

令和 5 年 6 月 22 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K14804

研究課題名（和文）中性化したセメント系材料が高温および水の作用を受けた場合の微視的性状

研究課題名（英文）Microscopic alteration of carbonated cementitious materials subjected to high temperature and water.

研究代表者

高橋 駿人（Takahashi, Hayato）

東京理科大学・理工学部土木工学科・助教

研究者番号：30861786

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：構造物に用いられるセメント系材料は供用期間中に中性化するため、中性化したセメント系材料が物性変化に与える影響を、高温や水の作用を受けた場合に着目して明らかにすることを目的として実施した。OPCを用いたセメント硬化体で高温暴露後に水分作用試験を実施した結果、400μmまでは溶脱抵抗性が上がることが示された。また、中性化の有無が水分浸透速度係数に与える影響を、JSCE-G 582-2018を参考にした試験を実施し、質量変化率を測定することで分析した結果、水分浸透速度係数は、OPCは中性化により低下するが、高炉スラグ微粉末で置換した場合は、置換率の増加に伴い増大する傾向が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

コンクリート構造物は供用期間中に中性化している可能性も大いに考えられ、これが変質のメカニズムに寄与するところは大きいと考えられる。コンクリート構造物の供用中に高温に曝されるリスクが高まっており、高温およびそれに付随して消火活動等により連続的に水が作用する場合があります。本研究の成果は、高温による劣化の劣化の補修・補強のシナリオの策定を最高温度別に整理できるものと考えられる。また供用中の中性化による腐食には鋼材周囲の水分供給が大事であるが、配合別に中性化の有無により水分浸透速度係数が変化することが明らかになったため、この影響を考慮して腐食速度の予測をする必要があることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：Due to the risk of carbonation of cementitious materials used for concrete structures during service life, this research was carried out to investigate the effect of carbonation of cementitious materials on properties' change focusing on exposure to high temperature and water action. The results of exposure to high temperature and water action to carbonated hardened cement suggests that the resistance against leaching by water increases up to 400μm. In addition, the experiment referred to JSCE-G 582-2018 was carried out to investigate the effect of carbonation of water penetration rate coefficient by measuring mass change ratio. The results showed that the coefficient decreased by carbonation in OPC specimen but it tends to increase in specimen replaced by blast furnace slag with increase of replacement ratio.

研究分野：土木材料

キーワード：セメント系材料 複合劣化 中性化 高温 溶脱

1. 研究開始当初の背景

コンクリート構造物の供用期間に想定される災害の一つに火災を代表とする高温影響があり、近年では構造物の大型化や多様化、長大化、コンクリート材料の多様化から、火災発生時のリスクは多様化している。また、経済的な制約からも構造物の維持管理の適正化が叫ばれており、被災後も適切な診断かつ部分的な補修・補強による再利用が好ましいとされる。したがって、高温を受けた際のセメント系材料の劣化メカニズムを把握することは重要である。

セメント系材料が高温を受けると、自由水の脱水、セメントの水和物の脱分解反応、クラックなどが生じ、さらに高温になると骨材の相変化などが生じるため、コンクリート全体の物性の低下が生じると考えられる。また消火作業などにおいて注水等の措置が考えられるが、高温を受けたセメント系材料が水の作用を受けると、再水和反応で強度が回復する可能性が見込まれる一方で、高温により生成した酸化カルシウムが水と反応することにより膨張反応を起こし、更なる物性の低下が生じる可能性が生じる可能性が示唆されるなど、未だ未解明な点が多い。

