若材齢モルタルの乾燥途中における細孔構造と水分状態

PORE STRUCTURE AND MOISTURE OF MORTAR AT
EARLY AGES DURING DRYING

田中 享二*, 橋田 浩**, 端 直人***

Kyoji TANAKA, Hiroshi HASHIDA and Naoto HASHI

The method, which is based on a mercury intrusion technique, was developed to measure the porosity of mortar specimens partially containing moisture in their pores. The results obtained through the method were compared with pore size in which water condenses calculated by the Kelvin's equation and total pore volume measured by a volumetric method, then the validity of them was discussed. It was made clear from the measurement of mortars at early ages during drying that diameters of pores filled with liquid water become smaller and volumes of them decrease.

Keywords : pore structure, mortar, early age, moisture, drying, mercury intrusion technique, 細孔構造, モルタル, 若材齢, 水分, 乾燥, 水銀圧入法

1 はじめに

大気中にあるコンクリートやモルタルは、絶乾状態にあるのではなく必ず水分が含まれている。そのため内部の細孔の一部は液相の水分で充填されている状態にある。従って、実際の環境下にあるコンクリートやモルタルの空隙とは、水分の凝縮していない非凝縮領域の空間と考えることができる。

これら細孔内の水分状態の変化は、コンクリート、モルタルの打込み直後から始まる。製造時に混練された水は、一部はセメントの水和に消費され、一部は細孔内にとどまり、残りは時間とともに大気中に放出される。それらはそれらの置かれている環境湿度に強く依存する。この水分状態は、コンクリートやモルタルの諸物性、例えば、強度、乾燥収縮、凍害、透気性等に密接に関与するため、この現象の的確な把握は重要である。

そのためには水分を含む状態でのコンクリートやモルタルの細孔状態を知る必要がある。細孔構造を調べる手段としては水銀圧入による細孔容積測定がなされるが、この方法は試料を乾燥させる必要があるため、試料に水分を含む状態での情報は得られない。そのため筆者等、内川等¹⁾が、水銀圧入法による細孔容積測定法の手順に工夫を加えた測定法を提案した。しかしその後の検討に

より操作過程に起因する補正の必要性が明らかになった。この方法は通常の細孔容積測定法とは異にしている点はいくつかあり、その測定結果がどの程度信頼性があるかを明確にして、はじめてその結果についての議論が可能となる。そのため本研究ではまず補正方法も含めた、水分を含む状態での細孔の測定法について提案し、その有効性について、いくつかの補足的手段により検証した。ついでこの測定法を細孔構造が急激に変化する若材齢のモルタルに適用し、水和の進行と乾燥が同時に進行しつつある時、水分を含んだ状態での細孔構造がどのように変化するかを検討した。対象としては最終的にはコンクリートを目標としているが、粗骨材が入るとペースト界面との遷移帯の影響を無視し得ず複雑となるため、ここでは研究の第一段階として、その影響の少ないモルタルを対象とした。

これに関連する既往の研究についてであるが、セメントコンクリート、モルタルの細孔（水分の存在しない状態での測定による）および水分との関連については、乾燥収縮との関係で論じられている長滝等²⁾、内川、羽原等^{1), 3)}の研究、凍害との関係で論じられている鎌田等の研究⁴⁾、透気性・透水性との関係で論じられている長滝等⁵⁾およびH.W.Reinhardt等⁶⁾の研究がある。しかし水分

本研究の一部は1991年度日本建築学会大会（東北）において発表した。

* 東京工業大学工業材料研究所 助教授・工博

** 清水建設技術研究所・工修

*** 東京工業大学 大学院生

Assoc. Prof., Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, Dr. Eng.
Research Engineer, Institute of Technology, Shimizu Corporation, M. Eng.
Graduate Student, Tokyo Institute of Technology

が含まれている状態での細孔構造にまでたचितって論じられたものは少なく、筆者等の知る範囲では前述の内川、羽原等の研究^{1)・3)}、水分移動解析のモデル化の過程で議論された下村等の研究⁷⁾がある程度である。

