

論文 γ -2CaO $\cdot$ SiO₂を用いたコンクリートの力学特性と耐久性能渡邊 賢三^{*1}・横関 康祐^{*2}・芦澤 良一^{*3}・坂田 昇^{*4}

要旨： γ -2CaO $\cdot$ SiO₂で置換した結合材を用い，炭酸化養生で耐久性を向上させる“毒をもって毒を制す”手法について実験的な評価を加えた。コンクリートの力学特性を普通コンクリートなどと比較した結果，空隙率の減少に起因する強度増進が認められた。さらに，実験にて取得されたデータを基に，解析的な手法を用いて溶脱挙動について評価を行ったところ，変質深さは10,000年間で普通コンクリートの1/4に相当する約60mmとなり，優れた耐溶脱性能を有すると推察された。

キーワード： γ -2CaO $\cdot$ SiO₂，炭酸化，力学特性，耐久性，溶脱

1. はじめに

コンクリート標準示方書が性能照査型に移行し，耐用年数と環境条件からコンクリートの性能を選定することが必要となった。そのため，100年を超えるような長期の耐久性が要求される重要構造物においては，耐久性の極めて高いコンクリートが求められる。そこで，一般的な鉄筋コンクリート構造物においては鉄筋腐食を招く“毒”とされている中性化のうち，炭酸化反応に注目し^{1,2)}，炭酸化養生によって耐久性を向上させる手法を検討してきた^{3,4)}。これは，ダイカルシウムシリケート γ 相(γ -2CaO $\cdot$ SiO₂，以下 γ C₂S)と炭酸イオンが反応することでセメント硬化体を緻密化し，物質移動を抑制し，耐久性を向上させる，“毒をもって毒を制す”手法であり，強度増加，溶脱抵抗性の向上などの効果も得られることを確認している。

本論文では，低熱ポルトランドセメントに γ C₂Sなどの混和材を置換した結合材を用い，炭酸化養生することで得られる緻密で溶解度の小さいコンクリートの適用性検討を目的として，各種検討を行った。力学性能については，普通コンクリートとこれまで検討の主であったモルタ

ルとの比較検討を行った。さらに，耐久性能評価を目的として，本研究で得られた物性を基に，長期溶脱抵抗性に関する解析的な評価を加えた。

2. 適用性評価試験

2.1 使用材料および配合と養生方法

試験には，普通コンクリート（以下，NC）， γ C₂Sを用いた高耐久コンクリート（以下，HDC）およびHDCから粗骨材を除いたモルタル（以下，HDM）を対象とした。表-1の使用材料に示すように，セメントには低熱ポルトランドセメント（以下LPC）および普通ポルトランドセメント（以下OPC）を用いた。 γ C₂Sは工業原料を用いて実キルンで焼成し，ダスティング直後のものを使用した。ここでダスティングとはクリンカー焼成後の温度低下時に γ C₂Sが生成し膨張することによって，自ら微粉化する現象である。さらに，混和材としてフライアッシュおよびシリカフュームを用いた。骨材は山砂と碎石を用い，混和剤はポリカルボン酸系高性能減水剤および消泡剤を用いた。繊維は12,000本のカーボンフィラメントを束ねて撚り，エポキシ樹脂にて結束してカットした炭素繊維を用いた。表-2にコンク

