

長寿命化コンクリート「EIEN」の長期暴露試験による耐久性評価

Long-Term Durability of “EIEN” Exposed to a Marine Environment for a Long Time

取 違 剛 渡 邊 賢 三
小 林 聖 横 関 康 祐¹⁾

要 約

ダイカルシウムシリケート γ 相 ($\gamma\text{C}_2\text{S}$) を用いた特殊混和材をコンクリートに混入して強制炭酸化養生することにより、物質移行抑制性能および溶解抵抗性を飛躍的に向上させた長寿命化コンクリート「EIEN」を開発した。筆者らはこれまで、「EIEN」の非常に優れた耐久性や強度特性について室内試験にて各種データを蓄積してきた。本検討では、長寿命化コンクリート「EIEN」を約 8 年にわたって長期に海洋環境に暴露し、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、「EIEN」の特徴である、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、炭酸化していない内部での長期的な水和の進行に伴う緻密化により、「EIEN」がこれまでの想定を大きく上回る塩分浸透に対する耐久性を有していること、ならびに海水による化学的侵食に対する抵抗性が高いことを確認した。

目 次

- I. はじめに
- II. 暴露試験概要
- III. 力学特性に関する検証結果
- IV. 耐久性に関する検証結果
- V. おわりに

I. はじめに

長寿命化コンクリート「EIEN」は、「Earth, Infinity, ENvironment」の頭文字をとって名付けたものであり、その名のとおり、環境と共存しながら、地球のなかで永続的に（永遠に）存在し続ける、きわめて耐久性に優れたコンクリートである。その技術的な内容は既報¹⁾に示しているが、大きな特徴は、炭酸ガスと反応して硬化するダイカルシウムシリケート γ 相 ($\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, 以下、 $\gamma\text{C}_2\text{S}$) を混和材としてコンクリートに混入し、若材齢において炭酸ガス濃度 20% の雰囲気中で Photo 1 に示す炭酸化養生設備内にてコンクリート表層約 5mm を強制的に炭酸化させる「炭酸化養生」を行うことである。これによってコンクリートの表層部が著しく緻密化して物質移行抵抗性が飛躍的に向上するとともに、炭酸化した表面部分の溶解度が大きく低下し、周辺環境との接触によるコンクリートからの各種成分の溶脱に対する抵抗性を高めることができる。なお、EIEN は Photo 2 に示すように厚



Photo 1 炭酸化養生設備
(Carbonation Curing Chamber)



Photo 2 長寿命化コンクリート「EIEN」
(High-Durability Concrete “EIEN”)

さ 30~40mm のパネル部材として適用する。
長寿命化コンクリート EIEN の各種物性を Table 1 に示す。

1) 土木管理本部 Civil Engineering Management Division

キーワード : EIEN, 炭酸化, $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, 塩化物イオン, 空隙率, 溶脱

Keywords : EIEN, carbonation, $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, chloride ion, porosity, leaching

これらの数値は養生完了直後のコンクリートに対して評価した結果であるが、長期的に組織を緻密化させることが可能なポゾラン反応性を有する混和材を大量に使用している EIEN においては、これらの数値が長期的に大きく変化する可能性がある。そこで、長寿命化コンクリート EIEN の長期的な物性の変化ならびに塩分浸透抵抗性や海水劣化に対する抵抗性を評価することを目的に、EIEN を海洋環境下に暴露して定期的に物理化学分析を実施してきた。なお、本稿に先立ち行った暴露初期の分析にて、EIEN は炭酸化部と未炭酸化部で物質移行特性が異なることを把握しており、それぞれの部位における拡散係数を Table 1 中に示すように導出している²⁾。

