

# 論文 中性化の進行がセメントペーストの毛細管空隙構造に及ぼす影響

石田 聡史<sup>\*1</sup>・五十嵐 心一<sup>\*2</sup>

**要旨:** 中性化を生じたセメントペーストの電気伝導率と粗大毛細管空隙構造の関係を検討し、中性化領域の微細組織の特徴を明らかにした。その結果、中性化領域では水和反応の進行に加えて、炭酸カルシウムが析出したことにより粗大毛細管空隙率は水中養生を行った供試体よりも低い値を示した。しかし、中性化領域の粗大毛細管空隙率の変化と電気伝導率との関係から、中性化領域の空隙充填過程は水和反応やボゾラン反応とは異なると考えられ、粗大毛細管空隙の中でも径の小さな空隙を充填し、より径の大きな空隙は残存する傾向にあることが示された。

**キーワード:** 中性化, 反射電子像, 水和度, 2点相関関数, 電気伝導率, 空間構造

## 1. 序論

コンクリートは一般的には耐久性に優れた材料であるが、それであっても様々な要因によって劣化していくことから、適切な補修や補強を施す必要がある。コンクリートの長寿命化が求められる今日では、合理的な維持管理計画を策定する手法を確立することが急務であるとされている。このためには様々な要因により劣化を生じたコンクリートの現有性能を適切に評価することが重要である。したがって、コンクリートの耐久性を決定づけている毛細管空隙構造の特徴を理解し、これを劣化原因、劣化進行などに結び付けて考察することが必要となる。

コンクリートの劣化要因の一つとして中性化が挙げられる。一般に、中性化は収縮を生じさせることや鋼材腐食の観点からも重大な劣化現象であるが、セメントペーストそのものに劣化を生じさせるものではなく、表面の強度の増大や透過性の低下など、セメントペーストの物性としては有用な変化をもたらすことも知られている<sup>1)</sup>。このため、中性化による硬化体の空隙構造の変化に焦点を当てて、微視的な構造に着目した多くの研究がなされている。例えば、Vahidら<sup>2)</sup>は若材齢におけるコンクリートの中性化メカニズムの解明を目的として、若材齢のセメントペーストに様々な条件で養生を施した供試体に対して、強度試験を行い、適切な条件で中性化促進養生を行うことにより、通常の水和反応に比べて、より強固な微細組織を形成することを明らかにしている。また、Ngalaら<sup>3)</sup>は水銀圧入法によって微細組織を評価し、中性化によって全毛細管空隙量は減少するが、粗大毛細管空隙は増加する傾向があると報告している。一方、李ら<sup>4)</sup>は同様に水銀圧入法を用いて空隙構造の拡散係数との関係を明らかにすることにより、材齢初期における乾燥と中性化がセメント硬化体に与える影響を評価している。

それによると、乾燥と中性化を同時に受けた場合、空隙量は低減し、空隙径は小径化するものの、連続した空隙が増加し、物質移動抵抗性は低下すると報告している。このように、中性化が空隙の微細組織の形成に与える影響は大きいことは明らかであるが、空隙構造の変化のメカニズムは非常に複雑であり、耐久性に関して必ずしも好ましい効果をもたらさうとは限らないようである。

著者らがこれまで取り組んできた反射電子像の画像解析法は、観察対象とする空隙の大きさは制限されるものの、それを直接評価することが可能である。これによって、空隙量だけでなく空隙の寸法や空間内における配置などの評価できるが、この手法をコンクリートの耐久性の問題との関連において適用した例は多くない。

本研究においては、中性化を生じたセメントペーストの微細組織の特徴を反射電子像の画像解析によって明らかにし、水中養生を行ったものと比較する。また、電気伝導率の変化と粗大毛細管空隙構造の関係を検討し、中性化領域の形成が電気伝導特性に及ぼす影響を空隙構造の変化の特徴の観点から論ずることを目的とする。