*1 鹿島建設（株） 技術研究所 材料・LCEグループ（正会員）

*2 鹿島建設（株） 技術研究所 材料・LCEグループ 上席研究員 工博（正会員）

*3 鹿島建設（株） 技術研究所 材料・LCEグループ 工修（正会員）

*4 鹿島建設（株） 技術研究所 材料・LCEグループ チーフ兼上席研究員 工博（正会員）

表-1 使用材料

分類	種類	記号	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	備考
セメント	低熱ポルトランドセメント	LPC	3.22	3,380	CaO;63.0%,SiO ₂ ;26.1%,Al ₂ O ₃ ;2.8%
	普通ポルトランドセメント	OPC	3.16	3,310	CaO;64.6%,SiO ₂ ;21.0%,Al ₂ O ₃ ;5.3%
混和材	ダイカルシウムシリケートγ相	γ	2.85	1,500	CaO;61.9%,SiO ₂ ;35.0%,Al ₂ O ₃ ;1.7%
	フライアッシュ	FA	2.40	5,450	CaO;5.1%,SiO ₂ ;56.5%,Al ₂ O ₃ ;28.1%
	シリカフューム	SF	2.20	200,000	CaO;0.1%,SiO ₂ ;97.7%,Al ₂ O ₃ ;0.4%
細骨材	山砂	S	2.65	—	FM 2.63, 吸水率 1.88%
粗骨材	碎石	G	2.65	—	FM 6.63, 吸水率 0.65% Gmax20mm
繊維	炭素繊維	CF	1.9	—	Φ1.0mm, L30mm
混和剤	高性能減水剤	SP	—	—	ポリカルボン酸系

表-2 コンクリートおよびモルタル配合

配合 種類	セメント 種類	水セメント比 (%)	水結合材比 (%)	水粉 体比 (%)	細骨 材率 (%)	質量割合 FA:SF:γ (%)	単位量 (kg/m ³)							
							W	C	FA	SF	γ	S	G	CF
NC	OPC	43	43	43	42.6	0:0:0	168	391	—	—	—	749	1009	—
HDC	LPC	75	43	30	50	20:10:30	150	200	100	50	150	856	843	1.9
HDM	LPC	75	43	30	100	20:10:30	220	293	146	73	220	1253	—	—

リートおよびモルタルの配合を示す。NC, HDC および HDM の水結合材比を同一として, NC は目標スランブを 8cm, 目標空気量を 4.5%, HDC は目標スランブを 18cm, 目標空気量を 2.5%とした。表-3 に試験項目を示す。養生方法は NC, HDC, HDM 全て標準水中養生とし, HDC と HDM については, 強制炭酸化養生も実施した。強制炭酸化養生は, 打設後 1 日間気中養生 (20℃, 80%RH) し, 脱型後, 1 日間標準水中養生した後, 26 日間強制炭酸化養生 (50℃, 60%RH, CO₂ 濃度 20%) を行った。なお, 強制炭酸化養生後の各種試験は供試体温度が室温になるまで静置した後, 実施した。

2.2 力学性能

(1) 実験概要

力学性能に関する試験は, 圧縮強度を除き材齢 28 日で実施した。試験方法は表-3 に示す方法に準拠した。なお, HDC および HDM については各試験材齢にてモルタル破断面にフェノールフタレイン溶液を噴霧し, 中性化深さを測定した。

(2) 実験結果と考察

図-1 に HDC と HDM の炭酸化深さの測定結果を示す。図には $\sqrt{t}$ 則での回帰式を併せて示した。

表-3 試験項目一覧

No.	試験項目	備考 (試験方法)
1	圧縮強度	JIS A 1108:1999
	ヤング係数	JIS A 1149:2001
2	引張強度	JIS A 1113:1999
3	曲げ強度	JIS A 1106:1999
	曲げじん性係数	JSCE-G 552-1999
4	空隙率	水銀圧入法

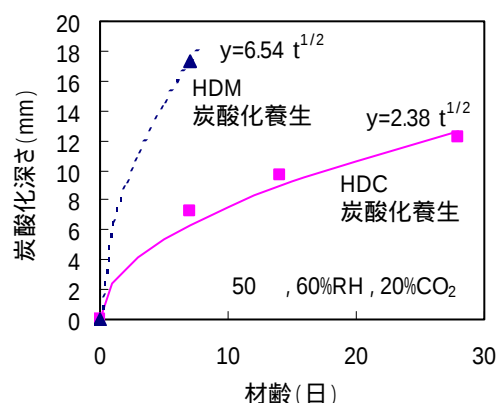


図-1 炭酸化深さ測定結果

ここで, HDM は 1 点のみ測定結果から求めたため参考として破線で示した。HDM の炭酸化速度の方が HDC よりも大きく, 炭酸化速度係数は概ね HDM が HDC の 2.7 倍になることが分かった。なお, 14 日材齢において HDM の炭酸化深さは 20mm を超

