

論文 物質移動試験に基づくセメント硬化体の空隙ネットワークの理解

澁谷 亜香里^{*1}・伊代田 岳史^{*2}

要旨：セメント硬化体は、異なる大きさ・形状の空隙が存在し、複雑に連結をしているため、単純なモデルで空隙構造を表すことや物質移動を評価することは困難である。複数の物質移動試験を行い、物質種類による整理や駆動力によって整理することで、空隙ネットワークの把握に繋がると考えた。本研究では、物質移動抵抗性の把握と物質移動試験によるセメント硬化体の空隙ネットワークの理解を目的とし、空隙構造が複雑であるといわれている混和材を用いて物質移動試験を実施した。複数の試験結果の関係性の把握や比較によって空隙ネットワークを把握が可能であり、物質移動は空隙内の水分状態が重要であることが示された。

キーワード：空隙構造, 物質移動, 水分浸透速度係数試験, 透気試験, 透水試験, 水分逸散

1. はじめに

鉄筋コンクリート構造物の劣化は、鉄筋腐食が主な原因であり、水や酸素の供給によって腐食が進行していくことから、コンクリート中の物質移動を把握することは非常に重要である。コンクリートは多孔質であり空隙内に物質が移動するが、異なる大きさ・形状の空隙が複雑に交差や連結をしており、物質が移動する場を単純なモデルで表すことが困難である。したがって、物質移動試験を実施し、物質移動抵抗性を直接的に把握することが重要であると考えた。また、コンクリート中の物質移動抵抗性の評価においては、セメント水和物と反応する物質や空隙内で吸着される物質があるため、耐久性とともに議論されることが多い。具体的には、炭酸ガスの移動と反応を考える中性化や、塩化物イオンの移動と固定化、吸着を議論する塩害などである。耐久性試験では、物質の移動と反応が一度に議論されるが、本研究では空隙の構造の違いによる物質移動抵抗性の把握を目的とし、物質の移動のみに着目した。物質種類による整理や駆動力による整理を行うことにより、空隙ネットワークにおける整理が可能であると考えた。そこで、様々な硬化体を整理するために空隙の構造を複雑にすると考えられている混和材を用いた硬化体において試験を行った。移動させる物質は、粘性や分子径を加味するために液体（水）、気体（空気、水蒸気）とし、駆動力を変えるために圧力による透過を駆動力とする透水試験・透気試験、毛細管力を駆動力とする水分浸透速度係数試験、拡散を駆動力とする水分逸散試験を実施した。また、硬化体の物性として、圧縮強度と空隙率を算出した。

2. 試験概要

2.1 使用材料および試験体諸元

本研究では、粗骨材が影響する遷移帯などの空隙を排

除し、結合材によって生成する空隙の影響に注目するためにモルタルにおいて試験を実施した。表-1 にモルタルの配合と各配合の水中養生 28 日における圧縮強度を示す。水結合材比は 50%とし、結合材：細骨材の質量比は 1:3 で一定とした。セメントは普通ポルトランドセメント（OPC、密度 3.16g/cm³、粉末度 3080cm²/g）、細骨材は混合砂（表乾密度 2.60g/cm³、吸水率 1.92%、粗粒率 2.62）を用いた。混和材は、高炉スラグ微粉末（B、密度 2.91 g/cm³、粉末度 4190 cm²/g、石こう添加あり）、フライアッシュⅡ種（FA、密度 2.33g/cm³、粉末度 4460cm²/g）、シリカフューム（SF、嵩密度 0.27g/cm³、粉末度 18.5m²/g）を使用した。試験体は、打込み翌日に脱型し材齢 28 日まで水中養生を施した。図-1 に示すように、試験用途により 40×40×160mm、φ50×100mm、φ100×20mm を作製した。

2.2 試験方法

(1) 空隙率試験

各種配合の空隙率をアルキメデス法で算出した。水中養生 28 日後に試料から 40×40×30mm 程度を切断し、試験体を水中に入れた状態で 0.1MPa の減圧下で 12 時間保持し、空隙内を水で満たし飽水質量と水中質量を測定した。アセトンを用いて水和を停止させ、40°CRH30%環境下で静置し、恒量となった質量を乾燥質量とした。

