

論文 OPC ペースト硬化体における空隙の連続性に及ぼす養生の影響

吉田 亮*1・岸 利治*2

要旨：本研究では水銀圧入法により得られるしきい空隙径や限界空隙径など、物質移動抵抗性に関する空隙指標と、水銀の履歴挙動から得られる連続空隙について、OPC ペースト硬化体を対象に水セメント比および材齢をパラメーターとして、養生の影響について検討した。水中養生では直径10~40 nmに、気中養生では直径40~4000 nmに、空隙径分布のピークが示された。封緘養生では、水中・気中養生に示されたそれぞれの範囲において空隙径分布、限界空隙径、しきい空隙径の特徴が反映されていた。また水銀圧入試験で得られる連続空隙の割合には、養生の影響が表れていることが示された。

キーワード：空隙構造, 水銀圧入法, しきい空隙径, 限界空隙径, 水セメント比, 材齢

1. はじめに

コンクリートの耐久性を予測するうえで、空隙の連続性は重要な情報として取り扱われてきた¹⁾。なかでも水銀圧入法によって得られるしきい空隙径や、限界空隙径などは、耐久性を司る物質移動現象に関係することが知られている^{2)~5)}。水銀圧入法は、水銀を連続体として試料内部に圧入するため、空隙の連続性に関する情報が得られる。また、水銀の排出時にはボトルネック形状をした透過性の低い空隙において、圧入された水銀が排出できずに試料内部にとどまるインクボトル現象が起こることも、水銀圧入法の特徴である。水銀の圧入と排出における特性を利用することで、水銀の出入りが可能であり、連続性の高い空隙を抽出することができる⁶⁾。

上記のように、セメント硬化体における物質移動現象を理解するために、水銀圧入法は有意義な空隙指標を提供してきた。しかし、2017年に発効された水俣条約により、今後、水銀圧入試験は行うことが難しくなると予想される。これまでに報告されてきた多くの空隙構造のデータを、有意義に活用していくためにも、前述した各種空隙の指標や連続性について、水セメント比や養生などを体系的に理解するための検討が必要である。

本研究では、水銀圧入法により得られるしきい空隙径や限界空隙径など、物質移動抵抗性に関する空隙指標と、水銀の履歴挙動から得られる連続空隙について、普通ポルトランドセメントペースト硬化体を対象に水セメント比および材齢をパラメーターとして、養生の影響を把握することを目的とする。

2. 実験概要

2.1 使用材料・配(調)合

供試体は、普通ポルトランドセメントと水道水を用いてセメントペーストを作製した。配(調)合は、水セメ

ント比(W/C)が30, 45, 60%の3種類(図表のなかでは、養生記号の後に30, 45, 60と記す)である。セメントペーストはブリーディングが落ち着いた後に再度攪拌し、10×10×80(mm)の型枠に打込みを行った。

2.2 養生および測定材齢

打込み1日後に脱枠し、水中(記号:W)・封緘(S)・気中(A)養生を行った。水中養生は20℃の養生水槽に浸漬し、封緘養生は供試体をパラフィン製のフィルムで覆った上からビニール袋でくるみ、20℃の室内に静置した。封緘養生の前後における質量変化はない。気中養生は20℃、相対湿度60±10%の養生室で供試体を暴露した。

測定材齢は、14, 28日、および22か月である。22か月まで気中養生を行った供試体のうち、W/C45と60において中性化の進行が確認された。試料断面にフェノールフタレインを噴霧し確認された中性化深さは、A45では表層1mm程度、A60では全体(表層-中心間:5mm)であった。

2.3 測定前処理

養生を行った供試体は、ノミとハンマーにより5mm角程度に破碎した。粉碎した試料は、アセトン浸漬を24時間、D-dryを24時間施し、空隙構造分析に用いた。

2.4 空隙構造分析

水銀圧入法により、直径10nm以上の空隙を測定した。また同一の試料に対し、複数回の圧入を行うことで、全空隙(1回目の圧入)からインクボトル空隙を分離し、連続空隙(2回目の圧入)を取得した⁶⁾。空隙構造分析は、Micromeritics社製AutoPoreIIIを使用し、空隙径の算出には、Washburn式に接触角 $\theta = 130^\circ$ (圧力段階によらず一定)、水銀の表面張力 $\gamma = 484 \text{ dyn/cm}$ を用いた。