## 2. 実験概要

### 2.1 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>，比表面積：3310cm<sup>2</sup>/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、ただちに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<sup>5)</sup>，供試体側面にエポキシ樹脂を塗布した。樹脂の硬化後，所定の材齢まで水中養生（温度20℃）を行った。また，材齢27日まで水中養生を行った後，1，64日間中性化促

\*1 金沢大学大学院 自然科学研究科 社会基盤工学専攻 (正会員)

\*2 金沢大学教授 フレスコ壁画研究センター 博(工) (正会員)

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。また、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、供試体表面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。樹脂の硬化後、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注意深く研磨し、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。それぞれの像は 1 辺が 0.22μm の画素 1148×1000 画素からなり、観察視野は 250μm×221μm である。取り込んだ画像のグレーレベルヒストグラムに関して、閾値近傍の注目グレーレベル値の両側でヒストグラムに接線を引き、その交点を閾値とするオーバーフロー法を用いて 2 値化を行い<sup>6)</sup>、未水和セメント、水酸化カルシウムおよび粗大毛細管空隙を抽出した。対象とする組織が等方的でランダム、統計的に均質であると仮定するモデルベースのステレオロジーの原則に基づき<sup>7)</sup>、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、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 空間統計量の計算

### (1) 2 点相関関数<sup>8)</sup>

ある一定の長さ r の線分をランダムに落としたときにその両端が空隙に載る確率を表わす。空隙を P とすると

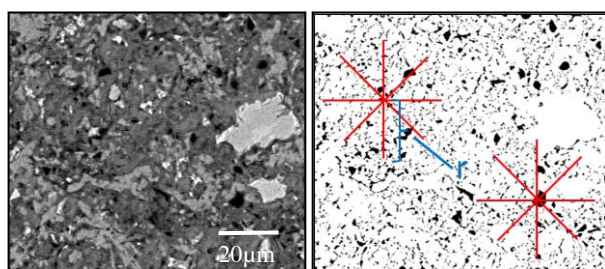


図-1 反射電子像および放射線テンプレートの例 (W/C=0.5, 材齢 28 日)

き、任意の点  $x_i(i=1,2)$  に関して次のような指示関数  $I(x_i)$  を定義する。

$$I = \begin{cases} 1 & (x_i \in P) \\ 0 & (x_i \notin P) \end{cases} \quad (2)$$

$x_i \in P$  である確率を  $P\{I(x_i)=1\}$  と書くことにすると、任意の長さの線分 r の両端  $x_1, x_2$  が同一相に載るということは、同時確率  $P\{I(x_1)=1, I(x_2)=1\}$  で与えられ、これより 2 点相関関数  $S_2^{(P)}(r)$  は式(3)で定義される。

$$\begin{aligned} S_2^{(P)}(r) &= \langle I(x_1)I(x_2) \rangle \\ &= P\{I(x_1) = 1, I(x_2) = 1\} \end{aligned} \quad (3)$$

ここに、 $r=|x_2-x_1|$  であり、 $\langle \rangle$  は期待値を意味する。

2 点相関関数の初期値  $S_2^{(P)}(0)$  は着目相の体積率  $V_v$  (粗大毛細管空隙率) と等しい。一方、関数値は 2 点間距離の増大とともに減少し、理論上は体積率の自乗値に収束する性質を持つ。関数が最初に自乗値と交わるまでの距離はその空間構造を特徴づける距離 (構造距離) を表わし、これは 2 点の相関性がポアソン分布より大きな正の相関を示す範囲 (相関距離) でもある。しかし、対象とする構造によっては、統計的変動により関数値が収束するまでの距離を明確に決定することが困難な場合があり、本研究では、関数値がおおよそ収束したと判断される距離を相関距離とした<sup>9)</sup>。また、この関数の距離  $r=0$  での傾きは着目相の比表面積に関する情報を持ち、勾配が大きいほど着目相の単位体積当たりの表面積が大きいことを示している。

