論文　供試体の寸法および乾燥期間がセメント系硬化体の中性化進行に及ぼす影響

横塚　清規[*1]・半井　健一郎[*2]・李　春鶴[*3]

要旨：供試体の寸法および促進試験前の乾燥期間が，セメント系硬化体の中性化進行に及ぼす影響を，実験により検討した。普通ポルトランドセメントおよび高炉スラグ微粉末を置換した奥行長さの異なるモルタル供試体を作製し，水中養生後の乾燥期間（0，7，14，28 日間），促進中性化期間を変化させて中性化の進行を検討した。また，酸素拡散係数の奥行方向への分布を計測し，中性化との関係性を分析した。その結果，供試体寸法が大きく乾燥が十分ではない場合には，飽水度が高く酸素拡散係数が小さいために中性化速度係数が小さくなった。また，普通セメント系硬化体では，乾燥期間によって中性化速度係数が大きく変化した。

キーワード：中性化，促進試験，寸法，乾燥，酸素拡散係数，高炉スラグ微粉末

1. はじめに

中性化速度係数の評価は，中性化抵抗性の評価の観点から重要である。中性化速度係数の迅速評価においては，促進中性化試験が広く用いられている。中性化の進行は相対湿度，すなわちコンクリート内部の含水状態の影響を受ける。なぜなら，二酸化炭素の移動に含水率(飽水度)が影響するからである。よって，促進中性化前は促進環境の相対湿度に合わせた含水率の調整が必要である。多くの研究では水中養生後に乾燥を行うなどの前処理を行っており，JISA1153 の促進中性化試験方法においては，4 週間の湿潤養生後の 4 週間の乾燥が規定されている。また，乾燥期間の影響に関する検討 [1),2)]や寸法の影響の検討 [3)]もあるが，供試体の寸法と乾燥期間の具体的な検討は数多くはない。

一方，若材齢時の中性化抵抗性を検討するような場合には，前処理としての乾燥期間中の水和の進行が無視できない。乾燥期間をおかずに中性化をさせると，乾燥と中性化，そして水和が同時に進行する複雑な現象となる[4)]。このような場合には，乾燥過程における中性化との関係を詳細に検討しておくことが有益であると考えられる。

また，高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートでは，促進試験と実環境の中性化進行が異なるという報告 [5)]もあり，乾燥速度の違いなどが影響しているものと考えられる。

そこで本研究では，供試体の寸法および含水率がセメント系硬化体の中性化進行に及ぼす影響を検討することを目的とした。特に，乾燥に伴う飽水度の変化が二酸化炭素の移動に及ぼす影響から，乾燥過程の中性化進行を評価するため，酸素拡散係数を測定することとした。二酸化炭素ではなく酸素の拡散係数としたのは，二酸化炭素を用いると拡散係数の測定中に供試体中の水和生成物と反応して細孔構造を変化させてしまうためであり，酸素を用いても気体の拡散性状は評価可能であるためである。

2. 実験概要

2.1 配合

配合は**表－１**に示すように W/B=60%のモルタルとし，普通ポルトランドセメントのみを用いた供試体(以下，N と称する)と，普通ポルトランドセメントの質量の 50%を高炉スラグ微粉末で置換した供試体(以下，BS と称する)の 2 種類とした。細骨材には豊浦硅砂を用い，供試体体積の半分とした。セメントおよび高炉スラグ微粉末の物性値および化学成分を**表－２**に示す。

表－１　配合表

シリーズ	W/B(%)	単位量(kg/m^3)			
		W	C	BS	S
N	60	328	546	0	1320
BS		323	268	268	1320

表－２　セメントおよび高炉スラグ微粉末の化学成分および物性値

材料	密度 (g/cm^3)	比表面積 (cm^2/g)	化学組成(%)						
			SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	$CaCO_3$
普通ポルトランドセメント	3.16	3290	20.5	5.23	3.01	64.44	1.25	2.11	－
高炉スラグ微粉末	2.91	4820	31.06	13.52	0.65	42.25	5.76	0.96	－

