

論文 セメント硬化体の細孔構造の画像化

胡桃澤 清文*1・田中 享二*2

要旨: コンクリートの物性を理解する上で、現在はセメント硬化体の細孔構造を測定する方法として水銀圧入法が広く利用されている。しかしこの測定法は細孔量および細孔径ごとの分布を測定することが出来るが、細孔の形態及びその位置を得ることができない。本研究では水銀圧入法では得ることが出来ないこれらの情報を知る測定法を開発し、セメント硬化体の細孔構造を可視化することを試みた。さらにその測定法を用いて各種条件下におけるセメント硬化体の細孔構造の変化を画像として明らかにすることをを行った。

キーワード: 細孔構造, セメント硬化体, 水銀圧入法, EPMA

1. はじめに

コンクリート中にある細孔がその物性を決定することは広く知られている¹⁾⁸⁾。しかしその細孔構造を測定する手段として広く用いられている水銀圧入法は細孔を円筒形と仮定し、特定の径における細孔量を測定している。しかし実際には細孔はすべてが円筒形のものではなくその形態は複雑である。つまりこの測定法では細孔の形態及び分布、位置情報を得ることが出来ない。そのためコンクリート中の細孔を正確に測定するためにはそれらの測定が必要とされる。そこで本研究ではセメント硬化体の細孔構造を可視化する測定法を開発しその方法を用いているいろいろな条件下でのセメント硬化体中の細孔構造の変化を明らかにすることを目的とした。

2. 実験概要

セメント硬化体の細孔構造の可視化は次の方法を用いて行った。基本的な測定原理は水銀圧入法と同様であるが、本実験では水銀を使用せずに表1に示すガリウムを代わりに用いて細孔内にそれを圧入した。この金属は表1に示すように融点が28.9℃と常温より少し高めである。つまり常温では固体であるため圧入後にこの金属の分布を観察することでセメント硬化体

の細孔分布を観察できる。本実験ではこのことを利用して細孔の観察を試みた。

2. 1 細孔内へのガリウム固定方法

(1) 試料をガリウムで包み込む工程

まず細孔内を完全に空にするために試料を真

表1 ガリウムと水銀の性質

	融点 (°C)	表面張力 (dyne/cm)	接触角	比重
ガリウム	29.8	484	130°	6.1
水銀	-38.9	358.2	140°	13.5

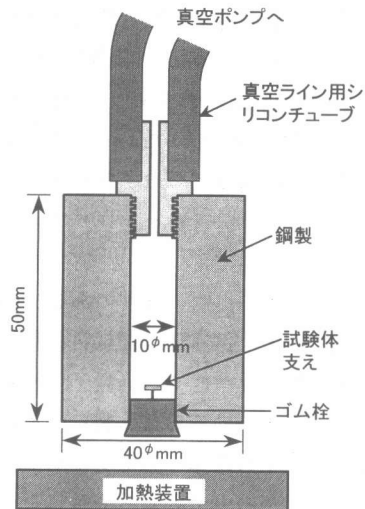


図1 ガリウムによる試料封入装置

*1 東京工業大学大学院 総合理工学研究科環境理工学創造専攻 (正会員)

*2 東京工業大学教授 建築物理研究センター 工博 (正会員)

空中に置く必要がある。さらにその状態で試料をガリウムで包み込む必要がある。そのため図1に示す装置を試作した。装置は鋼製の容器であり、下部のヒーターにより容器全体を加熱することができるようになってい

る。作業の手順は次の通りである。まず5mm角程度の試料を装置内に入れる。このとき試料が溶融したガリウムの中央に位置するように直径2mmφ、長さ3mmの棒を立てた。その上に試料を浮かないように接着剤で仮固定した。その上に約7g(約1cm³)程度のガリウム塊を置き、容器全体を真空度(13Pa)程度にまで減圧した。ちなみに通常の水銀圧入法では6.6Paであり、それに比べると真空度は少し弱目である。次にこれを50℃程度までに加熱し、ガリウム塊を溶解させ試料を溶融状態のガリウムで包み込む。最後にこれを冷水で冷却し固化した。この状態で取り出された試料はガリウム内に封入されているため、内部は真空状態が保持された状態にある。

