

論文 コンクリートの化学的結合水の計測方法に関する研究

紺谷 修^{*1}・石澤 昭浩^{*2}・浅野 研一^{*3}・高田 敏也^{*4}

要旨：コンクリート中の水分は蒸発可能水と化学的結合水に分けられる。コンクリート中の蒸発可能水は、105℃でコンクリートを乾燥させ恒量に達した状態での質量減少により評価する簡便な方法が一般的である。一方、コンクリートの化学的結合水については、強熱減量により評価する方法が用いられているが、高温領域ではコンクリートから水分だけでなくCO₂が放出されるので、質量変化だけでは正確な計測ができない。そこで、本研究では、高温加熱により一旦蒸発させたコンクリート中の水分を凝縮回収し、さらに骨材に含まれる結晶水量を補正することにより、化学的結合水を正確に計測する方法について提案した。

キーワード：コンクリート、蒸発可能水、化学的結合水、骨材、結晶水、水分回収法

1. はじめに

近年、経済的・環境的配慮から既設のコンクリート構造物を適切に維持管理し、長期間に渡って供用することが求められている。一方、コンクリート中の水分は、その物理的・化学的特性の長期的耐久性に大きな影響を持つので、コンクリート中の水分量を正確に計測することが重要となっているが、化学的結合水については計測方法が確立されていないのが現状である。

コンクリート中の水分は乾燥のしやすさに応じて Evaporable Water と Non-evaporable Water に分けられる。また、水和生成物との結合の強さに応じて、細孔内に存在する Free Water (Capillary Water)、水和生成物に吸着している Gel Water、セメントと反応している Chemically Bound Water に分類できる。^{1),2)} 厳密には、Evaporable Water の一部は Chemically Bound Water に、Non-evaporable Water の一部は Chemically Bound Water に分類される³⁾ が、ここでは、単純化のために、Free Water と Gel Water をあわせて Evaporable Water (以下、蒸発可能性) とし、Chemically Bound Water (以下、化学的結合水) は Non-evaporable Water に対応する⁴⁾ と考える。本論文では、これらの用語

のうち、蒸発可能水と化学的結合水を用いる。

コンクリート中の蒸発可能水を評価する方法としては、D-Drying 等、厳密な評価法があるが、Oven-Drying^{3),5)} (以下、オーブンドライ：105℃でコンクリートが恒量に達するまで加熱する乾燥方法) での質量減少により評価する簡便な方法が一般に用いられている。

一方、コンクリートの化学的結合水については、強熱減量による方法が用いられているが、高温領域ではコンクリートからの水分の発生が終了する温度より低い温度で CaCO₃ の加熱分解により生成される CO₂ が放出される⁶⁾ ので、質量減少だけでは正確な水分量の評価は難しい。

さらに、コンクリートに用いられている骨材の多くにはオーブンドライでも放出されない結晶水が存在している。結晶水の含有率は小さいが、コンクリートに占める骨材量は大きいので、結晶水量は水分を評価する上で無視できない。

本研究では、コンクリートを加熱して一旦蒸発させた水分を凝縮回収し、さらに骨材に含まれる結晶水量を補正することにより、化学的結合水を正確に計測する方法 (以下、水分回収法) について提案した。

*1 鹿島建設(株) 原子力部原子力設計室 副部長 Ph.D. (正会員)

*2 鹿島建設(株) 原子力部原子力設計室 課長代理

*3 (株)八洋コンサルタント 技術センター コンクリート技術部 部長 (正会員)

*4 (株)八洋コンサルタント 技術センター 調査・環境部 グループリーダー

2. 水分回収装置の製作

製作した水分回収装置の概要を図-1に示す。電気炉の中央に孔を設け、ステンレス製の加熱容器を設置し、電気炉の外側に水蒸気の凝縮・回収装置を配置した構成となっている。加熱容器に封入したコンクリート試験体を加熱し、発生した水蒸気を窒素ガスにより移送し、凝縮水をメスシリンダーで回収するとともに、残った水蒸気分を乾燥剤（CaCl₂）で吸湿する。水分回収量は、凝縮水と乾燥剤の質量増加分の和となる。発生するCO₂は乾燥剤と再結合することなく装置の外部に放出される。窒素ガスは、水蒸気やCO₂を移送するだけでなく、試験体の酸化を防ぐ重要な役割を果たしている。また、熱電対は試験体の温度計測のために設置した。

