

γ -2CaO・SiO₂と炭酸化養生を併用したコンクリートの高耐久化技術

Improvement Technology of Durability of Cementitious Materials with γ -2CaO・SiO₂ and Carbonation Curing

芦澤 良一 渡邊 賢三
横関 康祐 坂田 昇

要 約

コンクリートの高耐久化には、空隙構造を緻密化して物質移動を抑制すること、及び水和物の組成を改質して溶解度や化学反応性を低下させることが効果的である。ダイカルシウムシリケート γ 相(γ -2CaO・SiO₂)で結合材の一部を置換したセメント系材料は、炭酸化養生を施した場合に極めて緻密なマトリクスが得られることを発見した。ここでは、さらに緻密なマトリクスを得ることを目的として、ダイカルシウムシリケート γ 相(以下、 γ C₂S)の他にフライアッシュやシリカフュームなどの置換率を変化させて最適な配合を見出す検討を行った。その結果、 γ C₂Sを30%、フライアッシュを20%及びシリカフュームを5%の重量割合で低熱ポルトランドセメントを置換した場合に、空隙量の最も小さなマトリクスが得られた。また、炭酸化養生を行うまでの前養生方法が緻密化に及ぼす影響についても検討し、1~7日間水中養生を行った後に炭酸化養生を施した場合が緻密化に効果的であった。さらに、耐久性評価として溶解試験を行い、 γ C₂S及び炭酸化養生を併用したセメント系材料は、低熱ポルトランドセメントを用いて標準水中養生を施した場合に比べて非常に優れた耐溶出性能を有することを確認した。

目 次

- I. はじめに
- II. 高耐久化手法の検討
- III. 耐久性能の検討
- IV. まとめ

I. はじめに

モルタルやコンクリートなどのセメント系材料は、その細孔中を経路として水和生成物の外部への溶出や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、組織の空疎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、空隙量や細孔径などの小さい緻密な構造として物質移動を抑制すること、及び水和物の組成を改質して溶解度や反応性を低下させることが効果的である。

セメント系材料は、強制的に炭酸化を行うことによって緻密化することが知られており^{1) 2)}、これまでに、低熱ポルトランドセメントを中心に炭酸化養生による耐久性向上手法を実験及び解析により検討してきた^{3) 4)}。さらに、水和反応は示さないものの、炭酸ガスと反応する γ C₂Sや徐冷スラグ微粉末を添加して炭酸化養生を行うことによって、緻密化と低溶出性が得られ、耐久性に優れたセメントマトリクスが実現できることを確認している^{1) 5)}。

本報は、炭酸化手法を用いたセメント系材料のさらなる耐久性向上を目的として実験的な検討を行ったものである。まず、材料特性や配合面からセメント系材料の緻密化を図るため、 γ C₂Sの比表面積や γ C₂S、フライアッシュ(以下、FA)及びシリカフューム(以下、SF)の混和材置換率を変化させて最適な配合の選定を行った。次に、

養生方法によってセメント系材料の緻密化を図るため、炭酸化養生を行うまでの前養生方法(以下、前養生方法)を要因とした実験的検討を行った。また、セメントマトリクス自体の耐久性を評価するために、 γ C₂S及び炭酸化養生を併用したペーストを用いて溶解抵抗性試験を実施し、耐久性の確認を行った。

II. 高耐久化手法の検討

1. 最適配合の検討

(1) 使用材料及び検討要因

使用材料をTable 1に示す。水はイオン交換水を用い、セメントは低熱ポルトランドセメント(以下、LPC)を用いた。 γ C₂Sは工業原料を用いて実キルンで焼成し、粒度調整をしない場合、及びボールミルを用いて粒度調整した場合の合計3種類を使用した。さらに、混和材としてFA及びSFを用い、細骨材には豊浦標準砂を用いた。混和剤はポリカルボン酸系高性能減水剤及び消泡剤を用いた。

配合及び検討ケースをTable 2に示す。モルタルは水粉体比(以下、W/P)を30%、細骨材と粉体重量比を1.0とした。なお、 γ C₂Sは水和反応を生じないが、ここでは粉体として結合材と置換した。検討要因は、 γ C₂Sの置換率、粒度及びフライアッシュの置換率とした。SFの置換率は、大量置換によってフレッシュ性状及び収縮性状などに及ぼす影響を加味して、その添加量を5%に固定した。なお、全ての配合におけるフレッシュ性状の目標値は、モルタルフローを250±50mm、空気量を2.0±1.0%とした。

