

論文 セメント系材料の高耐久化を目的とした養生方法に関する研究

芦澤良一^{*1}・横関康祐^{*2}・渡邊賢三^{*1}・大門正機^{*3}

要旨：本研究は，セメント系材料を炭酸化養生によって緻密化し，コンクリートの耐久性を高めることを目的としている。ここでは，炭酸化養生を行うまでの前養生方法や使用材料が空隙に与える影響を実験的に検討した。その結果，炭酸化養生による空隙率の減少には結合材によって最適な養生方法が異なることを明らかにした。今回の試験条件で空隙率の減少に効果的であるのは，結合材に C_2S を含む配合について水中1~7日養生後，炭酸化養生を行った場合であることを示した。

キーワード：炭酸化，緻密化，空隙率，細孔径，養生方法， C_2S

1. はじめに

セメント系材料は，その細孔中を経路として水和生成物の外部への溶出，劣化因子となるイオンの内部への浸透などの各種物質移動によって，組織の空隙化や化学的変質を生じる。したがって，セメント系材料の高耐久化を図るためには，空隙や細孔径を小さくすることが必要であり，従来は水セメント比を低減するなどの方法が採られてきた。最近では，セメント系材料を強制的に炭酸化することによって緻密で耐久的なマトリクスを得られることが知られている¹⁾²⁾。しかし，炭酸化の条件や前養生方法が緻密化に与える影響については十分に明らかとはされていない。

本研究では，炭酸化反応を用いて，より緻密なマトリクスを形成するための養生方法を確立することを目的とし，炭酸化養生を行うまでの前養生方法と結合材の種類を要因とした実験的検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

使用材料および配合を表-1,2に示す。セメントは，低熱ポルトランドセメント(以下,LPC)

を用いた。また，混和材は，ダイカルシウムシリケート相(以下， C_2S)，フライアッシュ(以下，FA)およびシリカフューム(以下，SF)を用いた。

モルタルの配合は，水粉体比を30%，細骨材と粉体の質量比を1.0とした。粉体には，配合AはLPC単味，配合BはLPCと C_2S の混合(質量比で7:3)および配合CはLPC， C_2S ，FA，SFの混合(質量比で4.5:3.0:2.0:0.5)を用いた。

2.2 供試体作製方法

モルタルは，ホバートミキサを用いて水，粉体を低速で1分間練り混ぜ，さらに細骨材を投入して低速で2分間練り混ぜた。その後，掻き落しを行い，2分間静置して，中速にて2分間練り混ぜた。型枠に打設後，20℃，90%RHの恒温恒湿槽にて24時間静置した。その後，各種の前養生を施した後，炭酸化養生を行った。なお，フレッシュ性状は，モルタルフローが 250 ± 50 mm，空気量が $2.0 \pm 1.0\%$ の範囲になるように混和剤で調整し，また，供試体寸法は， $20 \times 20 \times 40$ mmとした。

2.3 実験条件

前養生条件および炭酸化養生条件を表-3に示す。表中のケース1~3では20℃の水中でそ

*1 鹿島建設(株) 技術研究所 材料・LCEグループ 研究員 (正会員)

*2 鹿島建設(株) 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 教授 工博 (正会員)

表 - 1 使用材料

名称 (記号)	比表面積 (cm^2/g) 密度 (g/cm^3)	LOI	化学組成 (mass%)				
			SiO ₂ SO ₃	Al ₂ O ₃ Na ₂ O	Fe ₂ O ₃ K ₂ O	CaO Cl ⁻	MgO
上水道水 (W)	1.00	-	-	-	-	-	-
低熱ポルトランドセメント (LPC)	3.460 3.22	0.85	26.08 2.12	2.76 0.29	2.66 0.22	63.02 0.004	0.86
ダイカルシウムシリケート 相 (C ₂ S)	4.000 2.99	0.10	35.0 -	1.7 -	0.1 0.1	61.9 -	0.5
フライアッシュ (FA)	5.450 2.40	1.60	55.2 1.51	28.6 0.83	7.8 1.64	3.72 -	0.7
シリカフューム (SF)	200.000 2.20	-	97.1 -	0.7 0.1	0.1 0.7	0.15 -	0.45
豊浦標準砂 (S)	- 2.65	-	- -	- -	- -	- -	-

