

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04310

研究課題名(和文)異なる粉体から生成される水和物の物理化学特性を考慮したコンクリートの物質移動特性

研究課題名(英文) Mass Transfer Properties of Concrete Considering Physicochemical Properties of Hydrates Produced from Different Powders

研究代表者

伊代田 岳史 (Iyoda, Takeshi)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：20549349

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、各種混和材を用いたコンクリートの水和物の特徴を反映した物質移動特性をモデリングするための、基礎的データの取得を行った。具体的には、高炉スラグ微粉末やフライアッシュなどを用いた場合の水和物は、普通ポルトランドセメントを用いた場合とは異なることを考慮し、中性化や塩害による物質変化を考慮したうえで、空隙特性を把握した。一方で、セメントペーストからコンクリートへの拡張を試みるために、遷移帯などを考えた物質の移動特性を把握することに成功した。今後は、モデル化に向けた取り組みが必要である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球温暖化防止対策として、二酸化炭素排出量を削減するために、セメント産業においてもセメント代替材料の活用が必要不可欠となる。そのような材料を用いた場合には、セメントと比べて、水和物や空隙特性が大きく変化することが知られている。ただし、これらの材料を用いた場合のメリットを明確に示すことができるモデルが示されていない。ここでは、水和物に立脚したモデルを作成するための基礎データを取得した。また、劣化因子の浸透による水和物や空隙の変化をとらえた。加えて、これらの情報をコンクリートに拡張するための障壁について、検討を加えた。

研究成果の概要(英文)：In this study, fundamental data were obtained to model mass transfer characteristics reflecting the characteristics of hydrates in concrete with various admixtures. Specifically, taking into account that the hydrates with blast furnace slag fine powder and fly ash are different from those with ordinary Portland cement, the porosity characteristics were determined taking into account the material changes due to carbonation and salt damage. On the other hand, in order to try to extend the model from cement paste to concrete, we succeeded in understanding the mass transfer characteristics considering the Interfacial transition zone and other factors. In the future, efforts for modeling will be necessary.

研究分野：コンクリート材料

キーワード：セメント水和物 炭酸化 塩分浸透 固定化・吸着 遷移帯 高炉スラグ微粉末 空隙構造

1. 研究開始当初の背景

地球規模の環境負荷低減に向けて様々な施策が検討される中、セメントにおいては混和材を大量使用したセメントやリサイクル技術などの検討がなされてきている。一方で、コンクリート構造物における劣化とその進行は、世界各所において様々な違いはあるが、深刻な問題である。鉄筋コンクリート構造物の場合、コンクリートの劣化もさることながら内部鉄筋の腐食による劣化進行は著しく、時には耐力を失い崩壊に至ることも想定される。このような劣化進行は、劣化因子がコンクリート内へ浸透することにより発生する。これまで日本においては、空隙の連続性を考慮した空隙構造により劣化予測してきた経緯がある。しかしながら、本質的には劣化因子とセメント水和物の反応により、固定化や吸着などの物理化学現象が生じることがわかっており、空隙内の拡散だけでは浸透予測ができない状況がみられる。特に前述のように混和材を大量に用いた場合には、これまでと同様なプロセスでは説明不可能である。一方で、このような反応が起こる領域は空隙壁面を形成するセメント水和物の表面であるために、セメントペーストではダイレクトに影響がみられるが、コンクリートへ拡張した際にどの程度の影響があるのかは理解が及んでいない。構造体として実際に利用しているものはコンクリートが主であることから、セメント化学をコンクリートに取り込み拡張することは非常に重要なことであると考えられる。しかしながら図-1 に示すように、その道のりは容易でなく、骨材界面の遷移帯や微細なひび割れ、物質の空間的な配置、水分や温度の勾配などの不均一性を考慮する必要があり、かなり困難を極めると考えられる。