*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　工学研究科社会環境デザイン工学専攻准教授　博士(工学)　(正会員)
*3 群馬大学大学院　工学研究科社会環境デザイン工学専攻助教　博士(工学)　(正会員)

2.2 養生・暴露条件および供試体概要

養生・暴露条件を**図－１**に示す。40×40×160mm の型枠に打込み後，24 時間の封緘養生を行い脱型し，前養生として材齢 28 日まで水中養生を行った。

材齢 28 日の時点で，**表－３**に示す条件で，**図－２**に示すように切断およびシールを行った。供試体は，酸素拡散試験用と中性化深さ測定用の 2 種類とし，それぞれ奥行長さが 10，20，50mm となるように設定した。酸素拡散試験用の供試体は，厚さ 10mm で断面が平滑となるように切断した供試体を奥行長さの 2 倍になるように重ねて 4 面シールし，40×40mm の面を 2 面暴露とした。中性化深さ測定用の供試体は，奥行長さに切断した供試体を 5 面シールし，40×40mm の面を 1 面暴露とした。その後，酸素拡散試験用の供試体は，温度 20±3℃，相対湿度 60±5%に制御した室内にて，7，14，28 日間の乾燥を行い，試験を行った。中性化深さ測定用の供試体は，酸素拡散試験用の供試体と同じ室内にて 0，7，14，28 日間の乾燥を行った後に，CO_2 濃度 5.0%の促進中性化を 7，14，28 日間行い，測定を行った。

2.3 試験概要

本研究においては試験項目として，質量測定，酸素拡散試験，飽水度測定，中性化深さの測定を行った。それぞれの試験概要を以下に示す。

(1)質量測定

暴露開始時および試験材齢時に，精度 0.01g の秤を用いてシール状態の供試体の質量測定を行った。ただし，乾燥初期の急速な質量変化を考慮し，暴露開始後 7 日間は毎日測定を行った。

(2)酸素拡散試験

酸素拡散係数の測定には，白川らが提案する気体の拡散係数測定方法[6]を用いた。この試験方法は，JCI により提案されている「酸素の拡散係数試験方法（案）」[7),8)]において，測定する拡散係数が供試体厚さの影響を受けて変化するという課題を，拡散セルの形状を変えることにより改善したもので，以下の式(1)により，酸素拡散係数が求められる。

$$D_e=\frac{R_N\cdot(C_N-C_b)\cdot(L+\delta_N+\delta_O)}{\left\{1-\frac{R_N}{R_O}\cdot\left(\frac{M_O}{M_N}\right)^{1/2}(C_N-C_b)-C_N\right\}\cdot A_C} \qquad (1)$$

ここで，　D_e：酸素拡散係数(×10^{-8}m^2/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(%)

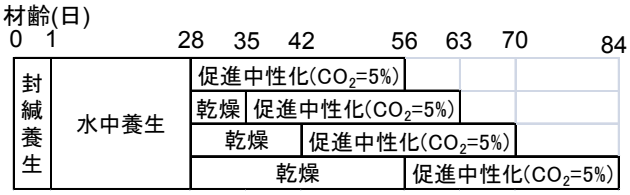
R_N，R_O：窒素ガスおよび酸素ガスの流量(m^3/s)

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：境界膜厚さ=2.1×10^{-3}(m)

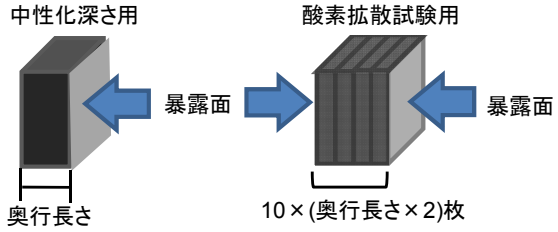
L：供試体厚さ(m)



図－１　養生・暴露条件

表－３　供試体概要

	奥行長さ(mm)	供試体寸法(mm)	暴露条件
酸素拡散試験用	10	(40×40×10)：2枚	4面シール 2面暴露
	20	(40×40×10)：4枚	
	50	(40×40×10)：10枚	
中性化深さ測定用	10	40×40×10	5面シール 1面暴露
	20	40×40×20	
	50	40×40×50	