(2) 水分逸散試験

水蒸気としての拡散を把握するために実施した。40×40×160mm の試験体を水中養生後に表面の水を拭き取り、20°CRH60%の恒温恒湿室において電子はかりの上に静置し、40×160mm の底面以外から水分逸散させて質量変化を経時的に記録した。

(3) 透気試験

試験体を 40°CRH30%環境下で静置し、質量が恒量になったことを確認し試験を実施した。0.05MPa の圧力で空気を圧入し、モルタルを透過した空気が定常状態となっ

*1 芝浦工業大学大学院 理工学研究科建設工学専攻 （学生会員）

*2 芝浦工業大学 工学部先進国際課程（兼務 土木工学科）教授 博士（工学） （正会員）

たことを確認後に水上置換法により透過量を計測した。その後、同一試験体において 0.1MPa に圧力を上げて同様に透気試験を実施した。透気係数はダルシー則を用いて、式(1)において算出した。

$$K = \frac{2LP_2}{P_1^2 - P_2^2} \times \frac{Q}{A} \quad (1)$$

ここで、K:透気係数(cm⁴/(N・s)), L:試験体厚さ(cm), P₁: 載荷圧力(N/cm²), P₂:流出側圧力(0.1N/cm²), Q:透気量 (cm³/s), A:透気面積(cm²)

(4) 透水試験

透気試験と同様に試験体を乾燥させ、側面をアルミテープでシール後に各圧力 (0.05MPa, 0.1MPa) でインプット法の透水試験を実施した。圧入側にシリンダーを設置し、経過時間と圧入量 (シリンダー内の水の減少量) を定期的に計測した。各圧力の試験は別の試験体を用い、0.5, 1, 2, 3, 4 時間で計測し、0.05MPa の試験では開始から 1 週間継続し、0.1MPa では 4 時間まで計測した。

(5) 水分浸透速度係数試験

JSCE-G 582-2018 に準拠して実施した。試験体を 40℃RH30%環境下で 28 日間乾燥させ、側面をアルミテープでシールし二面開放とした。試験体下面から 1cm の高さまで浸せきし、浸せき後 5, 24, 48 時間で取り出し、質量を計測後に割裂し、水分検知剤を噴霧して呈色した深さを計測した。水分検知剤は、水に接触すると赤色として発色する水漏れ発色現像剤(モレミール)を用いた。浸透深さと浸せき時間の平方根を直線近似した傾きを水分浸透速度係数として算出した。なお、実験には空気の影響を考慮して汲み置きの水を使用した。

3. 試験結果

3.1 空隙率と水分逸散試験

図-2 に各種試験体の空隙率を示す。B50 において最も小さい値を示した。空隙率は空隙の総量を表すものであるが、水を用いたアルキメデス法で算出しているため、水の移動できる空隙の総量であると考えられ、移動できる空隙の量が B50 や B70 では少ないといえる。一方で、B90 では他の高炉スラグ微粉末を用いた配合よりも大きな値となった。これは、表-1 の圧縮強度においても B90 は非常に小さい値を示していることから、高炉スラグ微粉末が十分に反応していない可能性が高い。また、FA10, FA30, SF10, SF30 は同程度で、N よりも大きい空隙率を示し、水が移動できる空隙の量が多いと考えられる。

ここで、佐川ら²⁾が示したように、毛管水を 40℃乾燥での逸散水、ゲル水を 40℃から 105℃での逸散水と定義することとする。アルキメデス法による空隙率測定では、空隙を水で満たした状態の質量と、40℃で乾燥させた質量を用いて算出しており、ゲル水は残存しているため毛

表-1 モルタルの配合と圧縮強度

	W/B (%)	質量割合(%)		圧縮強度 (N/mm ²)
		OPC	混和材	
N	50	100	-	49.6
B20		80	20	47.5
B30		70	30	49.3
B50		50	50	44.8
B70		30	70	41.1
B90		10	90	15.9
FA10		90	10	46.7
FA30		70	30	36.9
SF10		90	10	47.2
SF30		70	30	44.9

