コンクリート工学論文集　第24巻第3号　2013年9月

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

五十嵐　心一*1・西川　友梨*2

概要：測定原理および測定空隙径が大きく異なる水銀圧入法と画像解析法によって評価されるセメントペーストの空隙構造の特徴の対応性を検討した。パーコレーションしきい値と有効空隙率を水銀圧入曲線から決定し，Katz-Thompson 式の各因子と画像解析法により求めた粗大毛細管空隙率の相関性を明らかにした。粗大毛細管空隙率は有効空隙率と正の相関を有し，特に有効空隙率をしきい空隙径から定めると，相関性はより明確となった。また，粗大毛細管空隙率だけで系のパーコレーションしきい値を上回るようになると，伝導経路となる空隙の連続性は大きく変化する。これらは粗大毛細管空隙が連続経路の主枝であり，系の伝導性を代表することを示していると考えられる。

キーワード：Katz-Thompson 式，パーコレーション，限界空隙径，しきい空隙径，粗大毛細管空隙率，連結性

1.　序論

本質的に多孔質材料であるコンクリートの力学的特性および耐久性は，その空隙構造により決定される。よって，空隙構造を評価することに関しては多くの研究がなされており，その際に用いられる手段として最も一般的で，かつ長い歴史を有する方法が水銀圧入法である。水銀圧入法は Washburn 式をその測定原理とし，空隙に対して円筒仮定を行っていることやインクボトル効果があることを常に考慮しなければならないが，セメント系材料の空隙率と空隙径分布の評価，およびそれらの空隙構造の特徴とコンクリートの物性の関係の解明に多大な知見をもたらしてきた手法である[1)]。

一方，セメント系材料の研磨面の反射電子像中に現れた空隙を直接観察し，その幾何学形状に関する仮定を導入することなく，ステレオロジーに裏付けられた有意な特徴量を評価するのが画像解析法である。本方法は提案されてから四半世紀以上が経ち，現在では一般的な方法となっている。画像解析法は観察試料準備から画像解析の実施まで比較的長時間を要し，また得られた結果にはある程度の誤差を含むことは避けられない。しかし，画像解析法はセメントの水和反応過程の定量評価[2)]に加えて，遷移帯の存在やその特徴の解明[3)]など，水銀圧入法では評価が困難である骨材を含む試料にも適用でき，実際のコンクリート中の組織の局所的な変化も評価できる有力な方法である。

水銀圧入法と画像解析法はともに有用な手段であるが，両者の測定原理および空隙径の定義は全く異なる。また，測定対象とされる空隙径の範囲も大きく異なるため，空隙構造の両者の異同，特に空隙径の絶対値の大小を詳細に比較することの意味は希薄である。例えば，Diamond and Leeman[4)]が指摘しているように，電子顕微鏡観察で明瞭に観察される寸法が数 μm～数 10μm の不規則形状の毛細管空隙や AE 剤により連行された気泡などは，水銀圧入法の結果に陽な形では現れてこない。また，一般的な画像解析にて観察対象とされる空隙径の範囲は，水銀圧入法では低圧力測定域であり，その測定精度は一般に高いとはいえない[5)]。よって水銀圧入法によって得られる情報のうち，空隙径分布や低圧力下での侵入量の有意性は必ずしも明確ではない。しかし，圧入曲線形状を決定づける累積圧入体積と後述する限界空隙径 d_{cr} およびしきい空隙径 d_{th} は，配合や材齢，養生条件などによって特徴的に変化し，それらはコンクリートの物性を決定づける空隙構造に関する有意な特性値であると考えられている[6)]。

その一方にて，圧入過程において水銀は連続的に侵入していくことから，圧入曲線の形状が，空隙寸法だけでなく，侵入経路となる空隙の連続性に関する情報を与えていると考えることも可能である。実際この点に着目して，空隙の連続性を評価する試みもなされてきている[7,8)]。水銀圧入法の結果の解釈において，空隙の連続性を考察対象とするパーコレーションの考え方に立つと，圧入曲線から定義で

*1 金沢大学教授　理工学域環境デザイン学類　博(工)　(正会員)　〒920-1192　金沢市角間町
*2 金沢大学　理工学域環境デザイン学類　〒920-1192　金沢市角間町

きる限界空隙径およびしきい空隙径は，連続侵入経路形成（試料を横断する空隙の連続クラスター形成）に関するパーコレーションしきい値に関係づけられる。よって，水銀圧入法を空隙の連続性の評価手段とみなすことにすれば，圧入曲線の特徴は，コンクリートの耐久性に関わる物質透過性に関連付けられることになる。

水銀の多孔質体への圧入挙動からパーコレーションの考え方に基づき物質透過性もしくは移動抵抗を評価する式として，Katz-Thompson 式がある[9]。Garbociz[10]は多孔質材料の物質透過に関して提案されている代表的ないくつかの評価式を比較し，Katz-Thompson 式がセメント系材料に対して最も有用な式であると述べている。一方，EL-Dieb and Hooton[11] は Katz-Thomson 式はセメントペーストやコンクリートへの適用性は低いと述べており，Tumidajski and Lin[12]は Katz-Thompson 式で推定される透水性は実測値よりも２オーダー以上小さく，コンクリートの透水性の評価には適さないと述べている。しかし，セメント・コンクリート分野においても，3 次元画像の取得[13]や組織形成に関するコンピューターシミュレーション[14]が一般的な手法になりつつある今日，空隙の連続性の定量評価に有用なパーコレーション理論が改めて注目されており，Katz-Thompson 式の考え方については検討の余地があると思われる。特に，著者らは[15]Katz-Thompson 式においてフォーメーションファクターと称される相対電気伝導率と画像解析にて評価される粗大毛細管空隙率の相関性をセメントペーストについて調べ，両者の関係は多孔質材料中の物質透過性が空隙率のべき乗に比例するという単純な式（Archie の式[10]）にて表しうることを示している。Archie の式は Katz-Thompson 式の一つの場合として含まれることを考えると，画像解析法にて評価される空隙構造は，物質透過機構の見地から，水銀圧入法の空隙の連続性に関わる情報と直接関係づけられると予想される。

