

論文 セメント硬化体の物質透過性に及ぼす粗大毛細管空隙構造の影響

田野原 孝之^{*1}・五十嵐 心一^{*2}

要旨：配合を変化させたセメントペースト研磨面の反射電子像の画像解析により，粗大な毛細管空隙量とその細孔径分布を求めた。また，物質透過性を溶媒置換法により求めた拡散係数により評価し，空隙構造との関係を検討した。材齢の進行にともなう粗大な毛細管空隙量の減少とともに拡散係数は減少し，両者には良好な相関性が認められた。また，細孔径分布における最大細孔径と拡散係数は非常に良好な相関性が得られ，空隙構造の連続性を反映していることが示唆された。

キーワード：画像解析，溶媒置換法，拡散係数，粗大毛細管空隙，最大細孔径

1. 序論

コンクリート構造物の強度や耐久性を低下させる劣化現象は，塩害による鉄筋腐食，アルカリ骨材反応等が代表的であり，いずれの場合もコンクリート中の塩化物イオン等の物質移動が深く関係している。すなわち，コンクリート構造物の劣化現象は物質の移動経路となる空隙構造と非常に密接な関係がある。

セメント硬化体の空隙構造は，大小様々な空隙が相互に連結した構造となっており，その形状および空隙量は水セメント比，水和度および養生方法により相違する。例えば，セメント硬化体の物質透過性は，水和により生成される水和生成物によって，連続した空隙が不連続になることに従って低下する。一方，シリカフューム等のポゾラン材料によりセメントの一部を置換した場合，それらの粒子による充填効果およびポゾラン反応による組織の緻密化に伴い，無混入の場合と比較して，長期材齢において物質透過性は著しく低下する。この場合，全空隙量に変化が認められなくても，物質透過性に変化が認められるので，単に空隙量だけでなく空隙構造を適切に評価することが重要となる。

セメントペーストの空隙構造を測定する代表的な方法として，水銀圧入法がある。この方法により，セメント硬化体中の数 nm から数百 μm

までの広い範囲の空隙を測定することができ，約 50nm 以上の径の空隙量がコンクリートの強度や耐久性に重大な影響を及ぼすことが明らかにされている¹⁾。しかし，水銀圧入法においては空隙の形状，空間的な分布および位置情報を得ることができず，またインクボトル効果などにより実際の細孔径分布を示しているとはいえない。そのため，結果として利用可能な情報は累積細孔径分布曲線において急激に細孔量が増大し始める径(しきい径)と総細孔量である言われている。

一方，セメント硬化体研磨面の反射電子像の画像解析²⁾はセメント硬化体中の空隙の形状や分布に関する仮定を導入することなく，直接空隙構造を評価できるため，水銀圧入法に代わる空隙構造の定量評価法として有力視されている。特に，画像解析法により評価される空隙構造には，水銀圧入法では低圧力域の測定であるため必ずしも明確な特徴の現れない約 1 μm 以上の径の粗大な毛細管空隙領域も含まれ，このような粗大な空隙の特徴はセメント硬化体の性能に特に敏感に反映されると考えられる。しかし，そのような画像解析により評価された毛細管空隙構造と物質透過性の関係を詳細に検討した例はない。

本研究では，配合を変化させたセメントペー

*1 金沢大学大学院 自然科学研究科環境基盤工学専攻 (正会員)

*2 金沢大学助教授 大学院自然科学研究科 博(工) (正会員)

スト研磨面の反射電子像の画像解析から得られる粗大毛細管空隙量やその細孔径分布に関する空隙構造の特徴と、物質透過性の評価法として溶媒置換法を用い、これによって求められた拡散係数との関係を明らかにし、セメントペーストの物質透過性に及ぼす粗大毛細管空隙構造の影響について検討を加えることを目的とする。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

セメントは普通ポルトランドセメント(密度：3.15，比表面積：3310cm²/g)を使用した。また、混和材として市販のシリカフューム(比表面積：20m²/g)を使用した。水結合材(W/B)比が0.25，0.4および0.6の3種類の普通セメントペースト，および水結合材比が0.4，0.6の2種類のシリカフューム混入セメントペーストを作製し，シリカフュームの置換率を10%とした。また，シリカフュームを使用した場合は，ポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤を使用した。以上のセメントペーストの配合を表-1に示す。

