

論文 長期暴露した炭酸化コンクリートの空隙構造および塩分浸透抵抗性

取違 剛*1・渡邊 賢三*2・小林 聖*3・横関 康祐*4

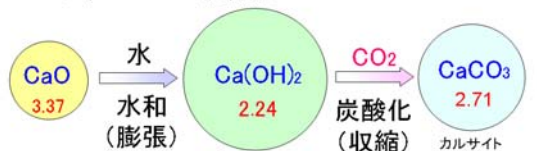
要旨：筆者らは、コンクリートを強制的に炭酸化させることで表面を緻密化し、物質遮断性を向上させる手法を検討している。本手法はこれまで、室内試験においてコンクリートの硬化物性や遮塩性が向上できることを確認しているが、コンクリートとしての長期の塩分浸透抵抗性に関するデータは少ない。そこで、炭酸化コンクリートを海洋環境に長期暴露し、定期的な物理化学分析によって強度や空隙率、塩分浸透抵抗性に関する経時変化を評価した。その結果、炭酸化養生による表層部での空隙構造の緻密化に加えて、未炭酸化部分の長期的な水和の進行に伴う緻密化により、塩化物イオンの浸透を著しく低減できることが確認された。
キーワード：炭酸化、強度、空隙率、細孔径分布、塩化物イオン、拡散

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）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）させることによって、表層部を著しく緻密化させている。炭酸化に伴う空隙充填概念図を図-1に示す。セメント中の CaO は水和反応の過程で Ca(OH)₂などを生成して膨張する。その後で炭酸化した場合、Ca(OH)₂の OH⁻が CO₃²⁻に置換する反応によって密度増加、すなわち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、Ca(OH)₂をほとんど生成せずに直接 CaCO₃が生成される。このとき生成される CaCO₃は、通常炭酸化反応で生成するカルサイトよりも密度の小さいバテライトが主体となり、体積膨張が顕著になると考えられている³⁾。

筆者らはこれまでに、塩害に対する耐久性を評価する

セメント中のCaOの炭酸化プロセス



γ -2CaO·SiO₂のCaOの炭酸化プロセス

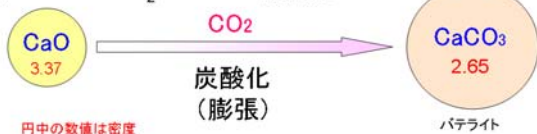


図-1 炭酸化に伴う空隙充填概念図

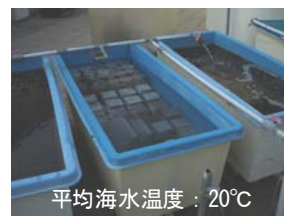
目的で、前述の方法によって作製したコンクリート（以下、炭酸化コンクリートとする）について電気泳動試験（ ϕ 100mm×50mmのうち、表面から5mmを炭酸化したコンクリート供試体を使用）を実施し、試験体全体として0.0123cm²/年と非常に小さい塩化物イオン実効拡散係数となることを確認している⁴⁾。また、写真-1に示すように、神奈川県と沖縄県の2カ所の海洋環境下にて暴露試験を実施し、暴露開始から1.9年における炭酸化コンクリートの強度特性、空隙構造および塩分浸透抵抗性を評価し、その優れた物質遮断性を実証した⁵⁾。

本検討では、炭酸化コンクリートの長期的な物性の変化ならびに塩分浸透抵抗性を評価することを目的に、前掲の海洋環境下における暴露試験を継続実施し、材齢8.3年（暴露期間2,870日）までにおける各種物性の経年変化に関するデータを取得したので、その結果について報告する。

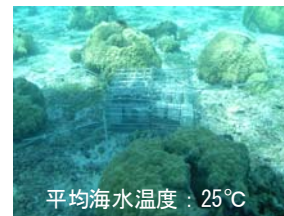
2. 実験概要

2.1 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%、スランプフローを65cm



（神奈川県海中）



平均海水温度：25°C

（沖縄海中）

写真-1 暴露状況

*1 鹿島技術研究所 土木構造グループ 主任研究員 工修（正会員）
 *2 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）
 *3 鹿島技術研究所 土木材料グループ 研究員 工修（正会員）
 *4 鹿島技術研究所 土木構造グループ グループ長 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 （以下の3材料の混合物） 低熱ポルトランドセメント，密度：3.22g/cm ³ フライアッシュ，密度：2.99g/cm ³ シリカフェーム，密度：2.20g/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	碎石，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	2.5	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	4.5	45	44	165	367	774	1004	0.25