本研究においては，水銀圧入法を測定手段として空隙の連続性および連結性を解釈する Katz-Thompson 式の導出の背景にて，ある特定の空隙径範囲の空隙率が物質透過に卓越的に寄与し，それ以外の空隙を無視するという点に着目した。すなわち，Katz-Thompson 式において透過もしくは伝導を担う要素となる空隙の体積率およびその空隙径範囲を既往の研究事例から求め，それらの値と一般的な画像解析手法にて評価される毛細管空隙率の相関性について検討する。さらに，その相関性と 2 次のステレオロジー量として評価される粗大毛細管空隙の連続性に関する情報から，粗大毛細管空隙率が物質透過の主たる経路の体積率を与え，空隙系全体を代表する物性値となりうることについて論ずる。

2.　実験方法

2.1　使用材料およびセメントペーストの配合

セメントには普通ポルトランドセメント（密度=3.15g/cm^3，比表面積=3310cm^2/g）を使用した。普通セメントペースト供試体の水セメント比は 0.40，0.50 および 0.60 と変化させた。

2.2　反射電子像観察

（1）試料作製

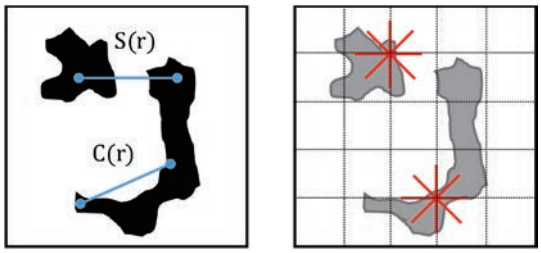
JIS R 5202 および JSCE-F506 に従い，直径 50mm，高さ 100mm の円柱供試体を作製した。打設後 24 時間にて脱型し，所定材齢まで 20℃にて水中養生を行った。材齢 1，7，および 28 日において，円柱供試体の中心部から厚さ 10mm 程度の板状の試料を切り出した。なお，水セメント比が 0.60 のセメントペーストにおいては，試料採取位置に十分な注意を払えば，ブリージングの影響を受けない試料採取が可能であることを確認している[16]。試料をエタノールに 24 時間以上浸漬して，内部の水分をエタノールに順次置換した後，さらに t-ブチルアルコールとの置換を行った。t-ブチルアルコール浸漬の状態にて凍結真空乾燥処理を行った後，真空樹脂含浸装置を用いて，低粘度エポキシ樹脂を含浸させた。常温にて樹脂を硬化させた後，表面を耐水研磨紙を用いて注意深く研磨した。さらに，ダイヤモンドスラリーを用いて短時間の仕上げ研磨を行い，反射電子像観察試料とした。

（2）反射電子像観察および画像解析

走査型電子顕微鏡を用いて，試料表面の無作為な位置にて，反射電子像をパーソナルコンピューターに 10 枚以上取り込んだ。なお，使用装置にて安定した反射電子信号が得られることを考慮して，加速電圧は 25kV とした。このときの観察倍率は 500 倍である。1 画像は 1148×1000 画素から構成され，1 画素は約 0.22μm に相当する。取得した反射電子像に対し，ノイズ処理を目的としたフィルター処理を行った後，画像解析ソフトウェアに付属の動的しきい値法の機能を用いて 2 値化作業を行い[17]，毛細管空隙の 2 値画像を取得した。取得した毛細管空隙の 2 値画像に対して，以下の特性値の計算を行った。なお，本観察にて抽出される毛細管空隙は画素寸法以上の大きさの空隙であり，一般的な定義[18]に基づく毛細管空隙径範囲（2nm 以上）の中でも粗大な空隙径の範囲（50nm 以上）内にあり，その中でもさらに大径の範囲に相当する。よって，以後これを粗大毛細管空隙，これより小さく画像としては観察されない空隙を微細な毛細管空隙と称す。

1）粗大毛細管空隙率

粗大毛細管空隙に関する 2 値画像に対して，その面積率を求め，対象の等方性，統計的均質性およびランダム性を仮定するモデルベースのステレオロジーの原則[19]に従い，これをその体積率に等しいとした。



(a) 概念図　　(b) 放射線テンプレート

図－１　相関関数の概念図と計算のための格子点上の放射線テンプレート

２）粗大毛細管空隙径分布

抽出された不規則形状の個々の粗大毛細管空隙の画素クラスターを面積の等しい円に置換し，それらを円相当径の順に並べ替えて，粗大毛細管空隙径分布とした[4]。

３）粗大毛細管空隙の相関距離 ξ

粗大毛細管空隙を抽出した 2 値画像に対して，長さ r の線分をランダムに投下する試行を行った。その線分の両端が粗大毛細管空隙上に載る確率を求め，これを 2 点相関関数（共分散関数）S(r)とした。粗大毛細管空隙相の領域を φ とし，任意の長さの線分の両端点 x_i（i=1,2）に関して，指示関数 $I(x_i)$を以下のように定義する。

$$I(x_i) = \begin{cases} 1 & (x_i \in \phi) \\ 0 & (x_i \notin \phi) \end{cases} \quad (1)$$

