論文　炭酸化養生によるコンクリートの高耐久化

横関　康祐[*1]・渡邉　賢三[*2]・安田　和弘[*2]・坂田　昇[*3]

要旨：低熱ポルトランドセメントを若材齢において強制的に炭酸化養生することで，空隙率が 7～8 割に低減し，圧縮強度が 2 倍程度まで増大すること，カルシウムの溶解抵抗性が高くなることなどを実験により示した。さらに，数値解析により塩分浸透性が低減できることや，カルシウム溶出による変質深さが低減できる可能性があることを示した。

キーワード：炭酸化，空隙率，塩分浸透性，溶出，数値解析

1.　はじめに

コンクリートは，細孔中を各種物質が移動することで材料自身が変質するとともに，鋼材が埋め込まれている場合には塩分や炭酸ガスなどの腐食性物質が移動して鋼材腐食を引き起こし，ひび割れなどを発生する。これらに対して，一般的には水セメント比の低減や混和材を利用することで空隙率を減らす，化学的な性能を改良する，などの対策が採られる。また，溶出による変質（セメント成分が水に溶解，外部に浸出することによる）に対しては，水和物自身を改良して溶解抵抗性を高めることが必要である。

本論文の主題であるコンクリートの炭酸化反応は，鋼材腐食の観点からは鋼材を保護する不動態皮膜を破壊し，鋼材腐食のきっかけとなる。しかしながら，養生方法や反応時期によっては組織を緻密化し，強度を大きくすることが知られている [1),2)]ため，コンクリートの耐久性を高める可能性もあるものと考えられる。

そこで，本論文では，強制的に炭酸化養生を行うことでコンクリートの耐久性を高める方法について実験及び数値解析によりその効果を評価することを目的とする。

2.　実験概要

2.1　使用材料及び配合

使用材料と配合を**表－1～3** に示す。セメントは既往の文献 [3)]を参考に中性化速度の大きい低熱ポルトランドセメントを用いた。

溶解試験用にペースト，その他の試験ではモルタル及びコンクリートを用いた。

2.2　試料作製方法

ペースト及びモルタルは JIS R5201 に従って練り混ぜた後，20℃90％の恒温恒湿室にて静置し，30 分経過毎に練返しを行って，ブリーディングがなくなりかけた時点で 4×4×16cm の型枠に打設した。コンクリートは強制二軸型ミキサで 90 秒間練り混ぜ，モルタルと同様にして練返しを行った後，10×10×40cm の型枠に打設した。打設後は 20℃90％の恒温恒湿室で型枠養生を１日，その後 20℃の水中養生を１日行った後，所定の材齢まで 5%CO_2 の促進中性化試験槽（20℃，60％RH）で強制炭酸化養生を行った。

2.3　試験方法

(1)中性化深さ

所定の材齢経過後に割裂した試料の断面にフェノールフタレイン 1％溶液を噴霧し，表面に垂直に 5mm 間隔で未変色域の深さを測定した。

(2)強度・微小硬度

圧縮強度を JIS R 5201 及び JIS A1108 に従って測定した。また，ビッカース硬度測定試験機を用い，JIS B 7734 に従って，切断後研磨した

*1 鹿島技術研究所　土木技術研究部　材料・LCE グループ　主任研究員　(正会員)
*2 鹿島技術研究所　土木技術研究部　材料・LCE グループ　研究員　(正会員)
*3 鹿島技術研究所　土木技術研究部　材料・LCE グループ　グループ長　工博　(正会員)

表－1　使用材料

種類	品　質
水（W）	イオン交換水
セメント (C)	低熱ポルトランドセメント：密度 3.22g/cm^3，比表面積 3,350cm^2/g
細骨材 (S)	山砂：密度 2.62g/cm^3，実積率 68.7%，F.M.=2.69
粗骨材 (G)	硬質砂岩砕石：密度 2.65g/cm^3，実積率 60.0%，F.M.=6.76

