

論文 水セメント比および養生が異なるセメントペーストにおける水銀圧入過程の相違に関する研究

吉田 亮^{*1}・岸 利治^{*2}

要旨：水銀圧入法による空隙構造評価にはインクボトル空隙の影響，高圧力下における水銀の圧入での試料の破壊など問題が指摘されている。本研究は，水銀の圧入を段階的に行うことにより，試料の表層から中心部へと繋がる連続的なキャピラリー空隙と，その周りに存在する空気泡や水和生成物層の空隙群を分離抽出することに成功した。本論では，水銀圧入時に見られる試料の変色を追うことで，高水セメント比ペーストと低水セメント比ペーストで相当に異なる水銀圧入過程となることを視覚的に明らかにした。

キーワード：水銀圧入法，連続空隙，空気泡，インクボトル，変色

1. 目的および背景

セメントペーストの空隙構造が，コンクリートの物理的な性質に対して大きく関与することは知られている。透水性や透気性などに対しては空隙構造そのものが直接影響を及ぼし，また強度に対しては間接的に影響を及ぼす。コンクリートの耐久性を大きく左右するこれらの物質移動抵抗性について，空隙構造を基に明らかにするため，空隙構造の正確な評価が望まれる。

一般に，空隙構造の測定方法には気体吸着法・水銀圧入法・光学顕微鏡法などがあり，細孔径に応じて適切な測定方法が用いられる。なかでも，物質移動抵抗に影響が大きいとされる10nm以上の細孔に対しては水銀圧入法が広く用いられる。

水銀圧入法は，圧力増加に伴う注入水銀量と注入圧力から算定される空隙径を対応させて，空隙径分布等の空隙構造を評価する方法である。

水銀圧入法では，水銀を空隙に圧入し，円筒形モデルを仮定して，測定圧力 p ，水銀の表面張力 γ ，水銀と空隙壁面の接触角 θ から，水銀フロントにおける空隙直径 d を以下のWashburn式(1)により算出する¹⁾。

$$d = - (4\gamma / p) \cos \theta \quad (1)$$

この手法は，物質の移動経路である空隙中に非圧縮性を有する水銀が連続性を保ったまま浸入するという特徴を有する。しかし，水銀は試料表層から順次内部へと連続的に浸入するにもかかわらず，試料内に分布する空隙のうち大きいものから小さいものへと水銀が浸入すると仮定される¹⁾ため，インクボトル状の空隙が介在すると，大径の空隙を多量な小径空隙と評価してしまい，実際の空隙群の特徴を正確に捉えることができず，真の空隙構造を評価していないとの指摘がある²⁾。また，高圧力による測定では試料中の空隙構造が破壊する可能性も指摘されている³⁾。一方，水銀圧入法において測定の一回目の後に加圧・減圧のサイクルを繰り返すと水銀圧入の履歴挙動のループが観察できると報告されている⁴⁾。Fig.1はS. LOWELL⁴⁾の報告に習い，本研究において得られた累積細孔量曲線である。この曲線は高圧力と最小圧力を変えなければ，加圧・減圧のサイクルを何度繰り返しても，必ず同じ履歴挙動のループを描くことも確認しており，規則性のある水銀圧入履歴挙動の再現性は極めて高いことが言える。また，Fig.1では第一加圧曲線と再加圧曲線には，大気圧付近(10000nm)において細孔量に差が見られ

*1 東京大学大学院 工学系研究科 社会基盤学専攻 修士(工) (学生会員)

*2 東京大学 生産技術研究所 准教授 博士(工) (正会員)

