

水蒸気吸脱着試験と水銀圧入法によるセメント系硬化体の空隙構造の評価

新潟大学 大学院自然科学研究科 学生会員 ○ 須藤 俊幸
新潟大学 工学部建設学科 正会員 佐伯 竜彦
新潟大学 工学部建設学科 正会員 斎藤 豪

1. はじめに

セメント系硬化体は複数の水和物によって構成されており、その水和物間に生じる毛細管空隙や、主要水和物である C-S-H が保有するゲル空隙が微細な空隙構造を形成している。鉄筋コンクリートの主要な劣化現象である塩害や中性化の原因物質は、セメント系硬化体内部の空隙を移動するが、その移動性状と空隙構造との関係は不明な点が多い。既往の研究によると、セメント系硬化体の物質移動性状は空隙量だけでなく、空隙の構造に影響を受けると考えられる。従って、空隙構造の適切な評価が、空隙と物質移動性状の関係を明らかにする上で不可欠である。

水蒸気吸脱着試験は、恒温環境下において特定の相対湿度の時に物質表面へ吸着する水分量を表す、水蒸気吸脱着等温線を測定する試験である。一方で *kelvin* 式によって、ある相対湿度の時に毛細管凝縮が生じる空隙径が求められるため、相対湿度を介することで吸着量と空隙径¹⁾の関係を利用して、空隙径分布を求めることができる。さらに、*kelvin* 式は 2nm まで適用することが可能であり、微細な空隙径分布の測定に適している。

セメント系材料の微細構造の測定に広く用いられている水銀圧入法(MIP)は、水銀を加圧して試料の空隙内に水銀を進入させ、その圧力と進入量から空隙径分布を測定する試験である。水銀圧入法はその試験特性から 6nm 以下の空隙を測定することはできない。しかしながら、水銀圧入法は径の大きい空隙から水銀を進入させていくため、*kelvin* 式を適用することが困難な粗大な毛細管空隙であっても、空隙径分布を測定することができる。また、水銀圧入法は圧入過程でインクボトル効果を受けるため、毛細管空隙同士を連結する空隙の最も細い径を特定することができる。

本研究では水蒸気吸脱着試験と水銀圧入法によって測定される空隙径分布の特性の違いに着目し、セメン

ト系硬化体の空隙構造の複雑さを決定する要因を明らかにすることを目的とした。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

本研究では、セメントペースト硬化体を用いて検討を行った。セメントは、研究用普通ポルトランドセメント(OPC)を使用し、混和材に、高炉スラグ微粉末(B)、シリカフューム(S)、フライアッシュ(F)を用いた。使用した材料・配合を表 1 に示す。20℃で 28 日間水中養生したセメントペーストを用いた。ただし、フライアッシュを混和した試料は、材齢 91 日まで 20℃密封養生を行った。

2.2 実験方法

前処理として 110℃48 時間の真空加熱処理を行った試料を用いて水蒸気吸脱着試験を行った。試験方法は定容法を用いた。平衡時間は 1000 秒、吸着温度は 20℃である。試料は 2.36~2.80mm に分級したものをを用いた。

試料を 10mm 角に粗砕し、真空飽和後に水中および表乾質量、110℃恒量時の質量を測定し、アルキメデス法によって全空隙率(ϵ)を測定した。

初期養生終了後の供試体を 50℃環境で恒量となるまで乾燥させ、白川らの方法²⁾を参考に酸素拡散試験を行

表 1 セメントペーストの材料・配合

結合材	記号	W/B	混和材置換率 (%)
OPC	N35	35	0
	N45	45	
	N55	55	
OPC+ BFS	NB5535	55	35
	NB5550	55	50
	NB4570	45	70
	NB5570	55	
OPC+ SF	NS45-4	45	4
	NS45-8	45	8
OPC+ FA	NF4530	45	30
	NF5530	55	
	NF6530	65	

キーワード 水蒸気吸脱着試験、水銀圧入法、空隙径分布

連絡先 〒950-2181 新潟市西区五十嵐 2 の町 8050 番地 新潟大学工学部建設学科 TEL025-262-7204

った. 窒素ガスと酸素ガスの流量は 130mL/min とし, 境界膜厚さは窒素側, 酸素側の共に 2.1mm とした. また, 空隙構造の複雑さの指標として, 菊地らの手法によって酸素拡散係数から屈曲度(τ_{oxy})を求めた³⁾.

水銀圧入法には 5mm 程度に粗砕し, 20℃環境の真空デシケータ内でシリカゲルによって恒量となるまで乾燥させた試料を用いた.