また、線分の両端だけでなく、長さ r の線分全体が空隙に載る確率を 2 点間直線経路相関関数  $L_2^{(P)}(r)$  として求めた。この相関関数は、空間における着目相が位相的に直線的に連結する確率を反映した確率関数と考えることができ、その定義は式(4)にて与えられる。

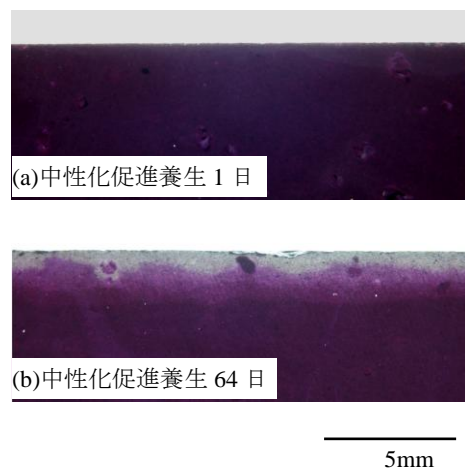


図-2 フェノールフタレインによる呈色の様子

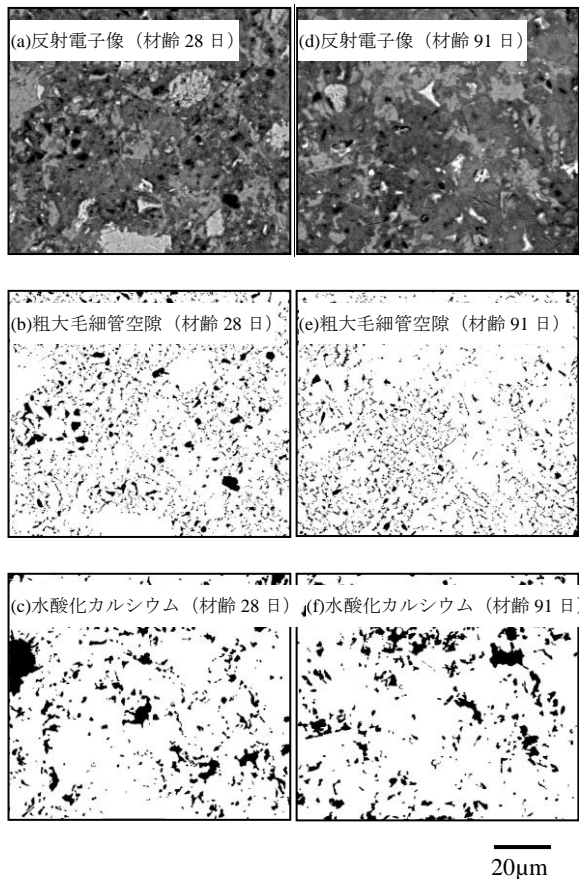


図-3 水中養生の組織の経時変化

$$L_2^{(P)}(r) = \langle I(x_i) \cdot I(x_j) \cdot I(x_n) \rangle \\ = P\{I(x_i) = 1, \dots, I(x_j) = 1, \dots, I(x_n) = 1\} \quad (4)$$

ここに、点  $x_j$  は始点  $x_i$  と終点  $x_n$  を結ぶ直線上の点である。

## (2) 計算方法

本研究においては、2点相関関数を求めるために放射線テンプレートを用いた。空隙の抽出画像に対して、任意の位置に所定の長さの放射線テンプレートを載せた(図-1)。このとき、原点と放射線の端点間の距離が2点間距離  $r$  であり、両端点が空隙相に載るか否かを判定した。この操作を総点数が10000点になるまで繰り返し、さらに  $r$  を変化させて繰り返すことにより2点相関関数  $S_2^{(P)}(r)$  を求めた。