れぞれ1日,7日,27日間養生,ケース4では蒸気養生(昇温速度 20 /hr,最高温度 60 で4時間保持),また,ケース5では蒸気養生を行った後に,供試体を水中に浸漬させたままオートクレーブ養生(昇温速度 60 /hr,180 ,10気圧で6時間保持,以下高温高圧水中養生³⁾)を行った。前養生終了後,20%CO₂の促進中性化槽(50 ,60%RH)にて材齢が最長 86 日になるまで強制的に炭酸化を行った。なお,前養生として水中1日養生を行った場合は材齢55日まで,蒸気養生を行った場合は材齢28日まで養生を行った。また,蒸気養生および高温高圧水中養生終了後の冷却は常温となるまで自然冷却した。

表 - 2 モルタルの配合

配合No.	水粉体比 (%)	単位量 (kg/m^3)					
		W	C	C ₂ S	FA	SF	S
配合A	30	298	992	0	0	0	992
配合B		294	686	294	0	0	980
配合C		286	429	286	191	48	953

表 - 3 養生条件

ケース	湿空養生	前養生	炭酸化養生		
			条件	炭酸化養生日数	総材齢
1	20 90%RH 1日	水中 20 1日	中性化促進槽 50 60%RH 20%CO ₂	53日	55日
2		水中 20 7日		78日	86日
3		水中 20 27日		58日	86日
4		蒸気 1日		26日	28日
5		蒸気 高温高圧水中 1日 1日		83日	86日

- ・上段:養生方法 下段:養生日数
- ・蒸気養生:20 /hrで60 まで昇温後,4hr養生を行い自然冷却(自然冷却を含めて24hr)
- ・高温高圧水中養生:60 /hrで180 まで昇温後,10気圧で6hr養生を行い自然冷却(自然冷却を含めて24hr)

2.4 試験方法

(1) 中性化深さ

所定の養生期間終了後に割裂した供試体断面にフェノールフタレイン 1%溶液を噴霧し,供試体底面からの赤変しない深さを 2mm 間隔で測定し,その平均を求めた。

(2) 空隙率および平均細孔径

中性化深さ測定後,中性化深さが 2mm 以上の場合は炭酸化している箇所から,2mm 未満の場合は供試体底面から 5mm の箇所からそれぞれ試料を採取し,水銀圧入法により空隙率および平

均細孔径を測定した。測定は,前養生終了後,炭酸化養生終了後に行った。

3. 実験結果および考察

3.1 中性化深さ

各ケースの前養生終了後に 26 日間炭酸化養生を行った場合の中性化深さ測定結果を図 - 1 に示す。ここで,本実験では 20×20×40mm の供試体を用いたため,中性化深さ 10mm は全断面が中性化したことを表す。

前養生として水中1日養生を行った場合,配

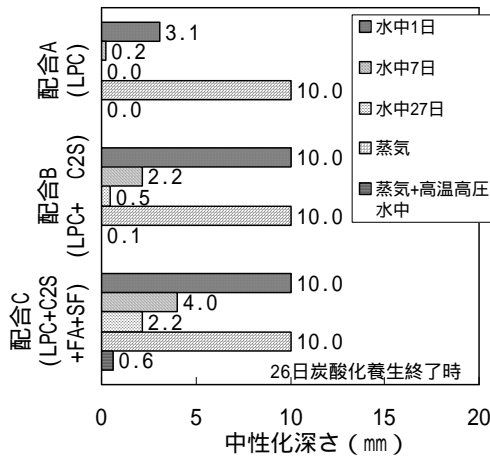


図 - 1 中性化深さ (前養生+26 日間炭酸化)

配合 B, C で全断面中性化したが、配合 A では 3mm 程度であった。また、前養生である水中養生の期間が長くなるほど、炭酸化養生を行う前に水和による緻密化が進むと考えられ、中性化深さは小さくなる傾向であった。蒸気養生後に高温高压水中養生を行い、炭酸化養生を施した場合についても、初期の時点で水和促進による緻密化が進むと考えられ、中性化深さは各配合ともに非常に小さくなった。一方、蒸気養生後に炭酸化を行った場合では、各配合とも全断面で中性化した。

配合による違いでは、配合 B および C は、配合 A よりも水セメント比が大きく、C₂S を混入しているため、いずれのケースにおいても配合 A より炭酸化し易い傾向であった。

図 - 2 に炭酸化養生を材齢 86 日まで延長した場合の中性化深さを示す。同図より、炭酸化養生を延長した場合、中性化深さはさらに増加し、26 日炭酸化養生終了時と同様に、配合 A よりも配合 B, C が中性化しやすい傾向であった。

