

# 論文 セメント硬化体の細孔径の透気性による評価に関する研究

河野俊一\*1・氏家勲\*2

**要旨:** 本研究は飽水状態のモルタルを用いて透気を開始する圧力を計測し、水銀圧入法により得られた細孔径分布の測定結果と比較し、しきい細孔径について検討している。また、セメント硬化体の細孔構造を大きさの異なる管路を用いてモデル化し、透気係数と細孔構造を関係づけ、含水状態の異なるモルタルの透気試験結果から透気に関する平均細孔径を求めている。そして、凍結させたモルタルを用いた水銀圧入法による細孔径分布の測定を行い、水分を含んだ状態での細孔構造について検討している。

**キーワード:** 細孔構造, 透気係数, しきい細孔径, 水銀圧入法, 含水状態

## 1. はじめに

コンクリートの特性の多くはセメント硬化体の細孔構造に関係することから、強度、乾燥収縮、含水状態などを細孔構造を取り込んで予測しようとする研究がなされている<sup>1)・2)・3)</sup>。

コンクリート内部の細孔はゲル空隙から空気泡まで幅広く分布しており、その細孔を測定する代表的な方法として水銀圧入法がある。水銀圧入法は数 nm から数百  $\mu\text{m}$  までの広い範囲の空隙径を測定できることから、コンクリートの細孔構造の測定に多く利用されている。しかしながら、水銀圧入法では試料を乾燥させ、高真空の状態では水銀を圧入するため全空隙が計測されるが、コンクリートの中性化や乾燥収縮などにおいては全空隙ではなく、水分の逸散したあるいは水分の存在する細孔構造を知る必要がある。

本研究は細孔構造をモデル化し透気係数と関係づけるとともに、含水状態の異なるモルタルの透気試験結果からしきい細孔径と透気の観点からの平均細孔径について検討を加えた。また、水分を含んだ状態での細孔構造を把握するために、乾燥するのではなく凍結させて試料を用いた水銀圧入法による測定を実施し、得られた結果の検討を行った。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料および配合

実験に用いたモルタルにはセメントに普通ポルトラ

表-1 モルタルの配合

W/C (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )			
	水	セメント	フライアッシュ	細骨材
70	300	429	254	1016
100	300	300	274	1097
130	300	226	286	1144
160	300	188	292	1167

ンドセメント(比重 3.15)、細骨材に海砂(愛媛県大三島産, 比重 2.54)およびフライアッシュ(四国電力西条火力発電所, 比重 2.23)を使用した。モルタルの配合を表-1に示す。

### 2.2 供試体

透気試験には15x15x5cmの角柱供試体を用いた。供試体は打設後1日で脱型を行い、材齢7日または28日まで水中養生を施した。材齢7日まで水中養生を行ったものは直ちに透気試験に供した。また、材齢28日まで水中養生を行った供試体は透気面以外の4側面を粘着テープでシールして透気面の2方向から所定の空隙率(供試体から逸散した水分量/供試体体積)になるまで実験室内で乾燥した。なお、高い空隙率を目標とする供試体はシリカゲルを用いて乾燥を促進させた。所定の空隙率に達した供試体は透気試

\*1 愛媛大学大学院 理工学研究科土木海洋工学専攻 (正会員)

\*2 愛媛大学講師 工学部環境建設工学科 工博 (正会員)

験を行うまで塩化ビニールストレッチフィルムで包み実験室内に静置した。

### 2.3 透気試験

透気試験は供試体をエポキシ樹脂系接着剤で気密処理を行っ

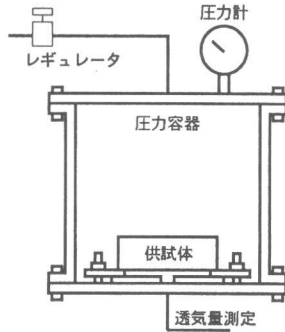


図-1 透気試験装置

た後、図-1に示す装置を用いて行った。材齢7日まで水中養生を行った供試体の場合は透気が確認されるまでは既往の研究を参考にし<sup>4)</sup>、2時間ごとに0.02N/mm<sup>2</sup>間隔で昇圧し、透気が確認された圧力で透気量を測定した。なお、この場合には透気試験中の供試体の乾燥をなるべく少なくするために、供試体上面を湿布で覆った。一方、乾燥させた供試体の場合には0.2N/mm<sup>2</sup>の空気圧を与えて透気量を測定した。透気係数は得られた透気量から以下の式を用いて算出した。

$$K = \{2LP_2 / (P_1^2 - P_2^2)\} (Q/A) \quad (1)$$

ここで、 $K$ : 透気係数[cm<sup>4</sup>/(sN)],  $L$ : 供試体厚さ(cm),  $P_1, P_2$ : 載加圧, 大気圧(N/cm<sup>2</sup>),  $Q$ : 透気量(cm<sup>3</sup>/s),  $A$ : 透気面積(cm<sup>2</sup>)である。