2 試験体および試料の採取

一連の実験にはフロー値180mmを目標としたモルタルを用いた。その調合を表1に示す。水セメント比はペースト部分の細孔状態に差を設けるため45%、60%、75%の3水準とした。モルタルは機械練りの後、直径10cm、高さ3cmの塩化ビニル樹脂製の円筒型枠に打ち込み、水分の蒸発防止のため直ちに封かん養生を行った。

これら試験体を1, 3, 7, 28日後に脱型し乾燥を開始した。なお試験体はその側面が図1(a)に示すようにエポキシ樹脂で完全にシールされており、水分の蒸発は上面と下面の2面からだけに限定されている。これらを湿度40±5%RH、温度20±1℃に制御されている恒温恒湿室内に放置し乾燥させた。また、試験体の乾燥状態を調べるために、図1(b)に示す内部湿度モニター用の試験体も用意した。

表1 モルタルの調合

水/セ比	セメント [*] (kg/m ³)	砂 ^{**} (kg/m ³)	水 (kg/m ³)	フロー (mm)
45%	621	1367	280	180
60%	467	1495	280	170
75%	377	1583	283	175

* 普通ポルトランドセメント (比重3.16)

** 静岡県沢岡産砂 (絶乾比重2.55, 吸水率0.88%, FM2.08)

図1 試験体の形状

図2 通常の減圧と950 μmHg減圧時の微分細孔容積の比較の一例 (水/セ比: 60%, 封かん養生28日, 内部湿度85%RH時試験体)

これには中心部分に直径10mmの湿度測定用の孔があらかじめ開けられており、これにペン型湿度測定センサー (ヴァイサラ社製HMP113Y、測定範囲0-100%RH、精度0-90%RHでは±2%RH、90-100%RHでは±3%RH) を挿入し、中心部分の湿度を継続的に測定した。

試料の採取は封かん養生直後の水分蒸発前と、乾燥途中2回の合計3回行った。乾燥途中については、乾燥速度が調合、養生期間によって異なるため、乾燥開始後1日から5日の間に (モニター用の試験体の内部湿度の指示値でおおよそ95%RHと85%RHの時) 行った。所定の湿度に到達した時に試験体をハンマーで割り、中心部分から3~5mm角の小片を採取した。試料の水分の散逸を防止するために、作業は高湿度 (95%RH以上) に保たれた恒温恒湿室内ですばやく行い、直ちに試料瓶に入れその後の測定に備えた。

3 水分を含む状態での細孔分布の測定

細孔分布の測定は水銀圧入法 (マイクロメリテックス社製ポロシメータ9310型を使用) により、細孔直径7nm-110 μmの範囲で測定した。ただしここでおこなった方法は、水分を含んでいる状態での細孔状態を測定するため、次の2点で通常の手順と異なる。

まず通常の手順では測定に先立ち、試料乾燥のためDドライ処理を行うが、本測定では水分を細孔内に保持させておく必要があり乾燥処理過程を削除した。次に水銀圧入過程についてであるが、通常測定では水銀の細孔内部への圧入を効率的に行う目的で、試料セル内を数十分の時間をかけ、50 μmHg程度まで減圧する。しかしこの高いレベルの減圧による水分散逸を、出来るだけ小さく押さえるため、本測定では減圧開始後1~2分程度経過し、950 μmHg減圧時に水銀圧入を開始した。この測定手順は、筆者等が初めてその適用を試みたとはほぼ同時期に内川等¹⁾、によって、乾燥収縮をひきおこす内部応力研究のため提案されている方法と基本的には同じである。

4 本測定法の測定結果に及ぼす影響

4.1 減圧のレベルを弱めたことによる影響

水分の散逸をできるだけ少なくするため、減圧のレベルを950 μmHgと弱めているが、そのため水銀が細孔内へ入りにくくなることが予想され、測定結果に影響を及ぼすことが懸念される。そのため通常の測定法に従った50 μmHgまで減圧した場合との比較を行った。比較には、水分を含む試料は強い減圧下ではそれがほとんど散逸するため、水分を除去したDドライ処理後の試料を用いた。