配(調)合ごと2回の測定を行い、その平均値を試験結果として採用した。ただし、2回の測定で得た累積空隙量曲線が異なる場合には、複数回の測定を追加し、曲

*1 名古屋工業大学大学院 社会工学専攻准教授 博(工) (正会員)

*2 東京大学 生産技術研究所所長 工博 (正会員)

線がほぼ重なる複数の測定結果の平均を試験結果とした。

また本稿では、累積空隙量曲線の立ち上がりを視覚的に判断できる（水銀が試料内部に安定して圧入され始める）条件について検討し、累積空隙量曲線の傾きが、0.0065以上、かつ累積空隙量が0.002 ml/ml以上となる空隙径の最大値をしきい空隙径（ d_{th} ）として用いることとした。限界空隙（ d_{cr} ）については、既往研究⁵⁾の通り累積空隙量曲線の傾きが最大となる空隙径としている。

3. 養生条件が空隙の連続性に及ぼす影響

3.1 全空隙と連続空隙の関係

図-1に全空隙の空隙径分布を示す。各図では養生・材齢ごとにW/Cの差異が示されている。まず、水中養生（W）では、いずれのW/C、材齢においても直径30 nm以下にピークをもつことがわかる。これらの空隙は、外部水和生成層内の空隙が測定されていると考えられ、そのピークの高さは材齢の進行とともに減少していき、22か月の時点ではW/Cによる差異もわずかとなる。

つぎに気中養生（A）についてみる。ピークの位置はW/Cの順に、大径側に位置している。材齢（乾燥）による変化は、W/C30で材齢14日に直径30 nm付近に位置したピークが、材齢28日において直径70～数100 nmに移動することが確認でき、A45、60においては大きな変化は見られなかった。W/C30%のように乾燥抵抗性が高い試料では、材齢14日までに生成した水和物が乾燥を受けることで、外部水和生成層の空隙の粗大化が起り、上記のような変化がもたらされたと推測される。一方で、W/C45、60%の試料においては水和の進行よりも早く乾燥が進行し、セメント粒子間の水分が逸散することで、材齢28日の時点では、上記のように1000 nm付近にピークをもつ粗大な毛管空隙⁷⁾が形成されたと考えられる。材齢28日から22か月までの気中養生による変化については、乾燥だけではなく中性化の影響がある。W/C45、60%においては、毛管空隙のピークが1000 nm以下に移動し、水和生成層内の空隙にも新たにピークが形成されている。それぞれ、水酸化カルシウムの炭酸化による毛管空隙の緻密化と、水和生成層内のC-S-Hの分解による微小空隙の生成が原因と考えられる⁸⁾。

そして、封緘養生（S）についてみると、材齢14、28日においては、直径20 nmと直径数100 nmにおいて2つのピークを持つことがわかる。この小・大径の2つのピークの位置は、水中養生で観察された外部水和生成層と、気中養生で観察された毛管空隙の位置に近い。また材齢22か月においては、その後の水和反応により、数100 nm以上に位置していたピークが消失していることが確認でき、毛管空隙が緻密化されたと考えられる。

図-2に連続空隙の空隙径分布を示す。養生、材齢、W/Cによる特徴は、連続空隙においても、全空隙と同じ

傾向が確認できた。

全空隙と連続空隙について比較すると、各ピーク径の位置もおおよそ一致していることが確認できる。両者の関係について検討するために、図-3において、全空隙と連続空隙における空隙総量20、40、60、80%に相当する空隙直径ならびに d_{cr} の対応関係を示した。全空隙と連続空隙の間における決定係数は、27種類の試料をまとめてみると0.94であった。測点間を補完し、 d_{20} - d_{80} 抽出の精度が向上すれば、より高い決定係数が得られる。この結果からは、全空隙と連続空隙の空隙径の分布には対応関係があることがわかる。空隙径分布における全空隙と連続空隙の比率が得られれば、従来の測定法で得られた全空隙曲線の結果からも連続空隙の曲線が再現できると考える。

また、しきい空隙における、全空隙と連続空隙の決定係数は0.75程度であり、上記したピーク径よりも低く、全空隙と連続空隙の対応関係は弱まることを確認されている。

3.2 物質移動抵抗性の指標にみられる養生の影響

図-4に、全空隙曲線における養生ごとの d_{th} を示す。水中養生（W）についてみると、材齢14日のしきい空隙径は、W/C30、45、60%の順に直径200～2000 nmに位置する。材齢による変化は、W/C30%では材齢28日以降は70 nm程度となり変化がない。W/C45、60%では、28日から、22か月にかけて d_{th} が数100 nmから100 nm付近まで減少している。