(2) 試料へガリウムを圧入する工程

次の工程として、ガリウムで包み込まれた試料をラバープレス法により、その細孔内にさらにガリウムを圧入した。ラバープレス法とは、ゴムを媒介とし高压を試料全体にかける方法である。そのために試作した装置を図2に示す。肉厚約55mmの耐圧容器であり、ステンレス製である。これには加圧するためのピストンが押し込まれるようになっており、300MPaまでの加圧に耐える設計としてある。ガリウム圧入作業の状況を図3に示す。

この工程の手順は次の通りである。前の工程でガリウムにより包み込んだ試料を真空ポンプで空気を排出した状態でゴム袋(長さ30mm、径10mm、厚さ0.1mmの天然ゴム製)に入れる。圧力容器内には圧力媒体としてグリセリンが入れている。この中に袋ごとの試料を入れ容器全体を加熱する。これにより試料周りのガリウムを再度融解する。次にラバープレス装置のピストンにより加圧し、周りから溶融ガリウムを

試料中の細孔に圧入する。所定の圧力(細孔径と加圧力の関係は図4に示す)に達した時点で試験装置全体を液体窒素で冷却し、装置内のガリウムを再度固化させる。その後減圧し試料を取り出す。この状態で細孔内に圧入されたガリウムが固相状態で固定されることになる。

2.2 セメント硬化体の細孔の測定

(1) 試験体

試験体作製には普通ポルトランドセメントを

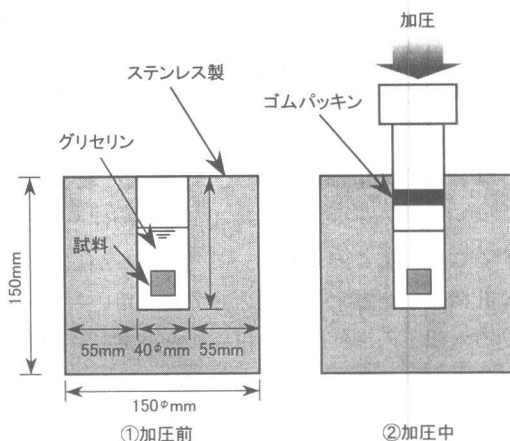


図2 圧入装置(ラバープレス)断面図

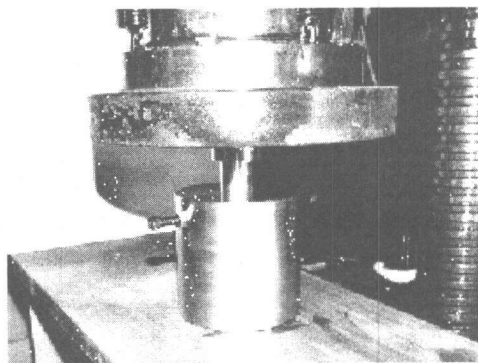


図3 ガリウム圧入工程

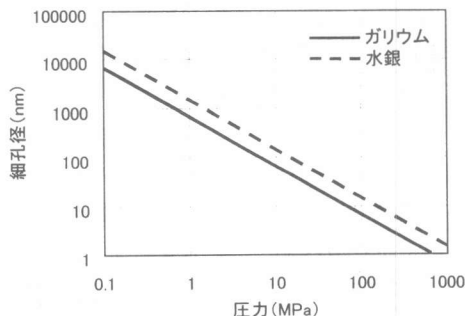


図4 加圧力と圧入できる細孔径の関係

使用し、練混ぜ水は水道水を使用した。練混ぜはモルタルミキサーを用いた。セメントペーストの練混ぜ時間は注水後1分間練り、30秒間さじで練り返し、その後2分間混ぜた。セメントモルタルはセメントと細骨材を入れてから練りを30秒行い、注水後1分間練り混ぜ30秒間で練り返し、その後2分間練り混ぜた。

練り終えた試験体は直径100mm、高さ30mmの円形の型枠に入れ24時間静置した。脱型した試験体は所定の材齢及び養生条件で養生を行った。

(2) 試験片の採取と圧入前の調整

所定の材齢時に図5に示すように試験体中心部付近から、約5mm角程度にダイヤモンドカッターで切り出した。試験体中央部から切り出したのは他の部分であるとブリージングや型枠との接触面で試験片が不均一になるのでこれを防ぐためである。試験片はその後の水和を停止するためにアセトン溶液中に浸せきした。さらにDドライ乾燥法によって48時間乾燥を行い、細孔内の水分を除去した。

