

論文 炭酸化コンクリートの海洋環境下における耐久性評価

小林 聖^{*1}・芦澤 良一^{*1}・渡邊 賢三^{*2}・横関 康祐^{*3}

要旨: 筆者らは、コンクリートを強制的に炭酸化させることで緻密化し、物質遮断性を向上させる手法を検討している。本手法は、これまでの室内試験において、コンクリートの硬化物性や遮塩性が向上できることが確認されているが、それらのメカニズムについては不明な点が多い。そこで、炭酸化コンクリートの硬化物性の変化と塩化物イオンの浸透挙動を把握することを目的とし、海中暴露試験と解析評価を行った。その結果、炭酸化養生によって塩分の固定化率の低下が生じるものの、炭酸化した部分の空隙率や拡散係数は極めて小さく、結果として塩化物イオンの浸透を著しく低減できることなどが確認された。

キーワード: 炭酸化, 耐久性, 塩害, 暴露, 拡散係数, 空隙率, 解析

1. はじめに

筆者らは、積極的にコンクリートを炭酸化させて組織を緻密化することで物質移動を抑制して耐久性を向上する手法について検討している^{1),2)}。具体的には、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、 γ -C₂S とする）を混和材として用い、若材齢において炭酸ガス濃度 20%の雰囲気中でコンクリート表層を強制的に炭酸化（以下、炭酸化養生とする）させるものである。これまでに、塩害に対する耐久性を評価するために、上述の方法によって作製したコンクリート（以下、炭酸化コンクリートとする）について電気泳動試験（ ϕ 100mm × 50mm の表面から 5mm を炭酸化したコンクリート供試体を使用）を実施し、0.0123cm²/年と非常に小さい塩化物イオン実効拡散係数を有することを確認している³⁾。一方で、通常のコンクリートの場合、炭酸化によって塩化物イオンの固定能力が低下してコンクリート内部に塩化物が濃縮する⁴⁾ことが明らかとなっている。この観点からは、炭酸化によって塩分浸透を助長することになり、炭酸化コンクリートの塩分浸透が抑制されるメカニズムについては不明な点が多い。そこで、炭酸化コンクリートの長期的な耐久性を評価することを目的として、神奈川県および沖縄県沿岸の海中において暴露試験を行っている。本論文では、1.9年間の暴露試験結果に基づき、炭酸化コンクリートの強度特性、細孔構造および遮塩性について考察を行った。なお、本論文では、水和や炭酸化により細孔が充填されることを緻密化と称する。

2. 炭酸化コンクリートの概要

炭酸化に伴う細孔充填概念図を図-1に示す。セメント中のCaOは、式(1)に示すように、水和反応により水酸化カルシウムなどを生成し、図-1に示すように膨張す

セメント中のCaOの炭酸化プロセス

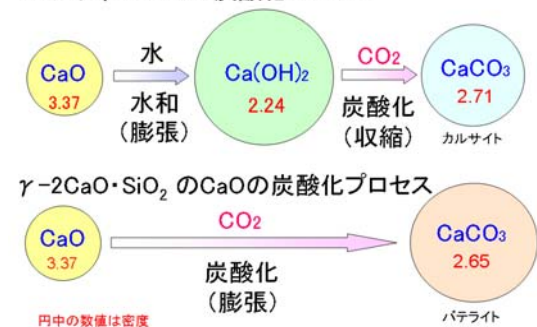
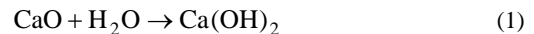
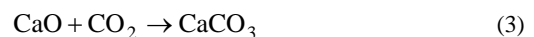


図-1 炭酸化に伴う細孔充填概念図

る。次に式(2)に示すように、水酸化カルシウムが炭酸化した場合には、図-1に示すように体積収縮を引き起こす。



一方、 γ -C₂Sを強制的に炭酸化させた場合、式(3)に示すように、水酸化カルシウムをほとんど生成せずに直接炭酸カルシウムが生成される。このとき生成される炭酸カルシウムは、図-1に示すように通常の炭酸化反応で生成する炭サイトよりも密度の小さいバテライトとなるため、体積が膨張すると考えられる⁵⁾。