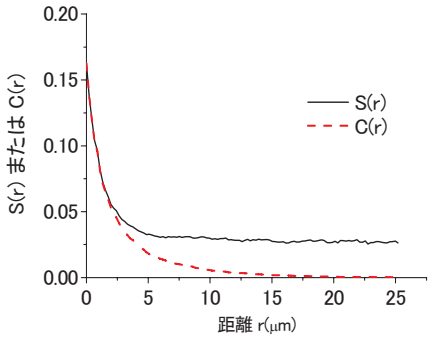
$x_i \in \phi$ である確率を P｛$I(x_i)=1$｝と書くことにすれば，任意の長さ r の線分の両端 x_1，x_2 が空隙相に載ることから，2 点相関関数 S(r)は式(2)で定義される。

$$S(r) = \langle I(x_1)I(x_2) \rangle = P\{I(x_1) = 1, I(x_2) = 1\} \quad (2)$$

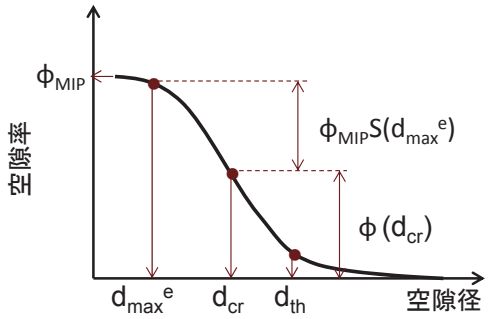
ここに，線分長さ $r=|x_2-x_1|$であり，＜＞は期待値を意味する。この画像上での試行において，一定長さの線分の両端が粗大毛細管空隙上に載る場合として，**図－１**に示すように，同一の空隙クラスターに載る場合と，別の空隙クラスターに載る場合の 2 つの場合がある。前者の同一クラスターに載る場合を改めてクラスター相関関数 C(r)として定義した。この関数から，粗大毛細管空隙相が屈曲しながらでも連続経路を辿って到達できる距離（相関距離）を表すパラメータ ξ を次式により求めた[20]。

$$\xi^2 = \frac{\sum_r C(r) \cdot r^2}{\sum_r C(r)} \quad (3)$$

関数 C(r)および相関距離 ξ を 2 値画像上で計算するために 8 方向の放射線テンプレートを用いた（**図－１(b)**）。粗大毛細管空隙を抽出した 2 値画像上の任意の位置（5000 格子点）に，長さ r の放射線長さを持ったテンプレートを載せ，原点と各方向の放射線の先端が粗大毛細管空隙相上に載るか否かを判定して S(r)を求め，その後，同一クラスターであるかどうかの判定を行って C(r)を求めた。関数 S(r)および C(r)の例を**図－２**に示す。距離 r が大きくなると，理論上 S(r)は対象相である粗大毛細管空隙率の自乗に収束するが，線分の両端の 2 点が同一のクラスター上に載ることは不可能になるので，関数 C(r)は 0 に収束する。



図－２　２点相関関数とクラスター相関関数の例（W/C=0.40，材齢１日）



図－３　累積空隙径分布曲線 φ (d) の特性値

2.3　水銀圧入曲線の特性値取得

本研究においては水銀圧入曲線の代表例として Cook and Hoover[21]および Winslow and Lowell[22]が示した圧入曲線を使用し，曲線形状を決定づける特性値をそれぞれ読み取った。なお，それらの試料と本研究における試料の乾燥法は異なる。しかし，試料乾燥方法が空隙径分布に及ぼす影響は，本研究の対象とするような粗大な毛細管空隙の範囲で無視できると仮定した[23]。水銀圧入曲線は逆 S 字状の形状を示すのが一般的であり，その曲線に対して**図－３**に示す値を特性値とした。ここに，ϕ_{MIP} は累積圧入容積であり，全空隙率に相当する。また，d_{cr} は限界空隙径と称され，累積空隙径分布（圧入曲線）φ = φ (d) の最急こう配点に対応する空隙径である。また，d_{th} はしきい空隙径と称され，これより空隙径の大きい範囲では水銀侵入はわずかであるが，この点以下の空隙径において急激な水銀侵入が認められるという変曲点に相当する空隙径である。

2.4 Katz-Thompson 式

水銀圧入過程を電気伝導もしくは水理伝導過程とみなして定式化する Katz-Thompson 式では，相対電気伝導率を意味するフォーメーションファクター(σ/σ_0)が式(4)で与えられる[9]。

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{{d_{max}}^e}{d_{cr}} \cdot \phi_{MIP} \cdot S({d_{max}}^e) \qquad (4)$$