3.2 空隙率および平均細孔径

(1) 空隙率

図 - 3~5 に、前養生として水中養生を行ったケース 1~3 の空隙率と材齢の関係について配合ごとに示す。図中の直線の傾きは、空隙率の減少速度を表すものであり、傾きが大きいほど空隙率の減少に効果的であることを示す。空隙率の減少速度は配合によって大きく異なり、特に

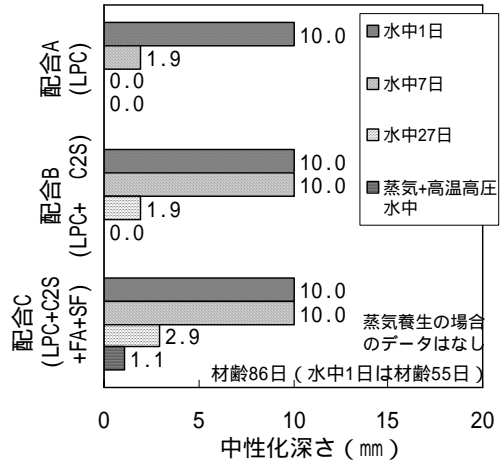


図 - 2 中性化深さ (総材齢 86 日)

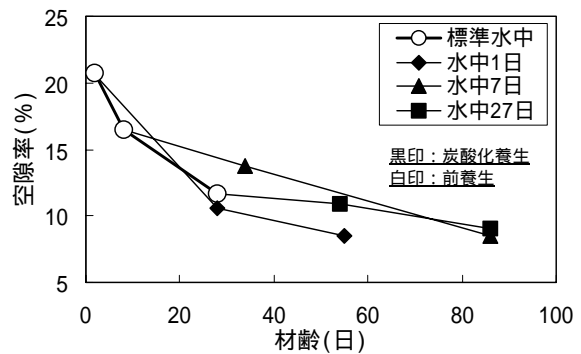


図 - 3 材齢と空隙率の関係 (配合 A)

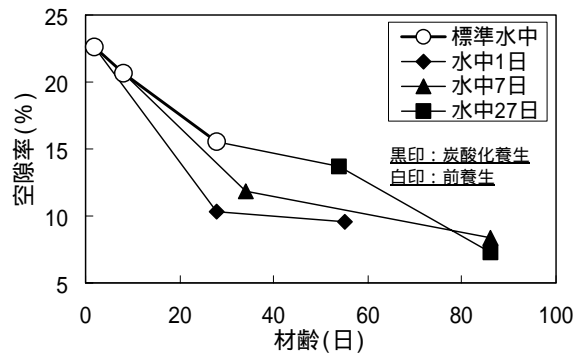


図 - 4 材齢と空隙率の関係 (配合 B)

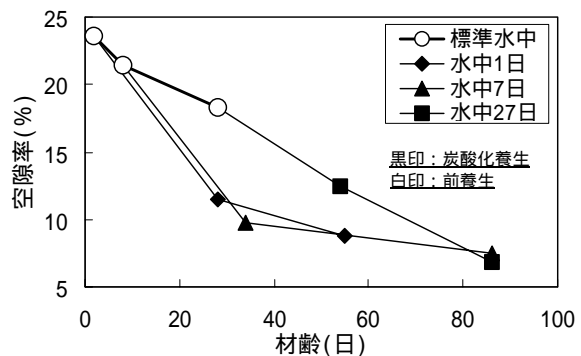


図 - 5 材齢と空隙率の関係 (配合 C)

C₂S の有無は、空隙率の減少速度に大きな影響を与えることが分かる。配合 A においては、

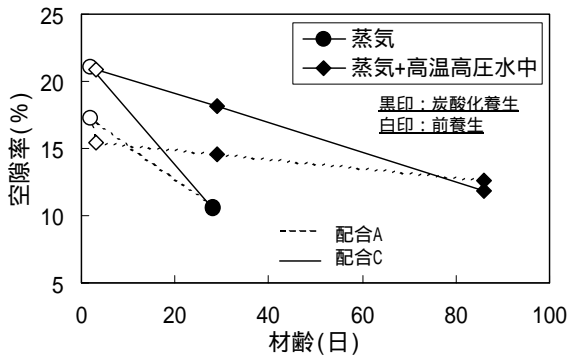


図 - 6 材齢と空隙率の関係 (配合 A および C)