図－２　供試体概要図（奥行長さ 20mm の場合）

式(1)での境界膜厚さ δ とは，酸素の移動過程に関して供試体表面に形成される濃度境界層と同一の抵抗を有する薄膜を仮定したものである。本研究では，白川らの研究[6]にしたがって，境界膜厚さを 2.1×10^{-3}m とした。既往の研究結果[6]により，式(1)から算出される酸素拡散係数は，供試体の厚さ，断面積，気体の流量に関わらず，固有値として求められる。

測定は，配合，乾燥期間，暴露面からの位置ごとに，2 体ずつ行い，その平均値を酸素拡散係数とした。

(3)飽水度測定

酸素拡散試験と同一の供試体を用いて，飽水度の測定を行った。酸素拡散試験前に測定した供試体の質量を供試体の質量，酸素拡散試験後の供試体を，24 時間減圧吸水を行い表面の水分をふき取った質量を表乾質量とし，24 時間 105℃炉乾燥を行った質量を絶乾質量として飽水度を算出した。測定は，配合，乾燥期間，暴露面からの位置ごとに，それぞれ 2 体ずつ行い，その平均値を飽水度とした。

供試体の飽水度は，式(2)により算出した。

$$S=\frac{W-W_d}{W_w-W_d}\times 100 \qquad (2)$$

ここで，S：供試体の飽水度(%)

W：供試体の質量(g)

W_d：供試体の絶乾質量(g)

W_w：供試体の表乾質量(g)

(4)中性化深さの測定

JIS A 1152-2002 に準じて行った。供試体は，促進中性化期間 7，14，28 日の時点で，奥行深さ方向に割裂したものを用いた。割裂面に，1.0%フェノールフタレインエタノール溶液を吹きつけ，暴露面から呈色部までの距離を中性化深さとした。各条件で 2 体の供試体をそれぞれ 3 点ずつ測定し，その平均値を測定値とした。

3.実験結果

3.1 質量変化率

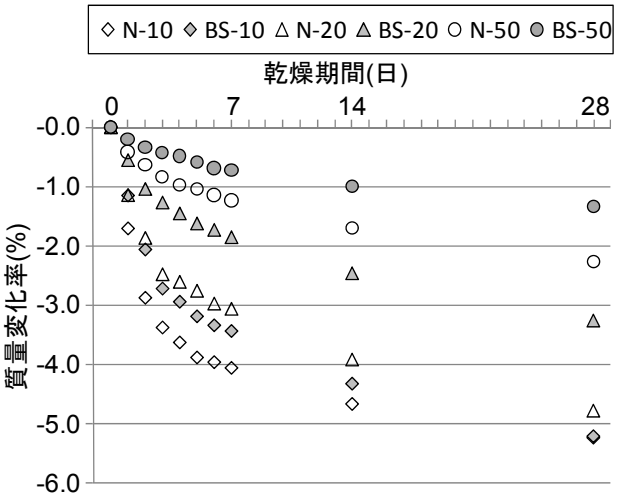
図－３に乾燥期間中の質量変化率を示す。供試体名は「配合－奥行長さ」で示してある。ここで質量変化率とは，乾燥開始時の質量からの変化率である。N と BS のどちらも乾燥期間の経過により質量は減少しており，その傾向は奥行長さが短いものほど顕著である。このことから，供試体の奥行長さが異なることによる乾燥の進行程度の違いが確認できる。また，それぞれの奥行長さごとに N と BS を比較すると，全ての奥行長さにおいて N に比べ BS の方が質量の減少が小さい。また，飽水度測定における供試体質量と絶乾質量から単位自由水量を計算した結果，両者の自由水量はほぼ同じであった。これらのことから，BS と N の質量変化率の差は，高炉スラグ微粉末の水和反応による細孔構造の緻密化により，相対的に乾燥の進行が阻害されたことによると考えられる。

