論文 闘細孔半径に基づくコンクリート中の物質移動の定量評価

酒井 雄也*1·岸 利治*2

要旨: 筆者らはコンクリート中の物質移動と空隙構造との対応を検討している。これまでに閾細孔半径の 新たな抽出方法を提案し,種々の物質移動抵抗性と高い相関を有することを確認している。本論文ではまず, セメントペースト体積の 16%に相当する水銀が圧入された時点の空隙半径が,これまでに取得した閾細孔半 径と対応することを確認した。また吸水試験,浸潤試験の実測値と,閾細孔半径を用いた計算値との比較か ら,有効断面積と屈曲度を逆算した。上記の結果を用いた透水量の計算値は,実測値と良好に対応した。 FIB-SEM を用いたナノオーダーの空隙構造の観察においても,上記を支持する結果が得られた。 キーワード:閾細孔半径,臨界浸透確率,有効断面積,屈曲度,FIB-SEM,表面吸水試験,表層透気係数

1. はじめに

内部の鉄筋を腐食させるなどコンクリート構造物劣化 の原因となる有害因子は、コンクリート中の空隙を移動 経路として侵入する。このため、有害因子の侵入に対す る抵抗性は、コンクリートの空隙構造から定量的に評価 可能と考えられる。これまでに筆者らは水銀圧入ポロシ メトリー(以下, MIP)において、測定試料をエポキシ 樹脂でコーティングすることにより、闌細孔半径を抽出 する方法を提案している¹⁾。ここで本研究では闌細孔半 径を、対象を貫通する際に通らざるを得ない最小の空隙 半径と定義している。得られた闌細孔半径は、種々の物 質移動抵抗性と高い相関を示すことを確認している¹⁾²⁾。

本論文ではさらに、臨界浸透確率の概念に基づくアプ ローチにより闌細孔半径の抽出を行った。詳細は4章で 述べるが、臨界浸透確率の概念に基づけば、閾細孔半径 以上の半径を有する空隙の体積は一意に定まることにな る。そこで、まず吸水試験により、コンクリート中の物 質移動の有効断面積の逆算を行った。また浸潤深さには 屈曲度が、透水量には有効断面積と屈曲度の両方が影響 する。そこで本研究では吸水量から有効断面積を、浸潤 深さから屈曲度を逆算し、それらを用いて透水試験にお ける透水量を算出し、測定値と比較することで妥当性を 検証した。また閾細孔半径程度の空隙の性状を把握する ため、FIB-SEM による観察・分析を実施した。

2. エポキシ被覆試料による閾細孔半径の評価

これまでに筆者らは、コンクリート試料の閾細孔半径 をより明確に抽出する手法として、通常 MIP で使用する 5mm 角程度の試料に対してアセトン浸漬と D-Dry をそ れぞれ 24 時間行った後に、約 4mm²を残してエポキシ樹 脂(2 液溶剤型エポキシ樹脂系パテ材)でコーティング し、3 日間気中乾燥させた後に MIP 測定を行うことを提

*1 東京大学	生産技術研究所	助教	博 (工)	(正会員)
*2 東京大学	生産技術研究所	教授	博 (工)	(正会員)

案している¹⁾²⁾(**写真**-1)。これにより, 闌細孔半径に達 した時点での未圧入領域が大きくなるため, 圧入曲線の 急増がより明確になることを期待している。これまでに, MIP 分析における水銀の急激な圧入が,本手法により抽 出される閾細孔半径において生じること^{1)や},種々の室 内作製コンクリート供試体や,既設構造物から得られた コアサンプルを対象とした測定において,透水係数,表 層透気係数,吸水挙動,ガスの拡散挙動,浸潤挙動と, 閾細孔半径が高い相関を示すことを確認している¹⁾²⁾。