えた。モルタルに比べ、コンクリートの炭酸化速度が小さくなったのは、粗骨材の混入によって物質移動経路が長くなり、屈曲度が大きくなったためと推測される。

図-2 に圧縮強度の推移を示す。図-2 より HDC の強制炭酸化養生、NC の水中、HDC の水中養生の順で強度発現が早く、28 日強度も大きくなった。これは、HDC 中の γ -C₂S が炭酸と反応して組織を緻密化させたためと推測された。なお、HDC の炭酸化養生と水中養生の強度差を γ -C₂S と炭酸の反応による強度増進と仮定すると、30 ~ 42N/mm² に相当し、材齢 7 ~ 28 日までその差は大きく変化していない。また、炭酸化養生したものは、材齢 7 日で水中養生 28 日よりも大きな強度が得られている。したがって、炭酸化による反応は非常に早い時期に進み、その後は水和反応も継続するものと考えられる。

図-3 に圧縮強度に対する各種強度特性の関係を示す。なお、曲げ強度はひび割れ発生時の強度を示す。一般的にコンクリートの圧縮強度に対する比率は、引張強度で 1/10 ~ 1/13、曲げ強度で 1/5 ~ 1/8 程度であり、高強度になるとその比率は小さくなるとされる。図-3 で示した物性は上述の範囲内にあり、HDC も一般的なコンクリートの物性の範疇にあると推測された。また、炭酸化によって特に引張強度の増進効果が大きいことが分かった。

図-4 に曲げ試験結果を示す。なお、図中の数字は曲げじん性係数を示す。NC は繊維を混入していないため、ひび割れ発生と同時に破断した。炭酸化養生を行った方が、ひび割れ発生後も荷重が増加し、大きな曲げじん性が得られた。これは、コンクリート部分が炭酸化によって強度が増加したことや、繊維とコンクリートの界面の遷移帯が炭酸化によって生成した炭酸化合物によって充填され、使用した炭素繊維の引抜け強度が増加したものと考えられた。