本稿では、材齢 8.3 年まで海洋環境下に暴露した EIEN の長期的な力学特性、ならびに耐久性の変遷について検証した結果を報告する。

II. 暴露試験概要

1. コンクリートの概要

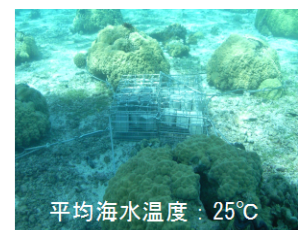
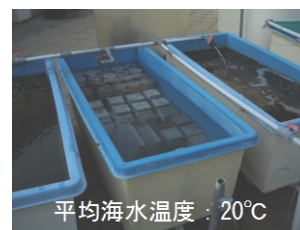
長寿命化コンクリート EIEN の使用材料を Table 2 に、配合を Table 3 に示す。EIEN は、W/B=30%、空気量 2.5%、スランプフロー65cm の高流動コンクリートである。EIEN に用いる結合材は、炭酸化によって緻密な材料構成³⁾となるよう、低熱ポルトランドセメントをベースとし、フライアッシュおよびシリカフェームを混合したものである。γC₂S は石灰石、けい石の工業原料を実キルンにて 1,450℃で 20 分間焼成し、徐冷によってダスティングしたものを使用した⁴⁾。コンクリートを練り混ぜた後、圧縮強度確認用の φ100×200mm の供試体と、各種分析用の 100×100×100mm の供試体を作製した。作製した供試体は翌日に脱型し、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、100×100×100mm の供試体については 4 面をエポキシ樹脂にてシーリングして海水成分が 2 面から浸透するようにし、各環境に暴露した。なお、比較用として、普通ポルトランドセメントを用いた W/C=45% のコンクリートも、水中養生後に暴露した。

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。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）。

Table 1 長寿命化コンクリート EIEN の物性
(Properties of EIEN)

試験項目	単位	物性値
圧縮強度	N/mm ²	約 100
ヤング係数		3.5×10 ⁴
引張強度		8.0
曲げ強度		11.5
曲げじん性係数		9.0
養生終了後の長さ変化	μ	83.0
塩化物イオンの実効拡散係数 (電気泳動)	cm ² /年	0.012
塩化物イオンの実効拡散係数 ²⁾ (浸漬試験)	cm ² /年	炭酸化部：0.010 未炭酸化部：0.205
すり減り抵抗性	mm ³ /mm ²	140
溶解度	(mol/L) ³	10 ^{-8.17}



(神奈川県海水中)

(沖縄海水中)

Photo 3 暴露試験状況
(Exposure Test of EIEN)

Table 2 使用材料
(Material Used for EIEN)

項目	記号	摘要
水	W	上水道水
結合材	B	結合材、密度：2.90g/cm ³ (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：2.29g/cm ³ シリカフェーム、密度：2.20g/cm ³
混和材	γ	γC ₂ S、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

Table 3 EIEN の配合
(Mix Proportion of EIEN)

空気量 (%)	W/B (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)					SP
			W	B	γ	S	G	
2.5	30	50	160	534	160	749	764	7.29

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。試験項目を Table 4 に示す。φ100×200mm の供試体を用いて圧縮強

Table 4 試験項目および方法
(Test Method)

項目	試験方法
圧縮強度	JIS A 1108 に準じて測定
静弾性係数	JIS A 1149 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 により元素濃度分布を測定 (JSCE-G 574-2010)

度ならびに静弾性係数を測定した。100×100×100mm の供試体から切り出した試験片にて水銀圧入式ポロシメータによる空隙率および細孔径分布の測定を実施した。前述のとおり、EIEN には炭酸化部と未炭酸化部が存在することから、空隙率は炭酸化部（表層 3~4mm）と未炭酸化部（供試体の中心部）にて測定した。また、EPMA にて表面からの塩化物イオン濃度分布、および Ca, Si, Al, Mg の各元素について表面からの濃度分布を測定、算出した。

Ⅲ. 力学特性に関する検証結果

各種水中に暴露した EIEN の圧縮強度の経時変化を Fig.1 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。圧縮強度は養生完了時の約 100N/mm² から材齢 2~3 年までのあいだで約 140N/mm² まで増加し、その後も材齢 8.3 年に至るまで緩やかに増加している。この変化は環境に依らず同等であり、材齢 8.3 年における圧縮強度は神奈川海水中が 147.3N/mm²、沖縄海水中が 154.3N/mm² となり、Table 1 に示した炭酸化養生完了時（102.3N/mm²）に比べて約 1.5 倍となった。前述のとおり、EIEN 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ュ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圧縮強度が増加したものと考えられる。