3. 検討に用いた室内作製供試体の概要

本研究で用いた室内供試体の材料の諸元を表-1 に, 配合を表-2 に示す。供試体名の最初はセメント種類(普 通 N,中庸熱 M,低熱 L) もしくは混和材の使用(フライア ッシュ:B種(FB),C種(FC),高炉スラグ微粉末:A種(BA), B種(BB))を示しており,次が水粉体比(40~70%),最 後が養生条件(水中養生(1),封緘養生(2),送風養生(3)) を示している。普通コンクリート(N)は打設から1日後に, 中庸熱セメント(M)と低熱セメント(L)を用いた供試体は 3日後に脱型し,上記の3種類の養生を各々の供試体に 材齢28日まで与えた。ここで送風養生とは,工場扇によ り供試体に風を当てて乾燥を促進させた養生方法である。 その後,各試験まで気中養生とした。表中には材齢2.75 年で測定した表層透気係数と透水係数および闌細孔半径 ¹⁾を併せて示している。ここで,吸水試験(5章)と浸潤





セメント	普通セメント(密度:3.15g/cm ³),低熱セメント(密度:3.24g/cm ³),中庸熱セメント(密度:3.21g/cm ³)
細骨材	富士川産川砂(密度:2.62g/cm ³ ,吸水率2.1%)
粗骨材	秩父両神産砕石(密度:2.72g/cm ³ ,吸水率0.5%,最大寸法20mm)
混和材	フライアッシュ(ブレーン値:3400cm²/g),高炉スラグ微粉末(ブレーン値:4250cm²/g)
混和剤	AE 減水剤(リグニンスルホン酸系, 密度 1.25g/cm ³), AE 剤(アルキルエーテル系密度 1.04g/cm ³)

表-1 使用材料の諸元

			単位体積重量(kg/m ³)			AE	AE 主网沃	主民沃仁	e	尼周 公田 て 1	試験実		
供試体 名	W/B (%)	養生	W	С	FA or BFS	s	G	減水 剤 (%/C)	AE 剤 (%/C)	表層透気 係数 (10 ⁻¹⁶ m ²)	透水係数 (10 ⁻⁹ cm/s)	國細北 半径 (nm)	施項目 A:吸水 B:浸潤
N40-1	40	水中	180	450	-	708	978	0.20	0.004	0.83	2.50	52.5	
N55-1	55	水中	180	327	-	805	984	0.20	0.004	1.80	2.47	52.5	В
N70-1	70	水中	180	257	-	886	960	0.20	0.004	1.65	10.3	52.7	Α
FB55-1	55	水中	172	251	62	791	1007	0.20	0.004	0.665	2.77	15.7	А
FC55-1	55	水中	169	216	92	783	1017	0.20	0.004	1.40	6.50	42.2	А
BA55-1	55	水中	179	260	65	787	1002	0.20	0.004	3.80	18.1	126	BA
BB55-1	55	水中	174	159	159	792	1008	0.20	0.004	2.40	25.0	99.3	—
N70-3	70	送風	180	257	-	886	960	0.20	0.004	53.0	169	301	BA
FB40-1	40	水中	172	345	86	694	998	0.20	0.004	0.335	1.71	23.7	BA
FB70-3	70	送風	172	197	49	873	985	0.20	0.004	142	470	866	Α
BB40-1	40	水中	174	218	218	695	1001	0.20	0.004	0.355	2.05	52.4	BA
BB70-3	70	送風	174	124	124	873	985	0.20	0.004	493	356	577	А
L55-2	55	封緘	180	327	-	807	987	0.15	0.006	29.0	27.5	437	А
M55-2	55	封緘	180	327	-	807	987	0.15	0.006	11.5	18.6	67.3	А
H55-2	55	封緘	180	327	-	804	984	0.25	0.002	4.35	5.34	99.3	Α

表-2 供試体配合および養生条件

試験(6章)は供試体数の制限上,表-2に示した供試体のみを対象に実施した。

4. 臨界浸透確率に基づく閾細孔半径の評価

ランダムな空隙を有する3次元の多孔質体を例とする と、貫通が生じるために必要な浸透可能領域の最小体積 比は臨界浸透確率と呼ばれる。Scher ら³⁾は3次元におい ては、実積率と臨界浸透確率の積が0.16程度になると指 摘している。たとえばガラス球を最密充填してその一部 を金属球で置き換えていくと、約20%が金属玉になった 時点で電流が貫通するようになり、臨界浸透確率は20% 程度となる。最密充填の実積率は約74%であるため、そ れらの積は約0.15となる。上記は、全体積の16%程度が 浸透可能な場合に貫通が生じることを示している。そこ で、**表**-2のコンクリート供試体(ϕ 10cm×20cm)の中 央付近から採取された通常のモルタル試料を対象に、 MIPにより粗大な空隙から水銀を圧入していき、試料の セメントペースト体積の16%に相当する水銀が圧入され た時点、すなわち臨界浸透確率に達して貫通が生じたと