表－2　セメントの化学組成（%）

Ig. loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
0.82	25.84	2.82	2.89	63.05	0.84
SO_3	Na_2O	K_2O	Cl^-	C_2S	C_3A
2.27	0.21	0.26	0.007	52	3

表－3　使用配合

種別	W/C（%）	air（%）	s/a（%）	単位量（kg/m^3）				単位容積質量 (kg/m^3)
				W	C	S	G	
P	70	0	-	693	990	0	0	1,682
M	40	0	100	271	679	1,357	0	2,307
	55	0	100	339	616	1,232	0	2,186
	70	0	100	395	564	1,127	0	2,086
C	40	4.5	43	165	413	746	1,000	2,323
	70	4.5	47	165	236	883	1,007	2,290

断面を深さ方向に 1~2mm ピッチで 10 点ずつ測定を行った。

(3)空隙率

水銀圧入法により炭酸化領域及び未炭酸化領域の空隙率の測定を行った。

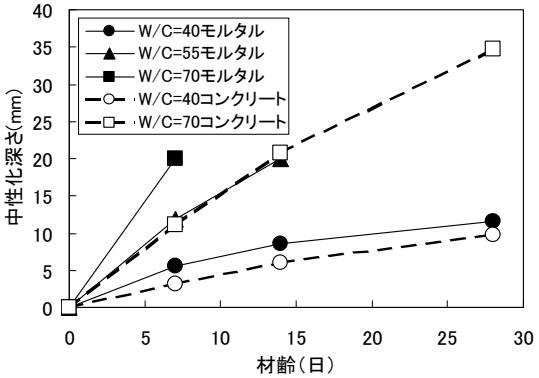
(4)溶解試験

ペーストを 28 日間養生後粉砕し，0.125～0.2mm の大きさにふるい分け，得られた試料を固相重量に対して 10～3,000 倍のイオン交換水中に混ぜ合わせ静置した。その後１週間に１回撹拌を行うとともに pH を測定し，3 ヵ月経過後に溶液を分離抽出して，溶解しているイオン濃度を JIS K 0101 に基づいて分析した。

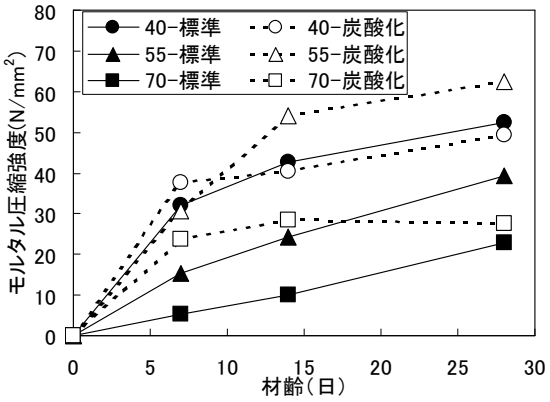
3.　実験結果

3.1　初期性状

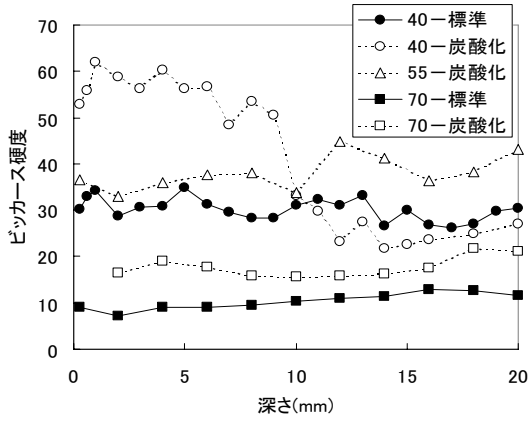
強制炭酸化養生モルタル及びコンクリートの中性化深さ測定結果を**図－1** に示す。水セメント比 W/C＝70，55%のモルタルは，それぞれ前養生終了後 5，12 日間の炭酸化養生で 4×4×16cm の供試体の全てが炭酸化した。W/C が 40，70%のコンクリートでは，4 週間の養生を行うことで，それぞれ約 10，30mm 程度炭酸化した。