2.2 溶媒置換法³⁾

直径2cm，高さ4cmの円柱型枠にセメントペーストを打設し，材齢24時間にて脱型して直ちに水中養生を行った。拡散係数の測定は材齢1，7，28日とし，材齢7日および28日の試料に対しては測定前日に，その円柱供試体から厚さ1.6mmの薄板試料を切り出し，その薄板を水中に浸漬し，試験直前まで真空下にて水中養生を行った⁴⁾。測定開始時に薄板を取り出し，表面の水を注意深く拭き取り表乾状態とし，直ちにその質量を測定した。その後，2-プロパノール(脱水)に浸漬し，所定浸漬材齢にて試料を取り出して表面の溶媒を拭き取り表乾状態とし，その質量を測定した。質量変化が認められなくなるまで(ほぼ1～2日)浸漬と質量測定を繰返し行った。測定終了後，式(1)により拡散係数を求めた³⁾。

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1.127 \sqrt{\frac{Dt}{L^2}} \quad (1)$$

表-1 セメントペーストの配合

種類	水結合材比	シリカフューム置換率(%)
普通セメントペースト(PC)	0.25, 0.4 0.6	0
シリカフューム混入セメントペースト(SF)	0.4, 0.6	10

ここに， M_t は時間 t までに置換した溶媒の質量(g)， M_∞ は平衡状態に達した時までに置換した溶媒の質量(g)， D は拡散係数(m²/s)， t は経過時間(s)， L は試料の厚さの半分(m)

2.3 強熱減量試験

2.2に記述したのと同様に作製，養生を行った供試体から所定材齢にて供試体中心部から試料を採取し，直ちに105℃の炉乾燥を行った。乾燥終了後の試料を用いて，JIS R 5202に従って，1050℃まで加熱し，式(2)により強熱減量(IG)を求めた。

$$IG = \frac{M_{105} - M_{1050}}{M_{105}} \quad (2)$$

ここに， M_{105} は105℃乾燥後の質量(g)， M_{1050} は1050℃強熱後の質量(g)

2.4 不溶残分試験

2.2に記述したのと同様に作製，養生を行った供試体から所定材齢にて供試体内部から試料を採取し，直ちに105℃の炉乾燥を行った。乾燥終了後の試料を用いて，JIS R202に従って，不溶残分(IS)の測定を実施した。

$$IS = \frac{M_{insol}}{M_{105}} \quad (3)$$

ここに， M_{insol} は残分の質量(g)， M_{105} は105℃乾燥後の質量(g)

2.5 ポゾラン反応度の計算⁵⁾

ポゾラン反応度は，初期のポゾラン材の質量に対する所定材齢までに消費したポゾラン材の質量と定義される。シリカフュームを混入したセメントペースト中の未反応シリカフューム量を不溶残分試験により求めた。不溶残分の値を強熱減量の値で補正し，セメント硬化体の固体分の質量に対する未反応シリカフュームの質量

を求めた。初期のポズラン材の質量と所定材齢の未反応ポズランの質量の差から消費したポズランの質量を計算し、ポズラン反応度を計算した。

2.6 反射電子像観察および画像解析

材齢 1, 7, 28 日の供試体から厚さ 10mm, 直径 25mm 程度の円盤試料を切り出し、エタノール浸漬を行った。その後、真空樹脂含浸装置にてエポキシ樹脂を含浸させた後、その表面を耐水研磨紙およびダイヤモンドスラリーを使用して注意深く研磨を行って、金パラジウム蒸着を施し、反射電子像観察用試料とした。その試料を観察倍率 500 倍にて反射電子像を取り込んだ。1 画像は 1148×1000 画素からなり、1 画素は観察倍率 500 倍にて 0.22 μ m に相当する。取り込んだ画像に対して二値化を行い、未水和セメント粒子および毛細管空隙に相当する画素数をカウントし、一画素あたりの面積を求め、その観察画像に対しての面積率を求めた。ステレオロジーの原則に基づき面積率を体積率に等しいとし⁶⁾、単位セメントペーストマトリックス体積あたりの未水和セメントおよび空隙の体積とした。さらに各々の毛細管空隙をラベリングし、それらの円相当径を求め、その円相当径の小さいものから並べ換えて細孔径分布を評価した。