図-1 異なる方法により得た閾細孔半径の比較

考えられる時点での空隙半径を,過去に提案した手法¹⁾ により得た閾細孔半径と比較した。ただしセメントペー スト体積は,**表-2**から体積比率を用いて概算した。測 定は材齢 2.75 年で実施した。

結果を図-1 に示すが、計算値=実測値を示す破線と、 データの近似曲線である実線がほぼ重なる結果となった。 28 日および半年間封緘養生した W/C=40%のセメントペ ーストの測定結果もあわせて示しているが、同様の傾向 が得られた。以上は、過去に提案した手法¹⁾により得ら



れた閾細孔半径が、貫通が生じるために通らざるを得な い最小の空隙半径に対応していることを裏付けると同時 に、本手法により通常の MIP 測定の結果から閾細孔半径 を求められることを示していると解釈できる。ただし Scher ら³⁾も指摘しているように、対象によっては臨界浸 透確率が16%から外れる場合もあり、あらゆるケースに 適用できるわけではないことに留意する必要がある。

5. 吸水試験の結果との比較による有効断面積の評価

5.1 実験方法

前章で、ペースト体積の16%に相当する水銀が圧入さ れた時点の空隙半径が閾細孔半径に対応することを確認 したが、これは閾細孔半径以上の空隙がペースト体積の 16%を占めていることを示していると解釈できる。本章 では物質移動の有効断面積と, 閾細孔半径以上の空隙体 積との関係を検討するため吸水試験を実施した。本研究 では有効断面積を,物質移動に関与する空隙構造を閾細 孔半径に代表させた場合の換算断面積と定義する。吸水 試験では有効断面積と屈曲度のうち、有効断面積のみが 影響すると考えている。対象は表-2の条件で作製した φ10cm×20cmの円柱供試体(材齢約3年)である。円柱 供試体の側面にアルミテープを巻いて側面からの水分逸 散を抑制し,打設面と反対側に装置を固定して測定を行 っている。試験の様子を写真-2 に示す。また材齢約2 年,設計強度 24~25kN/mm²の既設コンクリート橋梁の柱 および梁にも測定を実施している。

5.2 理論値の算出

吸水試験の結果との比較するための吸水量Vは、駆動 力として毛管張力が、抵抗力として摩擦が支配的である と仮定して、以下の式4)で算出した。

$$V = l \cdot A_{ef} \cdot A_{p} = \sqrt{\frac{r\gamma\cos\theta}{2\mu}t} \cdot \alpha \cdot A \cdot A_{p}$$
(1)

ただし1: 吸水深さ, Aef: 有効断面積, Ap: ペースト の面積比率, r:空隙半径(m), γ:水の表面張力(0.073N/m),



図-3 粗大空隙の分布による浸潤性状の変化

θ:接触角(60°4), μ:水の粘性(0.001pa・s), t:時間(s), α:有効断面積率,A:吸水面積(0.008m²)である。αは全 断面積に対する有効断面積の比率(以下,有効断面積率) である。空隙半径には闌細孔半径を用いるが、過去に表 層透気係数との高い相関を確認
りしていることから、い ずれのケースも吸水試験前に Torrent 法による表層透気 試験を実施し、以下の回帰式 1)により閾細孔半径に換算 した。

閾細孔半径(nm)=46×√表層透気係数(×10⁻¹⁶m²) (2)

