

論文 水銀圧入法により計測した空隙量と圧入プロセス

内海 秀幸^{*1}・多田 眞作^{*2}

要旨：本研究では硬化セメントペーストを対象として水銀圧入試験における圧入圧力 400MPa での水銀浸入量と各種の実験により得られた水分の飽和状態との関係を検討するとともに、飽和吸着により空隙が水分で満たされる過程を理論吸着等温関係に基づいて明確にした。また、比表面積と空隙量の関係から 400MPa までの水銀圧入プロセスが見かけ上、試料空隙に対する完全圧入状態に至るプロセスとして取り扱うことのできる可能性を示した。

キーワード：水銀圧入試験，水蒸気吸着試験，熱重量分析，空隙量，飽和含水量

1. はじめに

材料の全空隙量は内包する水分量を定めるための基本的な情報であり、飽和含水量や比表面積と直結した関係にあるといえる。空隙量と比表面積の測定には様々な手法があるが、その代表的な方法の一つに水銀圧入試験が挙げられる。水銀圧入試験では圧入された水銀の浸入量を空隙量として評価するが、機器能力に応じた最大の圧入圧力に依存して材料空隙への水銀浸入量が定まってしまうため、得られた結果が直ちに真の空隙量を正確に評価しているとは言い難く、また、飽和含水量から求めた全空隙量との相関についても未検討な部分が多い。

そこで、本研究では水銀圧入試験の多目的な運用を目的として、最大圧入圧力 400MPa での水銀浸入量と水分の飽和状態との関係を検討するとともに、飽和吸着により空隙が水分で満たされる過程を理論吸着等温関係に基づいて明確にした。また、各種の方法で求められた比表面積と空隙量の関係から 400MPa までの水銀圧入プロセスが見かけ上、完全圧入のプロセスとして取り扱うことのできる可能性を示した。

2. 実験の概要

本研究では水銀圧入試験の他、空隙量評価の観点から飽和含水量を推定するための各種実験、水蒸気吸着試験、熱重量分析による実験を実施

した。

試料は各実験ともに 20 の水中養生を 28 日、および 400 日施した普通ポルトランドセメントにより作製した水セメント比 30, 40, 50, 60% の硬化セメントペーストを用いた。なお、400 日の長期の養生に際しては炭酸化和カルシウムの溶出を軽減するため封かん養生とした。

水銀圧入試験では最大圧入圧力 400MPa までの実験を実施した。なお、水銀圧入試験では各試料に対して 4 回以上の実験を実施し、再現性ある 3 回の実験結果を代表する結果に着目して検討を行うこととした。水蒸気吸着試験では容量法による実験を実施した。吸着試験の開始に際してビュレット内は 10^{-3} mmHg 以上の真空度を保つようにし、吸着平衡は予備実験で相対湿度のほぼ全域で安定した結果が得られる設定を検討し、その結果より、2 分間の圧力変動が 0.007mmHg 以下であれば平衡とみなした。なお、水銀圧入試験ならびに水蒸気吸着試験では各試験共に 105 の炉内に 24 時間設置して乾燥を施した同一試料を用い、試料の粉碎レベルについても同じく 0.4mm のふるいをとり 0.28mm のふるいに残ったものを使用した。

熱重量分析では飽和状態の試料を対象に毎分 5 の一定温度上昇条件下での質量減少を計測した。なお、熱重量分析において試料の初期飽和質量飽和は 53～55mg となるようにした。

*1 千葉工業大学 工学部建築都市環境学科講師 工博（正会員）

*2 株式会社テキスト 代表 工博（正会員）

3. 実験結果

3.1 水銀圧入試験, 水蒸気吸着試験, 熱重量分析による結果

図-1 に水銀圧入試験の結果を, 図-2 に水蒸気吸着試験より得られた吸着等温関係を示す。図-1, 2 の水銀浸入量と水蒸気吸着量は前処理による乾燥に基づく質量を基準として表している。セメント硬化体に対する水蒸気吸着試験では吸着水分が水和に寄与する化学吸着が生じる場合がある。しかし, 本実験ではこのような化学吸着を排除することを念頭に 400 日間の水中養生を施すことで十分な水和期間を確保した。したがって, 図-2 の結果は水分のセメント硬化体界面への物理吸着が卓越した吸着等温関係が与えられているものと考えられる。

