

論文 材齢初期からの乾燥および炭酸化がセメント硬化体の水和生成物と酸素拡散係数に及ぼす影響

石井 祐輔^{*1}・李 春鶴^{*2}・半井 健一郎^{*3}・横塚 清規^{*4}

要旨: 材齢初期からの乾燥および炭酸化がセメント硬化体の水和生成物や酸素拡散係数に及ぼす影響を検討することを目的とし、実験を行った。普通ポルトランドセメントを用いて W/C=30, 45, 60%のセメント硬化体を作製し、材齢 1 日で脱型後に水分供給や二酸化炭素濃度が異なる環境下に暴露した。その結果、材齢初期からの乾燥により、水和反応が抑制され酸素拡散係数は増加することが確認された。乾燥とともに炭酸化が進行した場合、W/C=30, 45%では酸素拡散係数が低下し、W/C=60%では増加した。また、W/C=45, 60%では、C-S-H ゲルなどの水酸化カルシウム以外の水和生成物も炭酸化している可能性が示唆された。

キーワード: 材齢初期, 乾燥, 炭酸化, W/C, 酸素拡散係数, 飽和度, C-S-H ゲル

1. はじめに

コンクリート構造物の実施工において、工期や予算などの理由から、早期に型枠が脱型されることが危惧される。材齢初期からの乾燥の影響は、セメント硬化体の水和反応に伴う緻密化を阻害し、コンクリートの表層品質を大きく低下させる。既往の研究¹⁾では、初期の乾燥は、圧縮強度よりも、耐久性に直接的に関わる物質移動抵抗性に及ぼす影響が大きいことが指摘されている。

一方で、初期に乾燥を受けた場合、細孔構造が粗に形成されて内部の水分も逸散するため、二酸化炭素が容易に内部へ侵入し、炭酸化が早期に進行すると考えられる。材齢 1 日で脱型後、室内濃度程度の二酸化炭素による炭酸化の影響を検討した研究では、W/C=55%のモルタル供試体について、材齢 98 日までの炭酸化により圧縮強度が増加することを報告している²⁾。また著者らは、W/C=60%のセメント硬化体について、初期乾燥に伴う炭酸化によって酸素拡散係数や塩化物イオンの実効拡散係数が増加することを確認している³⁾。

炭酸化の影響については、十分に水和反応を進行させた後に促進中性化試験を行った報告は多数存在する。例えば、一般には炭酸化により総細孔量は減少するものの、高 W/C の場合は 75nm 以上の細孔量が増加傾向となり、炭酸化の影響が W/C によって異なるという報告がある⁴⁾。しかし、一般大気環境においても早期に進行する、材齢初期からの炭酸化の影響に関する研究は十分ではない。

そこで本研究では、セメント硬化体を用いて材齢初期の水分供給および二酸化炭素濃度の異なる養生条件を設定し、材齢初期からの乾燥および炭酸化が水和生成物

の形成や物質移動抵抗性に及ぼす影響を評価することを目的とした。結合水量、水酸化カルシウム量、炭酸カルシウム量などの変化に着目し、W/C の違いと材齢の経過が酸素拡散係数に及ぼす影響を検討する。

2. 実験概要

2.1 供試体概要

(1) 供試体の作製

本研究では普通ポルトランドセメントを用いてセメントペースト供試体を作製した。表-1 に示す配合の通り、W/C=30, 45, 60%の 3 種類とし、W/C=30%の供試体作製では充填性向上のために、ポリカルボン酸エーテル系化合物を主成分とする高性能 AE 減水剤をセメント質量の 0.5%添加した。W/C=60%の場合は、材料分離を防ぐため、セルロースエーテルを主成分とする分離低減剤を 6kg/m³添加した。練混ぜ後に、φ100×5mm の円盤型枠に供試体を打ち込んだ。練混ぜ水には水道水を用いた。