得られた微分細孔容積曲線を図2に示す。ここで微分細孔容積とは $\Delta V / \Delta \log D$ (ΔV : 細孔直径 $\log D_n$ の容積 - 細孔直径 $\log D_{n-1}$ の容積, $\Delta \log D = \log D_n - \log D_{n-1}$) と定義

されるもので、特定の直径の細孔の容積がどの程度あるのかを示す物理量である。両曲線にそれほど差が見られていないことから、すなわちこの程度の範囲で減圧のレベルを弱めたことは、測定結果にそれほど大きな影響を与えていないと思われる。

4. 2 減圧過程における水分散逸の影響とその補正

減圧は1～2分のごく短時間ではあるが、それでも多少の水分が散逸することは避けられない。その量を把握するため、減圧により散逸する水分量（減圧前と950 μ m Hg減圧後の試料の重量差）の測定を行った。その結果、試験体の条件によって異なるが、数パーセントから十数パーセントの水分量散逸が測定された。この散逸量は小さいものではなく、正しい細孔状態を知るためには、散逸水分量に応じた補正が必要である。

その検討のため減圧のレベルを変えて測定を行い、減圧の測定結果に及ぼす影響について調べた。減圧のレベルは950 μ mHg、750 μ mHg、550 μ mHg到達時の3段階とした。ここでは封かん養生1日の試験体を例として、所定の減圧時に水銀圧入を開始し、微分細孔容積曲線を求めた。得られた結果を図3左側に示す。試料の細孔内に水分が存在しているため、特定の細孔直径からの容積が減少するが、減圧のレベルが高くなるとそれがさらに小さい細孔直径のほうへ移動し、また空隙となっている細孔容積（微分細孔容積曲線で囲まれる面積で表される）も増加する。このことは減圧のために、水分が大きい細孔直径領域から離脱していることを意味するものと考えられる。

ところでこの減圧のレベルを変えた測定から次のことを読み取ることができる。すなわち前述の減圧範囲では、細孔容積の減少し始める部分の傾きは減圧の程度によらずそれほど変わらないということである。このことが水分散逸前の試験体についても成立すると仮定すれば、得られた微分細孔容積曲線を散逸水分量をもとに補正し、水分散逸前の状態を推定することが可能となる。

そのための手順は次のとおりである。減圧過程での水分散逸量は減圧前後の重量差として得られる。一方減圧後に得られた微分細孔

図3 水銀圧入前の減圧のレベルを変えて得られた微分細孔容積曲線と補正後の曲線

図4 散逸水分量をもとにした微分細孔容積の補正

図5 (1) 含水状態と乾燥処理試験体の微分細孔容積曲線（水／セ比：45%）

曲線は、散逸した水分量だけ細孔量が多く測定されているはずである。従って図4に示すようにそれと等しい容積分だけを同じ傾きをもたせながら、細孔径の大きい方へ移動させれば良い。この考え方により、散逸水分量のそれほど多くない範囲では、どの減圧程度からでも水分散逸前の状態を推定することが可能なはずである。その確認のために、各減圧程度ごとに得られている微分細孔曲線から、散逸水分量に応じた補正を施し、水分散逸前の曲線を推定した。図3右側にその結果を示す。必ずしもすべてが重なり合っているわけではないが、補正後の曲線はかなり同じような位置で同じような形となっている。これはかなり良く水分散逸前の状態が再現されていると考えられ、従って、ここで示した考え方による補正は可能であると思われる。

5 測定結果

図5に水セメント比ごとの測定結果を示す。図中、実線が前述の方法により得られた水分を含んだ状態での細孔分布であり、破線がDドライ処理を行い細孔内の水分を除去した状態のものである。両者を比較すると細孔直径の大きい領域ではそれほど差は見られていないが、細孔直径の小さい領域では特定の細孔直径から両測定線が分離し始め、その差は急激に大きくなる。また乾燥が進行し内部湿度が低下するに伴い、両者の分離し始める細孔直径は小さい方へ移動する。これらの事実から、水分を含む試験体での細孔の状態を次のように推定することができる。細孔直径の大きい領域での両測定線の一致は、細孔には液相としての水分がなく空隙として存在していることを意味する。一方小さい細孔直径領