蒸留水を用いた水分回収試験結果を表-1に示す。また、骨材の結晶水の影響を除くために硬化したセメントペーストを用いて実施した水分回収試験結果を表-2に示す。両試験結果ともにより回収性を示している。なお、表-2の回収水量が練混ぜ水より多くなっているのは、セメントに含まれていた湿分が原因と考えられる。

本装置の最高加熱温度は、事前にコンクリートや骨材からの水分の放出がなくなる温度を調査し、850℃とした。試験体のサイズは、採用した電気炉の大きさにより、高さと同直径ともに10cm以下とする必要がある。

3. 既往の試験方法との比較

化学的結合水を計測する既往の方法のうち、評価手順が明確に規定されている方法としては、粉碎試料を600℃まで加熱し質量減少（600℃における強熱減量）を計測する方法⁷⁾が挙げられる。

本研究では、水分回収法の有効性について検討するために、表-3に示す検討ケースについて化学的結合水の評価を行った。

計測方法1は、提案した水分回収法である。加熱温度と水分回収量との関係を把握するために、段階的に加熱し水分回収量と質量減少を計測する検討を計測方法2として実施した。なお、質量計測は、冷却中の吸湿を防止するため、加

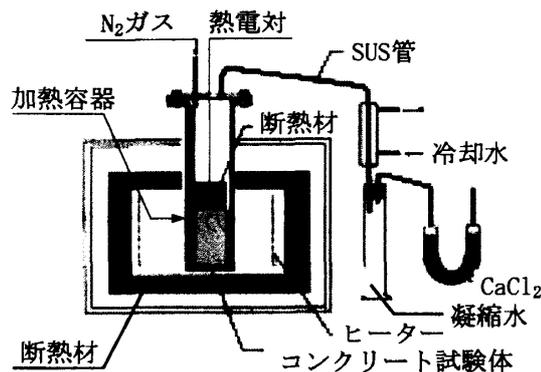


図-1 水分回収装置の概要

表-1 蒸留水による水分回収試験結果

試験体 No.	#1	#2
加熱前水量(g)	100.06	100.03
回収水量(g)	100.00	99.94
回収率(%)	99.94	99.91

・回収率=回収水量/加熱前水量×100

・加熱条件：400℃、3時間保持

表-2 ペーストによる水分回収試験結果

試験体 No.	#1	#2
加熱前質量(g)	424.60	423.77
練混ぜ水量(g)	84.92	84.75
質量減少(g)	88.28	88.07
回収水量(g)	86.03	85.65
回収率(%)	101.3	101.1

・回収率=回収水量/練混ぜ水量×100

・使用材料：普通ポルトランドセメント

・ペースト試験体：φ5×10cm, W/C=0.25

・養生条件：封緘養生（材齢28日で試験）

・加熱条件：室温～500℃間は20℃/分で加熱し、500℃で2時間保持、500℃～850℃間は10℃/分で加熱し、850℃で3時間保持。

表-3 検討ケース一覧

計測方法	実施内容
1 水分回収	850℃まで加熱し、水分回収量と質量減少を計測。
2 水分回収 (段階加熱)	850℃まで段階的に加熱し、水分回収量と質量減少を計測。
3 600℃ ⁷⁾ 強熱減量	粉碎試料1gを用いて600℃における強熱減量を計測。
4 600℃ 強熱減量	シリンダー試験体により600℃における強熱減量を計測。

*：温度設定：200,300,400,500,600,700,850℃

熱容器に窒素ガスを流したまま室温まで試験体を冷却して実施した。粉碎試料を用いた 600℃での強熱減量による方法⁷⁾を計測方法 3 として実施した。粉碎試料の代表性について検討するため、粉碎せず、そのままシリンダー試験体を用いて 600℃での強熱減量を計測する方法を試験方法 4 として実施した。

