

令和5年度 修士論文

乾燥を受ける塗装仕上げ  
コンクリート中の湿度分布と  
水和反応に関する研究

2024年2月9日

広島大学大学院先進理工系科学研究科  
先進理工系科学専攻

建築耐震工学研究室

M221023

田邊 百花



# 目次

第1章	はじめに	1
1.1	はじめに	1
1.2	CO <sub>2</sub> 排出量削減方法	1
1.3	研究目的	1
1.4	本論文の構成	3
	参考文献	3
第2章	既往の研究	4
2.1	はじめに	4
2.2	CO <sub>2</sub> 固定について	4
2.3	炭酸化反応について	5
2.4	水分拡散係数について	8
2.5	水和反応について	10
2.5.1	セメント水和物や水和停止方法	10
2.5.2	水和反応に関する既往研究	12
2.5	第2章の参考文献	14
第3章	塗装により生じる湿度分布とその予測方法	17
3.1	はじめに	17
3.2	実験概要	17
3.2.1	試験体概要	17
3.2.2	実験結果・考察	20
(1)	内部相対湿度測定結果	20
(2)	水分拡散係数	27
3.2.3	湿度分布予測手法	32
3.3	まとめ	36
第4章	湿度分布が水和反応に及ぼす影響	37
4.1	はじめに	37
4.2	実験概要	37
4.2.1	試験体概要	37
4.2.2	水和停止作業	39
4.2.3	試験項目	40
(1)	セメント硬化体の内部相対湿度測定	40
(2)	TG-DTA	40
(3)	XRD解析/リートベルト解析	40

4.3 実験結果及び考察.....	41
4.3.1 セメント硬化体の内部相対湿度結果.....	41
4.3.2 CH生成量.....	42
4.3.3 C-S-H生成量, C <sub>3</sub> S, C <sub>2</sub> Sの反応.....	44
4.4 結論.....	47
第4章の参考文献.....	47
第5章 結論.....	49
謝辞.....	51

# 第1章 はじめに

## 1.1 はじめに

現代において、CO<sub>2</sub> 排出量を削減することは大きなテーマとなっている。2018 年の全世界の CO<sub>2</sub> 排出量は約 335 億トンとされており、そのうち全体の 3.2%を日本が占めている<sup>1)</sup>。先進国の中でも大きい数値を示しており、CO<sub>2</sub> 排出量を削減しなければならないとわかる。その方法として、日本は、2015 年に開催された第 21 回地球温暖化防止会議で採択された「パリ目標」にて長期目標として 2050 年に CO<sub>2</sub> 排出量 80%削減を掲げている。しかし一方で、図 1-1 に示す日本における温室効果ガスの推移に着目すると、年々減少しているものの内訳では、2021 年度では内訳のおおよそ半分が CO<sub>2</sub> であることから、排出量削減が重要になっていることがわかる。

## 1.2 CO<sub>2</sub> 排出量削減方法

コンクリートでは、構造物のスリム化のため高強度コンクリートなどの適用や施工方法の最適化<sup>2)</sup>、副産物である高炉スラグを使用した高炉セメントによる方法も挙げられている。また炭酸化反応を利用して CO<sub>2</sub> の再資源化や構造物供用中の吸収機構によって固定化されている。炭酸化反応とは、セメントの水和生成物と大気中の CO<sub>2</sub> が反応し、主として炭酸化カルシウムを生成する。この炭酸化反応を利用して CO<sub>2</sub> 固定量が一定量見込まれるということや<sup>3)</sup>、セメント生産により起因する CO<sub>2</sub> 排出量が多く、セメントの使用量を削減して、炭酸化反応による CO<sub>2</sub> 固定性能を最大化することなどが報告されている。また中性化速度係数として評価されていたコンクリートの特性値が CO<sub>2</sub> 固定量の予測指標の一つになりうると考えられている<sup>4)</sup>。

## 1.3 研究目的

炭酸化反応は、材料や配合だけでなく、環境条件である温湿度の影響を受けること<sup>5)</sup>や炭酸化反応に必要な水和生成物も養生中の水分量によって変化することが報告されている<sup>6)</sup>。実際の構造物の CO<sub>2</sub> 固定量の推定を想定する場合は、複雑な影響要因を考える必要がある。中性化深さ予測モデルにおいて、一般的な構造物は塗装を有していることから√t

側に変数Rを加えた馬場式<sup>7)</sup>が使用されているが、仕上げ材が施されている場合は、仕上げ材の保護効果による打ちっぱなしのコンクリートの内部相対湿度分布が異なることが予想される。つまり、保護効果によって仕上げ材内のコンクリートのCO<sub>2</sub>ガスの拡散性状や内部相対湿度分布や水和反応量が、変化をすることが示唆される。また一般的な構造物を想定する際に、経年劣化や躯体のひび割れを加味した場合、それらに起因するコンクリート内部の水分逸散量の変化や炭酸化メカニズムへの影響も考えられる。これらを踏まえてコンクリート内外の水分移動を精緻に行うことで、CO<sub>2</sub>固定量の推定精度の向上が期待できる。しかし、実構造物のように乾燥を受けるコンクリートにおいて水分逸散が内部相対湿度分布の変化、水和生成物量にどのような影響を及ぼすかについての知見はほとんどない。

そこで本研究では、実構造物を想定したCO<sub>2</sub>固定量の推定精度向上を大きなテーマとし、炭酸化反応に必要な水和生成物の内部相対湿度低下時の挙動の基礎的検討として、塗装仕上げがコンクリート内部の水分移動に与える影響、水分拡散係数の取得、湿度分布がある環境で炭酸化に必要な水和生成物量の変化を明らかにすることを目的とする。

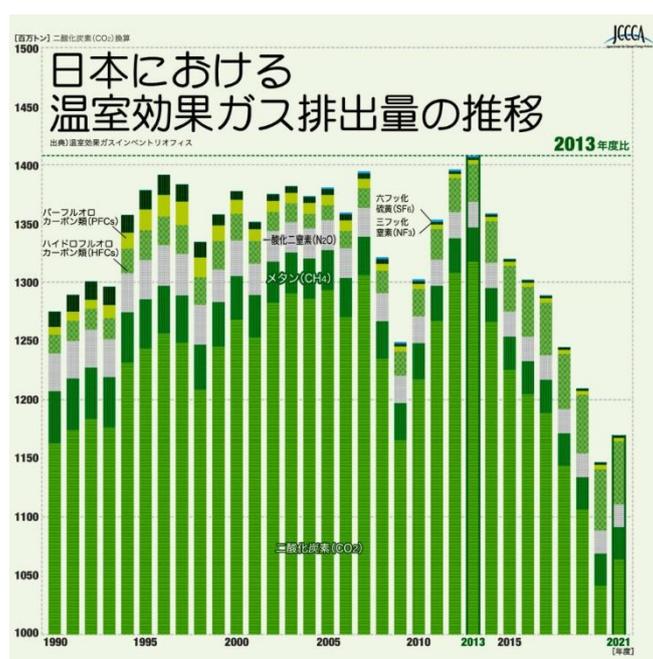


図 1-1 日本における温室効果ガスの推移

## 1.4 本論文の構成

本論文の構成は全章から構成されており，第2章からの概要を説明する。

第2章 CO<sub>2</sub>固定手法，炭酸化反応の知見，環境条件である温湿度や内部相対湿度の影響を受けた場合の水和反応に関する既往研究について説明する。

第3章 実構造物を模擬した試験体から内部相対湿度を取得し，水分拡散係数を算出し，予測方法についてまとめる。

第4章 乾燥を受ける塗装仕上げを有する試験体への水和反応に関する分析，考察をまとめる

第5章 第3，4章で得た結果及び考察の知見をまとめる

## 参考文献

- 1) 全国地球温暖化防止活動推進センター(最終閲覧日:2024/1/23), <https://www.jccca.org/global-warming/knowledge05>
- 2) 取違剛，横関康祐，盛岡実，山本賢司：コンクリート構造物への強制炭酸化技術の適用によるCO<sub>2</sub>排出削減，コンクリート工学年次論文集，Vol.48，No.9，pp.39-42，2010
- 3) 黒田泰弘，菊池俊文：解体コンクリートによる二酸化炭素の固定，コンクリート工学論文集，Vol20，No.1，2009.1
- 4) Lagerblad, B.: Carbon dioxide uptake during concrete lifecycle - State of the art, CBI Report 2, pp. 9-11, 2005
- 5) 加地貴，小川洋二，島弘，中村秀：二酸化炭素ガスを吸収したポーラスコンクリートの圧縮強度と細孔容積，コンクリート工学年次論文集，Vol.117，No.1，pp.759-764,1995
- 6) 佐伯竜彦，米山紘一，長滝重義：初期養生以降のセメントの水和の影響を考慮した中性化進行予測：土木学会論文集，Vol.26，No.508，pp.33-44，1995
- 7) 馬場明生，千歩修：各種の表面層を持つコンクリートの中性化深さ推定方法に関する考察，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.9，No.1，pp333-338，1987

## 第2章 既往の研究

### 2.1 はじめに

本章では、前章でも述べた CO<sub>2</sub> 固定手法の既往研究、環境湿度や水分による炭酸化への影響に関する既往研究、見かけの水分拡散係数、内部相対湿度の影響を受けた場合の水和反応の変化についての既往研究をまとめる。

### 2.2 CO<sub>2</sub> 固定について

CO<sub>2</sub> 排出量削減は、地球温暖化問題の観点において大きな課題である。日本は世界でも有数の CO<sub>2</sub> 排出国であり、CO<sub>2</sub> 排出削減に向けた取り組みは加速している。これらの動きはコンクリート分野でもみられ、混合セメントやリサイクル骨材の利用などの産業副産物の有効利用や、製造時に CO<sub>2</sub> を大量発生するセメントの利用を抑えるなど様々な方法が挙げられている<sup>(1)</sup>。コンクリート分野では近年炭酸化反応を利用した手法も着目されている。また土木学会では、解体したコンクリートが炭酸化によって CO<sub>2</sub> 固定量を評価する手法がまとめられている<sup>(2)</sup>。取違らは<sup>(3)</sup>、強制的に炭酸化したセメント系材料における CO<sub>2</sub> 固定量を評価し、高炉スラグ粉末、 $\gamma$ -C<sub>2</sub>S をセメント代替として用いたセメント系材料を養生し、物性を評価し、高炉スラグ粉末や $\gamma$ -C<sub>2</sub>S を炭酸化養生することで、高炉スラグの反応率や $\gamma$ -C<sub>2</sub>S の炭酸化による組織の緻密化によって圧縮強度の向上がみられた。また、高炉スラグの場合、高温で炭酸化養生すると反応が活性化し、表面から CO<sub>2</sub> が徐々に内部に浸透するため、CO<sub>2</sub> 固定量が均質となると報告されている。黒田ら<sup>(4)</sup>は解体コンクリートにおいて CO<sub>2</sub> 固定を検討している。解体コンクリートは、表面積が倍になり、炭酸化する部分も増えるため、結果的に CO<sub>2</sub> 固定量も増加すると指摘している。コンクリートの塊の炭酸化速度は粒径が細かくなるほど、また、乾湿を繰り返すほど早くなり、より多くの CO<sub>2</sub> が固定すると明らかにしている。阿武らは<sup>(5)</sup>、セメントスラリーを利用して、フレッシュコンクリートに CO<sub>2</sub> を効率よく注入し、大量に固定化させることに成功している。また中性化速度係数として評価されていたコンクリートの特性値が CO<sub>2</sub> 固定量の予測指標の一つになりうると考えられている。実構造物を想定して、塗装が施されたコンクリートの中性化進行について馬場らは<sup>(6)</sup>、仕上げ材を施したコンクリートの中性化進行予測式を提案してしている。これらを用いて

河野らは<sup>7)</sup>、炭酸化進行モデルに従うことで、時間当たりのコンクリート表層部に達するCO<sub>2</sub>固定量を式によって算出している。

### 2.3 炭酸化反応について

コンクリート中の炭酸化反応は、主としてセメントの水和生成物である水酸化カルシウム(CH)とケイ酸カルシウム(C-S-H)が大気中のCO<sub>2</sub>と反応し、炭酸化カルシウムを生成する。炭酸化反応は、材料や配(調)合だけでなく、環境条件である温度や湿度の影響を受ける。加地ら<sup>8)</sup>による実験では、ポーラスコンクリートを試験体として養生環境をパラメーターとしている。養生条件では20℃と30℃、相対湿度では50,55,90%を設定している。実験結果を図2-1に示す。左図より二酸化炭素吸収量は、水セメント比が大きいほど早いことが明らかとなっている。また右図に養生条件を変化させたポーラスコンクリートの経時変化を示す。環境条件である相対湿度に着目すれば、55%RHの方が95%RH環境よりも二酸化炭素吸収量の速度がはやい。以上のことから相対湿度は、コンクリート中の含水量に影響するとされ、相対湿度が高い場合は、試験体内部の細孔内が水で満たされ、二酸化炭素吸収を抑制しているためと考えられる。このように炭酸化反応に必要な二酸化炭素の吸収速度は水セメント比や養生条件、また養生時の相対湿度によって変化することが明らかになって

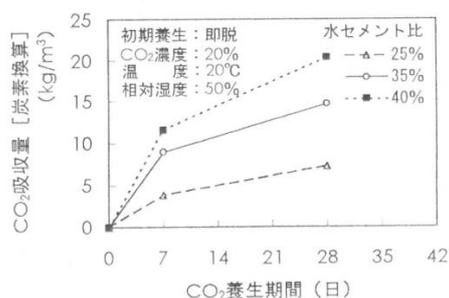


図-2 ポーラスコンクリートのCO<sub>2</sub>吸収量経時変化への水セメント比の影響

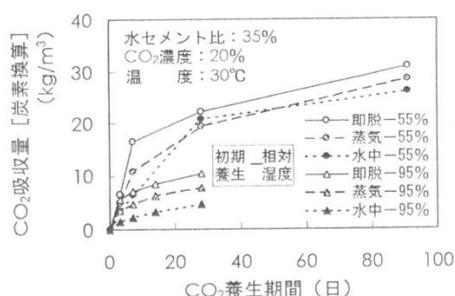


図-3 ポーラスコンクリートのCO<sub>2</sub>吸収量経時変化への初期養生、相対湿度の影響

図 2-1 配合(調)や養生条件による水和率

いる。

また炭酸化反応は二酸化炭素の物質移動性に関連する細孔構造などの水酸化カルシウムに依存するとされているが、セメントの水和の進行によって変化する。セメントの水和反応は初期養生後も進行し続ける。佐伯ら<sup>9)</sup>は、中性化予測においてセメントの水和が進行すること考慮した手法を検討している。本研究では、養生条件などによって水和反応への影響に着目した。パラメーターとして、水セメント比 45, 55, 65%の3種類とし、初期養生期間を1, 7, 28, 91日の4種類、所定の材齢に達するまで水中養生としている。図2-2に結合水量の経時変化の結果を示す。左図では、材齢7日までは大きな変化はみられないが、それ以降から緩やかに増加していることが確認できる。また養生温度に着目すると、温度が高い方が結合水量の増加が確認できる。右図では、養生方法の変更した際の結合水量の変化を示している。養生温度が高くなるほど結合水量は増加している。図2-3に乾燥、吸水試験を行っ

た際の結合水量の経時変化を示す。乾燥試験では、初期養生終了後に乾燥を与えている。乾燥を与えられた試験体は無乾燥に比べて、結合水量が著しく抑制されている。乾燥による水和反応への影響は大きいことが確認された。また水中養生期間が長い試験体では、無乾燥の試験体の結合水量と比較しても大きな差異がみられない。これは水和反応が進行するほど、それ以降の水和の余地が小さくなり、乾燥の影響が小さくなること、水中養生期間が長くなることで、セメント内部の組織が緻密化して逸散水分量が小さくなるためと述べられている。このように養生期間や養生方法によって炭酸化に必要なセメント水和生成物量も変化する。

炭酸化反応は例えば部材レベルで言えば、中程度の環境条件である相対湿度において、炭酸化速度が最大になることが確認されている。<sup>(10)(11)</sup>水和物の炭酸化反応に及ぼす相対湿度の影響として低湿度ほど水酸化カルシウムの炭酸化が抑制される。須田らは炭酸化時の湿度の違いによる水酸化カルシウムとC-S-Hの炭酸化挙動を検討している。水セメント比55%

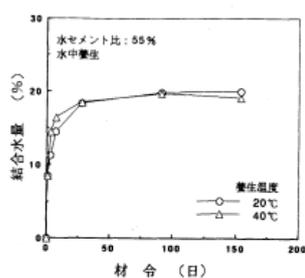


図-9 水中養生継続試験における結合水量の経時変化

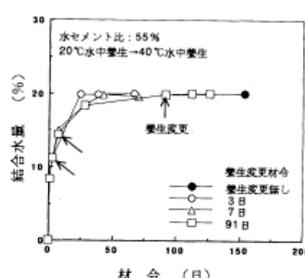


図-10 養生変更試験における結合水量の経時変化

### 図 2-2 結合水量経時変化（養生条件）

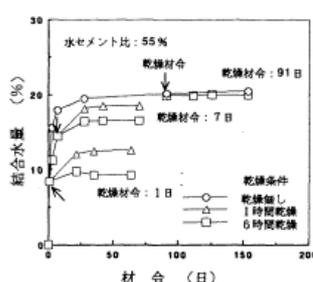


図-11 乾燥試験における結合水量の経時変化

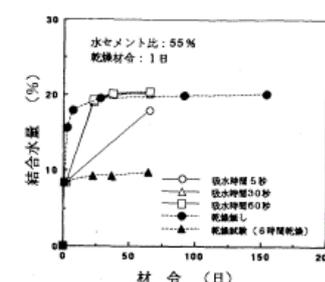


図-12 吸水試験における結合水量の経時変化

### 図 2-3 結合水量経時変化（乾燥試験、吸水試験）

水中養生（水中温度 20℃）として試験を実施している。その後材齢 28 日に達した後、各相

対湿度のデシケーター（11，43，66，85%）に調湿して乾燥を行っている。図2-4に平衡計算により得られた炭酸化による相組成変化を示す。RH43%では，炭酸化初期からセメントの水和生成物であるC-S-Hの炭酸化が進行していることが確認できる。次にRH66%では，炭酸化7日以降から急激にC-S-Hの炭酸化が進行していることがわかる。高湿度環境であるRH85%では炭酸化進行がほかの相対湿度環境と比べて進んでいないことがわかる。図2-5に水酸化カルシウムと炭酸化カルシウム量の経時変化を示す。RH66%の水酸化カルシウム量は炭酸化3日以降から減少し，RH43%では，水酸化カルシウムは炭酸化28日以降から急激に減少している。高湿度環境RH85%は緩やかに減少していることが確認できる。このように相対湿度が中湿度程度（RH43，66%）付近で水酸化カルシウムおよびC-S-Hの著しい炭酸化が確認されている。小宮ら<sup>(12)</sup>も，炭酸化反応について湿度依存性を指摘している。環境条件である湿度が高いほど，空隙内に多く水分が存在し，炭酸化速度が速くなること，粒径が小さいほど，空隙構造が変化し，拡散の影響が小さくなり，炭酸化速度が小さくなることを明らかにしている。

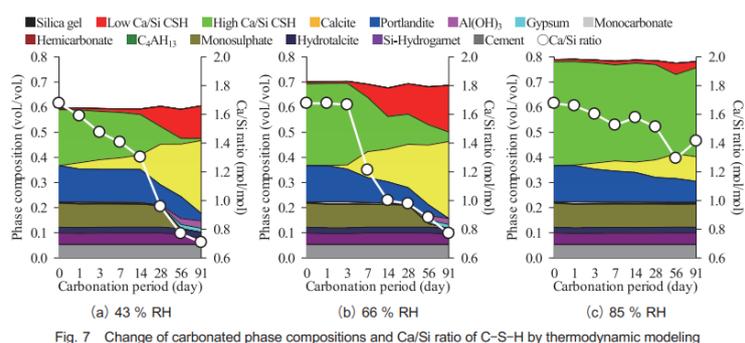


Fig. 7 Change of carbonated phase compositions and Ca/Si ratio of C-S-H by thermodynamic modeling