このように、炭酸化コンクリートは通常の中性化（炭酸化）反応とは異なり、炭酸化養生による γ -C₂Sの膨張により空隙が充填されて緻密化することで、高い耐久性や高い強度が得られるものと考えられる。

3. 実験概要

3.1 供試体の概要

暴露試験には炭酸化コンクリートおよび普通コンクリ

*1 鹿島技術研究所 土木材料グループ 工修 (正会員)

*2 鹿島技術研究所 土木材料グループ 主任研究員 (正会員)

*3 鹿島技術研究所 土木材料グループ 上席研究員 博士(工学) (正会員)

表-1 使用材料

種別	項目	記号	摘要
炭酸化 コンクリート	水	W	上水道水
	結合材	B	結合材, 密度: 2.90g/cm ³
	混和材	γ	ダイカルシウムシリケートγ相, 密度: 2.85g/cm ³
	細骨材	S	山砂, 密度: 2.61g/cm ³
	粗骨材	G	砕石, Gmax: 10mm, 密度: 2.66g/cm ³
	高性能減水剤	SP	ポリカルボン酸エーテル系化合物
普通 コンクリート	セメント	C	普通ポルトランドセメント, 密度: 3.16g/cm ³
	AE減水剤	Ad	リグニンスルホン酸化合物とポリオール複合体

※普通コンクリートの水, 細骨材, および粗骨材は炭酸化コンクリートと同じものを使用

表-2 炭酸化コンクリートの配合

スランブ フロー (cm)	空気量 (%)	W/B (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)					SP (B+γ)×%
				W	B	γ	S	G	
65±5	2.5±1.5	30	50	160	534	160	749	764	1.05

表-3 普通コンクリートの配合

スランブ (cm)	空気量 (%)	W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)				Ad (C×%)
				W	C	S	G	
8.0±2.5	4.5±2.5	45	44	165	367	774	1004	0.25

ートの2種類を用いた。それぞれの使用材料を表-1に、配合を表-2および表-3に示す。炭酸化コンクリートは、W/B=30%、空気量を2.5%、スランブフローを65±5cmとした。結合材は低熱ポルトランドセメントをベースとし、フライアッシュおよびシリカフェームを混合したものである。γC₂Sは石灰石、けい石の工業原料を実験室において1,450℃で20分間焼成し、徐冷によってダスティングしたものを使用した⁶⁾。供試体作製の翌日に脱型し、1日間の20℃水中養生の後、強制的に炭酸化させるために、温度50℃、湿度50%RH、CO₂濃度20%の環境下で26日間養生を行った。なお、この時点での中性化深さは4mmであった。その後は20℃の室内で材齢164日まで静置し、各環境に暴露した。

普通コンクリートは、海洋構造物を想定し、W/C=45%とした。供試体作製の翌日に脱型し、材齢28日まで20℃水中養生とした。その後は20℃の室内で材齢164日まで静置し、各種環境に暴露した。

3.2 暴露場所

暴露場所は、神奈川県と沖縄県の2カ所の海中とし、それぞれ神奈川県と沖縄県と表記する。それぞれの暴露状況を写真-1に示す。神奈川県はプラスチック容器内に供試体を設置し、常時海水を汲み上げて容器の中を循環させた。沖縄海中は供試体をステンレスのメッシュかごに入れ、そのかごを海中に固定した。気象庁の気象統計情報⁷⁾より、神奈川の平均海水温度は20℃、沖縄は25℃であった。なお、比較用として、室内において20℃水中で暴露した。

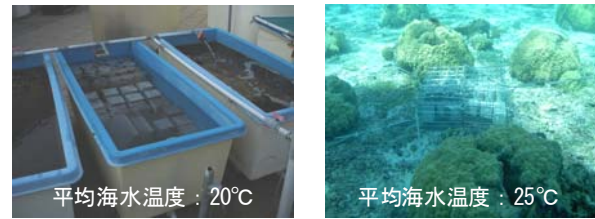


写真-1 暴露状況

表-4 試験項目および方法

項目	試験方法
外観	目視による観察
圧縮強度	JIS A 1108 に準じて測定
空隙率および細孔径分布	水銀圧入法により測定 (測定範囲: 3nm~360μm)
元素濃度分布	EPMAにより硫黄および塩化物イオン濃度分布を測定 (JSCE-G 574-2010)

