

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

田邊 百花*1・寺本 篤史*2・丸山 一平*3

要旨 : CO₂ 固定化技術の一つである炭酸化反応にはセメントの水和生成物を必要とされる。しかし乾燥による内部相対湿度の低下が水和生成物量に与える影響についての知見は少ない。本研究では、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挙動の基礎的検討として、塗装が施されたセメント硬化体を対象として、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。その結果、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水和率が大きくなる傾向を示した。一方、強乾燥下であっても、相対湿度が 80%以上の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。

キーワード : 炭酸化反応, 水和反応, 内部相対湿度, 仕上げ塗装

1. はじめに

コンクリート分野における CO₂ 排出削減の技術として、炭酸化反応を利用して CO₂ の再資源化や構造物供用中の吸収機構によって固定化する技術開発が推進されている。

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水和物(C-S-H)が大気中の CO₂ 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ことが知られている¹⁾。また、炭酸化が継続的に進行するために必要な水和生成物の量も養生中の水分量によって変化する²⁾。例えば、部材レベルでは中程度の相対湿度において炭酸化速度が最大になることが報告されている³⁾⁴⁾が、粉末試料では相対湿度が大きいほど炭酸化速度・量ともに大きくなる³⁾。このことから、コンクリート内部の相対湿度分布(含水状態)は炭酸化反応の進行に大きく影響を及ぼすと考えられる。

実際のコンクリート構造物での CO₂ 固定量の推定を想定すると、より複雑な影響要因を考えなければならない。例えば、多くの RC 建築物には仕上げ材が施されており、仕上げ材の保護効果によって打放しコンクリートとは異なる湿度分布を持っている可能性が高い。つまり、仕上げを有するコンクリートでは、仕上げ単体のバリア効果によって見かけ上の透気係数が低下する(CO₂ 固定量の増加速度が低下する)だけでなく、仕上げの下にあるコンクリートそのものの CO₂ ガスの拡散性状や水和生成物量も変化することを示唆している。しかし、乾燥を受けるコンクリートにおいて水分逸散が内部の湿度分布の変化、および水和反応量にどのような影響を及ぼすかについての知見はあまりない。

そこで本研究では、塗装がセメント硬化体中の内部相対湿度分布に及ぼす影響、ならびに湿度分布がある環境で炭酸化に必要な水和生成物量がどのように変化するかを明らかにすることを目的とした。

2. 実験概要

2.1 試験体概要

本研究では、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°C, 40°C)をパラメーターとして一次元的な乾燥を実施した。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ことと併せて、乾燥環境中の水和反応を評価するために熱示差分析(TG-DTA)、粉末 X 線回析(XRD)/Rietveld 解析を行い、セメント鉱物の水和率と、CH、C-S-H の生成量を求めた。

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-1 に、XRD/Rietveld 分析によって得られたセメントの鉱物組成を表-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 分間練り混ぜを行った。その後、ブリーディングが収まるまで 30 分ごとに練り返しを行った。練り返しの後、40×40×160mm の型枠を用いて、気泡が入らないように打設を行った。一部の試験体ではセメント硬化体内部の相対湿度測定のセンサ埋設のために、打設時に乾燥面(40×40mm)から 30mm, 50mm, 70mm の部分に測定深さが 20mm になるようにスタイロとテフロンシートを挿入し、湿度計埋設のための孔を設けた。湿度計を埋設した後に紙・油粘土とアルミテープを使用して封をした。

脱型は材齢 1 日後に実施し、脱型後、2 日間 20°C60%

*1 広島大学 先進理工系科学研究科 (学生会員)

*2 広島大学 先進理工系科学研究科 准教授 博士(工学) (正会員)

*3 東京大学 大学院工学系研究科建築学専攻 教授 博士(工学) (正会員)

表-1 セメントの特性(値)と化学組成

Density (g/cm ³)	Blain Value (cm ² /g)	Ig.loss (%)	Chemical composition (mass%)									
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ 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-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 ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	MgO	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ ·1/2H ₂ O	CaCO ₃
	57.14	19.61	4.29	10.48	0.22	1.1	5.13	2.04