### 2.4 水銀圧入法による測定

水銀圧入法による細孔径分布の測定では用いる試料に2通りの前処理を行った。1つは試料を乾燥するものであり、本研究では105°Cで炉乾燥を行った。もう一方は水分を含んだ状態での細孔径分布を測定するために、試料を凍結させた。供試体は水中養生終了後にあるいは所定の空隙率に達した後に冷凍庫(-20°C)に移した。凍結中に粗粉碎した試料は測定を行う前はドライアイスで保冷した。また、試料を入れたセルを所定の真空度にする際にはセルをドライアイスで冷やしながら行った。その後の水銀のセルへの注入や水銀の加圧などは通常通り行った。

### 3. 細孔径分布を考慮した細孔モデル

本研究では図-2に示すように透気する細孔

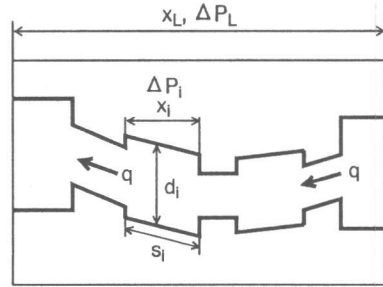


図-2 直径の異なる管路の毛管モデル

を直径の異なるいくつかの管路から構成される毛管モデルを用いる<sup>5)</sup>。

管路1本のなかで任意の直径 $d_i$ (長さ $s_i$ )の部分の平均流速 $v_i$ はPoiseuilleの法則より

$$v_i = -\frac{c}{\mu\tau} d_i \frac{\Delta P_i}{x_i} \quad (2)$$

となる。ここで、 $\mu$ は粘性係数、 $\Delta P_i/x_i$ は圧力勾配、 $\Delta P_i$ は管路における圧力差、 $x_i$ は管路の見かけの長さ、 $\tau$ は屈曲度( $\tau = s_i/x_i$ )、 $c$ は管路の形状に関する係数(円の場合1/32)である。また、単位面積当たりの管路の数を $n$ とし、全ての管路の直径の分布が同じであるとすると、単位面積当たりの全流量 $q$ は直径 $d_i$ の部分の流速より次式で表される。

$$q = -n(\pi/4)d_i^2 v_i \quad (3)$$

管路全ての細孔量に対する直径 $d_i$ 部分の細孔量の割合 $f_i$ をとすると管路の数は次式となる。

$$n = (\varepsilon x_L f_i) / \{(\pi/4)d_i^2 s_i\} \quad (4)$$

ここで、 $x_L$ は細孔モデルの長さであり、 $\varepsilon$ は細孔モデルの空隙率である。式(4)を式(3)に代入すると次式が得られる。

$$q = -\frac{c}{\mu\tau^2} \frac{\varepsilon x_L}{x_i} f_i d_i^2 \frac{\Delta P_i}{x_i} \quad (5)$$

さらに、各細孔径における圧力勾配の合計はモデル全体に対する圧力勾配に等しいことから、

$$q = -\frac{c}{\mu\tau^2} \varepsilon \sum \frac{f_i d_i^2}{(x_i/x_L)^2} \frac{\Delta P_L}{x_L} \quad (6)$$

となる。また、ダルシー則よりであるので、透気係数は次式で表される。

$$K = \frac{c}{\mu\tau^2} \varepsilon \sum \frac{f_i d_i^2}{(x_i/x_L)^2} \quad (7)$$