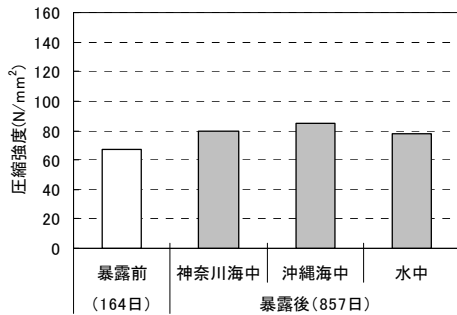
3.3 試験項目および方法

暴露開始から1.9年後において、各試験を実施した。試験項目および方法を表-4に示す。外観目視調査には30×30×3cmの供試体を、圧縮強度と空隙率および細孔径分布にはφ10×20cmの供試体を、元素濃度分布には10×10×10cmの供試体を使用した。なお、元素濃度分布用の供試体は4側面をエポキシ樹脂で被覆して、塩化物イオンの浸透方向を一方向とした。海中暴露後に供試体を半割りし、EPMAにより各種元素濃度分布を測定した。

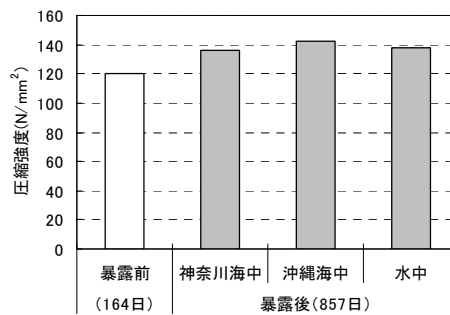
4. 実験結果

4.1 供試体の外観

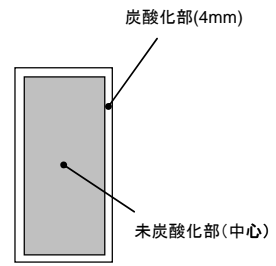
海中暴露および水中暴露した供試体を目視で観察した。



(普通コンクリート)

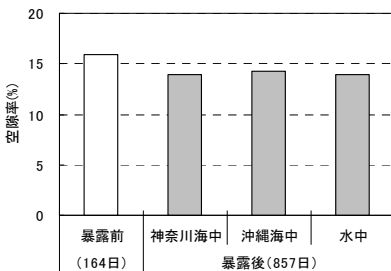


(炭酸化コンクリート)

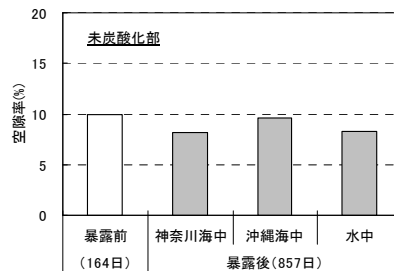


(供試体：φ10×20cm)
図-3 試料採取位置

図-2 暴露前後の圧縮強度の比較



(普通コンクリート)



(炭酸化コンクリート)

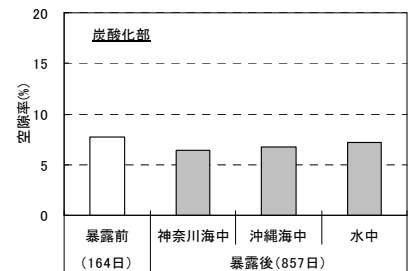
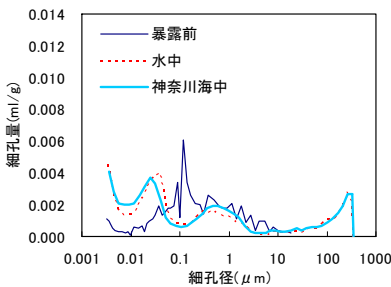
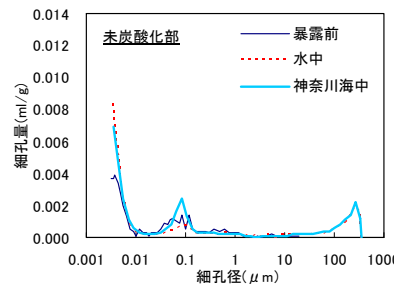