(3) ガリウムの細孔内への圧入

2. 1に述べた一連の手順に従い、この試料中にガリウムを圧入、固定した。なお圧入時圧力は最大で150MPaであり、理論的には直径5nmまでの細孔にガリウムは圧入されていることになる。

(4) 観察方法

細孔内部に圧入されたガリウムの観察には、光学顕微鏡による観察、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察、電子線マイクロアナライザー(EPMA)による元素の面分析が適用可能である。この中で光学的手法あるいはSEM観察は視野内でのセメント水和物とガリウムの視覚的識別が非常に難しい。そのためここでは、EPMAによる面分析による細孔構造の可視化を試みた。EPMAは電子ビームを試料に照射し2次電子、反射電子を用いて表面観察を行い、同時に発生するX線を用いて試料の微小部の元素情報を得る装置である。

(5) 測定方法

①観察試験片の採取と表面の研磨

圧入後の試験片は、周りのガリウムをよく取り除いた。また、EPMA面分析のためには観察面の調整が必要であり、そのため次の方法により観察面を作成した。ガリウムの圧入されている試験片を所定の型枠(直径25mm、高さ20mm)に入れ、周囲をエポキシ樹脂で固めた。樹脂硬化後、型枠から取り出し、200、400、1000、1500、2000番の研磨紙で試験片表面を順次研磨し、仕上げに0.25 μ mのダイヤモンドスラリーを用い最終研磨を行った。その後、超音波洗浄を行った。これら一連の表面研磨作業は、ガリウムが融解しないように試料を冷却しながら行った。最後に電気伝導性を付与するために、試験体表面にプラチナコーティングを施した。

②EPMA測定

測定には島津社製電子線マイクロアナライザーEPMA-1400(測定分解能1 μ m)を使用した。測定方法は、まずおおよその測定位置を光学顕微鏡で決定し、その後、この装置の電子顕微鏡機能を用いてさらに精度を上げ測定位置を決定した後、面分析を行った。このときの加速電圧は15.0kVとしビームサイズは最大能力の1 μ mで測定を行った。

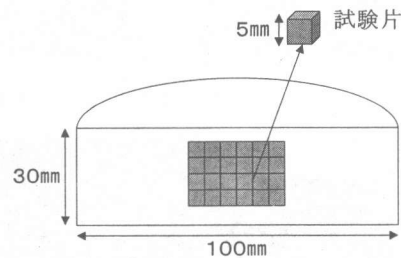


図5 試験片の切り出し

3. 測定結果

EPMAで測定した試料の観察面は、試験体の大きさが小さく、また中央から試料を切り出したことから高さやブリージングがその細孔構造に与える影響は少ないと考え、切り出した方向に関係なく測定を行った。

3. 1 養生条件の影響

図6に養生条件を変えたセメントペースト試験体の測定結果を示す。1つの画素が $1\mu\text{m}$ 角の大きさを示している。図中の色の白い部分ほどガリウムの重量濃度が高い、つまり細孔が存在していることを示す。測定した試験体は水セメント比60%で材齢28日とした。また、養生方法は 20°C 水中と 20°C 、65%R.Hの気中の2つとした。水中養生を行った試験体は全体的に細孔量が少なくなっている。また気中養生を行った試験体は水中養生を行った試験体よりも細孔が全体的に分布していることがわかる。このように気中養生を行った試験体は水中養生を行った試験体よりも細孔量が多いことが分かる。このことから気中養生を行った試験体は水中養生を行った試験体よりも粗い細孔構造になって

いることが分かった。また細孔の分布も全体的にわたっているため、透気・透水の観点から見ても気中養生が水中養生よりも水やガスを通しやすいと考えられる。

図7に $1\mu\text{m}$ 以上の細孔だけを抽出した測定結果を示す。図中の白い部分が細孔を示している。 $1\mu\text{m}$ 以上の細孔を抽出する方法は純粋なガリウムの塊をEPMAによって測定した結果から確実にガリウムが存在する重量濃度の最低値を得て、この値をしきい値とした。しきい値以上ではガリウムが確実に存在することからこれを細孔とした。図7を見ると水中養生の試験体はほとんど $1\mu\text{m}$ 以上の細孔が存在していないのが分かる。一方気中養生の試験体は $1\mu\text{m}$ 以上の細孔が全面に広がっている状態がわかる。さらに径の大きさを見ると水中養生の試験体は