図5(2) 含水状態と乾燥処理試験体の微分細孔容積分曲線 (水/セ比: 60%)

図5(3) 含水状態と乾燥処理試験体の微分細孔容積分曲線 (水/セ比: 75%)

域では、試験体の細孔容積が急激に減少していることから判断して、液相としての水分で充填された状態にあると考えられる。乾燥が進むに従い、大きい細孔径から水分が離脱していくといわれているが⁸⁾、両測定線の分離点も小さい細孔直径の方へ移動しており、この分離点が水で充填されている状態と空隙のままの状態の境界をほぼ示しているものと推定される。

6 測定結果の信頼性の検討

水分を含んでいる状態での測定結果及び前述の推測の信頼性を検証するために、液相の水分が離脱しはじめる細孔径について内部湿度データを用いたケルビン半径の計算と、試料中の全空隙量について体積法による測定を行った。

6.1 水分の離脱する細孔径の検討（ケルビン半径の計算）

多孔体の毛細管では、特定の細孔径より小さい領域で水分は液相状態にあると考えられ、その細孔径は相対湿度と関係する。ケルビン半径 r_k は毛細管凝縮がおこる細孔の半径として定義されるものであり、相対湿度との関係は次式で与えられる。

$$r_k = 2 \gamma M \cos \theta / \rho R T \ln (p / p_s)$$

ここに、 r_k : ケルビン半径 (m)

γ : 液 (H_2O) の表面張力 (N/m)

M : 液 (H_2O) の分子量 (kg/mol)

θ : 接触角

ρ : 液 (H_2O) の密度 (kg/m^3)

R : 気体定数 ($J/mol \cdot K$)

T : 絶対温度 (K)

p/p_s : ガスの相対圧 (相対湿度)

従って、この関係を用いれば湿度の測定値をもとにして、モルタル細孔内での水分の凝縮、非凝縮の境界となる細孔半径を計算することができる。ここではモニター用試験体の湿度測定値を用いてケルビン半径を求めた。それを直径に直し、図5中にその位置を矢印で示した。もちろんセメントモルタルでは細孔が、ケルビン半径計算上の仮定としている円筒形ではなく、また水分の脱吸着の機構も単純ではない。そのため分岐位置は、計算より求めた位置と完全に一致するものではないが、それでも2つの細孔分布曲線（水分を含んでいるものと乾燥したもの）が離れはじめる位置と非常に近い位置となっている。このことは両微分細孔曲線の分離点近傍が、水で充填されている細孔であるか、空隙であるかの分岐点を意味する、とした前節の推定がほぼ妥当であることを示すものと考えられる。ただし乾燥開始前の試験体については、ほぼ飽和湿度状態にあり、ケルビン半径は求められていない。

6.2 全空隙量からの検討

ここでいう体積法とは容積計（マイクロメリテックス社製マルチボリューム1305）を用いて、定容積膨張法により粉体、多孔性物質、不規則形状の物質など、密度の測定ににくい試料の真体積（内部空隙を除いた体積）を

図6 体積法と水銀圧入法により測定した空隙量の比較

測定する方法のことである。これは測定に際し試料を乾燥する必要がないため、水分を含んだ状態での体積測定が可能であり、そのためここで用いた試験体のような水分を含む状態でのモルタル内部の空隙量を、総量として知ることができる。

その測定は、以下の手順による。まず、水分を含んでいる試料約100g程度の体積 V_1 を測定する。その後試料を2日間水中に浸漬し、すべての空隙を水で満たす。その状態で体積 V_2 を測定する。これから単位重量あたりの水分を含んでいる状態での空隙量 $(V_2 - V_1) / G$ 、(G は試料重量) を算出する。

図6に体積法により測定した全空隙量と、水銀圧入法による測定値から計算した全空隙量を比較し示す。水銀圧入法による測定では、細孔径の大きい領域での測定が $110 \mu m$ で打ち切れ、それより大きい径の空隙量が算入されていない。そのため体積法での測定値より全体的に少な目の値になっているが、両測定値は試験体の種類、乾燥条件のいかに係わらず比較的良好な相関が見られている。従って、ここで行った水分を含んだ試料を対象とした水銀圧入法による測定は、全空隙量の面からもほぼ信頼性のある測定がなされているものと思われる。

