

令和 2 年 6 月 22 日現在

機関番号：18001

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14709

研究課題名(和文) 沖縄県の環境作用を考慮した水和物によるコンクリートの物質移動性状の評価

研究課題名(英文) Evaluation of the mass transfer properties of concrete by hydration product in consideration of the environmental effects of Okinawa

研究代表者

須田 裕哉 (Suda, Yuya)

琉球大学・工学部・助教

研究者番号：10636195

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)：沖縄県の環境作用がコンクリート内部への外来因子の物質移動に及ぼす影響の把握とそのメカニズムの解明を目的とし検討を行った。その結果、乾燥時の湿度が低いほど、セメント硬化体の塩化物イオンと酸素の拡散係数は大きくなることを確認した。さらに、各地域に暴露した供試体の物質移動性状について検討を行い、暴露によって塩化物イオンと酸素の拡散係数は大きく変化し、乾燥に加え炭酸化による空隙構造の変化が大きな影響を及ぼしていることが示唆された。また、基礎的な検討として、炭酸化時の湿度の影響を評価した結果、炭酸化による物質移動性状の変化は、C-S-Hの組成変化による微視的な構造変化の影響が大きいことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果より、暴露後のコンクリートの性能が乾湿繰返しや炭酸化などの影響によって、長期的に変化していくことが明らかとなり、特に、炭酸化による影響が大きいことが明確となった。さらに、炭酸化時の湿度の違いによって、炭酸化する水和物が異なることが示され、C-S-Hについては、ポルトランドイトと比較して中程度の湿度で炭酸化が進行しやすいことを示した。これにより、本研究成果は、環境作用も含めた適切な劣化診断技術の確立と適材適所の材料利用を促すことが可能となる基礎資料として位置づけられ、沖縄県だけでなく東南アジアや大洋州などにも本成果の応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：The environmental effect in Okinawa on mass transport of concrete was investigated. In addition, the purpose of this study is to clarify the different of the environmental effect between areas. As a result, the diffusion coefficient of chloride ion and oxygen gas increased with the decreasing the relative humidity at the arbitrary drying condition. In order to evaluate the effect between areas on diffusion coefficient of ion, hardened cement samples were exposed at Okinawa and Niigata. The diffusion coefficient of sample changed during the proceeding of exposure period. Results indicated that the property of mass transport is influenced by the drying and carbonation during the exposure period. In the fundamental study, cement paste samples were exposed to accelerated carbonation under 3% carbon dioxide concentration at different RH conditions. It is clarified that the change of the mass transport is affected by the structural change with the change of chemical composition of C-S-H.

研究分野：コンクリート工学

キーワード：C-S-H 乾燥 炭酸化 微細構造 拡散係数 相対湿度 重合度 Ca/Si比

様式 C - 19, F - 19 - 1, Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

沖縄県は、高温多湿で島嶼海洋地域にあることから、コンクリート構造物は厳しい塩害環境に曝されている。これら厳しい塩害環境に加え、沖縄県は夏季の乾燥によるコンクリート物性への影響（空隙の粗大化、ひび割れ本数の増加）が東京や北海道と比較して大きいことが指摘されている¹⁾。したがって、沖縄県は極めて厳しい塩害環境に加え、高温多湿かつ夏季の乾燥という環境作用によるコンクリート物性へ及ぼす影響が大きい地域と言える。一方で、高温による養生や乾燥がセメント硬化体の微細構造に及ぼす影響として、高温養生により水和物は緻密化し、セメント硬化体の空隙は粗大化すること²⁾、長期乾燥を受けたセメント硬化体の空隙構造は乾燥時の湿度の違いによりマイクロからマクロスケールで変化することが明らかにされている³⁾。しかし、コンクリート内部へのイオンや気体の移動は空隙を介して生じるが、これら環境作用を受けたセメント硬化体の空隙と物質移動性状の関係はや実環境下での影響は明らかではない。

2. 研究の目的

本研究の目的は、沖縄県におけるコンクリート構造物の物質浸透に伴う劣化進行を適切に把握することを目的として、環境作用がコンクリートへの物質移動性状に及ぼす影響を水和物の観点から検討した。さらに、環境作用が水和物特性に及ぼす影響を明らかにした上で、コンクリートの水和物と物質移動性状の関係に基づき、環境条件が及ぼすコンクリートへの塩分浸透と気体移動性状の影響について整理した。本研究における具体的な目的は、以下の2つとした。