表-3 試験体諸元

乾燥環境	保管環境	乾燥期間(日)	種類
20°C 11%RH 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 本実験で使用した塗材

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

RH の恒温恒湿室で気中保管をした。材齢 3 日に乾燥面(40×40mm)以外の面をアルミテープでシールし、40×40×80 mm の寸法に湿式で切断したあと、切断面乾燥のため 1 日間 20°C60%RH の部屋で再度保管をし、乾燥後に切断面をアルミテープでシールした。

本実験の諸元を表-3 に示す。塗装の有無が湿度変化、水和反応に与える影響を検討するため、比較的透気抵抗の小さい塗装 A (マスチック A) と、透気抵抗の大きい塗装 B (可とう系改修塗材 E) を使用した。塗装は材齢 4 日から開始し、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 に示す。対象とした塗材は、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⁹⁾。

すべての塗装工程が終了したあと、試験体を二種類の乾燥環境(20°C11%RH 環境, 40°C乾燥炉)に静置した。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。

2.2 水和停止作業

TG-DTA 及び XRD に供する試料粉末は、水和停止を行った。粉末採取は、各試験体の各乾燥期間において、乾燥面から 30, 50, 70mm の部分からコンクリートドリルを用いて粉末を採取した。採取した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。一般的にセメントの水和停止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⁹⁾、TG-DTA によって測定される炭酸カルシウム量に影響を与える可能性があるため、本研究では凍結乾燥機による水和停止を採用してい

る。水和停止した試料はサンプル瓶で封をし、分析を行うまでデシケータで保管した。デシケータは 11%RH 環境に調湿し、CO₂除去剤を設置している。

各分析に使用する粉末には 90 μm 以下になるように N₂ 環境下でふるい分級を実施した。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。

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予め試験体を開けた孔にハイグロクロン(センサ型の温湿度ロガー)を埋設し、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(±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±2mg, 25°Cから 1000°Cまでの昇温速度 10°C/min, N₂ 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、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。