図-5 に外部の空隙率の経時変化を示す。空隙率測定に際し、「外部」とは各材齢における HDC の炭酸化している表面側を示し、「内部」とは各

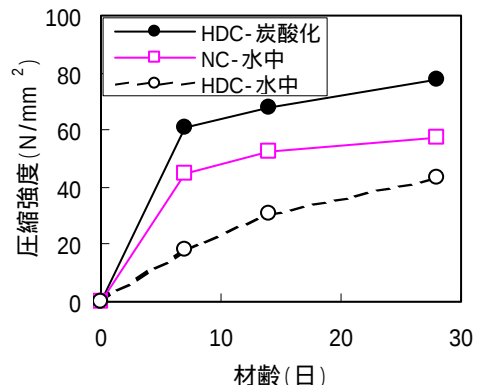


図-2 圧縮強度発現

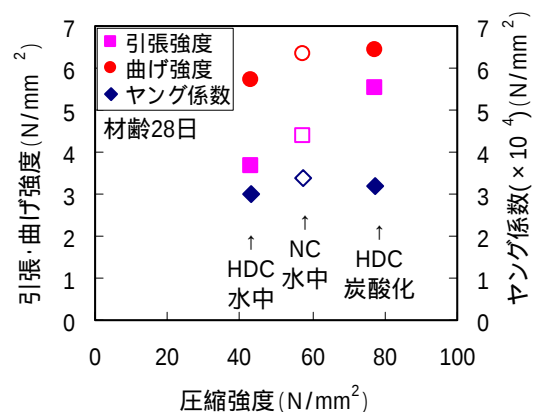


図-3 圧縮強度と各種力学性能の関係

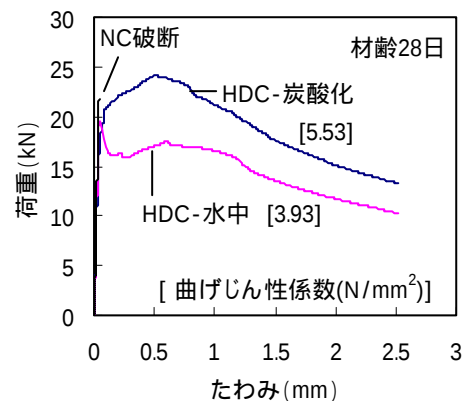


図-4 曲げ試験における荷重-たわみ曲線

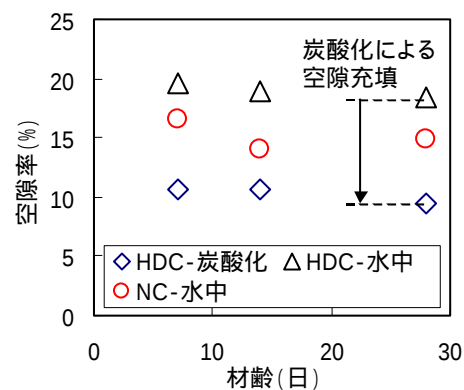


図-5 空隙率測定結果

材齢における HDC の炭酸化していない内部であると定義した。HDC の炭酸化養生における空隙率は 28 日材齢において HDC の水中養生に比べ 10% 程度、NC に比べ 5~9% 小さくなった。図-5 に示したように、この差が $\gamma\text{C}_2\text{S}$ と炭酸の反応による組織の緻密化によるものと推測される。また、HDC の空隙は打設から材齢 7 日までの減少量が大きいことから⁵⁾、圧縮強度発現と同様に $\gamma\text{C}_2\text{S}$ と炭酸による空隙充填も比較的早期に生じるものと推測される。

図-6 および図-7 に空隙径分布の結果を示す。図-6 は HDC の外部と内部を比較した結果であり、炭酸化率の大きいと推測される外部の方が、約 0.01, 0.1 μm に位置するピークが小さくなっていることがわかる。これは、 $\gamma\text{C}_2\text{S}$ の炭酸化反応による炭酸カルシウムの生成やセメントの水和によるカルシウムシリケート水和物（以下 CSH）の生成によって、このサイズの空隙が減少していくものと推測された。図-7 はコンクリート種類を比較した結果である。図より HDC は炭酸化養生を行うことで空隙構造が大きく変化することが分かる。その変化は、特に小径側の空隙が著しく減少し、空隙量全体が小さくなる現象であり、既往のペーストでの検討¹⁾と同等の結果となった。NC は HDC の炭酸化養生、水中養生の中間に位置し、HDC の炭酸化による緻密化の効果が大きいことが伺える。

図-8 に空隙率と圧縮強度の関係を示す。全体の傾向として、空隙率の減少に従い圧縮強度は大きくなる傾向となった。HDC と HDM は、ほぼ同じ空隙率で同等の圧縮強度を発現している。一方で、HDC における養生方法の相違は、空隙率と圧縮強度に大きな影響を与えることが伺える。

2.3 耐久性能

(1) 検討概要

HDC および NC の溶脱抵抗性について、10,000 年間の挙動を解析的手法によって評価した。解析手法は、溶解反応と物質移動を考慮したカルシウム溶出予測モデル⁶⁾を用いた。表-4 に解析に使用した入力値の一部を示す。解析対象とし

