

中性化が粗大毛細管空隙構造と電気伝導率の対応に及ぼす影響

金沢大学大学院 学生員 ○石田 聡史

金沢大学フレスコ壁画研究センター 正会員 五十嵐 心一

1. 序論

コンクリートの中性化は、一般に劣化現象として知られているが、セメントペーストの物性に有用な変化をもたらすことも知られている。その効果の一つとして、微細組織が緻密化し、物質侵入抵抗性の向上が期待される。しかし、中性化が進行する時期や条件によって、その組織変化は異なるようであり、これを画像として観察し、その特徴を比較した例はほとんどない。

本研究においては、内部組織が未発達な段階から中性化を進行させた場合と、十分な組織形成が行われた後に進行させた場合の中性化領域の組織の変化と物質透過性との対応を検討することを目的とする。

2. 実験概要

2.1 供試体の作製

セメントは普通ポルトランドセメント（密度：3.15g/cm³、比表面積：3310cm²/g）を使用した。JIS R 5201に従って、水セメント比が0.50のセメントペースト円柱供試体（直径100mm、高さ200mm）を作製した。

材齢24時間にて脱型し、供試体中央から直径100mm、厚さ50mm程度の円盤型供試体を切り出し、供試体側面にエポキシ樹脂を塗布した。樹脂の硬化後、所定の材齢まで中性化促進養生（温度20±2℃、湿度60±5%、二酸化炭素濃度5±0.2%）を行った。また、材齢27日まで水中養生（温度20℃）を行った後、1、64日間中性化促進養生を行った供試体を作製した。比較用として、脱型後から水中養生を継続した供試体も作製した。

2.2 反射電子像観察および画像解析

所定材齢にて円盤供試体から薄片試料を切り出した。中性化促進養生を行った供試体は1%フェノールフタレイン溶液を噴霧することで呈色状況を確認し、供試体表層の非呈色部を中性化部として試料を採取した。その薄片に対してエタノールを使用した溶媒置換法により内部水分を除去し、さらにt-ブチルアルコールによる溶媒置換を行った後に、凍結真空乾燥を行った。その後、真空樹脂含浸装置を用いて低粘度エポキシ樹

脂を含浸させた。硬化後、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研磨し、表面に金-パラジウム蒸着を施して、反射電子像観察試料とした。

走査型電子顕微鏡を用い、観察倍率500倍にて無作為に抽出した15断面以上の反射電子像をコンピュータに取り込んだ。取り込んだ画像に対して、グレースケールに基づく2値化を行い、未水和セメント、粗大毛細管空隙（径：0.22μm以上）を抽出した。ステレオロジーの原則に基づき、2値画像における着目相の面積率を体積率に等しいとした。また、得られた個々の粗大毛細管空隙の円相当径を求め、これを並べ替えて細孔径分布を求めた。この時の円相当径の計算においては単位厚さを仮定したのと同様であるが、これは必ずしも深さ方向に貫通することを意味するものではない。

また、残存未水和セメント体積率と初期のセメントの体積率から、式(1)によって水和度 α を求めた。

$$\alpha = 1 - \frac{V_{t=i}}{V_{t=0}} \quad (1)$$

ここに、 $V_{t=i}$ ：任意材齢*t=i*における未水和セメント体積率、 $V_{t=0}$ ：配合上のセメント体積率である。

2.3 電気伝導率の測定

ASTM C 1202に準じて電気泳動法を実施した。所定材齢前日にて、24時間の真空飽水处理を行った。セル溶液として0.3mol/Lの水酸化ナトリウム溶液を使用し、直流電源により30Vの電圧を負荷した後、15分後の電流値を求め、以下の式に基づき電気伝導率 σ を算出した。

