

論文 セメント系硬化体の酸素拡散係数に及ぼす養生温度の影響

上原 丈児^{*1}・半井 健一郎^{*2}

要旨: 養生温度に対するセメントや高炉スラグ微粉末の水和反応、空隙構造および強度の研究は多数報告されてきたが、耐久性に関わる物質移動抵抗性に及ぼす影響に関する検討は少ない。本研究は、異なる水結合材比や高炉スラグ微粉末を置換して作製したセメント系硬化体により、酸素拡散係数に及ぼす養生温度の影響、および酸素拡散係数と結合水量、圧縮強度との関係を検討した。その結果、養生温度により酸素拡散係数への影響は異なり、高温養生では水和促進による材齢初期での強度増加や酸素拡散係数の減少がみられるが、それ以降は水和進行に伴う強度増加はあるものの、酸素拡散係数の減少はみられないことが示された。

キーワード: 養生温度, 水結合材比, 高炉スラグ微粉末, 酸素拡散係数, 水和, 圧縮強度

1. はじめに

セメント系材料の硬化後の性能は、セメントの水和反応によって生成される水和物、および水和物によって形成される空隙構造に大きく左右される。そしてこれらは、配合や養生条件などの影響を強く受けるものである。

養生条件のうち養生温度は、セメントの水和反応や空隙構造、硬化後の性能に影響を及ぼすことから、これまでに多くの研究が行われてきた。高温養生では、常温養生に比べて水和反応が急激に進行することで、材齢初期のみならず長期材齢においても影響を及ぼす。たとえば空隙構造に関しては、高温養生を行うことで、常温養生ではみられない粗大な空隙が残存することが数多く報告されている^{たとえ1)}。なお、低水セメント比配合では緻密化すると報告²⁾もある。強度に関しては、養生温度が高くなるほど材齢初期における強度は高くなるものの、材齢経過による強度増加が小さく、長期材齢では常温養生した方が強度は高くなるという報告³⁾がある。森本らは、この強度の相違を異なる養生温度による水和反応と空隙構造の変化に関連づけて説明している⁴⁾。

最近では、混和材に対する養生温度の影響についての報告も増えている。セメントに高炉スラグ微粉末を置換した場合は養生温度の影響を受けやすく⁵⁾、高温養生による粗大空隙の残存が無置換のものに比べて多くなること⁶⁾や、蒸気養生のような初期に高温履歴を受けた場合でも後養生により長期強度が増加する⁷⁾との報告がある。

また、養生温度の影響を考慮した性能評価技術も開発されている。空隙構造の変化については、水和生成物が

保有する微細空隙率を変化させた数値解析による説明が試みられ、上述した水セメント比による高温養生の影響の相違が再現されている⁸⁾。強度の変化に関しては、空隙構造の変化からの説明が試みられ、初期に形成される空隙に基づく強度発現モデル⁹⁾などが提案されている。

一方で、養生温度が物質移動抵抗性などの耐久性に及ぼす影響を検討した研究は少ない。近年の耐久性に対する関心の高まりから、養生温度が物質移動抵抗性に及ぼす影響を詳細に検討することも必要であると考えられる。

そこで本研究では、異なる水結合材比や高炉スラグ微粉末を置換したセメント系硬化体を用い、養生温度の異なる水中養生を行うことで、物質移動抵抗性の指標のひとつである酸素拡散係数に及ぼす養生温度の影響を検討する。また、あわせてセメントの水和率や圧縮強度の測定を行い、酸素拡散係数との相関を検討する。

なお、コンクリートの場合には、骨材とセメント系硬化体との線膨張係数の相違によって、温度変化に伴う内部損傷が生じることも報告されている¹⁰⁾が、本研究では、対象を一定温度養生条件下におけるセメント系硬化体に限定し、まずは基礎的な検討を行うこととした。

2. 実験概要

2.1 供試体概要

(1) 供試体の作製

本研究では、研究用セメント（セメント協会）および高炉スラグ微粉末を用いてペースト供試体（セメント系硬化体）を作製した。使用した材料の物理的性質と化学

表-1 使用材料の物理的性質と化学組成

	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	化学組成 (%)					
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
研究用セメント	3.16	3310	21.56	4.68	2.98	65.63	1.30	1.90
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)