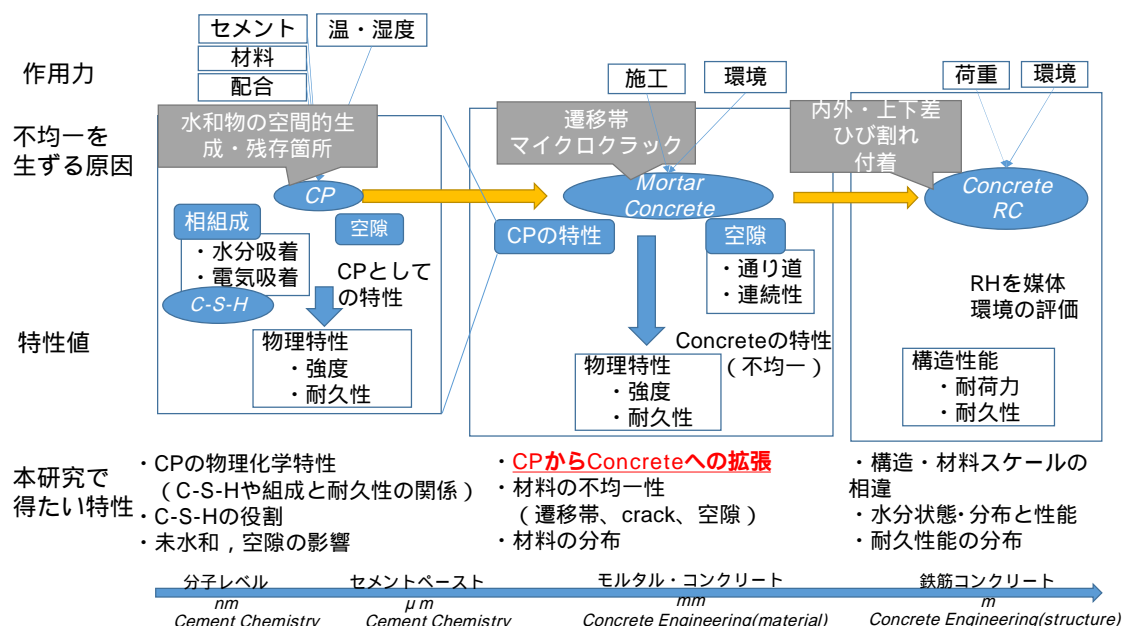


図-1 セメントペーストからコンクリートへの拡張時における懸念事項

2. 研究の目的

本研究により明らかにしたい項目は、(1)混和材などを大量に用いたセメントのように出発原料が異なる場合の化学特性(炭酸ガス、塩化物イオンの固定化・吸着性能)の定量化、(2)コンクリートにおける物質透過性の空隙構造と化学特性の影響度、(3)出発原料からコンクリートの物質移動性能の予測(マイクロからマクロへの拡張)である。

コンクリートが劣化をしていく原因は多様であるが、ここでは外部からの劣化因子(CO₂, Cl⁻, 酸素, 水など)の侵入とそれによるコンクリート中の物質収支をターゲットとした。ここに着目した理由として、ASRやDEFなどのコンクリート中の劣化であれば、先天的なコンクリート製造時での対応が検討可能であるが、外部からの劣化因子の浸透は後天的作用であり、その負荷の大きさはコントロールが難しい反面、コンクリート中の構成材料にも影響を受け変化しうるためである。ここで、外部の劣化因子の浸透はコンクリートに存在する連続空隙内を移動するものと考えられる。浸透する劣化因子の中には、そのもの自体は反応などを伴わず空隙内を移動することで鉄筋などに到達する酸素や水などと、セメント水和物との反応により固溶置換されたり、水和物表面に電気的に吸着されたりするCO₂やCl⁻などとの2つに分けることができる。ただし、これまでは普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートの検討が進められていたために、両者を大別することなく概ね空隙律速の考え方で整理可能であった。しかしながら、例えば高炉スラグ微粉末の混入量が大量になった場合には、炭酸化のメカニズムも普通ポルトランドセメントの場合とは異なり、劣化因子との反応などを考慮しなければならない。これは水和物の相違がもたらす現象であり、原料や水和物からその固定化や吸着量を推測できれば、これまでで

上に精度の高い劣化因子浸透解析が可能となるが、空隙との関係性は未解明である。そこで、物質浸透抑制効果のある固定化や吸着などの化学特性と物質の通り道である空隙構造との分離および相互依存性を明確にできれば高度な浸透予測につながる考えた。このスキームによる予測が可能となれば、構造物建設において使用するセメント設計が可能となり、より高耐久な構造物設計により安全な街作りに貢献できる。

3. 研究の方法

本研究においては、ターゲットを炭酸化と塩分浸透および透水・透気、一部は炭酸化後の塩分浸透の複合劣化に限定して議論を進めることとする。前述したように環境負荷低減を考慮した場合、混和材の大量使用やリサイクル材（再生セメントや再生骨材）、耐久性を付与するための特殊混和材や混和剤などが開発され実用化が検討されてきている。これらの材料の組合せを工夫することで、材料設計時の鉱物組成をコントロールすることができ、生成される水和物を変動できると考えられる。