図-4 暴露前後の空隙率の比較



(普通コンクリート)



(炭酸化コンクリート)

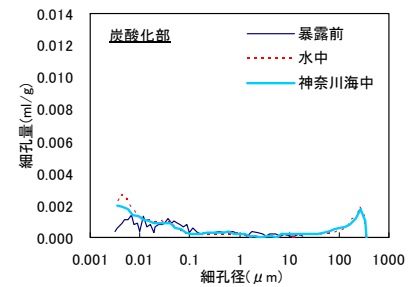


図-5 暴露前後の細孔径分布の比較

炭酸化コンクリートおよび普通コンクリートともに、ひび割れや化学的浸食による表面劣化は認められなかった。

4.2 圧縮強度

暴露前と暴露後の圧縮強度の比較を図-2に示す。普通コンクリートにおいて、暴露前(材齢164日)では圧縮強度は約70N/mm²であり、暴露後(材齢857日)ではいずれの暴露条件においても約80N/mm²であった。

炭酸化コンクリートにおいて、暴露前(材齢164日)では圧縮強度は約120N/mm²であり、暴露後(材齢857日)ではいずれの暴露条件においても約140N/mm²であった。いずれのコンクリートにおいても、材齢164日以降も15%程度強度増進している。

4.3 空隙率

空隙率の測定において、普通コンクリートでは供試体の中心から試料を採取し、炭酸化コンクリートでは図-3に示すように、炭酸化部分は表層4mmから、未炭酸化部分は供試体の中心から試料を採取して測定を行った。

暴露前と暴露後の空隙率の比較を図-4に示す。

普通コンクリートの空隙率は、暴露前で16%であったのに対し、暴露後は14%となった。一方、炭酸化コンクリートでは、未炭酸化部分において暴露前は10%であったのに対して、暴露後は8.2~9.6%となった。炭酸化部分においては、暴露前は7.8%であったのに対して、暴露後は6.4~7.2%となり、全てのケースで空隙率は減少した。これは、長期にわたり未水和セメントの水和反応が起り、炭酸化コンクリートの未炭酸化部分においては、未水和セメントの水和反応に加えてフライアッシュのポゾラン反応が起り、空隙が充填されたために圧縮強度が増加したものと考えられる。

普通コンクリートおよび炭酸化コンクリートの細孔径分布を図-5に示す。普通コンクリートにおいては、図に示すように、0.1μm付近の空隙が小径側にシフトしている。これは、水和生成物により毛細管空隙が充填されたためと考えられる。また、0.002μm付近の空隙が増加