(2) 試験方法

モルタルは、10Lモルタルミキサーを用いて、水及び粉体を低速で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

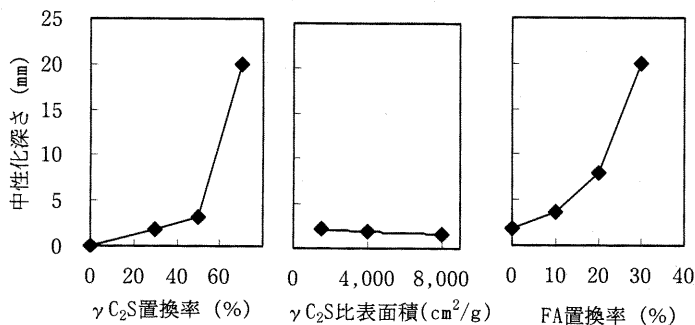
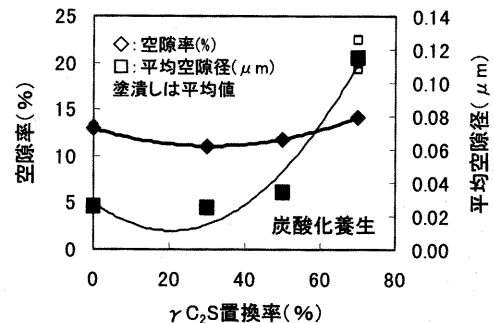
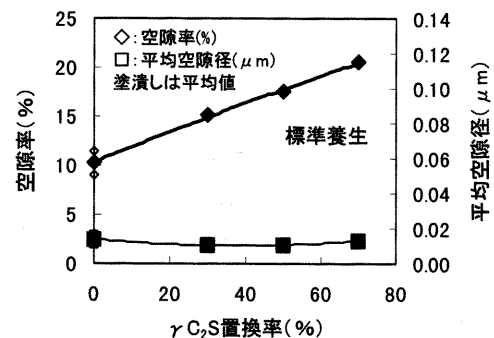
キーワード: 炭酸化, γ C₂S, 養生方法, 空隙率, 緻密化, 高耐久化

Table 1 使用材料
(Properties of Materials)

種類	記号	名称	比表面積 (cm^2/g)	密度 (g/cm^3)	化学成分 (mass%)							
					CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
セメント	LPC	低熱ポルトランドセメント	3,380	3.22	63.0	26.1	2.76	2.66	0.86	2.12	0.29	0.22
混和材	$\gamma\text{C}_2\text{S}15$	ダイカルシウム シリケート γ 相	1,500	2.99	61.9	35.0	1.7	0.1	0.5	—	—	0.1
	$\gamma\text{C}_2\text{S}40$		4,000	2.99	61.9	35.0	1.7	0.1	0.5	—	—	0.1
	$\gamma\text{C}_2\text{S}80$		8,000	2.99	61.9	35.0	1.7	0.1	0.5	—	—	0.1
	FA	フライアッシュ	5,450	2.40	3.7	55.2	28.6	7.8	0.7	1.51	0.83	1.64
	SF	シリカフューム	200,000	2.20	0.1	97.7	0.4	0.1	0.4	—	0.1	0.6
細骨材	S	豊浦標準砂	—	2.65	—	—	—	—	—	—	—	—

Table 2 検討ケース及び配合
(Experimental Factors and Mix Proportions of Mortar)

分類	ケース	W/P (%)	W/C (%)	混和材 種類	$\gamma\text{C}_2\text{S}$:FA:SF 置換率 (mass%)	$\gamma\text{C}_2\text{S}$ 比表面積 (cm^2/g)	単位量 (kg/m^3)					
							W	C	$\gamma\text{C}_2\text{S}$	FA	SF	S
II. 高耐久化手法の検討 (モルタル)	1-1	30	30	—	0:0:0	—	298	992	0	0	0	992
	1-2		43	$\gamma\text{C}_2\text{S}$	30:0:0	4,000	294	686	294	0	0	980
	1-3		60		50:0:0		292	486	486	0	0	972
	1-4		100		70:0:0		289	289	675	0	0	964
	1-5		43		30:0:0	1,500	294	686	294	0	0	980
	1-6		43		30:0:0	8,000	294	686	294	0	0	980
	1-7		55	$\gamma\text{C}_2\text{S}$, FA, SF	30:10:5	4,000	289	530	289	96	48	963
	1-8		67		30:20:5		286	429	286	191	48	953
	1-9		86		30:30:5		283	330	283	283	47	943
III. 耐久性能の検討 (ペースト)	2-1	40	40	—	0:0:0	4,000	552	1379	0	0	0	0
	2-2		57	$\gamma\text{C}_2\text{S}$	30:0:0		542	949	407	0	0	0
	2-3		89	$\gamma\text{C}_2\text{S}$, FA, SF	30:20:5		522	587	391	261	65	0