(2) 養生条件

供試体の打ち込み後、24 時間の封緘養生を行い脱型した。脱型後は、図-1 に示すように水中養生(W)、室内濃度の二酸化炭素を供給した気中養生(DC)、二酸化炭素を極力除去した気中養生(DN)の 3 種類とした。W と DN より乾燥の影響を、DC と DN より炭酸化の影響を比較した。養生温度は全て 20±3°Cとし、気中養生は相対湿度 60±3%の密閉養生装置内において行った。W は酸素拡散試験の測定材齢の 7 日前より DN 環境に移動させ、飽和度が一定になるまで乾燥させた。DC は、毎日換気を行い、装置内の空気を交換した。DN は、あらかじめソ

*1 群馬大学大学院 工学研究科社会環境デザイン工学専攻 (正会員)

*2 群馬大学大学院 工学研究科助教 博士(工学) (正会員)

*3 群馬大学大学院 工学研究科准教授 博士(工学) (正会員)

*4 群馬大学 工学部建設工学科 (非会員)

ーダライムを用いて装置内の二酸化炭素を除去した。

養生中の二酸化炭素の濃度計測を行ったところ、換気後の DC における二酸化炭素濃度はおよそ 440ppm であったが、供試体の炭酸化により急激に濃度が低下し始め、時間の経過とともに低下量は小さくなり、30 分程度で 20ppm 以下まで低下していた。一方の DN では、供試体の設置時に一時的に 200ppm 程度に増加したが、ソーダライムの反応によって 5 分以内でほぼ 0ppm まで二酸化炭素濃度を低下させることができていた。DC 環境は 450ppm 程度であった室内の二酸化炭素濃度を維持することはできていなかったが、DN とは二酸化炭素の供給条件が異なることを確認した。

2.2 測定項目

(1) 酸素拡散試験

測定材齢(図-1)に達した時点で、供試体を乾式にて切断した。図-2 に示す切断方法により、W は 2 分割(図-2(a))、DC、DN については W/C=30、45% のものを 3 分割(図-2(b))、W/C=60% のものは 4 分割(図-2(c))とした。使用した酸素濃度計の許容濃度範囲による制限を考慮し、緻密な試験体ほど大きく分割した。供試体の打込み面が平坦でないものも含まれていたため、切断した供試体片のうち、打込み方向上部以外を酸素拡散試験に用いた。W は 5 枚、それ以外は 6 枚の測定を行い、平均値として拡散係数を算出した。なお、打込み高さによる影響はほとんど無いことを別途確認している。

拡散試験は(社)日本コンクリート工学協会により提案されている「酸素の拡散係数試験方法(案)」を、白川らが改良した装置を用いて行った⁵⁾。拡散係数の算出は、白川らが提案した式(1)を用いて行なった。

$$De = \frac{R_N(C_N - C_b)(L + \delta_N + \delta_o)}{\left\{ 1 - \left(\frac{R_N}{R_o} \right) \left(\frac{M_o}{M_N} \right)^{V^2} (C_N - C_b) - C_N \right\} A_c} \quad (1)$$

ここで、 De ：酸素拡散係数($\times 10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$)、 C_N ：窒素ガス中の酸素濃度(%)、 C_b ：窒素ガスボンベ中の酸素濃度(%)、 R_N, R_o ：窒素ガスおよび酸素ガスの流量(m^3/s)、 M_N, M_o ：窒素および酸素の分子量、 A_c ：供試体断面積(m^2)、 δ_N, δ_o ：境界膜の厚さ= $2.1 \times 10^{-3}(\text{m})$ 、 L ：供試体厚さ(m)である。式(1)で求まる拡散係数は、供試体の厚さ、断面積、気体の流量に依存しないものとなる。

(2) 飽和度の測定

測定材齢において供試体を図-2(c)の様に乾式にて切断し、打込み方向上部を除いた。一条件に対して円盤供試体 2 枚を用意し、1 枚目の中央の供試体片の片方と下、2 枚目の中央の供試体片の片方を用いて 24 時間の減圧吸水を行い、表乾質量を測定した。残りの供試体片を用いて 105°C で 24 時間の炉乾燥を行い、絶乾質量を測定した。

表-1 配合表

W/C (%)	単位量 (kg/m^3)			
	W	C	高性能 AE 減水剤	分離 低減剤
30	487	1622	8	—
45	587	1305	—	—
60	655	1091	—	6

材齢(日)