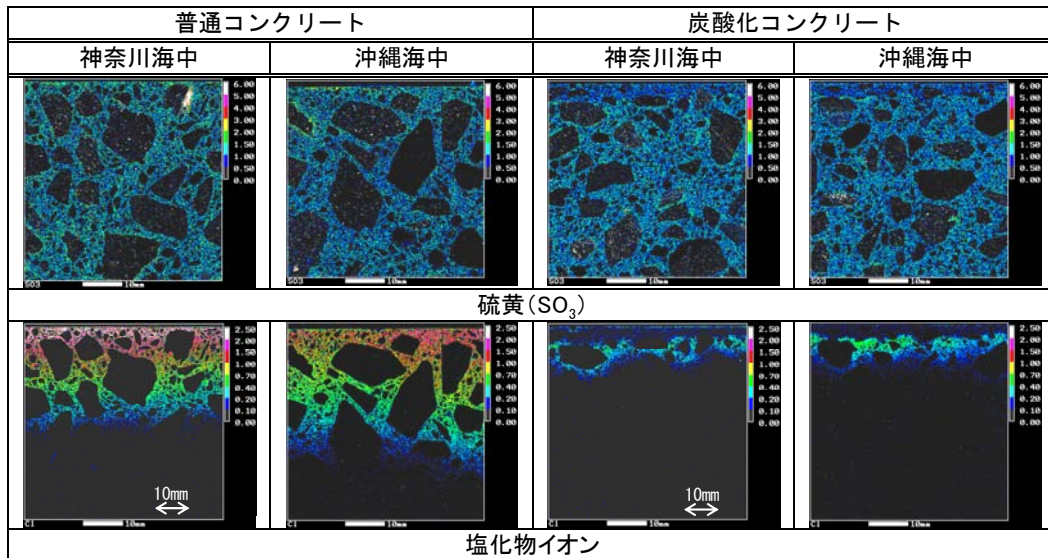


図-6 EPMAによる元素濃度分布

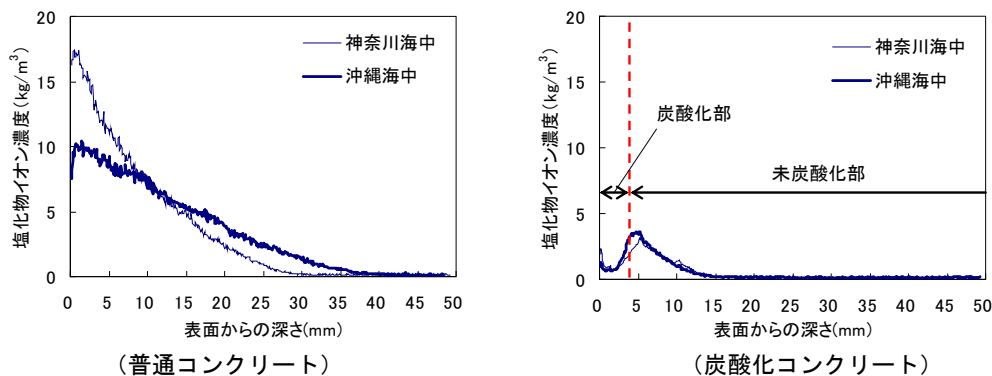


図-7 各暴露環境における塩化物イオンの濃度分布の比較

しており、これは、長期にわたる水和反応により C-S-H が増加し、ゲル空隙が増加したことを示している。炭酸化コンクリートでは、炭酸化部においては、暴露前後でほとんど細孔径分布に変化はないが、未炭酸化部においては、0.002 μm 付近の空隙が増加しており、水和反応により組織が緻密化したものと推察される。

4.4 EPMA による濃度分布

EPMA による硫黄 (SO₃) および塩化物イオンの濃度分布を図-6 に示す。硫黄については、海水中からの硫酸イオンの浸透が考えられるが、今回の暴露期間では、普通コンクリートおよび炭酸化コンクリートともに、コンクリート中への浸透はほとんど確認されなかった。暴露後の供試体外観の目視調査においても、表面変状はなかったことから、化学的浸食はほとんど起こっていないと考えられる。

塩化物イオンについては、普通コンクリートでは表面からの深さ約 30mm の位置まで浸透していることが確認された。一方、炭酸化コンクリートでは、表面付近にわずかに浸透するのみであった。さらに、EPMA による塩化物イオンの測定結果から、骨材の影響を除去してペースト中の塩化物イオン濃度 (mass%/ペースト) とし、配

合から算出したペースト容積およびコンクリート単位容積質量を用いて 1m³あたりの質量 (kg/m³) に換算した。表面からの深さと塩化物イオン濃度の関係を図-7 に示す。普通コンクリートの表面塩化物イオン濃度 (以下、C₀とする) は、暴露場所で異なり、神奈川海中より沖縄海中の方が小さくなった。また、塩化物イオンの浸透深さは、神奈川海中で 30mm、沖縄海中で 35mm であり、沖縄の方が大きくなった。これは、沖縄海中の平均海水温度の方が高いため、イオンの拡散係数が大きくなり⁸⁾、結果として浸透深さが増大し、C₀の上昇が抑制されたと推察される。