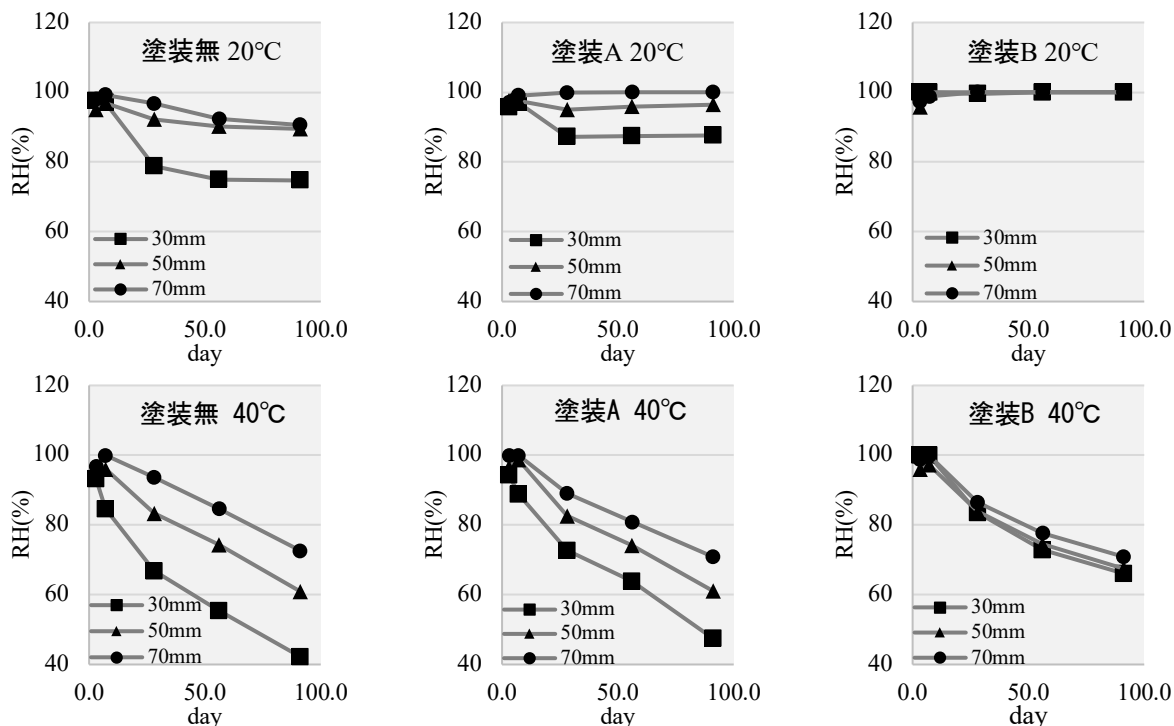


図-1 セメント硬化体内部相対湿度

(3) XRD/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, 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° , スキャンスピード $2^\circ/\text{min}$ とし、リートベルト解析ソフトは TOPAS を使用した。分析は 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 (ペリクレーズ), $CaCO_3$ (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⁷⁾。非晶質物質量は内部標準 $\alpha-Al_2O_3$ の定量値から式(1)より算出した⁸⁾⁹⁾。

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

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。

3. 実験結果および考察

3.1 セメント硬化体試験体内部相対湿度結果

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-1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乾燥の塗装無試験体の結果より、乾燥面からの距離が近いほど早期に相対湿度が低下し、セメント硬化体内部に相対湿度に差が生じていることが分かる。また、塗装種類によって乾燥の進行の程度が異なっており、透気抵抗が小さい塗装 A では乾燥面から距離の近い 30mm 部分で相対湿度が 85%RH 程度まで低下しているのに対し、透気抵抗が大きい塗装 B では、乾燥材齢 91 日までまったく相対湿度の低下が確認できない。このことより、塗装 B によって水分逸散の抑制が行われていることがわかった。40°Cの強乾燥環境でも、おおよその傾向は 20°Cと同様であるが、全体的に相対湿度の低下量が多い。塗装無の試験体では内部相対湿度が最も低下し、乾燥材齢 91 日時点の 30mm 部分で 40%RH まで低下した。また、塗装種類別の比較でも 20°Cと同様の傾向がみられたが、透気抵抗の大きい塗装 B でも乾燥材齢 91 日に 70%RH 程度まで相対湿度が低下した。一方で、乾燥面からの距離の影響は小さく、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。

3.2 CH 生成量

TG-DTA より得た CH 生成量の乾燥期間による変化を図-2に示す。上段に乾燥環境 20°Cの結果を、下段に乾燥環境 40°Cの結果を示した。ここで塗装 B は各種塗装の中で最も塗装による保護効果が確認されたため選定し