(A) セメントペーストによる化学特性の定量化

設計粉体内の Al 量や石こう量によっても浸透物質の吸着メカニズムが異なると想定される。特に、水和物であるエトリンサイトやモノサルフェートの生成量や Ca/Si 比の異なる C-S-H では、その固定化・吸着能力が異なることも想定され、詳細な分析が必要だと考えられる。このようなことから、各種粉体を用いたセメントペーストにより反応を有する炭酸化および塩分浸透について明確にする。

具体的には、図-2にある 各種粉体における時間に応じた水和生成物の追跡 (XRD) により水和物を同定したのちに、ペースト試料に促進炭酸化および塩分浸透を表面からさせて、その水和物・生成物の変化を経時的に XRD にてモニタリングする。さらに 水和物と劣化後の生成物の物質収支を明確に整理する。これにより、出発原料の違いからどの程度の固定化が行われるかを調査する。

(B) コンクリートによる物質透過と化学特性の影響度

同時にコンクリートとしての特性を明確にするために、同様の粉体を用いたコンクリート試験を実施するとともに、特にブリーディング量の制御、特殊混和剤や反応性を有する骨材などを用いて遷移帯量を物理的に変動させることで、物質移動経路を変化させたコンクリートの物質移動を定量化する。その中で反応性を有しない窒素ガスなどを用いた透気や透水試験と反応性を有する炭酸ガス、塩水での違いを明確にすることで空隙依存性の分離を試みる。

具体的には、遷移帯量を変動させるために、バイブレータによる振動や骨材による遷移帯閉塞などを試みて、物質透過性に与える遷移帯の影響を把握する。水和生成物が異なる各種セメントを用いたコンクリートおよびモルタルを作製して、中性化・塩分浸透の促進および実環境暴露試験により中性化速度係数、塩分拡散係数を算出する。一方で、劣化後に透気試験を実施して空隙構造の変化を検出する。透気・透水試験を応用して、反応性の少ない N_2 や H_2O の浸透と、反応性を伴う CO_2 や塩水などの比較から空隙構造の影響は把握する。

(C) ミクロからマクロへの拡張

(A), (B)の両者からコンクリート中の物質の浸透における空隙依存性と化学的吸着などの割合を換算する。ここで(A)によりセメントペーストで出発原料から水和物と化学特性が解析可能となっても、現状においてはコンクリートへの拡張は非常に難しいといえる。一方、(B)ではセメントペースト時に考えていたサイズとは異なる連続空隙の影響を受けたり骨材そのものによる遮断の可能性も生じる。加えてマイクロクラックの存在や水分保持の状況も異なってくる。

さらに施工における不均一さやブリーディングによる上下や内部と表面に違いについても考慮しなければならない。これら影響要因を洗い出し、ある程度の限られた範囲で影響度を整理する。