		0	1	28	35	91	98
封緘養生	W：水中養生						
	DC：気中養生(CO_2 室内濃度)			DN			
	DN：気中養生(CO_2 除去)						
	W：水中養生						DN
封緘養生	DC：気中養生(CO_2 室内濃度)						
	DN：気中養生(CO_2 除去)						

図-1 養生条件と測定材齢

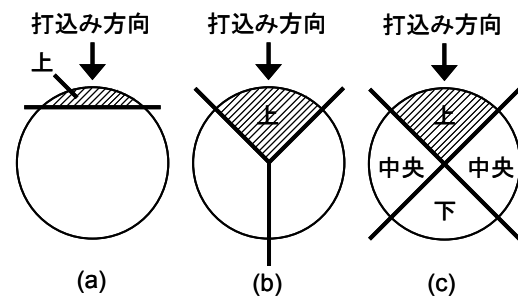


図-2 供試体の切断方法

これらより、円盤供試体ごとに飽和度を算出し、平均値を求めた。減圧吸水の際の水和反応の進行によって、飽和度の算定に生じる誤差は、最大で+3%程度であった。

(3) 中性化深さの測定

測定材齢にて、1.0(w/v%)フェノールフタレインエタノール溶液を供試体割裂断面に吹きつけ、中性化深さを測定した。中性化深さは、円盤の中心付近でノギスを用いて測定し、両面から、3 点の平均値として算出した。

(4) 熱分析(TG-DTA)の測定

所定の材齢にて供試体を粉砕し、アセトン中で水和を停止させた。粉砕では、断面がほぼ垂直となったもののうち、養生の影響が表面から 1 次元的に進行していると考えられる円の中央付近のみを採取し、粉砕試料が奥行き方向の影響を平均的に受けるようにした。熱分析の測定前には、40°C で 48 時間の真空乾燥を行った。測定は N_2 フロー環境下で行い、昇温速度は 10°C/min とした。結合水量は 105~1000°C、水酸化カルシウム量は 350~450°C、炭酸カルシウム量は 600~800°C の熱重量(TG)変

化により算出した。測定結果は、測定中の 105℃の質量に対する百分率として表した。105～1000℃におけるセメントの強熱減量分はあらかじめ測定をして差し引き、補正を行った。

3. 実験結果

3.1 中性化深さ測定結果

DC について測定した中性化深さを、表-2 に示す。W、DN では中性化の進行は確認できなかったため省略する。W/C=60%では、供試体全域が中性化していた。一方、W/C=30、45%では未中性化領域も多く存在し、ごく薄い供試体ながらも炭酸化の影響は内部に均一であるとはいえなかった。これ以降の議論は、供試体の奥行き方向に平均化された結果に対して行う。

3.2 熱分析結果

(1) 乾燥と炭酸化が結合水量に与える影響

結合水量の経時変化を、図-3、図-4、図-5 に W/C ごとに示す。まず、炭酸化の影響のない、W と DN を比較する。いずれの W/C においても、材齢 1 日までの増加後、W では 35 日まで増加した後にはほぼ一定値に、DN では材齢 1 日以降は結合水量が増加しなかった。よって、DN の結合水量は W よりも小さく、材齢初期からの乾燥により水和反応の進行が抑制されていることが確認できる。次に W/C の影響については、W では W/C が高くなるに従い結合水量は大きな値となっている。DN の結合水量は、W/C が高くなると若干ではあるが低下傾向である。W/C が高い場合には、形成される組織は粗になるため、W においては外部からの水分供給が大きく、DN においては水分逸散が大きくなる。その結果、W/C が高くなるほど、W と DN の差が大きくなったと考えられる。

次に、DC と DN より炭酸化の影響を W/C ごとに比較する。W/C が高くなるほど、DN に対する DC の結合水量の値が大きくなっている。DC では、炭酸化反応時に脱水した水分が水和反応に使われることで結合水量の増加が生じると考えられる。これは炭酸化の進行の大きな、高い W/C で顕著となるが、逆に W/C=30%では、供試体表面部分のみの炭酸化となったため（表-2）、脱水した水分はわずかで、また水和にも使われずに逸散したと推測される。