$$\sigma = \frac{IL}{VA} \quad (2)$$

ここに、 I は電流値(amps)、 L は供試体長さ(cm)、 V は電圧値(V)、 A は供試体の投影面積(cm²)を表わす。

3. 結果および考察

図-1は、水和度の経時変化を示したものである。表層部は若材齢から促進養生を行っても、材齢28日までは水中養生と同程度であるが、材齢28日以降、乾燥

キーワード 中性化、反射電子像、水和度、粗大毛細管空隙、2点相関関数

連絡先 〒920-1192 石川県金沢市角間町 金沢大学自然科学研究科社会基盤工学専攻 TEL 076-264-6373

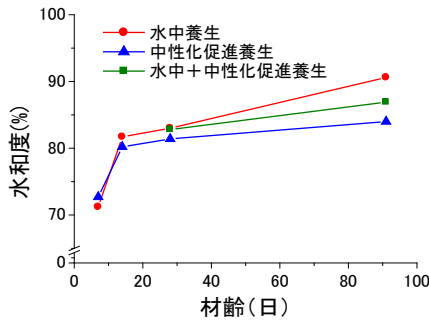


図-1 水和度の経時変化

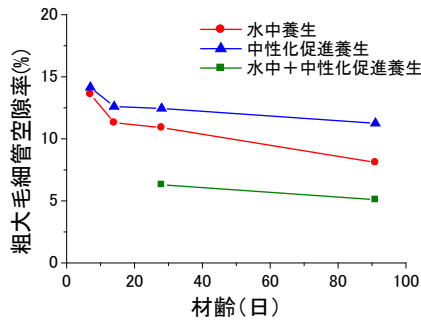


図-2 粗大毛細管空隙率の経時変化

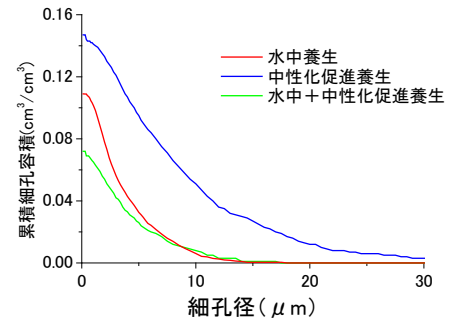


図-4 空隙径分布 (材齢 28 日)

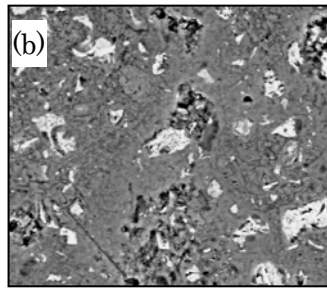
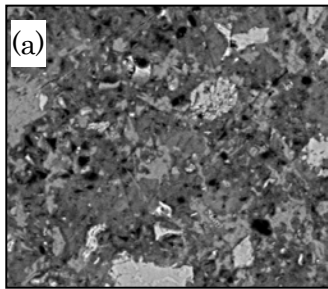


図-3 反射電子像 (材齢 28 日) 20μm

(a) 水中養生, (b) 中性化促進養生

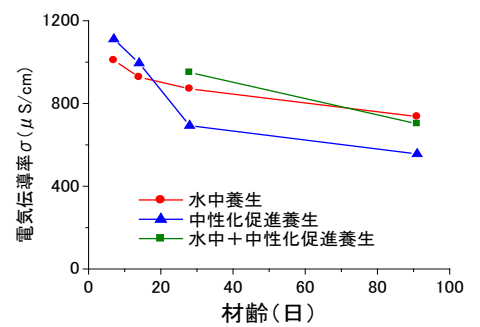


図-5 電気伝導率の経時変化

による水分逸散の影響が現われ、水和反応が阻害されている。その傾向は、水中養生後に促進養生を行った供試体にも見られ、水和度は水中養生を継続した供試体に比べて小さい。

図-2 は、粗大毛細管空隙率の経時変化を示したものである。材齢初期から促進養生を行った供試体は材齢 14 日以降、粗大毛細管空隙率の変化は小さい。図-1 の結果からも、水和反応の進行が抑制されているのは明らかであり、粗大毛細管空隙レベル（径：0.22μm 以上）においては、炭酸カルシウムの析出による緻密化は顕著ではない。一方、水中養生後に促進養生を行った供試体は、わずか 1 日の養生により粗大毛細管空隙率は著しく低下し、その後の変化は小さい。また、図-3 は材齢 28 日における反射電子像を示したものである。水中養生を行った供試体（図-3(a)）は水酸化カルシウムを示す明灰色が確認されるが、促進養生を行った供試体（図-3(b)）では完全に消失している。すなわち、促進環境下における空隙の緻密化は促進初期に生じると考えられる。

図-4 は材齢 28 日における空隙径分布を示したものである。材齢初期から促進養生を行った供試体は大きな空隙を多く含み、数 10μm 以上の空隙も残存し、非常に粗な組織であることを示している。一方、水中養生後に促進養生を行った供試体は、水中養生を継続したものに比べ空隙率は低いにもかかわらず、7μm 以上

の空隙量および空隙径分布はほぼ同様である。よって、1 日の促進中性化による炭酸カルシウムの析出によって、粗大毛細管空隙の中でも径の小さな空隙を充填し、径の大きな空隙は残存していることを示している。

図-5 は電気伝導率の経時変化を示したものである。材齢初期から促進養生を行った供試体は材齢初期には水中養生よりも大きな値を示し、内部は疎な組織で、空隙の連続性も高いものと思われる。しかし、材齢 28 日以降では粗な組織であるにも関わらず、水中養生を行ったセメントペーストよりも低い値を示した。一方、水中養生後に促進養生を行った供試体は、水中養生を継続した供試体とほぼ同様の減少傾向を示している。

一般に、水中養生を行った場合、粗大毛細管空隙率が大きくなるとその物質透過性も高くなる。しかし、促進養生を行った場合では、進行時期によって粗大毛細管空隙構造の変化の特徴が異なり、大きな粗大毛細管空隙率は必ずしも大きな物質透過性を意味しない。中性化によって物質透過性が低下していくメカニズムが、単純に水和反応の進行によりもたらされる空隙率の低下や経路の遮断とは異なることを示唆している。

4. 結論

中性化の進行時期によって、粗大毛細管空隙構造の変化に差異が認められた。また、物質透過性の変化は、粗大毛細管空隙率の変化とは一意に対応せず、水和反応による変化とは異なることを示している。