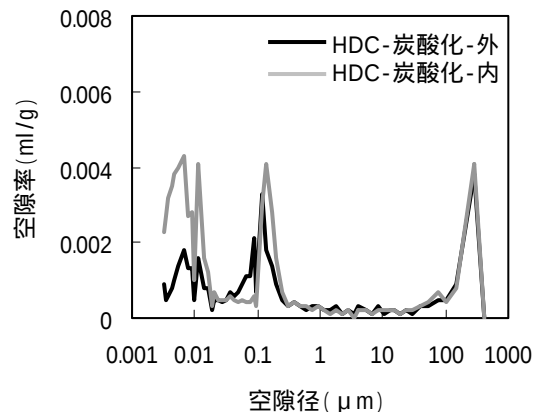


図-6 空隙径分布（測定位置の影響）

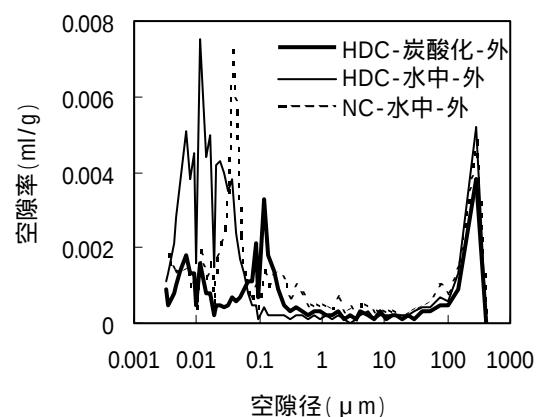


図-7 空隙径分布（コンクリート種類の影響）

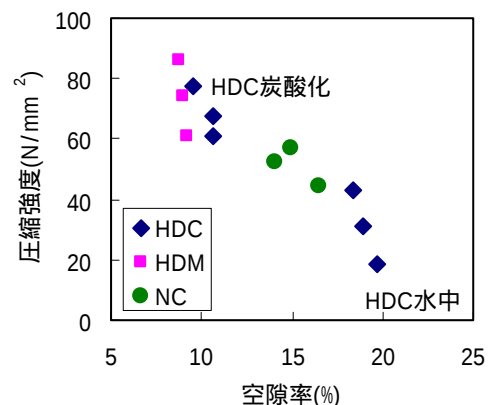


図-8 空隙率と圧縮強度の関係

た NC, HDC は表-1 および表-2 に示したコンクリートであり、HDC は表面から深さ 30mm まで炭酸化していると仮定し、図-5 で得られた空隙率の減少を反映させた。さらに、 $\gamma\text{C}_2\text{S}$ の炭酸化反応による空隙減少が拡散係数に与える影響を 1/10 と仮定した。また、図-9 の溶解平衡関係図²⁾に示すように HDC の炭酸化した領域はセメント硬化体からのカルシウム（以下 Ca）溶出が抑制される効果を入力した。なお、HDC の炭酸化してい

表-4 解析入力値

	項目	NC	HDC
環境	温度	20	
	接触方法	拡散場（移流なし）	
	境界条件	0 mol/L	
材料	結合材	OPC	LPC, FA, SF, γ -C ₂ S
	配合	（表-2 参照）	
	空隙率	20.7%	9.5%
	炭酸化	なし	30mm

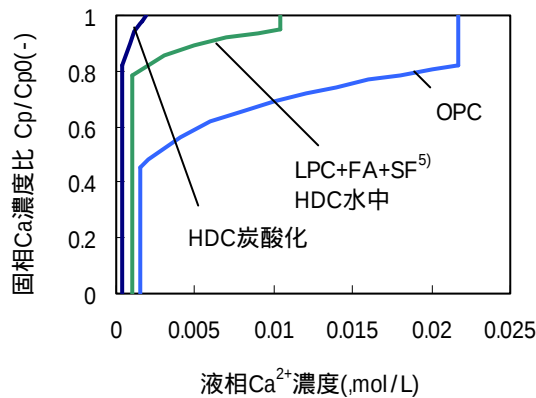


図-9 溶解平衡関係図

ない硬化体は LPC+FA+SF²⁾ と同等とした。

(2) 計算結果と考察

図-10 に NC と HDC の Ca 濃度分布の経時変化を示す。NC の場合、コンクリート内部の Ca 濃度が段差形状で分布していることが分かる。この形状はセメント硬化体中の水和生成物の溶解度起因し、比較的溶解度の大きい水酸化カルシウム（以下 CH）が選択的に溶解し、その後、カルシウムシリケート水和物（以下 CSH）が溶解するためと考えられる。一方で、HDC の場合、10,000 年経過しても Ca 濃度分布は表面近傍のみの変化であり、NC に生じた段差形状がないことがわかる。これは、炭酸化領域より数 mm 奥に位置する未炭酸化領域において、炭酸化領域を越えて、極めて微量の溶脱が生じたためと推測される。これは、未炭酸化領域に存在する比較的溶解度の大きいものが溶脱していると考えられた。