(2) 炭酸化により消費される水酸化カルシウム量

水酸化カルシウム量の経時変化を、図-6、図-7、図-8 に W/C ごとに示す。DC に関して、炭酸化で消費されたものも含め、水和反応によって生成された水酸化カルシウムの総量を推定した値を DC 推定値としてあわせて示した。この推定値は、炭酸化が進行していない W と DN の結合水量と水酸化カルシウム量の関係から得られた近似直線（図-9）の関係をを用い、DC の結合水量から

表-2 DC における中性化深さ

W/C		30%	45%	60%
材齢	35日	0.2 mm	1.0 mm	供試体全域
	98日	0.7 mm	1.4 mm	供試体全域

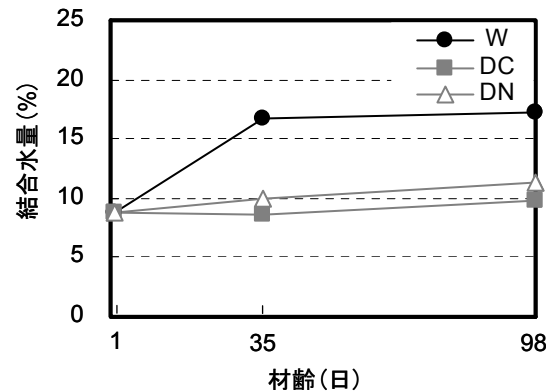


図-3 結合水量の変化 (W/C=30%)

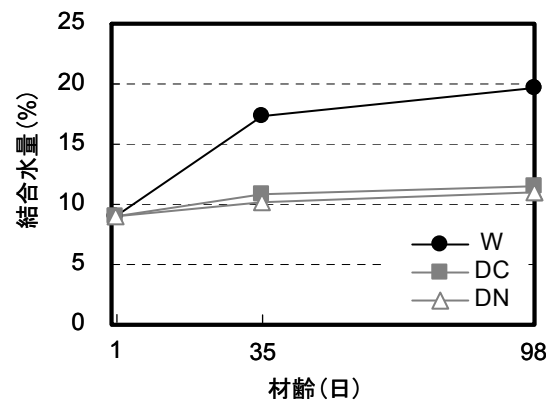


図-4 結合水量の変化 (W/C=45%)

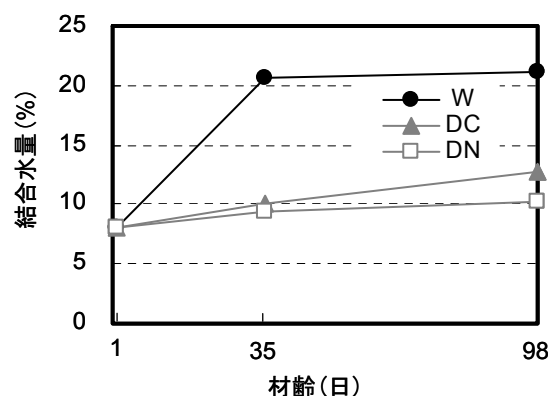


図-5 結合水量の変化 (W/C=60%)

算出したものである。DC の推定値と実測値の差は、DC において、炭酸化により消費された水酸化カルシウム量に相当する。

全ての W/C に共通して、W、DN の水酸化カルシウム量は結合水量と同様の傾向を示した。一方、DC では、材齢の経過とともに水酸化カルシウム量は低下している。これより水酸化カルシウムが、水和反応の進行により生成してはいるものの、それよりも炭酸化によって減少する量の方が大きいことが分かる。また、DC の推定値と実測値の差である炭酸化による消費量は、材齢の経過とともに増加するが、W/C の違いによる差はほぼないといえる。

(3) 炭酸カルシウムが由来する水和生成物の違い

W/C ごとの炭酸カルシウム量の経時変化を、図-10、図-11、図-12 に示す。図中の DC 推定値とは、DC に関して、水酸化カルシウムが二酸化炭素と反応して同等量の炭酸カルシウムが生成されると仮定し、炭酸化による水酸化カルシウム消費量(図-6、図-7、図-8)より算出した、炭酸カルシウムの量である。