現在供用されているコンクリート構造物の多くは高経年化しているため、コンクリート組織内で中性化が進行していることが考えられる。セメントペースト内においては、水酸化カルシウムが中性化すると組織が緻密化する一方で、C-S-H が中性化すると組織が多孔化する影響が考えられる。したがって、中性化を受けたセメント系材料の物性の変化は、高温や水の作用を受ける際には挙動の違いが生じると想定される。これまで中性化の影響を考慮した例はあまり見当たらないが、これからのインフラ維持管理社会においてコンクリートは中性化していることを前提にしているべきではないか、という問いに至り、中性化が生じたセメント系材料が、高温およびそれに付随して水の作用を受けた際の変質メカニズムを解明し非中性化のコンクリートとの性状の違いを整理することは有用であると着想した。

2. 研究の目的

中性化の有無は劣化に対する耐久性に大きく影響することが考えられる。またコンクリートの供用中には、火災などに代表される高温による影響が考えられる。高温履歴を受けると、最高温度や温度勾配によって物理化学的変質の影響が作用し、コンクリート全体の物性が変化する。さらに消火作業等で連続的に水を作用させることが考えられ、更なる物性の変化が考えられる。したがって本研究では、所定の最高温度を受け、さらに連続的に浸せきや通水などの作用を受けた際の変質の進展メカニズムの解明を、種々の方法を用いて行い、中性化の有無によって整理することを目的とする。

3. 研究の方法

(1)非破壊 CT-XRD 連成法を用いて、炭酸化したセメント硬化体が、加熱および溶脱に対する抵抗性を観察する実験を行った。非破壊 CT-XRD 連成法は大型放射光施設 SPring-8 内のビームライン BL28B2 にて行われる。本ビームラインは、広いエネルギー帯を有する白色 X 線を線源とするため、角度走査することなく X 線回折測定を行うことができる。さらにシリコン単結晶により特定のエネルギーを取得することができるため、鮮明度の高い CT 断面画像を取得することができる。そのため、本手法では、供試体の X 線 CT 断面画像を取得後に、任意の測定点における X 線回折測定を行うことができる。本実験の測定条件は、CT 測定時の X 線エネルギーは 25keV、投影数 1500 枚、露光時間 0.4s、画素寸法 2.45 μ m/voxel、また XRD 測定時のビームサイズ幅 0.05mm \times 高さ 0.3mm、回折角は $2\theta=10^\circ$ 、照射時間は 300s に設定して行った。測定は、後述する加熱試験後に初期測定、浸せき試験後に 2 回目の測定を行った。普通ポルトランドセメントを使用したセメントペーストを作成した。水はイオン交換水を使用して、水セメント比は 0.6 になるように計量し、ブリーディングが起らなくなるまで 30 分毎に繰り返しを行いながら練り混ぜた。1 日後に脱枠し、水中養生を約 1 年間行ったものを、非破壊 CT-XRD 連成法の測定用に 2.5 \times 2.5 \times 5.0mm の角柱状に切断し、非炭酸化用、炭酸化用の供試体としてそれぞれ用意した。非破壊 CT-XRD 連成法の測定前に、供試体を次のような方法で炭酸化させた。供試体を密閉容器内に入れ、100 $^\circ$ C の恒温槽内に静置した。その後、容器内に、99%の CO₂ ガスを 1 日毎に 7 日間注入した。プログラム付き電気炉を用いて、加熱試験を行った。昇温速度 10 $^\circ$ C/min とし、最高温度継続時間は 2 時間、降温速度 10 $^\circ$ C/min とした。最高温度は 200 $^\circ$ C、400 $^\circ$ C、600 $^\circ$ C とし、非加熱の供試体も用意した。非破壊 CT-XRD 連成法の初期測定後に、供試体をイオン交換水に浸せきさせた。浸せきは、28 日間継続して行い、7 日毎に水を交換した。