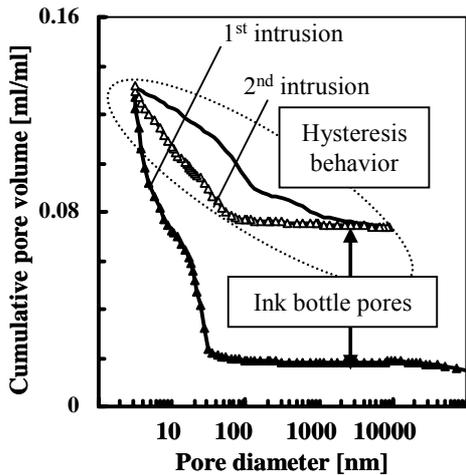


Fig.1 Hysteresis behavior of intrusion-extrusion cyclic MIP test⁴⁾

る。この差は、測定後の試料に拘束される水銀量に一致している。そしてこの水銀拘束のメカニズムには、試料内で水銀フロントが接触することによる水銀排出時の駆動力となる表面張力の消失によるもの、径や形状の異なる空隙の連続性によるものがある。空隙の連続性による水銀拘束は、幾つか存在し空隙径によって分けられる。空気泡と毛管空隙の間のインクボトル、径の異なる毛管空隙間内のインクボトル、毛管空隙よりも微細な水和生成物層の空隙群のインクボトル、そしてゲル空隙など水和生成物内部のインクボトルが考えられる。測定後の試料が濃灰に変色することはDouglass N. WINSLOWらによって報告されており、また試料の変色は試料固有のしきい圧力以上において圧入した際に観察できると述べている⁵⁾。しきい圧力とは水銀が試料中の細孔に圧入され始める最小圧力である。

本研究では、非圧縮性を有し連続性を保ったまま空隙内に圧入される水銀の挙動には空隙構造を正確に把握するための有益な情報が含まれていると考え、前述した履歴現象を活かした本研究独自の測定方法により、配合・養生条件を変えたセメントペーストへの水銀圧入過程を分析し、連続空隙とインクボトル空隙の分離抽出を目的とする。また測定後の試料の変色は、セ

メント系材料のある特定の空隙によって水銀が拘束されると考え、圧入圧力と試料の変色の関係から、配合・養生条件を変えたセメントペーストにおける水銀圧入過程の相違を検証した。

2. 実験概要

2.1 試料材料

供試体は、W/C= 0.30, 0.45, 0.60 の3種類の配合で練混ぜ、10×10×80mm型に打設した。一日後に脱枠し、水中・封緘・気中養生を28日間行った。封緘養生前後での質量変化はない。気中養生の条件は20℃、相対湿度60%である。そして各種ペーストをノミとハンマーにより5mm角程度に破碎し、アセトンに24時間浸漬させ水和反応を停止させた後、D-dryにて24時間真空乾燥させた。

2.2 測定方法

予備測定として、一回の圧入で420MPaまで加圧する通常の水銀圧入法により、各種ペーストの累積細孔量曲線を得た。それらの曲線が持つ変曲点前後において段階的に圧入を繰り返す圧入過程を設定した。以下にはスペースの割愛のため、PW030とPA060のみの加圧減圧過程を記した。上記した記号の意味は、PW030がペースト・水中養生・水セメント比30%であり、PA060はペースト・気中養生・水セメント比60%である。

PW030 : [MPa]

0→50→0.3→63→0.3→88→0.3→100→0.3→147
→0.3→189→0.3→273→0.3→336→0.3→420→0.3
→420→0.1

PA060 : [MPa]

0→1→0.3→2→0.3→4→0.3→7→0.3→13→0.3→3
4→0.3→63→0.3→151→0.3→420→0.3→420→0.1

なお本測定では各圧力ポイントでの圧力保持時間を10秒に設定しており、以降論じる圧入過程に関しては、この保持時間で水銀の細孔への浸入が平衡に達していることを、別途試験において確認している。ただし減圧速度は非常に大きく、水銀の排出に対しては十分な平衡時間が確保されておらず、排出過程は減圧速度によっ

て異なることを確認している。また、細孔径の算出には、接触角 $\theta=130^\circ$ を用いた。

3. 実験結果

3.1 光学顕微鏡で観察できる水銀圧入過程の相違

測定最高圧力と圧入過程の関係を Photo 1, 2 に示した。試料は 10mm 角程度であり、試料は測定終了後に割裂し、その断面を光学顕微鏡にて観察した。

PW030 (Photo 1 参照) では、PW030 のしきい圧力(42MPa)を超える圧入圧力を経験した際に、試料の変色が確認できる。そして圧入圧力の増加に伴い、試料の表面から内部へと順に、変色域の進展が確認できる。この変色域より内側の非変色域では水銀の拘束を確認できない。低水セメント比ペーストを水中養生した試料における水銀の圧入過程は、水和生成物層の空隙群と同じ程度に微細な毛管空隙を水銀が通り、その中途に介在する空気泡そして変色をもたらす空隙を埋めながら、試料表面から内部へと順次進むと考えられる。

一方PA060 (Photo 2 参照) では、そのしきい圧力である 0.62MPaにおいて既に 試料中心部の空気泡に水銀が拘束されていることを確認で

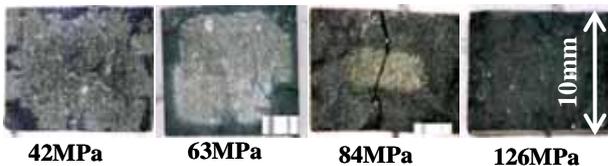


Photo 1 Mercury intrusion area depending on applied pressure levels (PW030)