2.7 Powers モデルによる構成相の計算⁵⁾

求められた未水和セメント体積率と練り混ぜ初期のセメントの体積率の差から、式(4)によって水和度 α を求めた。

$$\alpha = 1 - \frac{VC_{BEI}}{VC_0} \quad (4)$$

ここに、 VC_{BEI} は画像解析による未水和セメントの体積率、 VC_0 は配合時のセメントの体積率

画像解析により求めた水和度から、Powers の水和反応モデルに基づいてセメントゲル体積を求めた。全体積から未水和セメント体積およびセメントゲルの体積を引くことにより、毛細管空隙の体積率を求めた。さらに、これから画像解析により求めた径が 0.2 μ m 以上の粗大な毛細管空隙量を差し引くことにより微細毛細管空隙

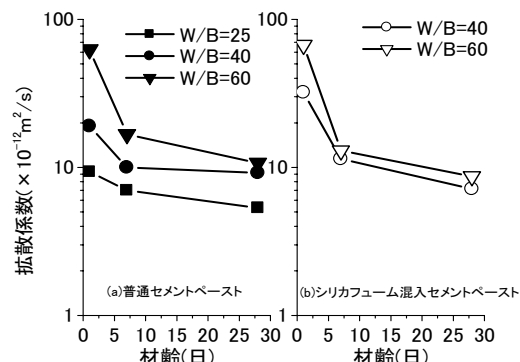


図-1 拡散係数の経時変化

量(細孔径が 3nm~0.2 μ m)を求めた。また、シリカフューム混入セメントペーストにおいてはセメントの水和による水和生成物の体積とポズラン反応による水和生成物の体積を加算して、ポズラン反応にて消費された水酸化カルシウムの体積率を減算したものを、この反応系において生成される水和生成物の体積率とした。全毛細管空隙量の体積率は、未水和セメント、未水和ポズランおよび生成された水和生成物の体積率を除いた残りの部分として求めた。また、画像解析により得られた径が約 0.2 μ m 以上の粗大な毛細管空隙量と、全毛細管空隙量との差から微細毛細管空隙量を求めた。

3. 結果および考察

3.1 材齢の進行にともなう拡散係数の変化

図-1 に水結合材比の異なる普通セメントペーストおよびシリカフューム混入セメントペーストの拡散係数の経時変化を示す。混和材の有無に関わらず、いずれの場合においても早期材齢において拡散係数は急激に低下し、特に高水セメント比の場合の拡散係数の低下が著しい。また、材齢の進行にともない水結合材比の相違による拡散係数の差は小さくなり、普通セメントペーストでは水結合材比 0.4 以上では材齢 28 日においてほぼ同程度の拡散係数を示す。一方、シリカフューム混入セメントペーストにおいては材齢 7 日において同様の傾向が認められ、水結合材比 0.4 と水結合材比 0.6 のセメントペーストはほぼ同程度の拡散係数を示す。セメントペーストの拡散係数について普通セメントペース

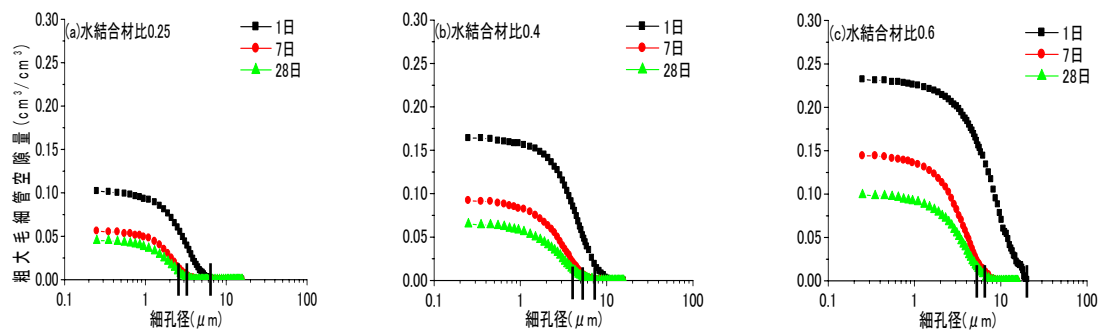


図-2 普通セメントペーストの細孔径分布 (I:最大細孔径)

