

けい酸塩系表面含浸材によるフライアッシュ混入セメントペーストの空間構造の変化

金沢大学 学生会員 ○小出 至也

金沢大学 正会員 五十嵐 心一

1. 序論

コンクリート中への劣化因子の侵入抑制が可能な技術の一つであるけい酸塩系表面含浸工法は、コンクリート中の水酸化カルシウムとの反応により C-S-H を生成することで、表層組織を緻密化する。しかし、その改質効果を組織変化の観点から定量的に評価する方法は確立されていない。また、けい酸塩系表面含浸工法の適用範囲を明確化する上で、塗布対象物の水酸化カルシウム量が減少している場合の適用の可能性を検討する必要がある。

本研究においては、フライアッシュ混入セメントペーストに対する表面含浸材の改質効果を、空間統計量の変化として明らかにすることを目的とする。

2. 実験概要

2. 1 使用材料および供試体の作製

セメントには普通ポルトランドセメント（密度 3.15g/cm^3 ，比表面積 $3310\text{cm}^2/\text{g}$ ）を使用した。けい酸塩系表面含浸材はけい酸ナトリウムおよびけい酸カリウムを主成分とする反応型表面含浸材を使用した。JIS R 5201 に準じて水結合材比が 0.5 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。フライアッシュは JIS A 6201 に規定される II 種相当品（密度 2.43g/cm^3 ，比表面積 $2830\text{cm}^2/\text{g}$ ）を使用し、混入量はセメント質量の 20%置換とした。打ち込み後 24 時間にて脱型し、水中養生(20°C)を行った。材齢 28 日にて、供試体中央部から直径 100mm，高さ 50mm の円板状供試体を切り出し、所定の仕様に従ってけい酸塩系表面含浸材を円柱供試体に塗布した。また、円板状供試体を飽和水酸化カルシウム水溶液に 24 時間の浸漬を行い、その後同様に含浸材の塗布を行った供試体（以下、CH 浸漬後塗布供試体とする）も作製した。塗布完了後、含浸材の反応を促すために所定の材齢まで湿空養生(相対湿度 80%)を行った。また、比較のために含浸材処理を施さずに水中養生を継続した供試体も作製した。

2. 2 画像解析

(1) 電子顕微鏡試料の作製

所定材齢にて供試体塗布面から試料を切り出し、エタノールによる傾斜溶媒置換により内部水分を除去した。さらに t-ブチルアルコールとエタノールによる傾斜溶媒置換を行った。その後凍結真空乾燥装置により乾燥を行った後、真空樹脂含浸装置を用いてエポキシ樹脂を含浸させた。樹脂の硬化後、耐水研磨紙およびダイヤモンドスラリーを用い試料観察面を注意深く研磨し、金-パラジウム蒸着を行い反射電子像観察試料とした。

(2) 反射電子像の取得

観察倍率 500 倍にて研磨面の反射電子像を取得した。取り込んだ反射電子像に対してグレースケールに基づく 2 値化処理を施し、未水和セメントおよび分解能以上の毛細管空隙(以後、粗大毛細管空隙と称す)を抽出した。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、水和度を求めた。また、粗大毛細管空隙を面積の等しい円に置換し、それらを円相当径の順に並べ替えて粗大毛細管空隙径分布を求めた。

2. 3 点過程統計量 (K 関数)

K 関数 ($K(r)$) とは、任意の点から半径 r 内に存在する他の点個数の期待値を反映した関数である。(2)にて求めた粗大毛細管空隙の分布を点過程 X として、空隙の重心点位置 $x_i \in X(i=1 \cdots n)$ を中心とする半径 r の円領域 $b(x_i, r)$ 内に、他の空隙重心点 $x_j \in X(i \neq j)$ が存在するか否かを判定し、Ohser 法を用いて算出した。