気中養生（A）についてみる。W/C30%の d_{th} は、材齢14日で直径700 nm、材齢28日で1000 nm、材齢22か月で500 nm程度と増減している。W/C45%の d_{th} は、材齢14日から28日に、2000 nmから1000 nm程度に減少し、材齢22か月ではやや増大している。W/C60%の d_{th} は、材齢28日までは2000 nm程度と変わらないが、材齢22か月までに1000 nm程度に減少している。この減少は、前述した通り中性化によると考えている。

封緘養生（S）の d_{th} についてみる。W/C30、60%については、材齢14日から28日にかけて d_{th} は、1000 nmから2000 nm程度まで増大し、材齢22か月にかけて400～700 nmまで減少している。W/C45%は材齢14日から28日までは1000 nmと変化がなく、材齢22か月には2000 nmへと増大した。封緘養生における、 d_{th} のW/Cと材齢による変化を概観すると、気中養生の傾向に近いと言える。

図-5に、連続空隙曲線における養生ごとのしきい空隙径（ d_{th} ）を示す。連続空隙の d_{th} の傾向は、全空隙のそれと似た傾向を示している。W/Cによる d_{th} の差異は、全空隙よりも小さくなっている。また、全空隙の傾向と比べると、全空隙では材齢により、しきい空隙径が増減するのに対し、連続空隙では材齢の進行によりしきい空隙