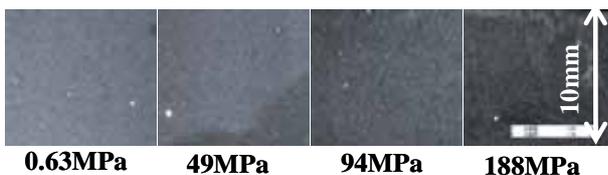


Photo 2 Mercury intrusion area depending on applied pressure levels (PA060)

きたが、前述の報告⁵⁾のような試料が黒ずむような変色は確認できない。高水セメント比ペーストの試料の変色は、低水セメント比ペースト同様、42MPa以上の圧入において確認できた。試料が黒く変色し始める圧入圧力は、セメントペーストの配合や養生によって若干の差異はあるが、42MPa以上と言える。また、セメントペーストだけでなくモルタル、コンクリートにおいても42MPa以上の圧力で圧入したときのみ 試料が黒ずむことを別途試験において観察しており、セメント系材料が有するある特定の空隙が水銀を拘束することによって、試料に変色をもたらすと考えられる。変色が確認できる最小圧力42MPaを式(1)に用いて算出すると、細孔直径は30nm以下となる。水銀圧入法で測定できるセメントペーストの空隙は、養生や水セメント比の影響が見られる 40-2000nmの径を持った空隙と、影響があまり見られない30nm以下の径を持った空隙に大別でき、ここにセメントペーストの水和過程を考慮すると、材齢や養生方法によっては消失する前者の40-2000nmの空隙は毛管空隙であり、後者30nm以下の空隙は水和生成物層の空隙群と言える。したがって、前述したセメント系材料が共通に有し、水銀の圧入によって変色したある特定の空隙とは、水和生成物層のインクボトル空隙と考えられる。

3.2 段階的に圧入を繰返した履歴挙動に観られる圧入過程の相違

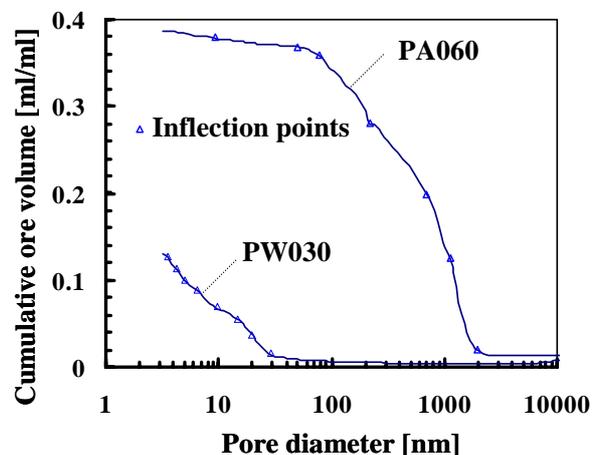


Fig.2 MIP result measured with typical method

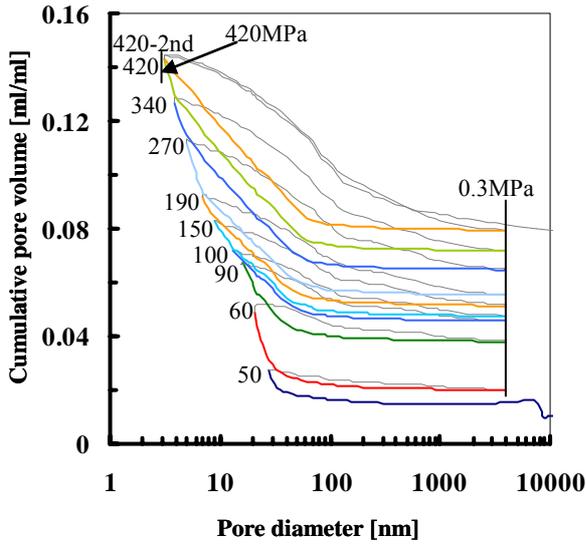


Fig.3 MIP result measured with original method (PW030)

