

### 水銀圧入法と画像解析法により求めた毛細管空隙構造の特性値の関係

金沢大学 学生会員 ○ 西川 友梨  
金沢大学 正会員 五十嵐 心一

#### 1. 序論

セメント系材料の毛細管空隙構造を評価する代表的な手法に水銀圧入法と反射電子像による画像解析法が挙げられる。両手法は測定原理および観察対象となる空隙径が全く異なり、得られる空隙径分布も重複しない(図-1)。そのため、それぞれの空隙寸法や空隙率の絶対値を直接比較することはできない。しかし、水銀圧入法はパーコレーションの観点からの空隙の連続性に関する情報を含んでおり、この点において、画像解析法により明らかにされた空隙空間構造の特徴との相関性を見出すことが可能であると考えられる。

本研究においては、普通セメントペーストを対象として、水銀圧入過程に関する Katz-Thompson 関係<sup>1)</sup>に着目した。物質透過を決定づける有効空隙量およびフォーメーションファクターを圧入曲線から求め、画像解析にて評価される粗大毛細管空隙率との相関性を明らかにすることを目的とする。

#### 2. 実験概要

##### (1) 供試体の作製

普通ポルトランドセメント(密度 3.15g/cm<sup>3</sup>, 比表面積 3310cm<sup>2</sup>/g)を使用し、W/C=0.40, 0.50, 0.60のセメントペースト円柱供試体(直径 100mm×高さ 200mm)を作製した。打設後 24 時間にて脱型し、所定材齢に達するまで 20°C の水中養生を行った。

##### (2) Katz-Thompson 式と水銀圧入の特性値取得

Katz-Thompson 式(式[1])においては、相対電気伝導率を表すフォーメーションファクター( $\sigma/\sigma_0$ )が、パーコレーションの考え方に基づいて、物質透過に関わる空隙の連結性を表す指標となる。

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{d_{max}^e}{d_{cr}} \times \eta S(d_{max}^e) \quad [1]$$

ここに、 $\sigma$ : 多孔質体(セメントペースト)の電気伝導率、 $\sigma_0$ : 細孔溶液の電気伝導率、 $\eta$ : 水銀圧入で評価される全空隙率、 $d_{cr}$ : 圧入曲線の最急こう配値に対応する限界空隙径、 $d_{max}^e$ : 電気伝導特性が最大となる空隙径範

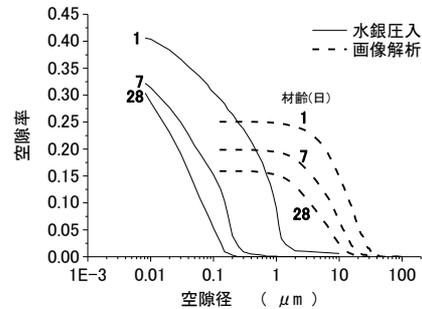


図-1 水銀圧入法と画像解析法の空隙径分布の比較(W/C=0.60)

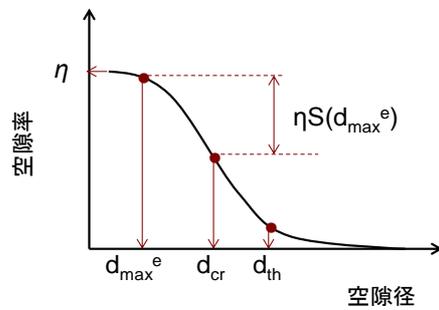


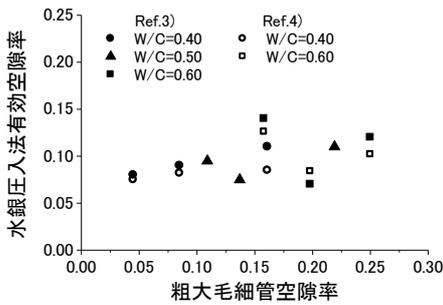
図-2 水銀圧入法の累積空隙径分布における特性値

囲の下限値、 $S(d_{max}^e)$ : 最大電気伝導時に  $d_{max}^e$  以上の寸法をもつ空隙の体積率である。式[1]は径が区間 $[d_{max}^e, d_{cr}]$ の範囲にある空隙が、物質透過に実質的に関わる空隙であることを意味し、右辺の各因子は水銀圧入法の空隙径分布から求められる(図-2)。なお、パーコレーションの開始値を限界空隙径  $d_{cr}$  ではなく、しきい空隙径  $d_{th}$  とする指摘もなされている<sup>2)</sup>。そこで、本研究においては、既往の研究<sup>3),4)</sup>で示された水銀圧入法の空隙径分布より、パーコレーション開始径として  $d_{cr}$  および  $d_{th}$  の両者を読み取ることとした。Katz ら<sup>1)</sup>の手法にしたがい、それぞれに対して電気伝導性が最大となる時の下限の空隙径  $d_{max}^e$  を定め、有効空隙率  $\eta S(d_{max}^e)$  およびフォーメーションファクター  $\sigma/\sigma_0$  を計算した。