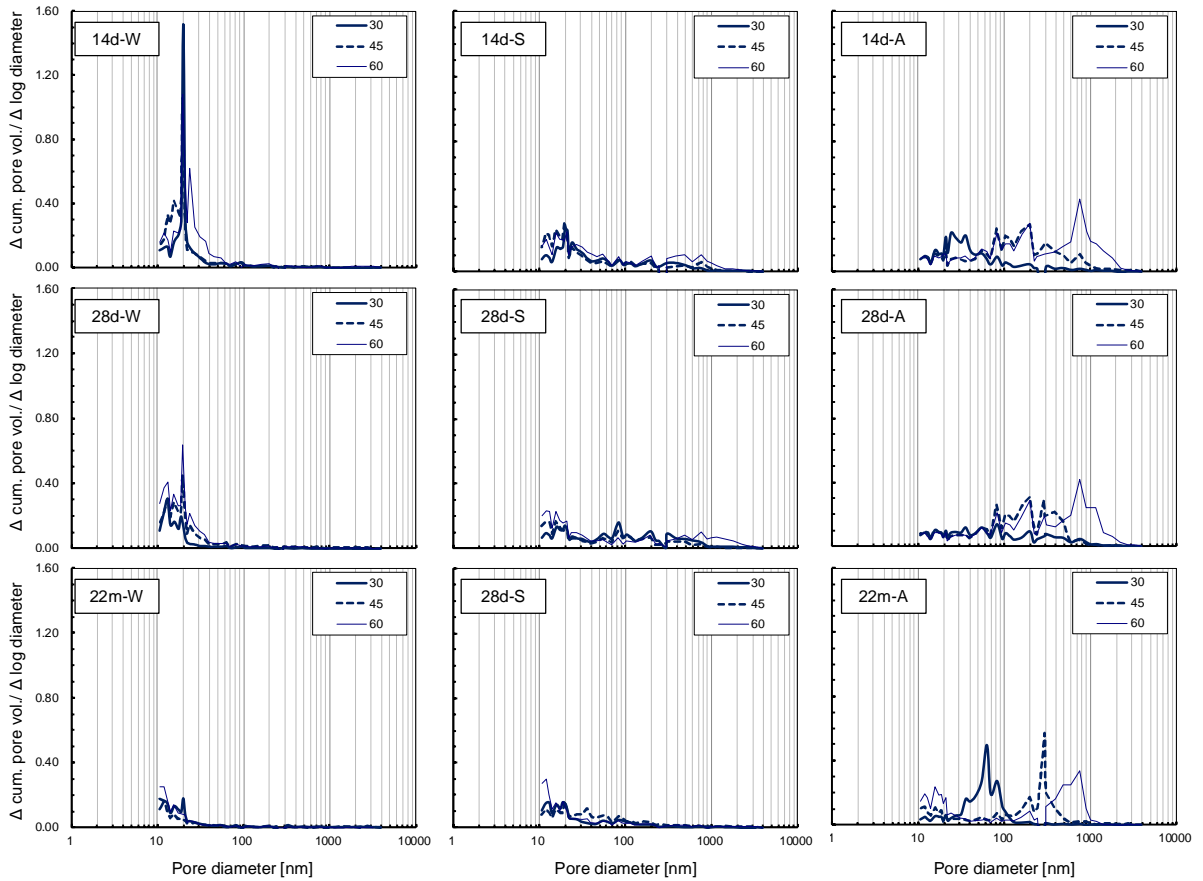


図-1 W/C・材齢ごとの空隙径分布（全空隙，水中養生：W，封緘養生：S，気中養生：A）

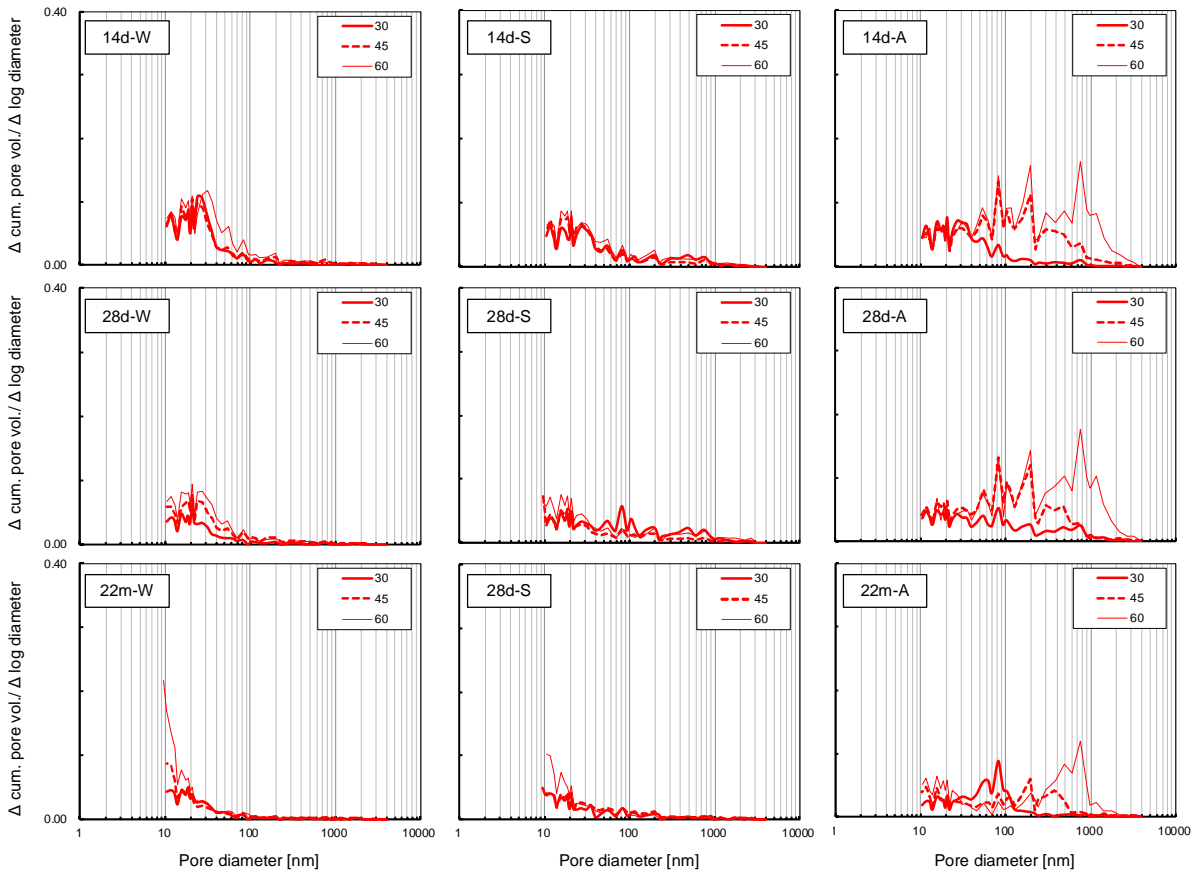


図-2 W/C・材齢ごとの空隙径分布（連続空隙，水中養生：W，封緘養生：S，気中養生：A）

径が減少している。これは、試料表面付近に位置するインクボトル空隙がしきい空隙として測定されることに起因していると考えられ、インクボトル空隙を分離した連続空隙では、材齢や養生によって変化するしきい空隙を適切に把握する可能性があることを示している。

