

## セメント系材料中の拡散現象に関する水銀圧入法を用いた空隙構造評価

|               |     |        |
|---------------|-----|--------|
| 日本コンクリート技術㈱   | 正会員 | ○野島 省吾 |
| 東京工業大学大学院     | 正会員 | 大即 信明  |
| 東京工業大学大学院     | 正会員 | 斎藤 豪   |
| 北海道大学大学院工学研究院 | 正会員 | 橋本 勝文  |
| 日本コンクリート技術㈱   | 正会員 | 篠田 佳男  |

## 1. はじめに

セメント系材料の長期劣化は主に外部からの劣化要因物質の浸透とそれに伴う内部物質との化学的作用により生じると考えられる。これらを一括して物質移動抵抗性として長期耐久性評価を行うのが一般的である。物質移動抵抗性における物理的な要因は劣化要因物質の移動経路となる空隙構造である。空隙構造を評価する方法として水銀圧入式ポロシメータ(以下、水銀圧入法)が用いられることが多い。水銀圧入法では各空隙径、空隙量および累積空隙量が得られる。しかしながら、各空隙間の連続性を加味した評価手法は確立されていない。この問題を解決し、得られたデータから簡便で実用性の高い連続性に関連した値を求めることが可能になれば非常に有意義である。そこで本研究では水銀圧入法により得られる減圧曲線に着目し、空隙間の連続性と相関性が高いと考えられる水銀排出量および残存量と  $Cl^-$  の見かけの拡散係数との関連性について検討し、考察を加えた。

## 2. 実験概要

## (1) 使用材料および配合

本研究では、生成物に関わらず様々な空隙構造を有するセメントペーストを作製した。セメントには普通ポルトランドセメント(以下、OPC)を使用し、各種混和材として水中養生を施す供試体に関しては高炉スラグ微粉末(以下、BFS)およびフライアッシュ種(以下、FA)を使用した。180℃ 8時間の水熱処理(以下、AC 養生)を施す供試体にはケイ石微粉末を使用した。また、水中養生を施す供試体には28日と56日の2水準の養生期間を設けた。表1に使用材料の化学成分を表2に各供試体概要を示す。

## (2) 見かけの拡散係数の測定

所定の養生終了後、微小拡散セル試験<sup>1)</sup>により  $Cl^-$  の見かけの拡散係数(以下、拡散係数)を測定した。

キーワード 多孔質材料、水銀圧入法、細孔径分布、空隙率、拡散係数

連絡先 〒130-0026 東京都墨田区両国 4-38-1 TSビル5階 TEL 03-5669-6651

表1 使用材料の化学成分

|              | Chemical composition (mass%) |                  |                                |                                |       |                 |      |
|--------------|------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-----------------|------|
|              | ig-loss                      | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | SO <sub>3</sub> |      |
| OPC          | 1.05                         | 20.38            | 5.18                           | 3.37                           | 63.96 | 2.24            | 3420 |
| BFS          | 0.49                         | 33.58            | 14.26                          | 0.41                           | 43.13 | -               | 4550 |
| Fa           | 5.0                          | 45               | -                              | -                              | -     | -               | 2500 |
| $\alpha$ -Qz | -                            | 95.9             | 1.54                           | 0.99                           | 0     | 0               | 3300 |

表2 供試体概要

| 試験体名      | 使用<br>セメント | 添加材  | 置換率% | 水粉体比 | 養生方法       |
|-----------|------------|------|------|------|------------|
| OPC_28d   | OPC        | -    | 0    | 0.5  | 28 日 40 水中 |
| OPC_56d   |            |      |      |      | 56 日 40 水中 |
| BFS20_28d |            | BFS  | 20   |      | 28 日 40 水中 |
| BFS20_56d |            |      |      |      | 56 日 40 水中 |
| BFS50_28d |            |      | 50   |      | 28 日 40 水中 |
| BFS50_56d |            |      |      |      | 56 日 40 水中 |
| BFS70_28d |            |      | 70   |      | 28 日 40 水中 |
| BFS70_56d |            |      |      |      | 56 日 40 水中 |
| FA20_28d  |            | Fa   | 20   |      | 28 日 40 水中 |
| FA20_56d  |            |      |      |      | 56 日 40 水中 |
| AC03      |            | α-Qz | 50   | 0.3  | AC 養生      |
| AC05      |            |      |      | 0.5  | AC 養生      |
| AC07      |            |      |      | 0.7  | AC 養生      |
| AC09      |            |      |      | 0.9  | AC 養生      |

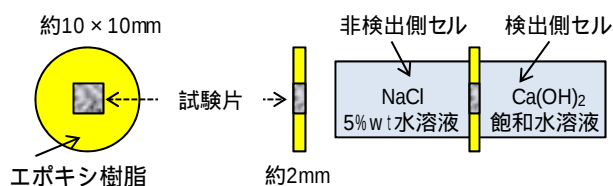


図1 微小拡散セル試験の概要

微小拡散セル試験の概要を図1に示す。試験結果は、濃度変化が定常となるときに傾きを  $Cl^-$  の濃度変化速度として計算し、上記の濃度変化と単位時間及び単位面積あたりに移動するイオン量に関して Fick の第一法則を用いて、 $Cl^-$  の拡散係数を算出した。