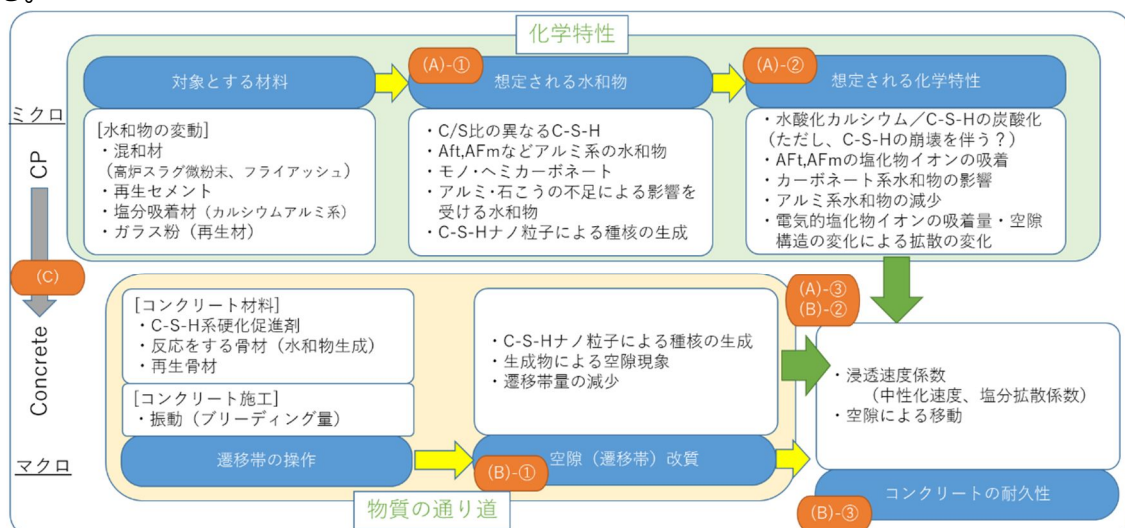


図 - 2 本研究における検討の関連性

4. 研究成果

(A) セメント水和物と劣化因子侵入による変化の同定

まず、炭酸化に着目して各種粉体の生成する水和物から炭酸化に大きく影響すると考えられる CH および C-S-H の量を推測することを検討した。そのため水和物中の CaO 量に着目して整理を行った。クリンカー中の C3S および高炉スラグ微粉末の反応率を別途計測し、反応率に応じて生成した CH および C-S-H 量を推定し、含有する CaO 量を求めた結果と中性化速度との関係を図-3 に示した。これより、CH および C-S-H 中の CaO 量で整理すると中性化速度係数との関係が良好であることがわかる。さらに、それぞれの水和物の中性化抵抗性に対する貢献度を明らかにするために、CH と C-S-H の重み付け分析をしたところ、促進環境では実環境に比べ CH の貢献度が小さいと推測できた。

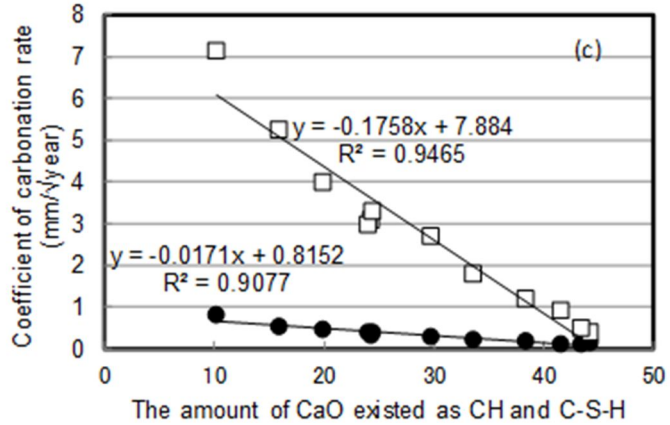


図-3 水和生成物と中性化進行との関係検討

一方で塩化物イオンの浸透においては、カルシウムアルミネートの一種 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (以下 CA2 と称す) をポルトランドセメントに混和することにより、セメント水和物である CH と反応して、ハイドロカルマイト (以下 HC と称す) を生成する。生成した HC が塩化物イオンをフリーデル氏塩として化学的に固定化し、可溶性塩化物イオンを減少させることがわかっている。また、膨張材を併用することで、空隙の緻密化および膨張材の CH 生成を考慮した CA2 の有効作用を検討した。これらを踏まえて塩化物イオン浸透前後の水和物の変化を検討した。図-4 に、N, N+CA2 および N+CA2+Ex の 3 配合におけるひび割れ周辺部に着目した反射電子像を示す。これより、CA2 を混和した配合では、板状の結晶が多く生成していることが確認でき、ひび割れ周辺部における水和物の変化している様子が伺える。また、これらの板状結晶について、微小部元素分析計により各元素の Al に対するモル比割合を算出したところ、膨張材有無に関わらず、Ca/Al モル比は 2.5~2.7, O/Al モル比は 6.0~7.1, Cl/Al モル比は 0.5~0.6 であった。これは、塩化物を固定化して生成するフリーデル氏塩および Kuzel 塩の理論モル比割合に近い値であることから、CA2 を配合することで HC やモノサルフェートがコンクリート中に分散して存在しており、仮にひび割れから塩化物イオンが侵入した場合においても固定化の効果が見られると推察された。