3.2 飽水度

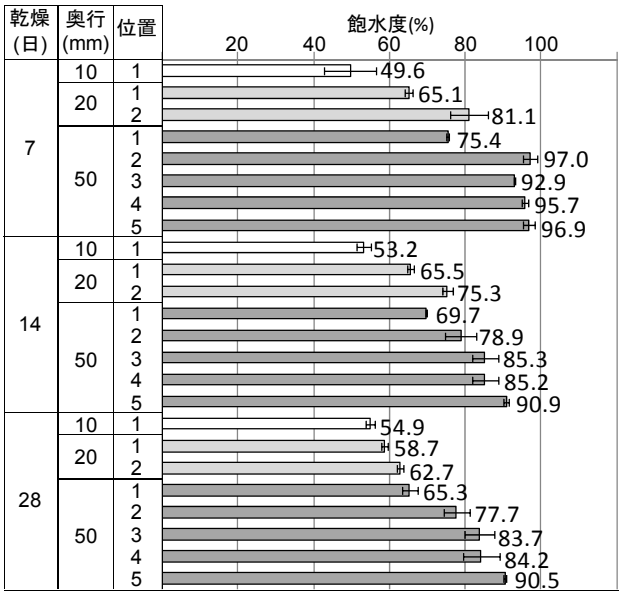
図－４に N シリーズの飽水度を，**図－５**に BS シリーズの飽水度をそれぞれ示す。ここでは，暴露面から何枚目の供試体であるかを何層であるかとしている。BS シリーズにおいて，飽水度の計算値が 100%を超える供試体があったが，これは表乾質量測定時の誤差と考え，これらの供試体の飽水度は 100%として扱っている。

まず，N と BS を比較すると，全ての供試体で N に比べて BS のほうが飽水度は高い。また，奥行 50mm のものにおいては乾燥期間の経過による内部の供試体の飽水度低下も N に比べると緩やかである。これらのことから，質量変化率の結果にも示されているように，BS においては高炉スラグ微粉末置換により細孔構造の緻密化が生じ，その結果として飽水度の増加と乾燥の進行の遅延が生じていると考えられる。

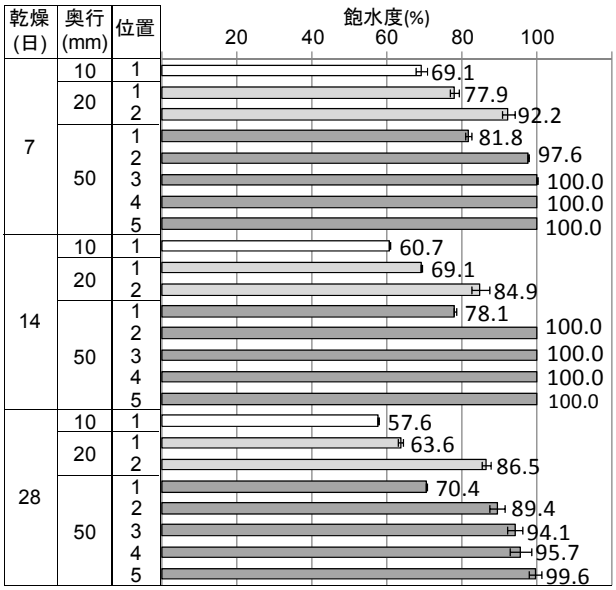
乾燥期間による比較を行うと，今回の相対湿度 60%環境における乾燥期間の経過により飽水度は低下する傾向である。これは，質量変化率にも表れているように，乾燥の進行により間隙水が逸散していることによるものだと考えられる。また，奥行長さにおいて乾燥期間ごとに 1 層目の供試体での比較をすると，N と BS のどちらも，奥行長さが長くなるほど飽水度は高くなる傾向を示している。質量変化率と同様に，奥行長さが長くなるほど乾燥の進行が阻害されていることが確認できる。



図－３　乾燥期間中の質量変化率



図－４　飽水度(N シリーズ)



図－５　飽水度(BS シリーズ)