3. 実験結果

3.1 水銀圧入法と水蒸気吸脱着試験により得られた空隙径分布

図 1 に水銀圧入法(MIP)の圧入過程と, 水蒸気吸脱着試験の吸着過程から求めた空隙径分布¹⁾の代表例として, NB シリーズを示す. 水銀圧入法の結果に着目すると, N45 と N55, NB シリーズと NF シリーズには 0.01 μ m から 0.02 μ m に顕著なピークが見られた. しかしながら, 水蒸気吸脱着試験による測定結果ではこの範囲にピークは認められない. これは, 水銀圧入法の測定結果がインクボトル効果の影響を受けたためであると考えられる. 水蒸気吸脱着試験の測定結果において 0.02 μ m から 0.03 μ m にピークが見られることから, これらの材料・配合では 0.02 μ m から 0.03 μ m の範囲に空隙が多く分布しており, その空隙がボトルネックとして 0.01 μ m から 0.02 μ m の空隙を多く有していると考えられる. 一方で, 0.01 μ m から 0.02 μ m にピークが見られなかった N35 と NS シリーズではインクボトル型空隙は存在しているものの, ボトルネックとなる 0.01 μ m から 0.02 μ m の空隙が少なかったため, その影響が小さかったと考えられる.

3.2 空隙径分布と物質移動性状の関係

インクボトル型空隙の存在は空隙構造の複雑化に寄与する. しかしながら, 一つのインクボトル型空隙に対して多量に空隙が連結している場合, 物質が最短経路で拡散する確率が高まるために, 空隙の複雑さは失われると考えられる. インクボトル効果の原理上, ボトルネックは毛細管空隙同士を連結する役割を持つため, 本試験の結果においてボトルネックとして振る舞っていると考えられる 0.01 μ m から 0.02 μ m の径の空隙量が多いほど, 空隙の複雑さは低下するものと考えられる. 0.01 μ m から 0.02 μ m の径の空隙量を水蒸気吸脱着試験の結果から求め, 屈曲度と比較した結果を図 2 に示す.

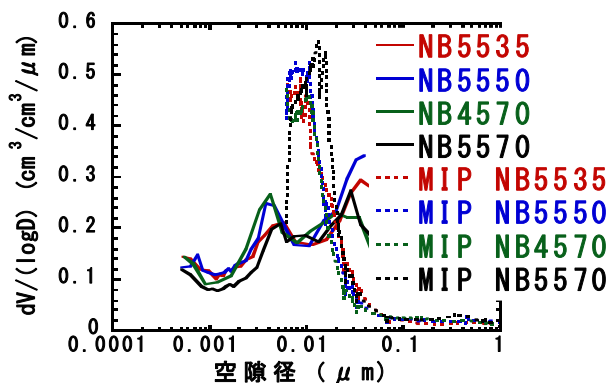


図 1 空隙径分布の一例

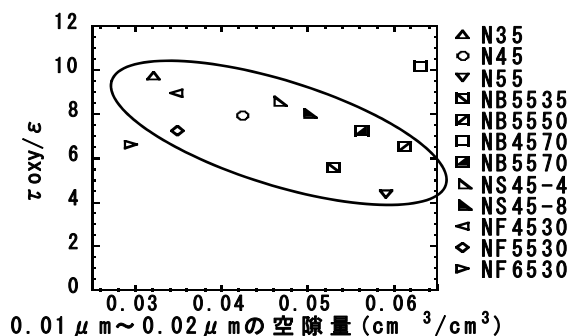


図 2 酸素屈曲度と連結空隙の関係

図より, 0.01 μ m から 0.02 μ m の径を持つ空隙が多いほど, 空隙の複雑さに乏しいことが分かる. 従って, 空隙の複雑さは, 毛細管空隙同士の連結の程度に影響を受けているものと考えられる.

4. まとめ

水蒸気吸脱着試験と水銀圧入法を比較することにより, インクボトル型空隙のボトルネックを毛細管空隙同士の連結を担う空隙として評価し, その量と空隙の複雑さの関係を定性的に評価した. しかしながら, 各種測定乾燥条件の違いによる微細構造への影響など, より微細な空隙であるゲル空隙との関係を含めて, 今後定量的な評価を行う必要がある.

参考文献

- 1) 須田裕哉ほか: C-S-H の組成がゲル空隙の量およびゲル空隙の空隙径分布に及ぼす影響, 土木学会論文集 E2(材料・コンクリート), Vol.70, No.2, pp.134-152(2014)
- 2) 白川敏夫ほか: セメント硬化体中への気体の拡散係数測定方法の提案, 日本建築学会構造系論文集, 第 515 号, pp.15-21(1999)
- 3) 菊地道生ほか: 酸素および塩化物イオンの実効拡散係数によるセメント系硬化体におけるイオン移動性状の評価, セメント・コンクリート論文集, No.64, pp.346-353(2011)