トとシリカフューム混入セメントペーストを比較すると、材齢1日においては普通セメントペーストの方が小さな値を示す。しかし、材齢の進行にともないその差は小さくなり、特に、水結合材比が0.6の場合、シリカフューム混入セメントペーストの拡散係数は材齢7日において普通セメントペーストのそれよりも小さくなっている。また、普通セメントペーストにおいては材齢7日以降の拡散係数の低下が極めて小さいのに対して、シリカフュームを混入した場合、材齢7日以降も拡散係数の低下が認められる。すなわち、シリカフュームを混入したことによるポズラン反応の進行にともない、内部組織が緻密化していくことを示唆している。

3.2 材齢の進行にともなう細孔径分布の変化

図-2 は各水結合材比における普通セメントペーストの累積細孔径分布を示したものである。いずれの配合においても材齢の進行にともなう累積細孔曲線の変化は明らかであり、また、最大細孔径(累積細孔径分布曲線の立ち上がり部)は、材齢の進行にともない小さくなる。一方、図-3 はシリカフュームを混入したセメントペーストの累積細孔径分布を示したものである。これより、毛細管空隙量を普通セメントペーストと比較すると、シリカフュームの混入により材齢1日において既に粗大毛細管空隙量は普通セメントペーストより小さくなっている。また、最大細孔径も材齢の進行にともない小さくなり、同材齢においてもシリカフュームを混入することにより、最大細孔径は小さくなることがわかる。

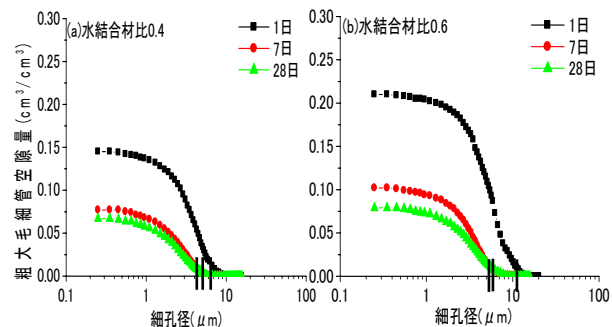


図-3 シリカフューム混入セメントペーストの細孔径分布 (I:最大細孔径)

ーストの累積細孔容積を示したものである。これより、毛細管空隙量を普通セメントペーストと比較すると、シリカフュームの混入により材齢1日において既に粗大毛細管空隙量は普通セメントペーストより小さくなっている。また、最大細孔径も材齢の進行にともない小さくなり、同材齢においてもシリカフュームを混入することにより、最大細孔径は小さくなることがわかる。