ここに，σ：多孔質体（セメントペースト）の電気伝導率，σ_0：空隙を満たす溶液（細孔溶液）の電気伝導率，ϕ_{MIP}：空隙率，d_{cr}：限界空隙径，d_{max}^e：最大の電気伝導性を与える空隙径範囲の下限値，$S(d_{max}^e)$：最大電気伝導時に d_{max}^e 以上の寸法を持つ空隙の体積率である。式(4)の右辺の各因子は水銀圧入曲線から求められる（**図－３**）。なお，Katz-Thompson 式では，パーコレーションの理論に基づき，ある特定の圧力（空隙径）に達して初めて試料を横断する伝導経路が形成されると考える。このとき，**図－３**に示すような限界空隙径よりも大きな空隙は表面の凹凸などによる空隙で，電気伝導経路としては利用されない空隙とみなして無視される[9]。すなわち，空隙径が限界空隙径よりも大きな範囲では，最大の電気伝導を生じさせるときに伝導には寄与せず $S(d_{cr})=0$ と考える。また，ある大きさまでの空隙は電気伝導に関わるが，それより小さい空隙による電気伝導も無視され，区間$[d_{max}^e, d_{cr}]$の寸法の空隙が伝導に関わると考える。本研究においては，この範囲の空隙率を有効空隙率と称することにする。なお，d_{max}^e は空隙径が幅広い分布を持つ場合は $d_{max}^e=0.34d_{cr}$ であることが示されているが，本研究においては定義に従い，水銀侵入体積と空隙径の積を空隙径の関数としてプロットし，その関数値が最大となる空隙径を求め，これを最大の電気伝導を生じる空隙径 d_{max}^e とした[9]。

以上においては，限界空隙径 d_{cr} を水銀圧入過程においてパーコレーションを生じる最大空隙径とみなしていることになる。しかし，Halamickova[24]らはセメントペースト中の毛細管空隙のパーコレーションの開始点となる空隙径は，しきい空隙径 d_{th} であると述べている。そこで，本研究においては，パーコレーション開始径として限界空隙径およびしきい空隙径の両者を考え，有効空隙径範囲の下限の空隙径$(d_{max}^e)_{cr}$ および$(d_{max}^e)_{th}$ をそれぞれのパーコレーション開始径に対応して定めた。そして有効空隙径範囲を区間$[(d_{max}^e)_{cr}, d_{cr}]$および区間$[(d_{max}^e)_{th}, d_{th}]$のそれぞれに採ったときの式(4)の右辺各因子と，画像解析により求めた粗大毛細管空隙率の相関性を調べることとした。

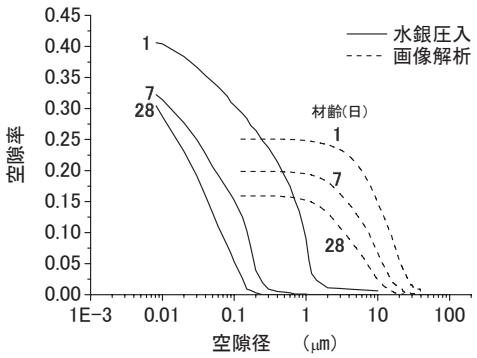
3． 結果および考察

3.1 有効空隙率と粗大毛細管空隙率の相関性

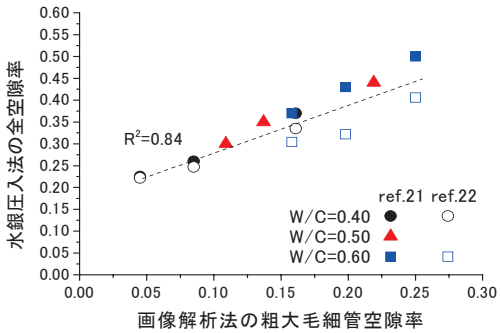
図－４は水セメント比が 0.60 のセメントペーストの水銀圧入法による空隙径分布[21]と画像解析法の結果を，累積空隙径分布として比較した例を示したものである。いずれの方法を用いた場合も，材齢の進行にともない空隙量は減少し，また累積空隙径分布の曲線も空隙径の小さい側へと移動している。しかし，両者の空隙径分布は明らかに異なり，水銀圧入法では最頻値を示す空隙径は 1μm 程度以下であるのに対して，画像解析法では 1μm 以下の空隙はほとんど存在しない。これらの曲線の分布形状から特性値を見出し，その相関性を検討することが本論文の趣旨である。

図－５は参考文献 21 および 22 の水銀圧入法の全空隙率と画像解析法の粗大毛細管空隙率の関係を示したものである。両者の間には直線で表されるような正の相関があり，粗大毛細管空隙率は水銀圧入法で評価される全空隙率の 25～55%程度の値を示している。

図－６は参考文献 21 および 22 の水銀圧入曲線から求めた有効空隙径範囲の材齢の進行にともなう変化を示したものである。図中シンボルの上下の区間が有効空隙径範囲を表す。水セメント比が増大するにつれて有効空隙径は大きくなり，また限界空隙径 d_{cr} を用いた場合よりも，しきい空隙径 d_{th} を用いた方が有効空隙径およびその有効空隙範囲が大きくなる。しかし，有効空隙径範囲の上下限の差はいずれも 1μm 以下と大きくはなく，広範囲の空隙径範囲にわたって測定がなされる水銀圧入法であっても，パーコレーションの考え方に基づくと，系全体の伝導を決定づける空隙径範囲は比較的小さい範囲であるといえる。材齢の進