表-4 に用いたコンクリート調合を示す。骨材としては玄武岩の碎石・砕砂を用いた。シリンダー試験体のサイズはφ10×20cm で、20℃、60%の恒温恒湿室で型枠に入れたままの封緘状態で養生し、材齢 3 年程度で試験を実施した。計測方法 1 及び 2 では、シリンダーを長さ方向に 2 分割しφ10×10cm の試験体とした。

表-5 に化学的結合水の計測結果をまとめて示す。蒸発可能水率は、オーブンドライによる質量減少のオーブンドライによる絶乾状態に對

する質量%である。化学的結合水率（強熱減量あるいは回収した水分量）は、オーブンドライによる絶乾状態に対する質量%で示した。

蒸発可能水率を比較すると 5.5~5.8%程度となっており、試験体を通じてほぼ一定の値を示している。試験方法 1 及び 2 を比較すると、850℃における水分回収量と質量減少は同程度の値となっており、段階的な加熱の影響は少ないと考えられる。850℃では、発生する CO₂ のために水分回収量は質量減少よりも小さく (3.55, 3.53 vs. 3.21, 3.16) なっている。試験方法 2 の 600℃における水分回収量と質量減少を比較すると、同程度の値 (3.06 vs. 3.10) となっている。

一方、試験方法 3 及び 4 では、600℃における強熱減量は、それぞれ、2.88, 2.86 で、同様の値となっているが、試験方法 2 の 600℃における水分回収量 (3.10) や質量減少 (3.06) と比較するとかなり小さくなっている。これは、試験方法 1 及び 2 では窒素雰囲気中で加熱したが、試験方法 3 及び 4 では気中で加熱したので、サンプルが酸化したことが原因と考えられる。また、サンプルが試験後褐色に変色していたことから、Fe₂O₃ 等の酸化物が生成されたと推測できる。

なお、蒸発可能水量と化学的結合水率（水分

表-4 コンクリート調合

水	セメント	細骨材	粗骨材
176	320	920	992

- ・単位: kg/m³, 水セメント比: 55%
- ・骨材: 表乾状態, 吸水率: 細骨材(2.35%)
粗骨材(1.93%) (骨材の吸収水量: 39.9kg/m³)
- ・練混ぜ時の水分量 = 176 + 39.9 = 215.9kg/m³

表-5 化学的結合水率の計測結果

*** 計測方法	試験体 No.	蒸発可能水率 (%)	化学的結合水率** (%)									
			600℃				850℃					
			強熱減量		水分回収		強熱減量		水分回収			
1	水分回収法	1	5.93	5.77	3.11	3.06	3.15	3.10	3.57	3.55	3.23	3.21
		2	5.81						3.58		3.22	
		3	5.58						3.51		3.18	
2	水分回収法 (段階加熱)*	7	5.26	5.52	2.98	3.06	3.02	3.10	3.46	3.53	3.09	3.16
		8	5.59		3.10		3.13		3.58		3.21	
		9	5.70									
3	600℃ 強熱減量 ⁷⁾	10		2.88	2.88	2.88		2.88		2.88		2.88
		11			2.93				2.83			
		12			2.86				2.86			
4	600℃ 強熱減量	4	5.84	5.69	2.86	2.86		2.86		2.86		2.86
		5	5.63		2.82				2.82			
		6	5.61		2.89				2.89			

* : 段階加熱での温度保持時間 14 時間 (200, 300℃), 6 時間 (400, 500℃), 3 時間 (600℃以上)

** : 本計測では骨材の結晶水を含む。 *** : 全ての計測方法について、昇温速度 20℃/分

回収)の計測結果より 1m^3 当りの水分量を計算すると、計測方法1及び2でそれぞれ 207.8kg/m^3 及び 202.4kg/m^3 となり、骨材の結晶水を含んでいるにも拘らず、練混ぜ時水分量 215.9kg/m^3 よりも小さいが、この理由としては、長期にわたった養生期間中の封緘が完全ではなく、水分の一部が逸散した可能性が考えられる。