EIEN における圧縮強度と静弾性係数の関係を Fig.2 に示す。同図には、2017 年制定土木学会コンクリート標準示方書【設計編】に示されている関係式を併記した。コンクリート標準示方書に記載されている関係式の適用範囲は 80N/mm² であるが、Fig.2 より、EIEN の圧縮強度と静弾性係数の関係は示方書式の延長上にあり、材齢 8.3 年における EIEN の静弾性係数は 4.5×10⁴N/mm² 程度であった。

Ⅳ. 耐久性に関する検証結果

1. 塩化物イオンの浸透

神奈川海水中に暴露した普通コンクリートの暴露 1.9 年、3.8 年、7.9 年における塩化物イオン濃度分布を Fig.3 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

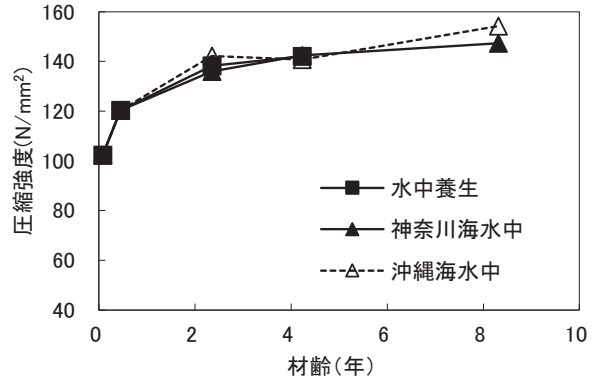


Fig.1 材齢と圧縮強度の関係
(Compressive Strength of EIEN)

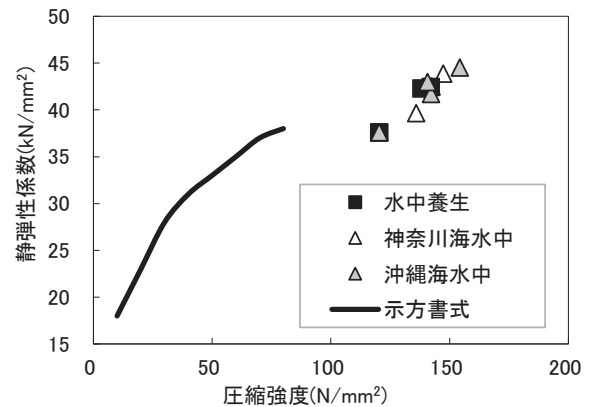


Fig.2 圧縮強度と静弾性係数の関係
(Relationship between Compressive Strength and Elastic Modulus of EIEN)

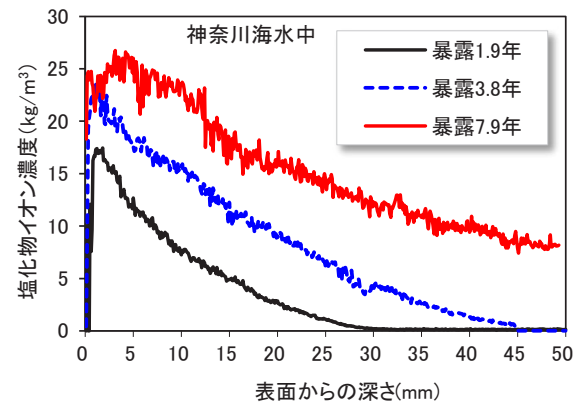


Fig.3 普通コンクリートの塩化物イオン濃度分布
(Chloride Ion Content of Ordinary Concrete)

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。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する、一般的な傾向を示した。本試験では 100×100×100mm の供試体の両面から塩化物イオンを浸透させており、