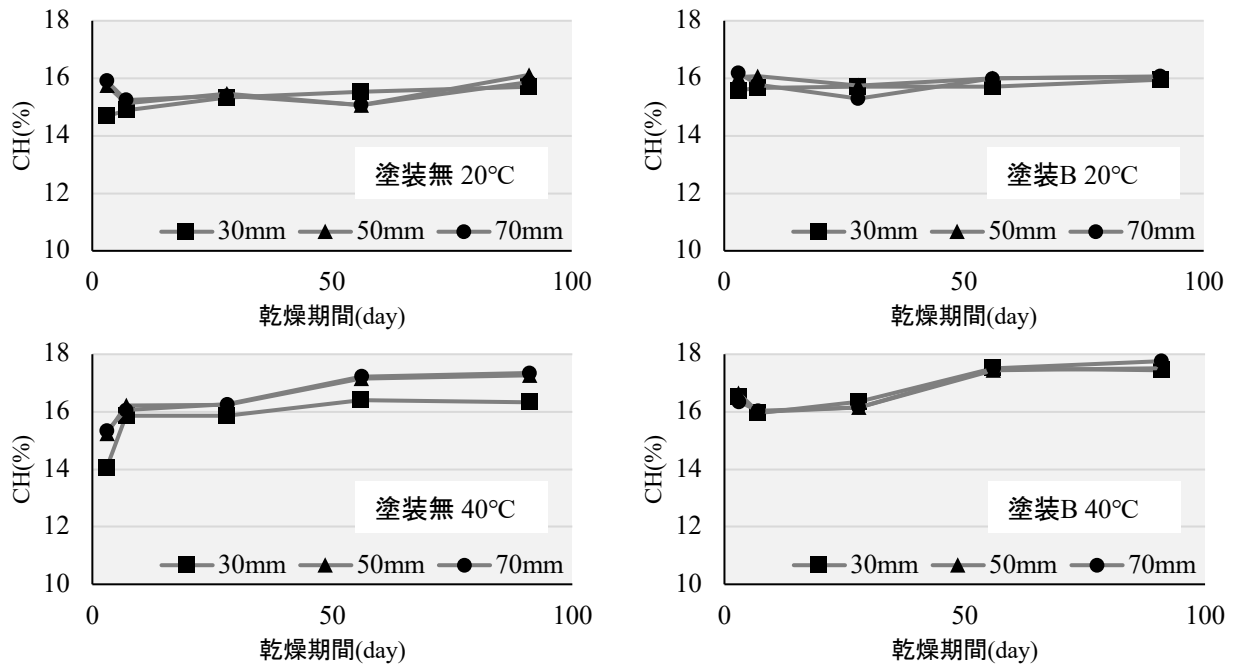


図-2 CHの生成量

ている。

20°C乾燥の塗装無と塗装B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く、塗装の有無の影響についても、塗装無より塗装BのほうがややCH量が多いものの、顕著な差は確認できなかった。

Mateusz ら¹⁰⁾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、内部相対湿度が約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-1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30mm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。これは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。図-3に塗装Bの乾燥環境別の結合水量の結果を示す。結合水量に着目しても、40°C乾燥環境下の方が、全体的に水和反応が進行していることがわかる。以上よりCHの生成量の結果と結合水量の結果は整合している。

乾燥面からの距離に着目すると、40°C乾燥塗装無の最も乾燥面に近い30mm部分では乾燥材齢28日付近から、50mm、70mm部分では乾燥材齢56日からCHの生成の増加量が小さくなっている。特に30mm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Bでは、30mm位置の試料も、50mm、70mm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¹¹⁾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¹²⁾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。

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¹³⁾。

対象とする試料は、図-2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-2 で示した CH の生成量の結果と同様に、乾燥環境でもわずかに水和反応が継続していることが分かった。

一方、外部への水分逸散の抑制効果が高い塗装 B の試験体では、塗装無と比較して全体的に C-S-H の生成量が大きいことがわかる。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 C₃S、C₂S の水和率の経時変化を図-5 に示す。なお水和率については、式(2)を用いて算出した¹⁴⁾。

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

ここで、 α_t : 材齢 t における C₃S または C₂S の水和率

P_o : 未水和時の C₃S または C₂S 量(%)

P_i : 材齢 t における C₃S または C₂S 量(%)

図-5 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 C₃S、C₂S 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 C₃S の水和率は同程度となった。

塗装 B 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。

C₃S と C₂S の水和率に着目すると、両試験体で C₃S より C₂S の水和率が全体的に低くなっていることがわかった。これは Mejihede ら¹⁵⁾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。C₂S の水和反応は、C₃S 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、C₂S の水和率に差異が生じたものと推測される。

4. 結論

研究用普通ポルトランドセメントを用いたセメント硬化体を一次元方向に 20°C、40°C 環境で乾燥させ、乾燥面からの内部相対湿度、および水和生成物の分布を調査した。その結果、塗装を施した試験体では塗装無の試験体と比較して、内部の CH や C-S-H の生成量、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、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。また、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、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見られた。