従って、透気に関する平均細孔径  $d_{av}$  は各細孔径から以下のように求められる。

$$d_{av}^2 = \sum \{f_i d_i^2 / (x_i / x_L)^2\} \quad (8)$$

式(8)をセメント硬化体の細孔構造に適用する。細孔の直径  $d_i$  とその部分の細孔量の割合  $f_i$  は水銀圧入法などの細孔測定から与えられる。 $x_i / x_L$  はセメント硬化体の長さに対する各細孔径の長さの比である。本研究では後藤らの研究を参考にし<sup>1)</sup>、細孔の長さは細孔直径に等しいと仮定する。これにより気泡の顕微鏡的測定の一つであるリニアトラバース法の測定原理と同様に  $x_i / x_L$  は細孔の容積比、すなわち  $f_i$  で与えられる。従って、式(8)は以下ようになる。

$$d_{av}^2 = \sum (d_i^2 / f_i) \quad (9)$$

#### 4. 実験結果および考察

##### 4.1 しきい細孔径

図-3 は7日間の水中養生終了後に直ちに透気試験を行い、透気が確認された時の最小圧力と水セメント比の関係を示したものである。透気が確認された圧力は既往の研究<sup>6)</sup>と同様に水セメント比の増加とともに小さくなっている。多孔材料においては飽水試料からの透気し始める圧力はその内部細孔の最大径に関係すると言われており、その関係は毛細管の法則に従い次式で表される<sup>7)</sup>。

$$d = 4\gamma \cos \theta / P \quad (10)$$

ここで、 $\gamma$  は水の表面エネルギー、 $\theta$  は試料と水の接触角である。また、水銀圧入法による細孔

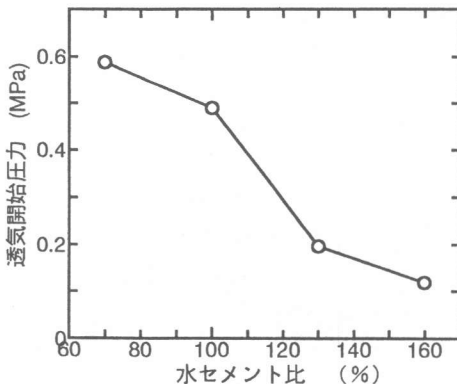


図-3 水セメント比と透気開始圧力の関係

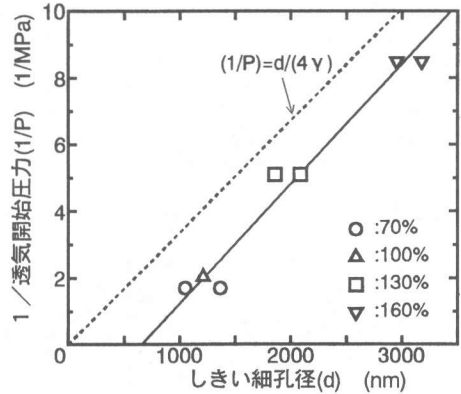


図-4 しきい細孔径と透気開始圧力の関係

径分布の計測においても、細孔量の累積曲線において細孔量が急激に増加する細孔径は連続する空隙の最小径(しきい細孔径)であると報告されている<sup>1)</sup>。そこで水銀圧入法で得られたしきい細孔径と透気が観察された最小圧力との関係を図-4に示す。しきい細孔径は細孔量が直線的に急増する部分のデータを最小2乗法で回帰して求めた<sup>1)</sup>。しきい細孔径と透気が観察された最小圧力の逆数とは良い相関があり、直線関係となっている。また、図中の破線は式(10)において $\gamma$ を0.073N/m、 $\theta$ を0として求めた関係を示している。実測値は式(10)の関係に比べて同じ圧力ではしきい細孔径が大きくなっているが、回帰直線の傾きはほぼ同じである。本実験では圧力を2時間間隔で昇圧しており、一定圧力に保持する時間を長くすれば図中の関係も上へ移動することが考えられる。圧力保持時間に関しては今後検討する必要があるが、透気試験より得られる最小透気圧力よりセメント硬化体のしきい細孔径を評価できると考えられる。

##### 4.2 平均細孔径

乾燥状態にあるコンクリートからの水分の逸散において大きな細孔径から逸散すると仮定する場合がある。しかし、熱力学的には細孔を球と仮定すると、相対湿度96%では35nm以上の細孔からの水分の蒸発が可能であり<sup>6)</sup>、蒸発速度に差はあると思われるが、通常環境にあるコンクリートでは大部分の細孔より水分が逸散することが考えられる。そこで本研究ではセメン