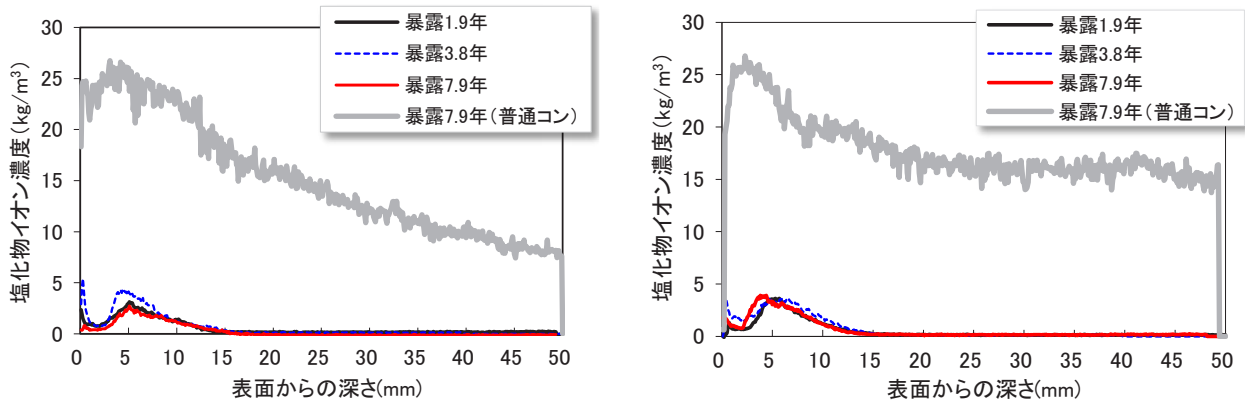


Fig.4 海中に暴露した EIEN の塩化物イオン濃度分布 (左：神奈川海水中, 右：沖縄海水中)
(Chloride Ion Content of EIEN Exposed to Kanagawa Marine (Left figure) and Okinawa Marine (Right figure))

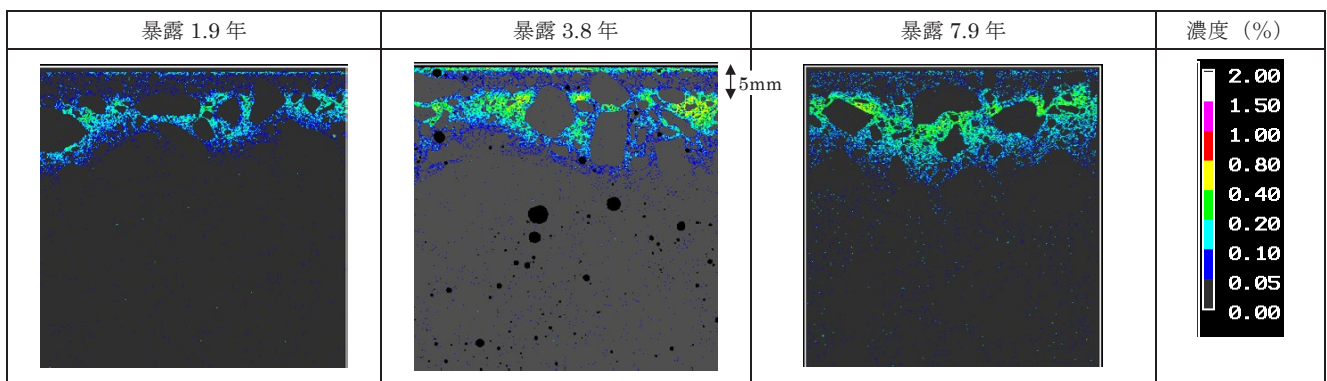


Fig.5 EPMA による塩化物イオンの濃度マッピング (神奈川海水中)
(Chloride Ion Content of EIEN Exposed to Kanagawa Marine for EPMA Analysis)

暴露開始から 7.9 年後においては供試体中心である深さ 50mm まで大量の塩化物イオンが浸透していた。

次に、EIEN の塩化物イオン濃度分布を Fig.4 に、神奈川海水中に浸漬した EIEN の EPMA による塩化物イオンの濃度マッピングを Fig.5 に示す。同図には、それぞれの海水中に 7.9 年暴露した普通コンクリートの塩化物イオン濃度分布も併せて示した。Fig.4 および Fig.5 に示すとおり、EIEN においては海水中に浸漬しているにも関わらず、材齢に依らず表面塩化物イオン濃度 C_0 が 2~5kg/m³ 程度と普通コンクリートに比べて極めて小さく、また、表面だけでなく、深さ 5mm 程度のところにも濃度ピークを持つ分布となっている。前掲のとおり EIEN では表層 4mm まで炭酸化しており、この部分は緻密であるものの、塩化物イオンを固定する能力が低い⁵⁾ため、2つの濃度ピークを持つ分布になったと考えられる。このように、EIEN は「非常に緻密で、塩化物イオンを固定化しない“炭酸化部”」と、「比較的緻密で塩化物イオンを固定化する“未炭酸化部”」の 2 層構造となっている。なお、Table 1 に示した炭酸化部および未炭酸化部における塩化物イオンの実効拡散係数は、Fig.4 における暴露 1.9 年の暴露試験結果から、この炭酸化部と未炭酸化部における拡散係数を導出したものである⁵⁾。