W と DN においては、脱型した材齢 1 日以降の炭酸カルシウム量は、W/C によらずほぼ一定値となっており、炭酸化が進行していないことが確認できた。次に、DC についてみてみると、材齢の経過とともに炭酸カルシウム量が増加し、炭酸化反応が進行していることが明確に分かる。生成炭酸カルシウム量は W/C が高くなるに従って増加し、炭酸化の進行が高 W/C ほど顕著となっている。以上の結果は、3.1 節の中性化深さの測定結果と整合する。DC 推定値については、全ての W/C に共通して材齢とともに増加傾向であり、生成量も同程度であった。すなわち、水酸化カルシウムの炭酸化反応は、W/C によらず、ほぼ同程度に進行しているといえる。

DC と DC 推定値の比較により、水酸化カルシウムの炭酸化による炭酸化カルシウム量が、炭酸化カルシウム量全体に占める割合を議論する。W/C=30%では DC と DC 推定値の値はほぼ一致しており、生成された炭酸カルシウムはほぼ全て水酸化カルシウムが炭酸化したものだと考えられる。一方 W/C=45%では、DC の方が DC 推定値を上回る傾向となり、W/C=60%ではその差は更に広がっている。この差は、C-S-H ゲルなどに代表される水酸化カルシウム以外の水和生成物の炭酸化⁶⁷⁾も同時に進行していることを意味しており、W/C が高くなるほど、水酸化カルシウム以外の水和物の炭酸化が多くなっているといえる。

3.3 飽和度測定結果

飽和度の算出結果を図-13 に示す。W/C が高くなると飽和度はほぼ低下する傾向となっている。本実験は、温度と相対湿度が一定であるため、熱力学的平衡理論から、細孔構造が粗であるほど飽和度は低下する。すなわち、高 W/C における飽和度の低下は、粗な細孔構造から説明される。材齢 98 日の W については必ずしもこの関

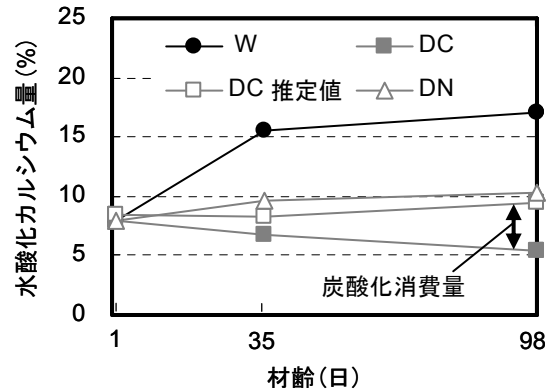


図-6 水酸化カルシウム量の変化(W/C=30%)

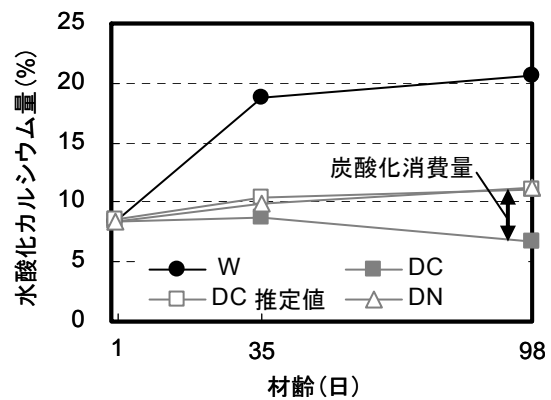


図-7 水酸化カルシウム量の変化(W/C=45%)

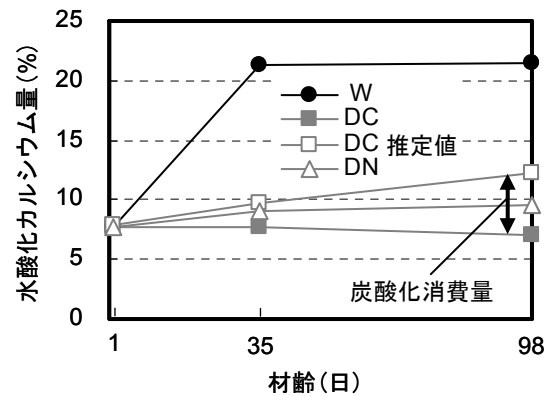


図-8 水酸化カルシウム量の変化(W/C=60%)

