

氏 名	THIDAR AYE
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記号番号	博理工甲第 808 号
学位授与年月日	平成 22 年 9 月 17 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	Resistance of Plain and Blended Cement Mortars to Different Exposure Regimes of Sulfate Attack (異なる硫酸塩環境下における単一および混合セメントモルタルの抵抗性に関する研究)
論文審査委員	委員長 教授 渡邊 邦夫 委員 准教授 小口 千明 委員 准教授 長田 昌彦 委員 准教授 牧 剛史

論文の内容の要旨

Sulfate attack has been known to be one of the major durability concerns for concrete and other cement-based materials. Pozzolans has been successfully used in making blended cement for the purpose of preventing or mitigating the sulfate attack damages in concrete. However, more efforts are needed to introduce new pozzolans which are naturally available and their potential as natural pozzolans from the aspect of sulfate attack need to be understood. More importantly, the current standard test methods (e.g., ASTM C 1012) do not address various sulfate attack exposure scenarios that may exist under field conditions, it is thus important to fully understand the various exposure regimes of sulfate attack on blended cement mortars incorporating pozzolans. Moreover, it is needed to clarify the controlling mechanisms of sulfate attack, i.e., physical attack or chemical attack, on the performance of cement mortars against sulfate attack so as to find efficient ways to preserve the concrete structures. In this research, an attempt had been made (i) to evaluate the pozzolanic activity and sulfate resistance of a natural pozzolan, diatomaceous earth in comparison with well-known active pozzolans, fly ash and silica fume, (ii) to examine the resistance of plain and blended cement mortars to different exposure regimes of sulfate attack, and (iii) to investigate which mechanism of sulfate attack is more pronounced on the performance of mortars.

To fulfill first two objectives, a laboratory experiment was performed using Na_2SO_4 and MgSO_4 to attack two plain mortars made with normal and sulfate-resisting Portland cement (NPC and SRPC) and three blended mortars made with normal Portland cement incorporating 8% silica fume, 25% fly ash and 8% diatomaceous earth (SF, FA and DE) under four different sulfate attack exposure regimes (i.e., continuous full immersion, full immersion under cyclic wetting and drying, continuous partial immersion and partial immersion under cyclic wetting and drying). Moreover, additional experiment was carried out using Portland cement with high C_3S content (i.e., the most vulnerable cement to chemical sulfate attack) and high alumina cement (i.e., the highly resistant cement to chemical sulfate attack) mortars

(PC and HAC) to fulfill the third objective in which the mortar specimens were exposed to wetting and drying cycles. The sulfate resistance was evaluated by visual inspection, weight loss, hardness loss and strength loss of specimens. X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy with energy-dispersive spectroscopy were also used to support the explanation of deterioration. Additionally, the pozzolanic activity of pozzolans was determined by differential scanning calorimetry analysis. And, the pore characteristic of mortars was measured by mercury intrusion porosimetry.

Results showed that 8% silica fume substitution in cement had the highest pozzolanic activity. The pozzolanic activity of 8% diatomaceous earth was higher than that of 25% fly ash despite their different replacement percentage of cement in the pastes. Consequently, the better performance of DE mortar than FA mortar was observed in Na_2SO_4 environment under exposure I (i.e., continuous full immersion). However, reverse behavior was found in MgSO_4 solution. It was found that MgSO_4 was more damaging than Na_2SO_4 under this type of exposure. Although the resistance to Na_2SO_4 attack was improved due to the additions of pozzolans in mortars under standard test method (exposure I), the adverse behavior was found under exposure II and IV (i.e., full immersion and partial immersion under cyclic wetting and drying, respectively). The inferior performance of blended mortar specimens under these exposure regimes was attributed to their finer pore structure. In these exposure regimes, the physical attack (i.e., repeated crystallization of thenardite and mirabilite) controlled the damaging mechanisms rather than chemical attack. However, the chemical attack was more pronounced than the effect of salt crystallization in the MgSO_4 environment even under exposure II and IV. It was because of the fact that the hydrate system of MgSO_4 was not as sensitive to temperature as Na_2SO_4 and thus MgSO_4 could not be as destructive as Na_2SO_4 from the aspect of physical attack. Based on the appearance and integrity of mortar specimens, performance classification was suggested: 4% hardness loss at 24 weeks for exposure I, 3% weight loss at 24 cycles for exposure II and 2% weight loss at 16 cycles for exposure IV as failure by Na_2SO_4 attack.