- (1) 沖縄県の高温多湿かつ夏季の乾燥という環境作用に着目し、これらの要因がコンクリート内部へのイオンと気体の物質移動に及ぼす影響の把握とそのメカニズムを解明する。
- (2) 上記のメカニズムを解明するアプローチとして、沖縄県の環境条件がセメント硬化体内部で生成される水和物特性（組成、構造、性質）と空隙構造に及ぼす影響を明らかにする。

特に、本研究では、任意の環境条件の影響をセメント硬化体内部の水和物特性に集約させ、環境作用を受けたコンクリートの物質移動性状は、水和物特性に応じたセメント硬化体の空隙構造の変化として捉えることで、コンクリート内部への物質移動メカニズムの解明について検討を行った。

3. 研究の方法

- (1) 高温養生および乾燥条件がセメント硬化体の空隙構造に及ぼす影響

高温養生や乾燥による主要な水和物である C-S-H のマイクロな構造変化と、メソスケールからマクロスケールの空隙構造の変化を評価した。したがって、セメント硬化体のマイクロからメソ、マクロスケールの空隙が評価できる窒素吸着等温線を取得し、任意の環境や実環境下での環境条件がセメント硬化体の空隙構造に及ぼす影響について検討を行った。

- (2) 環境作用を受けたセメント硬化体の物質移動性状の変化

高温養生や乾燥を受けたセメント硬化体のイオンと気体の拡散係数を取得し物質移動性状に及ぼす環境作用の影響を把握するため検討を行った。さらに、マイクロスケールでの水和物特性の変化と、メソ、マクロスケールでの空隙構造の変化の2つの観点から物質移動性状を評価した。また、実環境下での作用の把握を目的として、塩害環境の厳しい沖縄県と新潟県で暴露試験を行った。暴露後の供試体について、塩分浸透量と酸素の拡散係数、水和物と空隙構造の評価を行い、環境作用が及ぼす影響の地域間の違いについて検討を行った。

- (3) セメント硬化体の炭酸化による水和物特性と物質移動性状との関係

各地域に暴露した供試体の物質移動性状について検討を進めた結果、暴露によって塩化物イオンと酸素の拡散係数は大きく変化し、乾燥に加え炭酸化による微細構造の変化が大きな影響を及ぼしていることが示唆された。したがって、セメント硬化体の炭酸化挙動に及ぼす相対湿度の影響を評価する目的で、相対湿度の異なる環境下における炭酸化による組織構造の変化と物質移動性状の変化を検討するとともに、セメント系材料の違いも着目し、C-S-H の化学組成と微視的構造との関係から物質移動性状に及ぼす炭酸化の影響を検討した。

4. 研究成果

- (1) 高温養生および乾燥によるセメント硬化体の空隙構造の変化

任意の湿度で乾燥を行った各供試体の窒素吸着量と相対圧(以下、 p/p_0)の関係を図1に示す。凡例は乾燥時の湿度である。図より、全体的な傾向として、いずれの養生温度の供試体とも乾燥時の相対湿度が低下するほど、各相対圧における窒素の吸着量は減少した。一方で、 $p/p_0=1.0$ 付近の吸着量に着目すると、100%RH から 43%RH の湿度の低下によって吸着量は減少したが、22%RH の乾燥では 43%RH と比較して吸着量は増加した。また、 $p/p_0=0.5$ 以上で生じる吸脱着のヒステリシスは、乾燥時の湿度が低下するほどその差は小さくなった。吸着等温線のヒステリシスは、インクボトル空隙による pore blocking 効果によって生じることが指摘されており、乾燥が進むほどインクボトル空隙のような複雑な形状の空隙が減少したと考えられる。

図2に、沖縄県、新潟県に暴露した(a)NC(普通ポルトランドセメント)、(b)NB(普通ポルトランドセメント+高炉スラグ微粉末)、(c)NF(普通ポルトランドセメント+フライアッシュ)を用いた各種ペースト供試体の窒素の吸着等温線を示す。暴露前後の窒素の吸着量を比較すると、暴露後の供試体は p/p_0 全域にわたり吸着量が減少し、吸着と脱着のヒステリシスも小さくなった。乾燥や炭酸化によって窒素の吸着量や比表面積は変化するため、これらは、暴露によって乾