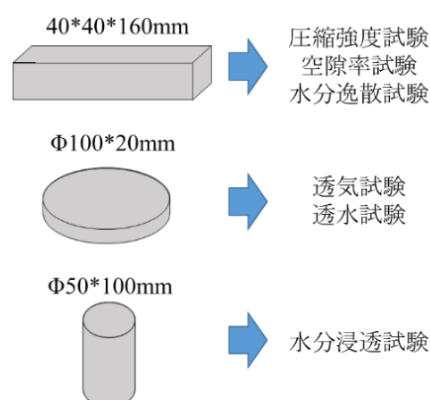


図-1 各試験の試験体サイズ

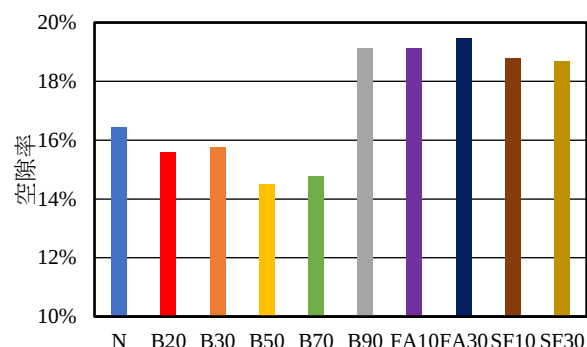


図-2 空隙率

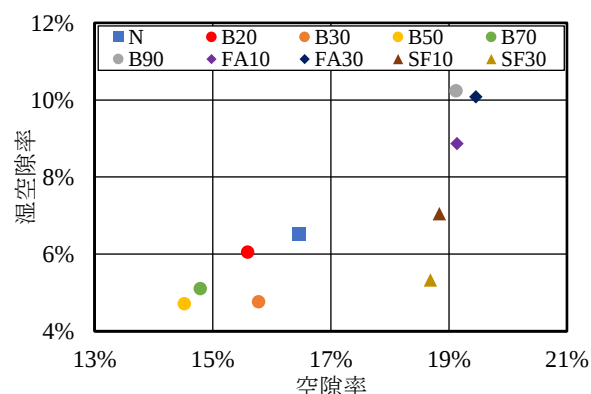


図-3 空隙率と湿空隙率の関係

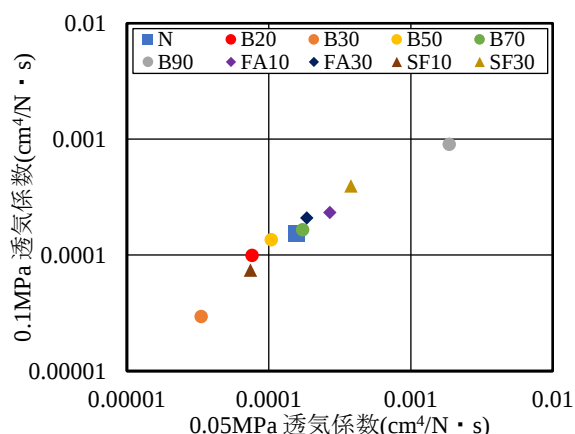


図-4 透気係数

細管空隙までの空隙率であると考えられる。一方で、20℃ RH60%の水分逸散量により毛細管空隙よりも大きい空隙をとらえている湿空隙率を算出できると考えた。ここで、湿空隙率は水分逸散試験を実施し、水中養生直後の質量から全ての試験体でおよそ恒量となった960時間における質量の差を20℃で水が逸散した空隙の体積と考え、試験体体積で除した値とした。図-3に空隙率と湿空隙率の関係を示す。SFやFA、B30において他と比較して湿空隙率が小さいことから、40℃の乾燥で水分逸散する径の空隙量と、20℃RH60%において水分逸散する径の空隙量の比率が異なることが明らかとなった。シリカフュームは0.1μm以上の細孔が極端に少ない³⁾ことが知られており、両者の結果を比較することで空隙ネットワークの違いが表現できたと考えられる。