Fig. 1 中性化測定結果
(Results of Carbonation Depth)Fig. 2 $\gamma\text{C}_2\text{S}$ 置換率と空隙構造の関係 (炭酸化養生)
(Relation between Replacement Ratio of $\gamma\text{C}_2\text{S}$ and Porosity(Carbonation Curing))Fig. 3 $\gamma\text{C}_2\text{S}$ 置換率と空隙構造の関係 (標準水中養生)
(Relation between Replacement Ratio of $\gamma\text{C}_2\text{S}$ and Porosity(Water Curing))

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。練上り後、 $40 \times 40 \times 160\text{mm}$ の型枠に打込み、1日間 20°C 、90%RHの恒温恒湿槽にて初期養生を行った。脱型後、材齢28日まで 20°C 標準水中養生、あるいは1日水中養生後、10% CO_2 、 30°C 、60%RHの促進中性化槽にて炭酸化養生を行った。所定の養生を終了後、中性化深さ及び空隙量の測定を行った。中性化深さは、供試体を割裂して、モルタル破断面にフェノールフタレイン1%溶液を噴霧し、赤変しない深さを5mm間隔で測定し、その平均値を求めた。空隙量は、アセトン浸漬によって水和を停止した後、水銀圧入法により測定した。炭酸化養生した供試体は中性化領域のみを採取し、空隙測定用サンプルとした。なお、中性化領域が不十分な場合は、表面から2mmまでをサンプルとした。

(3) 試験結果及び考察

(a) 中性化深さ

Fig. 1 に中性化深さ試験結果を示す。なお、供試体寸法が 40×40×160mm であるため、中性化深さが 20mm の場合は全面中性化したことを示す。 γ C₂S の置換率が増加するほど中性化深さが大きくなる結果となった。 γ C₂S をセメントの内割置換しており、 γ C₂S の置換率の増加に従い単位セメント量が減少しているためであると考えられる。また、 γ C₂S の比表面積が小さいほど、わずかではあるが中性化深さが大きい結果となった。FA の置換率の変化による影響では、置換率が増加するほど中性化深さは大きくなり、この現象も FA 置換率の増加によって水セメント比が大きくなったことによるものと考えられる。

(b) 空隙量構造

Fig. 2 及び Fig. 3 に γ C₂S の置換率が空隙率及び平均空隙径に与える影響について養生方法ごとに示す。Fig. 2 の炭酸化養生においては、 γ C₂S の置換率が 30% の場合に、空隙率が最も小さくなる結果となった。また、平均空隙径も空隙率と同様の傾向を示した。これは、 γ C₂S が炭酸ガスと反応して緻密化する一方、 γ C₂S をセメントの内割置換としたことにより、 γ C₂S の置換率増加に伴い水セメント比が大きくなり空隙率が増加したためであると考えられる。したがって、 γ C₂S をセメントの内割置換ではなく、外割置換とすることで、 γ C₂S の炭酸化による緻密化とセメントの水和による緻密化の相乗効果が期待できるものと思われ、今後の検討が必要である。Fig. 3 の標準水中養生においては、 γ C₂S の置換率の増加に伴って空隙が増加する結果となった。これは γ C₂S の置換率の増加に伴い W/C が大きくなるため、空隙率が増加したものと推測される。

Fig. 4 に γ C₂S の比表面積が空隙率に与える影響を示す。 γ C₂S の比表面積が空隙率に及ぼす影響は比較的小さいものの、比表面積が小さいほど空隙率も減少する傾向を示した。今回用いた比表面積 1,500cm²/g の γ C₂S は、粒度調整などを行っていない場合であり、Fig. 4 は粉砕工程を省略しても十分な緻密化が可能であることを示すものである。