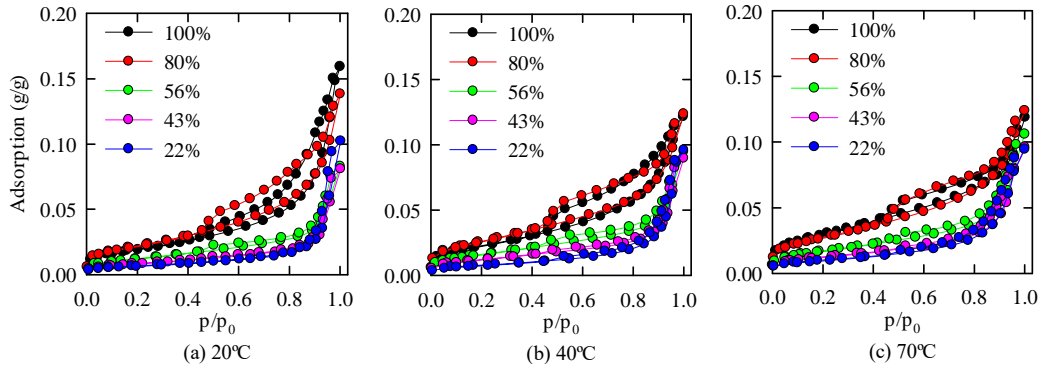


図1 室素吸着等温線 (a) 養生温度 20°C (b) 養生温度 40°C (c) 養生温度 70°C

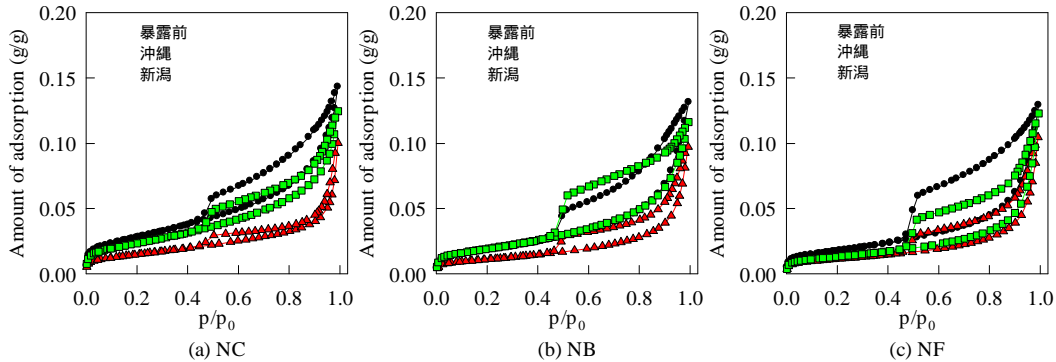


図2 各暴露地点における室素の吸着等温線

燥や炭酸化が作用したものと考えられる。特に、脱着等温線の $p/p_0=0.5$ 付近の急激な吸着量の変化も暴露後に減少した。セメント硬化体において、この急落量が多い場合、5nm 以下の細かな空隙に拘束された 2nm ~ 50nm のメソ空隙の体積が多く存在し、乾燥によってメソ空隙の変化や C-S-H の凝集によって空隙が連結されることが示されている。したがって、これら結果から、暴露による乾燥や炭酸化によって、径の小さな空隙に拘束されていた空隙が開放または損失していることが推察された。