図-2に段階的に加熱した試験体7~9の温度と水分回収量あるいは質量減少との関係を示す。

水分回収量と質量減少を比較すると、600~700℃までは同一傾向であるが、850℃では質量減少の方が水分回収量よりも大きくなっている、これは、 CaCO_3 の熱分解で発生した CO_2 の影響であると考えられる。また、600℃以上の温度領

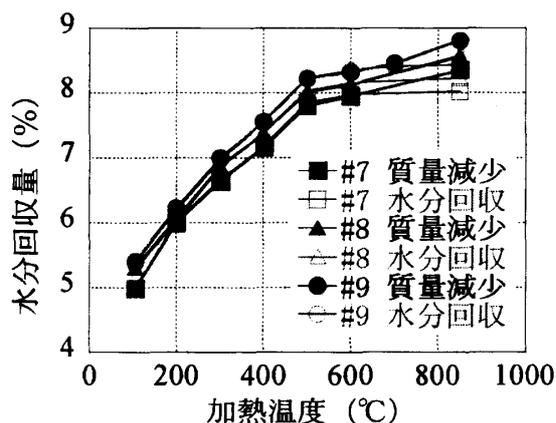


図-2 温度と化学的結合水率との関係

域でも水分が放出されていることがわかる。

以上より、600℃における強熱減量を化学的結合水と考えることは、 CO_2 の影響を除去する上では比較的合理的な温度設定と考えられるが、600℃以上の温度領域でも水分が発生すること、サンプル自体が酸化すること等、誤差を生じる要因が存在しているので、今回提案した水分回収法は従来の600℃における強熱減量と比較すると精度の高い方法であると考えられる。

4. 骨材の結晶水について

コンクリート用骨材としては多種多様な岩種が用いられるので、火成岩・堆積岩や山砂・山砂利等、広い範囲で骨材サンプルを収集し吸水率及び結晶水率を計測した。吸収水は、表乾状態から絶乾状態の間で骨材が保持する水分である。結晶水の計測では、オーブンドライにより絶乾状態とした骨材を850℃まで加熱し、その際に発生する水分回収量と質量変化を計測した。

表-6に骨材の吸水率と結晶水率の計測結果を示す。今回調査した骨材の結晶水率は0.28%~1.69%であった。石灰石を除くと、堆積岩の結晶水率は1.0%を超え、火成岩の結晶水率は1.0%を下回る傾向を示した。また、石灰岩と硬質砂岩については水分以外の放出量が1.0%を超えた。石灰岩の減量は CO_2 の放出が原因である。硬質砂岩から放出された水以外の物質は不明で

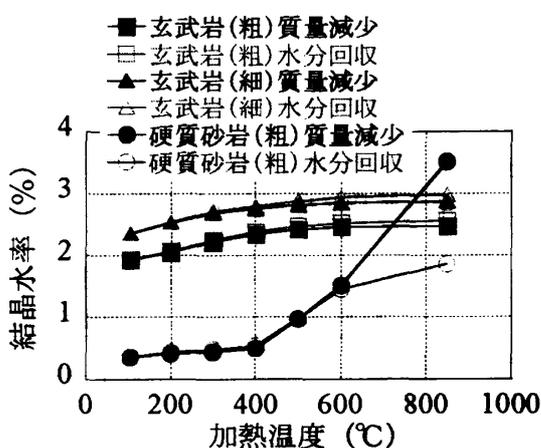
表-6 骨材の結晶水計測結果

試料名	吸水率 (%)	加熱後骨材質量		質量減少に基づく結晶水量		回収水量に基づく結晶水量		水分以外の質量減量	
		105℃	850℃	質量減少に基づく結晶水量		回収水量に基づく結晶水量		水分以外の質量減量	
		(g)	(g)	(g)	(%)**	(g)	(%)**	(g)	(%)**
玄武岩 碎石	1.93	558.24	554.96	3.28	0.59	3.61	0.65	-0.33	-0.06
玄武岩 碎砂	2.35	642.15	638.38	3.77	0.59	3.70	0.58	0.07	0.01
花崗岩	0.68	484.00	481.71	2.29	0.47	2.20	0.45	0.09	0.02
花崗岩(破碎試料)*		381.64	379.72	1.92	0.50	1.59	0.42	0.33	0.09
石灰岩	0.83	520.21	510.38	9.83	1.89	1.47	0.28	8.36	1.61
硬質砂岩	0.36	522.94	509.33	13.61	2.60	6.77	1.29	6.84	1.31
硬質砂岩(破碎試料)*		350.74	339.50	11.24	3.20	5.94	1.69	5.30	1.51
凝灰角礫岩	4.10	418.35	414.02	4.33	1.04	4.31	1.03	0.02	0.00
山砂利 (粗骨材)	0.71	604.61	595.04	9.57	1.58	8.30	1.37	1.27	0.21
山砂 (細骨材)	1.51	541.48	532.57	8.91	1.65	7.69	1.42	1.22	0.23