図2-4 平衡計算により得られた炭酸化による相組成変化

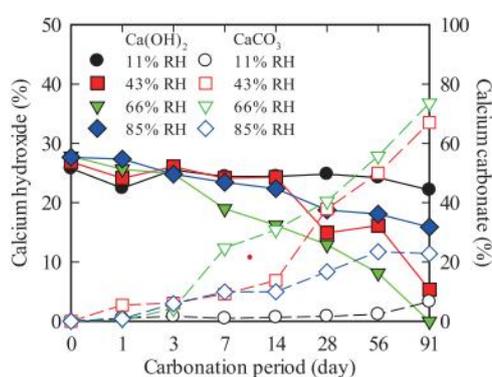


Fig. 2 Change of calcium hydroxide at carbonation period

図2-5 水酸化カルシウムと炭酸化カルシウム量の経時変化

## 2.4 水分拡散係数について

コンクリート中の水分分布は、コンクリート内部の水分移動や含水状態、乾燥収縮や圧縮強度などさまざまなコンクリートの物性に影響を及ぼすことが知られている。コンクリートの乾燥過程における相対湿度の分布については、水分移動の駆動力として、含水率や相対湿度を用いて予測が行われてきた。水分拡散方程式を用いることで、供試体中の水分分布の仮定することが可能である。

コンクリート内部の相対湿度を計測する方法は、近年では湿度センサが使用されている。大野ら<sup>(13)</sup>は、内部相対湿度の測定方法を検討している。検討としては、あらかじめ切断され

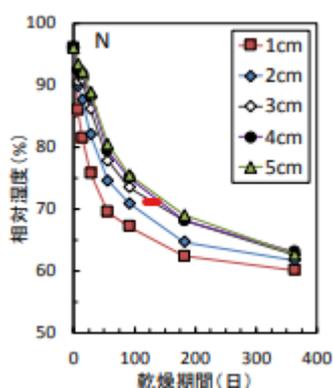


図 2-6 内部相対湿度変化（円盤法）

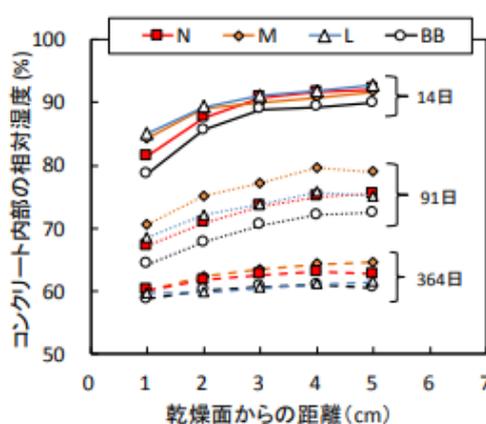


図 2-7 湿度計測方法比較

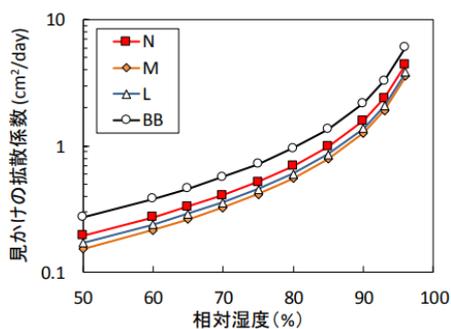


図 2-8 見かけの水分拡散係数  
(セメント種類別)

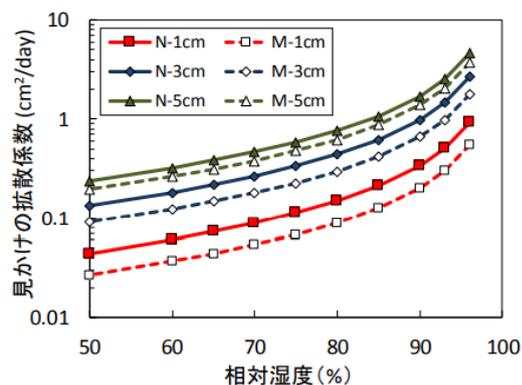


図 2-9 見かけの水分拡散係数（深さ）

た円盤状の試験体に乾燥面以外を密閉された型枠に設置し、1cm~5cmの位置にセンサを設置している方法と内部にセンサを埋設した方法の2種類である。図2-6に内部湿度変化を示す。コンクリート内部の相対湿度は、乾燥開始から内部湿度が全体的に低下していることがわかる。また乾燥面から距離が近い部分ほど著しく内部相対湿度が低下している。乾燥面から3cm~5cm付近では大きな差異が見られない。図2-7に円盤法と埋設法の比較を示す。おおよそ5%ほど差が生じているが、既往研究によりコンクリート内部の水分量による物性による影響は無視できると報告されており、円盤法と埋設法の容積の違いによる測定値の差は小さいと考えられている。以上の結果より、本実験では、コンクリート内部の相対湿度の測定方法は埋設法を採用している。

コンクリートの水分移動は、既往研究より非線形の拡散現象として認識されている。これらをボルツマン変換を用いて<sup>(4)</sup>、拡散係数の検討が行われている。既往研究では水分移動の駆動力として、コンクリート内部の相対湿度や含水率を用いている。本実験で使用した拡散係数を取得するための式は第3章で述べる。

図2-8にセメント種類別の水分拡散係数の結果を示す。水分拡散係数の推定には乾燥面距離から深さ方向1~5cmのデータを使用している。いずれのセメント種類も内部相対湿度が80%RH以上では、みかけの水分拡散係数は大きくなる傾向が確認できた。一方で内部相対湿度70%RHあたりからはほぼ一定になっている。図2-9に深さ方向別の見かけの水分拡散係数の結果を示す。深さ方向5,3,1cmの順にみかけの水分拡散係数が小さくなっていることが確認できる。コンクリートの内部に行くほど乾燥による水分移動だけでなく、水和反応の進行による自己乾燥が相対湿度の低下に影響したためではないかと述べられている。深さ方向1cm部分のようにコンクリートの表層部分は、乾燥の影響を大きく受けるが、内部から表層へ移動する際に乾燥が起きるため、水分拡散係数がほかの深さ部分と異なって緩やかに低下していると推測されている。

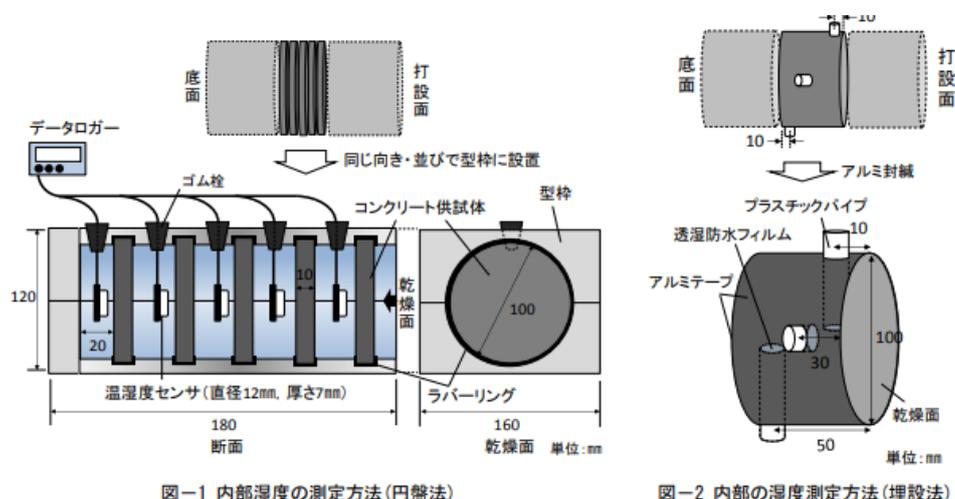


図2-10 湿度計測方法検討

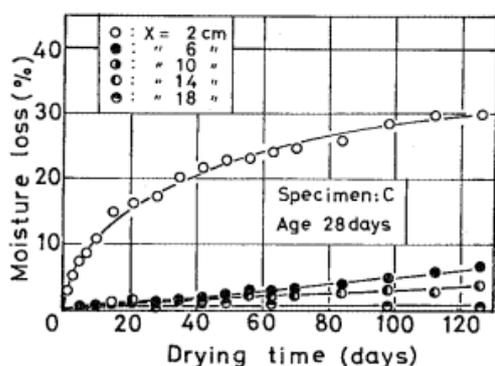


図 2-11 逸散水量変化

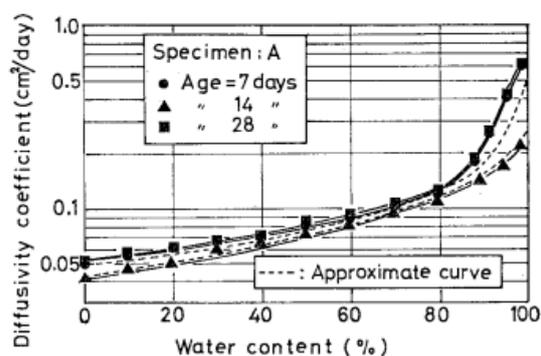


図 2-12 拡散係数と含水率

このように乾燥面から近い部分ほど相対湿度を駆動力とした水分拡散係数は、小さくなることがわかった。また内部の部分では水和反応による自己乾燥もあるため、みかけの水分拡散係数が緩やかに変化している。

阪田ら<sup>(15)</sup>は含水率を駆動力として見かけの水分拡散係数を取得している。図 2-11 に逸散水量と時間曲線を示す。コンクリート表層部に近い深さ 2cm では、含水率の変化は著しいが、それ以外の部分では変化は小さい。比較的乾燥時間が短い試験体では、内部の方では乾燥が進行しにくく、含水率が変化しない。図 2-12 に拡散係数と含水率の結果を示す。この図より拡散係数と含水率には大きな相関性があると考えられる。大野らの実験結果と同様に含水率 80%RH では水分拡散係数が急激に小さくなっている一方で、含水率が 70~80%RH になると水分拡散係数はほぼ一定の値となっていることが確認できる。

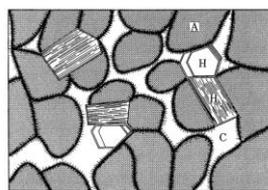
以上の既往研究よりコンクリートの見かけの水分拡散係数は含水率や内部相対湿度に依存することがわかった。

## 2.5 水和反応について

セメントの水和生成物として主に水酸化カルシウム、C-S-H (ケイ酸カルシウム) などが挙げられる。本研究では、乾燥を受けるコンクリートにおいて水分逸散が発生した場合に水和反応にどのような影響を及ぼすのかについて検討する。水和反応関連の既往研究をいくつか述べる。

### 2.5.1 セメント水和物や水和停止方法

セメント硬化体内部の構造と水分について、図 2-13 にセメント硬化体内部を示す。様々な数の穴が多数存在し、空隙、毛細管空隙、ゲル空隙と呼ばれる。水はこれらの空隙を満たすような形で存在する。空隙水や毛細管水は自由水となり、水和反応には関連しない水となる。化学結合水は自由水を除いた水と定義され、水和反応によって生成される水であり、主に水酸化カルシウム (CH) と C-S-H から由来するものである<sup>(16)</sup>。



A : C-S-Hの集合体  
 H : 六方晶系水和物 (水酸化カルシウム, アルミン酸カルシウム水和物および関連水和物)  
 C : 毛細間空隙

図 2-13 セメント硬化体モデル

Age	Temp.(°C)	Total pore volume (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )		
		data	Average	Relative
1Day	-20	0.4208	0.4188	1.00
		0.4167		
	-30	0.4386	0.4372	1.04
		0.4358		
		0.4258		
		0.4134		
3Days	-20	0.3375	0.3332	1.01
		0.3288		
	-30	0.3307	0.3257	0.99
		0.3206		
		0.3265		
		0.3340		
7Days	-20	0.3248	0.2963	1.05
		0.2678		
	-30	0.3227	0.3020	1.07
		0.2812		
		0.2709		
		0.2912		

	Drying Time	Peak Area	Relative Area	
No Drying	—	522	100	
	Freeze-drying	4h	498	95.4
		6h	495	94.7
		8h	491	94.1
		10h	363	69.5
		12h	341	65.3
1day	252	48.3		
D-drying	4h	407	78.0	
	8h	384	73.6	
	1day	341	65.4	
	3days	365	70.0	
	7days	356	68.2	
	14days	333	63.9	
	21days	150	28.6	
	28days	48	9.2	

図 2-14 各材齢試料の凍結温度と全細孔量 図 2-15 凍結乾燥 24 時間における質量減少率

水和停止方法にはいくつかの方法があり、加熱、調湿、減圧、溶媒抽出方法に大別される。一般的にセメントの水和停止方法には溶媒抽出方法のアセトンや IPA (イソプロパノール) に浸漬し、その後、11%RH 環境で乾燥させる方法が多い。しかし、この方法で水和停止を実施すると長時間有機溶媒と接触することによって、有機溶媒そのものが変質する可能性や溶媒の残留が解析誤差につながると指摘されている<sup>(17)</sup>。本実験では、凍結乾燥機による水和停止方法を採用した。凍結乾燥法は、あらかじめ凍結させて、減圧することによって凍結状態のまま水分を除去する手法である。伊藤ら<sup>(18)</sup>は凍結乾燥を用いた水和停止方法を実施し、最適な凍結温度や時間などを検討している。図 2-14 に各材齢の試料の凍結温度と全細孔量を示す。-12°Cで凍結したとしてもわずかな水和の進行が確認されている。そのため凍結乾燥温度は最低でも-20°Cであるべきということがわかる。図より-20°C~-40°Cで全細孔量に大きな変化がない。つまり-20°C以下で凍結すれば、水和停止をすることが可能ということがわかった。次に図 2-15 に 24 時間乾燥した際の試料の質量減少率を示す。図より凍結乾燥では 4~8h で質量があまり変化していない。

## 2.5.2 水和反応に関する既往研究

梅木ら<sup>(19)</sup>は、コンクリートの水分移動のメカニズムに関する実験を実施している。この実験では、モルタルを使用し、試験体寸法  $20 \times 20 \times 300$  の試験体を一元的に乾燥させ、内部湿度を各点で測定を行っている。1, 3, 7 日後に脱型を行い、脱型後 28 日で水和停止をして熱量分析や XRD/リートベルト解析を行っている。図 2-16 に各乾燥面距離からのセメント鉱物の水和率を示す。いずれの試験体も乾燥面距離から近い部分（表層部）である 0-7.5mm あたりでは水和率が小さいことがわかる。これは乾燥面から近いことによって水分逸散が水和反応の進行を阻害しているため、また、脱型日数が早い試験体ほどその傾向が顕著に表れていると述べられている。モルタル内部に着目すると奥に行くほど水和率が大きくなっていることがわかる。図 2-17 に RH11% 時の相組成の体積率を(23)示す。どの脱型日数の試験体をみても水和生成物の一つである C-S-H が体積の半分を占めていることがわかる。C-S-H は材料や配（調）合に依存し、また材齢によっても変化することが知られている。水和反応は内部相対湿度が低下することによって進行が遅くなる。Mateusz ら<sup>(20)</sup>によると、セメ

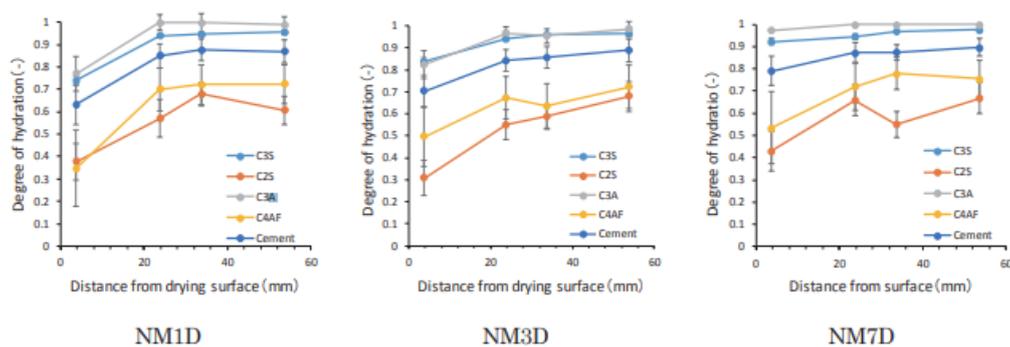


Fig. 1 Degree of hydration

図 2-16 各乾燥面距離のセメント鉱物の水和率

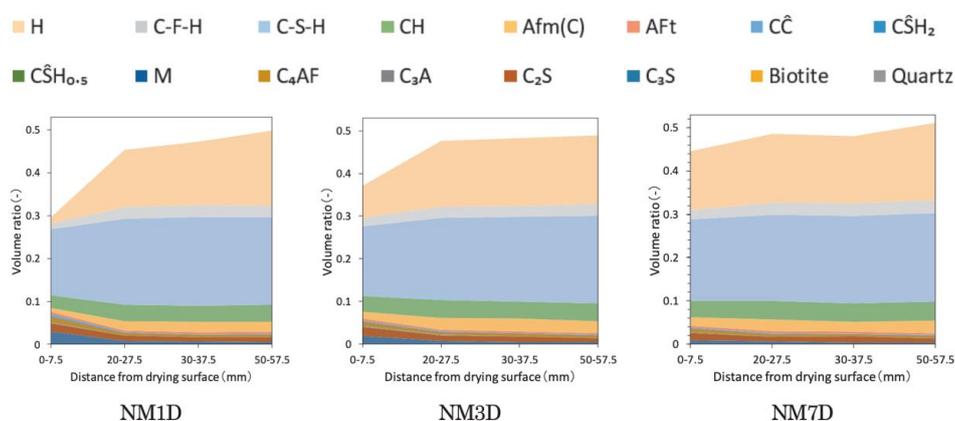


Fig. 2 Calculated phase composition

図 2-17 RH11%時の相組成

ントの水和反応は内部の相対湿度が約 80%RH 以下では実質的に停止すると言われている。またセメントの鉱物である C<sub>3</sub>S (エーライト) がおおよそ 80~85%RH, C<sub>2</sub>S (ビーライト) 90%RH 付近で停止すると述べている既往研究もある。毛細管メカニズムの形成によって環境への水分の供給がなくても内部相対湿度が低下することがあり、自己乾燥が起因すると考えられている。ここでいう自己乾燥とは、水和収縮は内部空隙の増加をもたらす、外部からの水の供給がない場合や水の浸透速度が空隙形成速度に追いつかない場合は間隙水が不飽和となり、セメントの内部は一種の乾燥状態となりこの状態のことをいう。内部相対湿度が低下すると、水和反応速度が低下し、最終的に水和率は小さくなる。

内部湿度の低下による水和反応への障害については多く検討されている。細孔液体内の負の毛細管圧によって水和反応が阻害される知見や<sup>(21)</sup>水和反応の動力学に関連するものとして、内部相対湿度が低下すれば、セメントの水和反応の誘導期間の長さが増加するため水和反応の開始が遅れる知見もある<sup>(22)</sup>。また各セメント鉱物の水和率に着目した既往研究では、C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S の水和率の比較を検討しており、丸山ら<sup>(23)</sup>によると、養生温度を 10, 20, 40°C とパラメーターを設定し水和促進させた実験を実施している。C<sub>3</sub>S の水和率は、セメント種類にかかわらず養生温度が高いほど活発であり、温度依存性が確認されている。また、セメント種類別では、比表面積の違いによって水和反応が可能な場に影響を及ぼすと考えられている。C<sub>2</sub>S の水和率においては、C<sub>3</sub>S と同様の水和率の挙動を示していたが、この二つの各セメント鉱物を比較した際に、C<sub>3</sub>S の反応率が 90%前後に達した後に C<sub>2</sub>S の反応が活発になることが明らかとなっている。丸山らの実験によっても報告されている。Berger ら<sup>(25)</sup>によれば、C<sub>3</sub>S と C<sub>2</sub>S を同僚の割合で混ぜ合わせたセメントペーストにおける水和反応率に着目しており、この二つのセメント鉱物は相互依存性があるとされている。反応が活発な C<sub>3</sub>S が先行して水和が進行し、セメント表面に水和生成物が析出するため C<sub>2</sub>S は、単独で反応する速度と比較して小さくなる。またその時の C<sub>3</sub>S の反応速度は単独の場合と比べて大きくなると報告されている。