7 測定結果の考察

7.1 水分を含む細孔の状態

図7に本測定で得られた水分を含む状態と含まない状態（Dドライ処理後）における微分細孔容積曲線を模式的に示す。ケルビン半径の検討で述べたように、両曲線が離れ始める位置がほぼ液相の水分が存在し始める細孔直径であると推定される。ところでケルビン半径の定義に従えば、下村等⁷⁾ のモデルに示されるように、この径から小さな細孔領域ではすべて水で充填されているはずであり、図8に示すようにその領域下での細孔量は完全に零とならなければならない。

しかし本測定ではそのように急激ではなく、徐々に減

少している。セメントモルタルでは、細孔が必ずしも円筒型モデルで説明される様な理想的な形態をしておらず、そのため例えばインクボトル型空隙と呼ばれる、入口が狭く内部に大きな空間を持つ細孔構造の存在の可能性、あるいは水封されている細孔の奥での空隙の存在の可能性のため、見かけ上さらに小さい細孔があるように測定値に現れたとも考えられる。しかしながら一旦減少した細孔容積がさらに小さい細孔径領域で増加している試料もあり、概ねこの測定値のように空隙が存在しているとみなして良いように思われる。

このことが成立すると、実質的に内部が水で充填されている細孔は、水分を含む状態と完全に乾燥した状態での細孔容積差として考えることができる。そこでその差（図7の模式図中下図の陰影線で示す部分）を求め、図9に示す。この図は液相で水分が存在している細孔の情報を与えるものとなる。

7. 2 乾燥の影響

封かん養生から取り出したばかりの乾燥開始前の試験体では、大きな細孔直径領域から液相の水分が存在しているが、乾燥の進行とともに小さな細孔直径領域へと移動し、またその容積も減少する。もちろんここでの測定では、内部湿度約95% RHまで乾燥するのに1～2日、約85% RHまで乾燥するのに3～5日程度を要するため、その間の水和に伴う細孔構造の密化も進行する。それゆえ純粋に乾燥だけの効果が抽出されているわけではないが、例えば水和がかなり進行したと考えられる、封かん養生28日の試験体についても同様な傾向が明瞭に見られており、液相で水分が存在する細孔径に及ぼす乾燥の影響は大きいと思われる。

このことをさらに詳しく調べるために、図9中の曲線の立ち上がり位置を液相で水分が存在し始める点であるとみなし、その細孔直径を整理し図10に示す。

この図より乾燥の進行にと

もない、液相で水分が存在する細孔直径は小さくなるということが明かである。さらに乾燥開始前に存在していた養生期間の大きな差も狭まりお互いに近い値となる。しかもそれは水セメント比の影響をそれ程受けていない。この

図7 細孔分布の模式図と液相で水分が存在していると考えられる細孔

図8 水分を含んでいる理想的なケルビン式のモデルで予想される微分細孔容積曲線

図9 水分が液相で存在すると考えられる細孔の状態

ことは水分凝縮細孔直径を強く決定したのは湿度であることを意味し、乾燥により内部湿度が低下し、そのことが液相で水分が存在する細孔直径を小さくしたと考えられる。

図10 乾燥に伴う、液相で水分が存在し始める細孔直径の変化

図11 乾燥に伴う、液相の水分容積の変化

また図9の曲線を積分すると、測定範囲細孔直径内での凝縮している水分の全容積が得られるが、ここではこれを液相の水分容積と呼び図11に示す。液相の水分容積も乾燥の進行に伴い急速に減少する。また乾燥開始前に大きかった養生期間の差も狭まり、お互いに非常に近い値となる。ただしこの場合は水セメント比の影響が顕著に見られ、水セメント比が大きくなるに従い液相の水分容積は増加する。この理由は試験体の水セメント比が大きくなるとペースト部分の細孔構造が粗になり、従って細孔容積も増加し、結果として試験体に保有される水分量が多くなるためと考えられる。