* : 粒径 0.3mm 以下 ** : 絶乾骨材質量に対する百分率 加熱条件 : 20℃/分, 850℃で3時間保持

あるが、回収水からは硫化水素臭が確認できた。なお、骨材の吸水率と結晶水率との間には特に関連性は認められなかった。

図-3に、段階的に加熱した硬質砂岩及び玄武岩の温度と結晶水率との関係を示す。玄武岩は600℃までの加熱で大部分の結晶水が放出されている。なお、水分回収が質量減少よりも大きくなっているのは、水分回収装置の中に残っていた空気による骨材の酸化が原因であると考えられる。硬質砂岩については、600℃以上の温度でもかなりの結晶水が放出され、水分以外の質量減少も急速に大きくなっている。



(加熱条件:表-5のコンクリート試験体と同様)

図-3 温度と結晶水率との関係

5 結晶水が化学的結合水評価に及ぼす影響

骨材の結晶水がコンクリートの化学的結合水の評価に及ぼす影響について表-4の調査を用いて検討した。

水和率100%の場合、化学的結合水はセメント質量の23%程度²⁾となる。より現実的な値として、水和率を80%と仮定するとセメント量の18.4%となり、表-4の調査では化学的結合水量は58.9kg/m³となる。また、玄武岩の骨材の結晶水率を0.65%とすると、結晶水量は粗・細骨材あわせて12.2kg/m³となる。

このような条件のコンクリートから水分回収法により水分を回収し、骨材の結晶水を補正した量を化学的結合水として、式(1)²⁾より水和率を

計算すると、当然のことながら80%となる。

$$\text{水和率} = \frac{\text{化学的結合水量}}{\text{セメント量} \times 0.23} \quad \text{--- (1)}$$

一方、骨材の結晶水を補正しないで回収水分量を化学的結合水量とみなすと96.6%となり、さらに、結合水率が0.79%を超える骨材を用いると水和率は100%より大きくなり意味のない値になる。以上より、化学的結合水を計測する場合は、骨材の結晶水を補正することが極めて重要であることがわかる。

6 化学的結合水の計測方法の提案

回収水量から骨材の結晶水量を補正し化学的結合水量を評価する方法について、以下にコンクリート試験体を用いて検証した。

表-7の調査により製作した1体のコンクリート試験体(φ10×20cm)を用いて化学的結合水量の評価を実施した。骨材は硬質砂岩の碎石・砕砂を用いた。骨材の表乾状態の管理が難しいので、絶乾状態の骨材を用い、骨材を表乾状態とするための水分を補正水として練混ぜ水に加えた。コンクリート材料の総和は3527.1g、そのうち練混ぜ水量は298.9gであったので、コンクリート中の水分量率は8.47%であった。

表-8に骨材の結晶水計測結果を示す。試験実施時の質量は3520.2gで当初より若干質量が減少しているが、これは、試験体を長さ方向に2分割した際に試験体の一部が破片として回収できなかったためである。回収水量及び骨材の結晶水量はそれぞれ、342.2g(9.72%)、43.7g(1.24%)で、骨材結晶水を除いた回収水量は298.5g(8.48%)となり、当初の水分量率8.47%と整合している。以上の状況を表-9に示す。

なお、本検討では、評価法自体の有効性を確認するために、試験体をオーブンドライで乾燥させず、蒸発可能水、化学的結合水及び骨材の吸収水や結晶水も含めた回収水分量から、使用した骨材の結晶水を計測し補正することにより、練混ぜ時に用いた水分量を正確に計測できることを示した。