また, 図-3 は熱重量分析における温度上昇に対応した質量減少を示した。なお, 熱重量分析では 30 を基準温度としている。水銀圧入試験, 水蒸気吸着試験, 熱重量分析の各実験結果とも, その傾向は高い水セメント比ほど浸入量, 吸着量ならびに質量減少が大きくなる傾向を示しており, 水セメント比に応じた硬化セメントペーストの細孔構造の空隙特性を反映したプロセスとなっていることが確認できる。なお, 図-3 の熱重量分析の結果において, 水セメント比に応じた脱水量の違いは 100 以上の一般的な自由水が蒸発したと推定される領域において顕著に現れている。

3.2 結合水率の評価

熱重量分析の結果に基づいて結合水率 ε を評価するため, 水セメント比 30% での結果を対象に図-4 のようなモデルを定義した。図中, m_1 は 105 までに生じる質量減少量で, 主に自由水の脱水量に相当する。 m_3 は 1000 までに生じる質量減少量である。熱重量分析の結果は試料を封かん養生しているが, 700 付近に炭酸カルシウムの熱分解による炭酸ガスの放出と見られる質量変化が生じている。そのため, 結合水量を定める m_2 については 650 ~ 700 付近質量減少の

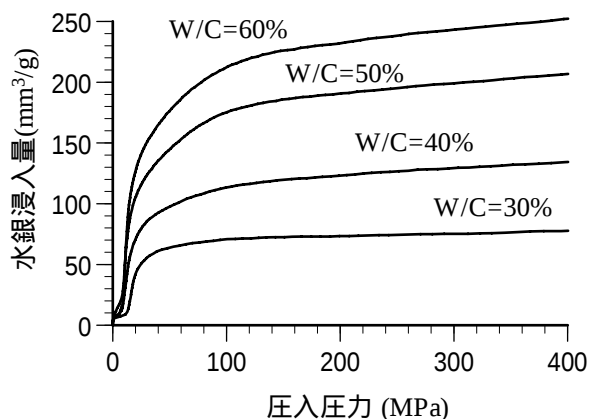


図-1 水銀圧入試験の結果

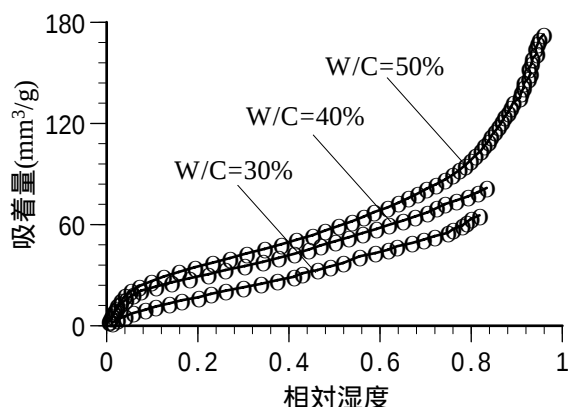


図-2 水蒸気吸着試験の結果

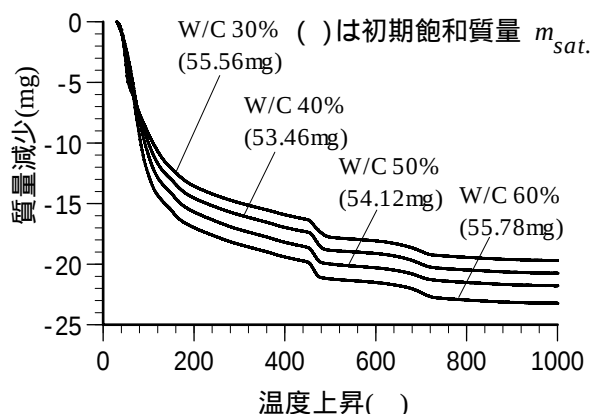


図-3 熱重量分析の結果

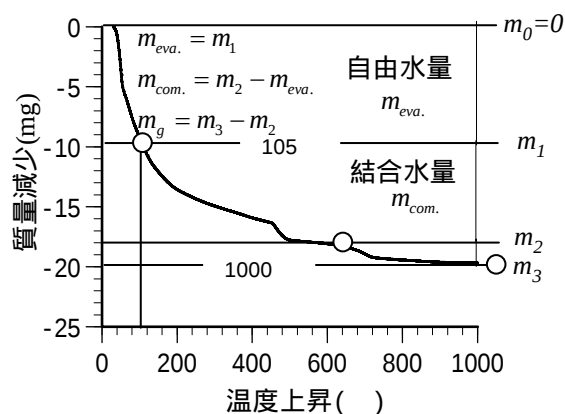


図-4 結合水率の算定のモデル

プロセスを吟味して決定し，正味の結合水量 $m_{com.}$ は

$$m_{com.} = m_2 - m_1 \quad (1)$$

として定義し，結合水率 ε は次式により算定した(図-4 参照)。

$$\varepsilon = \frac{m_{com.}}{m_d} = \frac{m_2 - m_1}{m_{sat} - m_3} \quad (2)$$

なお， m_d は試料の初期飽和質量を $m_{sat.}$ として $m_d = m_{sat.} - m_3$ で定義した絶乾質量である。表-1 に式(1)，(2)に基づいて得られた結果を示す。

3.3 空隙量の評価

水銀の浸入量と飽和状態において内包される水分量を試料の空隙量とみなし，各実験から得られた結果を表-2 と図-5 にまとめる。なお，空隙量は前処理の炉乾燥に基づく乾燥質量を基準とした単位質量あたりの量として評価する。