組成を表-1 に示す。また、配合表を表-2 に示す。配合は水結合材比 (W/B) =30, 60%の2種類とし、それぞれの配合において高炉スラグ微粉末の置換有り無しの2種類とした。置換する場合は、置換率をセメント質量の50%とした。以下、無置換の W/B=30, 60%を N3, N6, 置換を BS3 および BS6 とする。練混ぜ水にはイオン交換水を用い、N3 と BS3 の供試体には高性能 AE 減水剤を、N6 と BS6 の供試体にはセルロースエーテルを主成分とする分離低減剤をそれぞれ添加した。常温の室内での練混ぜ後、φ50×100mm およびφ100×50mm の型枠に供試体を打ち込んだ。供試体寸法は、水和熱による温度変化の影響を小さくするとともに、外部からの温度や水分の供給のため、小さなものとした。圧縮強度試験と酸素拡散試験の試験条件の都合から寸法を2種類としているが、供試体中心までの最短距離 (25mm) を揃えることで、寸法が異なることによって水和進行などが変化する影響を極力小さくするように配慮した。

(2) 養生条件

養生温度の影響を比較検討するため、本実験における養生温度を、常温とみなした 20℃と常温より高い 60℃の2条件に設定した。打込み後、所定の温度における養生を直ちに開始した。24時間の封緘養生を行った後に脱型し、材齢3、28日まで水中養生を行った。ここで養生水には、それぞれのシリーズにおける結合材 (研究用セメントまたは高炉スラグ微粉末置換セメント) とイオン交換水を1:10の割合で混合後、密封状態で24時間放置した上澄み液を用いた。これにより溶脱の影響を極力排除した。また、水中養生は供試体ごとに養生水で満たした密封容器内で行うことで、大気中の二酸化炭素による炭酸化の影響を極力排除した。

各測定を行うにあたり、後述する各測定の実施環境となる室内の温度が常温であるため、60℃の高温養生を行った供試体については、養生終了直前の6時間で、徐々に供試体温度を常温まで下降させた。なお、図-1に恒温室内 (20℃) への移動時からの養生水槽の水温変化を示す。これにより、各測定時に、急激な温度低下によるひび割れが発生することを防止した。

2.2 測定項目

(1) 結合水量

材齢3、28日において、圧縮強度試験終了後の供試体の中央部分を採取して5mm角程度に粉砕し、アセトンを用いて水和を停止させた。その後微粉砕し、105℃で10分間の乾燥により粉末試料中のアセトンを逸散させることで自由水の逸散した絶乾状態の試料とし、その質量を測定した。続いて800℃で2時間乾燥させた質量を測定し、105℃で10分乾燥させた質量との差より結合水量を算出した。なお、800℃を超える高温加熱時には高炉

表-2 配合表

シリーズ	W/B (%)	単位量 (kg/m ³)				高性能 AE減水剤	分離低減剤
		W	B				
			C	BS			
N3	30	487	1622	—	8.1	—	
BS3		476	794	794			
N6		60	655	1091			—
BS6	645		538	538	—	6.0	