### 水和生成物測定方法

水和生成物量を分析するにはいくつかの手法が挙げられる。一般的な水和反応の評価に関しては、比較的容易な結合水量や水和発熱量による全体の反応に対する定量方法がある<sup>(26)</sup>。粉末 X 線回析/リートベルト解析が近年、新たなセメント鉱物組成の定量や水和反応回析ツールとして注目されている<sup>(26)(27)</sup>。リートベルト解析は、C<sub>2</sub>S や C<sub>4</sub>AF などのセメント鉱物の水和率、標準物質混合法によって非晶質とされている C-S-H も定量できることが報告されている<sup>(29)</sup>。松下ら<sup>(28)</sup>は、セメント種類、養生温度、水セメント比が異なる場合のリートベルト解析によって得られた水和率の検証をしている。水和生成物の一つである水酸化カルシウム (CH) は、熱分析によって得ることができ、熱重量示差熱重量分 (TG-DTA) を用いる。この際に、CH の生成量は TG-DTA による 415~515°C 付近の減量分を CH の脱水による減量と仮定し、算出することができる。リートベルト解析および TG-DTA によって定量さ

れた CH 量を図 2-18 に示す。

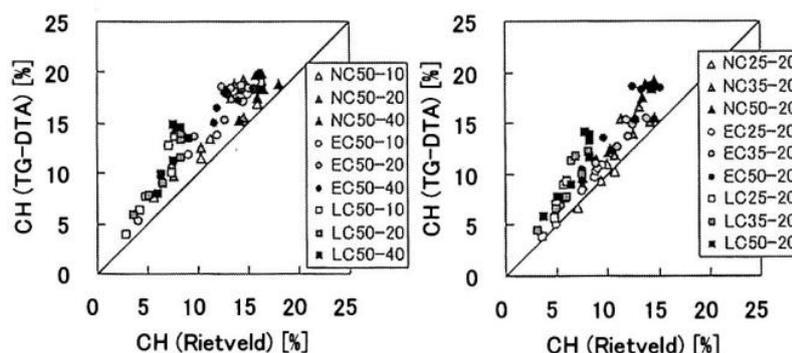


図 6 リートベルト解析と TG-DTA によって定量された水酸化カルシウム量（左：養生温度、右：W/C が異なる場合の差異）

図 2-18 リートベルト解析および TG-DTA によって定量された CH 量

図より、リートベルトによって得られた CH 量のほうが TG-DTA よりも小さい値となっていることがわかる。このような差異は、セメントペースト内の非晶質の CH の影響であると考えられ、結晶質のみの CH をリートベルト解析によって定量している可能性があると考えられている。また差異は水セメント比が高い試験体や水和が進行した長期材齢の試験体ほど顕著になることが確認されている。リートベルト解析によって定量された水和生成物と組成から各水和物の結合水量を算定し、ig.loss 法で良好な精度で予測できることが示されている。

以上のことから、セメント硬化体やコンクリート中の内部相対湿度が低下することによって水分逸散が要因となり、水和反応の進行が妨げられ、水和率が低下する傾向がわかった。これらを踏まえて検討を実施する。

## 2.5 第 2 章の参考文献

- (1) (社) 土木学会：コンクリート構造物の環境性能調査指針（試案），コンクリートライブラリー125，2005
- (2) (社) 土木学会：コンクリート構造物の補修・解体・再利用における CO<sub>2</sub> 削減を目指して，コンクリートライブラリー134，2012
- (3) 取違剛，横関康祐，吉岡一郎，盛岡実：炭酸化したセメント系材料における CO<sub>2</sub> 固定量の評価手法および物性変化に関する研究，土木学会論文集 E2（材料・コンクリート構造），Vol.77，No.2，pp.37-54，2021
- (4) 黒田泰弘，菊池俊文：解体コンクリートによる二酸化炭素の固定，コンクリート工学

論文集, 第20巻第1号, 2009

- (5) 阿武稔也, 佐々木幸一, 田場祐道, 岡田明也, 早川隆介: セメントスラリーを利用したコンクリートへのCO<sub>2</sub>固定化技術に関する基礎的検討。日本建築学会構造系論文集, 第88巻, 第803号, pp.38-46, 2023
- (6) 馬場明生, 千歩修: 各種の表面層を持つコンクリートの中性化深さ推定方法に関する考察, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.9, No.1, pp.333-338, 1987
- (7) 河野政典, 梶田佳寛, 起橋考徳, 中村祐介: 仕上塗材の経年劣化を考慮した拡散理論に基づく中性化進行予測に関する研究, セメント・コンクリート論文集, No.62, pp.318-325
- (8) 加地貴, 小川洋二, 島弘, 中村秀三: 二酸化炭素ガスを吸収したポーラスコンクリートの圧縮強度と細孔容積, コンクリート工学年次論文集, Vol.17, No.1, pp759-764
- (9) 佐伯竜彦, 米山紘一, 長滝重義: 初期養生以降のセメントの水和の影響を考慮した中性化進行予測, 土木学会論文集, No.508, Vol.26, pp33-44, 1995
- (10) 須田裕哉, 富山潤, 斎藤豪, 佐伯竜彦: 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, Cement Science and Concrete Technology, Vol.73, pp71-78
- (11) 小林一輔, 宇野祐一: コンクリートの炭酸化のメカニズム, コンクリート工学年次論文集第1巻第1号, pp37-49, 1990
- (12) 小宮克仁, 文野光, 西尾悠平, 兼松学: セメント硬化体炭酸化の湿度依存性に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.41, No.1, 2019
- (13) 大野拓也, 三谷裕二, 丸山一平: コンクリート内部の湿気移動速度に及ぼすセメントの種類の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.41, No.1, 2019, pp419-424
- (14) Chujiro Matano: On the Relation between the Diffusion Coefficients and Concentrations of Solid Metals, Japanese Journal of Physics, Vol.8, 99.109-113, 1993
- (15) 阪田慶次, 蔵本修: 乾燥に伴うコンクリート中の水分の逸散と乾燥収縮に関する研究, 土木学会論文報告集第316号, pp.145-152, 1981
- (16) 田代忠一: セメント硬化体中の水分, コンクリート構造物の補修工法研究委員会報告書, Vol.32, No.9, 1994
- (17) H.F.W. Taylor: CEMENT CHEMISTRY, 2<sup>nd</sup> ed. London, Thomas Telford, pp.115-116, 1997
- (18) 伊藤義也, 越川茂雄, 鶴澤正美, 山口晋: セメント硬化体中のエトリングイトを変質させない条件によるフリーズドライとそれによる細孔径分布, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.59, No.2, pp.131-136, 2010
- (19) 梅木翔太, 藤牧哲也, 横内有貴, 丸山一平: 若材齢の早期脱型によるモルタル中の乾燥と水和反応の分布に関する研究—モルタル中の水分移動に伴う相対湿度・含水率・水和反応の関係—, Cement Science and Concrete Technology, Vol.74, pp.90-97
- (20) Mateusz Wyrzykouski, Pietro Lura: Effect of relative humidity decrease due to self-desiccation on the hydration kinetics of cement, Cement and Concrete Research, Vol.85, pp.75-

81 (2016)

- (21) Robert J. Flatt, George W. Scherer, Jeffrey W. Bullard: Why alite stops hydration below 80% relative humidity, *Cement and Concrete Research*, Vol.41, pp. 987-992 (2011)
- (22) Barbara Lothenbach, Frank Winnefeld, Corinne Alder, Erich Wieland, Peter Lunk: Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes, *Cement and Concrete Research*, Vol.37, pp.483-491,2007.4
- (23) 丸山一平, 松下哲郎, 野口貴文, 細川佳史, 山田一夫: エーライトおよびビーライトの水和反応速度に関する研究—ポルトランドセメントの水和機構に関する研究その1—, *日本建築学会構造系論文集*, 第75巻, 第650号, pp.681-688, 2010
- (24) 丸山一平, 野口貴文, 松下哲郎: 水和反応モデル (CCBM) によるポルトランドセメントを用いたコンクリートの断熱温度上昇予測, *日本建築学会構造系論文集*, 第71巻, 第600号, pp1-8,2006
- (25) R.L.Berger, A. Bentur, N.B. Milestone, J.H.Kung: Structural Properties of calcium Silicate Pastes, I, Effect of the Hydrating Compound, *Journal of American Ceramic Society*, Vol.62, No.7-8, pp.358-362,1979
- (26) L.E Copeland, D.L Kantro and G Verbeck: Chemistry of Hydration of Portland Cement, 4<sup>th</sup> International Symposium, on the Chemistry of Cement, Vol.1, pp.429-465,1960
- (27) 川上博行, 名和豊春, 胡桃澤清文, 湊大輔: XRD リートベルト法を適用したビーライトの水和反応解析, *Cement Science and Concrete Technology*, No.63,2009
- (28) 松下哲郎, 平尾宙, 丸山一平, 野口貴文: リートベルト解析によるセメントの水和反応の定量解析, *日本建築学会構造系論文集*, 第73巻, 第623号, pp.1-8, 2008
- (29) 星野清一, 平尾宙, 山田一夫: X線回折/リートベルト法によるセメント水和反応解析, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.28, No.1, pp41-46, 2006

## 第3章 塗装により生じる湿度分布とその予測方法

### 3.1 はじめに

本章では、実構造物を想定した試験体に塗装の有無、種類、劣化の有無のパラメーターを設けて、内部相対湿度測定、内部相対湿度を駆動力とした水分拡散係数の取得した手法、および結果、考察を示す。

### 3.2 実験概要

本実験では、実構造物を想定した一般的な塗装仕上げを有するマスコンクリートを使用し、乾燥を受ける塗装仕上げがコンクリートの内部相対湿度の挙動を明らかにすることを目的とする、

#### 3.2.1 試験体概要

本実験では、普通ポルトランドセメントを使用したマスコンクリート試験体 600×600×900mm の試験体を計4体作製した。試験体の配（調）合を表3-1に、使用材料を表3-2に示す。パラメーターとして、塗装の有無、塗装種類および塗装の劣化の有無を設定した。4試験体中、2試験体を健全試験体、残り2試験体を劣化試験体とした。試験体各面にそれぞれ異なる塗装を施し、各試験体の一面のみを塗装無とする。試験体概要図を図3-1に、打設状況を図3-2に示す。脱型は材齢28日後に実施した。そしてコンクリート試験体内部の湿度を取得して、内部の含水状態を調べる。内部相対湿度は各試験体面の乾燥面から30, 50, 70, 100mmの位置に埋設した。

内部相対湿度を測定するためにセンサ型の温湿度ロガー“ハイグロクロン”を使用した。埋設方法としては、埋設深さが50mmになるように型枠に、あらかじめ穴を設け、そこに内径20mmの塩ビ管を挿入した。センサ埋設時にコンクリート面から湿度のみ取得できるように透湿性シートを設置した。図3-3に詳細を示す。ハイグロクロンが直接試験体と触れてしまうとセンサ部分に結露が生じ、測定不良になる可能性があるため、ハイグロクロンを浮かせて設置した。本温湿度センサの測定精度は0%RH~95%RH(±5%RH)である。ハイグロクロン設置位置を図3-4に示す。このように設置したのは、各乾燥面から一元的に乾燥す

表 3-1 配（調）合条件

単体量 (kg/m <sup>3</sup> )								
	水	セメント	細骨材		粗骨材			混和剤
	W	C	S1	S2	G1	G2	G3	A
コンクリート試験体	191	360	348	483	313	132	455	3.60

表 3-2 使用材料

材料名	種類及び物性値
セメント	C:普通ポルトランドセメント (密度=3.16g/cm <sup>3</sup> )
細骨材	S1:広島県福山市鋼管町産スラグ骨材 (密度=2.76g/cm <sup>3</sup> )
	S2:広島県東広島市黒瀬産砕砂 (密度=2.57g/cm <sup>3</sup> )
粗骨材	G1:広島県呉市広町産砕石 (密度=2.65g/cm <sup>3</sup> )
	G2:広島県呉市広町産砕石 (密度=2.65g/cm <sup>3</sup> )
	G3:大分県津久見産石灰石砕石 (密度=2.71g/cm <sup>3</sup> )
混和剤	AE 減水材 (リグニンスルホン酸塩ポリカルボン酸系化合物)

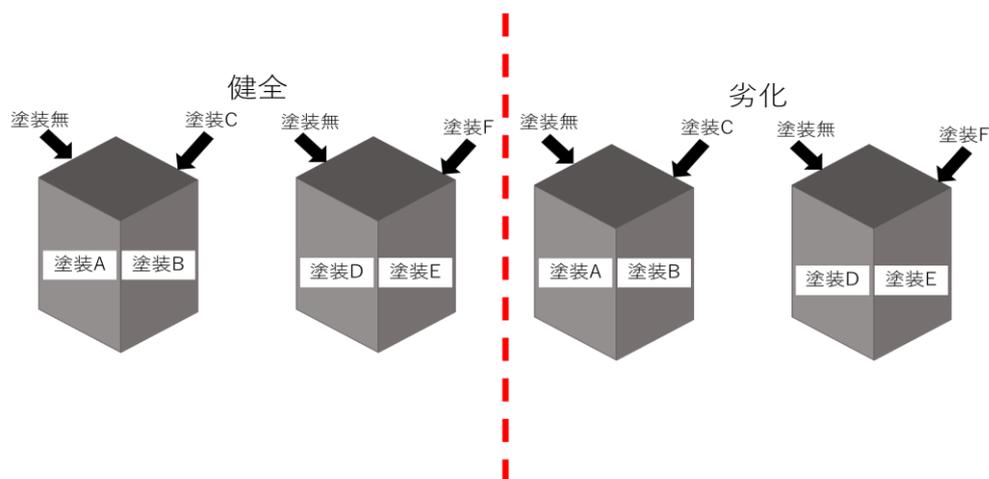


図 3-1 試験体概要図

る際にほかのセンサ埋設位置と重ならないようにするためである。また、側面からの温湿度を測定できるように試験体の四隅にアルミテープで被覆し、乾燥を抑制した。実際のハイグロクロン設置様子を図 3-5 に示す。



図 3-2 打設状況

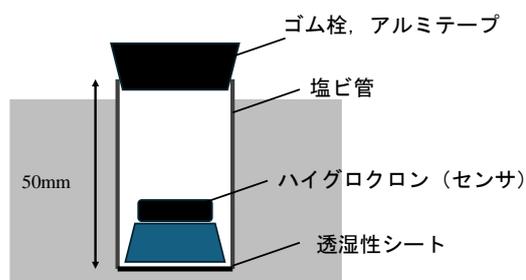


図 3-3 埋設方法

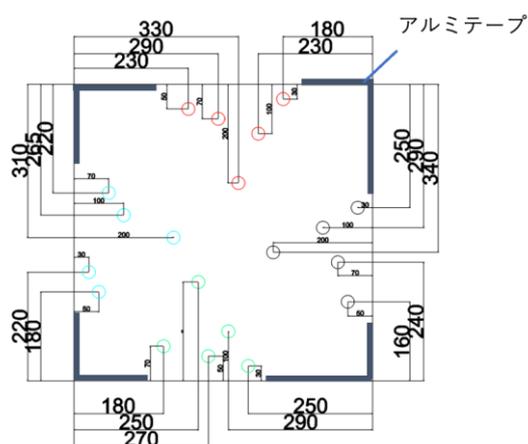


図 3-4 ハイグロクロン設置位置



図 3-5 設置風景

表 3-3 使用した塗材一覧

記号	塗装種類	所要量 (kg/m <sup>2</sup> )			
		下塗材	主材 1	主材 2	上塗材
A	防水性薄塗材 E	0.12	0.83	0.67	-
B	複層塗材 E	0.08	0.93	0.83	0.29
C	防水形複層塗材 E	0.05	2.98	1.05	0.19
D	マスチック A	0.07	1.66	-	-
E	つや有り合成樹脂エマルジョン ペイント	0.14	-	-	0.27
F	可とう系改修塗材 E	0.05	1.03	-	0.30

使用した塗材一覧を表 3-3 に示す。塗装期間は下塗り，中塗り，上塗りの作業があるため合計 4 日間で実施した。対象とした塗材は中性化促進試験結果の実績があるものを選定したり。劣化方法については，経年劣化を模擬するため，フタル酸イソブチルを 600×600mm の乾燥面に一様になるように塗布した。劣化開始は塗装仕上げ後の 8 か月後に実施した。

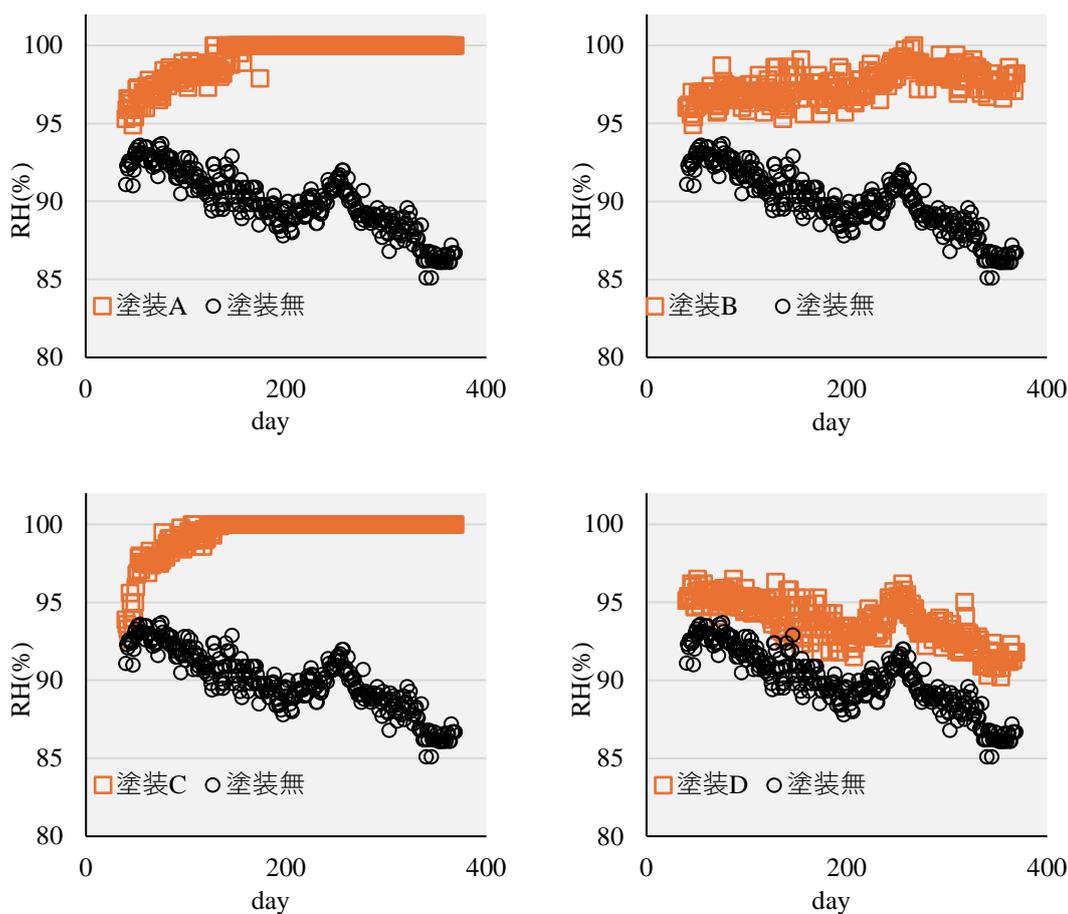
### 3.2.2 実験結果・考察

コンクリートの試験体内部の含水状態は内部相対湿度を測定することで明らかになる。またコンクリートが乾燥をうけた場合の内部相対湿度分布の予測については，駆動力として含水率や，内部相対湿度が使用されている。また，これらをもとに非線形の拡散方程式を用いた研究が行われてきた<sup>(2)-(5)</sup>。