表-2 において， m_t は水銀圧入試験 400MPa での水銀浸入量であり， m_{sat} は各実験に際して養生後の試料の前処理において施した乾燥(105 ± 24 時間の炉乾燥)に基づく飽和含水量である。また， m_{ad} は Powers の示した硬化セメントペーストに対する理論空隙量に基づき，そこに満たされる水分量を理論空隙量 $m_t(\text{mm}^3/\text{g})$ として次式により算定した。

$$m_t = \frac{\rho_c(\alpha - \varepsilon)}{\rho_c \alpha + 1} \times \rho_w \quad (3)$$

ここで， α は水セメント比， ρ_w は水の密度 ($1000\text{mm}^3/\text{g}$) である。セメント密度 ρ_c は典型的な普通ポルトランドセメントの物性として $\rho_c = 3.15\text{g}/\text{cm}^3$ を用いた。結合水率 ε は前節の熱重量分析での結果(表-1 での ε) の値を用いた。は別に作成し，28 日間 20 °C で水中養生した普通ポルトランドセメントの飽和含水量(105 ± 24 時間の乾燥)である。図-6 に m_t と m_{sat} の結果を得るために実施した実験概要を示す。では試料を減

圧下 (-0.1MPa) の環境の水中で 3 日間飽和させることにより得られた飽和含水量である。この実験では真空ポンプを吸水期間全般にわたり継続して運転しており，2 日目以降において試料が

表-1 結合水率の算定

W/C	$m_{sat.}$ (mg)	m_1 (mg)	m_2 (mg)	m_3 (mg)	ε (mg/mg)
30	55.56	9.65	18.10	19.70	0.24
40	53.46	10.55	19.10	20.75	0.26
50	54.12	11.59	20.25	21.78	0.27
60	55.78	13.22	21.45	23.22	0.25

表-2 空隙量に関する結果(mm^3/g)

W/C	30	40	50	60
m_t	77	134	206	252
m_{sat}	210	273	359	417
m_{ad}	97	195	281	381
$m_{ad} - m_t$		230	280	365
$m_{ad} - m_{sat}$	162	183	294	351
$m_{ad} - m_{sat} - (m_{ad} - m_t)$	172	211	289	312