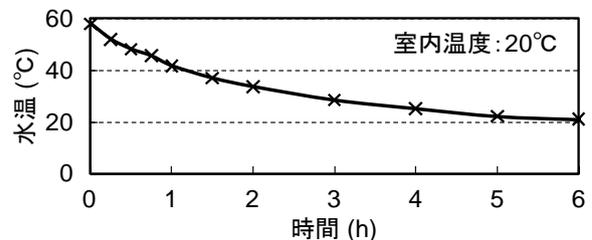


図-1 養生水槽の温度変化

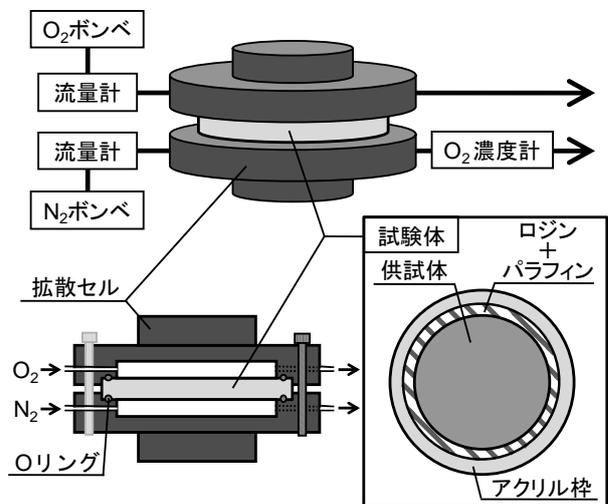


図-2 酸素拡散試験装置および試験体概要¹²⁾

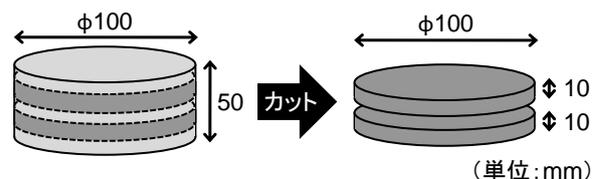


図-3 酸素拡散試験用供試体の切斷

スラグ微粉末に含まれる成分が酸化することによって質量が増加するため、本実験では、最高温度を800℃に設定した。

(2) 自由水量 (毛管水量およびゲル水量¹¹⁾)

セメント系硬化体中の空隙に存在する自由水分を、既往の研究¹¹⁾と同様に、40℃乾燥で逸散する水分を毛管水、40℃から105℃で逸散する水分をゲル水と定義する。

結合水量の測定と同様に、材齢3、28日にて、圧縮強度試験終了後の供試体の中央部分を採取して5mm角程度に粉砕後、40℃で24時間乾燥させ、40℃での乾燥前後の質量差より毛管水量を算出した。その後、5mm角試料をさらに105℃で24時間乾燥させ、毛管水量との質量差よりゲル水量を算出した。

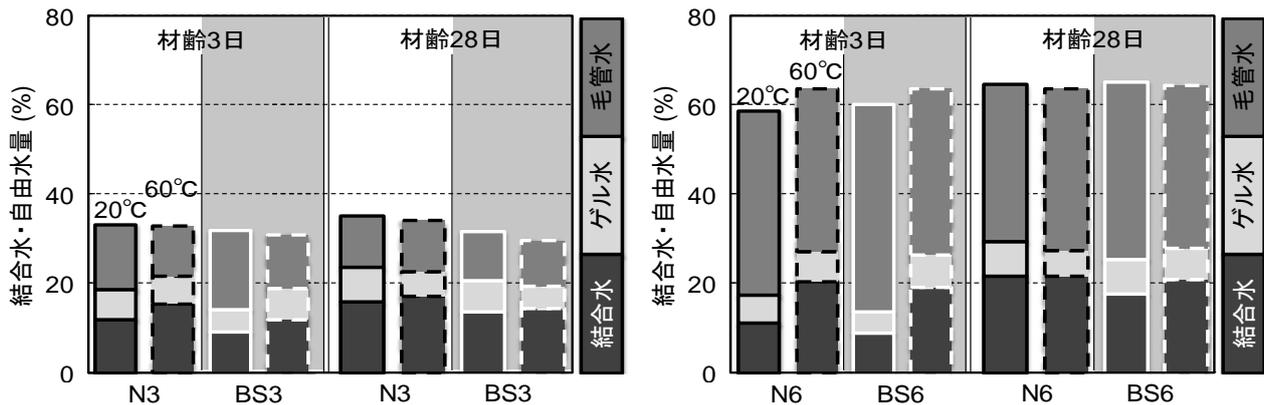


図-4 結合水量および自由水量の経時変化 (左 : W/B=30%, 右 : W/B=60%)

(3) 圧縮強度試験

材齢 3, 28 日にて、 $\phi 50 \times 100 \text{mm}$ の供試体を用いて圧縮強度試験を行った。供試体 3 体の平均値を圧縮強度とした。なお、結合水量や自由水量の測定のため、最大荷重の確認後、直ちに載荷をやめて除荷した。