図－４ 空隙径分布の比較（W/C=0.60）



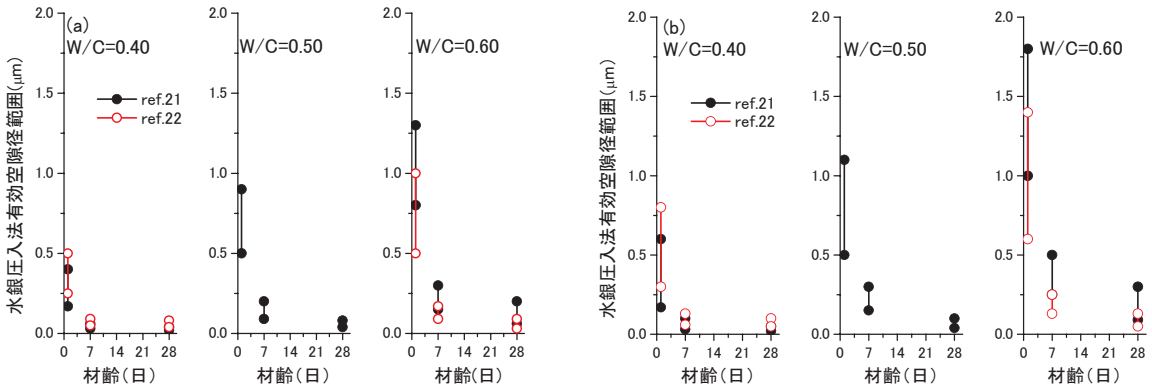
図－５ 水銀圧入法の全空隙率と画像解析法の粗大毛細管空隙率の比較

行にともない有効空隙径およびその範囲は小さくなっていき，特に材齢 1 日から 7 日における低下が著しいが，水セメント比が 0.40 ではそれ以降の変化は認められない。また，いずれの水セメント比においても，材齢 1 日の有効空隙径範囲は，本研究における画像の分解能以上であり，水銀圧入法における電気伝導の有効経路となる空隙は，画像解析法の結果と直接比較が可能な範囲である。換言すれば，本研究の水セメント比の範囲にて，若材齢においては，画像解析にて同定される毛細管空隙が伝導の主たる経路になっていることを水銀圧入曲線が示しているといえる。

図－７は同様に水銀圧入曲線から定めた有効空隙率と画像解析法により求めた粗大毛細管空隙率の関係を示したものである。パーコレーション開始径を限界空隙径 d_{cr} に採った場合（**図－７(a)**）は，両者の間には弱い正の相関がみられる程度であり，水セメント比 0.60 のプロットに相関の傾向は認められない。しかし，両空隙率を比較すると，水銀圧入法の有効空隙率が粗大毛細管空隙率よりも小さいものの，そのオーダーは一致している。これより，従来の水銀圧入法において Katz-Thompson 式を用いて空隙の連続性を評価する場合には，全毛細管空隙率ではなくその約 1/2 程度以下の空隙量で，かつ粗大な空隙径側の空隙（**図－５**）で物質透過経路が決定づけられていたことになる。一方，パーコレーション開始径をしきい空隙径 d_{th} に採ると（**図－７(b)**），圧入曲線における対象空隙範囲が粗大な径側へと移行するため，両者の正の相関の傾向はより明確に現れるようになる。空隙率の小さい範囲では両者はほぼ同程度の空隙率を示している。また，粗大毛細管空隙率が 0.15 を超える範囲では，正の相関の傾向が強く現れ，この境界となる値はセメント系材料の毛細管空隙構造に関して示されているパーコレーションしきい値 0.18[25]とほぼ一致している。

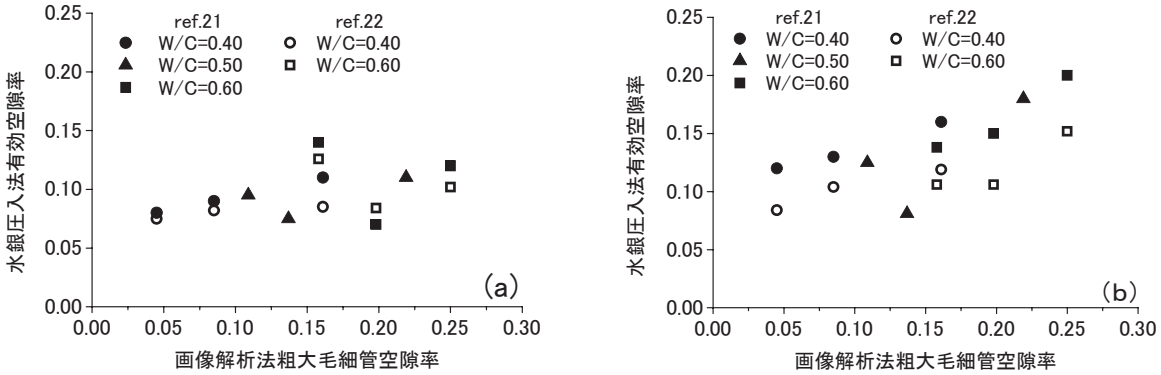
3.2　フォーメーションファクターと粗大毛細管空隙率の相関性

図－８は式(4)の右辺（フォーメーションファクター）を上述の水銀圧入曲線に対して計算した値と粗大毛細管空隙率の関係を示したものである。パーコレーション開始径を限界空隙径 d_{cr} に採った場合もしきい空隙径 d_{th} に採った場合も同様の傾向を示し，粗大毛細管空隙率が約 0.15 以下



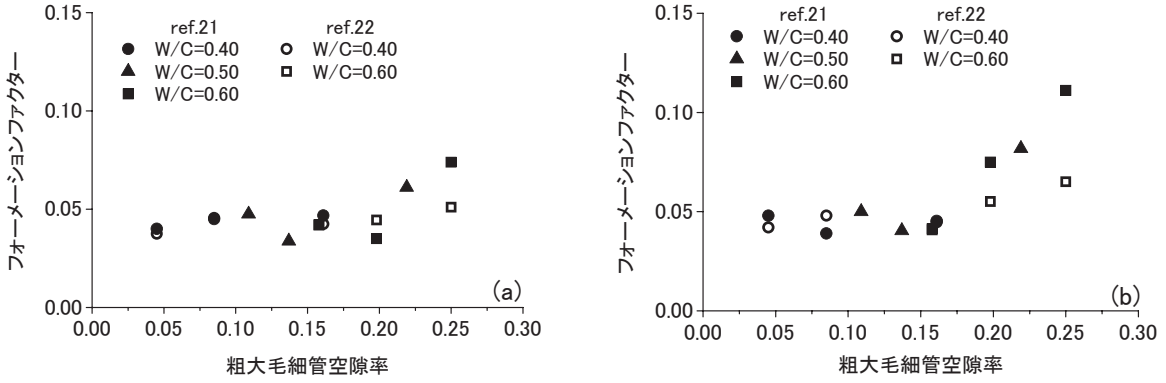
(a) 限界空隙径 d_{cr} を用いた場合　　(b) しきい空隙径 d_{th} を用いた場合