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キルンにて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20℃水中養生の後，温度50℃，湿度50%，CO₂濃度20%の環境下で26日間養生を行った。なお，この養生終了時点での中性化深さは4mmであった。その後は20℃，60%RHの環境で材齢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%，スランブ8cm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℃，60%RHの環境で材齢164日まで静置し，各環境に暴露した。

2.2 暴露場所

暴露場所は，神奈川県と沖縄県の2カ所の海水中とし，それぞれ神奈川県海水中，沖縄海水中と表記する。神奈川県海水中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。沖縄海水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（以下，水中養生と記す）。

2.3 試験項目および方法

暴露開始から1.9年（材齢2.4年），3.8年（材齢4.2年），7.9年（材齢8.3年）後において，各試験を実施した。試

表-4 試験項目および方法

項目	試験方法
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 により塩化物イオン濃度分布を測定 (JSCE-G 574-2010)

験項目および方法を表-4に示す。圧縮強度にはφ10×20cmの供試体を，空隙率および細孔径分布，元素濃度分布には10×10×10cmの供試体を使用した。10×10×10cmの角柱供試体は暴露前に4側面をエポキシ樹脂で被覆して，海水との接触面を2面とし，塩化物イオンが1方向から浸透するようにした。空隙率について，普通コンクリートは供試体の中心部を用い，炭酸化コンクリートは炭酸化部（表層3~4mm）と未炭酸化部（供試体の中心部）を測定に供した。EPMAについては，土木学会規準に準拠し，海水接触面から5cmの範囲（10×10×10cm角柱供試体の中心まで）を対象とし，元素マッピングするとともに表面からの元素濃度分布を算出した。

3 実験結果

3.1 供試体の外観

海水中に暴露した供試体の外観の変化を写真-2および写真-3に示す。暴露環境の違いに着目すると，普通コンクリート，炭酸化コンクリートともに，暴露開始から1.9年~3.8年にかけて，沖縄海水中の供試体には貝類が多量に付着し，7.9年後においても変わらず大量の貝殻