(4) 酸素拡散試験

酸素拡散試験は、既往の研究^{12),13)}と同様の装置を用いて行い、セメント系硬化体中での酸素と窒素ガスの相互拡散を経て、流出した窒素ガス中の酸素濃度を測定することで酸素拡散係数を算出した。試験装置および試験体の概要を図-2 に示す。材齢 3, 28 日において、図-3 に示すように $\phi 100 \times 50 \text{mm}$ の円盤供試体の上下面を除いた中央部分から厚さ 10mm ごと 2 体ずつに切り出した。酸素拡散試験を行うにあたり、酸素拡散係数は測定する供試体の含水状態の影響を受けるため、前処理として乾燥処理を行うこととした。 $\phi 100 \times 10 \text{mm}$ となった供試体を 2 日間アセトンに浸漬させることで水和を停止させた後、 20°C 環境下で 5 日間の真空乾燥を行うことで、供試体を絶乾状態とみなした。なお、試験直前に供試体表面にアセトンを吹きかけることで極微小なひび割れが確認されたシリーズもあったが、測定には影響しない程度であると判断した。

酸素拡散係数の算出は、式(1)の白川らが提案した拡散係数算出式¹²⁾を用いて行った。

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

ここで、 D_e : セメント系硬化体の有効拡散係数($\times 10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$)、 R_N, R_O : 窒素ガスおよび酸素ガス流量(m^3/s)、 C_N : 酸素濃度計で測定される濃度(%), C_b : 窒素ガスボンベ中の酸素濃度(%), L : 供試体厚さ(m), δ_N, δ_O : 流量 R_N, R_O における境界膜の厚さ= 2.1×10^{-3} (m), M_O, M_N : 窒素および酸素の分子量, A_c : 供試体の断面積(m^2)である。

式(1)中の境界膜厚さ 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¹²⁾にしたがって、境界膜厚さを $2.1 \times 10^{-3} \text{m}$ とした。また、ここで求まる酸素拡散係数は供試体の厚さ、断面積、気体の流量に依存しないものである。

1 シリーズにつき 2 体ずつの測定を行い、酸素拡散係数を式(1)より算出し、平均値をそのシリーズの酸素拡散係数とした。

3. 実験結果および考察

3.1 結合水量および自由水量の経時変化

図-4 に結合水量および自由水量 (ゲル水量と毛管水量) の算出結果を示す。なお、算出結果は 80°C 加熱後の質量を基準とした百分率で表した。材齢が経過することで、いずれの配合および養生温度においても結合水量は増加し、毛管水量は減少する傾向を示した。これより、いずれの配合および養生温度においても、材齢経過に伴って毛管水がセメントとの水和反応に使用され、水和反応が進行したことが確認できる。一方で、ゲル水量は水和物生成に伴うゲル空隙の形成とともに増加し、セメントとの水和反応には使用されないと考えられる。常温養生では材齢の経過とともに増加したが、養生温度が高い場合においては、材齢とともにゲル水量が減少する傾向を示した。高温養生においては、総水量 (結合水量と自由水量の和) も減少するシリーズもあり、 60°C での養生中に自己乾燥が生じた可能性もある。今後、空隙構造の測定を行うことで検討したい。

材齢経過による結合水量の増加および毛管水量の減少の程度は、養生温度により異なった。高温養生したシリーズでは、材齢 3 日においては結合水量が常温養生シリーズに比べて多いものの、材齢 28 日までの増加は小さく、大きく増加した常温養生シリーズの結合水量と近い値となった。同様に、材齢 3 日から 28 日までの毛管水の減少量も常温養生では多いが、高温養生では少ない。こ