図-6に、全空隙曲線における養生ごとの限界空隙径 (d_{cr}) を示す。水中養生 (W) についてみる。いずれの W/C においても材齢 14 日の時点で d_{cr} は 200 nm 程度である。材齢 28 日、22 か月では、W/C30% では大きな変化は見られないが、W/C45、60% においては 100 nm 程度まで減少している。水中養生をしたときの高い物質移動抵抗性^{例えぼ⁹⁾} は、上記の小さな d_{cr} に裏付けられる。

気中養生 (A) の d_{cr} についてみる。W/C30 では、材齢 14 日で 200 nm、材齢 28 日以降で 700 nm と増大するものの数 1000 nm まで大きくはならず、物質移動抵抗性が高いことを裏付けている。一方で、W/C45、60% の d_{cr} は、

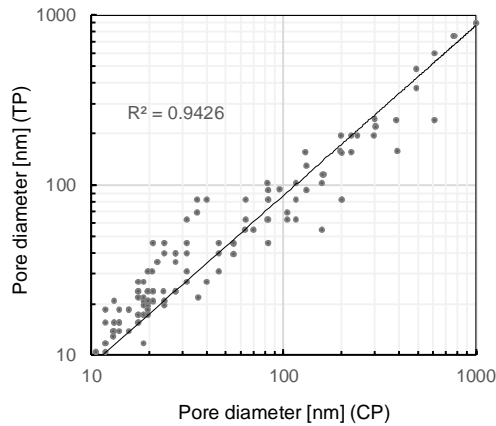


図-3 全空隙と連続空隙の相関 (ピーク径)

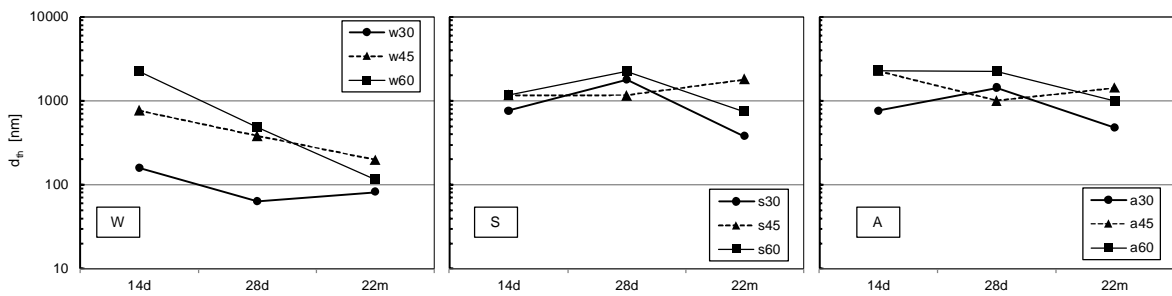


図-4 W/C・材齢によるしきい空隙径の変化 (全空隙)

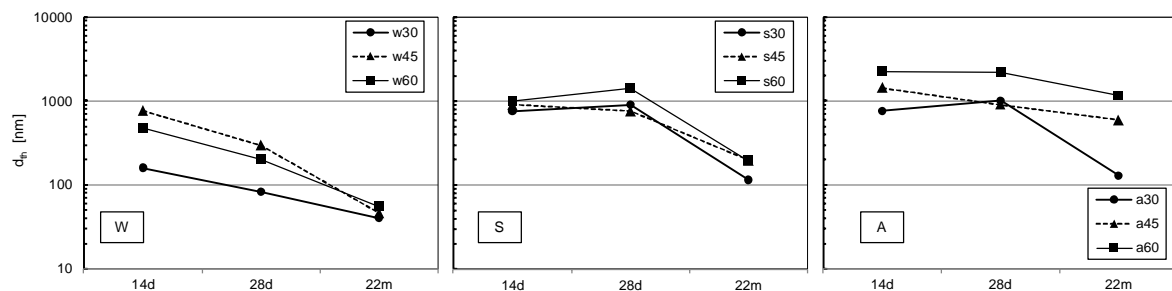


図-5 W/C・材齢によるしきい空隙径の変化 (連続空隙)