7. 3 養生日数の影響

封かん養生直後のまだ乾燥させていない試験体について、液相で水分の存在する細孔直径の養生日数による変化を図12に、液相の水分容積の変化を図13に示す。この試験体は封かん状態で養生されていたものであり、水分の蒸発は防止されている。そのため湿度は飽和湿度状態にあり、ケルビン式を用いての計算から液相で水分の存在する細孔径を求めることはできないが、ここで述べたDドライ試料と含水状態試料の微分細孔容積曲線の差を利用する方法では直接その測定が可能である。

養生日数の影響については、その日数が増すに従い液相で水分の存在する細孔直径が小さい方に移動し、空隙となっている細孔領域が広がる。また同時に液相の水分容積も減少しており、これらは水分が水和のために消費されているいわゆる自己乾燥の状態を細孔構造の面からも表しているものと考えられる。特に材齢7日までの、

図12 養生時間の経過に伴う液相で水分が存在し始める細孔直径の変化

図13 養生時間の経過に伴う液相の水分容積の変化

液相で水分の存在する細孔直径および液相の水分容積の急激な減少は、この期間の水和反応が非常に活発であったことを示すものと考えられる。

8 結論

乾燥途中の水分を含んでいる状態でのモルタルの細孔構造について調べ、得られた結論は以下のとおりである。

(1) 水分の散逸をできるだけ押さえるために、水銀圧入法の初期減圧を弱めた一連の測定方法を示した。これにより従来の方法では得ることの出来なかった、セメントモルタルの水分の含まれている状態での細孔構造を知ることが可能とした。これはケルビン半径の計算結果および空隙容積の測定結果との比較からも、有効な方法であることが確認された。またこの方法は、ケルビン半径の計算による従来の方法では困難であった飽和湿度下での細孔の状態を知ることにも可能とした。

(2) 乾燥の進行に伴い、液相で水分が存在し始める細孔は小さい径へと移動し、液相の水分容積も減少することを実験的に明かにした。

(3) 封かん養生条件下でも材令が進むに従い水分は消費されるが、ここの測定でも液相で水分の存在する細孔径は小さくなり、同時に液相水分容積も減少することを明かにした。これは自己乾燥の過程を細孔構造の面から示すものと思われる。

謝辞

本研究を実施するにあたり、原田光広氏（元東京工業大学大学院生、現在、旭化成工業（株））の協力を得ました。また名和豊春氏（秩父セメント（株））には研究

上の有益な助言・討論をいただきました。心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) Hiroshi Uchikawa, Shunsuke Hanehara, Daisuke Sawaki: 3rd NCS International Seminar on Cement and Building Materials (New Dehli) Vol.4, VIII-1-12 (1991)
- 2) 長滝重義、米倉亜州夫: コンクリートの乾燥収縮およびクリープの機構に関する考察; コンクリート工学, Vol.20, No. 12, pp.85-95 (1982)
- 3) 羽原俊祐、沢木大介、内川 浩: 硬化モルタルの組織、空隙構造と乾燥収縮との関係(水セメント比と前養生期間の影響); セメント・コンクリート論文集, No.45, pp.280-285 (1991)
- 4) 鎌田英治、大内一之、吉野利幸: 硬化セメントペーストの凍害と細孔構造の役割について; セメント技術年報, No.30, pp.292-295 (1976)
- 5) 長滝重義、氏家 勲: コンクリートの透気性の定量的評価に関する研究; 土木学会論文集, No.396, V-9, pp.79-87 (1988)
- 6) H.W.Reinhardt, K.Gaber: From pore size distribution to an equivalent pore size of cement mortar; Materials and Structures, No.23, pp.3-15 (1990)
- 7) 下村 匠、小沢一雄: 細孔構造モデルによるコンクリート中の水分移動解析; コンクリート工学年次論文報告集, Vol.14, No.1, pp.631-636 (1992)
- 8) 近藤連一: 多孔材料, 技報堂 (1978)

(1993年10月8日原稿受理, 1994年4月1日採用決定)