図－６　水銀圧入法にて最大の電気伝導性を示すときの有効空隙径範囲の材齢にともなう変化



(a) パーコレーション開始径を限界空隙径 d_{cr} に採った場合　　(b) パーコレーション開始径をしきい空隙径 d_{th} に採った場合

図－７　水銀圧入法の有効空隙率と画像解析法の粗大毛細管空隙率の相関性



(a) パーコレーション開始径を限界空隙径 d_{cr} に採った場合　　(b) パーコレーション開始径をしきい空隙径 d_{th} に採った場合

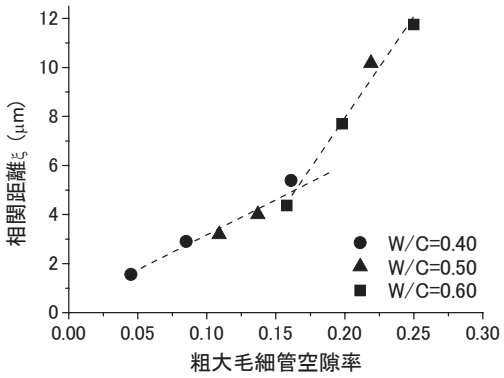
図－８　水銀圧入法のフォーメーションファクターと画像解析法の粗大毛細管空隙率の相関性

ではフォーメーションファクターの変化は小さい。しかし，0.15 を超える付近からフォーメーションファクターと粗大毛細管空隙率の間には正の相関が現れるようになり，特にしきい空隙径をパーコレーションの開始径とした場合の相関の傾向は明瞭である。これらの場合においても，**図－７**同様，粗大毛細管空隙率がパーコレーションしきい値近傍である 0.15 を超えたところで，特徴的な変化が現れていることに留意すべきである。

フォーメーションファクターは，その定義から電気伝導に関わる空隙の体積率に密接に関係し，最大の伝導性をもたらすときの空隙の連続性もしくは連結性を表した値である。よって，粗大毛細管空隙率が 0.15 程度以下では，水銀の侵入経路である空隙の連結性に大きな変化はないことになる。前述のように粗大毛細管空隙率が全空隙率の約 1/2 程度を占める場合もあることを考慮すると，粗大毛細管空隙を含めた全体の全空隙率が増大していっても，全空隙率が 0.30 程度に達するまでは，系全体の空隙の連結性に大きな変化は現れないことになる。

3.3　粗大毛細管空隙構造の変化

以上の結果より，水銀圧入法と画像解析法という全く独立した測定および評価において，画像解析法の粗大毛細管空隙率が 0.15 を超えると水銀圧入法の特性値であるフォーメーションファクターが増大し，空隙系の連続性が変化することは明らかである。ここに，ステレオロジーの考え方から，画像解析によって評価された粗大毛細管空隙率は 3 次元量に等しいと考えることができる。**図－９**は反射電子像中の粗大毛細管空隙の空間分布に関して，相関距離 ξ と粗大毛細管空隙率の関係を示したものである。2 次元の画像に対して求めた距離であるが，この場合も明らかに粗大毛細管空隙率が 0.20 程度以上と 0.16 程度までで変化の傾向は異なり，大きな粗大毛細管空隙率側にて相関距離の増大割合が大きくなっている。ここに相関距離は最大空隙クラスターの平均の大きさを反映した値であり，前述のように，空隙の任意点から同じ空隙のクラスター上をたどって直線距離でそれだけ離れた距離まで到達できることを意味し，断面内での連続性を反映した量とみなせる。よって，**図－９**の結果は相関距離の観点から，最大クラスターの平均長さが 5μm 以上のときは，物質透過性が高くなると言うこともできる。結局，水銀圧入法において Katz-Thompson 式に基づいて連続性の判断の対象としてきた空隙径は，画像解析対象径よりも小さいけれども，その空隙径の小さい範囲にて連続性の変化がとらえられるときは，同時に粗大毛細管空隙においても連続性は変化しており，両者の幾何学的特徴の変化には相関性があると推察される。



図－９　相関距離と粗大毛細管空隙率の関係

3.4　水銀圧入法と画像解析法の相関性

水銀圧入法の結果に基づき，空隙構造とコンクリートの物性の対応を考えるとき，例えば 50nm 以上の空隙径の空隙量が強度特性や物質透過性とよい相関を示すとされてきた[26]。しかし，パーコレーションの考え方に基づく Katz-Thompson 式での有意な量を求めるならば，セメントペーストの物質透過性はもっと大きな空隙径範囲の空隙量と相関するように思われる（**図－６**）。画像解析で求めた粗大毛細管空隙量がセメントペーストの空隙のパーコレーシ