有効断面積率 αを 16%, すなわち閾細孔半径以上の空 隙の体積比とした場合の比較結果を図-2(a)に示す。両 者の相関は高いものの、計算値が測定値を約10倍上回る 結果となった。主な原因として、空隙がランダムに分布 していることが考えられる。図-3(a)のように、 閾細孔 半径より大きな空隙(本章では粗大空隙と呼ぶ)とそれ 以外の部分(固相や閾細孔半径以下の空隙)が完全に分 かれており,また液状水は粗大空隙のみに浸潤するとい う単純なモデルを考えると、粗大空隙に接した浸潤フロ ント長さとモデルの横幅の比率は、粗大空隙の面積比と 等しくなる。しかし過去に行った2次元浸潤解析5の例 を図-3(b)に示すが、粗大空隙がランダムに分布してい る場合、ボトルネック部分などの影響により粗大空隙と 接する浸潤フロントの長さは制限される。上記解析にお



いて、粗大空隙の割合を臨界浸透確率である 50%とした 場合、粗大空隙と接する浸潤フロントの長さの平均は解 析モデルの横幅の 26%にとどまった。これは、物質の移 動に有効な経路の割合が臨界浸透確率を下回ることを示 しており、今回の吸水試験でも同様の原因により有効断 面積率が 16%を下回ったと考えられる。吸水試験の結果 から逆算した有効断面積率は 2.5%程度であった。この値 を用いた計算結果を図-2(b)に示しているが、配合や養 生、暴露環境が異なるにも関わらず、ほぼ直線上に分布 する結果となった。有効断面積率をペースト部分の 2.5% とすることの妥当性は 7章でも検討する。

6. 浸潤深さとの比較による屈曲度の評価

6.1 実験方法

液状水の浸潤挙動と空隙構造,特に閾細孔半径と屈曲 度との関係を検討するため、浸潤深さの測定を行った。 試験では, 表-2 の条件で作製した円柱供試体 (φ10cm ×20cm)を切断し、様々な厚さを有する試料を液状水が 貫通するまでの時間を測定した。供試体厚さは 1cm~ 4cm とし、水冷式カッターで切断後、3 ヶ月程度、40℃ の条件下で乾燥している。測定材齢は3年である。測定 では、切断面の上面から水道水を供給し、下面に塩化コ バルト紙を張り付け, コンクリート中を貫通した水分に より塩化コバルト紙の色が変化するまでの時間を測定し, その際の供試体厚さを浸潤深さとした。試料の側面はア ルミテープで覆い、また下面は塩化コバルト紙上から透 明のセロハンテープで覆っている。また上面の縁にはラ テックス材料により堰を作製することで、側面からの回 り込みを防止した。試験の様子などは過去に報告してい る¹⁾。

6.2 理論値の算出

浸潤試験の結果と比較するための,貫通に要する時間 tは以下の式により算出した。

$$t = \frac{2\mu(l\tau)^2}{r\gamma\cos\theta}$$

ただし τ: 屈曲度である。本研究における屈曲度は, **閾細孔半径以上の半径を有する空隙によるネットワーク** を対象としている。表面張力などは前章の値を用いた。 また算出に必要な閾細孔半径は前章と同様に、式(2)を用 いて表層透気係数から換算した。τを1と仮定した場合 の比較結果を図-4 に示す。図には、フライアッシュを 用いたコンクリート護岸構造物(W/B=46, 47%)から採 取された2種類のコアサンプル測定結果(いずれも厚さ 15mm, 表層透気係数は 0.53 ×10⁻¹⁶m² と 5.4×10⁻¹⁶m²) も併せて示している。図より、計算値と実測値がよく対 応していることが確認できる。このことは、閾細孔半径 により浸潤挙動が定量的に評価可能であることを示すと 同時に、少なくとも今回検討した範囲内では、τを1程 度とみなせることを示している。ただし上記のτには, **閾細孔半径以上の空隙により構成されるネットワークに** おいて、屈曲による影響のほかに、ネットワークを構成 する空隙の半径を一律に閾細孔半径と仮定したことの影 響が含まれており、それらが相殺された結果、1程度と なったものと考えられる。屈曲度τを1程度とすること の妥当性は7章でも検討する。