Fig. 5 に FA 置換率が空隙率に与える影響を示す。FA の置換率 20% において空隙率が最も小さくなる結果となった。これは、炭酸化養生下において FA の置換率を増加させた場合、以下に示す空隙増減の相互作用が生じているものと推測された。すなわち、試験に供した FA がセメント粒子より細かく、形状が球状であるため、FA の置換率を 20% まで増加させた場合、セメント粒子の間の空隙に FA が効果的に充填し、結果として空隙が若干減少したものと推測される。一方、20% を超えて FA 置換率を増加させた場合、水セメント比の増大とともに炭酸化によって Ca(OH)₂ が消費されることで FA のポズラン反応が阻害され、未反応の FA の存在率が多くなったため空隙率が増加したものと推測される。

以上の結果から、本検討においては比表面積が小さい γ C₂S を用いて、 γ C₂S を 30%、FA を 20%、SF を 5% の重量割合でセメントを

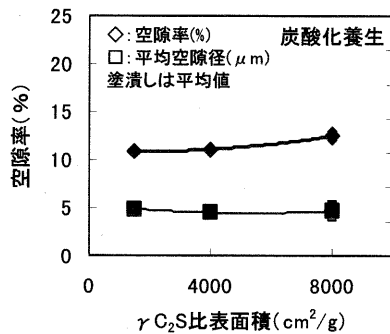


Fig. 4 γ C₂S 比表面積と空隙構造の関係
(Relation between Blaine of γ C₂S and Porosity)

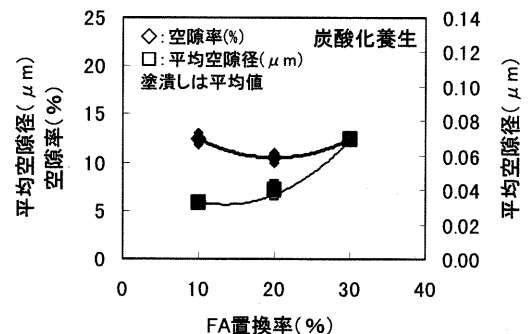


Fig. 5 FA 置換率と空隙構造の関係
(Relation between Replacement Rate of FA and Porosity)

Table 3 養生条件
(Method of Curing)

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		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）

置換した場合、空隙率の最も小さいマトリックスを得られることが分かった。

2. 養生方法の検討

(1) 使用材料及び配合

使用材料は、前掲の Table 1 と同様である。また、配合は、前述までの検討により選定した Table 2 中の配合 1-8 及び比較として配合 1-1、1-2 について実施するものとする。

(2) 検討ケース

型枠打設後、材齢 1 日までは型枠存置して 20℃、90%RH の条件下で湿空養生を行い、その後 Table 3 に示す条件下で前養生を施し、炭酸化養生を行った。表中のケース 1 からケース 3 は前養生として 20℃ の水中養生を行うものであり、その養生期間が異なる。ケース 4 は前養生として蒸気養生を行うものである。ここで、蒸気養生は、昇温速度 20℃/hr、最高温度 60℃で 4 時間保持の条件にて行った。また、ケース 5 は蒸気養生を行った後に、さらに高温高圧水中養生を行うものである。ここで、高温高圧水中養生とは、供試体を水中に浸漬したままオートクレープ養生を行うものである⁶⁾。オートクレープ養生は、昇温速度 60℃/hr、180℃、10 気圧で 6 時間保持した条件で行った。なお、蒸気養生及び高温高圧水中養生を行った後は、常温となるまで自然放冷した。炭酸化養生は、20%CO₂、50℃、60%RH の条件とし、前養生後の炭酸化養生期間を 26 日から最長で 86 日として行った。

(3) 試験方法

供試体は、II. 1. (2) と同様の方法で作製した。供試体寸法は、20×20×40mm とした。Table 3 に示した所定の養生の終了後、II. 1. (2) に示す方法と同様に、中性化深さ及び空隙率の測定を実施

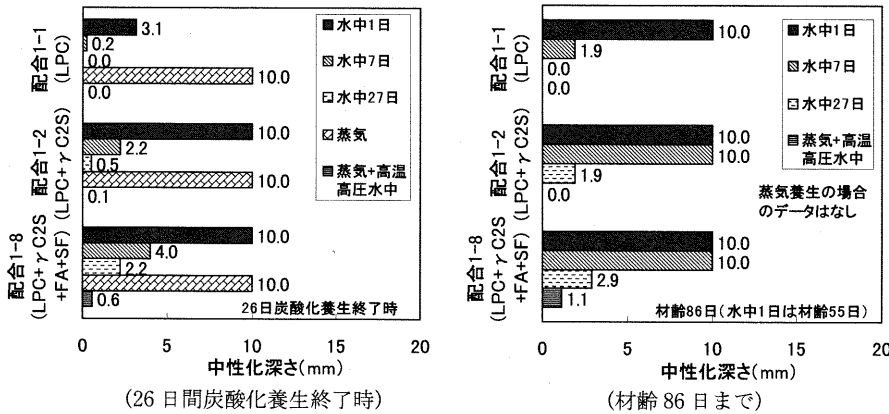


Fig. 6 各養生条件における中性化深さ
(Results of Carbonation Depth on Each Method of Curing)