係が成立していないが、これについては再実験により確認中である。

W と DN の比較により、乾燥が飽和度に与える影響をみてみると、W の方が飽和度はかなり大きい値を示している。W では、水和の進行に伴う細孔の緻密化により、飽和度が上昇したと考えられる。DN では、材齢初期の乾燥により比較的粗な細孔が多く形成され、飽和度は低下したと考えられる。これにより、材齢 35 日における

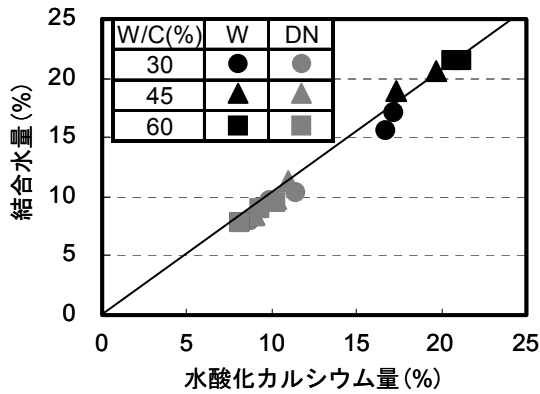


図-9 W, DN の結合水量と水酸化カルシウム量の関係

飽和度は W よりかなり小さくなっている。また、連続的に乾燥を受けることで、DN の飽和度は材齢の経過とともに若干の低下を示している。

DC と DN より、炭酸화가飽和度に与える影響を見てみると、DC の方が飽和度は低く、炭酸化が生じた場合には飽和度が低下することが確認できる。炭酸化により水和が進行した場合、緻密化するため、熱力学平衡論では飽和度の低下は説明しきれない。炭酸化による飽和度の低下は、炭酸化で比表面積が低下し、水和物に吸着する水分が減少したためではないかと考えられる⁸⁾。

3.4 酸素拡散試験結果

酸素拡散係数の算出結果を図-14 に示す。横軸の酸素拡散係数は対数表示としてある。材齢 35 日の W, および DC と DN では、W/C が高くなると拡散係数は大きくなる傾向がある。材齢 98 日の W の拡散係数は、W/C や材齢によって一定の傾向を示していないが、飽和度調整などに問題があると考えており、これについては飽和度と同様に、再度実験を行い議論する必要がある。

W と DN の比較により、乾燥が酸素拡散係数に与える影響をみてみると、DN の拡散係数の方が 2 オーダー程度大きい値を示し、材齢初期からの乾燥によって物質移動抵抗性は大幅に低下している。気体の有効拡散係数は、移動経路となる不飽和空隙の有効細孔量や細孔連結度などの空隙構造に左右される。DN は W より飽和度が小さく、また水和の進行が抑制されて粗な細孔が形成されているため、物質移動抵抗性が大幅に低下したといえる。

DC と DN より、炭酸化が酸素拡散係数に与える影響をみてみると、材齢 98 日に時点において W/C=30, 45% では DN より DC の方が拡散係数は小さく、W/C=60% では DC の方が拡散係数は大きい。さらに材齢 35 日～98 日の、経過による変化の影響は W/C=30, 45% では同様の傾向を示しており、DC では酸素拡散係数は低下し、DN では増加している。一方、W/C=60% では DC, DN ともに材齢の経過により酸素拡散係数は増加し、DC の増

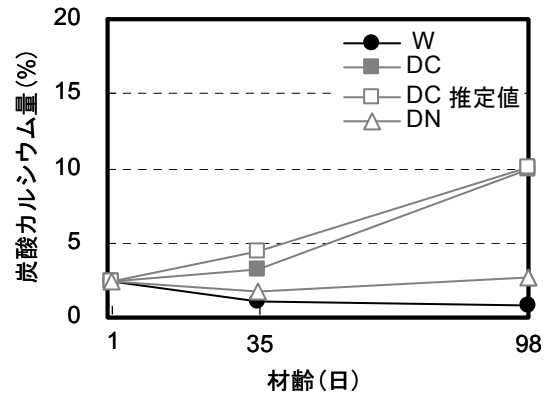


図-10 炭酸カルシウム量の変化(W/C=30%)