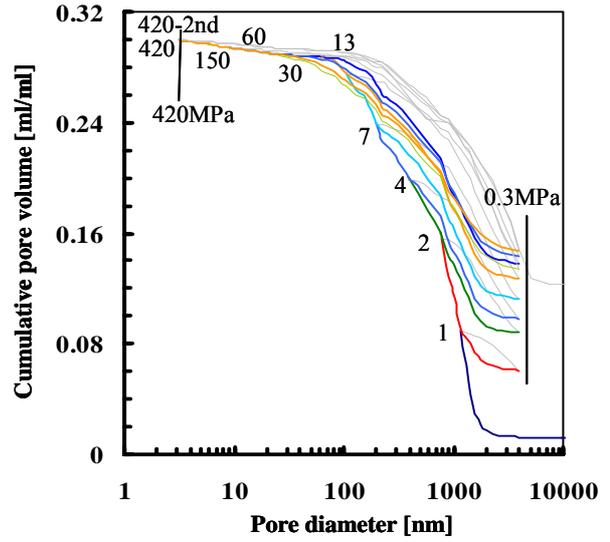


Fig.4 MIP result measured with original method (PA060)

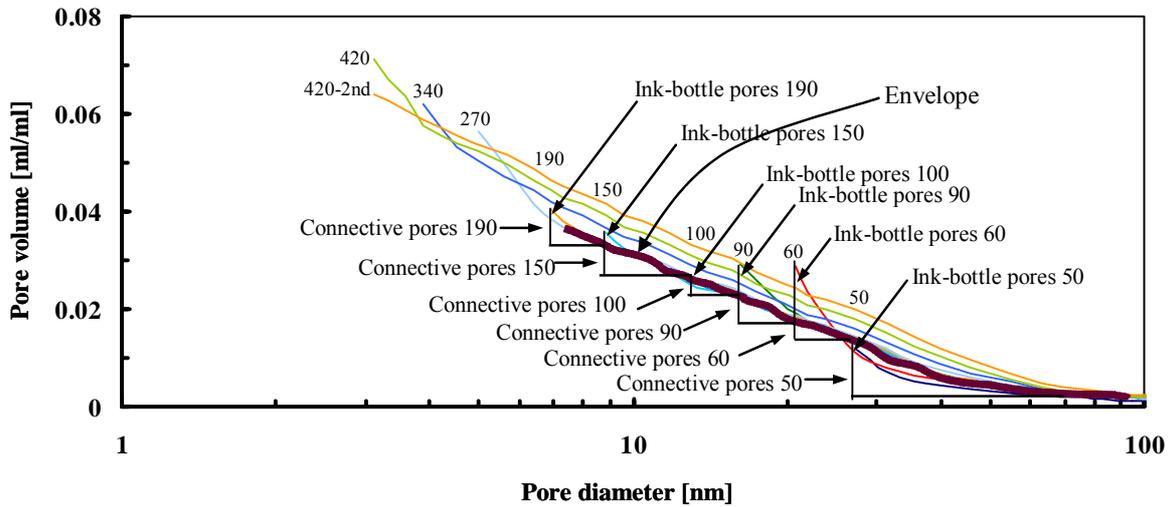


Fig.5 Comparison of re-intrusion curve at different applied pressure level (PW030)

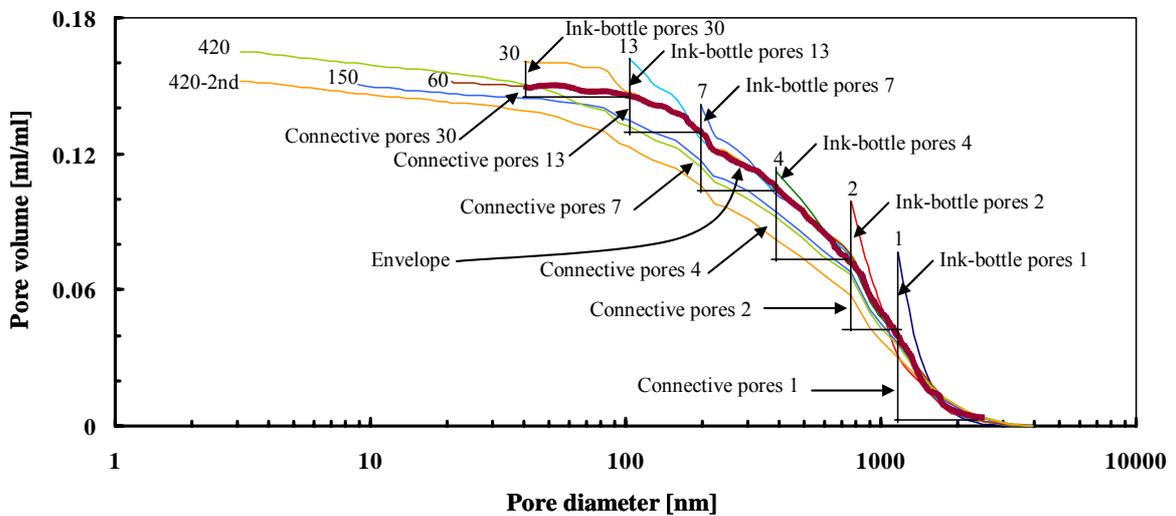


Fig.6 Comparison of re-intrusion curve at different applied pressure level (PA060)