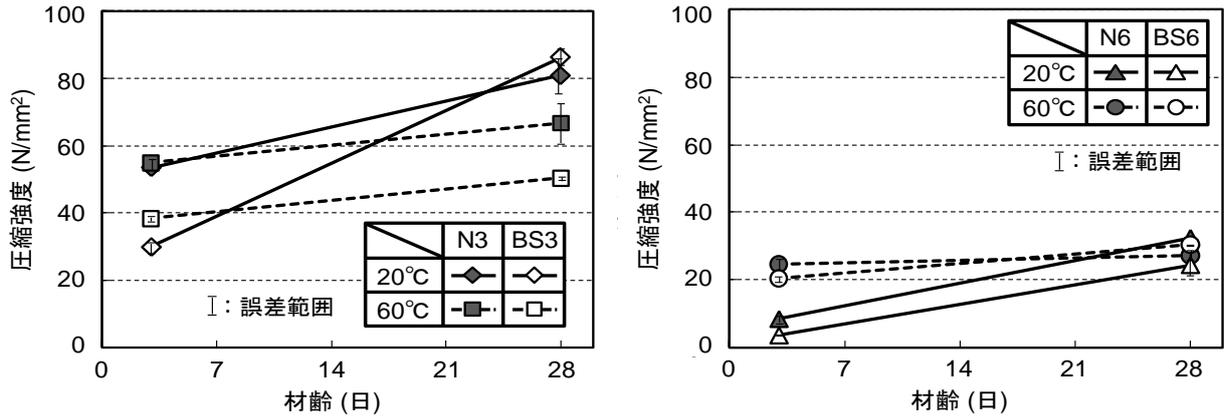


図-5 圧縮強度の経時変化 (左 : W/B=30%, 右 : W/B=60%)

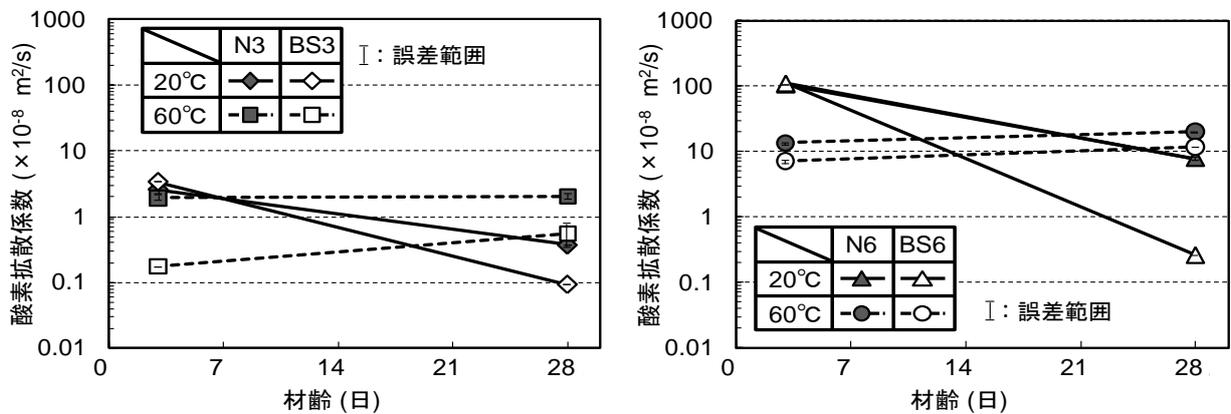


図-6 酸素拡散係数の経時変化 (左 : W/B=30%, 右 : W/B=60%)

れは、高温養生することで材齢初期の水和反応が促進されて内部水和生成物が著しく緻密化することで、その後の水和反応速度が遅くなること¹⁴⁾と一致する。特にW/B=60%にて養生温度による結合水の増加量の差異は顕著であるが、図-4に示すようにW/B=30%よりも毛管水が多く、セメントとの水和のための水が十分にあるためと考えられる。

高炉スラグ微粉末の置換の有無による比較においては、材齢3日におけるゲル水量が養生温度によって異なる傾向を示し、高炉スラグ微粉末を置換した場合、高温養生することでゲル水量の増加分が常温養生のものより多くなっている。BSシリーズでは高炉スラグ微粉末を置換したことで単位セメント量がNシリーズより少ないため、Nシリーズに比べてゲル水量が多いことから、高温養生の材齢3日における高炉スラグ微粉末の反応の進行が推察される。

3.2 圧縮強度の経時変化

図-5に圧縮強度の経時変化を示す。養生温度によらず、いずれの配合においても材齢経過により圧縮強度が増加した。しかし、養生温度により強度増加割合が異なり、高温養生シリーズでは材齢3日においては常温養生シリーズに比べて強度が高いものの、材齢28日までの強

度増加割合が小さく、常温養生シリーズの強度と同程度もしくはそれより小さくなった。これは既往の研究³⁾のような、高温養生では常温養生に比べて初期強度は高いものの、材齢経過に伴う強度増加が小さいため、長期強度が常温養生より小さくなる傾向と等しい。