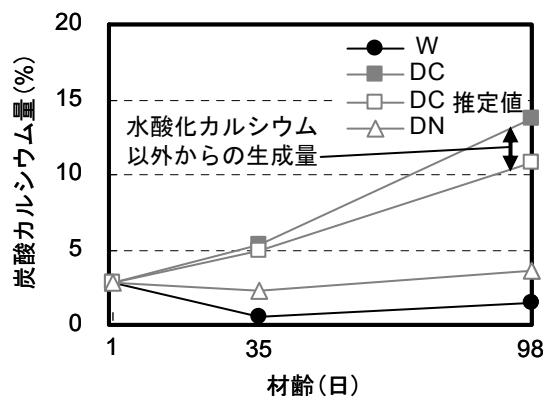


図-11 炭酸カルシウム量の変化(W/C=45%)

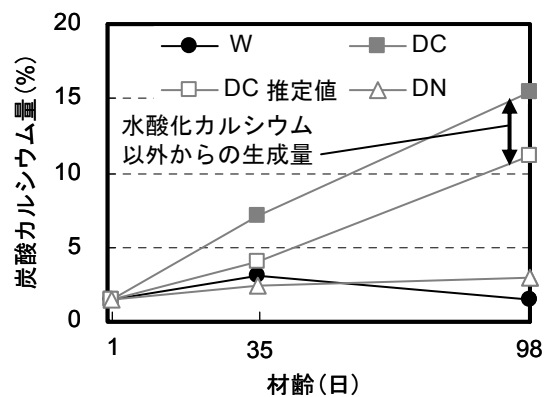


図-12 炭酸カルシウム量の変化(W/C=60%)

加量がかかなり大きい。

以上のことより、今回行った実験結果からは、炭酸化が物質移動抵抗性に与える影響は W/C=30%, 45% で増加、W/C=60% で低下という結果となった。中性化の進行に影響を及ぼす細孔径は 40nm 以上の細孔量であるという実験報告⁹⁾が過去にされている。本実験における W/C=60% でも、既往の研究⁴⁾と同様に、高 W/C での炭酸化では 75 nm 以上の細孔量が増加するという変化が生じたと考え

