

V-6

セメント硬化体の細孔構造と水銀ポロシメータによる測定結果の比較

日本セメント 中央研究所 正会員 後藤孝治  
 東京大学 生産技術研究所 正会員 魚本健人

1. はじめに

一般に、セメントペーストの細孔構造を調べるために、水銀圧入法によるセメント硬化体の細孔径分布の測定が行われている。ポロシメータで得られた細孔径分布は、その原理より、細孔の一部分でも途中に狭い場所がある場合には、より奥の部分が大きい径であってもその径として測定されず、いわゆるインクボトル型の問題がある。実際のセメント硬化体の細孔構造が、インクボトル型であるとすれば、水銀ポロシメータで測定される細孔径分布は実際の分布とは異なることになる。

ところで、筆者らは既に細孔構造モデルを提案して<sup>1) 2)</sup>、水セメント比による初期の細孔径の違いおよび水和による細孔径の変化を説明した。本研究では、セメント硬化体の水銀ポロシメータでの測定結果を細孔構造モデルで解析することで、真のセメント硬化体の細孔径分布を得る可能性について検討した。

2. セメント硬化体の細孔構造モデル

セメント硬化体の細孔にはゲル空隙、毛細管空隙、気泡に分けられるが、ゲル空隙と毛細管空隙の境界はあまりはっきりとはしていない。ここでは、ゲル空隙をC-S-Hなどの水和物間の空隙で、C-S-Hを生成するスペースのない小さな空隙とし、また毛細管空隙をセメント粒子間の空隙でC-S-Hが生成できる空隙と定義して考える。この定義によって、細孔構造モデル<sup>1)</sup>による細孔径の変化をゲル空隙と毛細管空隙に分けて考えると、概念的に図1となる。すなわち、水和の進行とともに空隙の内側に水和物とゲル空隙が生成し、その結果ポロシメータで測定される細孔径は徐々に小さくなり、材齢  $t_2$  となると毛細管空隙が存在するにもかかわらず、見かけ上細孔径はゼロとなりゲル空隙との区別ができなくなる。水セメント比の小さな場合には最終的に材齢  $t_3$  のようになり、最初の毛細管空隙は水和物とゲル空隙で埋められる。

ここで、水銀ポロシメータで測定される細孔構造をモデル化する。前述のように毛細管空隙とゲル空隙を分離して粒子間の空隙である毛細管空隙の細孔構造モデルを

基に図2のように考えた。空隙は円筒状とし、部分的に節のある竹のようなものとした。この場合、節の間隔は初期の細孔構造モデルの粒子の大きさとなり、節にあたる部分が水銀ポロシメータで測定される細孔径 ( $r_1$ ) であり、その間がより広い平均細孔径 ( $r_2$ ) となる。ここで、 $r_1$  は測定される細孔径であり、また初期の細孔構造モデルでの空隙の体積割合は  $(1-\pi/6)$  であるから、この空隙が円筒であると仮定したときの底面の半径が  $r_2$  となる。したがって、粒子径（直径） $D$  と  $r_1$ 、 $r_2$  との関係は、

$$D/2 + r_1 = D/2 \times \sqrt{2} \quad \text{より} \quad r_1 = D \times (\sqrt{2}-1)/2 = 0.207 \times D \quad (1)$$

$$\pi \cdot r_2^2 \cdot D = (1-\pi/6) \cdot D^3 \quad \text{より} \quad r_2 = D \times \sqrt{((1-\pi/6)/\pi)} = 0.389 \times D \quad (2)$$

となる。すなわち、このモデルではポロシメータで測定される細孔径の約2倍の細孔が多数存在する。

このモデルを基に、細孔径分布の時間変化を水和反応量に対して計算する。ここで、時間  $t$  における水和

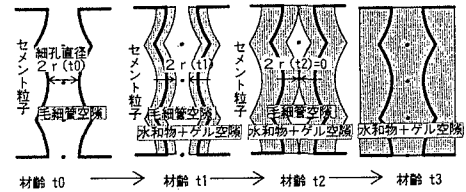


図1 細孔構造モデルの概念図

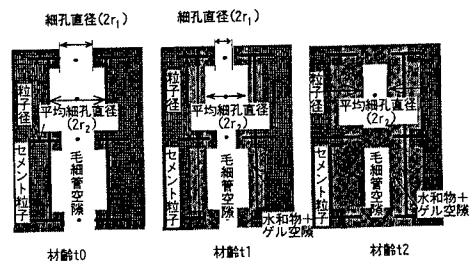


図2 水銀圧入に伴う細孔構造モデル

反応量 $H(t)$ を粒子の厚さ方向に反応した距離であるとし、セメントの水和によるゲル空隙を含む見かけの膨張率 $m$ を仮定すれば以下の通りである。すなわち、細孔径の変化は、 $r_1 - m \times H(t)$ で近似でき、毛細管空隙量の減少量は、 $(r_2 - m \times H(t))^2 / r_2^2$ で近似できる。また、ゲル空隙の増加量は水和反応量に比例すると仮定できるので、毛細管空隙量に対するゲル空隙の増加割合を $k$ とすれば $k \times (1 + m) / m$ がゲル空隙の量となる。