図－1　中性化深さ測定結果



図－2　圧縮強度試験結果



図－3　ビッカース硬度分布

モルタルの圧縮強度測定結果を**図－2** に示す。炭酸化養生により初期材齢において強度増加が認められた。この傾向は W/C70%において最も顕著であるが，4 週間後の効果は W/C55%が最も大きく，強度は約 2 倍となった。W/C70%で炭酸化養生したものの強度が材齢 7 日以降変化しない理由は，炭酸化の進行に伴い水和が停止した，あるいは炭酸化反応が進んで，水酸化カ

ルシウム $Ca(OH)_2$ のみならず，珪酸カルシウム水和物 C-S-H も炭酸化することにより C-S-H が分解[4), 5)]したことが原因と考えられる。W/C に応じた適切な養生期間，養生方法の設定が重要であり，さらなる検討が必要であると考える。

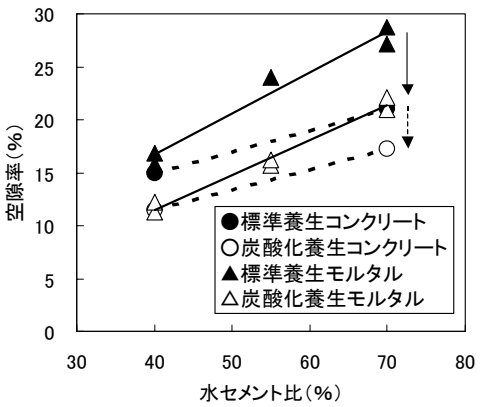
モルタルのビッカース硬度分布を**図－3** に示す。いずれも炭酸化養生の方が標準養生よりも硬度が大きくなっている。W/C40%では，深さ 10mm までの硬度が増加しており，中性化深さと一致しているが，内部の硬度が低いため，圧縮強度は増加しなかったと考えられる。一方，炭酸化養生の W/C55％では標準養生の W/C40%よりも硬度が増加しており，圧縮強度と同様の傾向が得られた。

モルタル及びコンクリートから採取したモルタル部分の空隙率測定結果を**図－4** に示す。炭酸化養生したものは，モルタルでは標準養生に対して空隙率が 7～8 割に，コンクリートでは 8 割程度に低下した。標準養生，炭酸化養生ともに W/C と空隙率はほぼ比例して増加する傾向にあり，コンクリートの方が W/C の増加に対する空隙率の増加率は小さい。

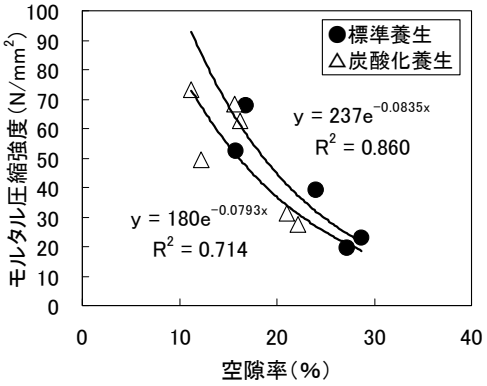
4 週間養生後のモルタルの空隙率と圧縮強度の関係を**図－5** に示す。空隙率と圧縮強度には高い相関があるが，炭酸化養生を行ったものを標準養生と比べると，同一空隙率では圧縮強度が若干低下する傾向が見られた。標準養生で生成される $Ca(OH)_2$ よりも炭酸化養生で生成する炭酸カルシウム $CaCO_3$ の結晶が大きいため，全体としての空隙率は低下して圧縮強度は上昇するものの，水和物の結晶形状や空間的配置の影響を受けて，同一空隙率では炭酸化養生の方が低い強度になっているものと推察される。