400MPa での最終圧入量 飽和含水量
理論空隙量 28 日水中養生 減圧飽和
飽和吸着

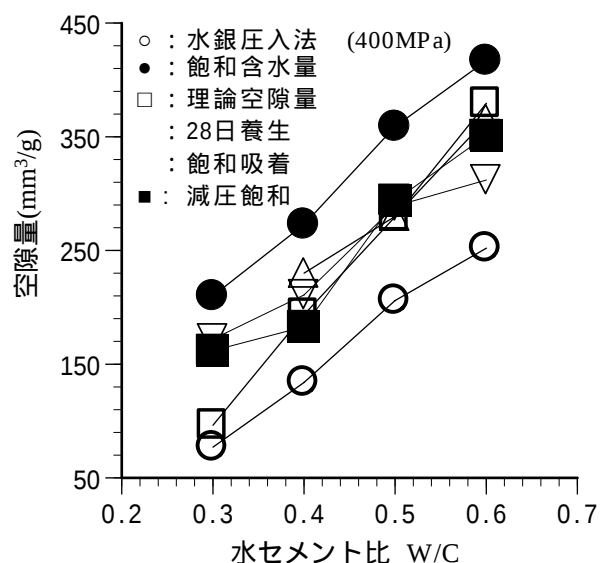


図-5 試料空隙に関する結果

らの気泡の発生は観察されなかった。 は減圧下(-0.1MPa)の湿度100%の環境で45日間水蒸気を吸着させることにより得られた飽和含水量の結果である。なお、 ともに各試験と同様105 24時間の炉乾燥を前処理として施している。図-5より、水銀圧入試験での試料空隙への浸入量はすべての結果と比較してももっとも低い値を示している。硬化セメントペーストを対象とした空隙量評価では湿度11%の乾燥からD-dryを施した試料に対して407MPaでの水銀圧入試験とヘリウムピクノメトリーによる結果はほぼ同様な値として評価されることが報告されており¹⁾、400MPaの圧入圧力は硬化セメントペーストの空隙を充填するうえでほぼ十分な圧入圧力であると考えられるが、本検討での飽和含水量や吸着試験の結果とは一致しなかった。しかし、水セメント比に応じた空隙量の変化傾向は各試験結果ともに同様な傾向を示しており、水銀圧入法による結果も他の実験結果と同様に水セメント比に応じた空隙構造を反映するものと考えられる。なお、 の結果と比較しての飽和含水量の結果は高い値を示した。この相違は乾燥を施すことにより生じた細孔構造変化の影響を含んでいるものと考えられる。

4. 考察

4.1 吸着等温関係に関する検討

飽和吸着により空隙が水分で満たされる過程を確認するため、実測された吸着等温関係に既往の理論吸着等温関係を適用するとともに、飽和含水量との相関についての検討を行う。

図-7に図-2の水蒸気吸着等温関係に対してBET理論ならびにAranovichの理論吸着等温関係²⁾より推定された結果と飽和含水量(表-2のに対応)を併せてプロットした結果を示す。

Aranovichの理論吸着等温式は次式のように表される。

$$V = \frac{C_A V_m h}{(1 + C_A h)(1 - h)^{0.5}} \quad (4)$$

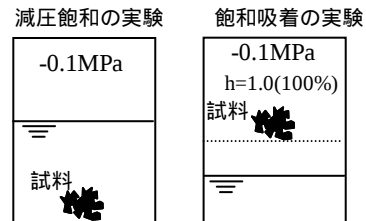


図-6 減圧飽和と飽和吸着における実験
(表-2 , の結果に対応)

Aranovichの理論吸着式はBET理論と類似したモデル形式ではあるが、多層吸着に際して吸着分子間の相互作用の分布を考慮したモデルとして定式化されており、BET理論で対応できない高い相対湿度領域での吸着等温関係を表現できる理論式として提案されている。

式(4)において、 V は相対湿度 h に対応した吸着量、 V_m は単分子吸着量、 C_A は定数であり吸着質と吸着媒の相互作用を表し、吸着等温関係の型を決定付ける定数である(BET理論における定数と物理的な意味は同じである)。単分子吸着量 V_m と相互作用を表す定数 C_A は式(4)を

$$\frac{h}{V(1-h)^{0.5}} = \frac{1}{V_m C_A} + \frac{h}{V_m} \quad (5)$$

と変換し、実測された吸着等温関係に適用することで、その切片と傾きから定めることができる。図-7の結果より、まずBET理論では相対湿度 $h=0.4$ 程度までは実測されたデータと良好な一致を示しているが、それ以上の高い相対湿度領域においては急激に吸着量が増大することから、実測データとの一致は見られない。一方、Aranovich理論は高い湿度領域においても実測データと良好な一致を示しており、飽和含水量にいたるプロセスをほぼ反映している。窒素吸着において、Aranovich理論は相対湿度0.9以上においても実測結果と良好な一致を示すことから²⁾、得られた水蒸気吸着等温関係は材料の空隙が水分で充填される飽和含水状態に至るプロセスをほぼ正確に反映した結果であるものと考えられる。