(2)中性化の有無が水分浸透に与える影響を整理するため、以下のような実験を行った。セメントは普通ポルトランドセメント(密度:3.15g/cm³)、混和材は高炉スラグ微粉末(密度:2.91g/cm³、比表面積:4170cm²/g)を使用した。細骨材は、富士川産川砂(表乾密度:2.62g/cm³, F.M.:2.89)、粗骨材は秩父産砕石(表乾密度:2.72g/cm³, F.M.:6.58)を使用した。練混ぜ水は上水道水とし、化学混和剤はアルキルエーテル系の AE 剤およびポリオール複合体系の AE 減水剤を使用した。作製したコンクリートの配合表を表-1 に示す。水結合材比を 50%とし、高炉スラグ微粉末の置換率は 0, 50, 70, 80%の 4 水準とした。これは、高炉セメント B 種相当および C 種相当にくわえて、現在検討が進められている混和材大量使用²⁾への対応を考慮して設定した。目標スランプ

および目標空気量はそれぞれ $12.5 \pm 2.5 \text{ cm}$, $4.5 \pm 1.5\%$ とした。供試体の打設は室温 20°C の実験室で行い、打設後 1 日で脱型し、高炉スラグ微粉末で高置換した場合の養生の影響を考慮し、材齢 40 日まで水中養生を行った。中性化無しの供試体は、 $\phi 100 \times 200 \text{ mm}$ の供試体の打設底面から 20 mm を切断後、さらに半分に切断して $\phi 100 \times 90 \text{ mm}$ のサイズとした。また、中性化有りの供試体は、 $100 \times 100 \times 400 \text{ mm}$ の供試体の打設底面から 10 mm を切断後、 $90 \times 100 \times 400 \text{ mm}$ となった供試体から $90 \times 100 \times 20 \text{ mm}$ の供試体を切り出して作製した。このような供試体としたのは、浸透面の条件を統一することと、短期間で供試体全体を中性化させるためである。促進中性化試験は、より短期間で全面中性化を完了させるため、温度 20°C 、相対湿度 60% 、 CO_2 濃度 10% の高濃度環境下で、配合毎に供試体が全面中性化するまで行った。なお、中性化深さの進行状況の確認は、本供試体と同じ配合、寸法で作製した管理用の供試体を用い、JIS A 1152 に準じて、割裂した供試体にフェノールフタレイン 1% 溶液を噴霧する方法により行った。JSCE-G 582-2018 を参考に試験を行った。なお、中性化無しの供試体は養生終了後に、中性化有りの供試体は養生および促進中性化後に試験を開始しており、試験開始時期は異なっている。供試体の事前乾燥は、温度 20°C の恒温恒湿槽にて相対湿度 40% および 60% の環境下で、配合毎に供試体が、前日との質量差が 0.1% 以内になるまで静置した。取り出した供試体は、浸透面（打設底面側）と上面（打設面側）を除く全面をシールし、再度、恒温恒湿槽にて質量が一定となるまで乾燥させた。なお、シールはエポキシ樹脂の塗布により行った。事前乾燥終了後に、水を張った容器と供試体との間はスペーサーを設置し、供試体と容器底面との距離が 5 mm 以上となるように供試体を設置した。水面の高さは水分供給面から 5 mm 程度保つように、適宜水面が低下した分の水を供給した。試験開始から 5 時間、24 時間、48 時間、72 時間、96 時間経過時に 2.3 の項目を測定した。各測定時の測定供試体数は 2 体とした。JSCE-G 582-2018³⁾ を参考に、供試体を浸透面に対して垂直な方向に割裂して、水分浸透深さを測定した。水分浸透深さの測定については、割裂して得られた供試体の破面に水漏れ検知剤を噴霧する方法で行った。水分浸透速度係数は、各浸せき時間の平方根に対する水分浸透深さの近似直線の傾きから算定した。JSCE-G 582-2018 を参考に、供試体を浸透面に対して垂直な方向に割裂して、水分浸透深さを測定した。水分浸透深さの測定については、割裂して得られた供試体の破面に水漏れ検知剤を噴霧する方法で行った。水分浸透速度係数は、各浸せき時間の平方根に対する水分浸透深さの近似直線の傾きから算定した。