3.2 溶解性状

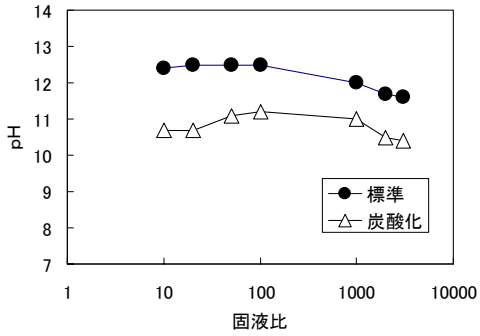
溶解試験における pH は，試験開始後 1 週間で高い値となったが，その後漸増したため，ほぼ安定となった 3 ヵ月後の pH を**図－6** に示す。標準養生のものでは pH が 12.5 程度から固液比が大きくなるにつれて低下した。一方，炭酸化養生したものは pH が 10.7 程度から固液比の増



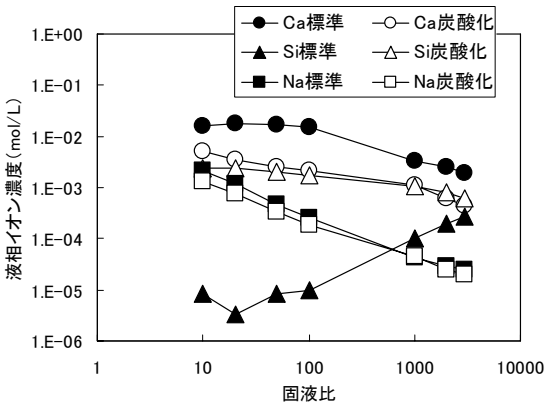
図－4　空隙率測定結果



図－5　空隙率と圧縮強度の関係



図－6　溶解試験における pH(18°C)



図－7　イオン分析結果

加に伴って漸増し，固液比 100 程度から低下する傾向を示した。炭酸化養生で生成される $CaCO_3$ の溶解度（溶解度積 logKsp=－8.5）が $Ca(OH)_2$ の溶解度（logKsp=－4.4）より低いことにより pH 値の差が生じていると考えられ，炭酸化養生ではある程度作用水量が多くならないと溶解が生じないことを表していると思われる。

3 ヵ月経過時点で抽出した溶液中の溶解イオン分析結果を**図－7** に示す。ナトリウムイオンの溶解傾向は，標準，炭酸化養生とも同一であるが，溶解カルシウムイオン濃度に関しては炭酸化養生の方が低くなっている。セメントの主成分であるカルシウムの溶出抵抗性が高まっているということは，溶出による変質に対する抵抗性が高まると考えてもよいと考えられる。ただし，今回の試験では炭酸化養生の溶解シリカ濃度が高く，前述のように一部 C-S-H の炭酸化による分解が生じていると考えられるため，これを抑制する必要があると考える。

以上の結果から，炭酸化養生したペーストは溶出抵抗性に優れる可能性が示唆された。また，地中に建設される放射性廃棄物処分場の観点からは，コンクリートから生じる浸出水の pH を低くする要求があることからも強制炭酸化コンクリートの優位性が確認できたと考えられる。

4. 耐久性評価

コンクリート標準示方書では，コンクリートが各種の要求性能を満足することを確認することが義務付けられている。ここでの耐久性能の照査は，コンクリートの配合設計とコンクリート構造物に分かれており，それぞれ，中性化に対しては中性化速度係数と中性化深さ，塩害に対しては塩化物イオン拡散係数と鋼材位置での塩化物イオン量を照査することなどが示されている。ここでは，強制炭酸化コンクリートにおける塩害，及び化学的侵食性の代表としてセメント成分溶出に対する抵抗性を評価する。

4.1 塩分浸透抵抗性

既往の研究[6]を参考に，空隙率と塩化物イオン拡散係数を関係付けた式(1)により未炭酸化コンクリート及び炭酸化コンクリートの塩化物イオン拡散係数を算出し，式(2)に示す Fick の第二法則に基づき塩化物浸透速度を評価する。

$$D_{Cl} = f(\theta)\cdot D_0 \tag{1}$$

$$\frac{\partial C_{Cl}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D_{Cl}\frac{\partial C_{Cl}}{\partial x}\right) \tag{2}$$