#### (1) 内部相対湿度測定結果

##### 健全試験体

塗装無の内部相対湿度の経時変化を基準として，各塗装種類別の内部相対湿度を比較す



る。乾燥面から距離 30mm 部分の結果を図 3-6 に示す。

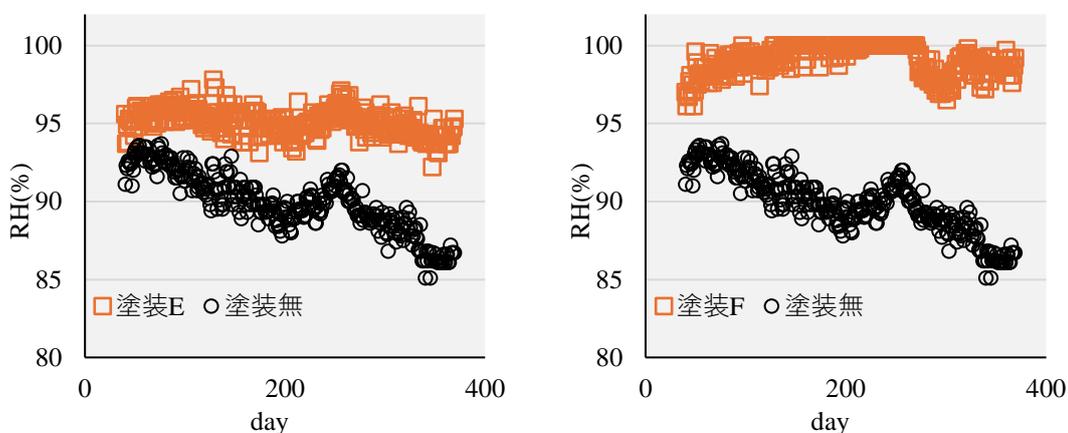


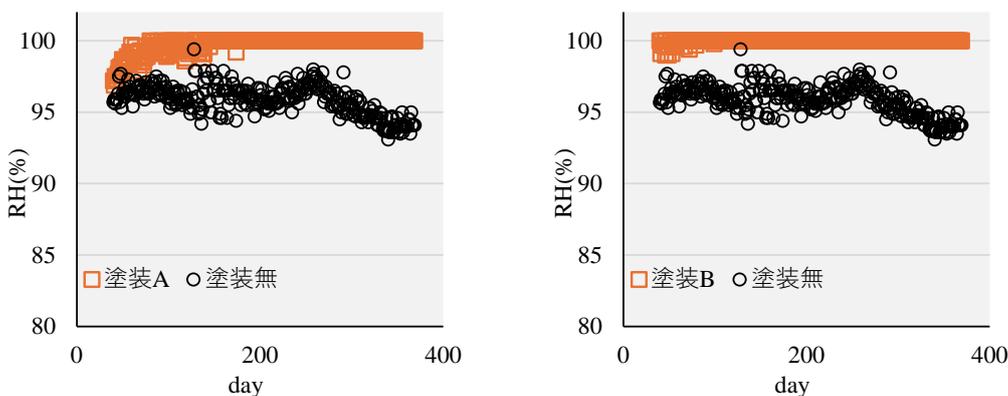
図 3-6 30mm 部分の内部相対湿度結果 健全試験体

0 日からの内部相対湿度は、最初の封の方法がうまくいかず、湿度が特定できていなかったため、40 日以降からのデータを示している。

塗装無の試験体では、乾燥開始から著しく内部相対湿度が低下していることが確認できる。また内部相対湿度が約 85%RH 程まで低下していることも確認できる。

次に各塗装種類の比較をする。塗装 A, C, F では内部相対湿度が乾燥面から距離 30mm 部分にもかかわらず、約 100%RH であることが確認された。これより、この 3 種類の塗装は水分逸散が発生しておらず、抑制効果があることがわかった。一方で、塗装 B, E では大きな変化はみられないものの、内部相対湿度が約 95%RH 付近で停滞している。内部相対湿度低下量が一番多かったのは塗装 D であることがわかった。塗装 D では内部相対湿度が約 90%RH まで低下し、塗装無試験体に近づいていることがわかった。この塗装 D に使用しているマスチック A は、含浸するタイプの塗材であるため、塗布時にコンクリート表面に含浸し、水分逸散抑制効果が発揮できなかつたためと考えられる。

図 3-7 に乾燥面から距離 50mm 部分の内部相対湿度結果を示す。



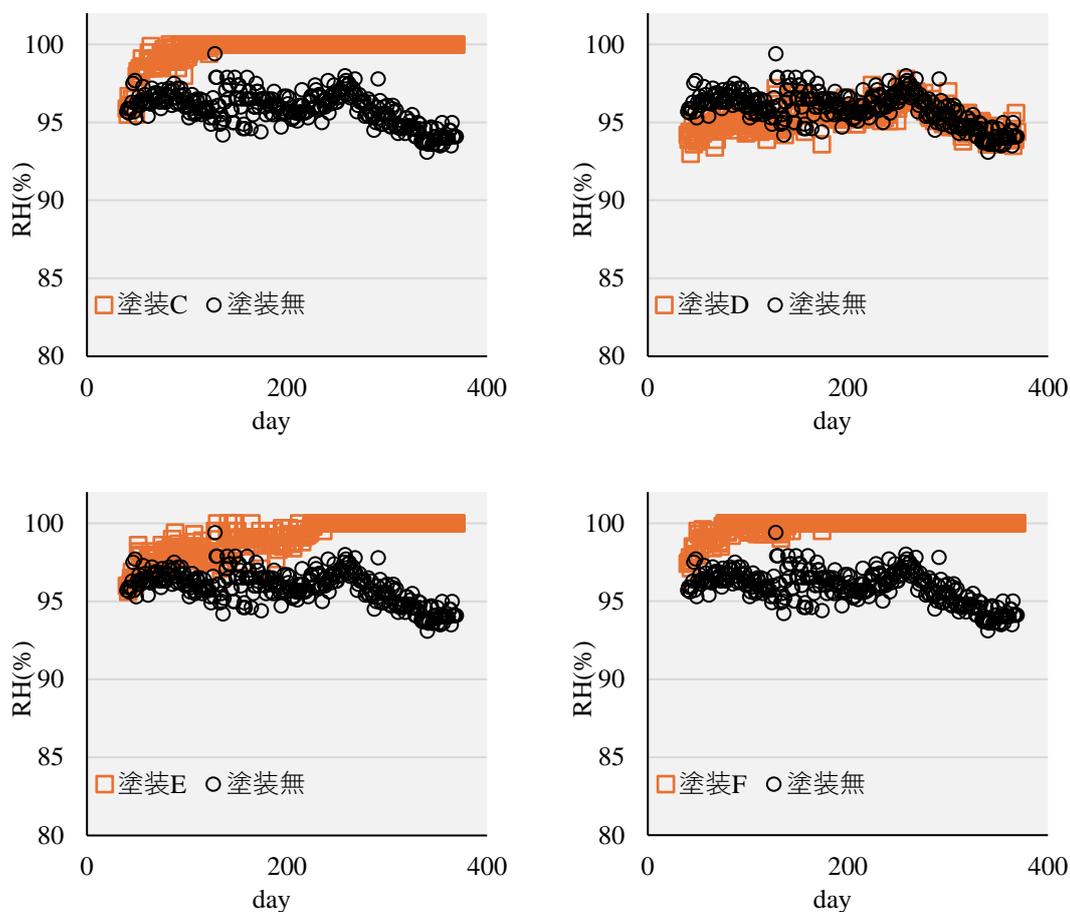
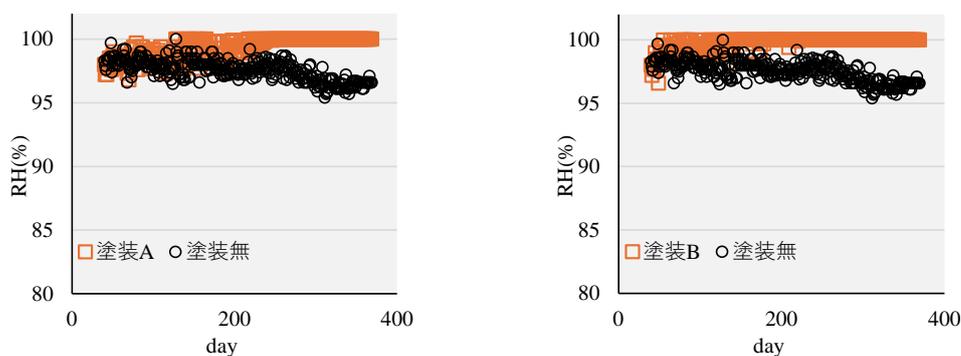


図 3-7 50mm 部分の内部相対湿度結果 健全試験体

乾燥面から 50mm 部分では、乾燥面距離別に比較すると、全体的に乾燥面から 30mm 部分と比較して内部相対湿度の低下は小さいことがわかった。

塗装種類別で比較すると、塗装 D 以外の試験体では、乾燥が進行しておらず、内部相対湿度の低下は確認されなかった。塗装 D では、30mm 部分と同様に著しい内部相対湿度の低下がみられ、塗装無試験体とおおよそ同じ内部相対湿度になっていることがわかる。

次に乾燥面の 70mm 部分の内部相対湿度結果を図 3-8 に示す。



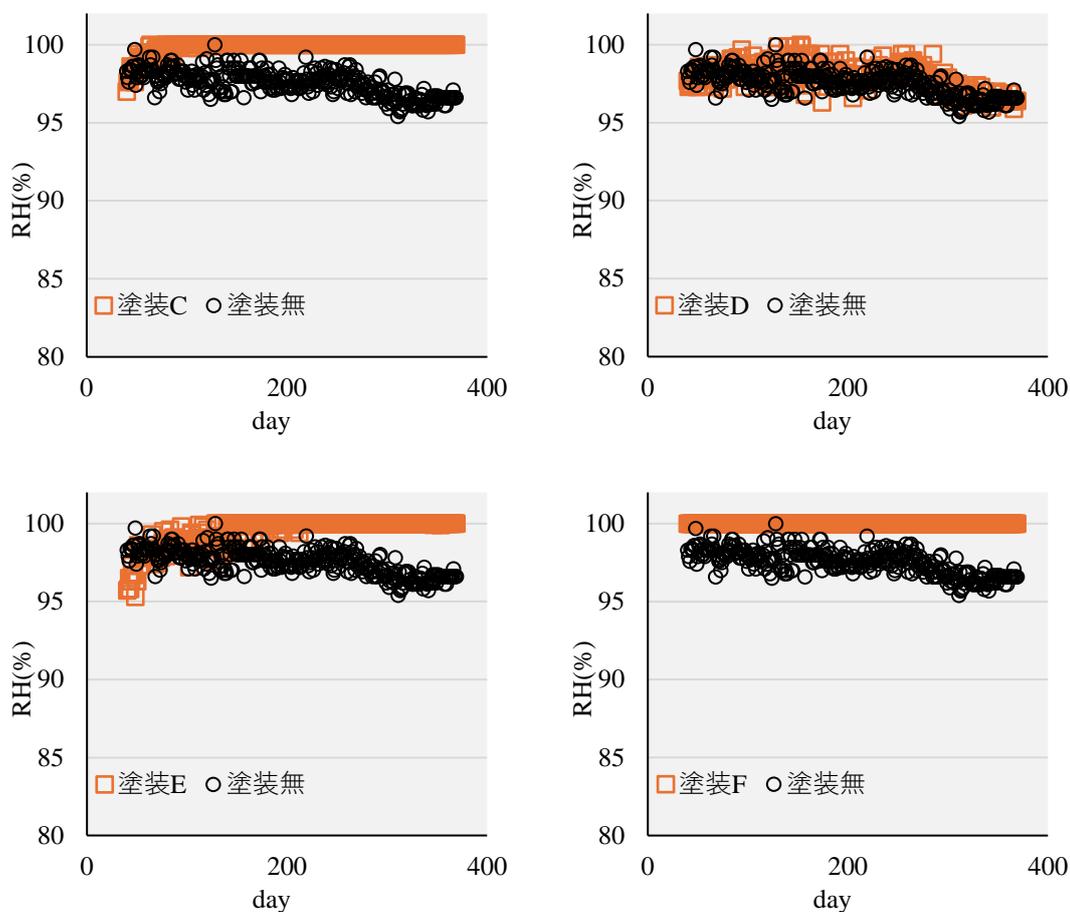


図 3-8 70mm 部分の内部相対湿度結果 健全試験体

塗装種類別に比較すると、塗装 D 以外の試験体では、内部相対湿度が約 100%RH であり、乾燥が進行していないことがわかった。塗装 D では、乾燥面から 30, 50mm 部分と同様の傾向を示し、内部相対湿度の低下がみられた。

以上の結果より、乾燥面 30mm と乾燥面 50, 70mm で内部相対湿度差があることがわかった。時間の経過に伴ってコンクリート内部の水分移動が生じ、内部の乾燥が乾燥面から近い部分で発生したためと考えられる。また塗装 D においては、濱崎ら<sup>1)</sup>の実験によっても同様の傾向が確認されている。図 3-9、図 3-10 に中性化率および水酸化カルシウムの炭酸化率の経時変化を示す。ここで図中の 9 が本実験での塗装 D (マスチック A) に該当する。中性化率においては試験期間が長くなるほど、中性化抵抗が小さくなり、中性化が進行していることがわかる。また炭酸化率においても、マスチック A は早期に炭酸化率が上昇することが確認された。このように促進中性化試験や二酸化炭素透過度試験を行った場合でも塗装 D の空気移動のしやすさが明らかになっている。

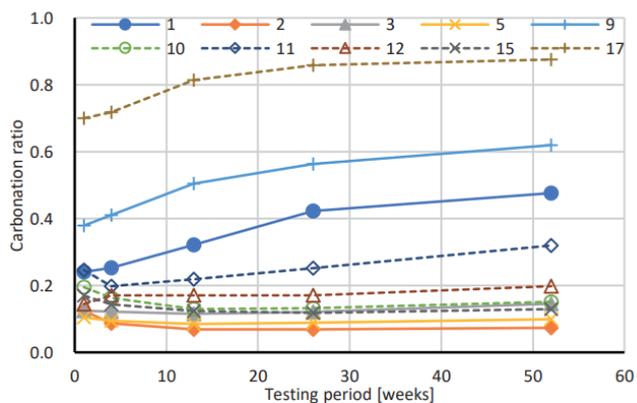


図 3-9 中性化率の経時変化<sup>1)</sup>

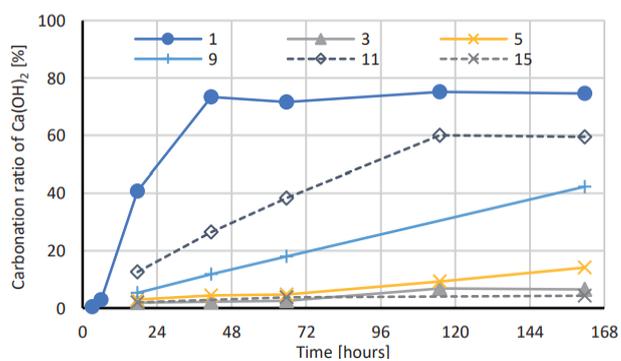
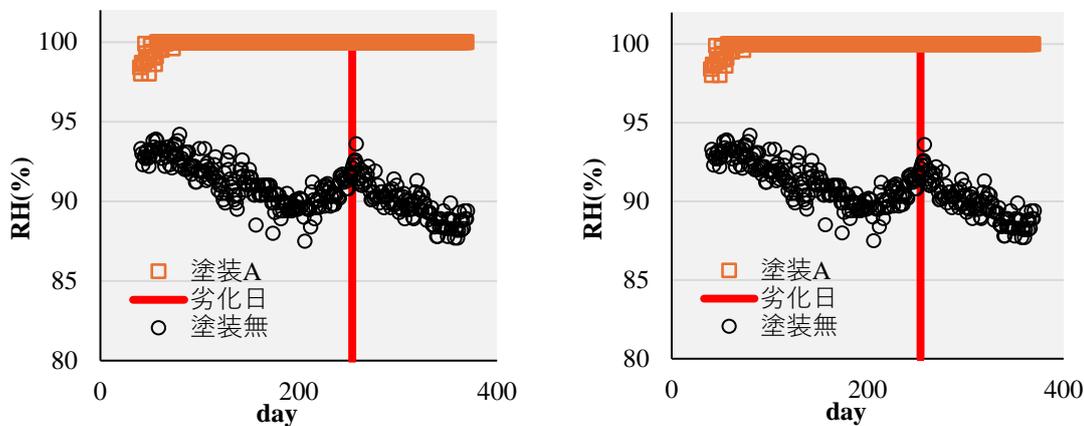


図 3-10 水酸化カルシウムの炭酸化率の経時変化<sup>(1)</sup>

### 劣化試験体

次に前述した試験体に劣化作業を施した試験体の内部相対湿度の経時変化を述べる。乾燥面 30mm 部分の塗装種類別の内部相対湿度の結果を図 3-11 に示す。



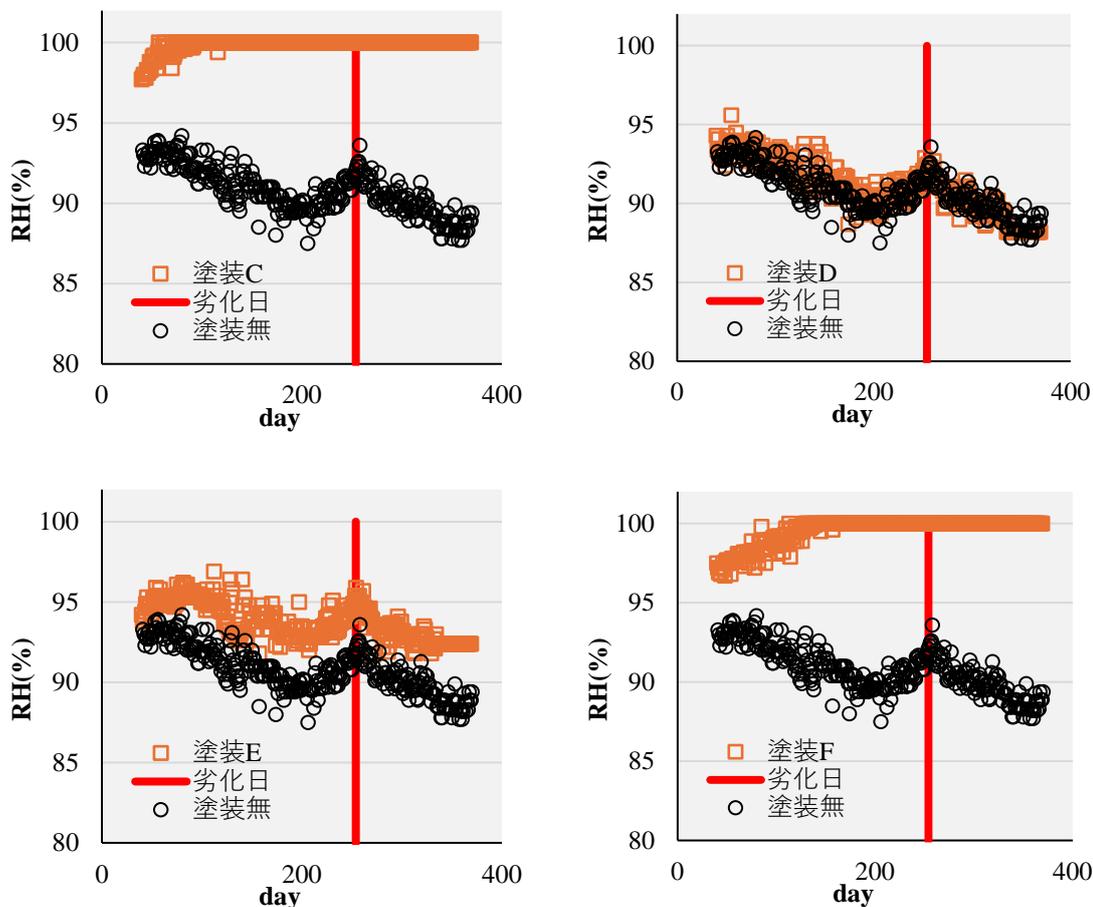
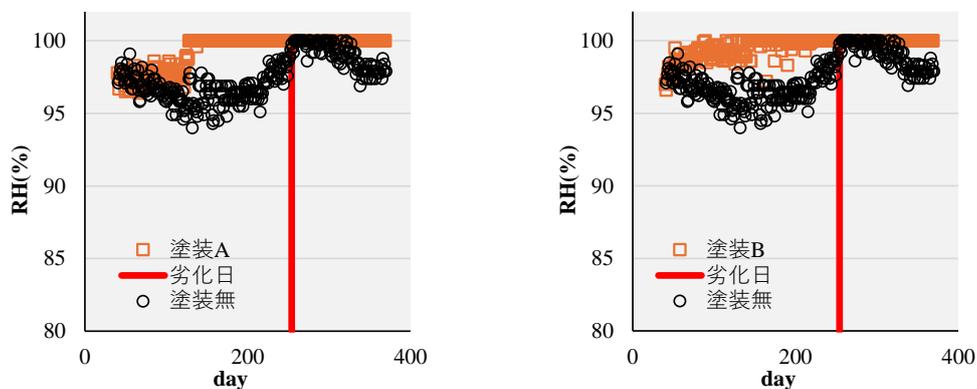