高炉スラグ微粉末を置換した場合も同様の傾向が見られた。置換の有無の比較では、BS3の常温養生での材齢28日を除いて、Nシリーズよりいずれも強度は小さい。常温養生では高炉スラグ微粉末の反応は遅く、前節にて反応の進行が推察された高温養生でもNシリーズの強度を上回るほどの反応が進んでいないものと考えられる。

3.3 酸素拡散係数の経時変化

図-6に酸素拡散係数の経時変化を示す。なお、縦軸は対数軸で示す。酸素拡散係数においても、材齢3日では高温養生シリーズの方が常温養生シリーズに比べて小さくなった。一方で、材齢経過によって養生温度で異なる傾向を示し、20°C常温養生では低下を、60°C高温養生では同程度もしくは若干の増加を示した。常温養生では材齢28日まで水和が緩慢に進むことで空隙構造を徐々に密にするのに対して、高温養生では急激な水和の進行により材齢初期に形成された空隙構造がほとんど変化しなかったためと考えられる。

高炉スラグ微粉末の置換に関しても、材齢3日の時点ではBSシリーズの高温養生を行ったものの酸素拡散係数が最も小さい結果となり、特にBS3についてはおよそ1オーダー小さい結果を示した。水和反応が進行した材齢28日においては、養生温度の相違による影響はNシリーズと同様の傾向を示したものの、常温養生を行ったBSシリーズの酸素拡散係数が最も小さい値を示し、特にBS6にて1オーダーの差がみられた。

3.4 結合水量と圧縮強度の関係

図-7に結合水量と圧縮強度の関係を示す。なお、図に示す矢印は材齢の経過を表している。W/B、高炉スラグ微粉末置換の有無や養生温度の違いによらず結合水量（水和率）が増えることで圧縮強度が増加することが確認できる。

W/Bの相違に関しては、W/Bが小さい場合には結合水量に対する圧縮強度が大きく、配合の顕著な影響も確認できる。また、高炉スラグ微粉末置換の影響については、W/B=30%の常温養生において、BSシリーズの方が同一結合水量に対する圧縮強度が高くなる傾向を示したが、全体としては同程度であった。

養生温度の比較においては、同一結合水量に対する圧縮強度は、いずれの配合条件によらず高温養生より常温養生の方が大きい。既往の研究⁴⁾と同様の傾向を示したNシリーズに加え、BSシリーズにおいても同様の傾向を示すことが確認された。なお、既往の研究⁴⁾では、同一結合水量に対する高温養生時の圧縮強度の低下を、毛管空隙中の10nm以上の細孔が多く残存するためであると報告している。本研究におけるセメント系硬化体試料の空隙構造においても、高温養生の場合は粗大な空隙が残存していることが推察される。

3.5 結合水量と酸素拡散係数の関係

図-8に結合水量と酸素拡散係数の関係を示す。なお、対数軸とした縦軸の酸素拡散係数のスケールを上下反転させることで、図中の結合水量の増加に伴う酸素拡散係数の減少の関係が右上がりになるようにした。

常温養生では、配合によらず、結合水量の増加とともに酸素拡散係数が小さくなることで関係は右上がりとなった。圧縮強度と同様に、W/Bが小さいほど同一結合水量に対する酸素拡散係数は小さくなった。一方、高炉スラグ微粉末の置換については、圧縮強度とは異なり、酸素拡散係数では顕著な差異が確認された。特にW/B=60%においては、高炉スラグ微粉末の置換の有無によって結合水量の増加に対する酸素拡散係数の減少量が異なり、置換した試料の方が酸素拡散係数の減少量が大きい。したがって、常温養生においては高炉スラグ微粉末置換の方が空隙構造を緻密にすることが考えられる。