4.2 比表面積に関する検討

表-3 に各試験結果による比表面積を示す。BET 理論と Aranovich 理論による比表面積の算定では、相対湿度 $h=0.05 \sim 0.35$ までの実測結果を対象に単分子吸着量 V_m を求め、吸着分子一個の占有面積を a として次式により計算した。

$$S = a \times \frac{V_m N_0}{V_0} \quad (6)$$

ここで、 N_0 はアボガドロ数、 V_0 は気体の標準体積である。分子一個の占有面積 a は吸着分子を球体と仮定し、液体において六方細密充填状態に相当して占有される面積を基に推定される。BET 理論や Aranovich 理論のほかに吸着実験を対象として単分子吸着量を定める理論吸着等温関係は多数提案されており、定式化に際する仮定やその導出方法に応じて吸着等温関係の形に応じて用いる理論式もほぼ定まっている。しかし、どの理論を使用しても吸着実験に基づく比表面積の評価は前述した吸着等温関係の理論式とは無関係に算定される吸着分子一個の占有面積 a の情報が必要となり、現状の吸着実験での比表面積算定には二つの異なった理論体系の複合的なプロセスを必要としている。一方、水銀圧入試験に基づく比表面積は Washbern 式³⁾をもとに、圧入圧力にともなう水銀浸入量のプロセスを数値的に積分することにより求められる。

表-3 の結果で見られるような吸着質や算定理論また試験法の違いによる比表面積の差については文献 4)5)で豊富な実験結果に基づき定性的にその特性が明らかとされており、その傾向は本結果と同様であることが確認されたが、特に試験法の相違により比表面積の差が生じる原因は前述したように算定に際する基礎式そのものが異なることから理論的な観点からの明確な知見はいまだ得られていない。

4.3 比表面積と空隙量に基づく水銀圧入プロセスの検討

400MPa での水銀浸入量の物理的な特性を検討

討するため、図-8 に空隙量と比表面積の関係を示す。図中、○と●はそれぞれ 400MPa での水銀浸入量(表-2 の)を横軸の空隙量として各水セメント比に対応した試料の比表面積の関係を示している。また、□と■は飽和含水量(表-2 の)を空隙量とみなして比表面積との関係を示した。400MPa での水銀浸入量は飽和含水量に比較し

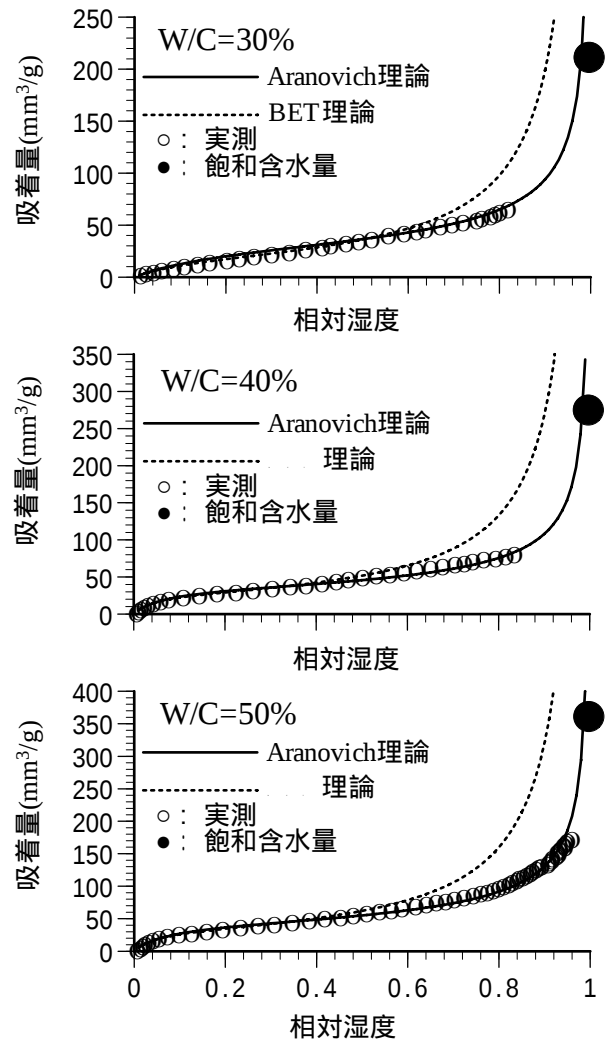


図-7 水蒸気吸着等温関係に関する検討

表-3 比表面積(m^2/g)