3.2 透気試験

図-4に、0.05MPaと0.1MPaの圧力で実施した透気試験から算出した透気係数を示す。圧力が異なってもおよそ同値の透気係数となり、空隙ネットワークが異なっても、圧力差での物質の移動はダルシー則で移動していることが明らかとなった。したがって、透気係数は定常流の流れ方を表しており、B30において最も小さい値を示したことから連続した空隙が少なく、緻密な空隙ネットワークを持つことが認められる。Nと比較して、混和材を用いた配合は、BではB90以外は同等もしくは小さく、FAでは同等もしくは若干大きい値を示した。SFは置換率で大きな差が生じており、Nと比較してSF10は小さくSF30は大きい値を示した。FAやSFにおける透気係数の傾向は、氏家ら⁴⁾によってコンクリートにおいても確認されている。そこでは、水中養生91日を施した場合にはより透気係数が非常に小さくなることが示されており、長期間養生における物質移動試験も今後検討が必要である。ポズラン物質を適量混合することで、透気係数が小さくなることから、ポズラン反応によって水和生成物が毛細管空隙を埋めることにより透気性減少の

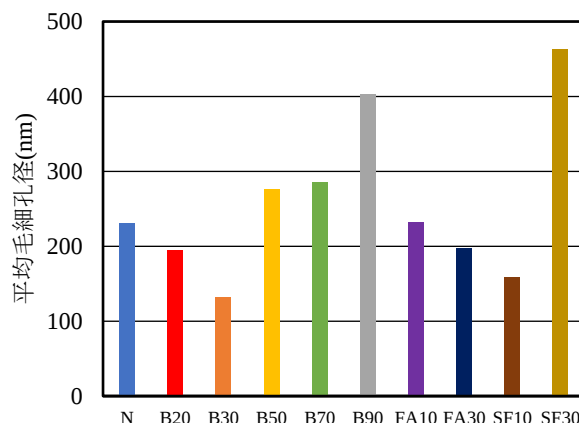


図-5 透気に支配的な細孔径

効果が得られたと考えられる。また、氏家ら⁵⁾はコンクリートの透気係数の定量的評価として、円筒モデルを用いて透気係数を空隙率の関数として表現し、式(2)と回帰分析による対数近似の係数と比較することで、透気に支配的な細孔径が算出されるとしている。

$$K = c_1(d^2/\mu)(\epsilon_s^{1-n}\tau_0)^2(\epsilon^{2n-1}) \quad (2)$$

ここで、K：透気係数(cm⁴/N・s)、 c_1 ：空隙の断面形状などの係数（円：1/32）、 d ：直径（毛細管空隙の平均径）、 μ ：粘性係数（空気： 1.82×10^{-9} N・S/cm²）、 ϵ_s ：全空隙率、 τ_0 ： $\sqrt{2}$ 、 ϵ ：空隙率、 n ：電気抵抗の変化から求まる係数

本研究では、全空隙率はアルキメデス試験における空隙率、空隙率は前項で述べた湿空隙率を用いた。図-5に算出した平均細孔径を示す。算出された結果からは、混和材を適量置換することで平均細孔径は小さくなり、透気係数が小さくなるといえる。SF30において、透気係数はそれほど大きい値でもないにもかかわらず、平均細孔径が大きい値を示したのは、湿空隙率が小さい値であることが原因であり、径は大きいが連続性が低いもしくは空隙の量が少ないといえる。したがって、透気係数では空気が通過可能な空隙の連続性と量、空隙径などを表現しており、B30、SF10が緻密であるといえる。

3.3 水分浸透係数

図-6に水分浸透速度係数を棒グラフ（左軸）で、24時間浸透させたときの質量増加量をバツ印（右軸）で示す。質量増加は浸透した水の量と考えた。Bを用いた配合はNよりも浸透を抑え、特にB50は顕著であった。FAやSFでは、置換率10%において小さい値を示した。鎌田ら⁶⁾は様々な形状のマイクロ流路による液状水の浸透試験を実施し、流路の交差部に気泡や不飽和領域が存在することで浸透が大幅に抑制されると報告している。高炉スラグ微粉末を用いた硬化体において、インクボトル空隙などが多数存在することで、複雑な空隙構造中に液状水や液状水内の気泡が残存しやすく、毛細管力による吸い上げを妨げていると考えられた。B20は水分浸透速