一方で、高温養生では結合水量が増加するものの酸素

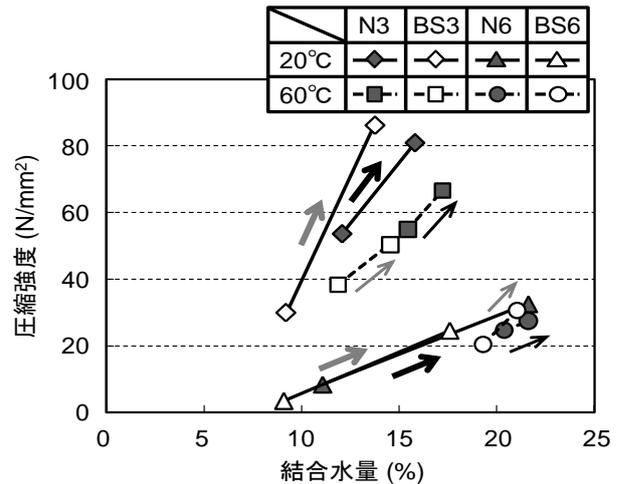


図-7 結合水量と圧縮強度の関係

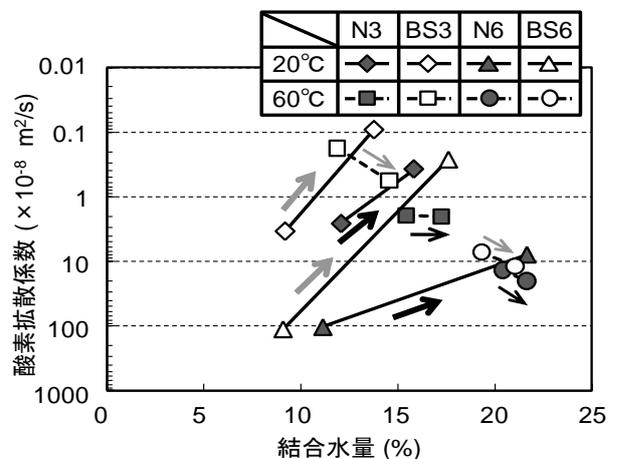


図-8 結合水量と酸素拡散係数の関係

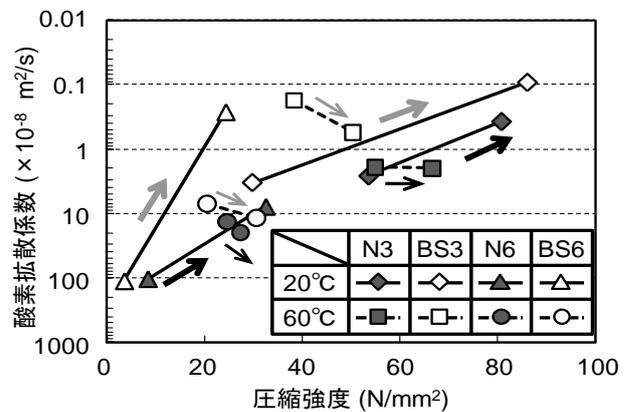


図-9 圧縮強度と酸素拡散係数の関係

拡散係数は変化なし、もしくは増加したため、右上がりの関係とはならなかった。すなわち、高温養生では、材齢3日以降の水和反応の進行による酸素拡散係数の低下がほとんどなかった。また、常温養生にて減少量が顕著な差が見られたW/B=60%については、高温養生による高炉スラグ微粉末置換の変化は見られなかった。今後、材齢3日以前の酸素拡散係数の測定も行い、高温養生による物質移動抵抗性の発現プロセスを詳細に検討したい。

3.6 圧縮強度と酸素拡散係数の関係

図-9に圧縮強度と酸素拡散係数の関係を示す。図-8

と同様に縦軸のスケールを上下反転させることで、図中の右上ほど強度が大きくなり、かつ、酸素拡散係数が小さくなるようにした。つまり、右上ほど、力学性能も耐久性も高いことになる。一般的な養生温度である 20℃養生のものに関しては、N シリーズと BS シリーズとともに圧縮強度が大きくなるほど酸素拡散係数は小さくなる傾向を示した。これは圧縮強度と酸素拡散係数とともに空隙構造に関連しているためと考えられる。

N シリーズにおける養生温度の影響を分析すると、20℃常温養生では圧縮強度の増加に伴い、酸素拡散係数が小さくなった。一方の 60℃高温養生に関しては、圧縮強度の増加に対する酸素拡散係数の値は、W/B=30%ではほとんど変化がなく、W/B=60%では大きくなり、上述した関係と異なる傾向を示した。したがって、養生温度によって圧縮強度に関与する空隙構造と酸素拡散係数に関与する空隙構造への影響が異なり得ることが示唆された。