炭酸化コンクリートでは、C₀は 2kg/m³程度と非常に小さいものの、深さ 4mm 付近にピークを生ずる濃度分布となった。これは、表面から 4mm までの炭酸化部分は緻密で、かつ、塩化物イオンを固定しないため、炭酸化部分の塩化物イオン量が小さくなったと考えられる。一方、4mm 以深の未炭酸化部分においては塩化物イオンを固定するため、塩化物イオンのピークが生じたものと推測した。また、塩分浸透量が少ないため、現時点では暴露環境が濃度分布に及ぼす影響は比較的小さいことが確認された。

4.5 塩化物イオン拡散係数

(1) 普通コンクリート

普通コンクリートにおいては、EPMAによる塩化物イオンの測定値から、Fickの拡散方程式を用いて、最小二乗法により C_0 と見掛けの拡散係数（以下、 D_p とする）を算出した。算出された C_0 と D_p を表-5 に、神奈川海中における回帰結果を図-8 に示す。

C_0 は、神奈川海中では 16.8kg/m^3 、沖縄海中では 10.8kg/m^3 であった。

D_p は、神奈川海中では $0.448\text{cm}^2/\text{年}$ 、沖縄海中では $1.038\text{cm}^2/\text{年}$ であった。コンクリート標準示方書[設計編]に示される予測式から算出される普通ポルトランドセメント、 $W/C=45\%$ における D_p は $0.892\text{cm}^2/\text{年}$ であり、実験結果とほぼ同等な値である。

(2) 炭酸化コンクリート

炭酸化コンクリートにおいては、Fickの拡散方程式で拡散係数を算出することができないため、コンクリート中のイオンの移動を数値解析的に評価する手法^{9),10)}を用いて解析を行った。本解析の基本方程式は塩化物イオンに関する質量保存則である。基本方程式を式(4)に示す。

$$\frac{\partial(\theta \cdot C)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_e \frac{\partial C}{\partial x} \right) - R \frac{\partial C}{\partial t} \quad (4)$$

ここで、 θ : 空隙率, C : 細孔溶液中のイオン濃度(mol/L), D_e : イオンの実効拡散係数(m^2/sec), R : 塩分固定化率, x : コンクリート表面から深さ(mm), t : 暴露開始からの経過時間(年)を表す。

$$D_e = \eta \cdot \beta \cdot f(\theta) \cdot D_0 \quad (5)$$

ここで、 η : 流路(空隙)の屈曲に伴う低減係数, β : 骨材の影響に伴う低減係数, $f(\theta)$: 空隙率による低減係数, D_0 : 水溶液中でのイオンの拡散係数($2.0 \times 10^{-9}\text{m}^2/\text{sec}$)を表す。

$$R = C_{\text{bound}} / C_{\text{tot}} \quad (6)$$

ここで、 C_{bound} : 固相に固定される塩分濃度 (mol/l), C_{tot} : 全塩分濃度 (mol/l) を表す。

$$\beta = \frac{1 - c \cdot G_{\text{vol}} \cdot P_{\text{vol}}}{1 - d \cdot S_{\text{vol}}} \quad (7)$$

ここで、 G_{vol} : コンクリート中の粗骨材体積比(m^3/m^3), S_{vol} : コンクリート中の細骨材体積比(m^3/m^3), P_{vol} : コンクリート中のペースト体積比(m^3/m^3), c, d : 骨材による係数を表す。骨材による係数については、 $c=1.5, d=0.86$ と設定した。

$$f(\theta) = 0.001 + 0.07\theta^2 \quad (\theta \leq 0.18)$$

$$= 0.001 + 0.07\theta^2 + 1.8(\theta - 0.18)^2 \quad (\theta > 0.18) \quad (8)$$

解析に用いた入力値を表-6 に、解析モデルを図-9 に示す。解析モデルは、海水、炭酸化部、および未炭酸化部に分類し、さらに、炭酸化部を完全炭酸化部、遷移領域①、遷移領域②に細分化した。海水部分の塩化物イ

表-5 最小二乗法により算出された C_0 と D_p

種別	暴露環境	C_0 (kg/m^3)	D_p ($\text{cm}^2/\text{年}$)
普通 コンクリート	神奈川海中	16.8	0.448
	沖縄海中	10.8	1.038