暴露期間の経過に伴う塩化物イオン濃度分布の変化に着目すると、神奈川海水中における暴露 3.8 年の結果を除いて、暴露期間に依らず塩化物イオン濃度分布がほぼ一定となった。このことは、コンクリート中への塩化物イオンの浸透が完全に停滞していることを意味していると考えられる。

緻密なコンクリートへの長期的な塩化物イオンの浸透が拡散則に従うかどうかについては様々な議論があり、岸ら⁶⁾によると、本試験結果と同様に、一般的な拡散・移流則では説明のできない塩化物イオン浸透停滞状況がある可能性が指摘されている。高橋ら⁷⁾は、微小空隙中のイオン浸透抑制機構として、塩化物イオン移動閾空隙半径の概念の熱力学連成解析システム DuCOM への導入と、空隙壁面と空隙水との壁面摩擦によるイオンの移動抑制現象の考慮により、低 W/C 領域のコンクリートにおける長期的な塩化物イオンの浸透抑制を解析的に評価できることを明らかにしている。ここで、EIEN の炭酸化部および未炭酸化部における細孔径分布を Fig.6 に示す。同試験結果は神奈川海水中に暴露した EIEN の試験結果である。炭酸化部においては、暴露開始時点で 100 μm より小さい部分の空隙が多少存在しているものの、 γ -C₂S の反応に伴う緻密化によって総じて空隙の量は非常に少ない。また、材齢の経過に伴って炭酸化部に残存する未水

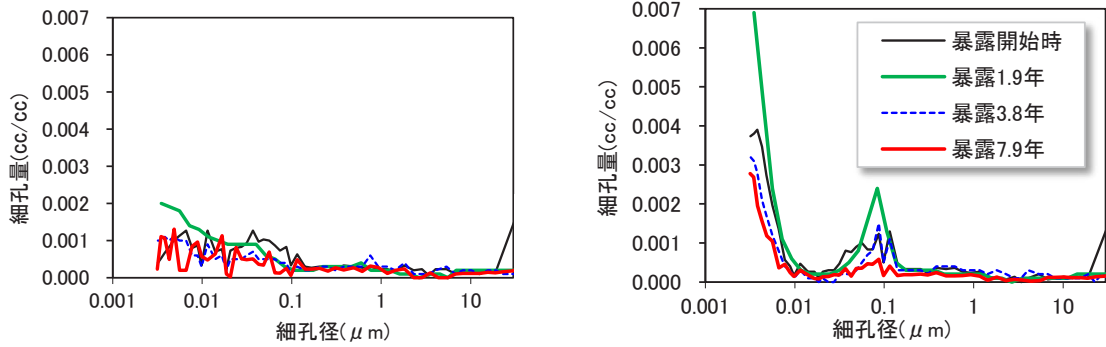


Fig.6 神奈川海水中に暴露した炭酸化コンクリートの細孔径分布 (左:炭酸化部, 右:未炭酸化部) (Pore Size Distribution of Carbonated Area (Left figure) and Non Carbonation Area (Right figure) of EIEN)