4. 研究成果

(1) 図 1 に初期測定 of CT 断面画像を、 400°C 600°C についてそれぞれ示す。これによると、非炭酸化の供試体では、 400°C 、 600°C の加熱後でひび割れが発生していることがわかる。しかし炭酸化供試体では、 600°C の加熱でもひび割れが発生していないことがわかる。また紙面の都合上、掲載は割愛するが、炭酸化させた非加熱供試体の XRD 測定の結果から Calcite の生成が確認でき、炭酸化していることが確認された。以上より、炭酸化による緻密化が、加熱による温度ひび割れに対する抵抗性を上昇させたことが推察される。図 2 に浸せき試験前後での CT 断面画像から溶脱領域を可視化したものを示す。なお、溶脱領域相の区分けは既往の斉藤らの研究を参考にした。これらの画像上の任意の 4 点の深さを測定し、平均値をとり溶脱深さを算出した。図 3 に溶脱深さを示す。これによると 400°C で加熱した供試体が一番の溶脱深さが小さかった。これは炭酸化試験により、すべての細孔が埋まっていき、その後に加熱したことにより、内部でオートクレーブ養生のような現象が発生したと考えられ、未水和のセメントの水和が促進され、溶脱の抵抗が上昇したと考えられる。

以上より、非破壊 CT-XRD 連成法を用いた、炭酸化試験後のセメントペーストの加熱、浸せき試験前後の観察から、炭酸化により供試体が緻密化され、加熱および浸せきによる溶脱に対する抵抗性が上がることが示された。