初期の細孔構造のモデルとして、実際のポロシメータによる測定値である図3の $W/C=60\%$ のセメントペーストの場合を例にし、この材齢一日の場合を初期の細孔構造とする。ここで、毛細管空隙分布は図3の材齢1日のポロシメータの実測結果を模擬した図4中の(a)と初期の細孔構造モデルのように細孔径がある値以下で急激に細孔量が増加する細孔径、すなわちしきい細孔径の毛細管空隙しか存在しないと仮定した図4中の(b)のそれぞれの細孔径分布の材齢による変化を計算した。なおこの時モデルの細孔径分布は50nm間隔で求め、最大1600 nmまでとした。

### 3. 計算結果とポロシメータによる測定値の比較

材齢に対する毛細管空隙量の計算結果を図5に示す。なお、ここでは図4のモデルの細孔径分布でかつ単純な円筒形の空隙を持つとした場合の計算結果を合わせて示す。図5のように、空隙が単純な円筒形とした時、あるいはモデル(a)の時には、実測値よりも毛細管空隙の減少速度が速くなる。しかし、(b)のモデルではほぼ実測値を再現していることがわかる。この結果は、(b)のモデルの方が実際の細孔構造を示していると考えられ、セメントの細孔構造は、水銀ポロシメータでの実測値よりむしろモデル(b)のように同じ大きさの細孔が多数存在することを示

している。言い換えると、同じ大きさの細孔が多数存在するとした方が、セメントの水和反応によるセメント硬化体の細孔構造の変化を表わすモデルとして適当であり、水銀ポロシメータで測定される細孔径は、実際のセメント硬化体の細孔構造がインクボトル型であるために実際の細孔よりも小さな細孔として測定されていると考えられる。

### 4. まとめ

モデルから計算される細孔構造の変化と水銀圧入式ポロシメータで測定される空隙量としきい細孔径との関係より以下の事が明らかとなった。

- (1) 図2に示したモデルは実際のポロシメータで測定される細孔径分布を表現できる。
- (2) セメント硬化体の細孔構造はインクボトル型の構造であるために、ポロシメータで測定される細孔径では、必ずしも硬化体の細孔構造を表現できない。

### (参考文献)

- 1) 後藤孝治、魚本健人：「ポルトランドセメントペーストの細孔構造に与える水セメント比の影響」、土木学会第48回年次学術講演会概要集 第5部、pp. 988-989, (1993)
- 2) 後藤孝治、魚本健人：「硬化体の細孔構造に及ぼすセメントの水和反応の影響」、土木学会第49回年次学術講演会概要集 第5部、pp. 1022-1023, (1994)

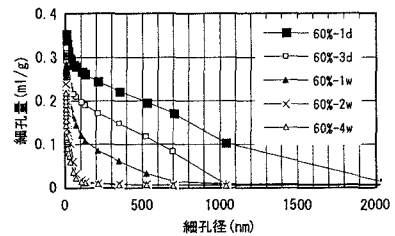
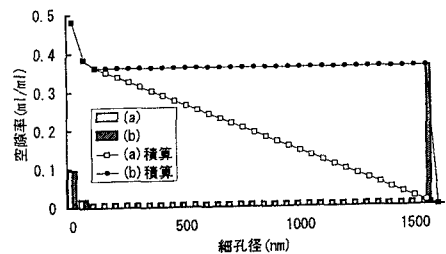


図3 W/C 60%の硬化体の細孔径分布



(a) 実測値を模擬した細孔径分布

(b) しきい径に細孔が集中した場合

図4 初期の細孔径分布の2つのモデル

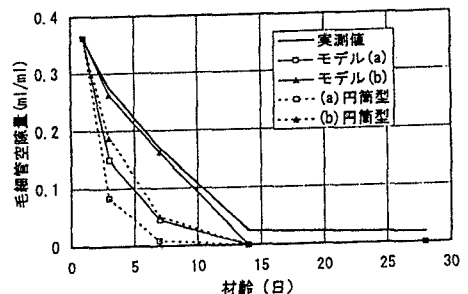


図5 材齢による毛細管空隙量の変化