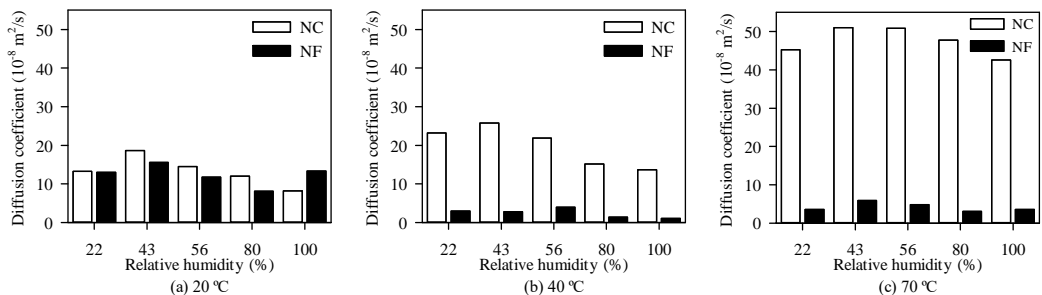


図3 塩化物イオンの拡散係数 (a) 20°C養生 (b) 40°C養生 (c) 70°C養生

(2) 環境作用によるセメント硬化体の物質移動性状の変化

図3に、任意の湿度によって乾燥を受けたNCおよびNFの塩化物イオンの拡散係数を示す。なお、図の横軸の100%RHは乾燥を与えていない供試体の結果である。NCおよびNFともに中程度の湿度(56%~43%RH)で塩化物イオンの拡散係数はもっとも大きくなった。養生温度で比較すると、NCでは温度が高くなるほど拡散係数は大きく、NFでは養生温度40°Cの供試体がもっとも小さい値を示し、20°C養生の供試体はNCとほぼ同程度の値を示した。選択溶解法よりフライアッシュのポゾラン反応率は、20°C、40°C、70°Cで4.7%、29.7%、45.1%となり、養生温度によるNFの拡散係数の違いは、フライアッシュの反応性によるものと考えられる。また、セメント硬化体が乾燥を受けると塩化物イオンの拡散係数は増加することが明確となった。

図4に、各相対湿度で乾燥を行った水セメントが異なるセメントペースト供試体の酸素の拡散係数を示す。いずれの水セメント比の供試体において、乾燥時の相対湿度が低下することで酸素の拡散係数は増加する傾向を示した。また、水セメント比が高いほど、乾燥による拡散係数の変化が大きくなる傾向を示した。

図5に、6ヶ月間沖縄県および新潟県に暴露した供試体の塩化物イオンの拡散係数を示す。NCでは、新潟に暴露した供試体の拡散係数が増加する結果となった。NBとNFでは、暴露によって拡散係数が増加し、新潟県の暴露と比較して沖縄県の暴露では拡散係数の変化が大きくなっ

た。また、気体の拡散係数も測定した結果、酸素の拡散係数は暴露によって増加し、沖縄県に暴露した供試体の拡散係数は新潟県の結果よりも大きく変化することを示した。以上の結果より、実験室での任意の湿度環境下と実環境下の結果を比較すると、酸素の拡散係数はいずれの環境下とも環境作用を受けることで増加する傾向を示したものの、塩化物イオン拡散係数は実験室と自然環境下では異なる傾向を示した。これらは、暴露環境下では乾燥だけでなく炭酸化の影響も受けたためと考えられる。

図 6 に、各暴露地点での炭酸カルシウムの生成量を示す。混和材の有無によらず、新潟と比較して沖縄の暴露環境下では、いずれの材料において炭酸カルシウムが多く生成した。また、水酸化カルシウム以外の水和物由来の炭酸カルシウムが全体の半数以上を占めた。新潟の NC に着目すると、炭酸カルシウム量が 3%程度と他の供試体と比較して少ない。このことから、図 5 の新潟の NC における塩化物イオンの拡散係数が増加した要因は、炭酸化よりも乾燥の影響が大きいといえる。また、NB や NF についても、沖縄および新潟の暴露供試体では、炭酸カルシウムの大部分は水酸化カルシウム以外の水和物由来であり、C-S-H の炭酸化による影響によって拡散係数が大きく変化したと考えられる。

(3) セメント硬化体の炭酸化による水和物特性と物質移動性状との関係

任意の湿度条件下で 14 日間の炭酸化によって消費された水酸化カルシウム量および生成した炭酸カルシウム量を図 7 に示す。図中の破線は水酸化カルシウム量を、実線は炭酸カルシウム量を示す。水酸化カルシウムは相対湿度が高いほど炭酸化による消費量が多く、66%RH で最も消費された。炭酸カルシウムの生成量も同様に 66%RH で最大となり、中程度の湿度で炭酸化が進行する結果となった。