度係数において比較的大きな値を示したが、水分浸透量は小さいことから、直線的な連続性ではなく屈曲的な連続性をもつ場合に水分が浸透していると考えられる。ここで、水分浸透速度係数試験は毛細管力により水が浸透するとされ、古くから Lucas-Washburn の式(3)により評価される。

$$L = \sqrt{(r\gamma\cos\theta)/2\mu} \cdot \sqrt{t} \quad (3)$$

ここで、L：浸透深さ、r：管半径、 γ ：表面張力、 θ ：接触角、 μ ：粘性係数、t：浸透時間

この式では、管半径の平方根に浸透深さが比例していることがわかる。そこで、図-7 に前項で算出した透気係数から算出した平均細孔径と、水分浸透係数の関係を示す。平均細孔径が大きいほど水分速度係数が大きくなる傾向がみられたが、B50、B70、B90 は他の配合よりも平均細孔径ほど水分浸透速度係数は大きくないことがわかる。透気に寄与する空隙径が全体として大きい、非常に小さな空隙も存在することが表現された。また、微小な空隙に水が浸透しない、もしくは浸透しても目視や検知剤で検知不可能となることが考えられる。図-8 に 48 時間浸透後の様子を示す。なお、検知剤は粉末をスプレーで吹きかけるタイプのもので、淡いピンク色が濃いピンクに変色した深さを計測している。非常に小さな空隙が多い SF などは検知剤の色づきが淡いことが多くみられた。したがって、水が浸透していても検知されにくい試験体があることが示唆される。また、B70 や B90 は浸透深さとしては計測しない試験体外側の乾燥領域に多くの水が浸透した。したがって、B70 や B90 において浸透した水の量が極端に多いのは係数には反映されない外側に水が浸透しているためであると考えられる。外側のみ浸透が異なることから、乾燥で外側の空隙に水が残存していないと考えられるが、N では外側のみが浸透する現象は見られておらず、直線的に浸透していくことが明らかである。高炉スラグ微粉末を用いた硬化体では、内部と外部の 2 層構造のように空隙ネットワークが異なることが示唆され、乾燥の影響である可能性が高く、物質移動を考える上で乾燥範囲の試験方法を検討する必要があると考えた。

4. 乾燥が物質移動へ与える影響

物質移動試験において、空隙内の水の存在は非常に大きな影響を及ぼすことが知られているが、乾燥する際に空隙の水が逸散して物質が通過可能な場所ができたという影響であり、乾燥の程度で水分の浸透が変化することをふまえ、乾燥条件を考慮する必要があると考えた。