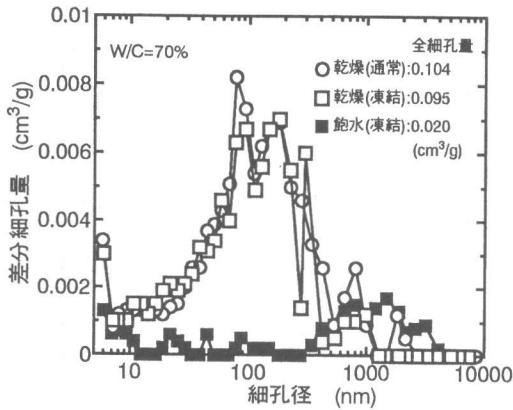


図-5 水銀圧入法に及ぼす凍結試料の影響

ト硬化体中の細孔径と水分の有無の関係について検討するために水銀圧入法において試料を乾燥するのではなく凍結させて細孔測定を行った。

図-5は乾燥させた試料と凍結させた試料を用いて水銀圧入法により測定した細孔径分布を示す。乾燥した試料を凍結し、冷やしながら真空にした場合でも通常の方法により得られた分布とほぼ同じ分布となっており、全細孔量は幾分小さな値となっているが、凍結試料を冷やしながら真空にする操作は細孔測定にあまり影響を及ぼしていない。一方、水中養生終了後直ちに凍結させた試料を用いた場合には乾燥試料で多く分布していた細孔径の細孔量はほとんど0となっている。大きい細孔径の範囲で細孔量が測定されているが、これは凍結試料では通常の場合より所定の真空度に達する時間が長くなり、この時一部水分が蒸発したためと思われる。

図-6は水中養生終了直後と所定の期間乾燥

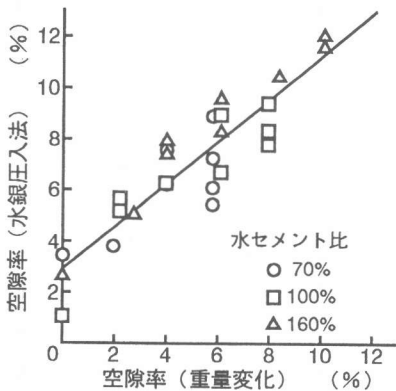


図-6 水銀圧入法による空隙率の検討

させた後に凍結した試料を用いて水銀圧入法で測定した全細孔量とかさ比重から求めた空隙率と供試体の重量変化から求めた空隙率の関係を示す。両者には良い相関関係がみられるが、水中養生終了直後の試料の水銀圧入法による空隙率は操作中の水分の蒸発や水中養生終了直後でも完全な飽水状態とはなっていないため0となっていない。しかしながら、図中の直線は最小2乗法により直線回帰した結果であるが、勾配はほぼ45°となっており、凍結した試料を用いた水銀圧入法による測定より、水分を含んだ細孔を評価できると考えられる。

図-7, 8は水セメント比70%および160%のモルタルの乾燥試料と所定の空隙率に達したものを凍結した試料の細孔径分布を示す。水セメント比70%の場合、乾燥試料では約1000nmあたりから連続して細孔量が多くなり、約80nmが最

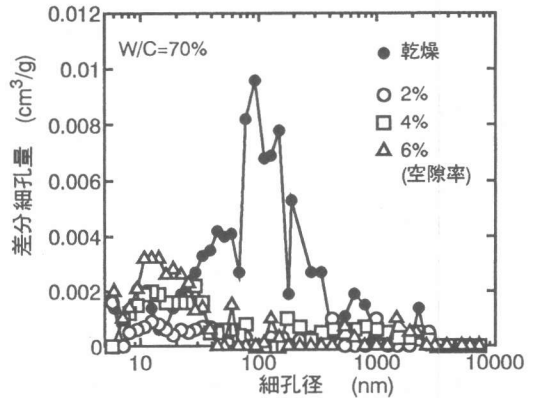


図-7 細孔径分布(W/C=70%)

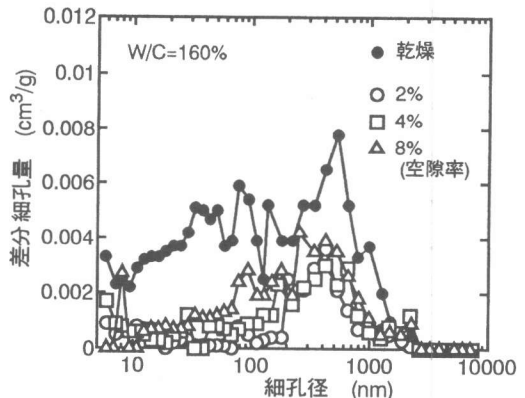


図-8 細孔径分布(W/C=160%)