ョンしきい値に相当する空隙率 0.18 前後にて相関距離に特徴的な変化が現れ，さらにこの値に達すると水銀圧入法から求められる空隙の連続性も増大を開始していた。これより，粗大な毛細管空隙だけでパーコレーションを形成しうるような空隙構造では，粗大毛細管空隙の増分に対して多くの連結経路が形成されるようになり，透過性の増大割合が大きくなると考えられる[15]。一方，粗大毛細管空隙だけで試料全体にわたるパーコレーションクラスターを形成できない低い空隙率のときは，微細な毛細管空隙までを使用して全体として連結経路を形成していることになる。この場合は空隙の連結性に大きな変化はなく，空隙率の低下に応じた伝導性の低下を生ずるだけである[15,27]。このことは，結局，その系内に存在する試料を横断するような空隙のクラスター内にて，粗大毛細管空隙が物質透過経路の主要な背骨経路もしくは内部に粗大空隙を含んだ個々の有限クラスター間を連結する役割（ピボット）を果たしていて[28]，この一部が遮断もしくは微細な毛細管空隙に置き換わると，物質透過性が大きく減少するような構造をセメントペーストの毛細管空隙が持っていることを示している。

一方，反射電子像の画像解析法のように，特定の倍率にて観察された粗大な空隙の特徴が，系全体の物質透過性に関係づけられることは，コンクリートの耐久性を考えるうえで有用である。すなわち，現象に関わる全ての空隙の構造を詳らかにできなくても，より低倍率の画像の空隙の特徴から，物質透過性や移動抵抗などが推定できる可能性を示しているからである。実際，Wong ら[29,30]は反射電子像にて検出される毛細管空隙の特徴が，コンクリートの物質透過モデルの有用な入力値になることを示している。

結局，広範囲な空隙径分布をもつセメントペーストであっても，画像解析にて観察される程度の寸法の粗大毛細管空隙構造と，水銀圧入法から推定された粗大な空隙径側の空隙の連結性の対応から，粗大な毛細管空隙は物質透過経路の主枝部分もしくはパーコレーションクラスターの背骨部分に相当する経路の断面を観察したものであることが考えられる。どの程度の大きさまでの空隙が背骨部分を包含するのか，またコンクリートの性能に相関性を持つ空隙径範囲をどの程度まで粗視化することができて，工学的な物質透過性推定式が定式化しうるのかについては今後の検討課題である。

４． 結論

水銀圧入法と画像解析法で求められる毛細管空隙構造に関して，空隙の連続性および連結性の評価の観点から，両者の結果を比較した。水銀圧入法の解釈には Katz-Thomson 式を構成する因子を用い，毛細管空隙のパーコレーションと反射電子像にて観察される粗大毛細管空隙の特徴の相関性を明らかにした。本研究にて得られた主な結果は以下のとおりである。

(1) 水銀圧入法で求めた空隙率と画像解析法で求めた粗大毛細管空隙率の間には，直線的な相関性が存在し，後者は前者の約 1/2 を超える場合もある。

(2) 水銀圧入曲線をパーコレーションの考え方に基づいて解釈すると，圧入を受けた空隙が最大の伝導性を示すときの有効空隙径範囲は 1μm 以下と狭く，材齢の進行にともないその範囲は縮小する。また，材齢初期においては，その有効空隙径範囲は画像解析対象範囲と重複する。

(3) 水銀圧入法において最大の伝導性をもたらすクラスターの形成に関わる空隙率と，画像解析法にて検出される粗大な毛細管空隙率の間には相関が認められ，特にパーコレーション開始径をしきい空隙径とした場合には，相関がより明確である。

(4) フォーメーションファクターが急激に増大し始めるときの粗大毛細管空隙率は，毛細管空隙のパーコレーションしきい値とほぼ一致する。このことは，粗大毛細管空隙だけでパーコレーションを形成しうる系では，粗大毛細管空隙率の増大が微細な空隙を含めた空隙全体の連結性を大きな割合で増加させることを示す。

(5) フォーメーションファクターが急激な増大傾向を開始する空隙率においては，2 次元断面内の粗大毛細管空隙空間分布の相関距離も同様な変化を示し，両者の間には相関性が存在すると考えられる。

(6) 粗大毛細管空隙率がある程度小さくなると，フォーメーションファクターには変化が現れないような毛細管空隙構造が形成されている。このことは，微細な空隙の存在が毛細管空隙の連結性の変化に及ぼす影響が小さいことを示している。

(7) 画像解析法にて観察される粗大毛細管空隙は，物質透過経路の主要骨格経路もしくは粗大空隙を含む空隙クラスター同士を連結するような経路の断面であり，系全体の物質透過性に重大な影響を及ぼす空隙の断面と考えられる。

謝辞：本研究を実施するにあたり，日本学術振興会科学研究費補助金（基盤研究(C)，課題番号 21560482）の交付を受けた。ここに記して謝意を表す。

参 考 文 献

1) Ramachandran, V. S. and Beaudoin, J. J.: Handbook of analytical techniques in concrete science and technology, Noyes Publications, U.S.A., pp.584-600, 2001.

2) Scrivener, K. L.: Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification, Cement and Concrete Composites, Vol.26, No.8, pp. 935–945, 2004.

3) Scrivener, K. L., Crumbie, A. K. and Laugesen, P.: Interfacial transition zone (ITZ) between cement paste and aggregate in concrete, Interface Science,

Vol.12, No.4, pp.411-421, 2004.

4) Diamond, S. and Leeman, M.E.: Pore size distributions in hardened cement paste by SEM image analysis, Material Research Society Symposium Proceedings, Vol.370, pp.217-226, 1995.

5) Giesche, H.: Porosimetry: a general (practical) overview, Particle and particles systems characterization, Vol.23, No.1, pp.9-19, 2006.