7. 透水試験による有効断面積, 屈曲度の検証

7.1 実験方法

5章において得られた物質移動の有効断面積と,6章に おいて得られた屈曲度の妥当性を検証するため、両方の 要因が影響する透水挙動の実験値と計算値の比較を行っ た。透水試験は表-2に示す条件で作製した φ10cm の円 柱供試体を厚さ 3.8cm に切断し,試験開始前に 24 時間の 減圧飽和処理を施した後、脱気水を用いて約 2.5MPa の 圧力でアウトプット法により実施した。測定材齢は 2.75 年である。また材齢 11 年,設計強度 24~30N/mm²の既 設コンクリート構造物から採取されたコアサンプルにも 測定を実施した¹⁾。

7.2 理論値の算出

透水試験の結果と比較するための透水量Qは以下の式

(3)

により算出した。

$$Q = \frac{(\alpha \cdot A \cdot A_p)\Delta P}{(l \cdot \tau)\mu} \tag{4}$$

ただし ΔP : 圧力差 (2.5MPa) である。表面張力など は前章までの値を用いている。有効断面積率 α は 5 章で 求めたようにセメントペースト部分の 2.5%とし,屈曲度 τ は 6 章の結果より 1 とした。また閾細孔半径は MIP に より得られた表-2 に示す値を用いているが,式(2)によ り求めた値を用いても同様の結果が得られる。比較結果 を図-5 に示すが良好に対応する結果が得られており, 有効断面積を 2.5%,屈曲度を 1 程度と設定することの妥 当性を示していると考えられる。閾細孔半径以上の空隙 の連結性状が大きく異ならなければ,有効断面積率や屈 曲度は一定とみなせると考えられるが,今回,種々の配 合や養生により作製した供試体のみでなく,実構造物か ら採取されたコアにおいてもその妥当性を確認した。今 後さらに検討を進めて,その適用範囲などを明らかにす る予定である。

8. FIB-SEM による空隙構造の観察

これまでにX線などを用いてコンクリートの空隙構造 を3次元的に可視化した例のはあるが、観察の解像度が ミクロンオーダーであり、閾細孔半径が存在するような サブミクロンオーダーや、それより小さい空隙の観察を 行うには不十分であった。そのため、サブミクロンオー ダーの空隙に関しては、その断面形状や連結性など、不 明な点が多く残っている。本研究では FIB-SEM により、



写真-3 FIB-SEM 装置概観

図-6 連続断面 SEM 像観察箇所

最小で 10nm 程度の直径を有する空隙の三次元的な構造 を観察した。FIB-SEM では,収束イオンビームにより試 料を削りながら高精度の SEM で観察することにより, 対象試料の3次元的な情報が得られる。観察対象は表-2 の N55-1 とし,材齢5年で1mm 角程度のセメントペー スト部分を取り出した。D-DRY 法により24時間乾燥後, 観察視野3µmで,3nm ずつ加工しながら観察を行った。 連続断面 SEM 像は,加速電圧:2kV,プローブ電流:200pA, 検出器:E-T SE で観察している。装置の概観を写真-3 に,また図-6に連続断面 SEM 像を取得した観察位置を 示す。取得した連続断面像は,画像解析により空隙の抽 出を行い,3次元化を行った。

図-7には、取得した連続断面および空隙抽出の例を、 また図-8には構築された空隙の3次元分布の一部を示 す。図-9 には直径 30nm 程度以下と判定された空隙の 分布を示している。ここで空隙の直径は、抽出した空隙 に内接円を描いた際の円の直径としている。また観察初 期に対象試料の移動によるドリフトが生じたため,3次 元画像はドリフトの影響を受けていないと考えられる 2 ×2×3µmの領域で構築している。図-9を見ると、画像 の中央部分では空隙同士の重なりにより判別が困難であ るが、外周部付近を見ると、直径 30nm 程度以下と判定 された空隙はほぼ独立して存在していることが確認でき る。空隙同士の連結の頻度は少なく、大きなものでも連 結長さは 50nm 程度であった。ただし今回観察できたの は最小で直径 10nm 程度の空隙であるため, 10nm 以下の 直径を有する空隙の連結性に関しては不明である。図ー 10には直径 30nm 程度以上と判定された空隙分布を, 異 なる2視点から示している。連結の確認された空隙同士 は同じ色で示しており,図-10中では計6色が使用され ている。今回の観察視野内では、上部と下部に粗大な空 隙塊が存在し、それらを連結するように直径数百 nm 程 度の空隙が延びる様子が確認できる。装置の使用可能な 時間の制限により、他の位置での観察像は取得していな い。図-10には、ある境界面から他の境界面に横切る連 続空隙のうち,最も長く連続した空隙(長さ約2µm)を