図 8 に、各相対湿度で 91 日間の炭酸化を行った NC および NB の酸素の拡散係数の結果を示す。なお、図中の Std. は初期養生終了後、同一湿度で乾燥を行った供試体の結果である。図より、全体的な傾向として、拡散試験時の湿度が高いほど酸素の拡散係数は低下した。Std. の結果と比較すると、炭酸化後の NC では、いずれの相対湿度において C-85 (85%RH で炭酸化) の酸素の拡散係数が最も低い値を示した。また、C-43 (43%RH で炭酸化)、C-66 (66%RH で炭酸化) の酸素の拡散係数は、66%RH 以上では、Std. の結果とほぼ同程度であり、66%RH 以下では Std. より低下した。炭酸化による酸素の拡散係数の低下は、水酸化カルシウムの炭酸化による空隙の緻密化が要因と考えられる。しかし、拡散係数の低減効果が顕著であった供試体は C-85 であり、炭酸カルシウム生成量は、生成量が最も多い C-66 の 1/3 程度であった。NB では、炭酸化を行ったいずれの供試体とも Std. よりも拡散係数が増加し、NC と異なる傾向を示した。C-43、C-66 では、相対湿度によらず酸素の拡散係数はほぼ同程度の値であり、C-85 の拡散係数は、66%RH 以上において Std. よりも大きく、それ以下の湿度では Std. の結果と同程度の値を示した。

本研究では、更なる検討としてセメント硬化体の炭酸化挙動を評価するため、熱力学的相平衡計算より水和物の炭酸化挙動を評価した。炭酸化反応は、クリンカー鉱物の反応量および高炉スラグ微粉末の反応量から初期相組成を求め、得られた相組成と生成した炭酸カルシウム量から求めた二酸化炭素量との反応解析を行った。

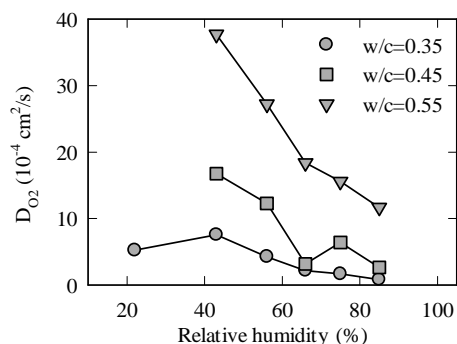


図 4 湿度の乾燥による酸素の拡散係数の変化

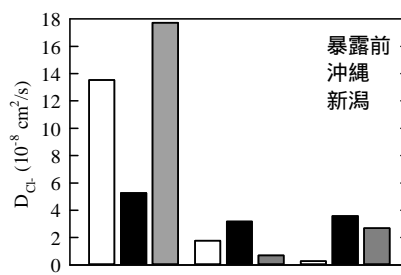


図 5 各暴露地点の塩化物イオンの拡散係数

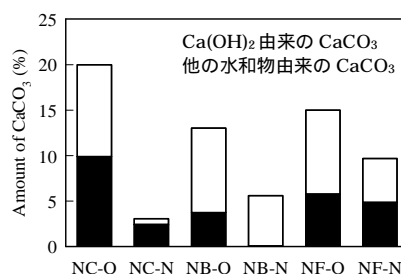


図 6 各暴露地点の炭酸カルシウム生成量 (O: 沖縄, N: 新潟)