ここで，$D_{C\,l}$：コンクリートの見掛けの塩化物イオン拡散係数(cm^2/s)，$f(\theta)$：空隙率及び空隙や骨材による細孔の屈曲に伴う拡散係数低減係数[6] $=0.001+0.07\cdot\theta^2+1.8\cdot(\theta-0.18)^2\cdot H(\theta-0.18)$，{H(x)=1(x>0)，H(x)=0(x≦0)}，θ：空隙率(cm^3/cm^3)，D_0：水中での塩化物イオン拡散係数(cm^2/s)$=1.74\cdot10^{-5}$（20℃），C_{Cl}：コンクリート 1L 中の可溶性塩化物イオン濃度(mol/L)，x：表面からの深さ(cm)を表す。

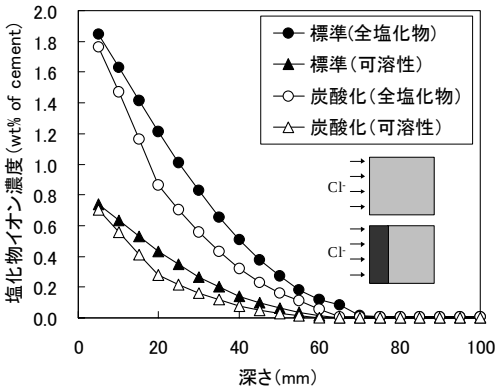
なお，細孔溶液中を移動する塩化物イオンは可溶性塩分のみとし，丸屋の方法[7]に従い，塩化物イオン濃度に応じて固定化率を変化させた解析を行った。鉄筋腐食発生限界濃度は可溶性塩分が 0.04wt% of cement となった時点とした。前述の実験結果を基に 4 週間養生後のコンクリートを対象とした解析条件を**表－4** に示す。炭酸化深さは実験結果を基に W/C に応じ 10～30mm と変化させた。

表－4 解析条件

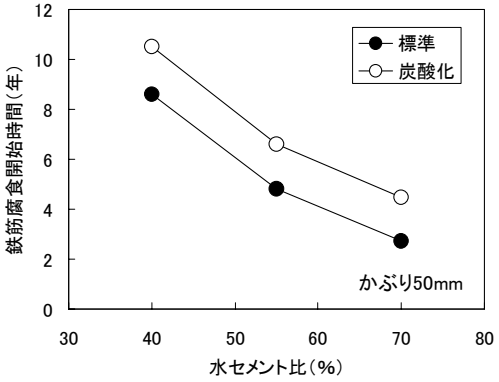
ケース	1	2	3	4	5	6
水セメント比 W/C(%)	40		55		70	
炭酸化深さ (mm)	0.0	10	0.0	20	0.0	30
空隙率 θ * (cm^3/cm^3)	0.106 0.069		0.136 0.099		0.167 0.130	
拡散係数 D_{Cl}* ($10^{-8}cm^2/s$)	3.11 2.32		3.99 2.93		5.13 3.80	
境界濃度	0.529 mol/L (3.0wt%-Cl^-)					
初期固定塩分	0.07 wt% of cement					

*上段：未炭酸化部，下段：炭酸化部を示し，モルタルの実験データからコンクリートに換算した値

10 年後の塩化物イオン濃度分布（W/C=55%）を**図－8** に示す。表面部分での塩化物イオン濃度の勾配が標準養生に比べて炭酸化養生の方が急であり，塩化物イオンの浸透が抑制されていることが分かる。



図－8　塩化物浸透分布（W/C=55%）



図－9　鉄筋腐食開始時間

かぶり 50mm とした場合の W/C と鉄筋腐食開始時間の関係を**図－9** に示す。標準養生に比べて炭酸化養生では 2～6 割程度寿命が延伸することが分かる。なお，W/C が大きいほど強制炭酸化深さが大きくなっているため，W/C が大きいほど寿命の延伸効果が大きい結果となった。