した。

(4) 試験結果及び考察

(a) 中性化深さ

Fig. 6に前養生終了後に26日間及び総材齢が86日まで炭酸化養生を実施した場合の中性化深さ結果を示す。ここで、供試体寸法は20×20×40mmであるため、中性化深さが10mmの場合は全面中性化したことを示す。前養生として水中養生を実施した場合、いずれの配合においても前養生期間が長いほど、中性化深さは小さくなる傾向であった。これは、前養生期間が長いほど、炭酸化養生を行うまでに水和が進み緻密化するためであると考えられる。前養生に蒸気養生及び高温高圧水中養生を併用した場合は、各配合において中性化深さは非常に小さくなった。これも、炭酸化養生を行う前に水和による緻密化が進むためであると考えられる。一方、前養生に蒸気養生を実施した場合は、各配合とも全面中性化する結果となった。

(b) 空隙構造

Fig. 7に前養生に水中養生を施した場合の材齢と空隙率の関係は配合ごとに示す。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。空隙率減少速度は、各配合において前養生期間が長いほど緩やかになる傾向であった。これは、前養生が長いほど前養生の段階で水和による緻密化が進み、炭酸化しづらくなるためであると考えられる。また、炭酸化養生期間が長いほど空隙率減少速度は緩やかとなった。本実験の範囲内において、材齢86日まで養生を実施した場合には、各配合において前養生期間に関わらず空隙率は同程度となり、水セメント比の大きい配合1-8が最も空隙率が小さくなることが分かった。また、空隙率の減少速度は配合によって大きく異なり、

特に γ 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った。配合1-1においては、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1-2及び1-8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、空隙率減少のメカニズムが配合によって異なるためであると考えられる。Fig. 8に水和反応と炭酸化反応の関係を模式的に示す⁵⁾。LPCのみの配合1-1は、標準水中養生時にFig. 8中に示す①の水和反応により緻密化が進行する。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、Fig. 8中に示す②の炭酸化反応が生じる。②の炭酸化反応は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する反応であり、緻密化が生じると同時にC-S-Hの分解などの変化による多孔化が生じるため、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、 γ C₂Sを含む配合1-2及び1-8の空隙率は、水中養生において、配合1-1より全体的に大きくなった。これは、水和反応をしない γ C₂Sを粉体の内割りで添加しているためであると考えられる。炭酸化養生時には、Fig. 8中の②の炭酸化反応に加えて、 γ C₂Sが直接的にCaCO₃を生成して体積膨張する③の炭酸化反応が生じるため緻密化が進行する。また、配合1-1と同様に、②の炭酸化反応では水和により生成されたC-S-Hと炭酸ガスの反応によるC-S-Hの変化が逐次生じると考えられるが、 γ C₂S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したのと考えられる。

Fig. 9に、前養生に蒸気養生及び蒸気養生と高温高圧水中養生を併用した場合の材齢と空隙率の関係を示す。前養生に蒸気養生のみを実施した場合の炭酸化養生後の空隙率は、前養生に1日間水中養生を実施した場合と同程度の空隙率となった。また、前養生に蒸気養生と高温高圧水中養生を併用した場合には、前養生の段階における空隙率は、各配合において7日間水中養生を行った場合の空隙率と同程度であった。しかし、炭酸化養生後の空隙率は、配合1-1では前養生に7日間水中養生を行った場合と同程度であるが、配合1-8においては7日間水中養生を行った場合よりも大幅に大きくなった。これには、高温高圧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

