水銀の段階的圧入による連続空隙とインクボトル空隙の分離抽出と水銀圧入による試料の変色

1. 目的

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、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 銀圧入法が用いられる.しかし、現行の測定方法はイン クボトル効果や高圧力による試料の変形が問題となり、 空隙構造を正確に評価していないとの指摘がある¹⁾.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 ²⁾が観察できると報告されている.また測定後の試料が 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、試料の変色³⁾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.

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 試料作成

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 減・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°C,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 角お よび 10mm 角程度(試料変色観察用)に破砕し,アセト ンに 24 時間浸漬後, 24 時間 D-乾燥させた.

2. 2 測定方法

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 東京大学大学院 学生会員 〇吉田 亮 東京大学生産技術研究所 正会員 岸 利治

がペースト・水中養生・W/C= 0.30 であり, PA060 はペー スト・気中養生・W/C= 0.60 ある. PW030: [MPa] $0\rightarrow 50\rightarrow 0.3\rightarrow 63\rightarrow 0.3\rightarrow 88\rightarrow 0.3\rightarrow 100\rightarrow 0.3\rightarrow 147\rightarrow 0.3\rightarrow 189$ $\rightarrow 0.3\rightarrow 273\rightarrow 0.3\rightarrow 336\rightarrow 0.3\rightarrow 420\rightarrow 0.1$

PA060 : [MPa]

 $0 \rightarrow 1 \rightarrow 0.3 \rightarrow 2 \rightarrow 0.3 \rightarrow 4 \rightarrow 0.3 \rightarrow 7 \rightarrow 0.3 \rightarrow 13 \rightarrow 0.3 \rightarrow 34 \rightarrow 0.3 \rightarrow 63 \rightarrow 0.3 \rightarrow 151 \rightarrow 0.3 \rightarrow 420 \rightarrow 0.3 \rightarrow 420 \rightarrow 0.1$

また、細孔直径の算出には接触角 θ=130°を用いた.

3. 実験結果

3. 1水銀圧入による試料の変色が示す圧入過程の相違

各設定圧力を経験させた試料を割裂し、その断面を光 学顕微鏡にて観察した(写真 1, 2). PW030 ではしきい 圧力(42MPa)を越えると、試料の変色が試料の表層よ り始まり、圧力の増加に伴い変色は内部へと順に層状を 保ちながら進んでいる.この変色域より内側では空気泡 による水銀の拘束は確認できない.一方、PA060 ではし きい圧力(0.63MPa)を超えると同時に試料の中心部にお いて、水銀が空気泡に拘束されている様子が観察できる. 変色の発生限界圧力は配合および養生など水和の状況に よって若干の差異あるが、42MPa 以上と言える.Washburn 式を用い、この圧力から算出する細孔径は 30nm 以下と なる.また、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にのみ、試料が黒ずむことを 別途試験において観察している.そして換算された空隙



写真 2 水銀圧入過程 (PA060 断面) 光学顕微鏡像

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 連絡先 〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1 東京大学生産技術研究所 TEL03-5452-6098 ext.58090 径から,セメント系材料が共通に有し,水銀の圧入によ って黒く変色した空隙とは,水和生成物層のインクボト ル空隙と考えられる.

3. 2段階的圧入による圧入過程の分析

同一試料に対して,段階的圧入を繰り返すと各圧力段 階において,それぞれの圧力履歴挙動を有した累積細孔 量曲線が得られる.この累積細孔量曲線から各圧力段階 における圧入曲線だけを抽出し,0.3MPaを基準に比較し たグラフを以下に示す(図1,2).曲線の添字は各圧入 段階における最高圧力を示す.圧入曲線の比較すること で,その一致部から包絡線が描け,抱絡線と圧入曲線の 一致部からは各圧力段階における連続空隙への圧入,曲 線終端の乖離部からはインクボトル空隙への拘束を読み 取ることができ,また高圧力を経験した後の圧入曲線を 見ることで破壊の兆候を捉えられる⁴.

PW030, PA060 に関しても連続空隙とインクボトル空隙に分離抽出できる(図 1, 2). 高圧力による試料の変形について曲線を考察すると,先ず PW030 ではしきい細孔径を大きくし,曲線の傾きも圧入量を大きくする方向にシフトしている.一方 PA060 ではもとより大きなしきい細孔径(1300nm)には変化が見られず,また 150MPa



図1 圧力段階毎の圧入曲線の比較 (PW030)



図2 圧力段階毎の圧入曲線の比較 (PA060)

以降の圧力下では曲線の傾きは一致しており,細孔を押 し広げて水銀が圧入するような挙動は観察できない.

これらの段階的圧入曲線と光学顕微鏡による断面観察 に対応させそれぞれ圧入過程を考察する.先ず PW030 で は、しきい圧(42MPa)を超え、変色域が試料の表層か ら中心に達するまでの90MPaまでに比較的大きなインク ボトル空隙が測定され。このインクボトル空隙は、連続 空隙の中途に介在する空気泡が主であると、写真1の変 色の進行より推察される. そして変色域が試料中心に達 した後の 190MPa までは、試料を更に黒く変色させるよ うな水和生成物層の更に微細な空隙群への圧入が考えら れ、試料の水銀が入れる空隙は埋め尽くされた後の 190MPa 以上の強制的な圧入では、試料は変形に至る。一 方, PA060における圧入過程であるが、しきい圧(0.6MPa) を超え 2MPa までに大きなインクボトル空隙量が測定さ れている. このインクボトル空隙についても写真2の圧 入過程が示すように、しきい圧を超えた直後から観察さ れる空気泡に拘束された水銀であると言える. そして空 気泡や大径の連続空隙などを水銀が埋め尽くした後に, 試料の変色が確認できる(写真2).

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した。
(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。

参考文献

- 1)S.Diamond : Mercury porosimetry an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement based materials, Cement and Concrete Research, Vol.30, pp.1517-1525 (2000)
- 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)
- D.N.Winslow, C.W.Lovell : Measurements of pore size distributions in cements, aggregates and soils, Powder Technology, No.29, pp.151-165(1981)
- 4) 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,No.60, pp.68-75(2006)