．

4 結　　論

本研究により得られた結論は，以下の通りである．

(1) 合成 C-S-H による検討により，C-S-H の物理的性質が C-S-H の化学組成，つまり Ca/Si 比に依存することが確認された．即ち，Ca/Si 比の低下により，比表面積は増加し，密度は減少する．このことにより，低 Ca/Si 比の C-S-H は，空隙量を減少させることに寄与し，空隙構造をより複雑にするものと考えられる．

(2) 合成 C-S-H による検討により，C-S-H の化学的性質が C-S-H の化学組成，つまり Ca/Si 比に依存することが確認された．即ち，塩化物イオン吸着量は，Ca/Si 比 1.5 程度を境にして，それよりも大きくても小さくても減少する．これは，比表面積と表面電位の双方のバランスによって，C-S-H の吸着塩化物イオン量が決定されるためと考えられる．また，C-S-H の炭酸化による解離塩化物イオン量は，Ca/Si 比が 1.25 ～ 1.50 程度の C-S-H において多く，少しの pH 低下によっても多くの塩化物イオンを解離する．

(3) 合成 C-S-H による物理化学的性質についての検討結果より，C-S-H の組成がコンクリートの耐久性に及ぼす影響を定性的に評価することが可能である．また，C-S-H の物理化学的性質を適切に評価，反映させることにより，炭酸化の影響をも考慮した塩化物イオン浸透予測が高精度に行えることが示唆された．

参 考 文 献

1) A. Nakamura, E. Sakai, K. Nishizawa, Y. Ooba and M. Daimon, "Sorption of chloride-ion, sulfate-ion and phosphate-ion in calcium silicate hydrates", Journal of the Chemical Society of Japan, Vol.6, pp.415-420 (1999).

2) K. Suzuki, T. Nishikawa and T. Hayashi, "Carbonation of C-S-H having different Ca/Si ratio", CAJ Proceedings of Cement & Concrete, No.43, pp.18-23 (1989).

3) Y. Arai, "Material chemistry of cement, 2nd edition", pp.119-160 (1998) Dainihon-tosho.

4) K. Suzuki, T. Nishikawa, Y. Yamade and I. Taniguchi, "Analysis of hydrated phases for evaluating the durability of concrete", Concrete Research and Technology, Vol.1, No.2, pp.39-49 (1990).

5) T. Saeki, H. Ohga and S. Nagataki, "Change in micro-structure due to carbonation", JSCE Concrete Library International, No.18, pp.1-12 (1991).

6) K. Suzuki, N. Nishikawa and T. Hayashi, "Characterization of low-lime C-S-H", CAJ Proceedings of Cement & Concrete, No.42, pp.36-39 (1988).

7) T. Yamamoto and M. Hironaga, "Structural change of C-S-H involved leaching", CAJ Proceedings of Cement & Concrete, No.60, pp.290-291 (2006).

8) J. J. Beaudoin, V. S. Ramachandran and R. F. Feldman, "Interaction of chloride and C-S-H", Cement and Concrete Research, Vol.20, No.6, pp.875-883 (1990).

9) M. Kawamura and S. Chatterji, "Material science of concrete", pp.7-46 (2002) Morikita-syuppan.

10) T. Fujita, D. Sugiyama, S. W. Swanton and B. J. Myatt, "Observation and characterization of colloids derived from leached cement hydrates", Journal of Contaminant Hydrology, Vol.61, pp.3-16 (2003).

11) E. J Reardon, "An ion interaction model for the determination of chemical equilibria in cement/water system", Cement and Concrete Research, Vol.20, No.2, pp.175-192 (1990).

12) K. Kobayashi, "Concrete structure deterioration diagnosis through core sampling", pp.119-140 (1998) Morikita-syuppan.

13) K. Sasaki and T. Saeki, "Chloride binding in mortar with mineral admixtures", Proceedings of the Japan Concrete Institute, Vol.27, No.1, pp.691-696 (2005).

14) J. Crank, "The mathematics of diffusion, 2nd edtion", pp.28-43 (1975) Oxford University Press.

15) H. Hirao, K. Yamada, H. Takahashi and H. Zibara, "Chloride binding of cement estimated by binding isotherms of hydrates", Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.3, No.1, pp.77-84 (2005).

16) K. Sasaki and T. Saeki, "Chloride binding capacity of calcium silicate hydrate", Cement Science and Concrete Technology, No.60, pp.322-327 (2006).