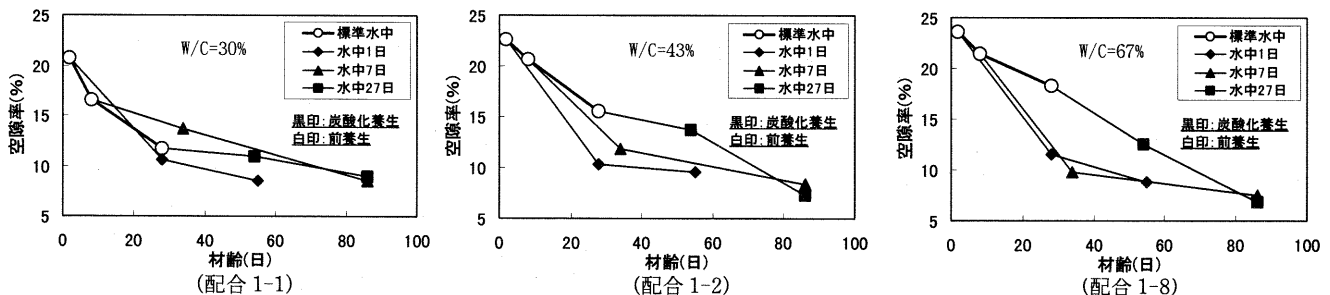


Fig. 7 材齢と空隙率の関係 (前養生として水中養生を実施)
(Relation between Curing term and Porosity)

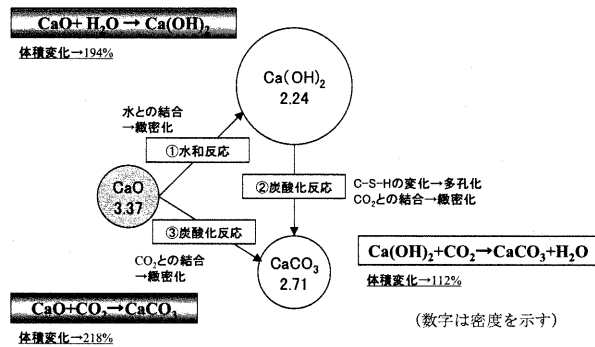


Fig. 8 水和反応及び炭酸化反応の模式図
(Hydration and Carbonation of CaO)

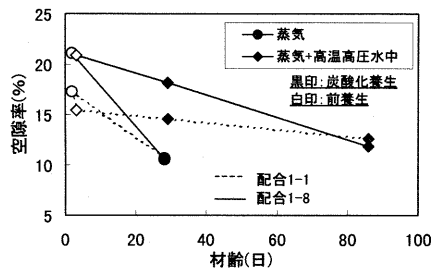


Fig. 9 材齢と空隙率の関係 (前養生として促進養生を実施)
(Relation between Curing Term and Porosity)

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、炭酸化反応が進んでおらず、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。

Fig. 7の直線から内挿または外挿によって、配合1-1及び1-8の材齢40, 55及び86日における空隙率を推定した結果をFig. 10に示す。ここで、図中の材齢55日の水中1日及び材齢86日の水中7, 27日は実測値である。配合1-1においては、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。配合1-8においては、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、空隙率は最も小さくなった。また、材齢86日では各ケースで空隙率はほぼ同程度であり、材齢が長くなるほど前養生期間の影響は小さくなった。また、材齢が長いほど、空隙率は小さくなる傾向を示すが、例えば、プレキャスト部材などを対象とした場合、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1日あるいは7日間水中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。

Ⅲ. 耐久性能の検討

1. 目的

これまでの検討により、セメントマトリクスの緻密化には、 γ -C₂Sを30%、FAを20%、SFを5%の重量割合でセメントを置換した配合に対して、1～7日間水中養生を施した後に炭酸化養生を行う場合がより効果的であることが確認された。ここでは、得られたセメントマトリクスについて溶解試験を行い耐久性能の評価を行った。

2. 実験概要

供試体はTable 2に示すペーストをⅡ. 1. (2)と同様に作製し、型枠打込み後1日の湿空養生、さらに水中養生を1日経た時点で5mm

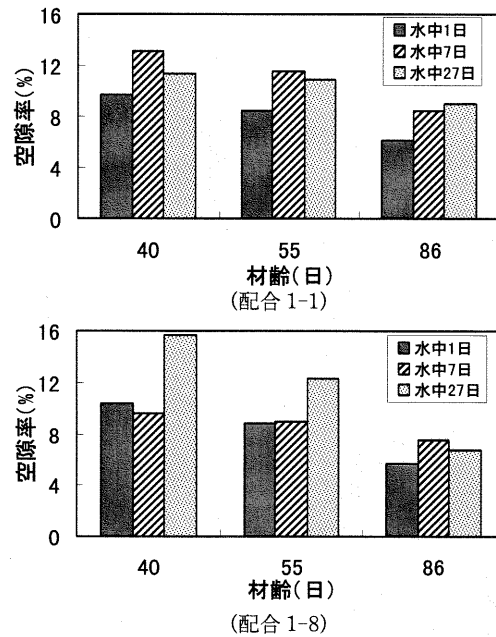


Fig. 10 空隙率推定結果
(Results of Estimated Porosity)