W/C	30	40	50	60
	9.1	19.9	30.9	37.9
	92.8	120.4	145.4	
	148.3	166.1	203.5	

水銀圧入試験(Washbern 式³⁾) 水蒸気吸着試験(BET 理論) 水蒸気吸着試験(Aranovich 理論²⁾)

て低くなる傾向を示していることから(3.3 節の図-5 参照),図-8 の○・●と□■の結果は一致しないが,その変化の傾向に着目するとほぼ同様な傾向を示していることが認められる。比表面積は試料全細孔を代表するものであり,特に,BET比表面積は吸着の飽和状態とは無関係に算定される物理量であるが,400MPa での水銀浸入量ならびに飽和含水量のどちらを基準とした場合においてもその傾向は同一であるものと認められる。すなわち,400MPa での水銀浸入量と飽和含水量は全空隙量を代表する微細構造パラメータである比表面積との相関において等価な関係を有していることが分かる。このことより,水銀圧入試験における 400MPa までの圧入プロセスは見かけ上,飽和含水状態と同様に水銀が完全に充填状態に至るプロセスとして取り扱うことができるものと考えられる。

5 まとめ

水銀圧入試験は細孔径分布や比表面積についての情報を迅速に得ることが可能であるが,全空隙量が自由水量と結合水量で定義されることから分かるように,材料に内包される水分量を評価する各種の実験手法との関連を明らかにすることが重要である。このような観点から,本研究では硬化セメントペーストを対象として水銀圧入試験における圧入圧力 400MPa での水銀浸入量と各種の実験により得られた水分の飽和状態との関係を検討するとともに,各種の方法で求められた比表面積と空隙量の関係から 400MPa までの水銀圧入プロセスが見かけ上,試料空隙に対する完全圧入状態に至るプロセスとして取り扱うことのできる可能性を示した。

6 今後の課題

本研究における熱重量分析は主に結合水量の評価を主たるターゲットとした運用した。しかし,熱重量分析から得られた温度上昇と質量減少の結果は水銀圧入試験や水蒸気吸着試験の結果と同様に水セメント比に応じた硬化セメント

ペーストの細孔構造の空隙特性を反映したプロセスを示すことが確認された。今後の課題として,熱重量分析の結果(温度上昇と質量減少のプロセス)から水銀圧入試験や吸着実験と同様に試料の比表面積等の幾何学的な微細構造特性を明らかにするための手法を構築することが挙げられる。

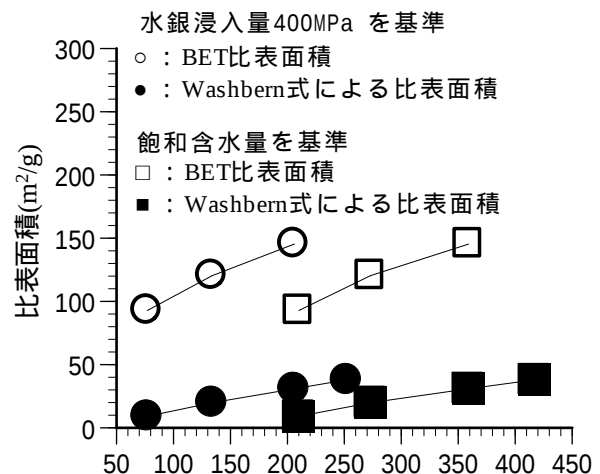


図-8 空隙量と比表面積

参考文献

- 1) Beaudoin J. J.: Porosity measurement of same hydrated cementitious system by high pressure mercury intrusion-microstructural limitation, Cement and Concrete research, Vol.9, pp.771-781, 1979.
- 2) G. L. Aranovich : New Polymolecular adsorption isotherm, J. colloid and interface science, Vol.141, pp.30-43, 1991.
- 3) Washburn E. W. : The dynamics of capillary flow, Physical Review, 17, pp.273-283, 1921.
- 4) Skanly J, Odler I : Pore structure of calcium silicate hydrates, Cement and Concrete Research, Vol. 2, pp.387-400, 1972.
- 5) Davis B. H. : A comparison of surface areas derived from mercury penetration and nitrogen adsorption, Applied Catalysis, 10, pp.185-198., 1984.