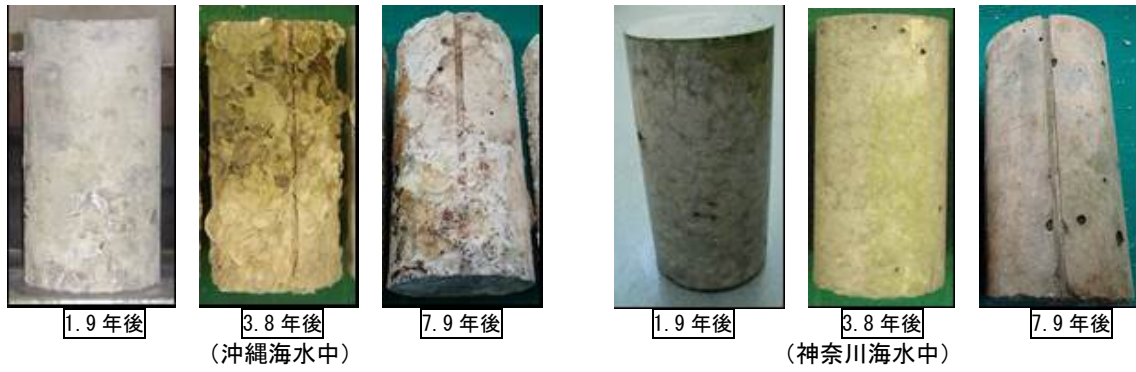


写真-2 普通コンクリートの供試体外観の変化

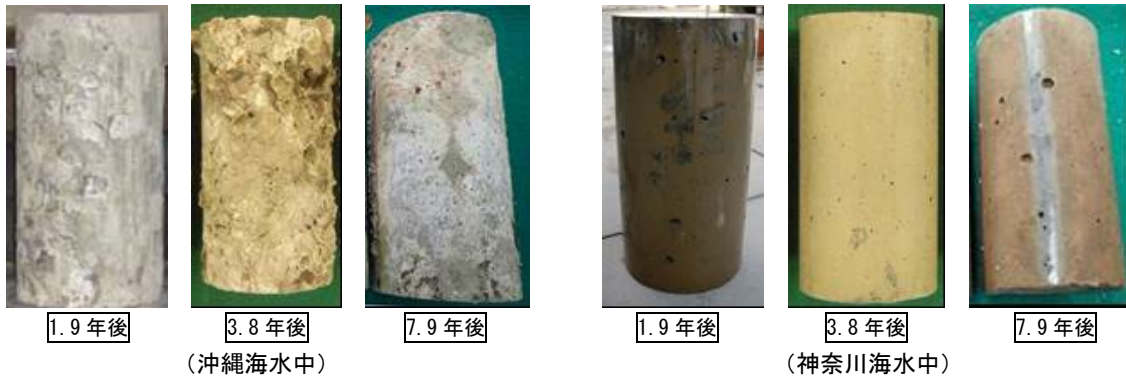


写真-3 炭酸化コンクリートの供試体外観の変化

が付着していた。一方、神奈川海水中はいずれのコンクリートにも暴露期間によらず貝類は付着していなかった。沖繩では供試体を水深 10m 以上の海底に暴露しており、周辺はサンゴが生育する穏やかな海域であることから、生物が付着しやすい状況であったと推察される。一方、神奈川海水中では常時海水を循環させていたためにコンクリートへの生物の付着が起らなかったと考えられる。既往の研究では、海洋環境下に暴露されたコンクリートは貝類の付着によって塩化物イオンの浸透が抑制される結果も得られており⁸⁾、これらがコンクリートの物性の変化に影響を及ぼす可能性がある。

3.2 圧縮強度

各種水中に暴露した普通コンクリートおよび炭酸化コンクリートの圧縮強度の経時変化を図-2 に示す。なお、同図には養生終了時(材齢 28 日)と暴露開始時(材齢 164 日)における圧縮強度試験結果を併せて示した。また、水中養生については材齢 4.2 年までのデータを記載している。普通コンクリートにおいては、材齢 2.4~4.2 年で 80N/mm² 程度まで強度が増加し、その後は強度増加が収束する結果となった。また、沖繩海水中は材齢 2.4 年以降にやや強度低下する結果となっており、写真-1 で示した付着生物等の影響や海水作用による化学的侵食などが考えられるが、現時点では詳細は不明であり、今後鉍物組成を含めた詳細な分析を行っていく。

炭酸化コンクリートについては、材齢 2.4 年以降も徐々に圧縮強度が増加し続けている。材齢 8.3 年における圧

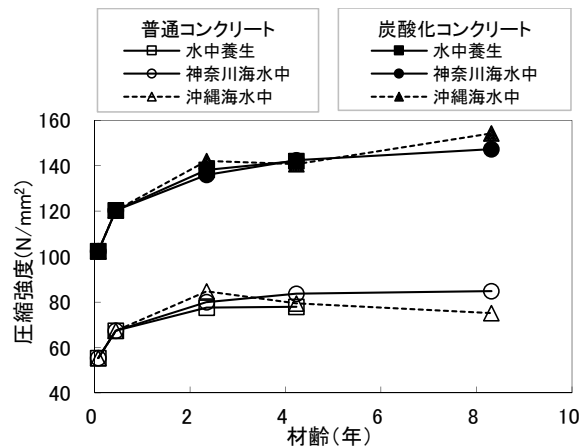


図-2 材齢と圧縮強度の関係

縮強度は神奈川海水中が 147.3N/mm²、沖繩海水中が 154.3N/mm²であり、炭酸化養生完了時(102.3N/mm²)に比べて約 1.5 倍となった。炭酸化コンクリートは低熱ポルトランドセメントとフライアッシュおよびシリカフェームを混合した結合材を用いており、円柱供試体のうち炭酸化した部分は表層 4mm 程度であることから、供試体の多くを占める未炭酸化部の水和やポゾラン反応が徐々に進行して強度が増加したものと考えられる。

3.3 空隙率

各種水中に暴露した普通コンクリートにおける空隙率の経時変化を図-3 に示す。同図には、暴露開始時(材齢 164 日)のデータも併せて示した。暴露開始時の空隙率 16.0%に対して、材齢 4.2 年までは徐々に空隙率が減少し、その後ほぼ一定となり、材齢 8.3 年における空隙

率は神奈川海水中、沖縄海水中ともに12.3%となった。

次に、炭酸化コンクリートのうち、炭酸化部における空隙率の経時変化を図-4に、未炭酸化部における空隙率の経時変化を図-5に示す。同図にも、暴露開始時(材齢164日)のデータを併せて示している。