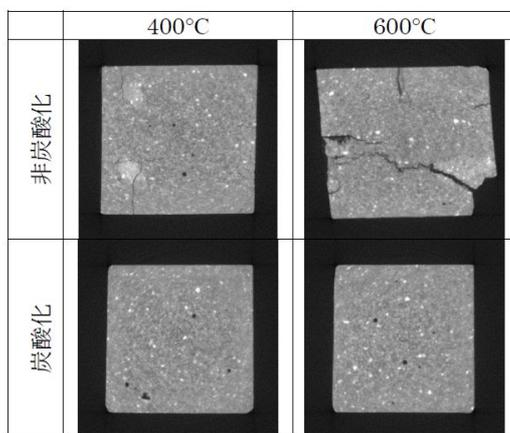


図 1 加熱後の CT 断面画像

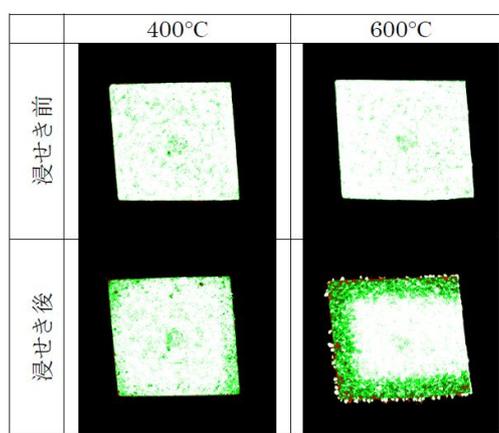


図 2 浸せき後の CT 断面画像による溶脱深さの可視化（炭酸化供試体）

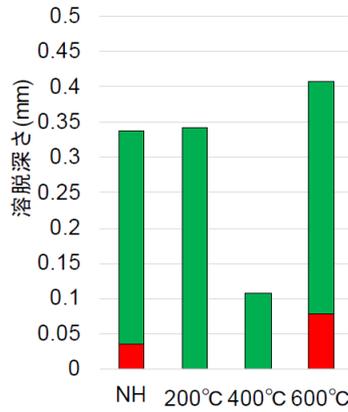


図3 可視化断面画像による溶脱深さ

(2)図4に本研究中で測定できた水分浸透深さによる水分浸透速度係数と質量変化率による水分浸透速度係数の関係を示す。これによると、両者の間には相関関係が見られる。したがって、以降は質量変化率による水分浸透速度係数を用いて配合および中性化の有無の影響について議論する。図5に各配合での質量変化率の経時変化から算出した水分浸透速度係数を示す。なお、JSCE-G 582-2018では浸せき時間は48時間までが基本とされているため、48時間までの場合(~48h)と96時間までの場合(~96h)で算出した。グラフから、OPCでは未中性化時よりも中性化時の方が質量変化率による水分浸透速度係数は減少していることがわかる。また、B50は中性化時でも質量変化率による水分浸透速度係数は大きな変化は見られないことがわかる。さらに、B70、B80では、未中性化時と比較しても増大しており、特にB80では4倍以上増大していることがわかる。以上から、中性化は配合によって質量変化率による水分浸透速度係数に大きく影響を与えることがわかる。ただし、本研究では高濃度CO₂環境下で中性化を実施したが、CO₂濃度が空隙構造および水分浸透性状に影響を与える可能性も考えられ、今後、CO₂濃度が水分浸透性状に与える影響を詳細に把握する必要がある。

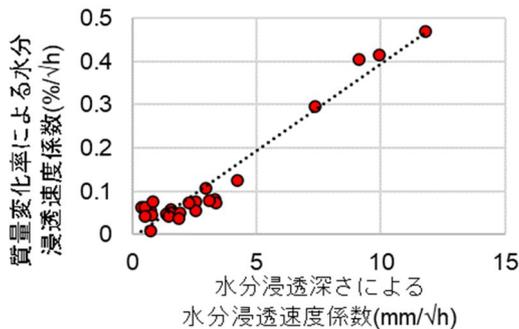


図4 質量変化率と水分浸透深さによる水分浸透速度係数の関係

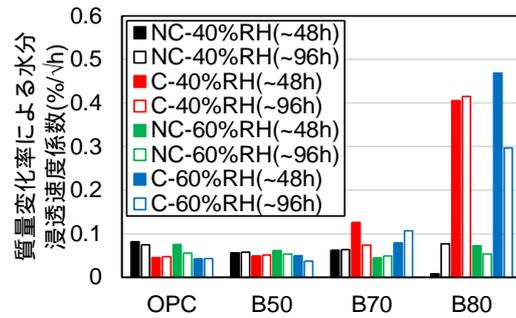


図5 質量変化率による水分浸透速度係数 (NC:未中性化, C:中性化)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 高橋駿人	4. 巻 891
2. 論文標題 コンクリートの内部可視化技術の現状と展望	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 セメント・コンクリート	6. 最初と最後の頁 33-38
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 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 高橋駿人、鈴木将充、加藤佳孝	4. 巻 43
2. 論文標題 打込みや締固めを受けたフレッシュコンクリートの空気量および粗骨材の変動の把握	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 コンクリート工学年次論文集	6. 最初と最後の頁 754-759
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 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takahashi, H., Saito, M., and Kato, Y.	4. 巻 なし
2. 論文標題 Fundamental study on moisture conditions in concrete to understand steel corrosion	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Proceedings of the ConMat'20	6. 最初と最後の頁 185-193
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 オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 高橋駿人、加藤佳孝、加藤絵万	4. 巻 20
2. 論文標題 異なる試験方法から得られた塩化物イオンの拡散係数に関する基礎研究	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 コンクリート構造物の補修、補強、アップグレードシンポジウム論文報告集	6. 最初と最後の頁 11-16
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 オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 藤田和哉, 加藤佳孝, 高橋駿人, 江俊顔
2. 発表標題 実験方法の違いが塩化物イオンの拡散係数に与える影響
3. 学会等名 第75回セメント技術大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 コクカキ, 高橋駿人, 鈴木将充, 加藤佳孝
2. 発表標題 打込みおよび締固めによるフレッシュコンクリートの空気量変化と材料分離程度の把握
3. 学会等名 第75回セメント技術大会
4. 発表年 2021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
---------	---------