BS シリーズについても、養生温度の相違により酸素拡散係数と圧縮強度の関係が異なり、N シリーズと同様の傾向となった。ただし、BS シリーズでは、同程度の圧縮強度に対する酸素拡散係数はNシリーズに比べて小さい結果となっている。したがって、養生温度によらず高炉スラグ微粉末の水和反応によって、無置換に比べて物質移動抵抗性は高いことが考えられる。

4. まとめ

水結合材比や高炉スラグ微粉末の置換といった配合条件を変化させたセメント系硬化体を用いて、養生温度の相違による酸素拡散係数に及ぼす影響を検討した。

水結合材比や高炉スラグ微粉末の置換の有無によらず、高温養生による水和反応の促進により、材齢 3 日の酸素拡散係数は常温養生に比べて小さくなったものの、その後、材齢 28 日までの酸素拡散係数は減少しなかった。また、高温養生での圧縮強度は結合水量の増加とともに大きくなったが、酸素拡散係数は小さくならず、結合水量の増加とともに圧縮強度の増加と酸素拡散係数の低下が確認された常温養生とは異なる傾向を示した。

謝辞

本研究の実施においては、群馬大学大学院工学研究科の李春鶴助教から貴重なご助言を頂きました。ここに記し深く感謝致します。

参考文献

1) Goto, S. and Roy, D. M. : The effect of W/C ratio and curing temperature on the permeability of hardened cement paste, *Cement and Concrete Research*, Vol.11, pp.575-579, 1981.

2) 伊藤一聡, 岸利治, 魚本健人: 種々の養生温度下で形成されたセメント硬化体の空隙構造, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.24, No.1, pp.489-494, 2002.

3) 地濃茂雄, 仕入豊和: コンクリートの強度発現性状におよぼす温度履歴条件 (20~90℃) の影響, *日本建築学会論文報告集*, 第 337 号, pp.8-14, 1984.

4) 森本丈太郎, 魚本健人: 初期高温養生したポルトランドセメントの水和に関する研究, *コンクリート工学年次論文報告集*, Vol.17, No.1, pp.651-654, 1995.

5) 伊与田岳史, 兼安真司, 檀康弘, 前田悦孝: 高炉スラグ微粉末を高含有したセメントの温度依存特性, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.27, No.1, pp.139-144, 2005.

6) Canut, M. Geiker, M. McDonald, P. and Haerdtl, R. : Pore structure and state of water of mixes with blended cements, *MARIE CURIE RESEARCH TRAINING NETWORK, Final conference*, pp.69-77, 2009.

7) 久我龍一郎, 森寛晃, 高橋晴香, 鶴澤正美: 高温履歴後の養生条件が高炉スラグ微粉末を添加したセメントの水和に及ぼす影響, 第 64 回セメント技術大会講演要旨, pp.70-71, 2010.

8) 半井健一郎, 石田哲也, 岸利治, 前川宏一: セメント硬化体組織構造の温度依存性に基づく熱力学連成解析の高度化, *土木学会論文集*, No.802/V-69, pp.61-78, 2005.

9) 小田部裕一, 岸利治: 初期空隙における水和物形成に基づいた強度発現性の評価, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.27, No.1, pp.571-576, 2005.

10) Son, H. N. and Hosoda, A. : Detection of microcracking in concrete subjected to elevated temperature at very early age by acoustic emission, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol.8, No.2, pp.201-211, 2010.

11) 佐川孝広, 名和豊春: ポルトランドセメント-高炉スラグ微粉末系の水和反応と空隙構造特性, *土木学会 333 委員会シンポジウム論文集*, No.2, pp.351-358, 2010.

12) 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*, No.515, pp.15-21, 1999.

13) 石井祐輔, 李春鶴, 半井健一郎, 横塚清規: 材齢初期からの乾燥および炭酸化がセメント硬化体の水和生成物と酸素拡散係数に及ぼす影響, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.31, No.1, pp.961-966, 2009.

14) 近藤連一, 後藤誠史, 大門正機, 保坂義公: セメントの水和におよぼす加熱養生の影響, *セメント技術年報* 27, pp.45-20, 1985.