図 3-11 30mm 部分の内部相対湿度経時変化 劣化試験体

塗装種類別で比較すると、塗装 A, B, C, F の試験体では、劣化作業を施した場合でも内部相対湿度の低下はみられなかった。一方で、塗装 D, E では、内部相対湿度低下が確認でき、劣化作業日以降で塗装無と同様に、内部相対湿度低下がみられた。劣化作業時に使用したフタル酸イソブチルが有効に作用していたことが確認された。



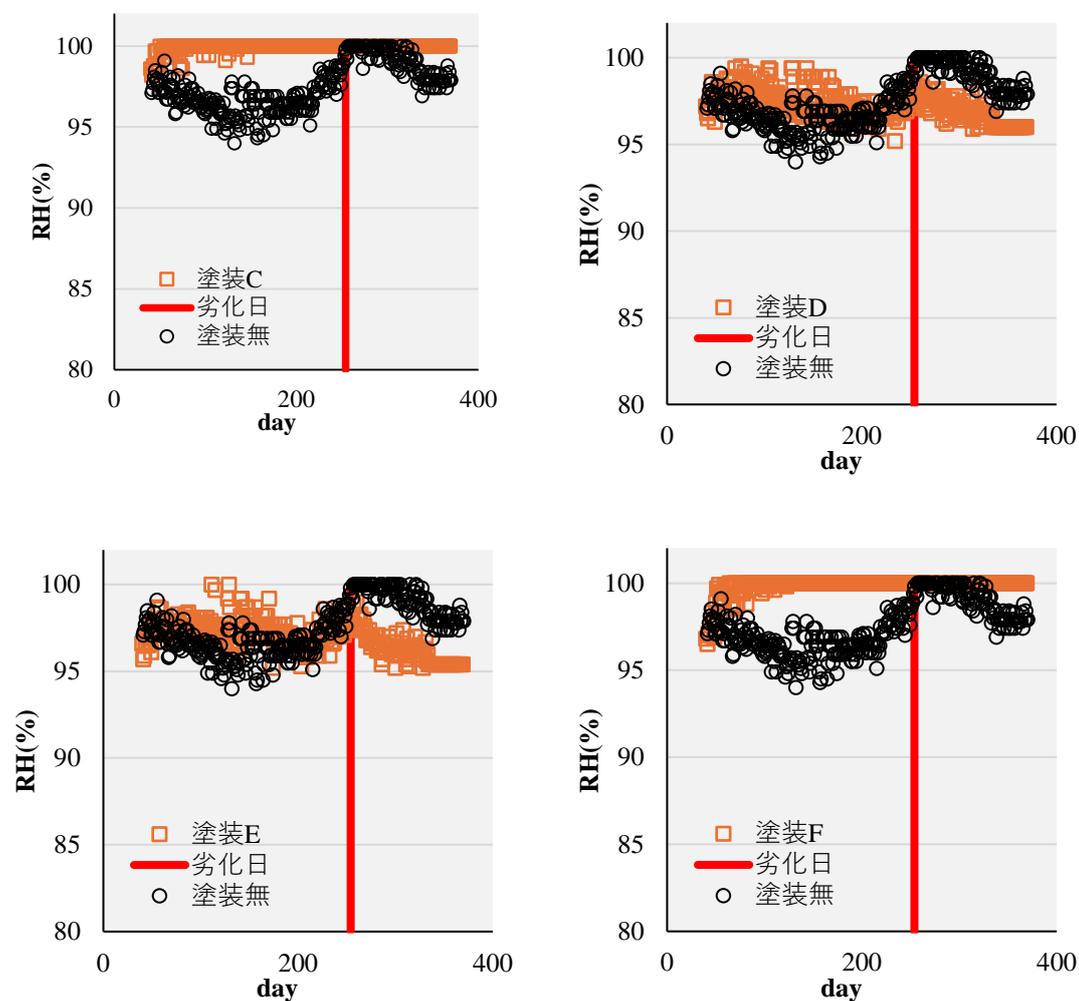
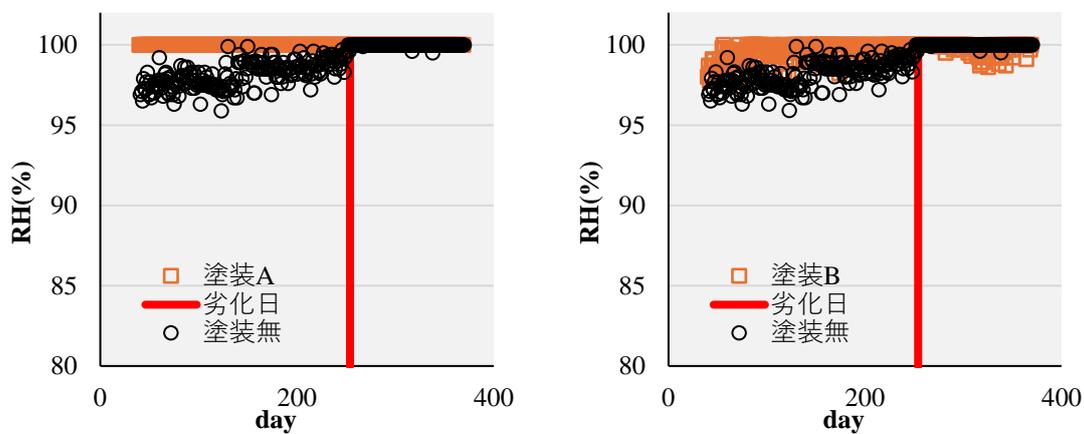


図 3-12 50mm 部分の内部相対湿度経時変化 劣化試験体



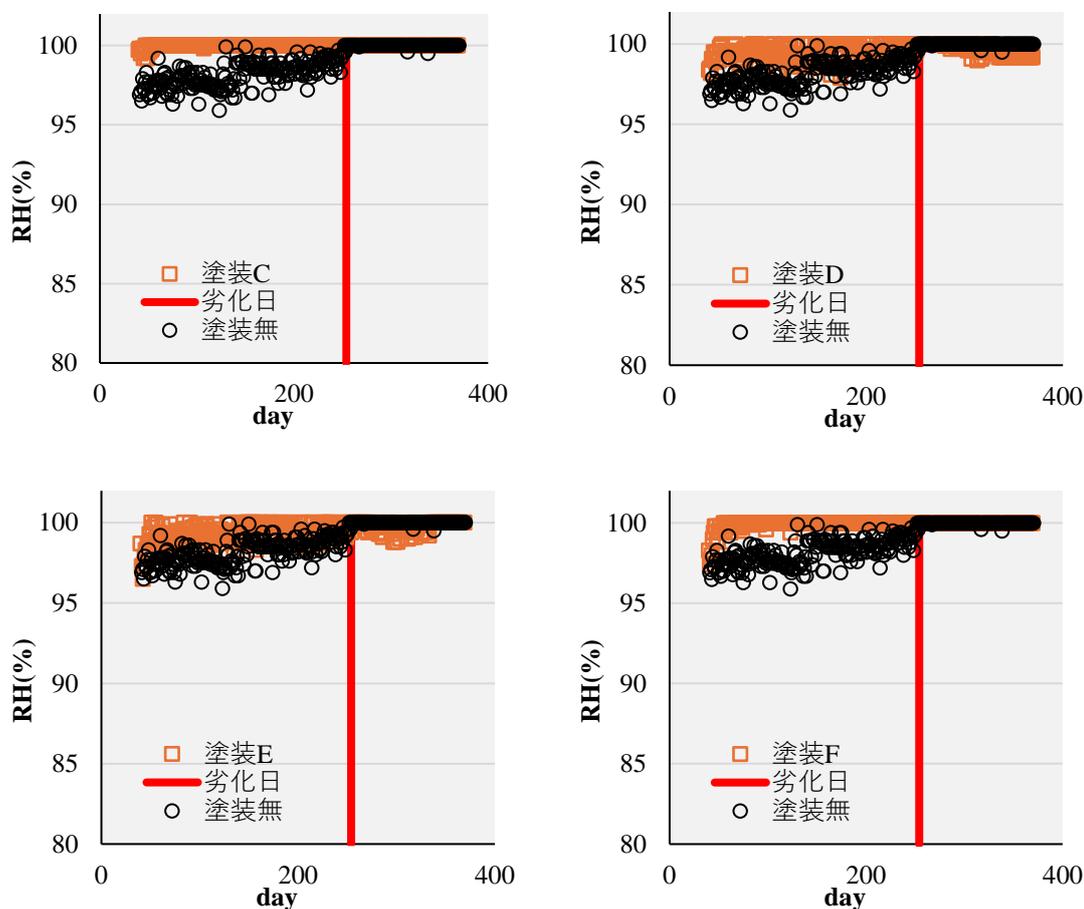


図 3-13 70mm 内部相対湿度経時変化 劣化試験体

図 3-12, 図 3-13 に乾燥面 50, 70mm 部分の内部相対湿度経時変化を示す。塗装無と比較して内部相対湿度の低下はみられず, また劣化作業日以降も大きな変化はみられなかった。しかし, 塗装 D, E では劣化日作業以降の内部湿度の低下が確認された。

## (2) 水分拡散係数

コンクリートの水分移動に関する拡散係数は定数ではなく, 含水状態や内部相対湿度の影響をうけるため非線形の拡散現象をとることが知られている。これらを踏まえて, ボルツマン変換<sup>(6)(7)</sup>を用いた拡散係数の検討<sup>(3),(4),(8)</sup>が行われている。既往研究では駆動力として含水率や内部相対湿度を用いて検討されているが, 本実験では, 内部相対湿度を駆動力として水分拡散係数を算出した。1次元の非線形の拡散方程式は式(1)によって表される。

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( K(RH) \frac{\partial RH}{\partial x} \right) \quad (1)$$

ここで、 $K(RH)$ :拡散係数( $\text{cm}^2/\text{day}$ ),  $RH$ : 内部相対湿度(%)である。

式(2)に示す変数 $\lambda$ を用いてボルツマン変換をおこなうと拡散係数は式(3)のように表される。

$$\lambda = \frac{0.1x}{\sqrt{t}} \quad (2)$$

$$K(RH) = \int_{RH}^{RH_0} \frac{\lambda}{2} dRH \cdot \left( \frac{dRH}{d\lambda} \right) \quad (3)$$

ここで、 $\lambda$ : ボルツマン変数( $\text{cm}/\text{day}^{1/2}$ ),  $x$ : 乾燥面からの距離( $\text{cm}$ ),  $t$ : 乾燥期間( $\text{day}$ ),  $RH_0$ : 相対湿度 100%である。これらの式を用いることで内部相対湿度に対する水分拡散係数を求めることができる。そのためには、内部相対湿度とボルツマン変数の関係を知る必要がある。ボルツマン変数と内部相対湿度の関係を、次式を用いて近似する<sup>(8)</sup>。

$$RH(\lambda) = 100 \left\{ 1 - \left( \frac{a-\lambda}{b} \right)^n \right\} \quad (4)$$

ここで、 $RH(\lambda)$ : 任意材齢  $t$  におよび任意座標  $x$  における内部相対湿度(%),  $a, b, n$ : 最小二乗法によって決定された定数である。

図 3-14 に塗装無 (健全試験体) の乾燥面距離 30mm 部分のボルツマン変数と内部相対湿度, および近似した回帰曲線を示す。ボルツマン変数と内部相対湿度に大きなばらつきはみられず, 相関性があることがわかった。

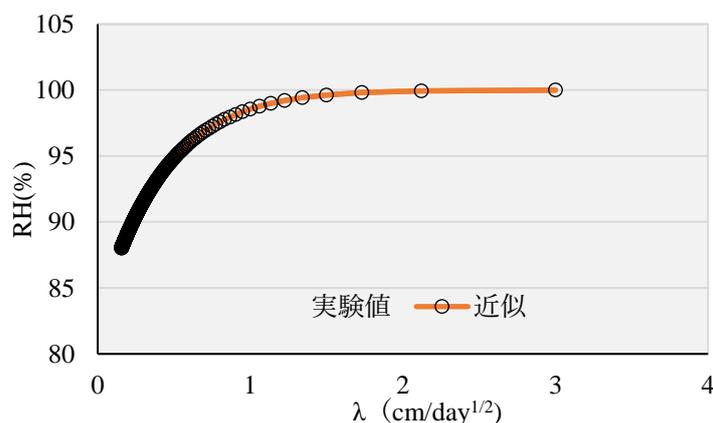


図 3-14 ボルツマン変数と内部相対湿度, 近似曲線

ボルツマン変数と内部相対湿度の関係の近似曲線を用いて, 見かけの水分拡散係数を取得した。拡散係数の変化を見やすくするため, 縦軸を対数目盛で表示している。

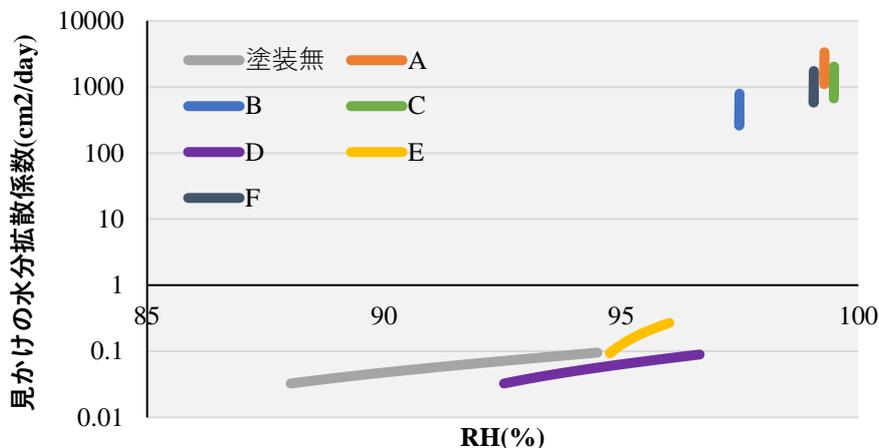


図 3-15 30mm 部分の見かけの水分拡散係数（健全試験体）

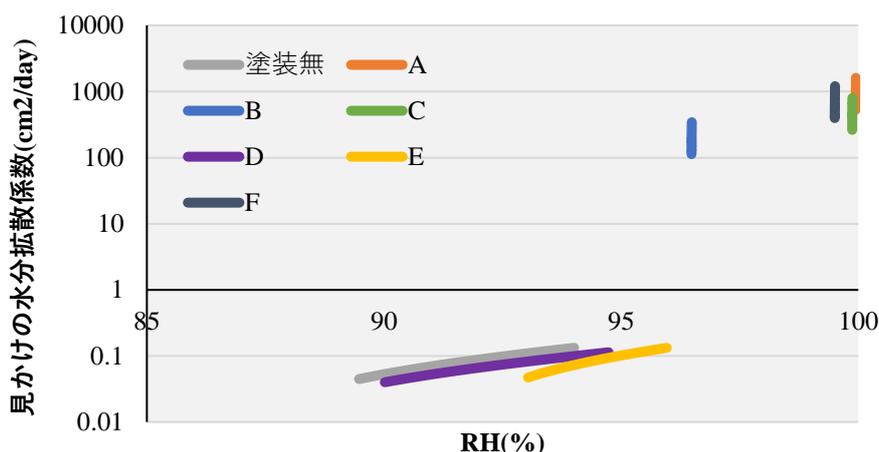


図 3-16 30mm 見かけの水分拡散係数（劣化試験体）

図 3-15 に健全試験体の見かけの水分拡散係数を示す。見かけの水分拡散係数は、塗装無が最も低くなっており、乾燥が進行している。また塗装 D、E も塗装無と同様の見かけの水分拡散係数を示している。塗装 A、C、F は塗装によって水分逸散が抑制され、内部相対湿度の低下は確認できず、見かけの水分拡散係数を正しく算出できなかった。塗装 D、E は、内部相対湿度が低下していることから見かけの水分拡散係数を算定し、値が小さくなっていることがわかる。これは内部相対湿度経時変化の結果と同様の傾向を示した。つまり、水分移動の拡散現象を示す見かけの水分拡散係数が塗装無の次に小さいため、乾燥が進行したといえる。

図 3-16 に劣化試験体の見かけの水分拡散係数を示す。この実験結果は、劣化作業日

以前の結果も示している。健全試験体の見かけの水分拡散係数と比較して、全体的に小さくなっていることがわかる。塗装種類別に着目すると、塗装D,Eでは劣化作業によって健全試験体よりも見かけの水分拡散係数が小さくなった。また水分逸散抑制効果の高い塗装A, C, Fでもわずかではあるが、見かけの水分拡散係数が小さくなった。

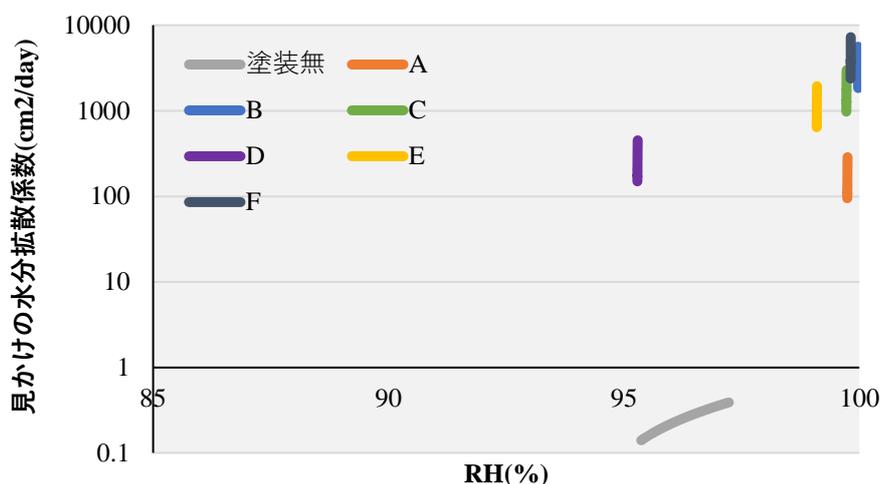


図 3-17 50mm 部分の見かけの水分拡散係数 (健全試験体)

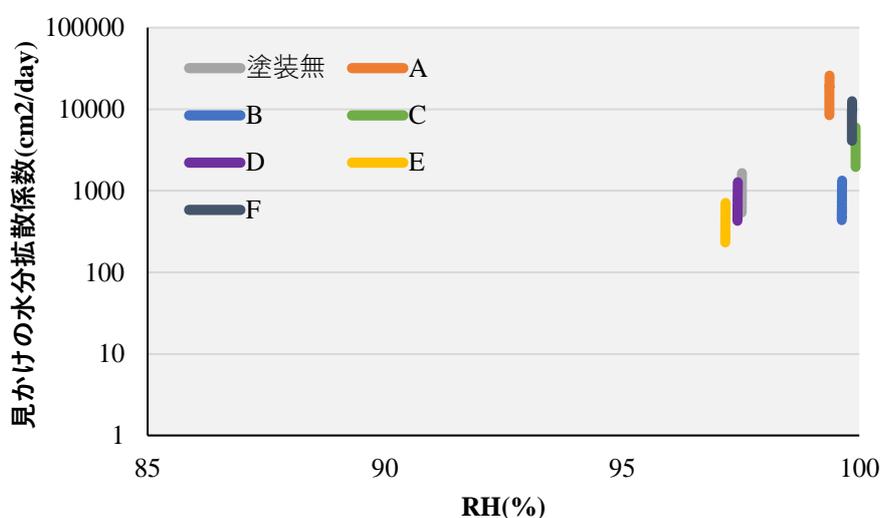


図 3-18 50mm 部分の見かけの水分拡散係数 (劣化試験体)