和セメントの水和によって全体的に空隙が減少し、暴露 3.8 年と 7.9 年ではその分布に変化がなくなっている。一方、未炭酸化部については、暴露開始時には $0.1 \mu\text{m}$ 付近と 10nm 以下に 2 つのピークを有する分布だったものが、暴露期間の経過とともにいずれのピーク付近の空隙の量も減少し、暴露 7.9 年においては直径 10nm 以上の空隙はほぼ消失している。これは未炭酸化部に含まれるフライアッシュやシリカフェームなどの混和材の長期的なポズラン反応によるものと考えられる。前掲の研究⁷⁾の中で高橋らは、塩化物イオン移動閾空隙半径を 10nm と考えることで塩化物イオンの停滞現象を再現できるとしており、EIEN は、長期的には塩化物イオン移動閾半径よりも大きい空隙がほぼ存在しなくなると考えられる。また、本試験は炭酸化養生が完了した材齢 28 日から、60%RH の環境で材齢 164 日まで静置してある程度乾燥が進んだ状態で海水に暴露した。このことから、暴露期間によって塩化物イオン濃度分布が経時的にほとんど変化しないことを踏まえると、本試験結果にて EIEN に浸透した塩化物イオンは、暴露開始時に毛細管現象でコンクリート中に浸透し、その後の移動は起こっていない可能性も考えられる。これについては検証が必要であるが、長寿命化コンクリート「EIEN」は、パネル部材としてコンクリート構造物表面に適用することによって、その名のとおり塩化物イオンの浸透を「永遠」に遮断できる性能を有している可能性が示唆された。

2. 化学的侵食に対する抵抗性

海洋環境下において、長期的には Ca 溶脱や海水成分による硫酸塩劣化が起こるとされている。海水作用による主要な劣化メカニズムに関する一般的な知見⁸⁾としては、①海水中に含まれる Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との反応による $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の生成、② SO_4^{2-} の侵入による内部でのエトリンガイト生成とそれに伴う膨張圧の発生、③ Mg^{2+} と C-S-H の反応による C-S-H の M-S-H への変化とそれに伴う強度低下が挙げられる。また、山路ら⁹⁾は、これらのメカニズムを踏まえて、Mg 侵入深さとピッカース硬度にて測定した劣化深さに高い相関があると考察しており、Mg 侵入深さがコンクリートの劣化指標になりうるとしている。そこで、EPMA

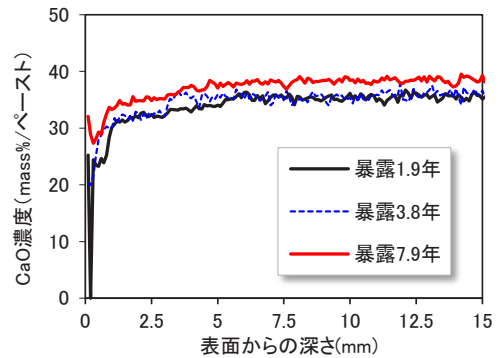


Fig.7 CaO 元素濃度分布 (神奈川海水中) (CaO Content of EIEN Exposed to Kanagawa Marine)

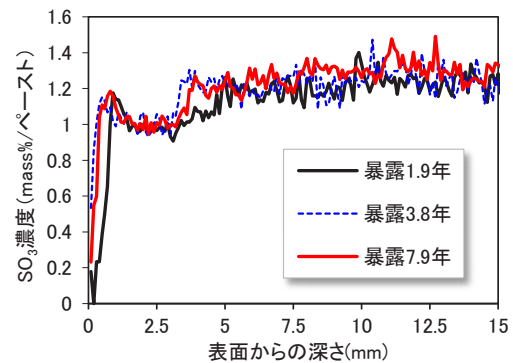


Fig.8 SO_3 元素濃度分布 (神奈川海水中) (SO_3 Content of EIEN Exposed to Kanagawa Marine)

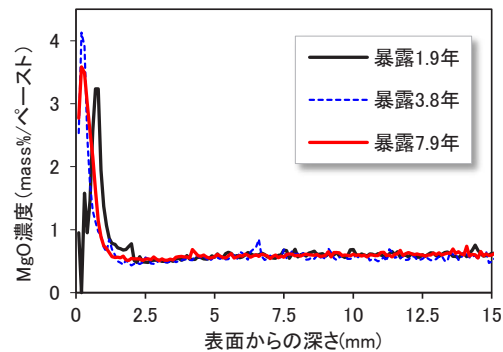


Fig.9 MgO 元素濃度分布 (神奈川海水中) (MgO Content of EIEN Exposed to Kanagawa Marine)