図-11 に最大変質深さ（わずかでも Ca が減少している深さ）の経時変化を示す。10,000 年後において HDC が約 60mm、HDM が約 80mm、HDC の

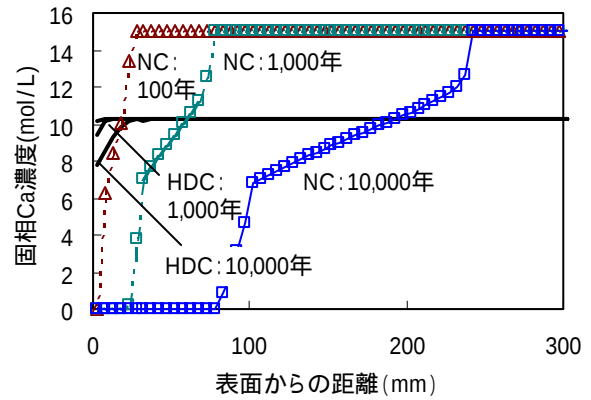


図-10 Ca含有量の推移（NC，HDC）

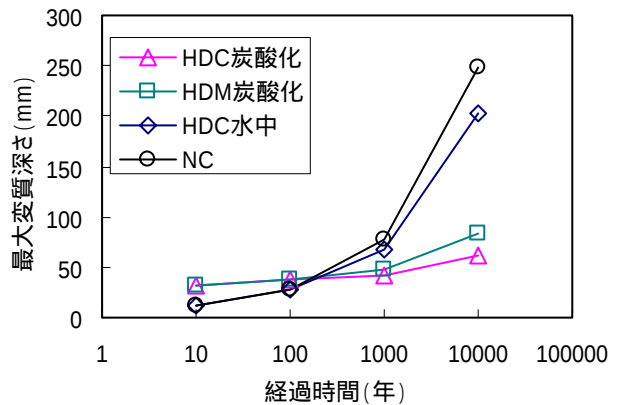


図-11 最大変質深さの経時変化

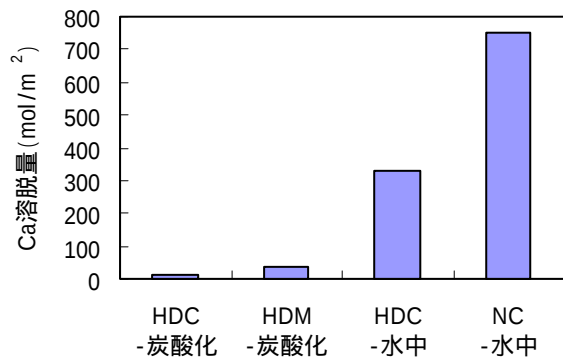


図-12 10,000年間のCa溶脱量

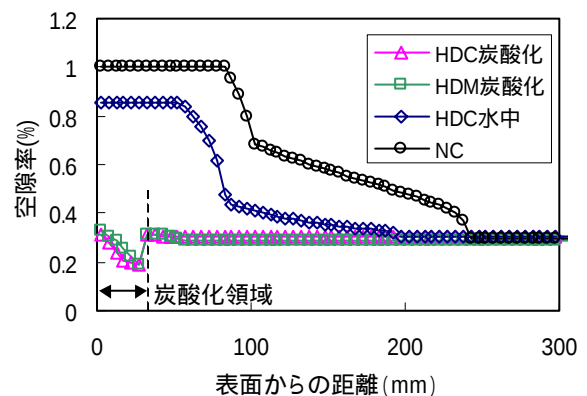


図-13 空隙率の分布（10,000年後）

水中養生のケースは約 210mm, NC は約 250mm の深さまで Ca 溶脱が確認された。炭酸化した HDM, HDC は変質深さが極めて小さく, さらに HDM (モルタル) に比べて HDC (コンクリート) の溶脱量の方が小さくなった。これは, 炭酸化進行速度と同じ傾向であり, 粗骨材の混入による物質移動経路の変化が影響していると考えられる。また, HDC の炭酸化と水中のケースを比較すると, 炭酸化によって溶脱深さが著しく減少することが分かる。これは, 炭酸化による溶解度および拡散係数の低下が複合して寄与しているものと推測された。また, 10~100 年の比較的初期において, HDC, HDM の変質深さが NC より大きくなる結果となった。これは, 一方で, NC は Ca 含有量が多く, 溶脱深さも大きいことから, より多くの Ca が周辺に溶脱したためと考えられる。

そこで, 図-12 にコンクリート単位面積あたりから溶脱した Ca 量を示す。Ca 溶脱深さと同様, NC からは多くの Ca が溶脱し, 炭酸化した HDC, HDM からの Ca 溶脱量は NC の 2~3% 程度まで減少することが分かる。

図-13 にペースト体積に占める空隙率の分布を示す。縦軸の「1」はペースト全てが溶脱して空隙になったことを示す。NC は約 90mm の位置までペーストが完全溶出し, 密実性の低下, 組織の脆弱化が進行していると推測される。一方, HDC, HDM は, 表面から 30mm は炭酸化によって初期から空隙が小さくなっている領域であり, その炭酸化領域において空隙が増加した。これは炭酸化領域に存在する CSH が一部溶解したことに起因すると考えられる。さらに, 炭酸化領域より数 mm 奥の位置に関しても空隙が増加した。これは, 図-11 にて上述したように, 未炭酸化領域に存在する比較的溶解度の大きいものが溶脱していると考えられた。