図 3-17, 図 3-18 に 50mm 部分の見かけの水分拡散係数を示す。乾燥面 50mm では、乾燥面 30mm と比較して健全試験体と大きな変化はみられなかった。塗装種類別では、塗装 D, E は見かけの水分拡散係数はわずかだが小さくなった。図 3-19, 図 3-20 に 70mm 部分の見かけの水分拡散係数を示す。乾燥面から距離が、一番距離があるため、見かけの水分拡散係数も大きく変化しなかったと考えられる。劣化試験体に着目すると、乾燥面

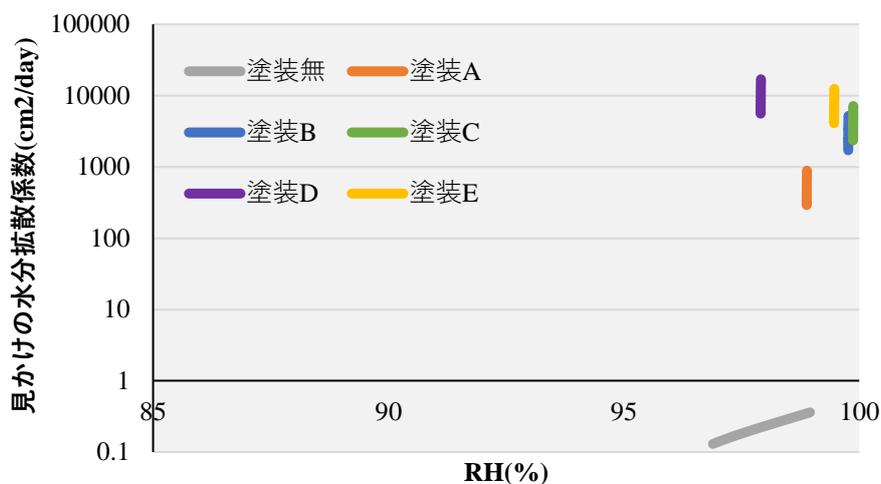


図 3-19 70mm 部分の見かけの水分拡散係数（健全試験体）

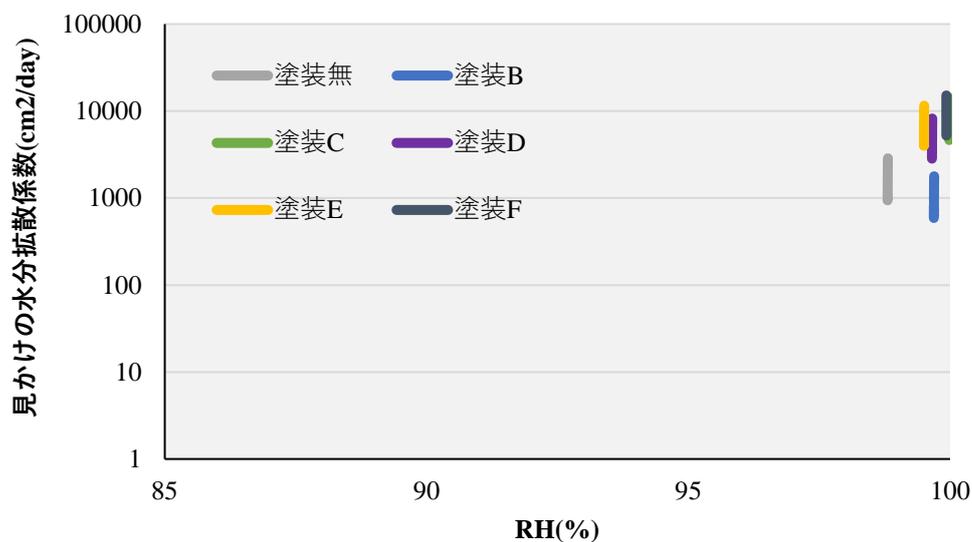


図 3-20 70mm 部分の見かけの水分拡散係数（劣化試験体）

30mm, 50mm 部分と同様に劣化作業が要因となって健全試験体と比較して、見かけの水分拡散係数が小さくなった。

以上の結果より、塗装の有無、種類によって内部相対湿度および見かけの水分拡散係数に変化が確認され、内部相対湿度と見かけの水分拡散係数は相関性があることがわかった。また、塗装種類による違いも明らかになった。劣化作業を施すことによって経年劣化を模擬し、内部相対湿度および見かけの水分拡散係数が低下し、塗装による水分逸散抑制の効果が小さくなったと考えられる。

### 3.2.3 湿度分布予測手法

前述した実験より得た内部相対湿度および見かけの水分拡散係数を使用して、実構造物を想定した乾燥を受けるコンクリート内部の水分逸散量を推定し、予測を行う。予測手法として、水分逸散量の推定として式(5)に示す拡散方程式を用いて求めた。

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \nabla(K\nabla S) \quad (5)$$

ここで、 $S$ :飽和度(-),  $K$ :見かけの水分拡散係数( $\text{cm}^2/\text{day}$ )である。  
これらを用いて経時変化を予測する。

#### (1) 検討方法

コンクリート外部への水分逸散量を推定するには、見かけの水分拡散係数に加えて、表面係数が必要となる。佐々木ら<sup>(9)</sup>によると、表面係数と見かけの水分拡散係数は、相関性があり、その関係性を用いて式(6)を使用し、表面係数と見かけの水分拡散係数を実験結果から得られた値に最も適応する係数を求めた。

$$a_m = a \times K_{R1} \quad (6)$$

ここで、 $a_m$ : 飽和度 1 の時の表面係数( $\text{cm}^2/\text{day}$ ),  $a$ : 比例定数,  $K_{R1}$ : 飽和度 1 の時の見かけの水分拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{day}$ )である。

予測に関しては、駆動力を内部相対湿度とし、見かけの水分拡散係数の相対湿度依存性に関しては秋田ら<sup>(10)</sup>が提案した式(7)を用いた。

$$K_R = \frac{K_{R1}}{\left\{29\left(1 - \frac{R}{100}\right) + 1\right\}^{1.4}} \quad (7)$$

ここで、 $K_R$ : 内部相対湿度で変化する水分拡散係数( $\text{cm}^2/\text{day}$ ),  $R$ : 内部相対湿度(%)である。

以上の式を用いて、コンクリート内部の湿度分布の経時変化を予測し、見かけの水分拡散係数を取得した。見かけの水分拡散係数に関しては式(7)を測定より得た実験値とフィッティングを行い、算出をした。予測範囲として試験体幅 600mm より 100mm 部分とし、奥行き方向は、実際の測定で乾燥面から 100mm 部分が内部相対湿度約 100%RH を保っていたことから乾燥面から 100mm の範囲とした。また外部の相対湿度はおんどりより得た実験値を平均化し 40%RH とした。

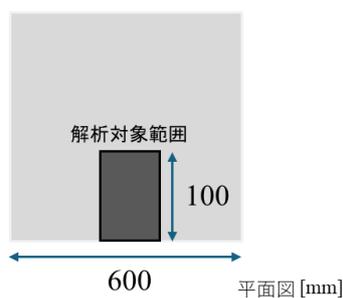


図 3-21 解析対象範囲

## (2) 予測結果

## 見かけの水分拡散係数予測

前述した検討方法により見かけの水分拡散係数の推定を実施した。塗装 A, B, C, F は水分逸散抑制効果が高く、内部相対湿度が約 100%RH を保っていることから見かけの水分拡散係数を取得できなかったため、予測は行わなかった。予測の対象は内部相対湿度の低下が確認できた塗装無, D, E 試験体の 3 体とした。解析によって 0%RH に達するまでの見かけの水分拡散係数の推定を行った。図 3-22, 図 3-23 に実験値と解析値との比較を示す。

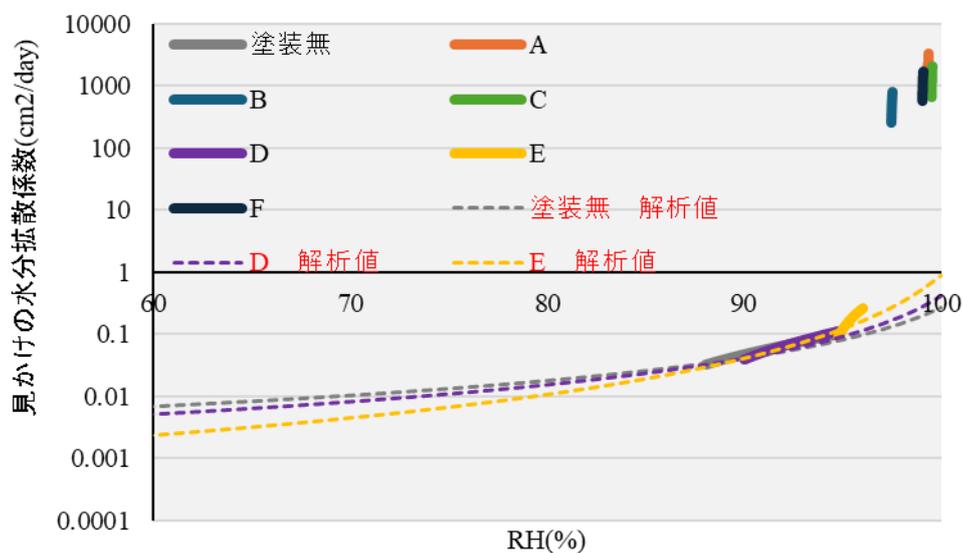


図 3-22 見かけの水分拡散係数 実験値と解析値の比較

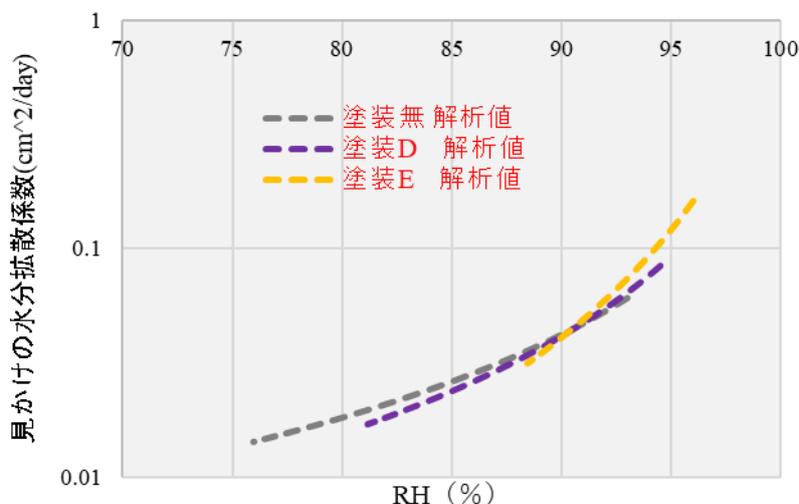
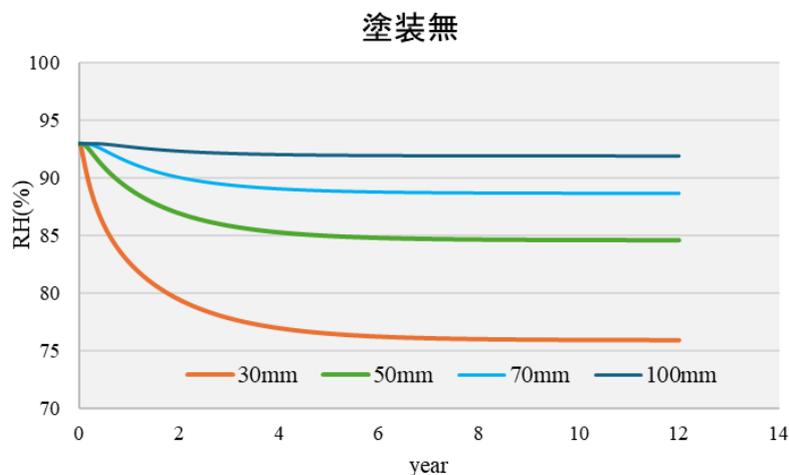


図 3-23 解析による見かけの水分拡散係数

解析値は実験値と式(7)をフィッティングして得た値である。図より取得できていなかった 100%RH からおおよその挙動を予測することができた。塗装無と塗装 D は 90%RH までは似た挙動を示しているが、内部相対湿度が低下すると塗装 D の方が、乾燥が進行する予測となった。また同様に塗装 E は、初期は高湿度を保っているが、内部相対湿度が低下すると、著しく見かけの水分拡散係数が小さくなることがわかった。これは 100%RH 時の見かけの水分拡散係数が塗装の保護効果によって、塗装無試験体よりも大きい値のため傾きが大きくなったと考えられる。

### 湿度分布予測

解析値によって取得した見かけの水分拡散係数を用いて、内部相対湿度の分布の予測を行った。図 3-24 に塗装種類別予測結果を示す。



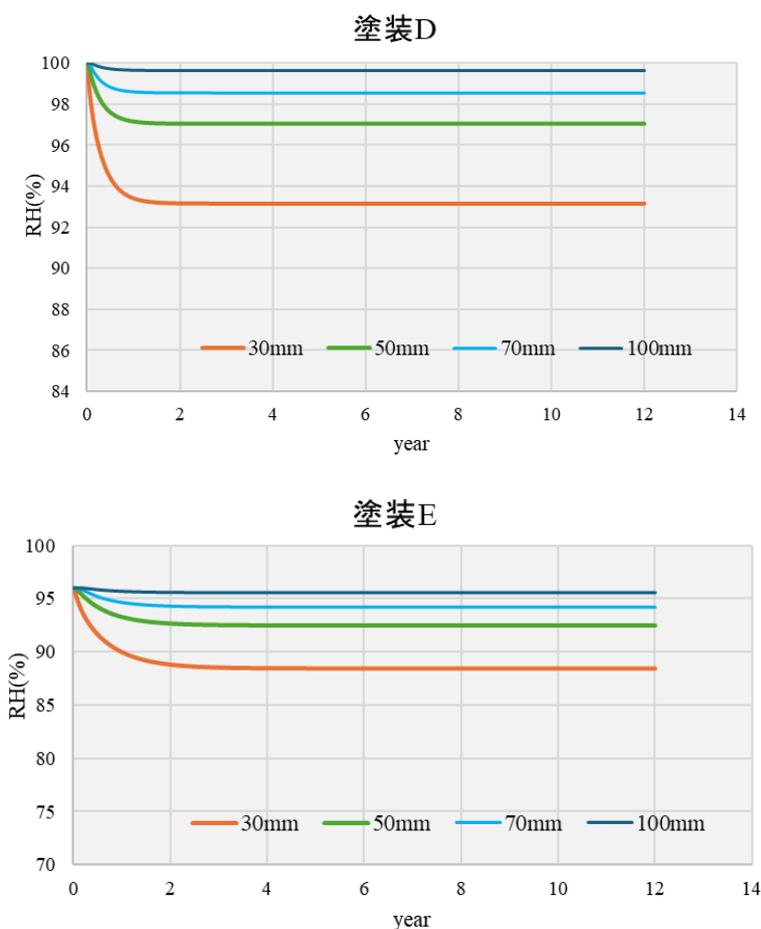


図 3-24 内部相対湿度予測 塗装種類別

塗装無試験体に着目すると、暴露からおおよそ 2 年経過するまで内部相対湿度が著しく低下していることがわかる。実験値でも同様の傾向が確認できたが、値としては解析値の方が約 2%RH 大きい。要因として、実験で測定する初期の際に湿度計埋設時の封が正しくされず、中の空気が漏れ、乾燥が一気に進行してしまったためと考えられる。これは他の試験体でも同様のことが言える。2 年以降からわずかな量だが、内部相対湿度が継続的に低下していることが確認できた。

乾燥距離別に着目すると、乾燥面から距離の近い 30mm 部分が最も乾燥が進行し、奥に行くほど内部相対湿度が高く保たれている。

塗装種類別に比較すると、塗装無試験体と比較して湿度分布予測でも塗装有試験体の方が、内部相対湿度が保護効果によって全体的に高いことがわかる。塗装 D については、今回選定した塗装種類の中でも最も乾燥が進行し、水分逸散抑制効果が小さいことから塗装無試験体の湿度分布予測と似た挙動を示した。一方で塗装 E は、2 つの試験体と比較して乾燥が進行していないことから、暴露から約 1 年で内部相対湿度が安定した。

### 3.3 まとめ

塗装の有無を設定した試験体より、内部相対湿度を測定した結果、塗装有試験体では水分逸散抑制効果が発揮され、塗装無試験体よりも内部相対湿度が高く保たれた。また内部相対湿度を水分移動の駆動力として見かけの水分拡散係数を取得し、乾燥の進行を確認された。一方で経年劣化を模擬した劣化を施した試験体では、本研究中では大きな変化は確認できなかったため、今後も継続して検討する必要がある。そして、測定より得た見かけの水分拡散係数を用いて相対湿度分布の将来予測を行い、おおよその内部相対湿度の低下の挙動を示すことができた。

#### 参考文献

- (1) 濱崎仁, 本橋健司, 越中谷光太郎, 則竹慎也, 松沢晃一, 土屋直子: 建築用外装仕上材の中酸化抑制効果の評価方法および評価基準に関する研究, 日本建築学会構造系論文集, Vol.87, No.797, pp. 600-609, 2022.7
- (2) Bazant, Z.P. and Najjar, L.J: Nonlinear water Diffusion in Nonsaturated Concrete, *Materiaux et Constructions*, Vol.5, No.25, pp.3-20, 1972.1
- (3) 阪田慶次, 蔵本修: 乾燥に伴うコンクリート中の水分の逸散と乾燥収縮に関する研究, 土木学会論文報告集, 第316号, pp.145-152, 1981.2
- (4) 秋田宏, 藤原忠司, 尾坂芳夫: モルタルの乾燥・吸湿・吸水過程における水分移動, 土木学会論文集, 第420号, Vol.13, pp.61-69, 1990.8
- (5) 朴同天, 兼松学, 野口貴文: 断面補修材として用いられたポリマーセメントモルタルの乾燥と拘束応力発生に関する研究, コンクリート工学年次論文集, 第18巻, 第2号, pp.71-81. 2007.5
- (6) Chuziro Matano: On the relation between the diffusion coefficients and Concentrations of solid Metals, *Japanese Journal of Physics*, Vol.8, pp.109-113, 1933.1
- (7) Crank, J: *The Mathematics of diffusion*, Oxford at the Clarendon Press, pp.148-149, 1955
- (8) 藤原忠司, 石田宏, 佐藤喜一郎, 小西俊俊之: コンクリート中の水分移動に及ぼす環境条件および配合の影響, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.11, No1, pp.223-228. 1989
- (9) 佐々木謙二, 岡野耕大, 片山強, 原田哲夫: 蒸気養生を模擬した温度履歴を与えたコンクリートの水分逸散性状と緻密性評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, NO.1, pp.1540-1545, 2012
- (10) 秋田宏, 藤原忠司, 尾坂芳夫, モルタルの乾燥・吸湿・吸水過程における水分移動, 土木学会論文報告集, Vol.420, pp.61-69 (1990)

## 第4章 湿度分布が水和反応に及ぼす影響

### 4.1 はじめに

本章では、炭酸化反応に必要な水和生成物の内部相対湿度低下時の基礎的検討として、塗装を施したコンクリートを対象として、乾燥環境における内部相対湿度の変化、セメントの水和反応に関する分析を行ったため、その実験概要、結果及び考察を述べる。