標準水中養生と炭酸化養生における空隙減少速度が比較的近い。しかし、配合 B および C では、標準水中養生と炭酸化養生の同材齢での空隙率は、炭酸化養生を行った場合の方がより小さくなっている。これらの現象は、空隙減少のメカニズムが配合によって異なるためである。すなわち、図 - 3 に示す LPC のみの配合 A は、標準水中養生時に特に緻密化が進行する。その後、炭酸化養生を施した場合、LPC の水和反応と並行して、水和によって生成された水和物が炭酸ガスによって逐次炭酸化し、C-S-H の変化と緻密化が生じる。したがって、炭酸化養生では、炭酸化による緻密化は生じるものの、同時に C-S-H 等の変化が生じて、結果的に標準水中養生と空隙減少速度が同程度になるものと考えられる。一方、 C_2S を添加した配合 B, C では、図 - 4 および 5 に示すようにセメントの水和反応および C_2S の炭酸ガスとの反応の 2 種類の反応によって空隙率が減少する。水中養生において、配合 B, C では、空隙率は配合 A より全体的に大きくなった。これは、水和反応をしない C_2S を粉体の内割りで添加しているためである。また、配合 B, C は、炭酸化養生時には緻密化が進行する。これは、水和によって生成した水和物は炭酸化すると収縮するのに対して、 C_2S は炭酸化反応によって直接的に炭酸カルシウムを生成して体積が膨張するためである⁴⁾。さらに、LPC の水和反応も並行して進行しつつ、LPC のみの配合と同様、C-S-H の変化が逐次生じる。しかしながら、 C_2S が炭酸ガスを消費するため、炭酸化による C-S-H の変化が軽減され

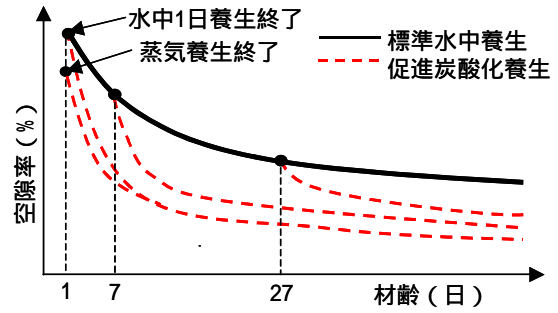


図 - 7 前養生の違いによる空隙率減少の挙動に関する模式図 (C_2S 混入の場合)

ると推測される。したがって、標準水中養生よりも空隙が大きく減少するものと考えられた。

図 - 6 に前養生として促進養生を行った後に、炭酸化養生を施した場合について空隙率と材齢の関係を示す。前養生に蒸気養生を行った場合では、空隙率減少の傾向は前養生に水中 1 日養生を行った場合と同様の傾向を示した。また、前養生として蒸気養生後に高温高压水中養生を行った場合では、前養生終了時の空隙率は、各配合において水中で 7 日間養生を行った場合の空隙率と同程度となった。しかし、炭酸化養生を行うと、配合 A では水中 7 日養生後に炭酸化養生を行った場合より空隙率減少速度がやや小さく、配合 C では空隙率の減少速度が、水中 7 日養生後に炭酸化養生を行った場合よりも大幅に小さくなった。これには、高温高压水中養生を行うことによって、空隙構造の複雑化や溶解度の低い C-S-H が生じていることが起因していると考えられる。前掲の中性化深さ試験結果において中性化深さが 1mm 以下であったことから、炭酸化反応をしておらず、高温高压水中養生と炭酸化養生を組み合わせると空隙率の減少を図ることは難しいと考えられる。

C_2S を混入した配合について、水中、蒸気養生後に炭酸化養生を行った場合の材齢と空隙率の関係を図 - 7 に模式的に示す。空隙率の減少は、図中のような曲線で表され、前養生終了時の空隙が大きいのほど空隙率の減少速度は速くなり、炭酸化養生を延長すると、前養生による空隙率の差はほとんどなくなると考えられる。また、LPC のみを用いた配合では、本実験の範