炭酸化部については、暴露開始時点の空隙率が7.8%と小さく、その後の水中暴露によって材齢4.2年までに空隙率がやや減少し、その後一定となった。材齢8.3年における空隙率は神奈川海水中で6.8%、沖縄海水中で5.6%となった。炭酸化コンクリートは、長期の各種水中暴露によって未炭酸化部のほうが炭酸化部より緻密化する場合もあることが明らかとなった。

3.4 細孔径分布

神奈川海水中に暴露した普通コンクリートの各材齢における3nm~30μmの細孔径分布を図-6に示す。暴露開始前には0.1μm付近に細孔径のピークを持つ分布であったものが、材齢の経過とともに主として0.02~1μm付近の空隙の量が減少し、暴露3.8年以降は細孔径分布がほぼ変化しない結果となった。この大きさの空隙は毛細管空隙であり、この付近の径の空隙の減少は、残存している未水和セメントの水和に起因していると考えられる⁹⁾。以上のことから、普通コンクリートにおける暴露開始以降の圧縮強度増加は、未水和セメントの水和が主要因であると考えられる。

次に、神奈川海水中に暴露した炭酸化コンクリートのうち、炭酸化部および未炭酸化部の、各材齢における3nm~30μmの細孔径分布を図-7に示す。炭酸化部では、暴露開始時において、未炭酸化部に比べて0.1μm付近の空隙が少なく、また、数nm程度のゲル空隙の量も少ない。これは炭酸化反応によって生成したバテライト等のCaCO₃が空隙を充填したためと考えられる¹⁰⁾。また、炭酸化部においては、材齢の経過に伴う明確な細孔径分布の変化は見られず、図-4で示した炭酸化部における空隙率の減少は、普通コンクリートと同様に、炭酸化部において一部残存した未水和セメントが水和したことによるものと推察される。一方、未炭酸化部においては、暴露開始時においてすでに細孔径分布が普通コンクリートとは異なっており、数nm程度のゲル空隙が多い結果となっている。また、材齢の経過とともに特に0.02~0.1μm付近の比較的径の小さい毛細管空隙が減少し、かつ数nm程度のゲル空隙の量が暴露1.9年後でいったん増加し、その後減少している。前者は主として長期的なポズラン反応の進行に伴うCa(OH)₂の消費とC-S-Hの生成に起因し、後者の数nm程度の空隙の減少はC-S-H自体のCa/Si