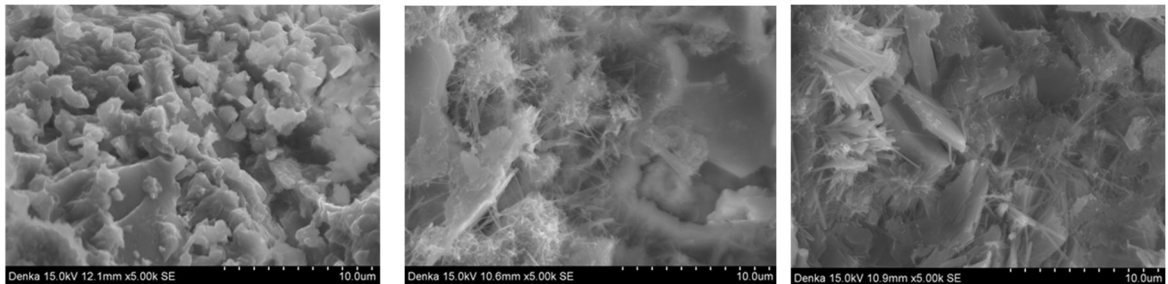


図-4 セメント水和物と塩分固定水和物 (左から N, N+CA2, N+CA2+Ex)

(B) コンクリートによる物質浸透挙動の検討

塩化物イオンの浸透に関して、様々な試験方法での物質移動を総合的に検討する。ここでは、上記同様、N と N+CA2, N+CA2+Ex と BB を用いた。図-5 に各種試験の試験結果とその拡散係数を比較した結果を示す。塩水浸漬試験による塩化物イオンの浸透深さでは、N+CA2, N+CA2+Ex は BB と同程度の遮塩効果がみられた。次に定常状態電気泳動試験における試験体を通じた塩化物イオンの濃度においては、N と比較してすべての配合で抑えられ、特に BB において大きく抑えられる結果であった。さらに非定常状態電気泳動試験における塩化物イオン浸透深さの結果では、各配合で差が生じ、CA2 と比較して CA2+Ex は 48 時間以降の浸透が抑えられたことから、通電時間が長くなるにつれて遮塩効果が大きいことが明らかとなった。CA2 と Ex を併用しても、それぞれの効果を発揮し、より遮塩性能が保たれた。また、すべての試験で、最終的な遮塩効果は N+CA2, N+CA2+Ex, BB の順で大きくなった。そこで各試験終了時点における各配合の塩化物イオン浸透深さ、もしくは塩化物イオン濃度について N を 1 とした拡散係数の比を算出し、図-4 に示した。N は多くの研究において促進評価のデータがあり、妥当性があると考えられるため基準とした。定常状態電気泳動試験を着目すると、浸漬試験と比較して BB は同程度であるが、CA2 配合において大きいことが明らかである。定常状態はイオンを通過させていることから、空隙構造を変化させて遮塩する BB では評価可能であるが、固定化の遮塩効果が卓越する CA2 を正確に評価することはできないと考えた。一方で非定常状態は、浸漬試験と比較して BB は大幅

に小さいが、CA2 配合は同程度である。非定常状態電気泳動試験は、CA2 配合の浸透性評価として適用の可能性が示唆された。BB については、電位勾配を駆動力とする試験で差が生じたことから、空隙構造の複雑性が関係すると考え、今後解明が必要である。