### 4.2 実験概要

ここでは試験体概要や実験手法、試験項目の説明をする。

#### 4.2.1 試験体概要

本研究では、研究用普通ポルトランドセメントを使用したセメント硬化体を作製し、塗装の有無、乾燥環境 (20°C11%RH, 40°C) をパラメーターとして、一次元的な乾燥を実施した。第3章で得た結果をもとに乾燥を受けるコンクリートは、初期に内部相対湿度が著しく低下することがわかった。この現象の時に、水和反応の進行に及ぼす影響を検討するため、乾燥環境を2種類設定した。この試験体を用いて乾燥環境における内部相対湿度の分布測定を実施するとともに、乾燥環境中の水和反応の進行を評価するために熱示差分析 (TG-DTA)、粉末 X 線回析 (XRD) / リートベルト解析を行い、各セメント鉱物の水和率と CH<sub>3</sub>C-S-H 生成量を求めた。

本実験に使用した研究用普通ポルトランドセメントの化学組成を表 4-1 に、XRD/リートベルト解析によって得られたセメントの鉱物組成を表 4-2 に示す。水セメント比は 0.50 とし、セメントの練り混ぜは、ホバートミキサで約 1 分間練り混ぜを行い、その後ブリーディングが収まるまで 30 分ごとに練り混ぜを行った。練り返し後、40×40×160 mm の型枠を用いて気泡が入らないように打設を行った。図 4-1 に試験体詳細を示す。またセメント硬化体の内部相対湿度測定のために一部試験体に湿度計埋設のための孔を設けた。図 4-2 に概要を示す。乾燥面から距離 30, 50, 70mm 部分に測定深さが 20mm になるようにテフロンシートで覆ったスタイロとフィルムを挿入した。脱型後は、フィルムだけセメント硬化体内部に残して、そこに湿度計を設置して内部相対湿度を測定した。上部にはデータ吸い上げが容易にできるように紙粘土と油粘土、アルミテープで封をした。

脱型は材齢 1 日後に実施し、脱型後 2 日間 20°C60%RH の恒温恒湿室で保管をした。材齢 3 日に乾燥面 (40×40mm) 以外の面をアルミテープで封をし、40×40×80mm になるように湿式で切断したあと、切断面乾燥のために 1 日間 20°C60%RH の部屋で再度保管し、乾燥後に切断面をアルミテープで封をした。この際にアルミテープの隙間から乾燥するのを防ぐために乾燥面周囲部分にクイックメンダーを塗布した。

表 4-1 セメントの化学組成

density (g/cm <sup>3</sup> )	Blain Value (cm <sup>2</sup> /g)	Ig.loss (%)	Chemical composition (mass%)									
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cl	total
3.16	3390	0.72	21.42	5.52	2.81	64.23	1.42	2.17	0.25	0.58	0.015	98.42

表 4-2 セメントの鉱物組成 (リートベルト解析)

Ordinary Portland Cement	Mineral Composition of cement (%)							
	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	MgO	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	CaSO <sub>4</sub> ·1/2H <sub>2</sub> O	CaCO <sub>3</sub>
	57.14	19.61	4.29	10.48	0.22	1.1	5.13	2.04

表 4-3 試験体諸元

乾燥環境	保管環境	乾燥 期間	種類
20°C乾燥	20°C 11%RH	3,7,28, 56,91	塗装無 塗装 A 塗装 B
40°C乾燥			

表 4-4 本実験で使用了塗材

名 称	塗装 種類	所要量(g)		
		下塗り	中塗り	上塗り
A	マスチック A	0.1	-	2.7
B	可とう系 改修塗材	0.08	3.6	0.3

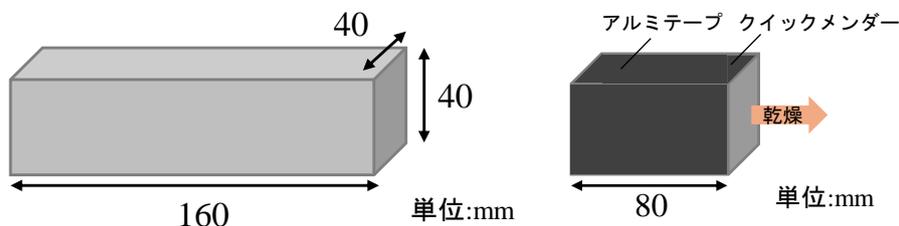


図 4-1 試験体寸法

表 4-3 に試験体諸元を示す。塗装の有無，種類が内部相対湿度及び水和反応に与える影響を検討する。ここで使用した塗材については第 3 章の結果より明らかになった比較的透気抵抗が小さい塗装 D（マスチック A）と透気抵抗の大きい塗装 F（可とう系改修塗材 E）を使用した。塗装は，20°C60%RH の環境で材齢 4 日から実施し，下塗り，中塗り，上塗りで 1 日ずつ乾燥を行った。また塗装無の試験体については同じ環境条件になるように塗装期間は同じ部屋に保管した。すべての塗装工程が終了したのは材齢 7 日であった。それぞれの塗装の各工程時の所要量を表 4-4 に示す。対象とした塗材は，第 3 章と同様に建築外装仕上げ材として一般的に使用されているもので，中性化促進試験結果の実績があるものを選定している<sup>(1)</sup>。

すべての塗装工程が終了した後，試験体を 2 種類の乾燥環境（20°C11%RH 環境，40°C 乾燥炉）に静置した。この際にセメント硬化体内部測定用の試験体も静置した。乾燥期間 3，7，28，56，91 日に試験体を取り出し，試験体内部の水和反応解析を実施した。

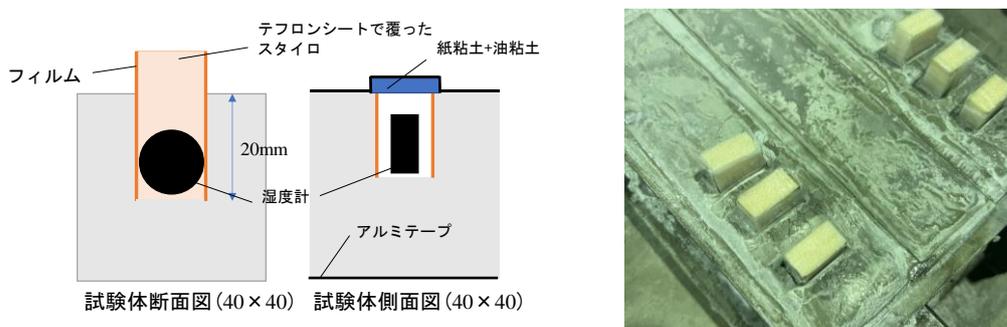


図 4-2 湿度計埋設方法

#### 4.2.2 水和停止作業

TG-DTA および XRD に使用する試験体粉末は，所定の乾燥材齢で水和停止を行った。水和停止作業は水を除去する操作である。セメント硬化体中にはセメント水和物と未水和物，セメントの成分が溶解した水分で構成されている。この水は毛細管水と呼ばれ，狭小な空間に存在する。そして毛細管水と物理吸着している水を自由水と呼ばれる。結合水とは，セメント硬化体内部の自由水以外の水のことを言う。この水の大部分は水和生成物である水酸化カルシウム（CH）と C-S-H から由来する。

図 4-3 に粉末採取の概要図を示す。粉末採取は，各試験体の各乾燥期間において，乾燥から 30，50，70mm 部分から深さ 20~30mm 部分を，コンクリートドリルを用いて粉末を採取した。採取した粉末試料を凍結乾燥機で 24 時間凍結乾燥にかけ，水和反応を停止させた。凍結乾燥中の様子を図 4-4 に示す。本実験ではあらかじめ試料は凍結させなかったため，凍結乾燥機内に粉末が入り込む可能性がある。そのため，キムワイブを試験管内に設けて粉末が入り込まないようにした。一般的にセメントの水和停止方法にはアセトンやイソプロパノールが用いられることが多いが<sup>(2)</sup>，TG-DTA によって測定される炭酸化カルシウム量に影

響を与える可能性があるため、本実験では凍結乾燥機による水和停止を採用した。水和停止

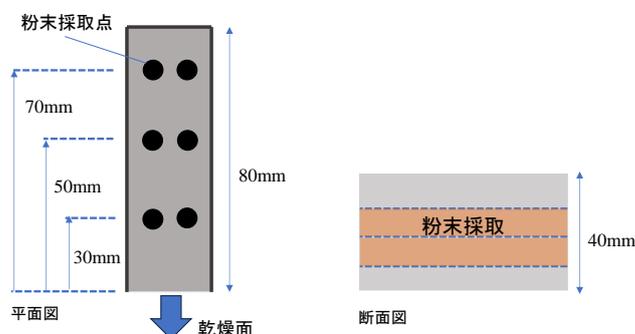


図 4-3 粉末採取概要図



図 4-4 凍結乾燥機

し終えた試料については、サンプル瓶で封をし、分析を行うまでデシケーターで保管した。デシケーター内は 11%RH 環境に調湿し、CO<sub>2</sub> 除去剤を設置して炭酸化を防いだ。

各分析に使用する粉末には 90 $\mu$ m 以下になるように N<sub>2</sub> 環境下でふるい分級をした。これは TG-DTA に関しては、粒径の差異による減量速度のばらつきを抑制するため、XRD に関しては、粗大結晶の混入による反射速度のばらつきを増大を抑制するために行った。

### 4.2.3 試験項目

#### (1) セメント硬化体の内部相対湿度測定

内部相対湿度測定のためにあらかじめ設けていた孔にハイグロクロン（センサ型の温湿度ロガー）を設置し、セメント硬化体の内部相対湿度を測定した。このとき、ハイグロクロンが直接セメント硬化体と接触することがないようにしている。本湿度センサの適用温度は -20°C~+80°C で、相対湿度の測定精度は 0%RH~95%RH( $\pm$ 5%RH)である。

#### (2) TG-DTA

水酸化カルシウムおよび水和率算定用の強熱減量の測定には、TG-DTA 2000SE（Netzsch 製）を使用し、水和停止を行った粉末試料を用いた。試料については、試料重量 20 $\pm$ 2mg、25°C から 1000°C までの昇温速度 10°C/min、N<sub>2</sub> 環境下で測定を実施した。水酸化カルシウム (CH) の生成量の測定は、415~515°C 付近の減量分を CH による減量と仮定し<sup>(3)</sup>、DTG 曲線から各試料の脱水範囲を特定して、算出した。また、105°C から 1000°C まで加熱した試料の減量分より結合水量を求めた。

#### (3) XRD 解析/リートベルト解析

試料の各セメント鉱物、水和生成物の測定は、水和停止を行った粉末試料を用いて XRD により行った。XRD の装置は、D2 PHASER を使用し、測定条件は X 線源 Cu-K $\alpha$ 、管電圧 30kV、管電流 10mA、走査範囲  $2\theta = 5\sim 65^\circ$ 、ステップ幅 = 0.02 $^\circ$ 、スキャンスピード 2 $^\circ$  /min とし、リートベルト解析ソフトは TOPAS を使用した。分析試料は 1 サンプルにつき、1 回の分析を行った。

定量に関しては、 $C_3S$ (エーライト)、 $C_2S$ (ビーライト)、 $C_3A$ (アルミネート相)、 $C_4AF$ (フェライト相)、 $MgO$ (M, ペリクレス)、 $CaCO_3$ (方解石)、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (二水石膏)、 $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ (半水石膏)、 $Ca(OH)_2$ (CH, ポルタランダイト)、 $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$  (AFm (C)、モノカーボネート (カルシウムアルミネートモノカーボネート水和物)、の各セメント鉱物、水和生成物、および内部標準試料として分析試料に混合した  $\alpha$ - $Al_2O_3$  (10%混合) を定量対象とした<sup>(4)</sup>。非晶質物質質量は内部標準  $\alpha$ - $Al_2O_3$  の定量値から式(1)より算出した<sup>(5)(6)</sup>。

$$A = \frac{\{100 \times (CR - C)\}}{\{CR \times ((100 - C) / 100)\}} \quad (1)$$

ここで、 $A$  : 非晶質(%),  $C$  :  $\alpha$ - $Al_2O_3$  の混合率(%),  $CR$  :  $\alpha$ - $Al_2O_3$  の定量値(% )である。

### 4.3 実験結果及び考察

#### 4.3.1 セメント硬化体の内部相対湿度結果

セメント硬化体の内部相対湿度の測定結果を乾燥面からの距離(30, 50, 70mm)ごとに、塗装種類 (塗装無, A, B), 乾燥温度 (20°C, 40°C) で整理をした結果を図 4-5 に示す。内部相対湿度は、乾燥期間 3, 7, 28, 56, 91 日の結果を示している。

20°C乾燥の結果では、塗装無の試験体に着目すると、乾燥面の距離から近いほど内部相対湿度が早期に低下し、セメント硬化体内部に相対湿度の分布が生じていることがわかる。また塗装種類によっても乾燥の進行度合いが異なった。透気抵抗の小さい塗装 D では、乾燥面から距離の近い 30mm 部分で相対湿度が約 85%Rh まで低下しているのに対し、透気抵抗の大きい塗装 F では、乾燥材齢 91 日まで相対湿度の低下が確認できない。このことより、塗装 F によって水分逸散の抑制が行われたことがわかったとともに、第 3 章で述べた

見かけの水分拡散係数の結果と同様といえる。40°C強乾燥環境においてもおおよその傾向は、20°C乾燥とどうようといえるが、全体的に内部相対湿度の低下量が大きいことがわかる。塗装無の試験体が最も多く相対湿度が低下し、乾燥材齢 91 日時点で、乾燥面から距離 30mm 部分で約 40%RH まで低下した。また、塗装種類別に着目しても 20°C乾燥と同様の傾向が確認されたが、透気抵抗の大きい塗装 F でも乾燥材齢に約 70%RH まで相対湿度が低下した。一方で、乾燥面からの影響は小さく、自己乾燥や乾燥面以外の面からの乾燥の影響が含まれている可能性が考えられる。

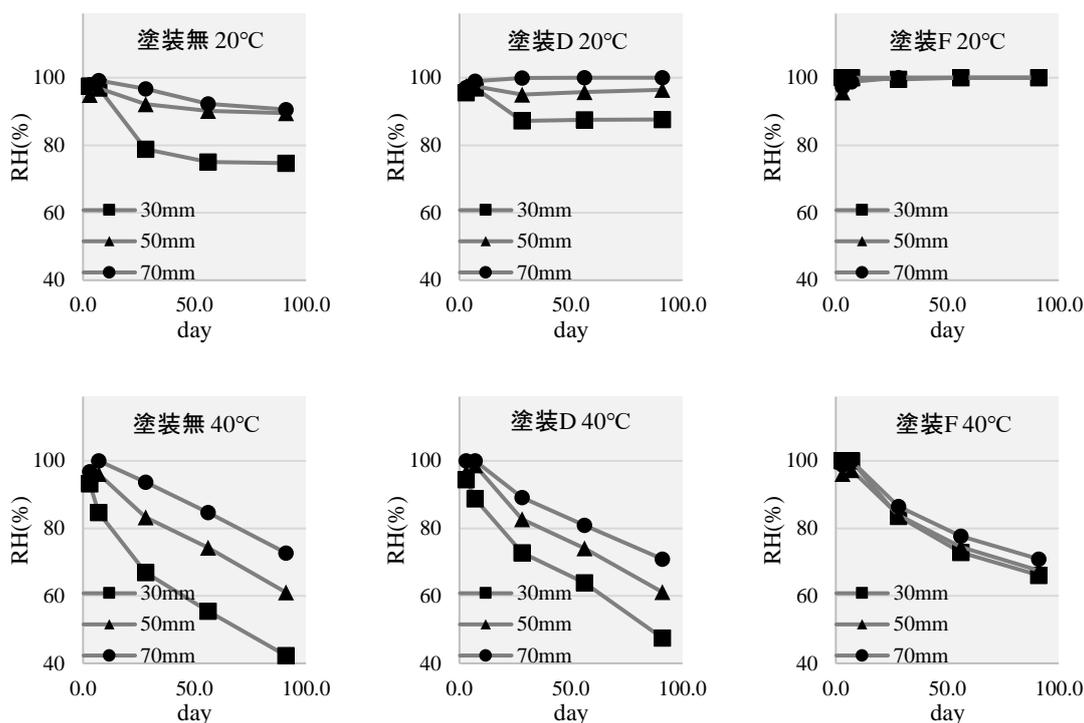


図 4-5 セメント硬化体の内部相対湿度

#### 4.3.2 CH 生成量

TG-DTA から得た乾燥面それぞれの距離、乾燥環境別、塗装種類別のセメント硬化体内部の CH の生成量の割合で、左図に 40°C 強乾燥、右図に 20°C 乾燥を 図 4-6 に示す。

20°C 乾燥の試験体に着目すると、多少のばらつきはあるものの、乾燥面からの距離の影響は小さい。塗装の有無、種類においても、塗装無より塗装有の試験体がわずかに CH の生成量が多いことが確認された。また、塗装種類の影響についても、塗装 D より塗装 F のほうが、CH 生成量が多く、同様の傾向が確認された。

Mateusz<sup>(7)</sup>によると、自己乾燥による試験体内部の相対湿度の低下により水和の進行が遅くなり、約 80% 前後で水和が実質的に停止すると述べている。本実験の 20°C 乾燥条件では、図 4-5 で示したように、最も乾燥が進行した、塗装無の乾燥面から 30 mm の測定点でも乾燥材齢 28 日まで 80% RH が保たれており、その後も大きな低下は見られない。そのため、常に 100% RH に保たれていた塗装 B の試験体と比較しても、CH の生成量に顕著な差異が生じなかったと考えられる。

次に、乾燥条件 20°C と 40°C で結果を比較すると、40°C 乾燥環境化の方が全体的に CH の生成量が多くなっていることがわかる。また 20°C 環境では、乾燥材齢 28 日付近から CH の顕著な増加はみられず、水和が停止していることが考えられる。これは養生温度の影響によって水和が早期に進行したためと考えられる。丸山ら<sup>(8)</sup>の研究でもセメント鉱物の水和反応

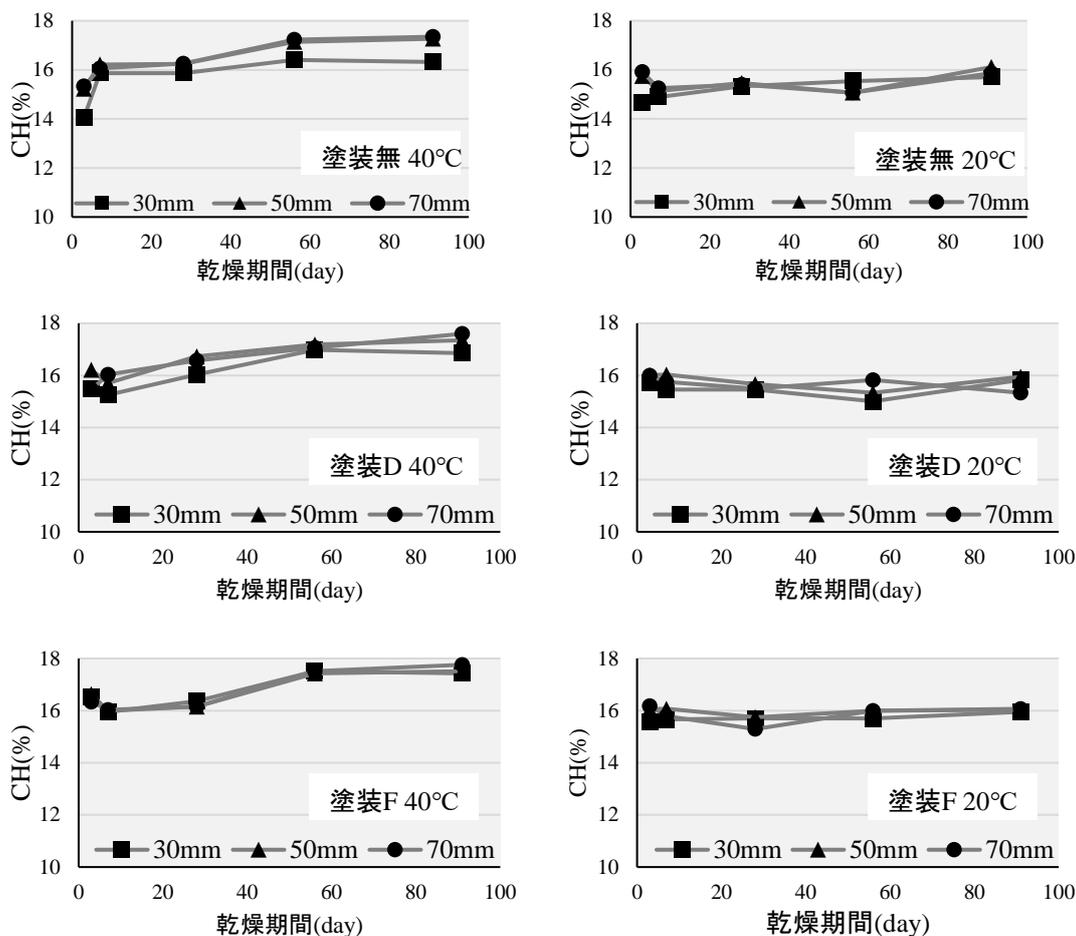


図 4-6 CH 生成量

が高い温度であるほど水和が進行するという温度依存性が確認されている。40°C強乾燥時の塗装種類を比較すると、塗装Fのほうが全体的にCHの生成量が多くなっている。これは塗装FがDと比較して透気抵抗が大きく、水分逸散を抑制しているためと考えられる。CHの生成量の変化において塗装の効果がより顕著であった塗装無と塗装Fの結合水量の結果を図4-7に示す。なお、結合水量算出においては、式(1)により算出した。

$$W = \frac{M - M_P}{M_P} \quad (1)$$

ここで、 $W$ ：結合水量、 $M$ ：105°C炉乾燥後の質量(g)、 $M_P$ ：1000°C炉乾燥後の質量(g)である。

結合水量においてもCHの生成量の結果と同様の傾向を示した。塗装有無で比較すると、塗装有の試験体のほうが結合水量は多く、水和反応が進行していることが確認できる。また、乾燥条件においても40°C乾燥環境下のほうが、全体的に水和反応が進行していた。以上の結果よりCHの生成量の結果と結合水量の結果と整合している。