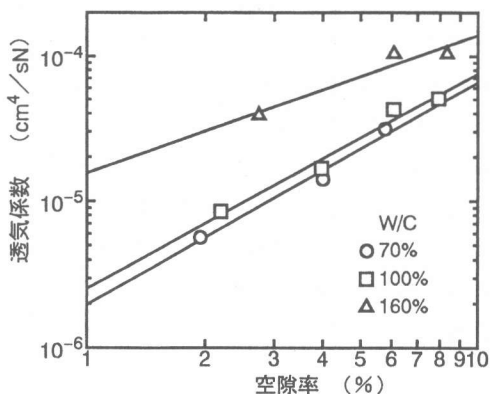


図-9 空隙率と透気係数の関係

大となっている。しかしながら、凍結試料においてはどの空隙率の場合も 100nm 以上ではあまり細孔量は測定されておらず、100nm 以下から連続して細孔量が増加している。一方、水セメント比 160%の場合、凍結試料においても数 1000nm あたりから連続的に細孔量が増加し、乾燥試料と同じ約 400nm で最大となっている。また、凍結試料では空隙率が増加するにつれて細孔量の最大値はあまり変化しないが 50~200nm あたりの細孔量が増加している。

この凍結試料における細孔径分布の水セメント比による差は細孔径の大きさと細孔内の水分の有無による細孔の連続性の違いによるものと考えられる。即ち、水セメント比 160%では大きな細孔径が多くあり、水分により一部の細孔が塞がったり、細孔径が見かけ上小さくなくても、ほかの細孔より水銀が圧入されるのに対して、水セメント 70%では水セメント比 160%に比べもとの細孔の連続性が悪い上にさらに水分により連続性が低下したことによるものと考えられる。

図-9は透気係数と空隙率の関係を示したものである。水セメント比 70%において透気は観察されている。図-7では水分の影響により水銀が圧入されにくくなったが、空気が流れる細孔は連続して存在している。透気係数は空隙率と直線関係にあり、この透気係数と空隙率の関係から既往の研究で報告されているように透気に関する平均細孔径を計算することができる<sup>8)</sup>。

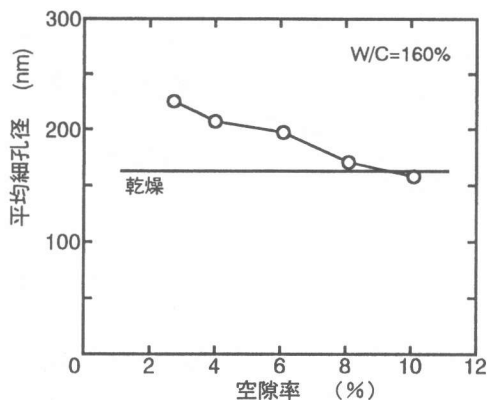


図-10 平均細孔径と空隙率の関係

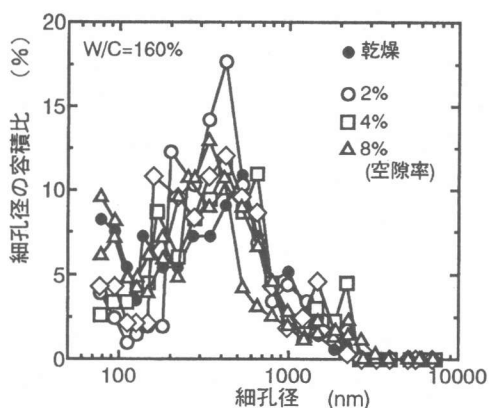


図-11 80nm以上の細孔径の容積比

次に、水セメント比 160%においては水銀圧入法より水分を含んだ状態での各空隙率における細孔径分布が得られているので、式(9)により求めた透気に関する平均細孔径と式(9)の各細孔径の容積比 $f_i$ を図-10, 11に示す。図-10, 11では透気に関する細孔径は 100nm 以上であること<sup>9)</sup> および水銀圧入法の結果で空隙率 2%の場合、80nm 以上で連続した細孔径分布が得られていることから、80nm 以上の細孔径を用いている。平均細孔径は空隙率が増加するにつれて小さくなっている。また、乾燥試料の細孔径分布から求めた平均細孔径は空隙率の大きい場合の平均細孔径に近い値となっている。これは図-11に示すように各細孔径の容積比は空隙率 2%を除いて、乾燥試料を含めてどの空隙率においてもほぼ近い分布となっているためである。