4.1 乾燥範囲の水の浸透

図-9 に 4 時間 0.1MPa で圧入した水の量と 24 時間で水分浸透した量の関係を示す。水分浸透量は乾燥範囲へ

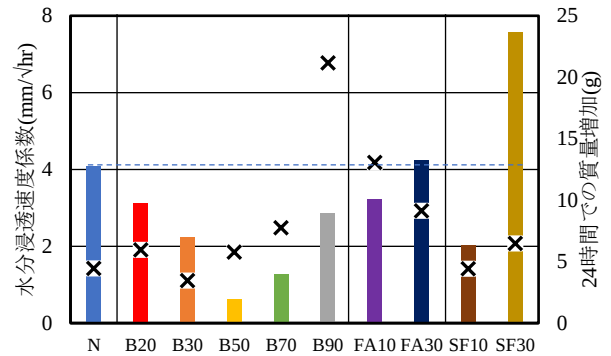


図-6 水分浸透速度係数試験結果

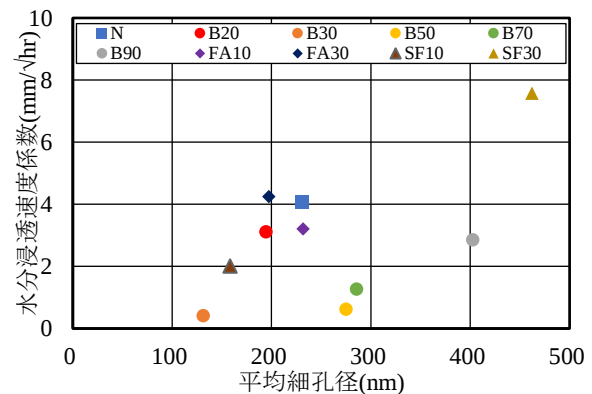


図-7 平均細孔径と水分浸透係数の関係

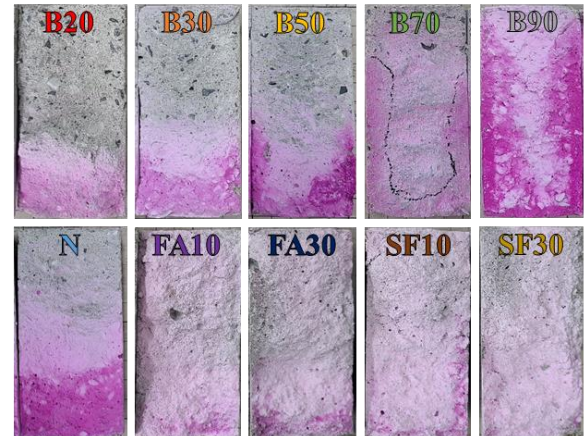


図-8 水分浸透速度係数試験 48 時間後の様子

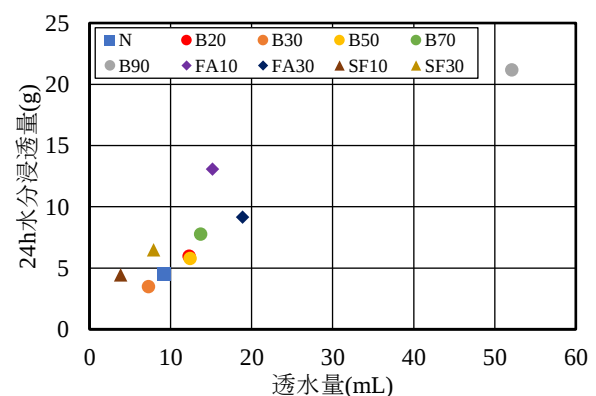


図-9 透水試験における圧入量と 24 時間水分浸透量

の吸い上げも含んでいるにも関わらず、透水試験において圧入した水の量と相関が認められた。したがって、両者の結果ともに、乾燥した場所に浸透した水の量であると考えられる。一般に、圧力でコンクリート内に水を圧入する場合、水の流れ方は熱の伝導と類似すると考えられており、村田が提案した式 7) において、試験後の平均浸透深さを用いて拡散係数が求められている。しかしながら、本試験では薄い円盤状のモルタルを使用しているため、割裂をしても明確な深さを特定できず、計測することが不可能であった。4 時間の透水試験内では、時間の平方根と圧入量が比例し、相関係数は最も低いものでも 0.98 であった。したがって、時間の平方根と圧入量のグラフの傾きを透水速度係数とし、比較を行った。図-10 に各配合の透水速度係数を示す。図-9 の関係により透水試験は乾燥した場所に浸透した水の量であることから、B90 が非常に大きい値を示したのは水分浸透速度係数試験の様子と同様に乾燥している外側で水が圧入されやすいためであると考えられる。B30 や SF10 において小さい値を示したことから、全体をみても乾燥している場が比較的少ないと考えられる。

4.2 配合・乾燥条件の違いにおける乾燥度

ここからは、乾燥によって空隙ネットワークへの影響があると考えられた高炉スラグ微粉末に着目して検討を行った。配合によって水の逸散が異なることは述べてきたが、乾燥条件が異なる際の物質移動試験を検討するためには乾燥度合いの把握が必要であると考えた。20℃でシリカゲルとソーダ石灰を用いてデシケーター内（約 RH60%）で炭酸化しないように 28 日間乾燥、20℃CRH60%で恒量になるまで静置、40℃CRH30%環境下で 10 日間乾燥、40℃CRH30%28 日間乾燥の 4 つの乾燥条件を比較した。図-11 に各乾燥条件における乾燥度を示す。ここでは、水中養生直後からの各乾燥後の質量減少率を試験体から蒸発した水分量と仮定し、乾燥率とした。N は 40℃で 10、28 日の差が他に比べて小さく、比較的早期に乾燥終了することが明らかとなった。また、B50 は全体的には乾燥度合いは小さいが、N と同様の挙動であった。しかしながら、B20 においては 40℃10 日における乾燥率が小さいことから、すぐに水分が逸散できる大きい径の空隙が少ないことが示唆される。外側のみが水分浸透している結果から乾燥の影響が大きいと懸念された B70 や B90 は、他と比較して各乾燥条件による乾燥度合いの傾向の違いは見られなかった。B90 の 20℃CRH60%が他より大きい、炭酸化によって粗大な空隙が形成され、逸散がはやまった可能性が考えられる。