Complete failure occurred in PC mortar exposed to drying and wetting in Na_2SO_4 environment whilst the marginal damage of HAC mortar was evident. It revealed that the extent of attack is considerably influenced by the cement chemistry even under the conditions that lead to salt crystallization. However, it cannot be claimed for the Portland-based cements (i.e., whether normal or sulfate-resisting cements and whether plain or blended cements).

It can be finally concluded that MgSO_4 is more damaging than Na_2SO_4 while the chemical attack is considered; however Na_2SO_4 is more destructive than MgSO_4 when the physical attack involves in the damaging mechanisms. Therefore, the continuous exposure regime used in current standard tests cannot capture the actual damaging phenomenon in field structures, especially for blended cement concretes. It was noteworthy that the use of pozzolans may aggravate the Na_2SO_4 attack in field situations. The findings of this research will hopefully help to establish the agenda for future research leading to improved standards. Since the pore structure controlled the performance of the materials under physical attack, the effect of w/c ratio and replacement level of pozzolanic additions on the durability of cement-based materials needs to be further researched under the field-like exposure conditions. Moreover, there is a need to improve the drawbacks of high alumina cement because of its highly sulfate resistance even under aggressive environment.

Keywords: sulfate attack; Portland cement; high alumina cement; pozzolan; blended cement; salt crystallization; pore size distribution; surface hardness.

論文の審査結果の要旨

コンクリートやモルタル等のセメント化合物の塩害による劣化は、塩化ナトリウムや海水のみならず、各種硫酸塩によるものもある。欧米を初めとする海外においては、硫酸塩による劣化の研究が精力的に進められており、硫酸塩劣化を抑える目的でも各種ポゾランが開発されてきた。とくに、天然のポゾランの開発については未知な点が多く、安価な材料を得るためにも天然ポゾランの研究の必要性は高い。また、耐久性に関する評価試験 (ASTM C 102) では、実際のフィールドにおける種々の硫酸塩アタックすべてに対して有効ではないため、このことについてもきちんと理解しておくことが必要である。コンクリート構造物を効果的に保守するためにも、硫酸塩アタックの支配要因について、物理的劣化であるのか化学的劣化であるのかを明らかにすることが重要である。本研究では、(i) 天然ポゾラン (珪藻土) とよく知られている人工ポゾラン (フライアッシュとシリカヒューム) の挙動と耐硫酸塩性について評価すること、(ii) ポゾランを配合したモルタルと配合していないモルタルを用いて、異なる条件における暴露実験により調査し比較すること、(iii) 物理的劣化と化学的劣化のどちらが効くのかを調べることを目的として、実験的研究を行った。

以下に、論文内容を記す。第1章では、序論として、コンクリート構造物等における硫酸塩アタックに関して、従来の研究を踏まえて説明し、本研究の意図について述べている。

第2章では、硫酸塩アタックのメカニズムについて、詳細な文献レビューを通じて紹介されている。まず、ポルトランドセメントと高アルミナセメント双方の化学的性質について詳細に記載し、高アルミナセメントが耐硫酸塩性に富むことを述べたうえで、主要な硫酸塩 (硫酸ナトリウムと硫酸マグネシウム) による劣化メカニズムについて説明している。すなわち、1) 硫酸ナトリウムにおいては、反応の過程で石膏とエトリンガイトが形成され、これらが膨張、クラック形成、表面破壊を起こす、ということが、2) 硫酸マグネシウムについては、反応の過程で石膏のほかブルーサイトとシリカゲルが生成され、このシリカゲルがセメント化合物の水和に伴う固化反応を遅らせることになるため、粘着力と強度の損失を引き起こす、ということが説明されている。これに対し、物理的な硫酸塩アタックのメカニズムは、主として塩類析出時の結晶圧と水和膨張時の水和圧によって説明されている。