Fig.2はPW03, PA060において,それぞれ0MPaから装置最高圧力 420MPa までの連続的圧入により得られた累積細孔量曲線である。細孔径の算出には空隙の円筒形を仮定した Washburn 式(1)を用いている。それぞれの曲線にはいくつかの変曲点が見られ,曲線状に印した。Fig.3, 4はFig.2の両曲線における変曲点前の圧力において除圧し,その変曲点を越える圧力まで再度圧入するサイクルを,各変曲点の圧力において段階的に繰り返したときの累積細孔量曲線である。Fig.3, 4の各曲線に添えた数字はそれぞれの圧入段階における最高圧力に対応する。そしてFig.5, 6には, Fig3, 4から各圧力段階の圧入曲線のみを抜き出し,圧入原点 0.3MPaに揃えて示した。圧力段階毎の圧入曲線を比較したFig.5, 6を見ると,低水・高水セメント比ペーストにおける段階的圧入においても,各圧入過程は圧入過程の終盤においてそれぞれ,圧入量を大きくするような固有の挙動を示すものの,圧入原点から経験圧力を超えるまでは,ほぼ共通の水銀圧入過程をとることが確認できる。そして,その共通性を持つ水銀圧入過程では,曲線群の包絡線を描ける。この再圧入曲線の包絡線は,圧力段階を変えても水銀が同じ連続空隙を通る挙動を示し, Fig.5, 6に示した各圧入曲線と

包絡線の一致に相当する圧入量は,各圧入段階における連続空隙量(Connective pores)と言える。また包絡線と圧入曲線の差に相当する圧入量は,圧入原点 0.3MPaまで除圧したときに,試料内部に拘束された水銀量に相当し,連続空隙の中途に介在する空気泡などインクボトル空隙の量(Ink-bottle pores)を示す。

3.3 段階的圧入による空隙構造の分離抽出

前述したが,空隙構造を正しく評価する意味は,コンクリートの劣化が空隙構造に基づいた物質移動抵抗性に,大きく依存するところにある。セメント系材料の空隙構造を物質移動に関与する連続空隙とその周りにある物質の貯留空間としての水和生成物群が構成する微細空隙を分離抽出する意味は大きいと考える。

前節の圧入曲線の比較(Fig.5, 6)をもとに,試料に変形をもたらさない適切な圧力範囲において連続空隙とインクボトル空隙を分離した空隙分布(Fig.7, 8)に示した。ここでは低水・高水セメント比ペーストにおける圧入過程について,この空隙径分布(Fig.7, 8)と試料の変色(Photo 1,2)対応させ,考察する。

まずはPW030の圧入過程を考察するが,空隙径分布(Fig.7)の圧入段階 60, 90において大きなインクボトル量が見られる。Photo 1で確認でき

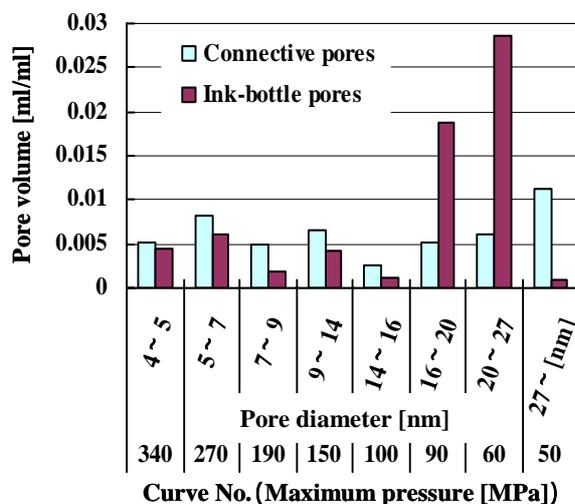


Fig.7 Pore distribution (PW030)