3. まとめ

γ -C₂S を用い炭酸化養生することで得られる高耐久コンクリートの適用性検討を目的として, 力学特性と耐久性能を比較した結果, 各種構造

物に適用できる可能性を確認し, 以下の知見を得た。

- (1) 圧縮強度をはじめ, コンクリートでも強度増加が得られる。
- (2) 炭酸化養生により繊維補強効果が増加する。
- (3) 高耐久コンクリートについて実験にて取得されたデータを基に, 解析的な手法を用いて溶脱挙動について評価を行ったところ, 10,000 年間で約 60mm の溶脱深さとなると算定された。

今後の課題として, 強度特性に加えて耐久性, 施工性に関するデータを蓄積し, さらに, 合理的な炭酸化養生方法の確立について検討する必要があると考えられる。

謝辞

本研究の遂行に際しまして, 東京工業大学大門正機教授, 坂井悦郎助教授, 電気化学工業(株)の盛岡実氏, 石川島建材工業(株)の伊達重之氏に多大なご協力を頂きました。ここに紙面を借りて感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 坂井悦郎, 盛岡実, 山本耕三, 張璽, 大場陽子, 大門正機: 低熱ポルトランドセメント硬化体の炭酸化反応, Journal of the Ceramic Society of Japan, vol.107, pp.561-566, 1999
- 2) 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
- 3) 渡邊賢三, 横関康祐, 坂井悦郎, 大門正機: γ -2CaO $\cdot$ SiO₂ を用いたセメント系材料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.26, No.1, pp.735-740, 2004
- 4) 盛岡実, 奥山康二, 渡邊賢三, 横関康祐: γ -2CaO $\cdot$ SiO₂ を混和して炭酸化養生を行ったモルタルの塩化物遮蔽効果, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.2079-2084, 2004
- 5) 芦澤良一, 横関康祐, 渡邊賢三, 大門正機: 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.747-752, 2004
- 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