

## 溶媒置換法によるセメント硬化体の拡散係数の評価と粗大毛細管空隙構造との対応

金沢大学大学院 学生員 ○田野原 孝之  
 金沢大学大学院 正会員 五十嵐 心一  
 金沢大学工学部 フェロー 川村 満紀

### 1. 序論

コンクリート構造物の耐久性を低下させる各種の劣化現象は、塩化物イオンやナトリウムイオンなど各種イオンの移動、拡散現象が要因とされているが、その物質透過性は細孔構造と密接な関係がある。中でも特に、粗大な毛細管空隙量とその連続性が物質透過性に重要な影響を及ぼすことが明らかにされている[1]。従って、粗大な空隙構造の評価が重大な意義を有することになる。著者らは細孔構造の評価を行う手法として、これまでにセメント硬化体研磨面の反射電子像の画像解析を行い、粗大細孔構造の特徴と強度特性の対応を明らかにしてきたが[2]、それらの粗大な毛細管空隙構造と物質透過性との関係は未だ明らかではない。

本研究では、溶媒置換法によりセメント硬化体の拡散係数の評価を行い、セメント硬化体研磨面の反射電子像の画像解析により得られた粗大毛細管空隙構造の特徴との対応関係を検討した。

### 2. 実験概要

(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 3.15g/cm<sup>3</sup>)を使用し、蒸留水を使用して、水セメント比が 0.4、0.6 の 2 種類のセメントペーストを作製した。なお、練り混ぜ時におけるエントラップドエアーの影響を避けるため真空中にてセメントペーストの練り交ぜを行った。

(2) 溶媒置換法 直径 2cm の円柱型枠にセメントペーストを打設し、打設後 24 時間にて脱型し、厚さ 1.6mm の試料を切り出し、その後所定材齢まで 20℃ の飽和石灰水養生を行った。材齢 1、7、28 日においてそれらの薄板試料 5 枚を取り出したものの表面の水を注意深く拭き取り表乾状態とした後、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浸漬と質量測定を繰返し、測定を行った。測定終了後、式(1)により拡散係数を求めた。

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

ここに、 $M_t$  は時間  $t$  までに置換した溶媒の質量(g)、 $M_\infty$  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(m<sup>2</sup>/s)、 $t$  は経過した時間(s)、 $L$  は試料の厚さの半分(m)である。

(3) 反射電子像観察 材齢 1、7、28 日の供試体から試料を切り出し、エタノール浸漬を行った。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し、金パラジウム蒸着を行い反射電子像観察用試料とした。

(4) 反射電子像の画像解析 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 μm 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、その観察画像に対する面積率を求めた。面積率を体積率に変換し、単位セメントペーストマトリックス体積あたりの空隙の体積として累積細孔径分布曲線を求めた。

### 3. 結果および考察

図-1 に水セメント比 0.4 および 0.6 の場合のセメントペーストの拡散係数の経時変化を示す。材齢の経過にともないセメントペーストの拡散係数は低下し、特に材齢初期における低下が著しくなっている。また、拡散係数は初期材齢では両者の差が大きいが、材齢の進行にともないその差は小さくなり、材齢 28 日では差はかなり小さい。

図-2 にセメントペーストの拡散係数と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求めた水和度との関係を示す。いずれの水セメント比においても、拡散係数と水和度の間には直線で近似される良好な相関性が見られた。

図-3 にセメントペーストの拡散係数と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得られた累積細孔容積の関係を示す。この場合もセメントペーストの拡散係数と累積細孔容積の間に良好な相関性が認められ、粗大な毛細管空隙量の増大とともに拡散

係数は直線的に増大している。水セメント比 0.4 と 0.6 の場合を比較すると、水セメント比 0.6 の方が拡散係数は粗大毛細管空隙量の変化に敏感であり、空隙量の変化に対する拡散係数の変化の割合は大きい。このことは、強度特性において高い水セメント比ほど粗大毛細管空隙量の変化に対して鈍感であったのとは対照的であり、物質移動が粗大な毛細管空隙に強く影響を受けることを示唆している。

図-4 にセメントペーストの拡散係数としきい径(細孔径分布曲線において、その径以下の範囲にて空隙量が急激に増大を示す径)の関係を示す。拡散係数としきい径の間には非常に良好な相関性が得られ、水セメント比にかかわらず同一直線上にプロットされる。これよりセメントペーストの拡散係数は細孔径分布のしきい径に非常に大きく影響を受けると考えられ、換言すれば、画像解析により求めた細孔径分布においては、しきい径は細孔の連続性を反映していると考えられる。

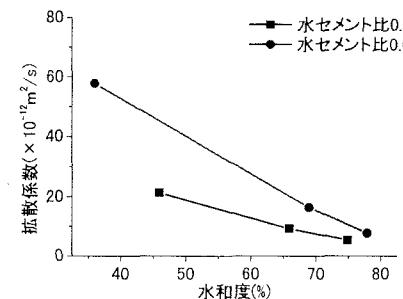


図-2 拡散係数と水和度の関係

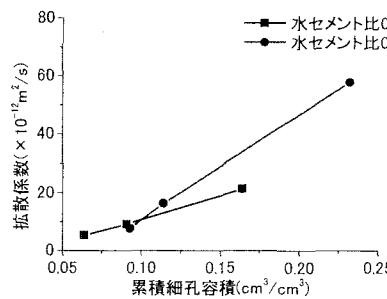


図-3 拡散係数と累積細孔容積の関係

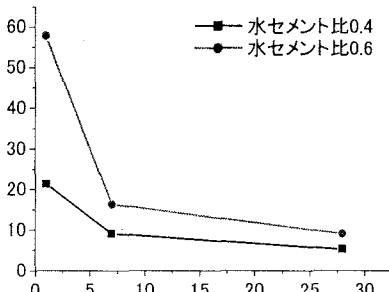


図-1 拡散係数の経時変化

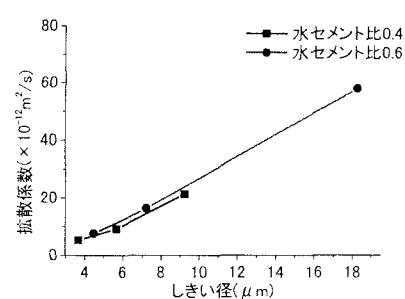


図-4 拡散係数としきい径の関係

#### 4. 結論

本研究において得られた結論は以下の通りである。

- (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、材齢初期における低下が著しい。また、材齢初期では両者の差は大きいが、28 日では差はかなり小さい。
- (2) セメントペーストの拡散係数と水和度の間には良好な相関性が得られた。
- (3) セメントペーストの拡散係数と累積細孔容積には良好な相関性が得られ、粗大毛細管空隙の増大とともに拡散係数は直線的に増大した。また、水セメント比が高いほど粗大毛細管空隙量に強く影響を受けることが明らかになった。
- (4) セメントペーストの拡散係数としきい径には非常に良好な相関性が得られ、水セメント比にかかわらず同一直線上にプロットされた。これよりセメントペーストの拡散係数は細孔径分布のしきい径に影響を受けると考えられる。

#### 参考文献

- [1] Tennis, P. D. :Counter-diffusion as an indicator of durability, Proceedings of the 11<sup>th</sup> international congress on the chemistry of cement, pp. 1404-1413, 2003
- [2] 渡辺暁央, 五十嵐心一, 川村満紀: 鉱物質混和材を混入したセメントペースト及びモルタルの毛細管空隙構造の特徴と力学的特性, コンクリート工学年次論文集, Vol. 24, No. 1, pp. 483-488, 2002