3.3 酸素拡散係数

図－６，図－７に N シリーズと BS シリーズの酸素拡散係数をそれぞれ示す。飽水度の図と同様に，暴露面からの位置と，その位置での結果のばらつきを示してある。

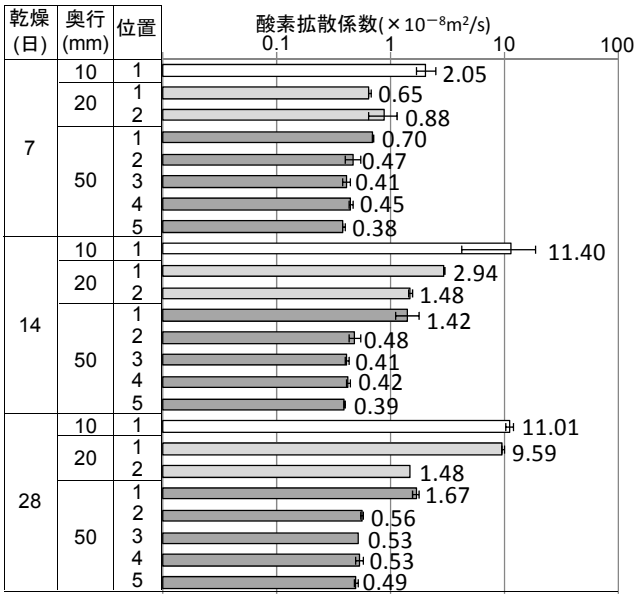
まず，全体の傾向として N に比べて BS の酸素拡散係数は小さく，高炉スラグ微粉末置換による細孔構造の緻密化により，構造そのものが拡散性を小さくしたことに加え，飽水度が高く，気体の通り道が少なくなったためといえる。N において今回の相対湿度 60%環境における乾燥期間ごとの比較をすると，乾燥期間が長くなるほど拡散係数は大きくなる傾向を示している。飽水度においても乾燥期間の経過によって飽水度は低下する傾向を示しており，不飽和空隙量の増加による酸素拡散係数の増加が確認できる。奥行長さごとの比較では，奥行が長いものほど全体の酸素拡散係数は小さくなっている。これも，奥行長さが長くなるほど増加する飽水度の傾向の通りに，奥行の長さが増加することで含水率も高くなり，その結果として酸素拡散係数が小さくなっている。層の比較を行うと，奥行 20mm のものでは，1 層目に比べ 2 層目が，奥行 50mm のものでは，1 層目に比べその他の内部の層において，酸素拡散係数が小さくなる傾向を示している。これは，乾燥の影響は暴露面を含む位置 1 で顕著であり，内部で乾燥が進行していないことによるものと考えられる。

BS において，相対湿度 60%環境における乾燥期間での比較を行うと，乾燥期間が長くなるほど酸素拡散係数は大きくなる傾向を示しているが，特に奥行 20mm のものにおいて N に比べるとその変化は小さい。これは，乾燥の進行に関しても高炉スラグ微粉末置換による緻密化の影響で，前節で示したように，乾燥が進行せず飽水度が高いためだと考えられる。奥行長さでの比較では，奥行 10mm に比べて 20mm と 50mm の酸素拡散係数は小さい。また，奥行 20mm と 50mm の 1 層の酸素拡散係数は同程度であるが，内部の酸素拡散係数には差が見られる。これは，奥行長さによる乾燥の進行の遅延が，高炉スラグ微粉末置換の緻密化の効果によって顕著に表れた結果と考えられる。層の比較では， N と同様に 1 層目に比べて他の位置の酸素拡散係数が小さくなっているが，N ほど顕著ではない。これは，飽水度の差にも見られるように, BS の緻密さによる乾燥の進行しにくさにより，全体の乾燥が進行しなかったためだと考えられる。