4.2　溶出抵抗性

セメント水和物の固液溶解平衡及び多種イオンの物質移動を考慮した式(3)及び細孔溶液中のイオンの電気的中性条件である式(4)を用いて長期のカルシウム溶出抵抗性を評価する。解析方法の詳細は文献[8),9)]を参照されたい。

$$\frac{\partial(\theta \cdot C_i)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D_i \frac{\partial(\theta \cdot C_i)}{\partial x} \right) + \frac{\partial C_{pi}}{\partial t} \qquad (3)$$

$$\sum_i z_i \cdot C_i = 0 \qquad (4)$$

ここで，C_i：ペースト細孔溶液中の i イオン濃度(mmol/L)，t：溶出開始後の経過時間(sec)，D_i：細孔の屈曲などを考慮したペースト細孔溶液中の見掛けのイオン拡散係数(m^2/s)=P_{vol}･$f(\theta)$･D_{0i}，P_{vol}：コンクリート中のペースト容積比（cm^3/cm^3），D_{0i}：水溶液中でのイオン拡散係数(cm^2/s)，x：作用水境界からの深さ(m)，C_{Pi}：ペースト 1L 中の固相元素 i の濃度(mol/L)，z_i：イオンの価数を表す。

表－5　解析条件

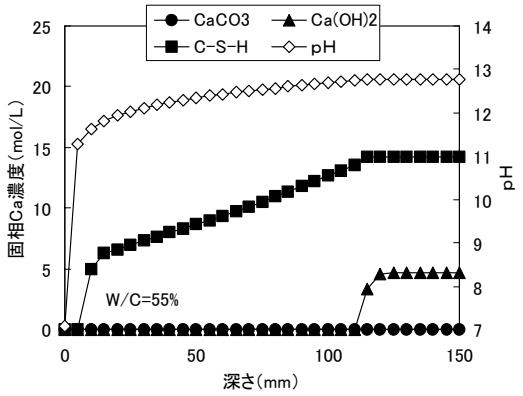
イオン種	初期濃度 C_0(mmol/L)*		Di ($10^{-8}cm^2/s$)	
	未炭酸化	炭酸化	未炭酸化	炭酸化
Ca^{2+}	16	5.3	3.07	1.38
Na^{+}	2.1	1.3	5.17	2.33
K^{+}	1.9	0.36	7.66	3.46
Cl^{-}	(0.4)	(0.4)	7.85	3.54
OH^{-}	17	0.34	20.0	9.02
SO_4^{2-}	0.016	4.5	4.07	1.84
CO_3^{2-}	35	1.6	3.68	1.66

*：固液比 10 の溶解試験におけるペースト細孔溶液との平衡水の試験値（Cl^-のみ推定値）

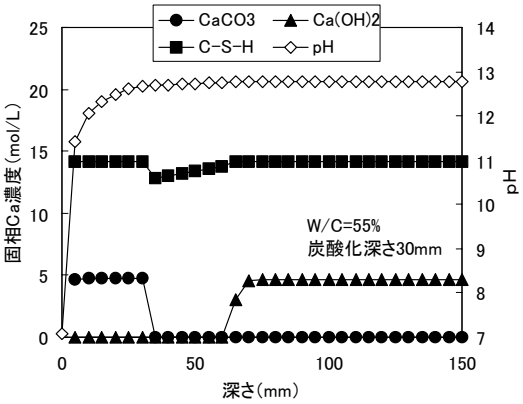
解析条件を**表－5** に示す。W/C70%のコンクリート（標準養生及び 10～100mm 炭酸化，P_{vol}=0.283）をイオン交換水に 100 年間浸漬した場合を解析対象とした。なお，$Ca(OH)_2$ 及び $CaCO_3$ の溶解度積は前記の値を用い，強制炭酸化領域では $Ca(OH)_2$ は存在せず，25%のカルシウムが $CaCO_3$, 残りの 75%が C-S-H であると仮定した（未炭酸化部は 25%が $Ca(OH)_2$，75%が C-S-H）。その他の条件は実験結果に基づいた。