3.3 細孔構造の相違が拡散特性に与える影響

図-4 は各種セメントペーストの内部組織構成相の経時変化を示したものである。水結合材

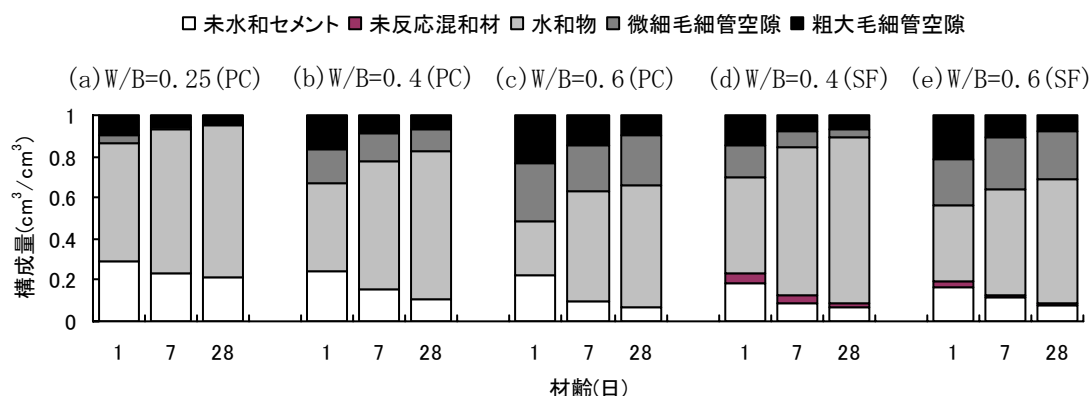


図-4 内部構成相の経時変化

比が著しく低い場合は、微細毛細管空隙量が少なく、粗大な空隙をある程度残したまま空隙の充填、細分化が進行し、結果として初期材齢より粗大空隙が孤立して分散しているような空隙構造を示す。一方、水結合材比が高い場合は、微細な空隙が多く含まれていることから、それらが画像解析で計数された粗大空隙の周囲に分布することになり、結果として、粗大空隙に連結するように微細空隙が存在することが考えられる⁷⁾。また、水結合材比が0.4のシリカフューム混入セメントペーストは同じ水結合材比の普通セメントペーストよりも、微細毛細管空隙量が少なく、より不連続な空隙構造であると考えられる。

図-5 に拡散係数と Powers のモデルを基にして求めたセメントペーストの全毛細管空隙量の関係を示す。全毛細管空隙量の減少にともない拡散係数は低下する傾向は認められるが、全毛細管空隙量が $0.3\text{cm}^3/\text{cm}^3$ 程度以下では両者の相関性は明確ではない。一方、図-6 はセメントペーストの拡散係数と反射電子像の画像解析により求めた比較的粗大な毛細管空隙量との関係を示したものである。最小自乗法による近似直線もあわせて示したが、両者には非常に良好な相関性が認められる。しかし、粗大な毛細管空隙量の減少が拡散特性に及ぼす影響を普通セメントペーストとシリカフューム混入セメントペーストで比較すると、シリカフュームを混入した場合の方が粗大毛細管空隙量の変化に対する拡散係数の変化率が若干大きくなっている⁸⁾。

図-7 はセメントペーストの拡散係数と画像解析により求めた細孔径分布における最大細孔径との関係を示したものである。最小自乗法による近似直線もあわせて示したが、水結合材比が0.6の材齢1日の普通セメントペースト(図中○で囲んだ点)はブリー징の影響が強く現れているようであり、このプロットを除くと、両者には非常に良好な相関性が認められる。

以上より、セメントペーストの拡散係数は物質が透過する空間である毛細管空隙構造と密接

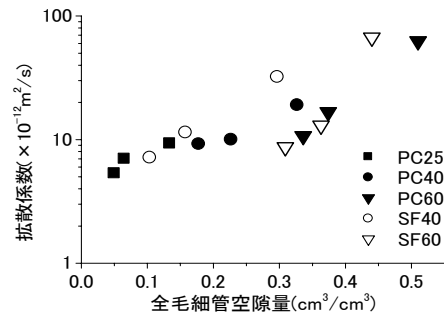


図-5 拡散係数と全毛細管空隙量との関係

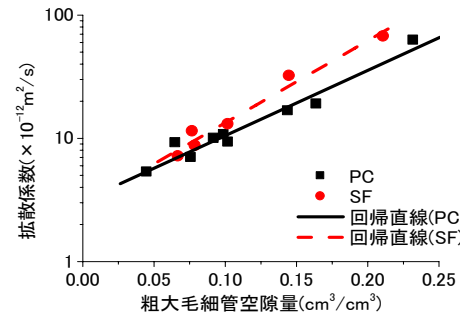


図-6 拡散係数と粗大毛細管空隙量との関係

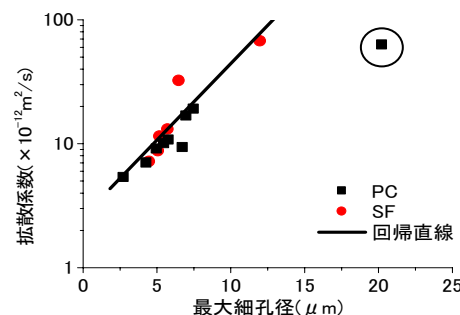


図-7 拡散係数と最大細孔径との関係

な関係があると考えられているが、水結合材比の相違およびシリカフュームの有無によってその関係には異なる面があることがわかる。また、セメントペーストの画像解析により求めた比較的粗大な毛細管空隙量と拡散係数は良好な相関性を示したことから、粗大な毛細管空隙量が拡散係数に及ぼす影響が大きく、このことは約50nm以上の径の空隙量がコンクリートの強度や耐久性に重大な影響を及ぼすという水銀圧入法を用いた既往の研究におけるより大きな空隙の影響に関する知見と一致している¹⁾。