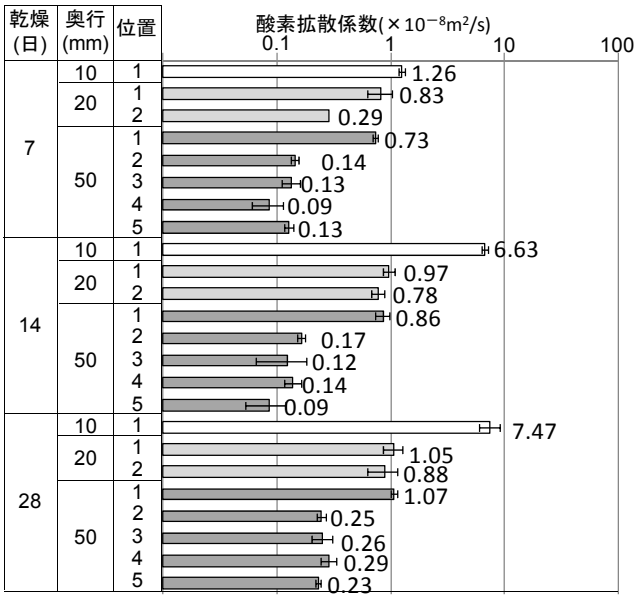
以上のように，酸素拡散係数の結果は，寸法や乾燥期間の影響を受けた飽水度から説明ができた。次節では，中性化進行の結果を示すとともに，酸素拡散係数との関係を考察する。

3.4 中性化深さ

図－８～１１に今回の相対湿度 60%環境においての



図－６　酸素拡散係数(N シリーズ)



図－７　酸素拡散係数(BS シリーズ)

前乾燥期間ごとの中性化深さの測定結果を示す。まず，全体の傾向として，全ての前乾燥期間において N に比べ BS のほうが中性化深さは大きく, 高炉スラグ微粉末置換による中性化進行の増加が確認できる。酸素拡散係数においては，BS の方が N に比べて全体的に小さく，緻密な細孔構造で含水率が高い状態である。これらのことから，高炉スラグ微粉末を置換した場合には，細孔構造や含水率による二酸化炭素の侵入程度の影響よりも，高炉スラグ微粉末を置換したことによる相対的な水酸化カルシウム量の低下による中性化進行の増加の影響が顕著に表れると考えられる。

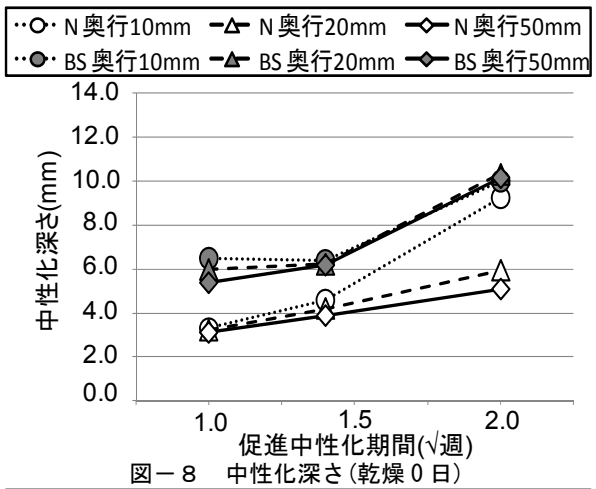
中性化期間が同じ場合には，乾燥期間が長いものほど中性化深さは大きくなる傾向を示している。これは，前節までの結果においても示されているように，乾燥期間が長くなるほど飽水度が低下し，酸素拡散係数は増加し