角に粉碎し、10%CO₂、30℃、60%RHの条件にて炭酸化養生を行った。比較用として標準水中養生供試体は粉碎せずそのまま水中養生を行った。材齢28日において全粒子が125～250μmになるよう窒素ガス雰囲気中で粉碎し、粒度を調整した。粒度調整試料に対してTable 4に示す液固比にて純水を加え2カ月間、20℃にて静置した。浸漬終了後、作用水をろ過した後、ガラス電極にてpHを測定し、各種イオンを測定した。

3. 試験結果

作用水のpH測定値をFig. 11に示す。標準水中養生のpHは11.2～12.4の範囲であったが、炭酸化養生のケースのpHは9.1～11.0であり、1～2程度低いpHを示した。また、炭酸化養生のケースにおいて配合種類の影響は小さいものの、混和材添加率の高い配合2-3が最も低いpHを示す結果となった。

液固比と平衡水中のカルシウム (以下, Ca) イオン濃度及びシリカ (以下, Si) 濃度の関係をそれぞれFig. 12及び13に示す。既往

Table 4 溶解試験の液固比
(Ratio of Water to Specimen on Solution test)

液固比	10	100	1,000	2,000	3,000
固相(g)	10	10	5	5	5
精製水(g)	100	1,000	5,000	10,000	15,000

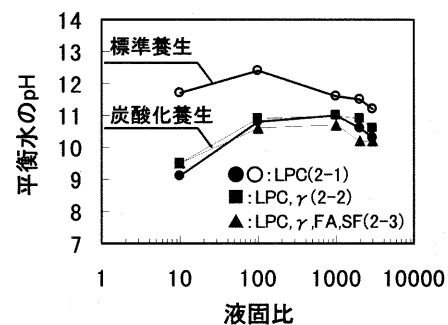


Fig. 11 液固比と平衡水の pH の関係
(Relation between Ratio of Water to Specimen and pH)

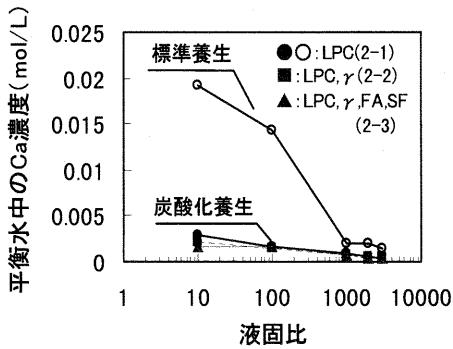


Fig. 12 液固比とCa濃度の関係
(Results of Ca Concentration
in Solutions)

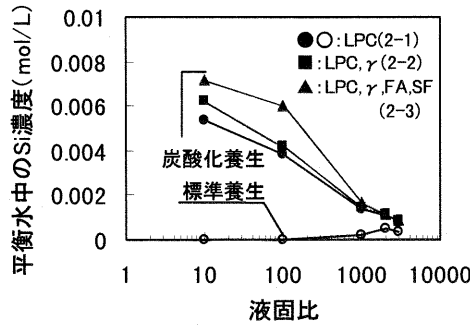


Fig. 13 液固比とSi濃度の関係
(Results of Si Concentration
in Solutions)

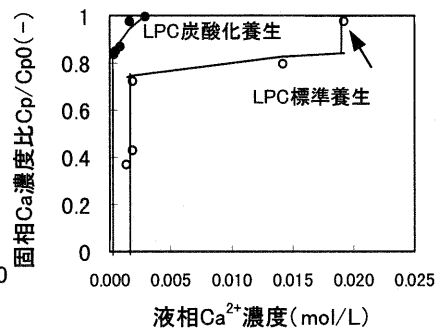


Fig. 14 溶解平衡曲線 (LPCのみ)
(Relation between Solid-phase Ca
Concentration and Liquid-phase
Ca Concentration)