また、以上の試行において、線分全体が着目相に載るか否かを判定することによって、2点間直線経路相関関数  $L_2^{(P)}(r)$  を求めた。

## 2.4 電気伝導率の測定<sup>10)</sup>

所定材齢にて、JSCE-G571 および ASTM C 1202 に準拠し、直流電源を用いた電気泳動法による電気伝導率の測定を行った。測定材齢前日にて、3時間の真空飽水処理を施し、さらに21時間水中にて飽水処理を行った。飽水処理後の供試体に対して、直流電流により30Vの電圧を負荷した。このとき、電流値が安定したと考えられる通電開始15分後の電流値を測定して、式(5)より電気伝導

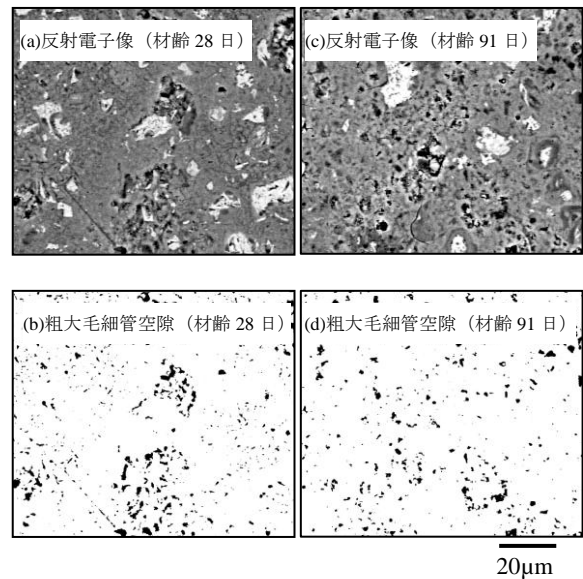


図-4 中性化領域の組織の経時変化

率  $\sigma$  を算出した。

$$\sigma = \frac{IL}{VA} \quad (5)$$

ここに、I:電流値(amps), L:試料厚さ(cm), V:電圧(volt), A:試料の面積( $\text{cm}^2$ )である。

## 3. 結果および考察

### 3.1 粗大毛細管空隙空間構造の変化

図-2は材齢27日まで水中養生を行った後、中性化促進養生を1, 64日間行った供試体に対し、フェノールフタレインを噴霧したときの呈色の様子を示したものである。材齢28日(中性化促進養生1日)では、中性化深さは視認できなかった(図-2(a))。しかし、供試体表面は呈色せず、中性化領域は表面のごくわずかな領域で起こっていたと考えられる。また、材齢91日(中性化促進養生64日)では1mm程度の中性化深さが確認された(図-2(b))。

図-3および図-4は水中養生および中性化促進養生を行ったセメントペースト供試体の反射電子像と粗大毛細管空隙、水酸化カルシウムを抽出した2値画像の例を示したものである。材齢28日(水中養生, 図-3(a)~(c))では画像全体に様々な径の空隙が多数存在し、水酸化カルシウムも多数確認される。材齢91日(水中養生, 図-3(d)~(f))のものと材齢28日(水中養生)の画像を比べると、長期材齢では粗大毛細管空隙の大きさが全体的に小さくなり、小さな点状領域で表わされるような粗大毛細管空隙が多数存在している。