一方、セメントペーストの画像解析により求めた細孔径分布における最大細孔径と拡散係数との関係に着目すると、両者には非常に良好な相関性が認められた。水銀圧入法により求められるしきい径は、水銀侵入がその径から連続的

に可能になるという観点から、拡散係数と良好な相関性を示し、その径が空隙構造の連続性を反映するといわれている⁹⁾。一方、画像解析により求めた最大細孔径は、円相当径としての最大値であり、その径以下あるいは径以上の空隙が任意の位置で切断された断面である。そのような最大細孔径に対応する空隙がどのような領域にも現れるということは、これに相当するような空隙が常に存在し、少なくともその径以下の空隙が連続構造を形成しうることを示す。したがって、材齢の進行にともない最大細孔径が小さくなり、拡散係数が小さくなるのは、物質移動は内部に存在する連続した最大空隙、もしくは欠陥に強く影響を受けることを示すと考えられる。したがって、水銀圧入法による最大細孔径の解釈とは若干意味は異なるが、水銀圧入法で得られる細孔径分布曲線と同様に、画像解析で求められた最大細孔径を示す空隙は拡散特性を決定する上で重要であり、セメントペーストの毛細管空隙の連続性の一つの特性値と考えられる。

5. 結論

- (1) セメントペーストの拡散係数は材齢の経過にともない低下し、シリカフュームを混入すると、その変化の傾向が若干異なる。
- (2) セメントペーストの全毛細管空隙量が同程度の値を示しても、水結合材比の相違およびシリカフュームの有無にともない、拡散係数の値は相違し、空隙構造の重要性が示された。
- (3) セメントペーストの拡散係数と画像解析により求めた粗大毛細管空隙量は非常に良好な相関性を示した。しかし、シリカフュームを混入したセメントペーストの拡散係数は、初期材齢において同程度の空隙量の普通セメントペーストの拡散係数よりも高い値を示した。
- (4) セメントペーストの拡散係数と画像解析により求めた最大細孔径の間に非常に良好な

相関性が認められ、最大細孔径は空隙の連続性を反映すると考えられる。

参考文献

- 1) 内川浩ほか: 混合セメントの水和および構造形成に及ぼす混和材の効果(その 4), セメント・コンクリート, No.488, pp.33-48, 1987
- 2) Scrivener, K.L., et.al.: Back-scattered electron images of polished cement sections in scanning electron microscope, Proc. 6th Int. Conf. on Cem. Microscopy, New Mexico, pp. 145-155, 1984
- 3) Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology(Eds: V.S. Ramachandran, J.J. Beaudoin), Noyes Publications, USA, 1999
- 4) Hughes, D.C., et. al. : The use of solvent exchange to monitor diffusion characteristics of cement pastes containing silica fume, Cement and Concrete Research, Vol.18, No.2, pp.321-325, 1988
- 5) 渡辺暁央, 五十嵐心一, 川村満紀 : 反射電子像の画像解析による鉱物質混和材混入セメントペーストの細孔構造の解明, 土木学会論文集, No.782, V-66, pp.145-155, 2005
- 6) Russ, J.C. and Dehoff, R.T.: Practical stereology, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, USA, 2000.
- 7) Igarashi, S., Kawamura, M. and Watanabe, A.: Analysis of cement pastes and mortars by a combination of backscatter-based SEM image analysis and calculations based on the Powers model, Cement and Concrete Research, Vol.26, No.8, pp.977-985, 2004.
- 8) Tumidajski, P.J. et.al : Relationship between resistivity, diffusivity and microstructural descriptors for mortars with silica fume, Cement and Concrete Research, 2005.(available online)
- 9) Garboczi, E.J., et.al. : Permeability, diffusivity, and microstructural parameters : A critical review, Cement and Concrete Research, Vol.20, pp.591-601, 1990