たことによる。すなわち，事前の乾燥期間が長いものほど乾燥の進行が大きくなることで，二酸化炭素の侵入が容易になり，中性化進行が大きくなることが示されている。

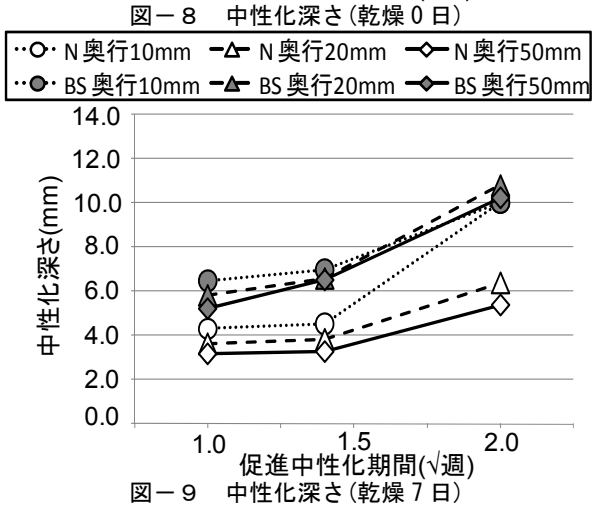
奥行長さによる比較では，配合，前乾燥期間，中性化期間により程度の差はあるが，奥行長さが短いものほど中性化深さは大きい傾向を示している。酸素拡散係数においても，配合，前乾燥期間，中性化期間によって値に差があるが，奥行長さが短いものほど酸素拡散係数は大きくなっている。このことから，奥行長さが短いほど乾燥の進行は早くなることで，中性化の進行が早いことが示されている。

次に，中性化期間の経過による中性化深さの変化を見ていく。N において，前乾燥期間 0 日と 7 日のものは，中性化期間 7~14 の間での中性化深さの変化に比べて，中性化期間 14~28 日の間での中性化深さの変化が大きくなっており，この傾向は奥行長さが短いものほど顕著である。これに対して，前乾燥期間 14 日と 28 日のものは，中性化期間の経過に伴い中性化深さもしだいに大きくなっていく傾向を示している。また，中性化期間 28 日時点の奥行 20mm と 50mm 供試体の中性化深さに着目すると，前乾燥 0 日と 7 日のものは前乾燥 14 日と 28 日のものに比べて中性化深さが明らかに小さい。酸素拡散係数においては，乾燥期間が短い場合は酸素拡散係数自体が小さい。しかし，乾燥期間 7 日と 14 日の間での酸素拡散係数の変化は，14 日と 28 日の間よりも大きく，この差は奥行長さが短くなるほど顕著である。これは，早い段階での乾燥は大きく進行し，乾燥がある程度進んだ場合は乾燥の進行速度が小さくなることを示している。これらのことから，N においては事前の乾燥の進行程度が小さい場合，中性化進行初初期の含水率が高く中性化があまり進行しないが，中性化に伴う乾燥の進行によって中性化が進行する。奥行長さが短いほど乾燥の進行が顕著であるため，この傾向が顕著に表れる。事前の乾燥期間が長い場合，初期から中性化は進行し，中性化期間の経過によっても含水率が同じように変化することで中性化は一定の速さで進行する。

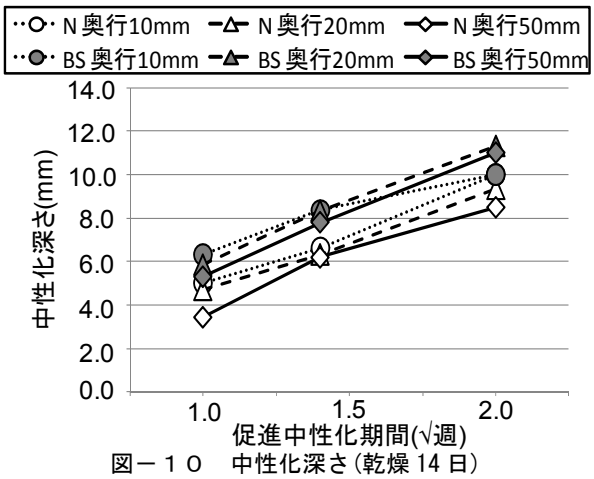
BS においても，中性化深さの変化はそれぞれの乾燥期間ごとに N とほぼ同様な傾向を示している。しかし，前乾燥期間の違いよる中性化深さの差が，N に比べると小さく，乾燥期間が長くなるほど N の中性化深さとの差が小さくなる。酸素拡散係数においては，特に奥行 20mm のものは乾燥の経過による酸素拡散係数の変化が小さい。これらは，前乾燥期間による乾燥の進行程度の違いによる中性化深さへの影響が，酸素拡散係数にも表れているように，BS では N に比べて相対的に小さいことを示している。今回の検討では，前乾燥期間が最大で 28