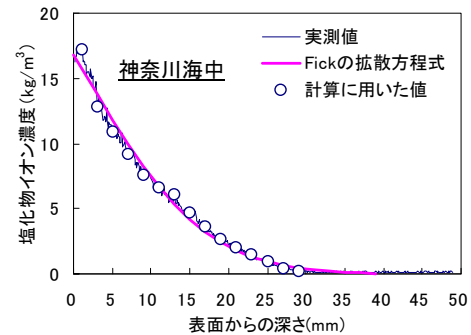


図-8 Fickの拡散方程式による回帰結果

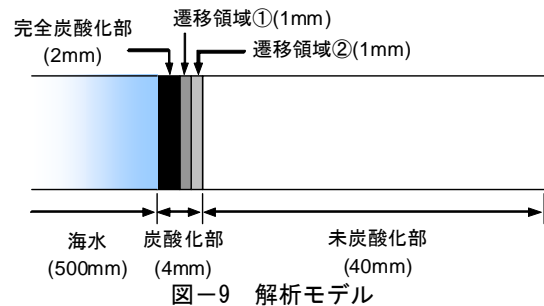


図-9 解析モデル

オン濃度は、海水中の塩化物イオン濃度である 546mmol/l (19.4kg/m^3) を用いた。空隙率には、炭酸化部は神奈川海中における測定結果の 6.4% を、未炭酸化部は 8.2% を用いた。遷移領域①および②は、炭酸化部と未炭酸化部の値を線形補間した値を用いた。固定化率 R には、完全炭酸化部については、塩化物イオンはほとんど固定されないと考えられることから、固定化率は 0.1 とした。遷移領域①、②および未炭酸化部については、丸屋ら¹⁰⁾が報告している固定化率と全塩化物イオン量との関係式を参考に決定した。遷移領域①の位置(表面から 2mm)における全塩化物イオン量は 1kg/m^3 程度であり、固定化率を 0.7 とした。遷移領域②および未炭酸化部へ向けて固定化率が上がり、塩化物イオンの濃縮が起こると考えられることから、遷移領域②は 0.85 、未炭酸化部は 0.95 とした。以上より、未知数である低減係数 η をパラメータ値として実測値にフィッティングさせた。なお、解析により算出される拡散係数は実効拡散係数であるため、式(9)を用いて D_p に変換した¹¹⁾。

$$D_p = D_e / (1 + R) \quad (9)$$

解析によって得られた値を表-6 に、解析結果を図-9 に示す。炭酸化コンクリートの C_0 は 2.4kg/m^3 であり、実測値とほぼ同等の値であった。低減係数 η は、完全炭酸化部は 0.03 、未炭酸化部は 0.83 であり、 D_p としては、完全炭酸化部では $0.010\text{cm}^2/\text{年}$ 、未炭酸化部では $0.205\text{cm}^2/\text{年}$

表-6 解析における入力値, 算出値およびパラメータ値

種別	部位	入力値					算出値			パラメータ値
		θ	$f(\theta)$	β	D_0	R	C_0	D_e	D_p	η
		—	—	—	m ² /s	—	kg/m ³	cm ² /年	cm ² /年	—
普通 コンクリート※	—	—	—	—	—	—	16.8	—	0.448	—
炭酸化 コンクリート	完全炭酸化	0.064	0.0018	0.3211	2.0×10^{-9}	0.1	2.4	0.011	0.010	0.03
	遷移領域①	0.070	0.0020	0.3211	2.0×10^{-9}	0.7	—	0.224	0.132	0.55
	遷移領域②	0.075	0.0022	0.3211	2.0×10^{-9}	0.85	—	0.244	0.132	0.55
	未炭酸化	0.082	0.0024	0.3211	2.0×10^{-9}	0.95	—	0.400	0.205	0.83

※普通コンクリートは Fick の拡散方程式より算出した、神奈川海中の値である。

年と算出され、完全炭酸化部の D_p は、普通コンクリートの 1/50 程度であった。また、完全炭酸化部の実効拡散係数は、室内試験により得られた値である $0.0123\text{cm}^2/\text{年}$ とほぼ同等であった。以上のことから、炭酸化養生によって固定化率が低下するものの、炭酸化部分の拡散係数は極めて小さくなり、結果として塩化物イオンの浸透を著しく低減できることが確認された。