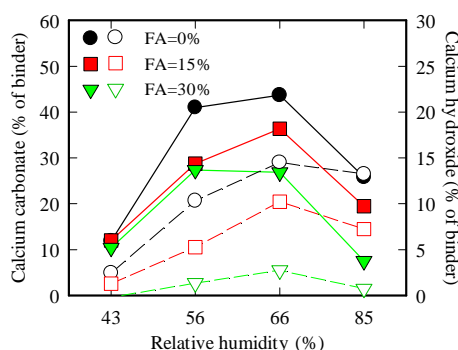


図 7 炭酸化によって消費された水酸化カルシウム量と炭酸カルシウム生成量

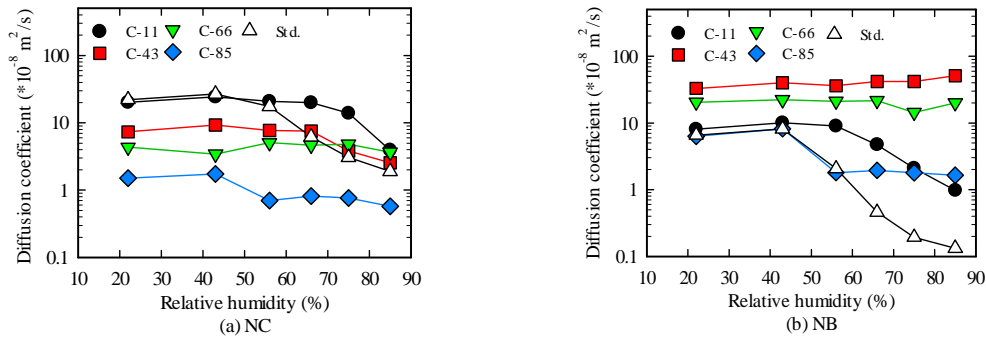


図 8 各相対湿度における酸素の拡散係数 (a) NC ペースト (b) NB ペースト

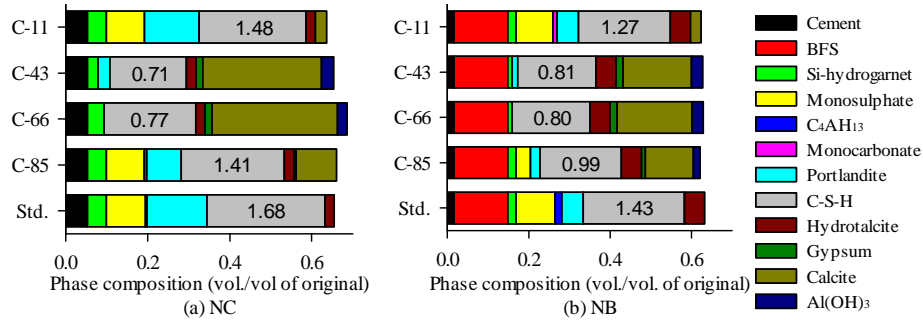


図 9 相平衡計算による炭酸化後の相組成の変化 (a) NC ペースト (b) NB ペースト

図 9 に、NC、NB の相組成の変化を示す。図中の数値は C-S-H の Ca/Si 比を示す。図より、NC、NB とともに C-43、C-66 の C-S-H 量が最も減少し、Ca/Si 比も低下した。また、アルミナゲル (Al(OH)₃) も生成した。ここで、C-S-H の炭酸化挙動に関して、Chen et al. は、NH₄NO₃ 溶液による溶脱実験から硬化体の収縮を検討しており、C-S-H の Ca/Si 比が 1.20 以下となると収縮量が急激に増加する結果を報告し、C-S-H の重合度との関係の評価している⁴⁾。そこで、C-S-H の構造変化の影響を評価する目的で、炭酸化収縮ひずみと Ca/Si 比の関係性を求めた。図 10 に、C-S-H の Ca/Si 比と炭酸化収縮ひずみの関係を示す。炭酸化収縮ひずみは、NC、NB とともに Ca/Si 比が 1.0

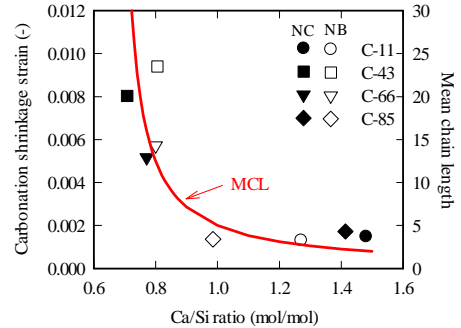


図 10 炭酸化収縮ひずみおよび平均鎖長と C-S-H の Ca/Si 比と関係

以下において大きくなった。また、同図に Ca/Si 比とシリカの平均鎖長の関係を示す。図より、Ca/Si 比の低下によって、平均鎖長は大きくなり、結合材の違いによらず平均鎖長の増加と炭酸化収縮ひずみの変化は同様の傾向を示した。以上の結果より、C-S-H の炭酸化により Ca/Si 比は低下し、1.0 以下で C-S-H の構造変化に起因した炭酸化収縮ひずみが増加する。これにより、空隙構造の変化が生じ、拡散係数の変化に影響を及ぼしていることが推察された。

以上の検討より、乾燥や二酸化炭素などの構造物周囲の環境の影響が、コンクリートを変質させることが明らかとなり、地域によってその影響が異なることも示された。特に、乾燥による変質作用と比較して炭酸化による影響が大きくなることも観察された。この炭酸化の影響は、主要な水和物である C-S-H の観点から説明することができ、C-S-H の化学組成の変化と構造変化が密接に関係していることが示された。したがって、環境作用によるコンクリートの変質を適切に制御するためには、C-S-H の構造変化を抑制することが重要と言え、本研究より得られた成果は、今後、新たな材料設計を行うための基礎資料となり得るものと言える。