囲内では，炭酸化養生を行った場合の空隙率の挙動は，標準水中養生と同様の傾向を示すと考えられた。

図 - 8 および 9 に図 - 3 および 5 の直線から内挿，外挿によって推定（材齢 55 日の水中 1 日，材齢 86 日の水中 7，27 日は実測値）した材齢 40，55，86 日時点の空隙率をそれぞれ配合 A，C について示す。配合 A において，各材齢で水中 1 日養生後に炭酸化を行う場合が最も空隙率が小さくなった。また，配合 C において，材齢 40，55 日では，水中 1 日あるいは 7 日養生後に炭酸化養生を行った場合が最も空隙率は小さくなった。材齢 86 日では各ケースで空隙率はほぼ同程度であり，配合 C では材齢が長くなるほど前養生期間の影響は小さくなるものと考えられる。また，材齢が長いほど，空隙率は小さくなるが，例えば，プレキャスト部材などの実構造物を対象とした場合，長期間養生を行うことは困難であることから，前養生として水中 1 日あるいは 7 日養生を行った後に炭酸化養生を行う場合が効果的であると考えられる。

次に，炭酸化養生による反応率を評価するため，式（1）に示す Powers の空隙率推定モデル⁵⁾より炭酸化反応における反応性指標を評価する。図 - 10 および 11 に配合 A，C の反応性指標と材齢の関係を示す。

$$= \frac{W/C - 0.36R}{W/C + 0.32} \quad (1)$$

ここで， ρ ：空隙率，W/C：水セメント比，R：反応性指標（モデルでは水和度であるが，見掛け上の反応率として評価する。）を表す。配合 A では，炭酸化養生を行った場合の反応性指標は，標準水中養生を行った場合の延長上にあり，材齢に対し，1 本の関数上に整理できる。これより，粉体に LPC のみを含む配合では，炭酸化養生を行うことによる空隙率減少への効果は標準水中養生と同程度であると考えられる。一方，配合 C では，炭酸化養生を行うことによ

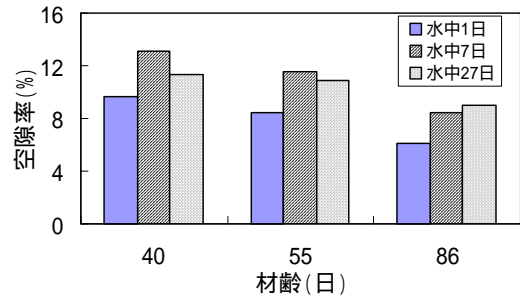


図 - 8 空隙率推定結果（配合 A）

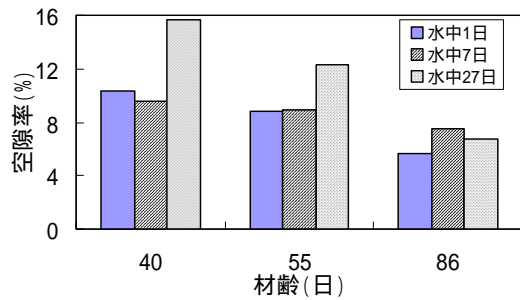


図 - 9 空隙率推定結果（配合 C）

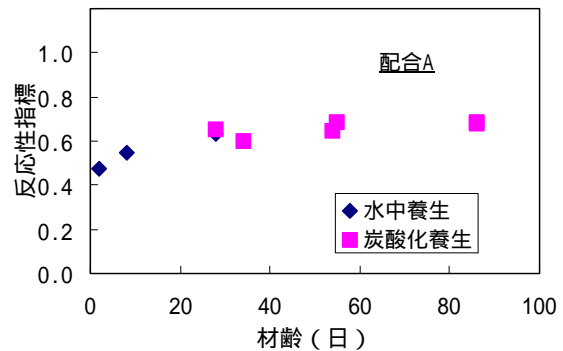


図 - 10 材齢と反応性指標の関係（配合 A）

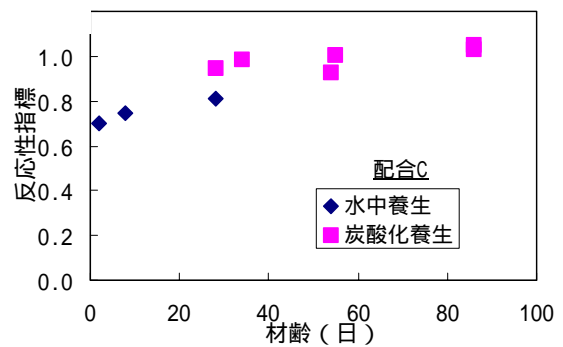


図 - 11 材齢と反応性指標の関係（配合 C）

って，反応性指標は標準水中養生より 0.2 程度高い方へシフトしており，ほぼ 1.0 に達している。また，炭酸化養生以降では，反応性指標はほぼ一定である。したがって， C_2S を含む配合では，炭酸化養生を行うことが空隙率の減少に効果的であり，早期に高い反応性指標が得られるものと考えられる。