第3章では、硫酸塩アタックに関するレビューを、ポゾランの種類別、試験方法別、溶液別に、詳細に行っている。その中で、研究者により、コンクリートの物理特性が物理的劣化を引き起こすという見解と、セメントの化学組成が化学的劣化を引き起こす、という相反することが指摘されており、これらについて明らかにする必要があることが述べられている。

第4章では、実験方法について説明されている。実験は、大きく2種類行われた。実験1では、モルタル5種 (普通ポルトランドセメント、耐硫酸塩性ポルトランドセメント、普通ポルトランドセメント+フライアッシュ、普通ポルトランドセメント+シリカヒューム、普通ポルトランドセメント+珪藻土) を用いて、4種類の浸漬実験を行った。浸漬の方法としては、i) 連続完全浸漬実験、ii) 乾湿繰り返し完全浸漬実験、iii) 連続部分浸漬実験、iv) 乾湿繰り返し部分浸漬実験である。実験2は、ポルトランドセメントモルタルと高アルミナセメントモルタルを用いて、乾湿繰り返し完全浸漬実験を行った。いずれの実験においても、出発物質の性質について、XRD、XRF、SEM、PSD、DSC、引張強度、エコーチップ等により詳細に分析が行われた。

第5章では、実験結果について述べられている。実験1のうち、i) 連続完全浸漬実験およびii) 乾湿繰り返し全浸漬実験では、ポゾラン配合なし (普通ポルトランドセメント、耐硫酸塩性ポルトランドセメント) の供試体で重量損失量が高く、ポゾラン配合あり (普通ポルトランドセメント+フライアッシュ、普通ポルトランドセメント+シリカヒューム、普通ポルトランドセメント+珪藻土) の供試体では、それほど重量

損失はなかったことが明らかになった。表面硬度および圧縮強度は、ポゾラン配合なしの供試体で高く、ポゾラン配合ありの試料では低かった。iii) 連続部分浸漬実験では、目視の変化は見られなかった。iv) 乾湿繰り返し部分浸漬実験では、硫酸ナトリウム溶液に浸漬させたものでは目視の変化は見られなかったのに対し、硫酸マグネシウム溶液に浸漬させた供試体ではポゾラン配合モルタルで表面剥離が起こっていた。実験2では、乾湿繰り返しサイクルが30サイクルを超えた時に、ポルトランドセメントモルタルのほうで顕著な破壊が起こった。その供試体をSEM観察すると、エトリンガイトや石膏の生成が確認された。

第6章では、以上の結果をもとに考察している。化学的反応は硫酸マグネシウムを用いた実験で顕著に現れると考えられ、ポゾラン未配合モルタルでその劣化程度は高く、ポゾラン配合モルタルの劣化程度は、低かった。ポゾランの種類別では、珪藻土、シリカヒューム、フライアッシュの順に劣化程度は下がっていた。また、物理的反応による劣化の主な要因は、乾湿繰り返し実験で顕著に現れ、供試体表面近傍における硫酸ナトリウムあるいは硫酸マグネシウムの水和と無水和の繰り返しが効くと判断される。この場合、ポゾラン未配合モルタルよりも配合モルタルのほうで劣化程度が高いことが分かった。セメントの化学組成による劣化程度の違いについては、高アルミナセメントモルタルでは強度低下はほとんど見られなかったものの、エコーチップ硬度試験によって表面近傍は劣化していることが確認できた。表面劣化は主として石膏の生成と関係があることも判明した。

第7章では、これらの総括が為されている。

以上に要約したように、本論文では学術的価値の高い成果が示されており、博士（工学）の学位を授与するに相応しい内容を備えていると判断し、当学位論文審査委員会は合格と判定した。