100 年後の固相 Ca 濃度分布及び pH の予測結果を**図－10，11** に示す。$Ca(OH)_2$ 濃度が低下している変質深さは，標準養生では 125mm であるのに対して, 炭酸化養生(深さ 30mm)では表面部の炭酸化部分はほとんど溶出せず，炭酸化部の背面で $Ca(OH)_2$ の低下が認められるが，変質深さは 75mm と 6 割に減少している。また，主要水和物である C-S-H の溶出が抑制されていることが分かる。

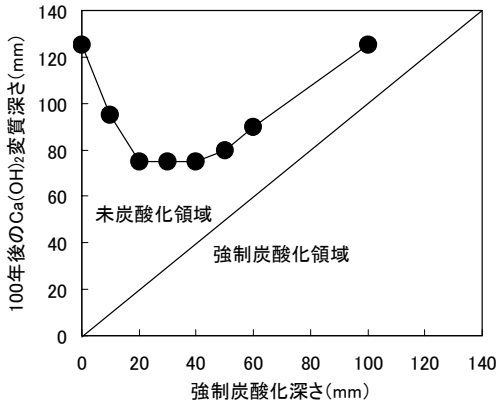
強制炭酸化深さを変更した場合の 100 年後の $Ca(OH)_2$ 変質深さとの関係を**図－12** に示す。炭酸化深さが 20mm まではほぼ直線的に変質深さを抑制することができ，20～40mm の効果が最も大きい。炭酸化深さが 40mm よりも大きくなった場合には，溶出量自体は大幅に減少するも



図－10　解析結果（標準養生）



図－11　解析結果（炭酸化養生）



図－12　炭酸化深さと $Ca(OH)_2$ 変質深さの関係

のの，炭酸化領域の背面に接する未炭酸化部でわずかながら変質が生じるため，炭酸化深さの増加に伴って変質深さは増加する傾向となる。

5．まとめ

本研究で得られた知見を以下にまとめる。

(1)低熱ポルトランドセメントを促進炭酸化養生することにより，標準養生に比べて空隙率が 7～8 割に低下し，W/C=55%ではモルタル強度が 2 倍程度まで増加する。また，カルシウムの溶解抵抗性が高まる。

(2)炭酸化養生期間と水セメント比を適切に選定することが高強度及び高耐久性を得るために重要である。

(3)強制炭酸化養生により，塩分浸透に起因する腐食開始時間を 2～6 割程度延伸できる可能性がある。また，溶出抵抗性が高まることが確認され，100 年後の変質深さは最大 6 割程度まで低減できる可能性がある。

参考文献

1) 日本コンクリート工学協会：炭酸化研究委員会報告書，1993
2) 佐伯竜彦ほか：中性化によるモルタルの強度変化，土木学会論文集，No.451，pp.69～78，1992.8
3) 鯉渕清ほか：炭酸化養生による低熱セメントモルタルの強度発現性，コンクリート工学論文集，第 10 巻第 2 号，pp.65～71，1999
4) 西川直宏，鈴木一孝：ケイ酸カルシウム水和物の炭酸化，セメント・コンクリート，No.528，pp.32～39，1991
5) 小林一輔著：コンクリート構造物の早期劣化と耐久性診断，森北出版，1991
6) Garboczi, E.J. and Bentz, D.P.: Computer simulation of the diffusivity of cement-based materials, Journal of Materials Science 27, pp.2083-2092, 1992
7) 丸屋剛：コンクリート中の塩化物イオンの移動に関する解析手法の構築，東京大学学位論文，1995
8) 横関康祐ほか：カルシウムイオンの溶出に伴うコンクリートの変質に関する実態調査と解析的評価，土木学会論文集，No.697／V-54，pp.51～64，2002.2
9) 横関康祐ほか：各種イオンを考慮したセメント系材料の溶出に関する解析的検討，CS-155，土木学会年次学術講演会，2000