の成果¹⁾と同様、Ca濃度は炭酸化養生を行うことで最大0.017mol/L程度減少した。また、配合種類によらず、Ca溶出量は同程度であった。これは、炭酸化によって生成される主成分は、配合種類によらずCaCO₃を主とする同種の生成物であるためと推測される。一方、Siの平衡水中への溶出量は、炭酸化養生を行った場合の方が標準養生よりも多くなる結果となった。これは、炭酸化による水和物からのSiの遊離が原因と推測される。しかし、炭酸化養生によってCaの溶出量が減少したことによる空隙率の減少量は、Siの溶出量が増加したことによる空隙率の増加量の約10倍に相当することが示されており¹⁾、Siの溶出量の増加が空隙率へ及ぼす影響は極めて小さいものと考えられる。また、配合種類の影響は顕著であり、2-3、2-2及び2-1の順にSiの溶出が多い傾向となった。これは混和材の置換率が増加するに従い、単位ペースト量当りに含有されるSi量が増加したためと推測される。ただし、Siの溶出率は配合2-1、2-2及び2-3の順に大きく、硬化体自体の溶解度は混和材で置換した方が小さくなる傾向となった。さらに、既往の成果⁷⁾を参考に、Fig. 14に液相中のCa濃度と固相中の残存Ca濃度比の関係を整理した。なお、図にはLPCのみの場合のペーストについて炭酸化養生と標準水中養生の結果を示した。炭酸化養生によって極めて溶解度の小さい硬化体に移行していることが伺える。さらに、図中矢印に示すように標準養生にはCa(OH)₂の溶解を起因とする高いCa濃度を示す領域が存在するものの、炭酸化養生のケースには確認されない。炭酸化養生のケースは初期からC-S-Hの溶解と推測される曲線部が存在した。これらは、炭酸化養生によって溶解度の大きいCa(OH)₂から溶解度の小さいCaCO₃が生成したことを意味する。また、配合種類の影響をFig. 15に示す。混和材が溶解平衡曲線に与える影響は養生方法の相違に比べて小さい結果となった。しかし、γC₂Sと各種混和材を添加したペーストの方が、LPCのみの場合に比べ溶出初期の液相Ca濃度が低濃度側にシフトしており、よりCa溶出量が軽減されることが確認された。

IV. まとめ

以上の検討より得られた知見を以下にまとめる。

- ① 今回の配合及び養生条件においては、比表面積の小さいγC₂Sを30%、FA20%、SF5%の重量割合でセメントを置換した場合、空隙率の最も小さいマトリックスが得られる。
- ② 炭酸化養生の前養生として1～7日間水中養生を行う場合が、空

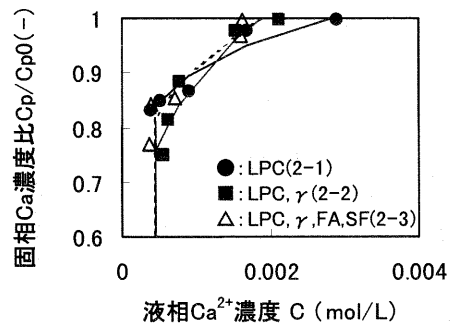


Fig. 15 混和材種類が平衡関係に及ぼす影響
(Effect of a kind of Admixture on Ca Concentration in Solutions)

隙率の減少に効果的である。

- ③ γC₂Sを用い炭酸化養生を行うことで耐溶出性に優れたセメント系材料が得られる。

本報にて検討した材料は、放射性廃棄物処分場や海洋構造物などの長期間過酷環境下に供される構造物への適用が期待される。今後、これらの実構造物への適用を目指してプレキャスト部材や埋設型枠、さらには現場打ちコンクリートなどの設計・施工方法の検討を実施する予定である。

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, (2003. 7), pp. 653-658.
- 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, (1992. 1), pp. 592-597.
- 3) 例えば, 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報告集, Vol. 24, No. 1, (2002. 6), pp. 555-560.
- 4) 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, (1999), pp. 561-566.
- 5) 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, (2003. 7), pp. 647-652.
- 6) 田澤榮一, 河合研至, 宮口克一; 高温高圧水中養生した膨張コンクリート, Cement Science and Concrete Technology, No. 53, (1999. 1), pp. 441-447.
- 7) 横関康祐, 渡邊賢三, 安田和弘, 坂田昇, 大即信明; 溶脱による劣化を対象とした地下構造物の1,000年耐久性設計, 土木学会コンクリートの化学的侵食・溶脱に関するシンポジウム論文集, (2002), pp. 199-206.