また、図-10 に本コンクリートを炭酸化養生しない、未炭酸化の場合の解析結果も併せて示した。図に示すように、炭酸化部が無い場合は、炭酸化部がある場合に比べて塩化物イオンの浸透量が大幅に増加する結果となり、この結果からも、炭酸化部の緻密化により塩化物イオンの浸透が遮断されていることを表している。

5. まとめ

本研究で得られた結論を以下に示す。

- 1.9 年間の海中暴露の結果、圧縮強度は、普通コンクリートと炭酸化コンクリートともに 15% 程度増進した。この理由としては、水和の進行に伴う組織の緻密化によるものと考えられる。
- EPMA の測定結果より、緻密な炭酸化コンクリートにおいても、炭酸化フロントでの塩化物イオンの濃縮現象が確認された。ただし、その浸透量は普通コンクリートよりも極めて小さいことが確認された。
- 炭酸化コンクリートにおいて、コンクリート中のイオンの移動を数値解析的に評価する手法を用いて解析を行った結果、炭酸化部では塩化物イオンを固定しないが、拡散係数が極めて小さいため、塩化物イオンの浸透が抑制されていることが分かった。

参考文献

- 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集, Vol.24, No.1, pp555-560, 2002
- 渡邊賢三, 横関康祐, 取違剛, 坂田昇: 炭酸化養生によるコンクリートの高耐久化技術, コンクリート工学, Vol.45, No.7, pp.31-37, 2007.7
- 渡邊賢三, 取違剛, 横関康祐, 坂田昇: 超高耐久カ

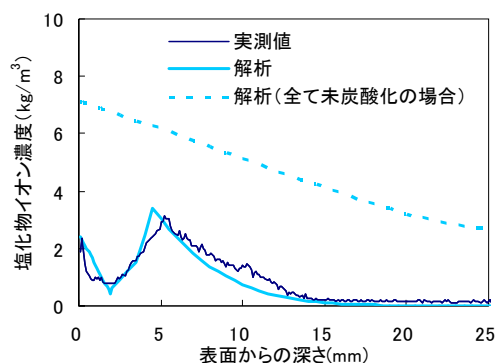


図-10 解析結果 (神奈川海中)

ーボン繊維補強コンクリートを用いた新しい栈橋補修工法, 鹿島技術研究所年報, 第 54 号, 2006.9

- 小林一輔, 白木亮司, 河合研至: 炭酸化によって引き起こされるコンクリート中の塩化物, 硫黄化合物およびアルカリ化合物の移動と濃縮, コンクリート工学論文集, 第 1 巻, 第 2 号, pp69-82, 1990.7
- 盛岡実, 樋口隆行: $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の中性化抑制効果とその機構, セメント・コンクリート論文集, No.57, pp.23-29, 2003
- 盛岡実, 樋口隆行, 渡邊賢三, 横関康祐: 工業原料を用いた $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ のロータリーキルンによる焼成, セメント技術大会講演要旨, pp.42-43, 2007
- 気象庁, 2010 年度気象統計情報, <http://www.jma.go.jp/jma/index.html>
- 村松卓郎, 白井孝治, 三枝利有: コンクリートキャスクの実用化研究, 電力中央研究所報告, 2005.6
- 横関康祐: コンクリートからの成分溶出を対象とした千年レベルの長期耐久性設計に関する研究, 東京工業大学学位論文, 2004
- 丸屋剛, Somunk TANGTERMSIRIKUL, 松岡康訓: コンクリート表層部における塩化物イオンの移動に関するモデル化, 土木学会論文集, No.585, V-38, pp79-95, 1998.2
- 横関康祐, 渡邊賢三, 林大介, 坂田昇, 大即信明: 水和反応と温度依存性を考慮したセメント系材料のイオン拡散係数予測モデル, 土木学会論文集, No.725, V-58, pp131-142, 2003.2