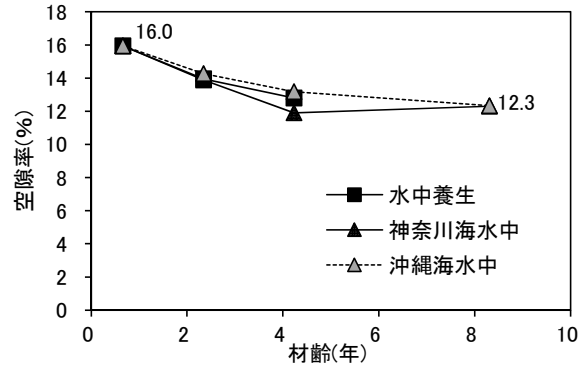


図-3 普通コンクリートの空隙率

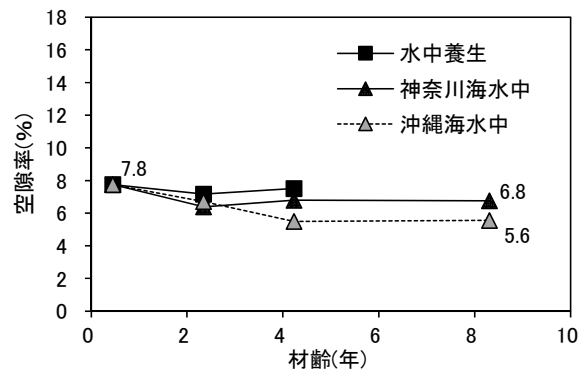


図-4 炭酸化コンクリート(炭酸化部)の空隙率

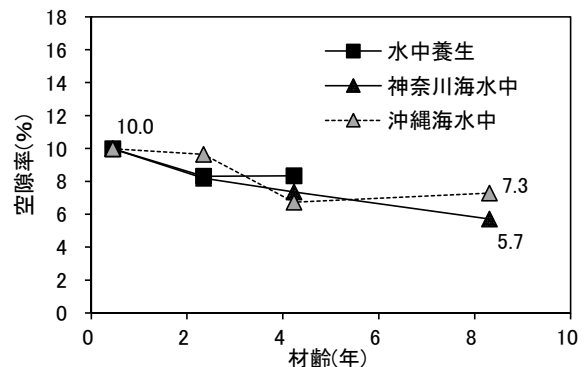


図-5 炭酸化コンクリート(未炭酸化部)の空隙率

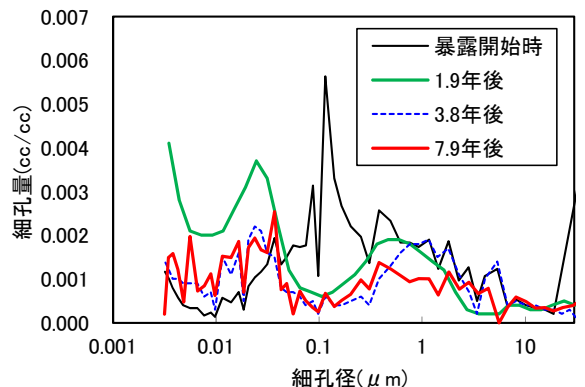


図-6 神奈川海水中に暴露した普通コンクリートの細孔径分布

比の低下による緻密化に起因していると考えられ、これらの反応によって炭酸化コンクリートの圧縮強度が材齢

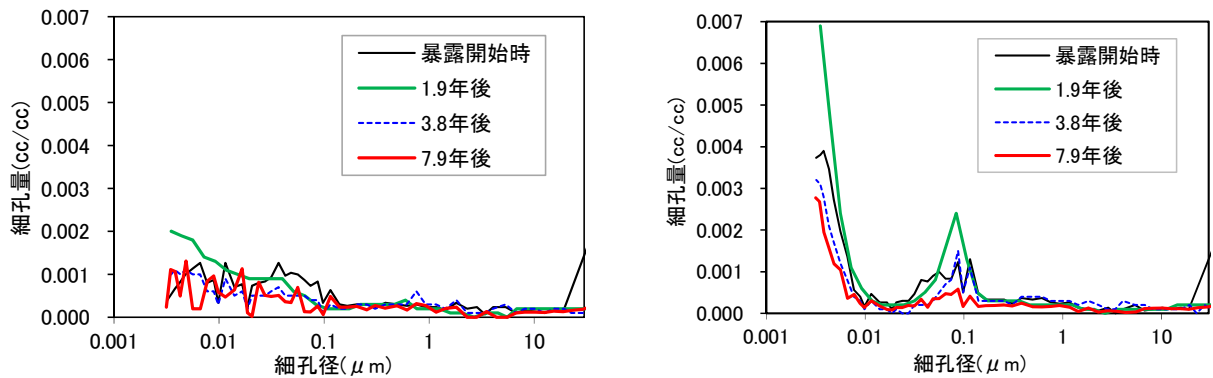


図-7 神奈川海水中に暴露した炭酸化コンクリートの細孔径分布（左：炭酸化部、右：未炭酸化部）

8.3年においても継続して増加したと考えられる。

このように、炭酸化部と未炭酸化部では、暴露開始時には空隙率に差があったものの、暴露開始から7.9年後（材齢8.3年）では、特に未炭酸化部におけるポズラン反応の進行によって、空隙率の差が小さくなった。ただし、両者の細孔径分布はやや異なり、空隙の充填機構も化学的に異なると考えられる。今後はこれらの影響を加味した炭酸化コンクリートの物質遮断性の向上効果について、過去に実施した解析的な評価⁵⁾を踏まえて定量化を行う予定である。

3.5 塩分浸透抵抗性

EPMAにて得られた、普通コンクリートの塩化物イオン

濃度分布を図-8に示す。同図では、EPMAによる元素マッピングの結果から、骨材に該当する部分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、コンクリートの単位容積質量を用いてコンクリート1m³あたりに含まれる塩化物イオン濃度（kg/m³）に換算した。神奈川海水中においては、暴露期間の増加に伴って表面塩化物イオン濃度が増加するとともに塩化物イオンが徐々に内部に浸透し、暴露開始から7.9年後においては、10×10×10cmの全面に塩化物イオンが浸透する結果となった。