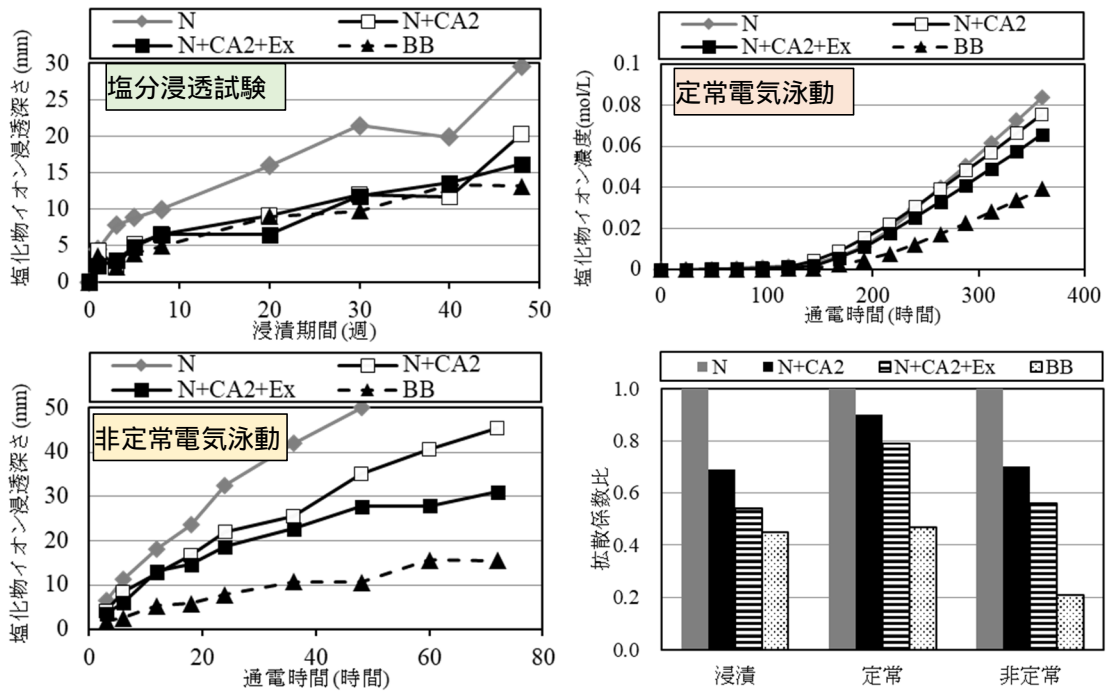


図 - 5 塩分における各種試験の結果の比較と拡散係数の比較

(C) コンクリートへの拡張

コンクリートへの拡張を考慮して、骨材周辺の遷移帯に着目した。骨材下面に形成される遷移帯を評価するために、図-6 のように垂直方向・水平方向でのコアサンプリングによる透気係数を調査した。単位水量に関わらず垂直方向の結果よりも水平方向の透気係数が大きいことがわかる。そこでその差を小さくするために、ブリーディング量を抑制すること、および液相中に水和の生成核を作ることと考え、C-S-H 系硬化促進剤を使用して検討を行った。C-S-H 系硬化促進剤は C-S-H ナノ粒子が主成分の硬化促進剤であり、コンクリートの液相中に C-S-H ナノ粒子を浮遊させることで、水和生成物の核として働くものである。結果より単位水量に関わらず無添加のものと比較して透気係数が改善した。加えて垂直方向・水平方向共に透気係数が改善されていることが確認された。

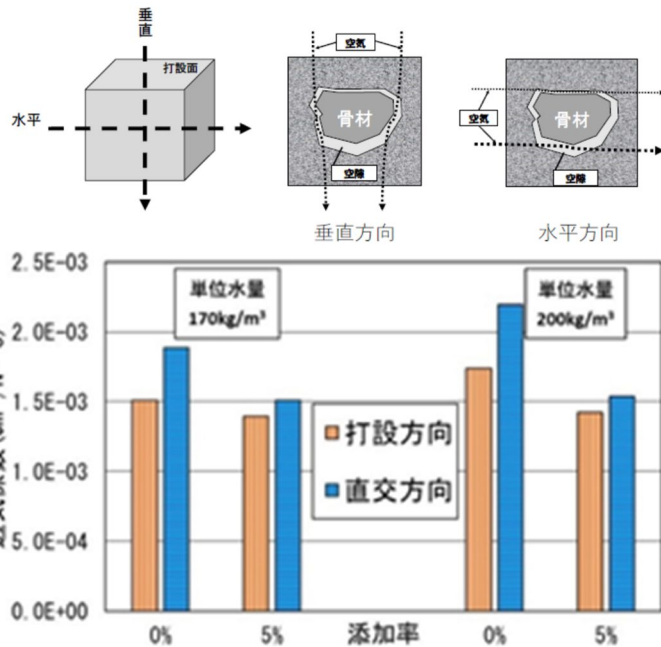


図-6 垂直と水平方向の透気係数の差とその解消方法

た。垂直方向の透気係数は骨材側面の遷移帯、水平方向の透気係数は骨材下面の遷移帯と考えると、どちらにおいても透気係数が改善していることから、C-S-H 系硬化促進剤を添加することによって骨材界面に形成される遷移帯全体が改善されたと考えられる。