4.3 乾燥条件の異なる水分浸透速度係数試験

図-11 で乾燥度を把握した 4 つの条件で乾燥させた試験体を用いて水分浸透速度係数試験を実施した。乾燥

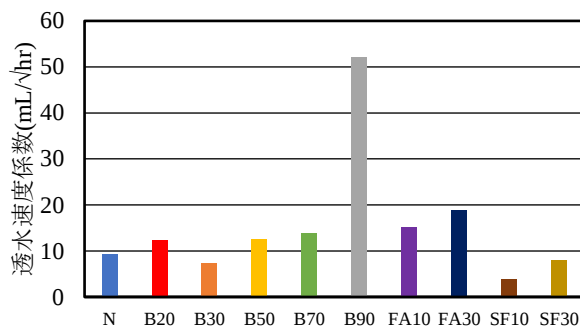


図-10 透水速度係数

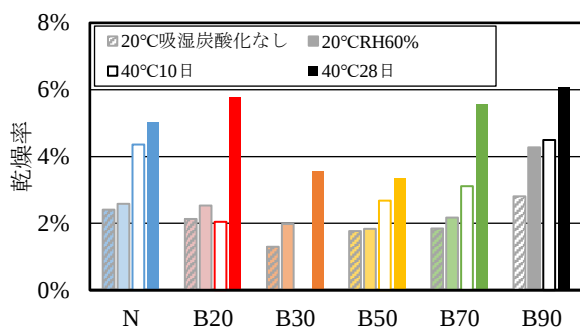


図-11 乾燥率

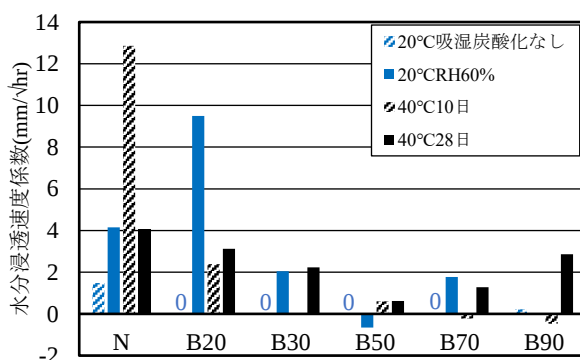


図-12 乾燥率が異なる水分浸透速度係数

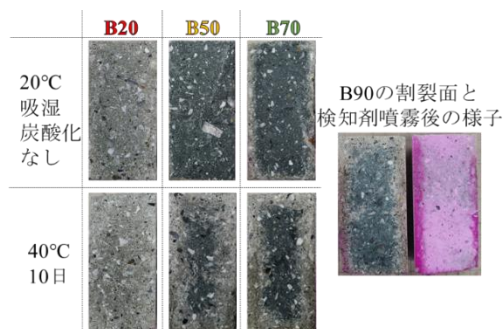


図-13 割裂面、浸透の様子

条件以外の試験方法は前章と同様である。図-12 に各乾燥条件の水分浸透係数を示す。20℃吸湿炭酸化なしでは、B20～70 で深さを検知不可能であった。マイナスの値を示しているものに関しては、48 時間の浸透深さが 24 時間の浸透深さよりも小さい結果となっていたものである。各時間で異なる試験体を割裂しているため、試験体の誤

差が影響したと考えられる。また、B90 では数 mm 浸透する程度であった。質量変化は多少確認されたが、割裂しても内部に浸透した様子が確認できなかった。ここで、図-13 に 20℃吸湿炭酸化なしと 40℃10 日における高炉スラグ微粉末を用いた試験体の割裂面の様子を示す。高炉スラグ微粉末を用いた硬化体特有の青い色が認められるが、外側の青ではない部分の深さが異なり、乾燥条件によって内部状態が異なることが明らかとなった。B90 の様子より、外側の白い部分に水分が入りやすいことが明らかであり、乾燥によって外側の構造が変化することが示唆される。また、20℃CRH60%では、各試験体によってばらつきが多い印象であった。これは、最も炭酸化が進みやすい環境であり、各配合で中性化深さが異なった影響であると考えられる。40℃では、10 日間乾燥において N が非常に大きい値を示し、高炉スラグ微粉末置換率が高くなるほど小さい値であった。N は 28 日間乾燥よりも大きい値を示した理由は定かではないが、乾燥率が高いことが影響していると考えられる。深さの計測が検知不可能な試験体の評価は難しいことから、図-14 に乾燥率と 24 時間での浸透量の関係を示し、高炉スラグ微粉末を用いた配合の 20℃CRH60%の近似線を青い実線、40℃10 日の近似線を黒い点線で示す。近似線で表した乾燥条件においては相関が認められた。また、40℃28 日において乾燥度合いは大きく浸透量は小さい傾向がある。一方で、N は乾燥条件によらず同程度の浸透量を示し、乾燥の影響をうけていないことが示された。B90 では乾燥条件によって非常に差が生じていることから、乾燥によって空隙ネットワークが変化していると考えられる。