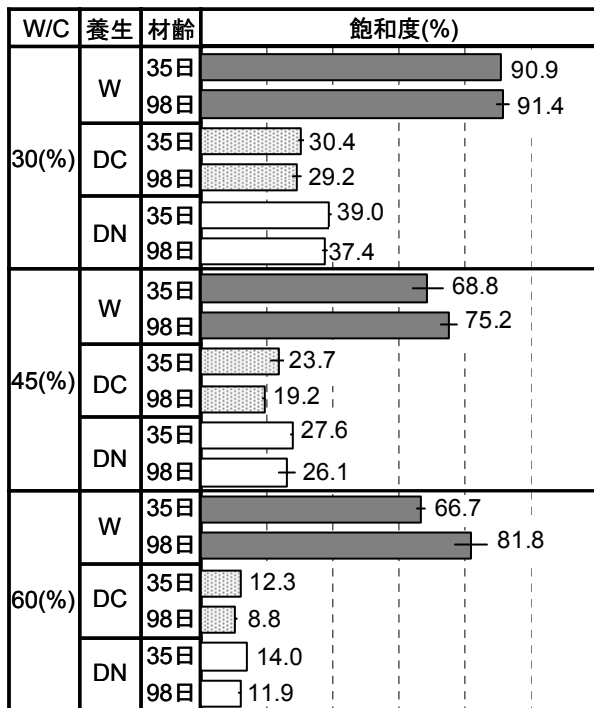


図-13 飽和度の比較

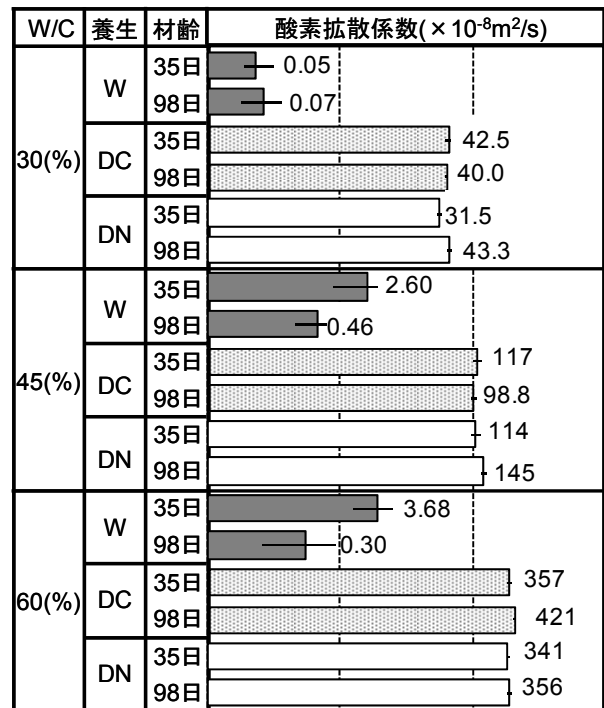


図-14 酸素拡散係数の比較

た場合、W/C=60%での炭酸化で物質移動抵抗性が低下したことが説明できる。

4. まとめ

本研究から得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 材齢初期からの乾燥により水和の進行が抑制され、供試体飽和度は低下し、物質移動抵抗性は低下することを確認した。
- (2) 材齢初期からの乾燥に伴う炭酸化により、W/C=30%では水酸化カルシウムが炭酸化し、W/C=45, 60%ではC-S-Hゲルなどに代表される水酸化カルシウム以外の水和生成物も炭酸化している可能性が、計算上推測された。また、物質移動抵抗性への影響はW/C=30, 45%では増加、W/C=60%では低下となった。

謝辞

本研究は、科学研究費補助金(若手研究(A) 20686029)によって実施しました。酸素拡散試験では、東京大学生産技術研究所の装置を、魚本健人教授(東京大学名誉教授、現・芝浦工業大学)、岸利治准教授(東京大学)の特段のご配慮と星野富夫氏のご指導により使用させて頂きました。また、実験データの考察をする際には岸利治准教授、吉田亮氏(東京大学大学院博士課程)の貴重なご助言を頂きました。ここに記し深く感謝致します。

参考文献

- 1) 岡崎慎一郎ほか：養生が強度と物質移動抵抗性に及

ぼす影響感度の相違に関する研究、セメント・コンクリート論文集, No.60, pp.227-234, 2006.6

- 2) 鮎田耕一ほか：微小モルタル供試体の強度に及ぼす炭酸化の影響、第3回コンクリート工学年次講演会講演論文集, pp.105-108, 1981.6
- 3) 李春鶴ほか：材齢初期の乾燥および炭酸化がセメント硬化体の細孔構造および物質移動抵抗性へ与える影響、第62回セメント技術大会講演要旨 2008, pp.18-19, 2008.5
- 4) 鄭戴東ほか：中性化速度に及ぼすコンクリートの調合及び細孔構造の影響に関する実験的研究、コンクリート工学論文集, Vol.1, No.1, pp.61-73, 1990.1
- 5) 白川敏夫ほか、佐藤嘉昭：セメント硬化体中への気体の拡散係数測定方法の提案、日本建築学会構造系論文集, No.515, pp.15-21, 1999.1
- 6) K.Suzuki, et al.:Formation and Carbonation of C-S-H in Water, Cement and Concrete Research, Vol.15, No.2, pp.213-224, 1985
- 7) V.G.Papadakis, et al.: A Reaction Engineering Approach to the Problem of Concrete Carbonation, AIChE Journal, Vol.35, No.10, 1989.10
- 8) T.C.Powers: A Hypothesis on Carbonation Shrinkage, Journal of the PCA Research and Development Laboratories, pp.40-50, 1962
- 9) 郭度連ほか：養生条件によるコンクリートの組織変化と中性化を支配する細孔径の評価、土木学会論文集, No.718/V-57, pp.59-68, 2002.11