今後、さらなる解析と空隙構造の分析を進め、混和材を含む硬化体の物性把握に尽力する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 後藤誠史, 中村絢也, 伊代田岳史	4. 巻 73
2. 論文標題 炭酸化反応の速度論的考察 自然環境と促進環境の違いは何か	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 セメント・コンクリート論文集	6. 最初と最後の頁 38-43
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 伊藤慎也, 保利彰宏, 中村絢也, 伊代田岳史	4. 巻 73
2. 論文標題 塩素固定化混和材と膨張材を混和したコンクリートの塩分浸透挙動	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 セメント・コンクリート論文集	6. 最初と最後の頁 170-175
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 伊代田岳史, 中村絢也, 後藤誠史	4. 巻 72
2. 論文標題 セメント硬化体の炭酸化機構の検討 実環境と促進環境の相違について	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 セメント・コンクリート論文集	6. 最初と最後の頁 225-232
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 水野博貴, 伊代田岳史
2. 発表標題 炭酸化したセメント硬化体の水分浸透性状の相違と空隙構造変化に関する考察
3. 学会等名 第73回セメント技術大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 荒木萌, 落合ひな, 中村絢也, 伊代田岳史
2. 発表標題 高炉スラグ微粉末による水和生成物量の違いが炭酸化速度に与える影響
3. 学会等名 第73回セメント技術大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤慎也, 保利彰宏, 中村絢也, 伊代田岳史
2. 発表標題 塩素固定化混和材および膨張材を混和したコンクリートの塩分拡散挙動
3. 学会等名 第73回セメント技術大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 水野博貴, 伊代田岳史
2. 発表標題 炭酸化した高炉セメント硬化体の空隙構造変化が水分浸透性に与える影響
3. 学会等名 第41回コンクリート工学年次論文集
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takeshi Iyoda, Tomomi Sugiyama
2. 発表標題 Investigation of Mechanism on Progress for Strength and Air Permeability of Concrete Using C-S-H Hardening Accelerator
3. 学会等名 The Fifth International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies (SCMT5) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Megumi Araki, Takeshi Iyoda
2. 発表標題 Influence of Interfacial Transition Zone at Aggregate Surface Caused by Bleeding on Permeability
3. 学会等名 The Fifth International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies (SCMT5) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshimasa Fukazawa, Takeshi Iyoda
2. 発表標題 Clarification of pore modification mechanism in concrete by C-S-H type accelerator
3. 学会等名 3rd ACF Symposium Assessment and Intervention of Existing Structures (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Akari Shibuya, Takeshi Iyoda
2. 発表標題 A REVIEW OF PREPLACED-AGGREGATE CONCRETE USING RECYCLED AGGREGATE AND RAILWAY WASTED BALLAST
3. 学会等名 The 16th East Asia-Pacific Conference on Structural Engineering & Construction (EASEC-16) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三坂岳広, 末木博, 伊代田岳史
2. 発表標題 高炉コンクリートの炭酸化が物質移動抵抗性に与える影響
3. 学会等名 第72回セメント技術大会講演要旨
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 水野博貴, 牛久保実梨, 杉山知巳, 伊代田岳史
2. 発表標題 C-S-H系硬化促進剤がコンクリートの空隙改質に与える影響
3. 学会等名 第72回セメント技術大会講演要旨
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中村絢也, 伊代田岳史, 後藤誠史
2. 発表標題 高炉セメント硬化体の実環境および促進環境における炭酸化メカニズムに関する考察
3. 学会等名 第72回セメント技術大会講演要旨
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 伊藤慎也, 保利彰宏, 浴陸真, 伊代田岳史
2. 発表標題 塩分固定化材と膨張材を併用したコンクリートの耐塩性評価
3. 学会等名 第72回セメント技術大会講演要旨
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中村絢也, 伊代田岳史, 後藤誠史
2. 発表標題 高炉セメント硬化体の実環境および促進環境における炭酸化進行メカニズムの考察
3. 学会等名 第40回コンクリート工学年次論文集
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 水野博貴, 末木博, 伊代田岳史
2. 発表標題 高炉スラグ微粉末高置換セメントを用いたコンクリートの炭酸化進行に関する検討
3. 学会等名 第40回コンクリート工学年次論文集
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takeshi Iyoda
2. 発表標題 STUDY OF THE MECHANISM FOR MOISTURE BEHAVIOR IN HYDRATION REACTION AND CARBONATION ON THE HIGH-VOLUME BLAST FURNACE SLAG CEMENT
3. 学会等名 Conference in honor of Centennial LMC and Karen Scrivener 60th birthday
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 J.Nakamura, T.Iyoda, S.Goto
2. 発表標題 Investigating the Mechanism of Carbonation on Different Concentration of Carbon Dioxide
3. 学会等名 The 8th International Conference of Asia Concrete Federation
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------