コンクリートからの回収水量から、CO₂や試

料の酸化等の影響を除去し、骨材の結晶水量を補正することにより、コンクリートの化学的結合水量を正確に計測する手順を下記に示す。

- 1) コンクリート試験体をオーブンドライで乾燥させる。(質量減少は自由水量に対応)
- 2) コンクリート試験体を 850℃まで加熱し発生する水分量を回収し計測する。
- 3) 骨材をオーブンドライで乾燥させる。
- 4) 骨材の結晶水量を計測する。
- 5) コンクリート試験体から回収した水分量から骨材の結晶水量を補正し、化学的結合水量を求める。

7 まとめ

本研究では、コンクリートの化学的結合水を計測する方法として、水分回収法を提案した。以下にまとめを示す。

- 1) 水分回収法では、CaCO₃の熱分解によるCO₂や試料の酸化等、誤差要因を除去できるので、従来の方法より高い精度でコンクリートの化学的結合水を計測することができる。
- 2) 骨材の結晶水率は小さいが、コンクリートに占める骨材量は大きいので、コンクリートの化学的結合水量を正確に評価するためには、結晶水の補正が極めて重要である。
- 3) 水分回収法では、600℃における強熱減量のように試料が恒量になるまで計測を繰り返す必要が無いので、計測時間を大幅に短縮できる。
- 4) 骨材の結晶水についてはほとんどデータが存在しないので、適切なサンプル量やばらつき評価等、骨材の結晶水の評価方法については、さらに検討する必要がある。

参考文献

- 1) Powers, T. C. and Brownard, T. L.: Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste, Portland Cement Association, Bulletin 22, 1948
- 2) Neville, A. M.: Properties of Concrete, 3rd edition, Longman Scientific & Technical, pp26-35, 1981
- 3) Taylor, H. F. W.: Concrete Chemistry, Academic Press, pp26-35, 1990

表-7 コンクリート調合と練混ぜ材料の質量

	水	セメント	細骨材	粗骨材	補正水
調合	176	320	864	968	23.3
練混ぜ量	264	480	1295.4	1452.8	34.9

- ・単位：調合 (kg/m³), 練混ぜ量 (g)
- (骨材は絶乾状態のものを用いた。)
- ・吸水率：細骨材 (1.94%), 粗骨材 (0.674%)
- ・補正水量=864×1.94%+968×0.674%=23.3kg/m³
- ・練混ぜ水分量=264+34.9=298.9g
- ・コンクリート中の水分率=298.9/3527.1=8.47%

表-8 結晶水の計測結果

計測項目	計測結果
絶乾骨材質量* (細:648g, 粗:726g)	1374.0g
850℃加熱後骨材質量	1340.0g
質量減少	34.0g
質量減少率	2.47%
回収水量 (=結晶水量)	21.8g
回収水量率	1.59%

- *：表-7に示した割合の混合骨材を用いた。
- 回収水量率=結晶水量/絶乾骨材質量

表-9 コンクリート水分量の計測結果

計測項目		計測結果
材料質量合計		3527.1g
試験体製作時		3526.0g
封緘養生後試験体質量		3524.5g
試験体質量	a	3520.2g
コンクリートからの回収水	b	342.2g
骨材の結晶水	c	43.7g
コンクリート化学的結合水	b-c	298.5g
水分量率	(b-c)/a	8.48%

- 4) Mindess, S. and Young, J. F.: Concrete, Prentice-Hall, Inc., pp101-106, 1981
- 5) Copeland, L. E. and Hayes, J.C.: Determination of Non-Evaporable Water in Hardened Portland Cement Paste, ASTM Bulletin No. 194, pp.70-74, 1953
- 6) (社)セメント協会 セメント化学専門委員会 :セメント硬化体の炭酸化, セメント・コンクリート, No.547, pp26-32, 1994
- 7) 「コンクリートの試験・分析マニュアル」, C-3 化学組成の分析-結合水, (社)日本コンクリート工学協会, 2005.5