5. まとめ

- (1) 乾燥度合いの異なる空隙率を比較することにより、空隙径と量の分布の把握に繋がる。シリカフュームを用いた硬化体は、20℃において水分逸散が少なく、40℃では多かったことから、大きい毛細管空隙が少なく、微小な空隙が多いことが示唆された。
- (2) シリカフューム 10%置換や高炉スラグ微粉末 30%において透気係数が小さい値を示し、透気係数から算出した平均細孔径も小さく、混和材の適量使用により緻密であることが確認された。透気係数では空隙の径、量、連続性が総合的に表現される。
- (3) 水分浸透速度係数は、空隙径に依存することが示唆され、径が大きいほど浸透するが、空隙内に存在する水や気泡が浸透を阻害することがしられており、複雑さも評価できると考えられる。
- (4) 水分浸透速度係数試験は乾燥条件によって大きな差が生じる場合があり、特に高炉スラグ微粉末高置換

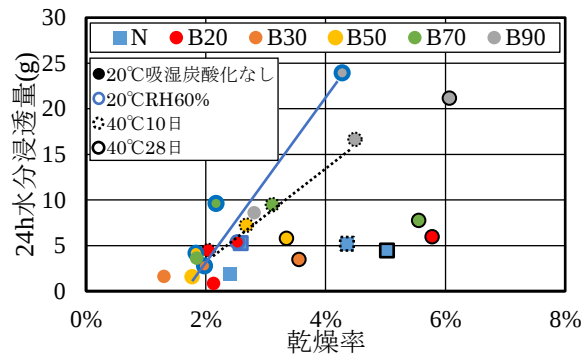


図-14 乾燥率と 24 時間水分浸透量の関係

の場合は空隙ネットワークが変化する可能性が高いため、試験における乾燥条件は注意を払うことが重要である。今後は、内部と外側で空隙ネットワークが異なるメカニズムを整理する必要がある。

- (5) 複数の物質移動試験を組み合わせや比較をいくことで、空隙ネットワークをおおまかにとらえることが可能であることが示された。

謝辞

本研究の一部は、科研費基盤研究(c)18K04310 (研究代表：伊代田岳史) 及び、2020 年度セメント協会研究奨励金による助成を受けて実施したことを付記する。

参考文献

- 1) 古澤靖彦：コンクリート中の物質移動評価に関する研究の現状，コンクリート工学，Vol.37，No.4，pp.3-11，1999
- 2) 佐川孝広，石田哲也，Yao LUAN，名和豊春：高炉セメントの水和物組成分析と空隙構造特性，土木学会論文集 E，Vol.66，No.3，pp.311-324，2010
- 3) 松谷正憲，尾崎訊，菅田紀之：シリカフュームを中心としたモルタルの特性に関する研究，土木学会北海道支部論文報告集，Vol.43，pp.475-480，1987
- 4) 氏家勲，長瀧重義：コンクリートの透気性の定量的評価に関する研究，土木学会論文集，第 396 号，pp.79-87，1988
- 5) 氏家勲，檜崎正尚，長瀧重義：コンクリートの透気性状と酸素および塩素イオンの拡散性状に関する研究，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.15，No.1，1993
- 6) 鎌田知久，岸利治：セメント硬化体中への液状水浸透に対する抵抗の支配要因に関する検討，コンクリート年次論文集，vol.39，No.1，2017
- 7) 村田二郎：コンクリートの水密性の研究，土木学会論文集，第 77 号，pp.69-103，1961