参考文献

- 1) 中村暢, 濱幸雄, 谷口円: 乾燥によるモルタル直径 40 ~ 2000nm の細孔量変化と温度時間席の関係, 日本建築学会構造系論文集, Vol.80, No.713, pp.981-989, 2015.6
- 2) Jennings, H.M.: Colloid model of C-S-H and implication to the problem of creep and shrinkage, Materials and Structure, Vol.37, pp. 59-70, Jan./Feb. 2004
- 3) Maruyama, I., Nishioka, Y., Igarashi, G., Matsui, K.: Microstructural and bulk property changes in hardened cement paste during the first drying process, Cement and Concrete Research, Vol.58, pp.20-34, April 2014
- 4) Chen, J.J., Thomas, J.J. and Jennings, H. M.: Decalcification shrinkage of cement paste, Cement and Concrete Research, Vol. 36, pp. 801-809, May 2006

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 須田裕哉, 富山潤, 斎藤豪, 佐伯竜彦	4. 巻 40
2. 論文標題 湿度変化による乾燥作用を受けたセメントペーストの空隙構造と塩化物イオンの拡散性状の関する基礎的検討	5. 発行年 2018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 747-752
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 須田裕哉, 長嶺剛, 富山潤	4. 巻 41
2. 論文標題 自然環境下におけるセメント硬化体の変質と酸素および塩化物イオンの拡散性状に関する研究	5. 発行年 2019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 593-598
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 富山潤, 古田泰祐, 須田裕哉, 堀口賢一	4. 巻 41
2. 論文標題 ひび割れ画像解析と均質化法を用いたASRに起因した材料劣化推定に関する基礎研究	5. 発行年 2019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 1429-1434
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 富山潤, 須田裕哉, 崎原康平, 山田義智, 堀口賢一, 岡部成行	4. 巻 75
2. 論文標題 UAV撮影画像の解析技術を活用した離島架橋のひび割れ点検に関する考察	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 土木学会論文集F4 (建設マネジメント)	6. 最初と最後の頁 11-23
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.2208/jscejcm.75.11	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 富山潤, 有澤希, 須田裕哉, 山口明伸, 加藤佳孝	4. 巻 19
2. 論文標題 コンクリート橋上部工の部位・部材毎の塩害劣化予測シミュレーション	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集	6. 最初と最後の頁 617-622
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 須田裕哉, 富山潤, 斎藤豪, 佐伯竜彦	4. 巻 73
2. 論文標題 セメント硬化体の炭酸化収縮と水和物に及ぼす相対湿度の影響	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 71-78
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.14250/cement.73.71	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5件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 須田裕哉, 富山潤, 斎藤豪, 佐伯竜彦
2. 発表標題 湿度による乾燥を受けたフライアッシュセメントペーストの 塩化物イオンの拡散性状に関する基礎的検討
3. 学会等名 土木学会第73回年次学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 須田裕哉, 富山潤, 斎藤豪, 佐伯竜彦
2. 発表標題 セメント硬化体の炭酸化収縮に及ぼす相対湿度の影響に関する研究
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 須田裕哉, 富山潤
2. 発表標題 薄板ペースト供試体を用いたコンクリート構造物の部位・部材毎の 品質変化に基づく劣化環境評価手法に関する基礎的検討
3. 学会等名 土木学会第74回年次学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 須田裕哉, 富山潤, 斎藤豪, 佐伯竜彦
2. 発表標題 炭酸化によるフライアッシュを用いたセメント硬化体の相組成変化と収縮挙動に及ぼす相対湿度の影響
3. 学会等名 第74回セメント技術大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yuya SUDA, Jun TOMIYAMA, Tsuyoshi SAITO and Tatsuhiko SAEKI
2. 発表標題 Impact of relative humidity on carbonation shrinkage and microstructure of hardened cement paste
3. 学会等名 ConMat'20 6th International Conference on Construction Materials (国際学会)
4. 発表年 2020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
---------	---------------------------	-----------------------	----