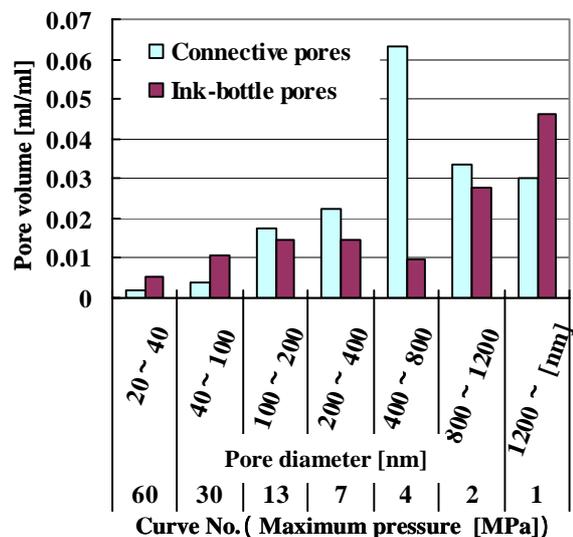


Fig.8 Pore distribution (PA060)

るように、試料の変色はしきい圧 64MPaと同時に始まり、84～126MPa間の圧入圧力において試料中心に達している。したがって、圧入段階 60、90に見られた大きなインクボトル量は試料表層から中心までの圧入過程における空気泡の影響と考えられる。水銀圧入法では、試料の質量と大きさの影響により、累積細孔量曲線がある特定圧力範囲で底上げされるという報告がある⁶⁾。しかし本測定法を用いれば、このような空気泡によるインクボトル効果も考慮した評価ができる。また本研究では試料サイズを 2.5mmより小さくすると、かさ体積あたりの内部空気泡の量が減少し、更に 0.3mm以下に試料を微粉砕すると内部空気泡の影響を排除することを確認している⁷⁾。圧入段階 100 以降では、前圧力段階で圧入された水和生成物層の空隙群よりも、更に微細な空隙層への水銀圧入が考えられ、Photo 1において、変色が試料中心に達した後(126MPa)の、試料が更に黒く変色することからも、この推察の確度が高いことが言える。

一方、高水セメント比ペーストの空隙径分布(Fig.8)であるが、圧入段階 1、2 に空気泡の影響が見られる。これは Photo 2に見られるように、試料内に水銀が入り出すのとほぼ同時に、中心部の空気泡に水銀が拘束されていることから確認できる。また圧入段階 60で見られる、試料を黒く変色させる水和生成物層の空隙群は、僅かであることがわかる。

4. まとめ

- (1) 測定後の試料の変色は、セメント粒子まわりの水和生成物群の狭間(30nm以下)に水銀が拘束されることに起因すると考えられる。
- (2) 試料の変色を観察することで、低水・高水セメント比ペーストでの水銀圧入過程の相違を視覚的に確認できた。
- (3) 低・高水セメント比ペーストを問わず、圧力段階毎の圧入曲線の比較は、圧入過程の詳細な検討ができ、連続空隙とインクボトル空隙の分離抽出、そして試料に変形を与えない適切な

圧力範囲の選定に有効である。

謝辞：

本研究は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)による平成17年度産業技術研究助成事業の支援を受けた。記して謝意を表す。そして日々を共にする研究室の同僚にも心から感謝の意をここに示す。

参考文献

- 1) Washburn E.W. : The Dynamics of Capillary Flow, Physical Review, Vol. 17, pp.273-283 (1921)
- 2) Sidney DIAMOND : Mercury porosimetry An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials, CEMENT AND CONCRETE RESEACH, Vol.30, pp.1517-1525 (2000)
- 3) Dexiang SHI, Douglass N. WINSLOW : Contact angle and damage during mercury intrusion into cement paste, CEMENT AND CONCRETE RESEACH, Vol.15, pp.645-654 (1985)
- 4) S. LOWELL : Continuous Scan Mercury Porosimetry and the Pore Potential as Factor in Porosimetry Hysteresis, Powder Technology, Vol.25, pp.37-43 (1980)
- 5) Douglass N. WINSLOW, C. W. LOVELL : Measurements of Pore Size Distributions in Cements, Aggregates and Soils, Powder Technology, Vol.29, pp.151-165 (1981)
- 6) N. HEARN, R. D. HOOTON : Sample mass and dimension effect on mercury intrusion porosimetry results, CEMENT AND CONCRETE RESEACH, Vol.22, pp.970-980 (1992)
- 7) 吉田亮, 岸利治 : 水銀圧入過程における内部空気泡の関与と水銀圧入の有効圧力範囲に関する研究, セメント・コンクリート論文集, Vol.60, pp.68-75 (2006)