材齢 14 日以降も大きく変わらず 200 nm、700 nm 程度であった。

封緘養生 (S) の d_{cr} についてみる。W/C30% の材齢 28 日における点を除き、 d_{cr} は 200 nm 程度となっている。封緘養生における、 d_{cr} の W/C と材齢による変化を概観すると、水中養生の傾向に近い。

図-7に、連続空隙曲線における養生ごとの限界空隙径 (d_{cr}) を示す。しきい空隙と同様に、連続空隙の d_{cr} の傾向は全空隙のそれと似た傾向を示している。

3.3 空隙の連続性にみられる養生の影響

上記では、水中養生で外部水和生成層の空隙に、気中養生で毛管空隙の範囲において、各種空隙径と空隙量に影響が表れる傾向を確認した。ここでは、各養生における空隙の連続性について、定量的に検討を行う。

図-8に、養生ごとに W/C と材齢による空隙量の変化について示す。ここでは、郭らの研究⁹⁾ を参考に、10~40 nm、40~4000 nm に区分して、全空隙 (T: total pores) と連続空隙 (C: continuity pores) の空隙量について検討を行う。

水中養生 (W) では、全空隙・連続空隙のどちらにおいても、10~40 nm の空隙量が大部分を占めている。10~40 nm の範囲では、全空隙・連続空隙の量は、材齢の進行とともに減少しており、W/C が大きくなるほど、減少量は大きい。

気中養生 (A) では、40~4000 nm の空隙量が目立っている。W/C ごとに材齢 (乾燥・中性化) の影響をみると、W/C30、45% では 40~4000 nm の空隙量は増加し、10~40 nm の空隙量が減少している。W/C60% においては、いずれの空隙の範囲においても空隙量は減少傾

