

キャピラリー空隙と水和生成層内微小空隙間のインクボトル構造に関する研究

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

1. セメント硬化体が内包するインクボトル関係

複雑な空隙構造はセメント系材料の最大の特徴である。セメント硬化体のペースト部には、空気泡、キャピラリー空隙、ゲル空隙などの空隙群が存在する。一般的に空隙構造とは、寸法や形状を指すが、寸法や形状のみならず、これらの空隙群が複雑に連結する、インクボトル関係は、セメント硬化体に物性を付与する重要な空隙幾何構造と言える。特に、セメント硬化体における水分逸散やイオン拡散などの現象に見られる時間依存特性は、インクボトル関係を無しに考え難い。水銀圧入法は、測定媒体である水銀が連続性を保って試料表面より微細部へと圧入されるため、抽出する情報には、圧入経路における空隙の連続性が含まれる。本研究では、連続キャピラリー空隙網に介在する空気泡のインクボトル関係、水和の進行で行き止まりになったキャピラリー空隙、そしてキャピラリー空隙と水和生成物層内微小空隙群とのインクボトル関係など、空隙の連続性に関する情報を、独自の水銀圧入法(岸-吉田法)により抽出することを目的とする。ここでは、キャピラリー空隙と水和生成物層内微小空隙群とのインクボトル関係について検討する。

2. 実験概要

2.1 試料作製

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。打設一日後に脱枠し、水中・封緘・気中(20°C, RH60%)養生を28日間行った。そして各種セメントペーストをノミとハンマーにより破碎し、2種類の試料サイズ、0.025-0.045 mm, 5.0 mm程度を設定した。粉碎後、試料をアセトンに24時間浸せきさせ、続いてD-乾燥24時間を行った。

2.2 測定方法

本測定には、micromeritics社製AutoPoreIIIを使用した。各測定ポイントでの圧力保持時間を10秒に設定し、以降論じる圧入過程に関しては、この保持時間で十分に、水銀の空隙への浸入が平衡に達していることを、別途試験において確認している。また、空隙径の算出はWashburn

表1 各圧入段階の最高経験圧力と換算空隙径

圧力段階	圧入圧力[MPa] (換算空隙直径[nm])	圧力段階	圧入圧力[MPa] (換算空隙直径[nm])
1	0(32000) → 5(300)	6	0.3(4000) → 126(10)
2	0.3(4000) → 13(100)	7	0.3(4000) → 185(7)
3	0.3(4000) → 19(70)	8	0.3(4000) → 268(5)
4	0.3(4000) → 58(22)	9	0.3(4000) → 412(3)
5	0.3(4000) → 65(20)	10	0.3(4000) → 412(3)

式に接触角 $\theta=130^\circ$ 、水銀の表面張力 $\gamma=484 \text{ dyn/cm}$ を用いた。上の表1が本測定で設定した圧入過程(封緘45の例)である。10段階の圧入過程において、0MPaから最高圧力まで圧入し、排出後、次段階の圧入過程に進む。表中の括弧内は換算空隙直径を表す。

3. 実験結果

3.1 連続キャピラリー空隙網と空気泡の分離抽出

図1, 図2は0.3MPa(換算空隙径4000nm)の点における累積値を0に、各圧入過程の曲線を重ね比較したグラフである。圧入過程はその曲線の特徴により圧入段階6を境に、二分(図1, 図2)できる。ひとつは4000nmより曲線を重ね、終端部で曲線を分岐させる圧入過程(Type1)、他方は、曲線が4000nm付近より乖離する圧入過程(Type2)である。Type1の圧入過程(図1)は、終端部の分岐までは曲線が全ての圧入段階において重複し、曲線の分岐は必ず前圧入段階の最高経験圧力に一致するという非常に規則的な挙動を示す。本研究では、Type1にみられる圧入曲線の重複からは連続キャピラリー空隙網の抽出、曲線の分岐からは空気泡など不連続な空隙の分離抽出が可能と考える¹⁾。ただし、空気泡の定量については検討が必要である。そしてType2の圧入過程(図2)では、その曲線が、しきい細孔径と圧入量を増大する方向に乖離しており、この挙動は、高圧力下における水銀の圧入が試料に何らかの変化をもたらしたと示唆する。本研究では圧入曲線の乖離が生じる圧入圧力を検討することで、試料が変化せず適切に測定できる圧入圧力を設定できると考える¹⁾。「連続キャピラリー空隙

キーワード: 水銀圧入法, 連続空隙, インクボトル, 境界空隙, 岸-吉田法

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 Be406 TEL03-5452-6098 ext.58088

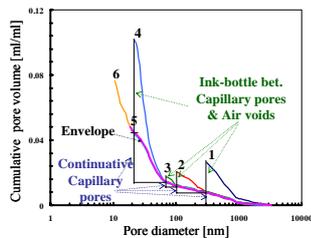


図1 圧入曲線の比較 (Type1)