乾燥面からの距離に着目すると、最も乾燥面に近い 30 mm 部分では乾燥材齢 28 日付近から、50 mm、70 mm 部分では乾燥材齢 56 日から CH の生成がほぼ停止していることがわかる。特に 30 mm の部分では塗装の有無によって顕著な差異が生じている。すなわち、塗装無の試験体と異なり、塗装 F では、30 mm 位置の試料も、50 mm、70 mm 位置の試料と同様に継続的に CH が増加している。この結果からわかるように、塗装によって乾燥に起因する内部相対湿度の低下を抑制した場合、長期的な水和反応に差異が生じることが確認された。相対湿度の低下と水和反応の関係性について Robert ら<sup>(9)</sup>は、乾燥によって内部相対湿度が低下すると細孔液体内の負の毛細管圧によって水和反応が妨げられると考察している。同様に Lothenbach ら<sup>(10)</sup>は、内部相対湿度が低下することによって水和開始の誘導期間が長くなると述べており、本実験でも同様の傾向が確認された。

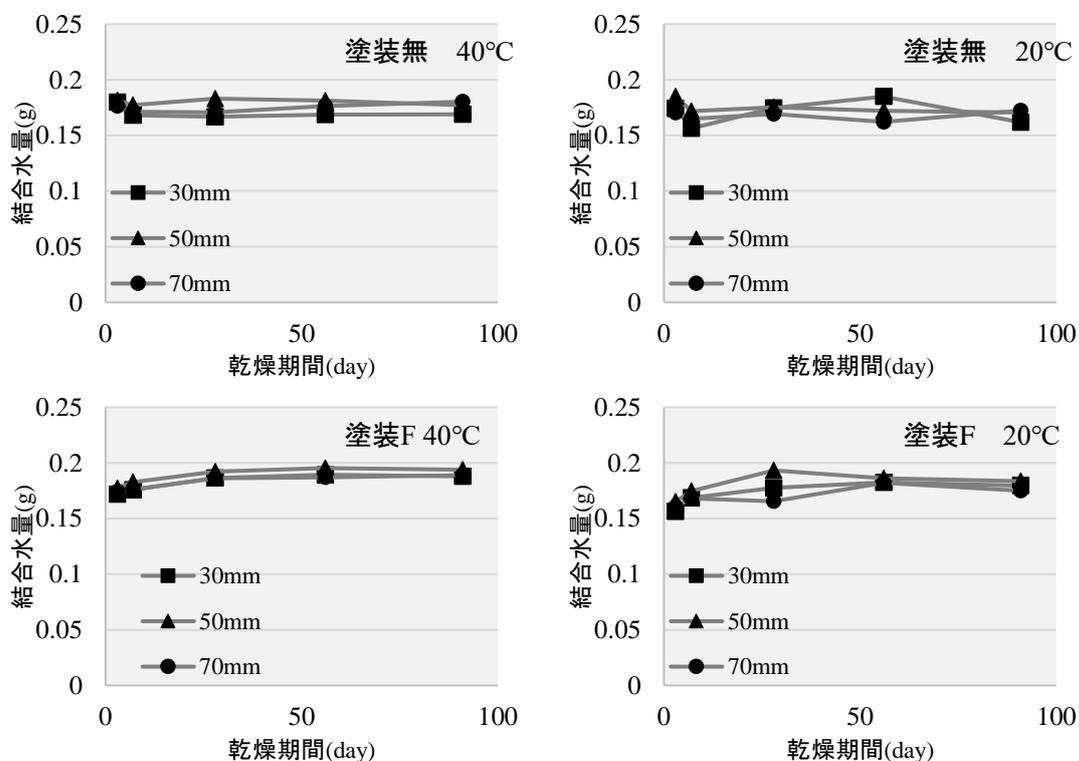


図 4-7 結合水量

#### 4.3.3 C-S-H 生成量, $C_3S$ , $C_2S$ の反応

高湿度領域では、水酸化カルシウムだけでなく、C-S-H の炭酸化反応も長期的に継続するため、 $CO_2$  固定量推定の観点からは、C-S-H の量が分かっていることが望ましい。C-S-H は主に  $C_3S$ ,  $C_2S$  の水和反応によって生成される。そこで本研究では、XRD/リートベルト解析から  $C_3S$ ,  $C_2S$  の残存量および、式(1)によって非晶質として定量された量を C-S-H 量と仮定して考察を行う<sup>(11)</sup>。

対象とする試料は、図 4-6 より乾燥の影響を受け CH の生成量に大きな差異が見られた

40°C乾燥の試料を対象とし、その中でも乾燥面から距離の近い 30mm 部分と 70mm 部分、塗装無、塗装 B の試料を用いた。

図 4-8 にリートベルト解析によって得た C-S-H の生成量の結果を示す。乾燥面から距離の近い 30mm の方が 70mm と比較して C-S-H の生成量が小さいことが確認できる。しかし塗装無の環境であっても乾燥期間（材齢）が増加していくほど、内部の C-S-H 量も徐々に増加していることが確認でき、図 4-6 で示した CH の生成量の結果と同様に、乾燥環境でも水和反応が継続していることがわかった。

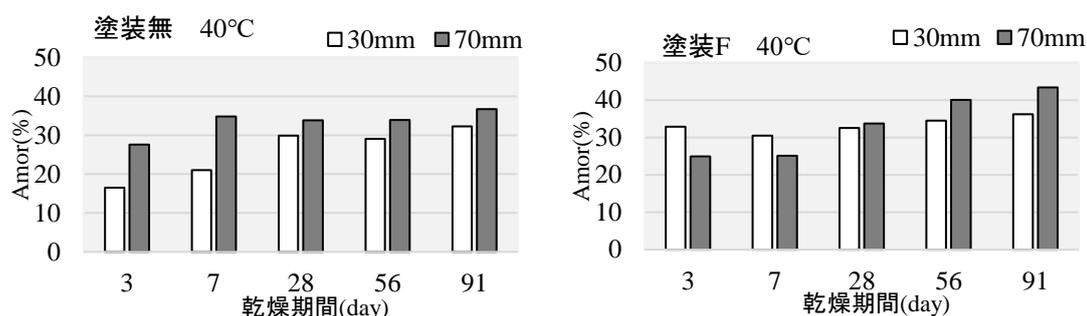


図 4-8 C-S-H 生成量割合

一方、外部への水分逸散の抑制効果が高い塗装 F の試験体では、塗装無と比較しても全体的に C-S-H の生成量が多いことがわかる。これも CH 生成量の結果と同様に塗装によって水分逸散が抑制され、水和反応が継続しやすい環境であったためと考えられる。

以上の傾向を確認するため、リートベルト解析によって得られた  $C_3S$ 、 $C_2S$  の水和率の経時変化を図 4-9 に示す。なお水和率については、式(2)を用いて算出した<sup>(12)</sup>。

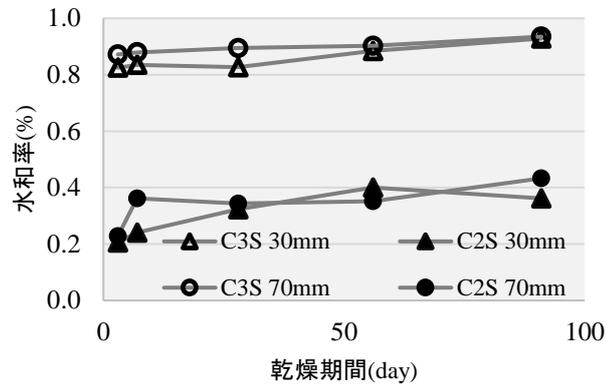
$$\alpha_t = \frac{P_o - P_i}{P_o} \quad (2)$$

ここで、 $\alpha_t$ : 材齢  $t$  におけるセメント鉱物の水和率(%),  $P_o$ : 未水和時のセメント鉱物量(%),  $P_i$ : 材齢  $t$  におけるセメント鉱物量(% )である。

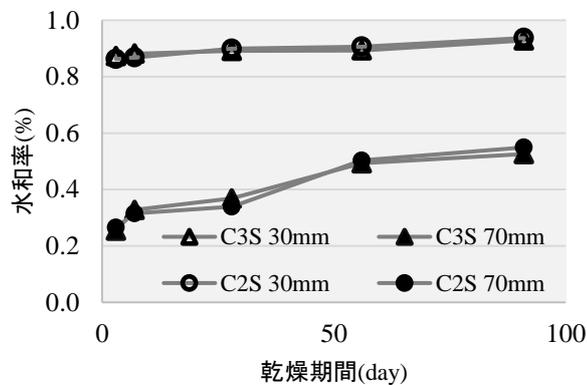
図 4-9 より塗装無の乾燥面距離から 30mm, 70mm 部分では、乾燥面距離 30mm の方が  $C_3S$ 、 $C_2S$  の水和率が小さいことから水分逸散により若干水和反応速度が低下していることが確認できた。しかし乾燥 91 日目で  $C_3S$  の水和率は同程度となった。また  $C_2S$  と  $C_3S$  の水和率を比較すると、 $C_2S$  では  $C_3S$  よりも水和率が低く、乾燥による水分逸散が水和反応の進行を阻害したためと考えられる。

塗装 F では、塗装無と比較して全体的に水和率が高く、乾燥面距離 30mm, 70mm 部分でも大きな変化が見られなかった。これは塗装によって水分逸散が抑制されたためと考えられる。

また塗装無と塗装 B の試験体では、 $C_3S$  より  $C_2S$  の水和率が全体的に低くなっていることがわかった。Mejihede ら<sup>(13)</sup>が述べているように各クリンカー鉱物が内部相対湿度低下に



塗装無 40°C



塗装F 40°C

図 4-9 各セメント鉱物の反応率

において異なる性質を持っていることが要因と考えられる。また水和反応の過程において  $C_3S$  が  $C_2S$  よりも先行する傾向については事例が確認されている<sup>(8),(14)</sup>。Berger ら<sup>(15)</sup>によれば、 $C_3S$  と  $C_2S$  を等量混合したセメントペーストの水和反応過程では、 $C_3S$  と  $C_2S$  は相互依存性を持ち、 $C_3S$  が反応活性であるため先行して反応し、水和生成物が析出するためにその後の  $C_2S$  の初期反応速度は、単独で反応する場合よりも小さくなる。その時の  $C_3S$  の反応速度は単独で反応する場合よりも大きくなることが確認されている。 $C_2S$  の水和反応は、 $C_3S$  の水和反応よりも内部相対湿度低下の影響を受けやすく、本実験では 40°C 乾燥環境下では著しく内部相対湿度が低下しているため、 $C_2S$  の水和率に差異が生じたものと推測される。

#### 4.4 結論

研究用普通ポルトランドセメントを用いた硬化体を一次元的に 20°C11%RH, 40°C環境で乾燥させ、乾燥面からの内部相対湿度、水和反応生成物量、各セメント鉱物の水和率を調査した結果、以下の知見が得られた。

- (1) 塗装を施した試験体は、塗装無と比較して、内部相対湿度が低下せず、水分逸散抑制効果が確認された。また、内部の CH や C-S-H の生成量、各セメント鉱物の水和率が大きいことが確認された。しかし、C-S-H に関しては、CH の非晶質も定量している可能性があるため、それを踏まえた検討が必要であると考えられる。
- (2) 試験体を乾燥させた条件でも、セメント硬化体内部の水和反応が長期間進行していることが確認された。
- (3) 高温環境下では、水和生成物量が低温時と比較して、多く生成され、水和反応速度に違いがみられた。また、内部相対湿度が低下している中でもわずかに水和反応の進行が確認された。

#### 第4章の参考文献

- (1) 濱崎仁,本橋健司, 越中谷光太郎, 則竹慎也, 松沢晃一, 土屋直子: 建築用外装仕上材の中性化抑制効果の評価方法および評価基準に関する研究, 日本建築学会構造系論文集, Vol.87, No.797, pp. 600-609, 2022.7
- (2) 社団法人セメント協会: セメント水和物や硬化体の水和停止方法の検討, セメント化学専門委員会報告, 2008年2月
- (3) 須田裕哉, 富山潤, 斎藤豪, 佐伯竜彦: 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, Cement Science and Concrete Technology, Vol.73, pp.71-78
- (4) 松下哲郎, 平尾宙, 丸山一平, 野口貴文: リートベルト解析によるセメントの水和反応の定量解析, 日本建築学会構造系論文集, 第73巻, 第623号1-8, 2008年1月
- (5) 梅木翔太, 藤牧哲也, 横内有貴, 丸山一平: 若材齢の早期脱型によるモルタル中の乾燥と水和反応の分布に関する研究-モルタル中の水分移動に伴う相対湿度・含水率・水和反応の関係-, Cement Science and Concrete Technology, Vol.74, pp90-97
- (6) R.C.jones,, C.J.Babcock, W.B.knowlton, : Estimation of the Total amorphous content of Hawaii soils by Rietveld method, Soil Science society of America Journal, Vol.64, pp.1100-1108, 2000
- (7) Mateusz Wyrzyknouski, Pietro Lura: Effect of relative humidity decrease due to self- desiccation on the hydration kinetics of cement, Cement and Concrete Research, Vol.85, pp.75-81 (2016)
- (8) 丸山一平, 松下哲郎, 野口貴文, 細川佳史, 山田一夫: エーライトおよびビーライトの

- 水和反応速度に関する研究, 日本建築学会構造系論文集, 第75巻, 第650号, pp.681-688, 2010
- (9) Robert J. Flatt, George W. Scherer, Jeffrey W. Bullard: Why alite stops hydration below 80% relative humidity, *Cement and Concrete Research*, Vol.41, pp. 987-992 (2011)
- (10) Barbara Lothenbach, Frank Winnefeld, Corinne Alder, Erich Wieland, Peter Lunk: Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes, *Cement and Concrete Research*, Vol.37, pp.483-491, 2007.4
- (11) 須田裕哉, 田中洋介, 佐伯竜彦: C-S-Hの組成と物理的性質に関する基礎的研究, 土木学会論文集E, Vol.66, No.4, pp.528-544, 2010.12
- (12) 川上博行, 名和豊春, 胡桃澤清文, 湊大輔: XRD リートベルト法を適用したビーライトの水和反応解析, *Cement Science and Concrete Technology*, No.63, pp.35-42, 2009
- (13) O. Mejlhede, P. Freiesleben Hansen, E. E. Lachowski, F. P. Glasser: Clinker mineral hydration at reduced relative humidities, *Cement and Concrete Research*, Vol.29 pp.1505-1512, (1999)
- (14) 丸山一平, 野口貴文, 松下哲郎: 水和反応モデル (CCBM) によるポルトランドセメントを用いたコンクリートの断熱温度上昇予測, 日本建築学会構造系論文集, Vol.71, Vol.600, pp.1-8, 2006
- (15) R. L. Berger, A. Bentur, N. B. Milestone, J.H. Kung: structural Properties of Calcium Silicate Pastes: I, Effect of the Hydrating Compound, *Journal of American Ceramic Society*, Vol.62, No.7-8, pp.358-362, 1979

## 第5章 結論

本研究では、実構造物の CO<sub>2</sub> 固定量の推定精度の向上を最終目標とし、実構造物を想定した乾燥を受けるコンクリートの炭酸化反応に必要な水和生成物の内部相対湿度低下時の挙動の基礎的検討として、①塗装仕上げと劣化の有無を施したコンクリート内部の湿度分布の測定、見かけ水分拡散係数の算定および湿度分布の予測、②初期に急激に乾燥を受け、内部相対湿度が低下するときの内部の水和生成物への影響の検討を行った。各章のまとめを以下に示す。

### 第1章 はじめに

CO<sub>2</sub> 固定手法をいくつか述べ、本研究の背景、目的をまとめた。

### 第2章 既往研究

CO<sub>2</sub> 固定手法、炭酸化反応のメカニズムや炭酸化反応に与える環境条件・配合、見かけの水分拡散係数の算定方法や内部相対湿度の関係性、水和反応の知見、水分逸散が水和反応に与える影響をまとめた。

### 第3章 塗装により生じる湿度分布とその予測手法

本実験では、実構造物を想定したコンクリートを作製し、塗装の有無、また経年劣化を模擬するため劣化の有無を設定し、内部相対湿度を測定した。乾燥面に近い部分では著しい内部相対湿度の低下がみられた。また、乾燥面から 100mm 部分では、暴露から 1 年経過してもほぼ 100%RH を保っていた。塗装無試験体よりも塗装有試験体の方が、水分逸散が抑制され、内部相対湿度の低下量が小さかった。劣化作業を施したが、劣化による影響はみられていない。今後も劣化による影響を継続して検討する必要がある。取得した内部相対湿度を駆動力として見かけの水分拡散係数を算定した。測定によって得た見かけの水分拡散係数を用いて、内部相対湿度分布の予測を行った。その結果、塗装の有無で湿度低下量に大きな違いが確認され、また塗装種類においても同様の傾向が確認された。以上より塗装仕上げは水分逸散抑制効果を発揮し、内部相対湿度が塗装無と比較して高湿度で保持される。

#### 第4章 湿度分布が水和反応に及ぼす影響

本実験では第3章で得た結果、乾燥を受けた場合、初期に内部相対湿度が著しく低下するときの水和反応の進行にどのような影響を及ぼすのか検討した。セメント硬化体を作製し、パラメーターとして塗装の有無、乾燥環境（20℃、40℃）を設定した。水和反応を確認するために水和生成物である水酸化カルシウム（CH）やC-S-Hの生成量および各セメント鉱物の水和率を測定した。塗装を有する試験体では、乾燥による水分逸散が抑制され、塗装無試験体と比較して水和生成物量が多くみられ、各セメント鉱物の水和率が大きいことが確認された。一方で強乾燥環境では、20℃乾燥と比較して水和生成物量が多く、水和反応速度に影響すると考えられる。内部相対湿度が80%以上保たれている状態では水和生成物量に大きな影響を与えないことがわかった。また、試験体を乾燥させた条件でもセメント硬化体内部の水和は長期間進行していることが確認された。

## 謝辞

本研究を行うにあたり，寺本篤史准教授には日々の研究室での活動や研究など様々な場面で熱心にご指導していただき，本当に感謝しています。

研究室の同期，先輩，後輩どの世代の人にも恵まれ，研究室にいる3年間絶えず楽しく過ごすことができました。また私のわがまを聞き，大学院に通わせてくれた両親にも感謝します。本当にお世話になりました。

この成果は，国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託業務（JPNP21023）の結果得られたものです。