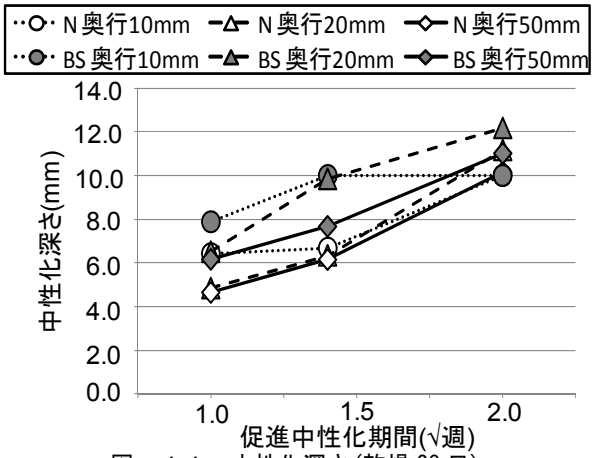
図－８　中性化深さ（乾燥 0 日）



図－９　中性化深さ（乾燥 7 日）



図－１０　中性化深さ（乾燥 14 日）



図－１１　中性化深さ（乾燥 28 日）

日であったが，今後乾燥期間を延長し，BS における乾燥やそれに伴う中性化の進行を検討したい。

4. まとめ

本研究から得られた知見を以下にまとめる。

(1) 相対湿度 60%の環境における事前の乾燥期間が長いほど，供試体の奥行長さが短いものほど，中性化の進行が大きくなることおよび含水率が高い場合，中性化期間が経過しても中性化進行が遅くなることがあることを確認した。これは飽水度の影響を受けた酸素拡散係数の変化から説明された。

(2) 中性化進行に対する供試体の奥行長さの影響程度は，高炉スラグ微粉末置換の有無により大きく異なった。普通セメント系硬化体では，相対湿度 60%環境での乾燥期間の増加によって中性化速度係数が大きく増加した。一方，高炉スラグ微粉末置換では，最大 28 日までの乾燥期間での変化が小さく，中性化速度係数の変化も小さかった。

なお，今回の検討は，乾燥期間が最大で 28 日，奥行長さが最大で 50mm の範囲で行ったものである。いまだ乾燥途上にある供試体もあることから，今後，乾燥期間の延長などを含めた検討を進めていきたい。

参考文献

1) 田中斉，友沢史紀，桝田佳寛，阿部道彦，柳啓，和泉意登志：コンクリートの中性化進行予測に関する実験:その 1.実験計画および中性化速度に及ぼす養生，乾燥の影響，日本建築学会大会梗概集，pp.245-246，1987.8

2) 柳啓，友沢史紀，桝田佳寛，阿部道彦，田中斉，和泉意登志：コンクリートの中性化進行予測に関する実験:その 2.中性化速度に及ぼす水セメント比，炭酸ガス濃度の影響，日本建築学会大会梗概集，pp.247-248，1987.8

3) 小林聖，横関康祐，渡邉賢三，取違剛：供試体寸法および初期養生条件がコンクリートの炭酸化深さに与える影響，土木学会第 65 回年次学術講演概要集，V-694，pp.1387-1388，2010

4) 横塚清規，李春鶴，半井健一郎：若材齢時の炭酸化がセメント硬化体の酸素拡散係数の深度分布に及ぼす影響，セメントコンクリート論文集，No.64，pp.370-376，2010

5) 松田芳範，上田洋，石田哲也，岸利治：実構造物調査に基づく中性化に与えるセメントおよび水分の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.32，No.1，pp.629-634，2010

6) 白川敏夫，島添洋治，麻生實，永松静也，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，No515，pp.15-21，1999

7) 小林一輔，出頭圭三：各種セメント系材料の酸素の拡散性状に関する研究，コンクリート工学，Vol.24，No.12，pp.91-106，1986

8) 酸素の拡散係数試験方法（案），耐久性診断研究委員会報告書，日本コンクリート工学協会，1986