による CaO, SO₃, MgO の元素濃度分布を Fig.7~Fig.9 に示す。材齢に依らず表面から 1~2mm の範囲に Mg が多量に存在していることがわかる。また、暴露 1.9 年時点で表面における SO₃ 濃度が低下しており、その後濃度分布がほとんど変わらない結果となっている。EIEN は養生の過程で強制的に炭酸化させることによって表層 5mm 程度における Ca はほぼ CaCO₃ (パテライト) となっており、さらに pH が高アルカリ環境でなくなることでエトリンガイトも分解した状況となっている。これによって暴露当初から表層部の SO₃ 濃度は低かったと推察される。

EIEN の炭酸化部には、海水成分による硫酸塩劣化を引き起こす要因である Ca(OH)₂ が存在せず、石膏やエトリンガイト生成を引き起こすと考えられる Ca 成分も CaCO₃ の形で安定化している。さらに、硬化体自体は緻密で各種イオンのコンクリート中への浸透はほとんど起こらないと考えられ、硫酸塩劣化は起きにくくなっているものと推察される。今後さらなる検証が必要ではあるが、EIEN は海洋環境における化学的侵食に対しても高い抵抗性を有する可能性が示された。

V. おわりに

長寿命化コンクリート EIEN を海洋環境下に長期暴露した結果、圧縮強度は当初想定 of 1.5 倍まで増加し、塩化物イオンの浸透はほとんど見られず、海水作用による化学的侵食に対しても高い抵抗性を有する可能性が示された。EIEN は 10,000 年以上の耐久性が求められる放射性廃棄物処分施設への適用を目標として開発を進めてきたものであり、今後は核種移行特性に関する評価も行いつつ、開発当初のコンセプトである「永遠」に持続可能なコンクリートの実現に向けてさらなる検討を進めていきたい。

参考文献

- 1) 取違剛, 渡邊賢三, 横関康祐, 坂田昇: 長寿命化コンクリート「EIEN」—地球環境との共生, 永遠なる営みをめざして—, 鹿島技術研究所年報, Vol.55, 2007, pp.65-70.
- 2) 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, 2012, pp.778-783.
- 3) 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, 2012, pp.83-92.
- 4) 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, 2007, pp.42-43.
- 5) 小林一輔: コンクリートの炭酸化に関する研究, 土木学会論文集, Vo.433/V-15, 1991.8, pp.1-14.
- 6) 岸利治: 耐久設計への液状水と塩化物イオンの侵入限界深さに関する照査の導入に向けた一考察, 第 36 回セメント・コンクリート研究討論会論文報告集, 2009, pp.41-44.
- 7) 高橋佑弥, 石田哲也, 岸利治: 微小空隙中の塩化物イオン・液状水移動に着目したセメント硬化体の遮塩性能モデル, 土木学会論文, Vo.70, No.1, 2014, pp.118-133.
- 8) Santhaman, M, Cohen, M.D. and Olek, J.: Mechanism of Sulfate Attack: A Fresh Look: Part 1. Summary of experimental results, Cement and Concrete Research, Vol.32, 2002, pp.915-921.
- 9) 山路徹, 審良善和, 濱田秀則, 山田一夫: 海洋環境下におけるコンクリートの劣化性状および劣化指標に関する検討, 土木学会論文集 E, Vol.66, No.1, 2010.2, pp.21-37.

Long-Term Durability of “EIEN” Exposed to a Marine Environment for a Long Time

Takeshi Torichigai, Kenzo Watanabe, Satoru Kobayashi and Kosuke Yokozeki¹⁾

High-durability concrete, EIEN, which dramatically improves the resistance to diffusion of chloride ions and to dissolution by carbonation curing and mixing special admixture using γ -2CaO · SiO₂ into concrete, was developed.

In this study, EIEN was exposed to a marine environment for a long time of about 8 years, and the change over time of the strength, porosity, and resistance to chloride ion penetration was evaluated by physical and chemical analyses.

As a result, in addition to reducing the porosity at the surface layer by carbonation curing, which is a feature of EIEN, due to the densification accompanying the prolonged hydration in the interior without carbonation, EIEN has very high resistance to chloride ion penetration as well as high resistance to chemical attack by seawater.