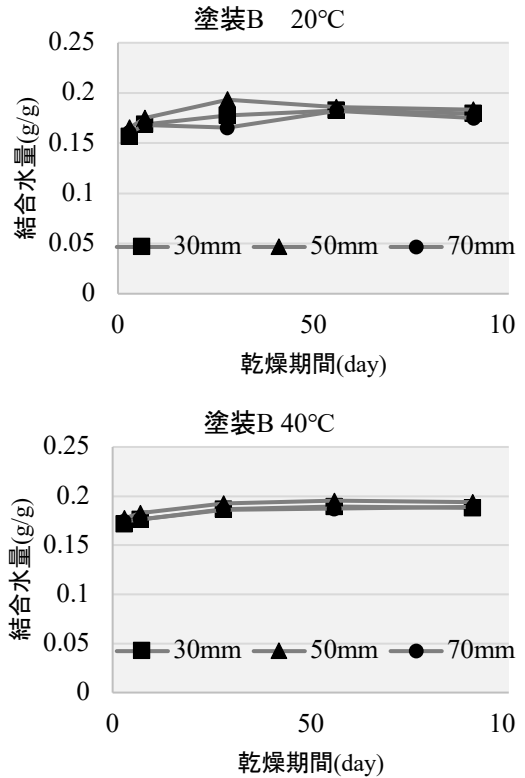


図-3 結合水量 (乾燥環境別)

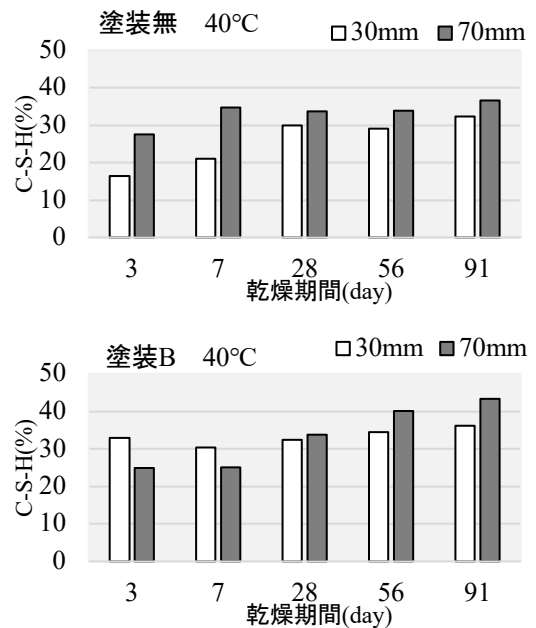


図-4 C-S-H 生成量

謝辞

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。

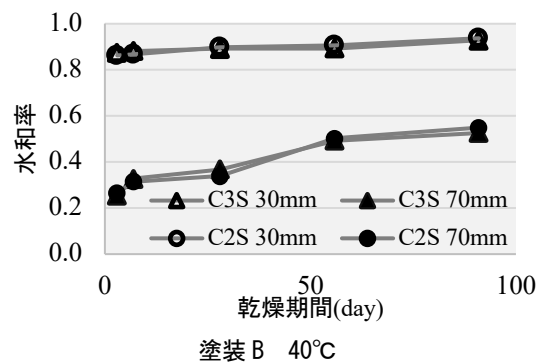
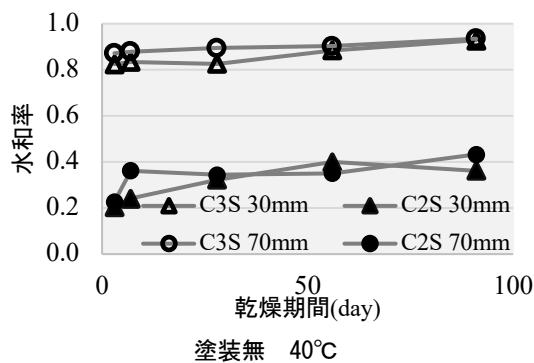


図-5 各 C₃S と C₂S の水和率

参考文献

(1) 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.17, No.1, 1995, pp.759-764

(2) 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, pp.33-44, 1995

(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, 2020

(4) 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 1990年1月, pp.37-49

(5) 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

(6) 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

(7) 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号, 第623号 1-8, 2008年1月

(8) 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, 2021

(9) 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

(10) 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)

(11) 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)

(12) 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

(13) 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

(14) 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

(15) 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)