一方、中性化促進養生を行った場合(図-4)、わずか1日の養生で、図-3で認められたような明灰色の部分は完全になくなり、空隙と未水和セメント以外の領域は単調

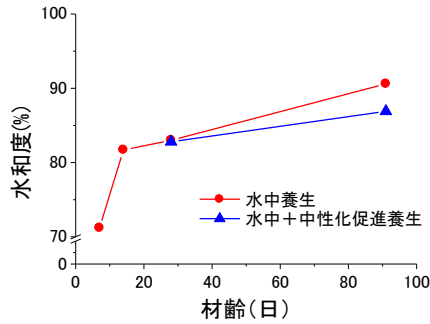


図-5 水和度の経時変化

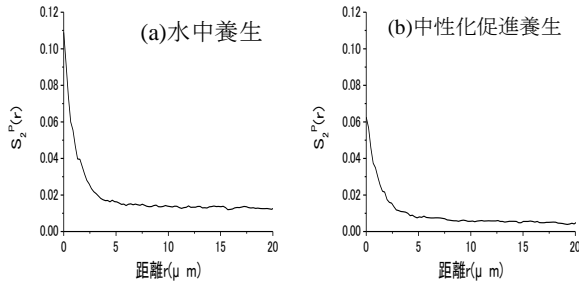


図-7 粗大毛細管空隙の2点相関関数  
(材齢 28 日)

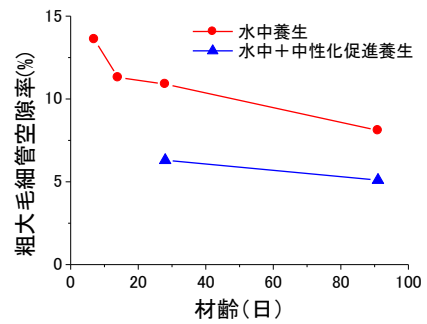


図-6 粗大毛細管空隙の経時変化

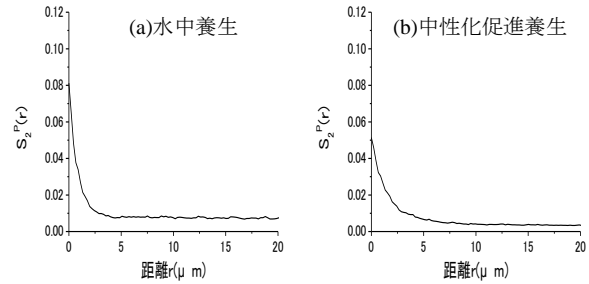


図-8 粗大毛細管空隙の2点相関関数  
(材齢 91 日)

な灰色となっている。材齢 91 日(中性化促進養生 64 日)においても同様であり(図-4(b)), 明らかに水酸化カルシウムが消失している。

また, 粗大毛細管空隙に関しては, 材齢 28 日(中性化促進養生 1 日)では数  $\mu\text{m}$  以上の粗大な空隙は残存しているが, その周囲のマトリックス領域では空隙は水中養生よりも少ないようである。材齢 91 日(中性化促進養生 64 日)では, 画像全体の粗大毛細管空隙量は減少しているようであるが, 径の大きな空隙がやはり多数残存している。一方, 水中養生を行った供試体にみられるような径の小さな空隙は全体として少なく, 水中養生を行った供試体にて緻密化が進行していく過程とは粗大毛細管空隙が減少する特徴が異なるようである。

図-5 は水和度の経時変化を示したものである。水中養生を行った供試体は材齢の経過にともない水和度が増加していくことがわかる。また, 材齢 27 日から中性化促進養生を行った供試体は材齢 28 日の時点では水中養生と同程度の水和度を示している。しかし, これ以後の水和度の増大は水中養生に比べると明らかに小さく, 表面からの乾燥にともない水和反応の進行は阻害されている。

図-6 は同様に水中養生により十分に水和が進行する場合と中性化を生じた表層部における粗大毛細管空隙率の経時変化を比較したものである。中性化促進養生を行った供試体表面では, 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, 水中養生を行った供試体の 2 分の 1 程度の値を示す。そして, その後の粗大毛細管

空隙率の変化は小さい。若材齢から中性化促進養生を行った場合は中性化と乾燥による水分逸散の影響を強く受け, 水中養生の場合と比べて, 粗な空隙構造が形成される<sup>11)</sup>。しかし, 本研究のように十分な水中養生を行った後に表面のみを中性化させた場合には, 既に緻密な組織が形成されており, また図-5 に示したようにある程度の水和の進行も生じる。しかし, 水中養生よりも水和の進行の程度が小さいにもかかわらず粗大毛細管空隙率は低下しており, 明らかに中性化により粗大な毛細管空隙 ( $0.22\mu\text{m}$  以上の径) においても炭酸カルシウムの析出による空隙の充填を生じていると考えられる。