(2) 平均細孔径

図 - 12 および 13 に平均細孔径と材齢の関係を示す。平均細孔径の材齢による変化は、配合によって異なる傾向を示した。配合 A において、前養生として水中 1 日養生を行った場合には、炭酸化養生を行う前後で平均細孔径はわずかに減少した。しかし、前養生として水中 7、27 日養生を行った場合、平均細孔径は炭酸化前よりも増大し、炭酸化養生を延長すると、前養生が水中 7 日の場合では減少する傾向を示した。配合 C では、炭酸化養生を行うことによって、平均細孔径は炭酸化養生前よりも減少したが、前養生が水中 27 日の場合では、配合 A の前養生水中 7 日の場合と同様の傾向を示した。炭酸化養生による平均細孔径の増大は、炭酸化に起因する C-S-H などの水和物の変化によるものと推察され、さらに炭酸化養生を延長して行うことによる平均細孔径の減少は、 C_2S と炭酸ガスが反応したものと推察される。配合 A および C で炭酸化養生による平均細孔径の挙動が異なるのは、前述したように、配合 A よりも C_2S を混入した配合 C の方が C-S-H の変化が軽減できるためであると推測される。また、水中養生期間が長くなるほど、C-S-H の変化による平均細孔径の増大が生じやすくなるため、早期に炭酸化養生を行う方が、平均細孔径を減少できると考えられる。

4. まとめ

本検討で得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 炭酸化養生を施すことによってセメント系材料を緻密化するためには、粉体に C_2S を混入することが効果的である。
- (2) 炭酸化養生を行う場合、前養生として、水中 1 日あるいは 7 日養生が、空隙率の減少に効果的である。

謝辞

本研究において、多大な御助言、ご協力を頂きました東京工業大学の坂井助教授、電気化学工業(株)の盛岡氏、樋口氏、奥山氏に、感謝の意を表します。

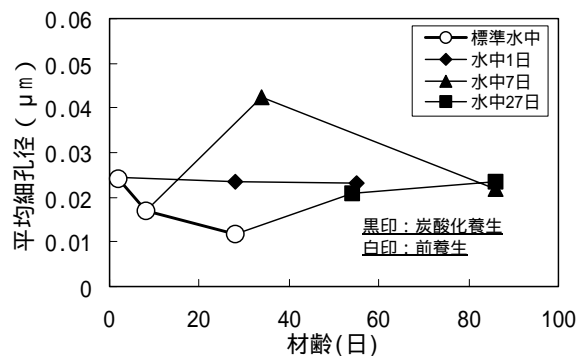


図 - 12 材齢と平均細孔径の関係 (配合 A)

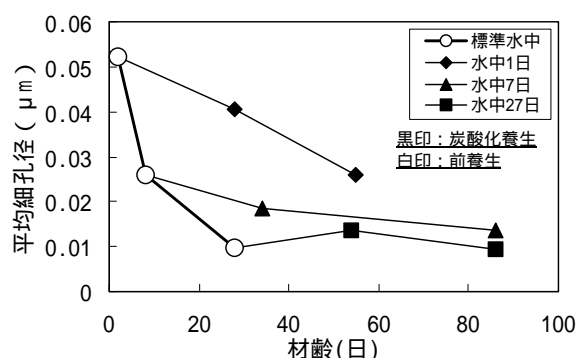


図 - 13 材齢と平均細孔径の関係 (配合 C)

参考文献

- 1) 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集, Vol.25, No.1, pp.653-658, 2003.7
- 2) 松里広昭, 船戸已知雄, 山崎之典: 炭酸化したセメント硬化体の強度と微細構造, セメント・コンクリート論文集, No.46, pp.592-597, 1992.1
- 3) 田澤榮一, 河合研至, 宮口克一: 高温高压水中養生した膨張コンクリート, Cement Science and Concrete Technology, No.53, pp.441-447, 1999.1
- 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) T.C.Powers: Physical Properties of Cement Paste, Proceedings of the Fourth International Conference on the Chemistry of Cement, U.S. National Bureau of Standards Monograph 43, Vol.2, pp.577-613, 1962