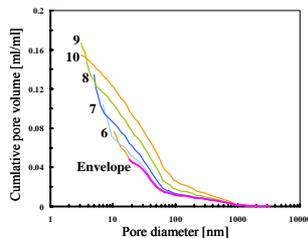


図2 圧入曲線の比較 (Type2)

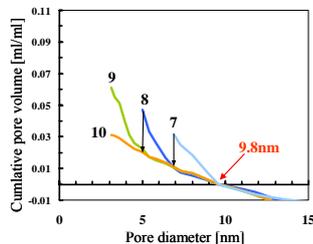


図3 Type2 にみられる規則的圧入挙動

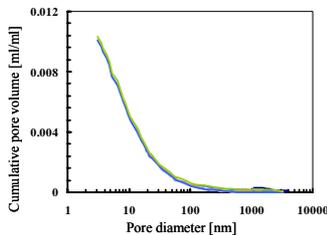


図5 圧入曲線の比較 (微粉砕試料)

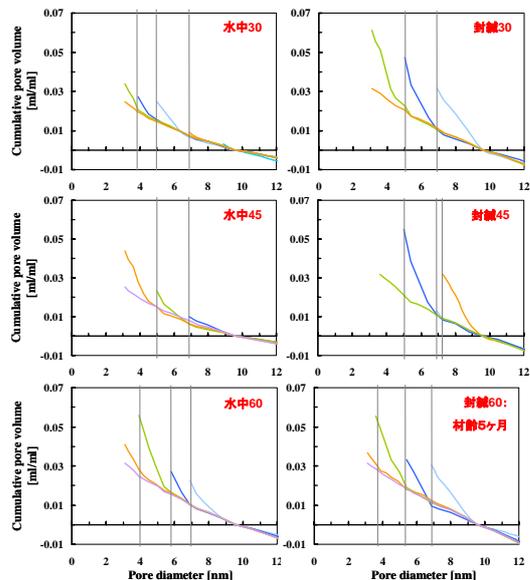


図4 Type2 にみられる規則的な圧入挙動

網と空気泡など不連続な空隙の分離抽出」, および「適切な圧入圧力の設定」は, それぞれ, 現行の水銀圧入法の問題点²⁾「空気泡によるキャピラリー空隙の過大評価」, 「過剰圧力下での試料の変化」を解決し得る.

3.2 水銀圧入で変化が起こる空隙構造の示唆

図3は図2の圧入曲線を9.8nmで累積値が0と曲線をマイナス方向に平行移動した. 9.8nmという値は, Type2の曲線に規則性が現れる収束点を感度解析のように探った結果である. 図3を見て明らかであるが, 9.8nmに曲線を整理すると, 変化が生じた後の試料においても, 変化が起きる前の圧入過程 Type1 と同様, 規則的な圧入挙動が確認できる. また, 3種類の W/C, 水中・封緘養生の試料でも, Type2 の圧入曲線を9.8nmで整理すると, 同様に規則的な圧入挙動が確認できる(図4). 次項では, 水銀圧入によって変化が生じ, 圧入過程 Type1 と Type2 の境界となった空隙構造について検証実験を行う.

3.3 キャピラリー空隙と水和生成物層の微小空隙の境界となる空隙構造

境界となった空隙構造の検証実験には, 試料サイズを2種類設定し, それらの圧入過程の相違を比較した. 図4は0.025-0.045mmの圧入曲線である. 微粉砕した試料においては, 5.0mm試料の圧入曲線の比較(図1, 図3)に見られていたインクボトル関係はほぼ消失し, 加えて, 変化の兆候(Type2)が見られないため, 圧入過程を分けた空隙構造も存在しないと考える. そして, その試料サイズがセメント粒子程度であることから, その空隙構造は, 試料表面に水和生成物層内の微小空隙が開口された状態と考える. 5mm試料における圧入過程は, 圧力から

換算する空隙径を考慮すると, Type1の圧入では水銀がキャピラリー空隙と空気泡を埋める過程であり, Type2では埋められたキャピラリー空隙からセメント粒子周りの水和生成物層の微小空隙へ圧入する過程が考えられる.

以上の微粉砕試料と5mm試料の圧入過程の相違から, 圧入過程 Type1 (キャピラリー空隙) と Type2 (水和生成層内微小空隙) の境界であり, 水銀の圧入によって変化が生じる空隙構造(境界空隙)の仮説が得られる. 境界空隙とは, セメント粒子周りに存在する水和生成物層内の微小空隙群が, 複数のセメント粒子同士が接合するため, 単独では開口されていた微小空隙群が口を閉じあうように接合し形成される空隙構造である. キャピラリー空隙から水和生成層内の微小空隙への水銀圧入に際し, 試料に変化をもたらすことから, 圧入に抵抗を要する幾何構造(インクボトル関係)と考える.

4. まとめ

セメント粒子周りには, キャピラリー空隙と外部水和生成層の微小空隙を繋ぎ, 物質の移動を制限するような特別な空隙構造(インクボトル関係), いわゆる, 境界空隙なるものが存在する, 空隙幾何構造の仮説を得た.

参考文献

- 1)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)
- 2)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)