沖縄海水中においては、暴露開始から1.9年の時点で、神奈川海水中に比べて表面塩化物イオン濃度が小さいに

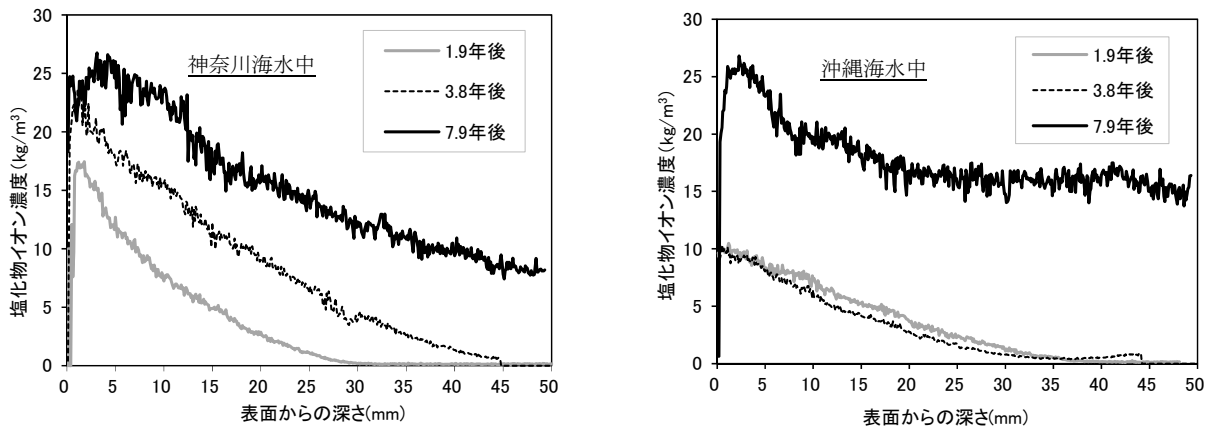


図-8 普通コンクリートの塩化物イオン濃度分布（左：神奈川海水中、右：沖縄海水中）

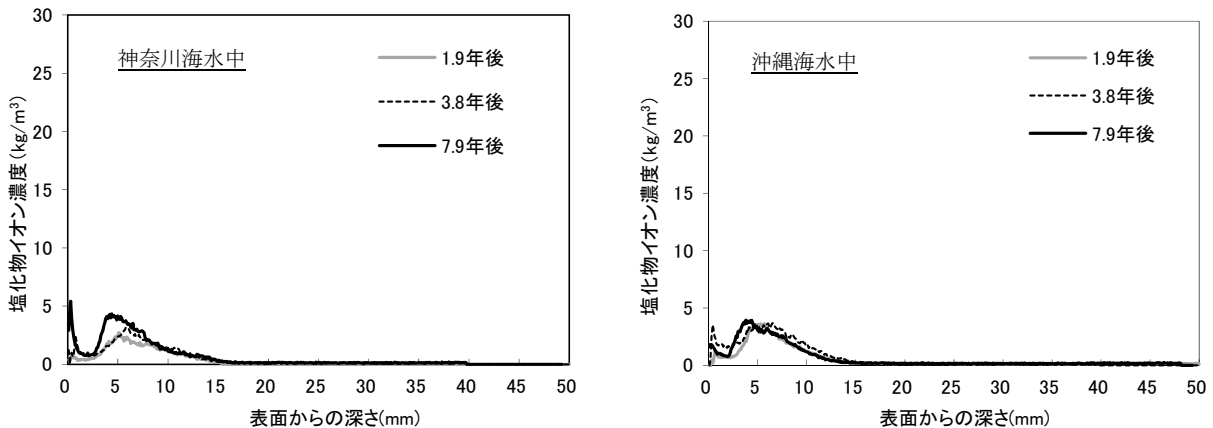


図-9 炭酸化コンクリートの塩化物イオン濃度分布（左：神奈川海水中、右：沖縄海水中）

も関わらず内部まで塩化物イオンが浸透する結果となった。沖縄のほうが神奈川に比べて平均海水温度が約 5℃ 高く、この影響でより内部まで塩化物イオンが拡散したものと考えられる。暴露 3.8 年後の塩化物イオン濃度分布に着目すると、その分布は 1.9 年のものとほぼ同等であり、表面塩化物イオン濃度も上昇しない結果となった。暴露開始から 7.9 年時点において、神奈川海水中、沖縄海水中ともに表面塩化物イオン濃度は 25kg/m³ 程度で同等となり、コンクリート内部への塩化物イオンの浸透も同程度であったこと、および前掲の**写真-1**を踏まえると、沖縄海水中における暴露 3.8 年後の供試体は、貝類の付着によって塩化物イオンの浸透が抑制されたと考えられる。