図-7 は材齢 28 日における粗大毛細管空隙に関する 2 点相関関数を示したものである。空間分布を特徴づける構造距離はいずれも  $8\mu\text{m}$  程度であり, 差は認められない。しかし, 距離  $r=0$  における関数の勾配が中性化促進養生では緩やかになっており, 空隙の比表面積が低下していることがわかる。図-8 は同様に材齢 91 日における 2 点相関関数を比較したものである。水中養生を行い, 十分に水和反応が進行している場合(図-8(a)), 空間分布を特徴づける構造距離は  $3\mu\text{m}$  程度である。一方, 中性化促進養生を行った供試体(図-8(b))は粗大毛細管空隙率は低下しているが, 構造距離は材齢 28 日からほとんど変化は認められず  $8\mu\text{m}$  程度であった。構造距離は対象の空間分布を記述するのに必要な要素数を反映し, これが大きいということはその分だけより多くの範囲を観察しなければならないことを意味する。換言すれば, 中性化を生

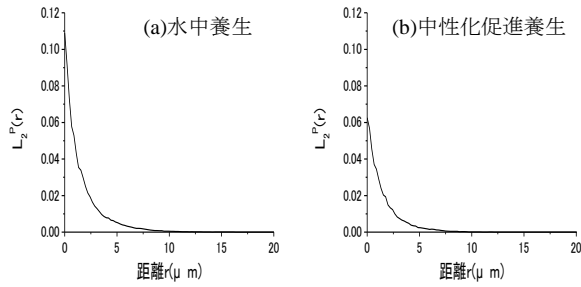


図-9 粗大毛細管空隙の2点間直線経路相関関数 (材齢 28 日)

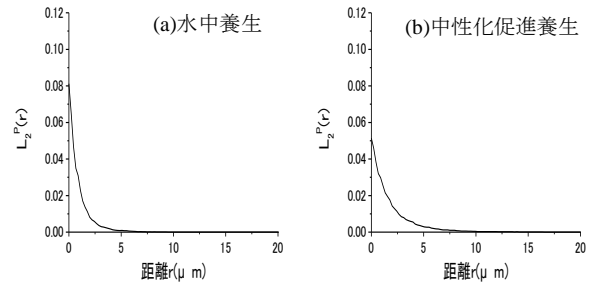


図-10 粗大毛細管空隙の2点間直線経路相関関数 (材齢 91 日)