## (3) 空隙径分布の測定

所定の養生及び微小拡散セル試験後エポキシ樹脂枠から取り外した試験片にアセトンを用いて水和停止した後に D-dry 乾燥を行い測定した。

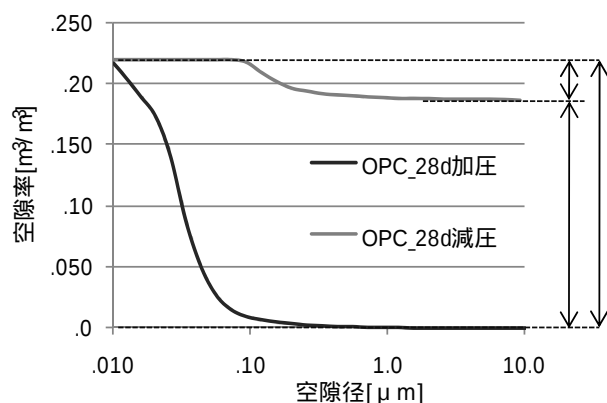


図2 水銀圧入法結果 評価項目

表3 評価項目及び相関(R<sup>2</sup>値)

| 図2中記号 | 評価項目    | R <sup>2</sup> 値 |
|-------|---------|------------------|
| ○     | 全空隙率    | 0.75             |
| △     | 水銀排出空隙率 | 0.86             |
| □     | 水銀残留空隙率 | 0.64             |

### 3. 実験結果

解析に用いた拡散係数は各配合試験片 3～13 試験片の平均とし、水銀圧入法データは微小拡散セル試験前後の値の平均とした。なお、評価項目は既往の論文<sup>2)</sup>等を参考に決定した。図2および表3に水銀圧入法により得られた評価項目を示す。本試験で使用了試験片ごとの密度の違いを考慮し、水銀圧入法試験結果は縦軸を空隙率とした。評価項目は全空隙率、△は水銀圧入法試験終了後、試験片内部から水銀が排出された量を空隙率に変換し、水銀排出空隙率として定義したもの、□は水銀圧入法試験終了後、試験片内部に残留した水銀量を空隙率に変換し、水銀残留空隙率として定義したものである。拡散係数との相関を線形近似した時のR<sup>2</sup>値を表3に示す。表3より、全空隙率と比較して、水銀排出空隙率と拡散係数の相関が高いことが分かる。図3に平均水銀排出空隙率と拡散係数の関係を示す。水銀排出空隙率と拡散係数の間に高い相関がみられた原因として以下のことが推察される。すなわち、劣化要因物質(本研究ではCl<sup>-</sup>)の移動量が定常となった時に移動に影響しない袋小路状の空隙(インクボトル型空隙)は拡散係数に大きな影響を与えず、水銀圧入法減圧時に水銀が外部へ抜けにくいと考えられる。一方、試験片外部と比較的緩やかに接続されている空隙部分は拡散係数に大きな影響を与え、かつ水銀圧入法減圧時に水銀が外部へ抜け易いと考えられる。

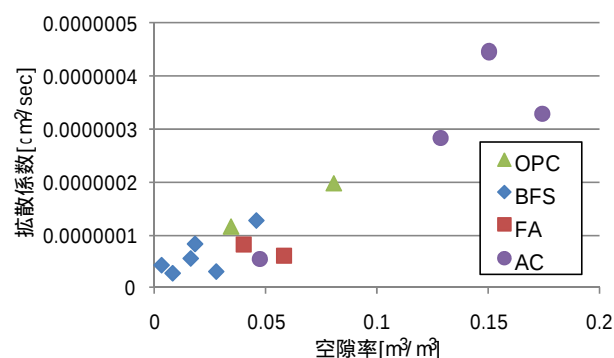


図3 水銀排出空隙率 - 拡散係数関係

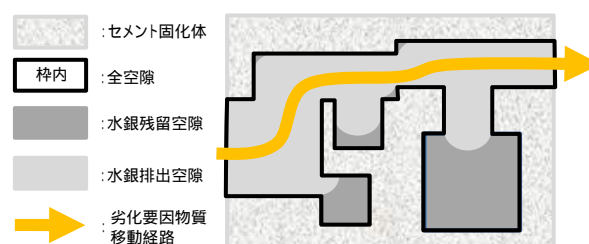


図4 移動経路と各空隙関係

図4に上記考察の概念図を示す。

今後の課題として、試験片の化学組成が拡散係数に及ぼす影響、および微小拡散セル試験の試験期間(2～3週間程度)以上の長期的な劣化に伴う拡散係数の変化を検討する必要がある。

### 4. まとめ

水銀圧入法における減圧時に水銀が外部へと排出される空隙が、拡散係数に大きな影響を与えていることが判明した。この値は一回の水銀圧入法による測定で得られるデータである。そのため、上記の指標は硬化体の空隙構造を評価する上で簡便かつ有用であると考えられる。

1) Otsuki, N., Yodsudjai, W., Nishida, T. and Yamane, H.: New Test Methods for Measuring Strength and Chloride Ion Diffusion Coefficient of Minute Region in Concrete, *ACI Materials Journal*, Vol.101, No.2, pp. 146-153, 2004.

2) 斎藤豪, 大即信明, 橋本勝文, 坂井悦郎, 水銀圧入式ポロシメータの加圧減圧履歴曲線を用いたモルタル供試体の空けき連続性評価の検討, *J.Soc.Inorganic.Materials*, Vol.16, No. 340, pp. 158-164 (2009)