6) Diamond, S.: Mercury porosity, an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials, Cement and Concrete Research, Vol.30, No.10, pp.1517-1525, 2000.

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応力範囲に関する研究, セメント・コンクリート論文集, No.60, pp.68-75, 2006.

8) Liu, Z. and Winslow, D.: Sub-distributions of pore size: A new approach to correlate pore structure with permeability, Cement and Concrete Research, Vol.25, No.4, pp.768-778, 1995.

9) Thompson, A.H., Katz, A.J. and Krohn, C.E.: The microgeometry and transport properties of sedimentary rock, Advances in physics, Vol.36, No.5, pp.625-694, 1987.

10) Garboczi, E. J.: Permeability, diffusivity, and microstructural parameters: A critical review, Cement and Concrete Research, Vol.20, No.4, pp.591-601, 1990.

11) EL-Dieb, A.S. and Hooton, R.D.: Evaluation of the Katz-Thompson model for estimating the water permeability of cement-based materials from mercury intrusion porosimetry data, Cement and Concrete Research, Vol.24, No.3, pp.443-455, 1994.

12) Tumidajski, P.J. and Lin, B.: On the validity of the Katz-Thompson equation for permeabilities in concrete, Cement and Concrete Research, Vol.28, No.5, pp.643-647, 1998.

13) Sugiyama, T., Promentilla, M.A.B., Hitomi, T. and Takeda, N.: Application of synchrotron microtomography for pore structure characterization of deteriorated cementitious materials due to leaching, Cement and Concrete Research, Vol.40, No.8, pp.1265-1270, 2010.

14) Kurumisawa, K., Nawa, T. and Owada, H.: Prediction of the diffusivity of cement-based materials using a three-dimensional spatial distribution model, Cement and Concrete Composites, Vol.34, No.3, pp.408-418, 2012.

15) 内藤大輔，五十嵐心一，柴山舞： セメント硬化体中の毛細管空隙空間構造と電気伝導率の対応，土木学会論文集 E2（材料・コンクリート構造），Vol. 67，No. 3，pp. 462−473, 2011.

16) 五十嵐心一，米山義広 : 若材齢におけるセメントペーストの組織の特徴とその定量評価，セメント・コンクリート論文集，No. 61，pp. 115−122，2008.

17) 高木幹雄，下田陽久 : 画像解析ハンドブック，東京大学出版会，2004.

18) International union of pure and applied chemistry, Division of physical chemistry: Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, Appendix 2, Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry PART I, London, Butterworth, 1971.

19) Russ, J.C. and Dehoff, R.T.: Practical Stereology, second edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2000.

20) 小田恒孝 : パーコレーションの科学，裳華房，1993.

21) Cook, R.A. and Hoover, K.C.: Mercury porosimetry of hardened cement pastes, Cement and Concrete Research, Vol.29, No.6, pp.933-943, 1999.

22) Winslow, D.N. and Lovell, C.W.: Measurements of pore size distributions in cements, aggregates, and soils, Powder Technology, Vol.29, No.6, pp.151-165, 1981.

23) Callé, C: Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry, A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying, Cement and Concrete Research, Vol.31, No.10, pp.1467-1477, 2001.

24) Halamickova, P., Detwiler, R.J., Bentz, D.P. and Garboczi, E.J.: Water permeability and chloride ion diffusion in Portland cement mortars: Relationship to sand content and critical diameter, Cement and Concrete Research, Vol.25, No.4, pp.790-802, 1995.

25) Bentz, D.P. and Garboczi, E.J.: Percolation of phases in a three-dimensional cement paste microstructural model, Cement and Concrete Research, Vol.21, No.2/3, pp.325-344, 1991.

26) 羽原俊祐 : コンクリートの構造とその物性，わかりやすいセメント科学，セメント協会，pp.78-104, 1993.

27) Nokken, M.R. and Hooton, R.D.: Using pore parameters to estimate permeability or conductivity of concrete, Materials and Structures, Vol.41, No.1, pp.1-6, 2008.

28) Grimmette, G.: Percolation, Second edition, Springer, 1999.

29) Wong, H.S., Buenfeld, N.R. and Head, M.K., Estimating transport properties of mortars using image analysis on backscattered electron images, Cement and Concrete Research, Vol.36, No.8, 2006, pp.1556-1566.

30) Wong, H.S., Zimmerman, R.W. and Buenfeld, N.R.: Estimating the permeability of cement pastes and mortars using image analysis and effective medium theory, Cement and Concrete Research, Vol.42, No.2, pp.476–483, 2012.

（原稿受理年月：2013 年 4 月 1 日）

Comparison of Capillary Pore Structures
Evaluated by Mercury Intrusion Porosimetry and Image Analysis for Cement Pastes

By Shin-ichi Igarashi and Yuri Nishikawa

Concrete Research and Technology, Vol.24, No.3, Sep., 2013

Synopsis: Capillary pore structures evaluated by mercury intrusion porosimetry for cement pastes were compared with ones characterized by SEM image analysis. Characteristic values defined in the Katz-Thompson equation were related to coarse capillary porosity of the image analysis. If a sample-spanning path of pores is formed using only the clusters of coarse pores, the formation factor increases with the coarse capillary porosity. Taking account of little changes in the formation factor below a certain coarse porosity, which is almost the same as a threshold value in the percolation theory, the coarse pores detected in the image analysis play the role of the backbone or pivotal paths to determine the entire conductance of cement paste.

Keywords: Katz-Thompson equation, Percolation, Critical diameter, Threshold diameter, Coarse capillary porosity, Pore connectivity