図-7 観察画像と空隙抽出の例

図-8 抽出された 空隙分布の一部



図-9 抽出された直径 30nm 程度以下の空隙分布

図-10 抽出された直径 30nm 程度以上の空隙分布

貫通する際に通らざるを得ない最小径の位置を拡大して 示しており、その直径は 84nm 程度である。N55-1 の閾 細孔半径は 52nm (表-2), すなわち直径 104nm である ことから、ある程度対応する結果となった。有効断面積 率に関しては、空隙は不規則に分布し、またボトルネッ クとなる部分が存在していることから、これらの影響に より5章で確認したような物質移動の有効断面の制限が 生じ、 閾細孔半径以上の空隙が 16%を占めているにもか かわらず,有効断面積率が2.5%程度に留まったものと考 えられる。また図-10を見ると、空隙構造がやや蛇行し ており、粗大空隙を含めて一律に閾細孔半径と仮定する ことによる影響と相殺されて,屈曲度が1程度になった という解釈を支持する結果となった。ただし、今回の観 察は1視野のみと限られているため、今回の観察結果が 試験体全体を代表していると結論付けることはできない ため, 今後追加の測定により, 閾細孔半径や屈曲度およ び有効断面積率に関してさらに多角的に検討を進める予 定である。

9. まとめ

本論文で得られた結論を以下にまとめる。

- (1) MIP 試料のセメントペースト体積の 16%に相当する 水銀量が圧入された際の空隙半径は、過去の検討に おいて得られた閾細孔半径と良好に対応した。臨界 浸透確率の概念に基づいて、通常の MIP 測定結果か ら閾細孔半径を抽出することが可能であると考えら れる。
- (2) 吸水試験においては有効断面積を2.5%とした場合に、 また液状水浸潤試験において屈曲度を1とした場合に、実測値と計算値が良好に対応した。上記の数値 を用いて透水試験における透水量を算定した結果、 良好に対応した。
- (3) FIB-SEM によりコンクリート中のサブマイクロオー ダーの観察と3 次元画像構築を行った。今回得られ

た視野内では, 直径 30nm 以下と判定された空隙の連結はほとんど確認できなかった。また視野内の閾細 孔半径を算出したところ,これまでの測定で得られ た値と対応する結果が得られた。

謝辞: FIB-SEM による分析は日立ハイテクサイエンス社 解析技術部の方々のご協力を得て実施した。また本研究 は JSPS 科研費 25709034 の助成を受けて実施したもので ある。ここに記して謝意を示す。

参考文献

- Yuya Sakai, Choji Nakamura, Toshiharu Kishi : Evaluation of mass transfer resistance of concrete based on representative pore size of permeation resistance, Construction & Building Materials, Vol.51, 31, pp.40-46, 2013
- 2) 酒井雄也,中村兆治,岸利治: 閾細孔径と透気・透水および気体の透過挙動との対応に関する研究,セメント・コンクリート論文集, No. 67, 2013 (査読済)
- Scher, H. and Zallen, R. : Critical density in percolation processes, Journal of Chemical Physics, Vol.53, pp.3759-3761, 1970
- 4) 中村兆治,酒井雄也,岸利治:コンクリート中の液 状水挙動に与える物理的ならびに化学的性質の影
 響に関する検討,セメント・コンクリート論文集, No.66,2012
- 5) 酒井雄也,岸利治,中村兆治:微細空隙中を毛管張 力により浸入する液状水挙動に関する検討,コンク リート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.730-735, 2012
- 人見尚: SPring-8 における X 線 CT 像によるモル タル微細構造の観察, コンクリート工学年次大会論 文集, Vol26, No1, pp.645-650, 2004