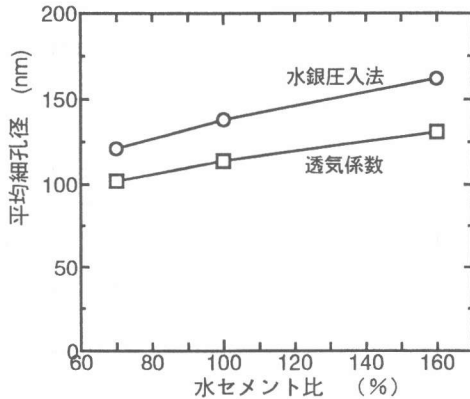


図-12 水セメント比と平均細孔径の関係

図-12は図-9に示す透気係数と空隙率の関係から求めた平均細孔径を示す。また、図-12には水セメント70%および100%では水銀圧入法により各空隙率における細孔径分布が160%のように得られなかったため、乾燥試料を用いて水銀圧入法で測定した細孔径分布より得られた平均細孔径も示してある。水銀圧入法で得られる細孔径分布には細孔のインクボトル型構造による影響が含まれているが<sup>1)</sup>、透気係数より計算された平均細孔径は水銀圧入法より得られたものよりやや小さい程度であり、水セメント比の増加による平均細孔径の増加割合はほぼ同じ割合となっており、透気係数より水分の影響を含んだ平均細孔径を概ね評価できると考えられる。また、平均細孔径が透気係数より求めることができることは細孔の連続性を表す屈曲度についても水分の影響を考慮して評価できることを意味し、コンクリート内部での物質の移動現象に関与する細孔構造の評価に透気係数は有効であると考えられる。

## 5. まとめ

本研究はセメント硬化体の細孔のしきい径と平均径について透気性の観点から検討を加えた。得られた結果をまとめると以下の通りである。

1) 飽水状態のモルタルにおいて透気が観察される最小の圧力は水銀圧入法による細孔径分布から得られるしきい細孔径と良い相関関係にある。

2) 水銀圧入法による細孔径測定において凍結した試料を用いることにより、細孔径が大きく連続性のよい場合には水分を含んだ状態での細孔径分布を測定することができた。

3) 透気係数と空隙率の関係から計算された平均細孔径は水銀圧入法による細孔径分布から求めたものよりやや過小評価する結果となったが、透気係数により水分の影響を含んだ細孔構造を評価できると考えられる。

**謝辞:** 本研究は文部省科学研究費補助金(基盤研究(C)(2)No.09650510)に基づき実施されたものであることを付記いたします。

## 参考文献

- 1) 後藤孝治: セメント水和反応の強度発現のモデルに関する研究, 東京大学学位論文, 1996.8
- 2) 下村匠・前川宏一: 微視的機構に基づくコンクリートの乾燥収縮モデル, 土木学会論文集, No.520/V-28, pp.35-45, 1995.8
- 3) 石田哲也ほか: 任意の乾湿繰り返しを受けるコンクリートの含水状態予測モデル, 土木学会論文集, No.564/V-35, pp.199-209, 1997.5
- 4) 廣永道彦・田中雄司: 飽和モルタルの透気特性について, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.18, No.1, pp.603-608, 1996.6
- 5) Scheidegger, A.E.: The Physics of Flow through Porous Media, Toronto University Press, 1974.
- 6) 近藤連一編: 多孔材料 -性質と利用-, 技報堂出版, 1973
- 7) Iriya, K. et al.: Cementitious Backfill Materials for a L/ILW Repository - investigations of gas transport properties, Nuclear Engineering and Design, 129, pp.49-55, 1991
- 8) 氏家勲・植崎正尚・長瀧重義: コンクリートの透気性状と酸素および塩素イオンの拡散性状に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.15, No.1, pp.519-524, 1993.6
- 9) 羽原俊祐: コンクリートの構造とその物性, セメント・コンクリート, No.550, pp.50-63, 1992.12