次に、炭酸化コンクリートの塩化物イオン濃度分布を**図-9**に示す。いずれのケースにおいても、表面から 4mm の範囲で塩化物イオン濃度が大きく低下している。これは表面の炭酸化反応によって緻密化した範囲（中性化深さで 4mm 程度）で、塩化物イオンの固定化能力が低下しているためである^{5) 11)}。神奈川海水中においては、暴露期間の経過とともに徐々に炭酸化範囲の奥に塩化物イオンが濃縮する結果となった。これは、緻密化した表層 4mm の炭酸化部を拡散してきた塩化物イオンが、未炭酸化部に多く存在する水和物と反応して固定されたためと考えられる。ただし、その変化は非常に小さく、沖縄海水中では材齢が経過しても塩化物イオンの濃度分布が変わらない結果となった。また、塩化物イオンの浸透深さに着目すると、暴露開始から 1.9 年において表面から 15mm の深さまで塩化物イオンが到達しているが、前掲の普通コンクリートと異なり、暴露期間が 7.9 年まで増加しても塩化物イオンはそれより内部には浸透しない結果となった。これは、主として未炭酸化部におけるポゾラン反応の進行に伴う空隙構造の緻密化に起因するものと考えられ、未炭酸化部の緻密化は、炭酸化コンクリートの物質遮断性の向上に大きく寄与することが実証された。過去に実施した解析的な評価⁵⁾において、暴露 1.9 年後の塩化物イオン濃度分布から算出した炭酸化コンクリートの炭酸化部における拡散係数は 0.010cm²/年、未炭酸化部における拡散係数は 0.205cm²/年と試算され、炭酸化部の拡散係数は普通コンクリートの拡散係数 (0.448cm²/年) の 1/50 程度であった。本検討における暴露 7.9 年後のデータを用いた簡易試算の結果、未炭酸化部における拡散係数は上記に比べて 1 オーダー程度小さくなると考えられ、今後定量化を進める予定である。

4. まとめ

本検討で得られた結論を以下に示す。

- ・炭酸化コンクリートの圧縮強度は材齢の経過に伴っ

て大きく増加し、材齢 8.3 年で 150N/mm² 程度（養生終了時の約 1.5 倍）となる。

- ・炭酸化コンクリートは、特に未炭酸化部におけるポゾラン反応の進行によって長期的に空隙率が減少し、長期的には未炭酸化部と炭酸化部の空隙率がほぼ同等になる場合がある。
- ・炭酸化コンクリートは非常に高い塩分浸透抵抗性を有し、塩化物イオンの浸透深さは 15mm 程度で停滞する現象が確認された。

参考文献

- 1) 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, pp.555-560, 2002
- 2) 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
- 3) 盛岡実, 樋口隆行: γ -2CaO・SiO₂ 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
- 4) 渡邊賢三, 取違剛, 横関康祐, 坂田昇: 超高耐久カ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
- 5) 小林聖, 芦澤良一, 渡邊賢三, 横関康祐: 炭酸化コンクリートの海洋環境下における耐久性評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.778-783, 2012
- 6) 盛岡実, 樋口隆行, 渡邊賢三, 横関康祐: 工業原料を用いた γ -2CaO・SiO₂ 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
- 7) 気象庁, 2010 年度気象統計情報, <http://www.jma.go.jp/jma/index.html>
- 8) 坂井悦郎, 吉田夏樹, 真下昌章, 渡邊弘子: 各種セメントを用いたコンクリートの生物付着性状と塩化物イオンの固定, コンクリート工学年次論文集, Vol.24, No.1, pp.681-686, 2002
- 9) (社)セメント協会, わかりやすいセメント化学, 1993
- 10) 渡邊賢三, 横関康祐, 坂田昇, 坂井悦郎: γ -2CaO・SiO₂ および各種ポゾランを添加した硬化体の炭酸化反応による空隙充てん機構, 土木学会論文集 E2, Vol.68, No.1, pp.83-92, 2012
- 11) 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, pp.69-82, 1990.7