2. 4 2 点相関関数

2値画像上に任意の長さ r の線分をランダムに落としたとき、線分の両端が同一相上に載る確率として二点相関関数 $S(r)$ を求めた。

2. 5 ポゾラン反応度の推定

未反応ポゾラン量を不溶残分試験から求め、不溶残分値を強熱減量値で補正し、セメントペーストの

キーワード 表面含浸材，フライアッシュ，反射電子像，空隙径分布，空間構造

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環境デザイン学専攻 TEL 076-264-6373

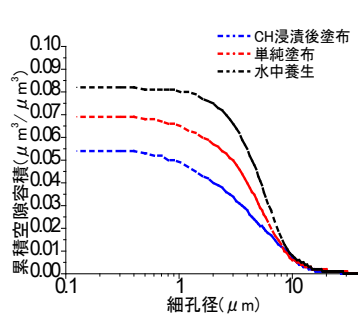


図-1 粗大毛細管空隙径分布

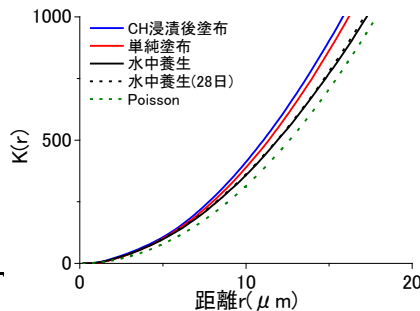
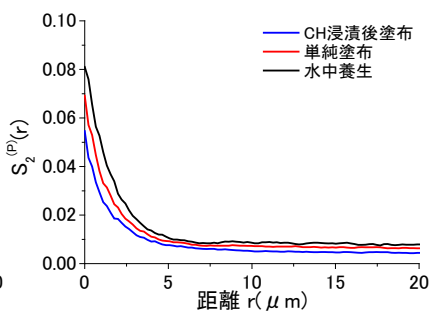
図-2 粗大毛細管空隙の K 関数
(塗布後 14 日 ; 材齢 42 日)

図-3 粗大毛細管空隙の二点相関関数

固体分の質量に対する未反応ポズラン量を求めた。初期のポズラン材の質量との差から、ポズラン反応度を求めた。

3. 結果および考察

図-1 に材齢 42 日における表層部の粗大毛細管空隙径分布を示す。塗布供試体の空隙量は水中養生供試体よりも若干小さい。一方、空隙径分布は大きく異なり、塗布供試体では粗大毛細管空隙の中でも $0.5\mu\text{m}$ から $2\mu\text{m}$ 程度の径の小さい空隙も多少存在するが、水中養生を行ったセメントペーストでは $2\mu\text{m}$ 以下の空隙はほとんど存在しない。これは表面含浸材の反応によって粗大な毛細管空隙が細分化および充填されていく過程で、粗大毛細管空隙のうち、数 μm の径の空隙が減少して、空隙径分布が全体として径の小さい側に移行したことを示している。

図-2 に粗大毛細管空隙の K 関数を示す。図中の黒色破線は水中養生 28 日における粗大毛細管空隙の K 関数を示しており、また、緑色破線は完全ランダム分布である 2 次元ポアソン過程を示している。水中養生供試体では材齢の進行に伴う K 関数の差異は見られない。このことは、水和反応による空隙の充填とそれによる消失が空隙の大きさに関わらずランダムに行われることを示している。一方、塗布供試体では、距離の小さな範囲では水中養生が進行したものと同様の関数値であるものの、距離が大きくなると水中養生供試体よりも関数値が大きくなっている。このことは、空隙が凝集して存在していることを示しており、けい酸塩系表面含浸材の空隙の充填機構は水和反応とは異なり、空隙の充填が選択的に行われていることを示唆している。

図-3 に粗大毛細管空隙の 2 点相関関数を示す。距離 $r=0$ における関数の勾配は、水中養生供試体に比べると塗布供試体の方が大きく、特に CH 浸漬後塗

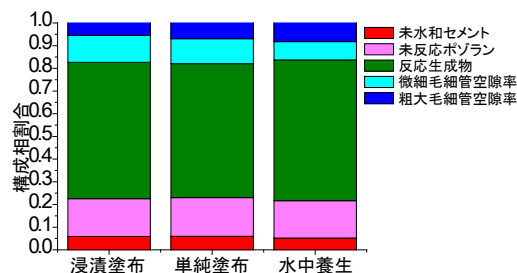


図-4 セメントペーストの構成相割合

布供試体で大きい。したがって、CH 浸漬後塗布供試体では、粗大毛細管空隙の比表面積が供試体中最も大きく、径の小さな空隙が多数存在する空間構造が形成されていると考えられる。

図-4 にセメントの水和度およびフライアッシュのポズラン反応度から Powers モデルおよびポズラン反応式を組み合わせ計算した表層領域における構成相割合を示す。水中養生供試体において全空隙量に対する画像解析対象以下の微細な毛細管空隙割合は小さく、およそ 40% 程度である。これに対して塗布供試体では、全空隙量に対する微細な毛細管空隙の割合は大きく、このことから、フライアッシュ混入セメントペーストに対するけい酸塩系表面含浸材による空隙の充填は、単純にセメントの水和反応およびポズラン反応が進行する場合とは異なった機構で空隙が充填され、径の小さな空隙を増やすようにして進行しているといえる。

4. 結論

けい酸塩系表面含浸材による組織の緻密化の過程は、単純に水和反応やポズラン反応が進行する場合とはその特徴が異なることが空間統計量により定量的に評価された。

謝辞

本研究は日本学術振興会科学研究費補助金(基盤研究(A), 課題番号: 23246081, 基盤研究(C), 課題番号: 21560482)の交付を受けたものである。ここに記し謝意を表す。