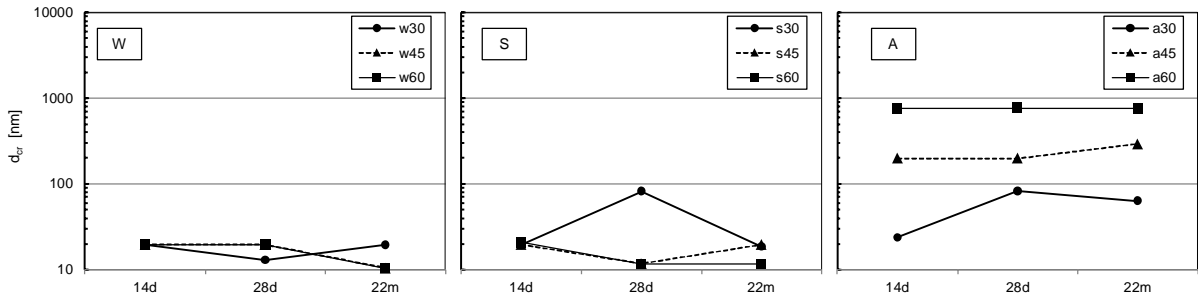


図-6 W/C・材齢による限界空隙径の変化（全空隙）

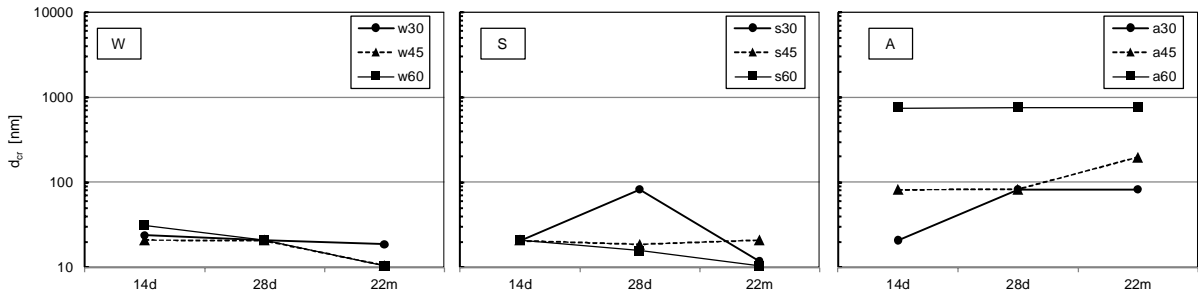


図-7 W/C・材齢による限界空隙径の変化（連続空隙）

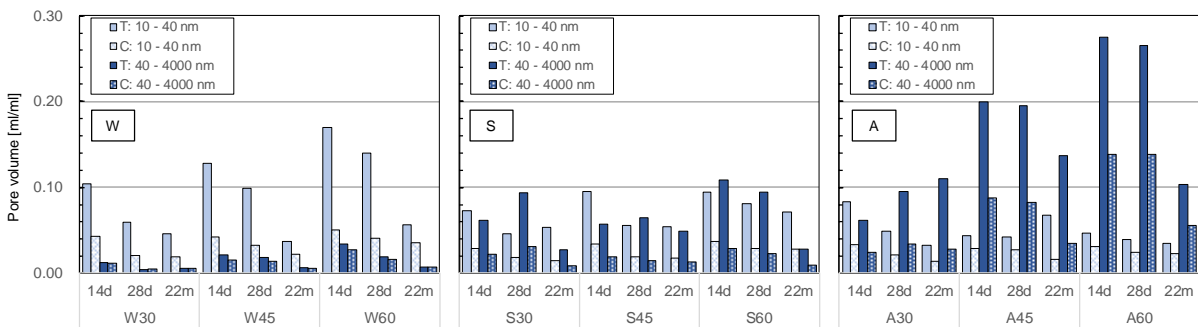


図-8 W/C・材齢による空隙量の変化

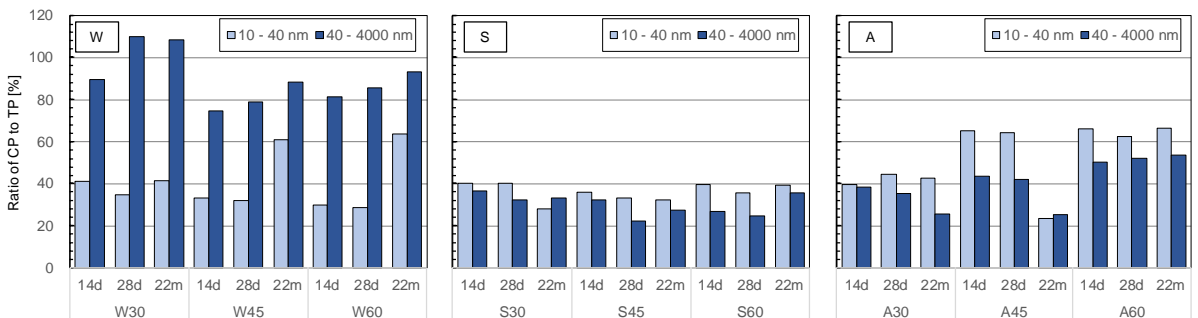


図-9 W/C・材齢による連続空隙率の変化

向にある。

封緘養生 (S) は、10~40 nm では水中養生の傾向に、40~4000 nm では気中養生の傾向に似ることが予想されたが、いずれの範囲でも同程度の空隙量を示し、また材齢 28 日の W/C30%を除き、材齢の進行とともに空隙量が減少する傾向が確認できた。

図-9 に、連続空隙率を示す。図-3 では、全空隙と連続空隙の空隙径分布に対応関係があることを示したが、ここでは各空隙径分布における連続空隙率について検討し、全空隙曲線から連続空隙曲線を描くための基礎検討を行う。上記で区分した 10~40 nm と 40~4000 nm における、全空隙量に占める連続空隙量の比率を比較する。

水中養生 (W) では、40~4000 nm の連続空隙率が高く、W/C30%においては連続空隙率が 100%を超える。ただし、W30 における 40~4000 nm の空隙量はきわめて僅かであること、また水中養生した試料では、40~4000 nm で連続空隙と全空隙の累積曲線がほぼ一致することから、このような高い見かけの連続空隙率が示されたと考えている。一方で、10~40 nm の範囲においては、W/C30%では材齢によらず 34~40%程度となった。W/C45, 60%では材齢 28 日までは 32, 28%であり、材齢 22 か月には 60, 64%と倍増した。毛管空隙は、材齢 28 日までにその一部が緻密化され 10~40 nm で観測されるインクボトル空隙となっていた。22 か月までにこのインクボトル空隙が緻密化されることで、上記した連続空隙率の倍増がもたらされたと考えられる。