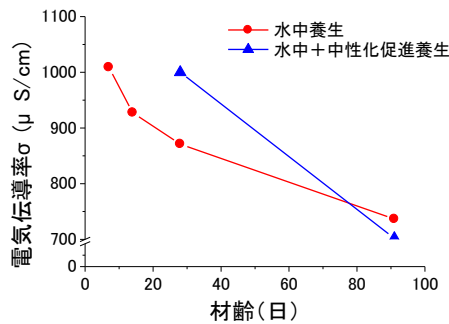


図-11 電気伝導率の経時変化

表-1 中性化層の有無による電気伝導率の比較

中性化層有	中性化層無
702	862

じた領域の組織はより不均質であり、その特徴の理解のためにはより大きな構造を観察しなければならないことを示している。

図-9 は材齢 28 日における粗大毛細管空隙に関する 2 点間直線経路相関関数を示したものである。水中養生を行った供試体 (図-9(a)) においては、12 $\mu\text{m}$  程度の直線的な連続性を持った粗大毛細管空隙が存在している。また、中性化促進養生を行った供試体 (図-9(b)) では、その距離は 10 $\mu\text{m}$  程度であり、粗大毛細管空隙の直線的な連続性は水中養生の供試体とほとんど変わらない。図-10 は材齢 91 日における 2 点間直線経路相関関数を示したものである。水中養生を行った供試体 (図-10(a)) においては、収束距離は 6 $\mu\text{m}$  程度と粗大毛細管空隙の空間構造は材齢の経過とともに変化し、空隙径が小さくなることがわかる。しかし、中性化促進養生を行った供試体 (図-10(b)) の収束距離は材齢 28 日の収束距離とほぼ同程度である。したがって、中性化部は材齢の経過によって粗大毛細管空隙の直線的な連続性はほとんど変化しないといえる。中性化が生じるには二酸化炭素に加えて水分が必要である。佐伯ら<sup>12)</sup>は大きな空隙ほど水の蒸発が早いので、炭酸カルシウムの析出による空隙量の変化は特定の大きさの径を持つ空隙で起こると述べており、

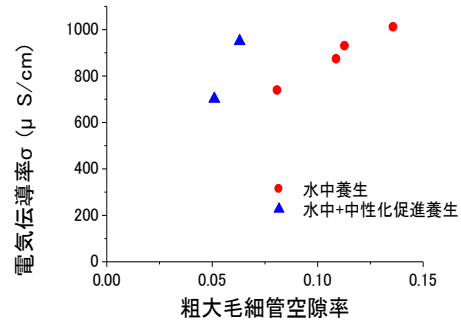


図-12 電気伝導率と粗大毛細管空隙率の関係

本研究における径が数  $\mu\text{m}$  以上に達するような非常に粗大な空隙では炭酸カルシウムの析出は行われていないと考えられる。

すなわち、2 点相関関数の結果より、中性化を生じた場合、材齢が進行しても粗大毛細管空隙の空間構造や直線的な連続性がほとんど変化しないにもかかわらず、粗大毛細管空隙率が小さくなるということは、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、この特徴は図-3、図-4 に示した反射電子像の様子とも一致する。

### 3.2 中性化が電気伝導に及ぼす影響

図-11 は電気伝導率の経時変化を示したものである。水中養生を継続すると、組織の緻密化にともない電気伝導率は単調に低下している。一方、材齢 28 日において、中性化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比べて大きな値を示している。しかし、材齢 91 日では水中養生を継続した供試体と同程度まで低下している。中性化促進養生を行った供試体は材齢 28 日において中性化の進行は深さとしては視認できず、供試体表面のみが中性化していたが、材齢 91 日では中性化深さが約 1mm 程度確認できた。表-1 は材齢 91 日にて電気伝導率を測定後、フェノールフタレインの噴霧による呈色状況 (図-2) から中性化領域と考えられる領域を除去した供試体の電気伝導率を示したものである。中性化領域を除

去後の供試体の電気伝導率は切断前の供試体に比べて大きな値を示している。したがって、表面に生成された中性化領域が電気伝導率の低下に寄与していると考えられ、中性化が進行して表層部が緻密化することによって、物質透過性は低下すると考えられる。

一方、著者らは水和反応やポゾラン反応の進行にともなう組織の変化と電気伝導率の関係を明らかにしており、粗大毛細管空隙率やその空間的な連続性が物質透過性を表わすパラメーターになりうることを指摘している<sup>13)</sup>。これに従うならば、中性化を生じた場合においても電気伝導率は変化すべきと考えられるが、図-12に示すように粗大毛細管空隙と電気伝導率の対応性は水中養生により低下していく傾向とは全く異なる。このことにより、中性化によって空隙の連続性が遮断されていく過程は水和反応やポゾラン反応により連続性が失われていく過程とはそのメカニズムが異なることを示唆し、この点に関しては今後の課題としたい。しかし、少なくとも中性化による炭酸カルシウムの析出は径の小さな空隙を充填していく傾向があり<sup>3)</sup>、粗大毛細管空隙の中でも小さい側の径を充填したことが電気伝導率の低下につながり、中性化層による電気伝導率の低下に寄与したと考えられる。