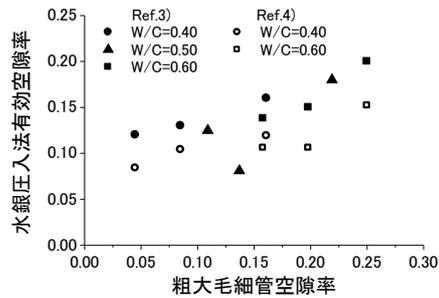
##### (3) 反射電子像による画像解析

所定材齢にて供試体中央から薄片試料を切り出し、エタノールによる内部水との置換、および t-ブタノールによる凍結真空乾燥を行った。乾燥試料に対して樹脂

キーワード Katz-Thompson 式, パーコレーション, 粗大毛細管空隙率, 限界空隙径, しきい空隙径  
連絡先 〒920-1192 石川県金沢市角間町 金沢大学理工学域環境デザイン学類 TEL 076-264-6364



(a) 限界空隙径を用いた場合



(b) しきい空隙径を用いた場合

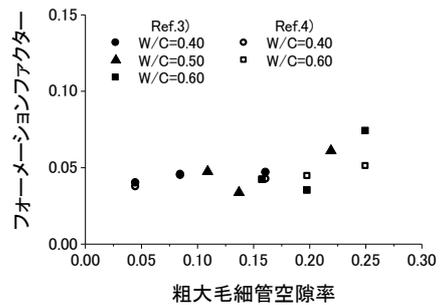
図-3 有効空隙率と粗大毛細管空隙率の関係

含浸を施し、樹脂の硬化後、表面を慎重に研磨して反射電子像観察試料とした。観察倍率500倍(1画素:0.22 $\mu$ m)にて反射電子像を取り込み、グレースケールに基づく画像処理によって粗大毛細管空隙の2値画像を抽出し、粗大毛細管空隙率を求めた。

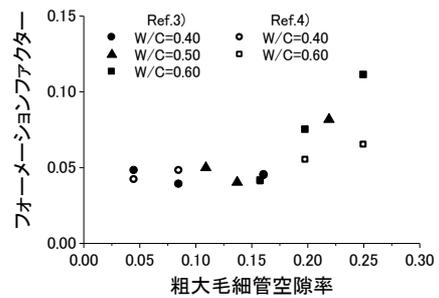
3. 結果と考察

図-3 に、電気伝導に関わる有効空隙率と画像解析より求めた粗大毛細管空隙率の関係を示す。パーコレーション開始径を限界空隙径  $d_c$  とした場合 (図-3(a)), 両者の間には弱い正の相関が見られる程度で、水セメント比 0.60 のプロットにおいては相関の傾向は認められない。しかし、両空隙率のオーダーは一致している。一方、パーコレーション開始径をしきい空隙径  $d_m$  とした場合 (図-3 (b)) では、両者の正の相関の傾向がより明確に現れている。また、粗大毛細管空隙率が 0.15 程度の値を境界にして、有効空隙率が増大しており、この値はセメント系材料のパーコレーションしきい値 0.18 とほぼ一致している<sup>5)</sup>。これらの対応より、セメントペースト中の物質透過性が全毛細管空隙率よりも少ない空隙量で、かつ、粗大な空隙径側の空隙量とその連結性で決定づけられることがわかる。

図-4 にフォーメーションファクターと粗大毛細管空隙率の関係を示す。ともに粗大毛細管空隙率 0.15 程度を境にして相関の傾向が明瞭になる。すなわち、セメン



(a) 限界空隙径を用いた場合



(b) しきい空隙径を用いた場合

図-4 フォーメーションファクターと粗大毛細管空隙率の関係

トペーストにおいては、粗大毛細管空隙だけでパーコレーションしきい値を上回るようになれば、物質透過に関わる空隙の連結性が空隙率とともに増大するような空隙構造が形成されている。一方、粗大毛細管空隙率がそれよりも小さくなると、フォーメーションファクターに変化はなく、空隙の連結性は変化しない。このことは、微細な空隙は閉塞もしくは行き止まりの確率が高く、それが物質透過の主たる経路(骨格経路)の連結性を決定づける主因子になっていないことを示している。

4. 結論

セメントペーストにおいては、粗大毛細管空隙だけでパーコレーションに達すると、系の連続性が急激に増大するような空隙構造が形成されている。このことは、画像解析で捉えた粗大空隙が、物質透過に関わる経路の骨格をなす空隙の断面であることを示唆する。

謝辞

本研究の実施にあたり、日本学術振興会科学研究費補助金(課題番号 24560564)の交付を受けた。

参考文献

- 1) Katz, A.J. & Thompson, A.H. : J. Geophys. Res., 92(B1):599-607,1987.
- 2) Halamickova, P. et al, Cem. Concr. Res., 25(4) : 790-802,1995.
- 3) Cook, R.A. & Hoover, K.C. : Cem. Concr. Res., 29(6):933-943, 1999.
- 4) Winslow, D.N. & Lovell, C.W. : Powder Technol., 29(1):151-165, 1981.
- 5) Bentz, D.P. and Garboczi, E.J., Cem. Concr. Res., 21(2/3):325-344,1991.