気中養生 (A) についてみる。W/C30%では材齢の進行とともに、40~4000 nm の連続空隙率が 38%から 26%程度まで減少し、10~40 nm の連続空隙率は 40%と水中養生のそれと変わらない値が示された。W/C45%の連続空隙率は、10~40 nm で 64%程度、40~4000 nm で 42%程度であり、いずれの範囲においても材齢 14 日から 28 までの変化は僅かであった。材齢 22 か月になるといずれの空隙範囲においても、連続空隙率は 24%程度まで減少した。W/C60%の連続空隙率は、10~40 nm で 64%程度、40~4000 nm では 50%程度であり、材齢による変化はいずれの空隙の範囲においても僅かであった。

封緘養生 (S) についてみる。封緘養生における連続空隙率の材齢による変化は、水中・気中養生に比べて小さい。また W/C による連続空隙率の差異も小さいことがわかる。10~40 nm の連続空隙率は、W/C30%において 40%から 28%程度まで減少したが、W/C45%では 36%から 32%、W/C60%では 40%程度から変化は少なかった。40~4000 nm では、W/C30, 45%で材齢 14 日から 28 日にかけて連続空隙率が減少している。W/C60%では材齢 28 日から 22 か月にかけて、連続空隙率が 28%程度から 36%程度まで増加している。

4. まとめ

本研究では水銀圧入法により得られるしきい空隙径や限界空隙径などの物質移動抵抗性に関する空隙指標と、水銀の履歴挙動から得られる連続空隙について、OPC ペースト硬化体を対象に水セメント比および材齢をパラメーターとして、養生の影響を把握した。

水中養生を行った試料では、空隙径分布のピーク、限界空隙径が数 10 nm となっており、セメント粒子の狭間に形成される毛管空隙が外部水和生成層内の微小空隙群と同程度にまで緻密になっていることが考えられる。また、水中養生をした試料の 10~40 nm の空隙における連

続空隙率は、おおよそ 40%程度であった。

気中養生を行った試料では、空隙径分布のピーク、しきい空隙径が数 100~1000 nm 程度となっており、毛管空隙が粗大なままに残っていたと考えられる。気中養生をした試料の 40~4000 nm の空隙における連続空隙率は、W/C30 で 36%程度、W/C45 で 42%程度、W/C60 で 50%程度となった。

封緘養生を行った試料では、10~40 nm、40~4000 nm の両方に空隙径分布のピークをもち、しきい空隙径は気中養生のそれに近く、限界空隙径は水中養生のそれに近い。封緘養生をした試料の連続空隙率は、10~40 nm でおおよそ 38%、40~4000 nm で 28~36%となった。

参考文献

- 1) Powers, T. C., Copeland, L. E, and Mann, H. M. : Capillary continuity or discontinuity in cement pastes, Journal of Portland cement association research and development laboratories, No.2, pp.38-48, May, 1959
- 2) Mehta, P. K. and Manmohan, D. : Pore size distribution and permeability of hardened cement pastes, Proceedings of the 7th International congress on the Chemistry of Cements, Vol.3, 1980
- 3) 五十嵐心一, 西川友梨: 水銀圧入法と画像解析法により求めたセメントペーストの毛細管空隙構造の相関性, コンクリート工学論文集, 第 24 巻, 3 号, pp.183-191, 2013.9
- 4) 後藤孝治, 魚本健人: セメントの水和反応に及ぼす細孔構造の影響に関する一考察, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.17, pp.743-746, 1995.7
- 5) 酒井雄也, 中村兆治, 岸利治: コンクリートの物質移動抵抗性を代表する空隙構造指標の抽出と検証, 土木学会論文集, Vol.70, No.4, pp.390-401, 2014
- 6) 吉田亮, 岸利治: 水銀の漸次繰返し圧入による空隙の連続性抽出と有効圧力範囲に関する研究, 東大生研研究速報, 60 巻, 5 号, pp.126-129, 2008.3
- 7) 浅賀喜与志, 春日貴行: 長期水和したセメント硬化体の湿度調整による質量, 密度, 細孔構造の変化, セメント・コンクリート論文集, No.56, pp.107-114, 2002.3
- 8) 吉田亮, 岸利治, 浅賀喜与志, 伊藤慎祐, 炭酸化した OPC ペースト硬化体の空隙構造に関する一考察, 土木学会第 65 回年次学術講演会概要集, pp.585-586, 2011.9
- 9) 郭度連, 宇治公隆, 國府勝郎, 上野敦: 養生条件によるコンクリートの組織変化と中性化を支配する細孔径の評価, 土木学会論文集, Vol. 57, No. 718, pp.59-68, 2002.