#### 4. 結論

本研究においては、反射電子像の画像解析から得られる粗大毛細管空隙の様々な特徴とセメントペーストの物質移動特性を、電気伝導率の変化との関連から考察した。本研究で得られた結果は以下のとおりである。

- (1) 中性化したセメントペーストでは乾燥の影響によって、水中養生を行った供試体に比べて、水和反応が阻害されるが粗大毛細管空隙率は低下する。
- (2) 中性化領域では、材齢が進行することによって粗大毛細管空隙率は低下していくが、粗大毛細管空隙の空隙空間構造や直線的な連続性はほとんど変化しない。
- (3) 中性化したセメントペーストの電気伝導率は、材齢の進行とともに減少し、中性化層によって物質透過性が低下することが確認された。
- (4) 中性化による粗大毛細管空隙の充填は、水和反応やポゾラン反応による空隙の充填過程とは異なるようであり、粗大毛細管空隙の中でも径の大きな空隙が残存する傾向にあるが、径の小さな空隙が充填されることで物質透過経路の連続性を遮断していくと考えられる。

#### 謝辞

本研究を実施するにあたり、日本学術振興会科学研究

費補助金(基盤研究(C), 課題番号: 121560482, 研究代表者: 五十嵐心一)の交付を受けた。ここに謝意を表す。

#### 参考文献

- 1) Neville, A.M. : Properties of concrete, Fourth edition, Longman, Harlow 1995
- 2) Vahid, R and Yixin, S and Andrew J.B and Zhen, H : Microstructure of cement paste subject to early carbonation curing, Cement and Concrete Research, Vol.42, No.1, pp.186-193, 2012
- 3) Ngala, V.T. and Page, C.L. : Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes, Cement and Concrete Research, Vol.27, No.7, pp.995-1007, 1997
- 4) 李春鶴, 半井健一郎, 石井祐輔: 材齢初期の乾燥および炭酸化がセメント硬化体の細孔構造及び物質移動抵抗性へ与える影響に関する一考察, セメント・コンクリート論文集, No.62, pp.128-133, 2008
- 5) 五十嵐心一, 米山義広: 若材齢におけるセメントペーストの組織の特徴とその定量評価, セメント・コンクリート論文集, No.61, pp.115-122, 2008
- 6) Wong, H.S. and Head, M.K. and Buenfeld, N.R. : Pore segmentation of cement based material from backscattered electron images, Cement and Concrete Research, Vol.36, No.6, pp.1083-1090, 2006
- 7) Russ, J.C. and Dehoff, R.T. : Practical stereology, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York, 2000
- 8) Coker, D.A. and Torquato, S : Extraction of morphological quantities from a digitized medium, Journal of Applied Physics, Vol.77, No.12, pp.6087-6099, 1995
- 9) 内藤大輔, 五十嵐心一, Giang Hoang Dong : シリカフェームの混入による粗大毛細管空隙空間構造の変化, セメント・コンクリート論文集, No.62, pp.135-142, 2008
- 10) Nokken, M.R. and Hooton, R.D. : Electrical conductivity testing, A prequalification and quality assurance tool, Concrete International, Vol.28, No.10, pp.58-63, 2006
- 11) 石田聡史, 五十嵐心一, 小池祐樹: 中性化による粗大毛細管空隙空間構造の変化と電気伝導率の関係, セメント技術大会講演要旨, No.65, pp.306-307, 2011
- 12) 佐伯竜彦, 大賀宏行, 長滝重義: 中性化によるコンクリートの微細組織の変化, 土木学会論文集, No.420, V-13, pp.33-42, 1990
- 13) 内藤大輔, 五十嵐心一, 柴山舞: セメント硬化体中の毛細管空隙空間構造と電気伝導率の対応, 土木学会論文集 E2, Vol.67, No.3, pp.462-473, 2011