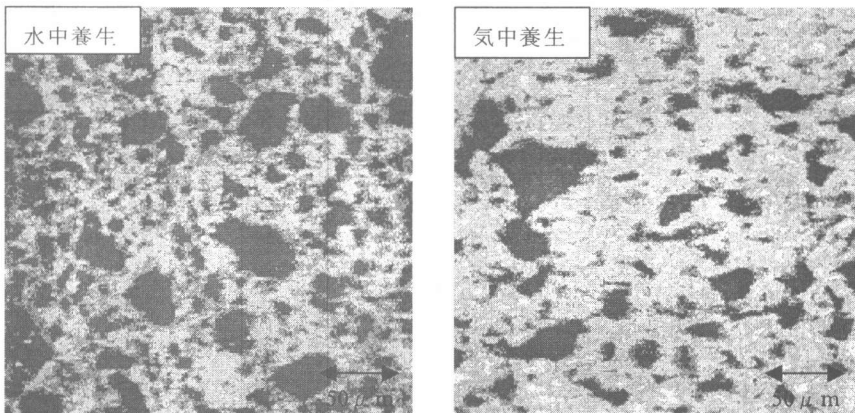


図6 セメントペーストの測定結果 (w/c=60%, 28days)

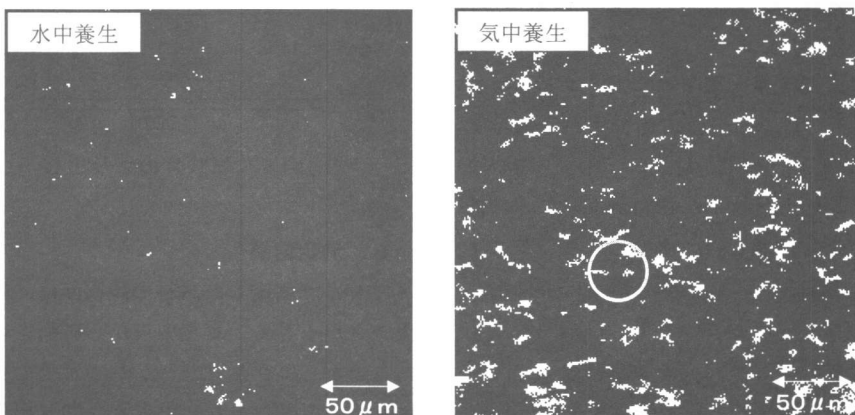


図7 セメントペーストの測定結果 (w/c=60%, 28days)

ほとんどが $1\ \mu\text{m}$ 程度の細孔であるのに対して、気中養生の試験体は最大で $30\ \mu\text{m}$ 程度の径 (図7中の丸で囲った部分) を持つ細孔が存在している。このことから養生条件の変化だけでセメントペーストの細孔構造は極端に変化していることが分かる。

3. 2 骨材の影響

図8に骨材量を変えたセメントモルタル試験体の測定結果を示す。細骨材量はそれぞれセメント重量に対しての比率で C:S=1:2 と C:S=1:3 としたものを用意した。また水セメント比は 60%, 材齢は 28 日で養生は気中に行った。セメントペーストと違い骨材が存在するため細孔がある部分とない部分とがはっきりと区別されている。これはセメントペースト部分に細孔があることを示している。また C:S=1:3

の試験体は C:S=1:2 の試験体よりも骨材量が多いため細孔が全体的に少ないことが分かる。しかし、細孔が骨材と骨材の間に存在している様子がよく分かる。つまりペースト部分が少ないことは全体的に細孔量の減少につながる。

図9に $1\ \mu\text{m}$ 以上の細孔の分布図を示す。これを見ると C:S=1:2 と C:S=1:3 のどちらの試験体も同様な傾向で細孔が分布しているのが分かる。しかし C:S=1:3 の試験体の方が大きい細孔が C:S=1:2 の試験体に比べて多くなっていることが分かる。これは骨材周りの遷移帯の影響が骨材量の増加によって現れたものと考えられる。この様にセメントモルタルでは細孔径と細孔量については骨材量によって大きく変わることが分かる。

また同じ水セメント比 60% のセメントペー

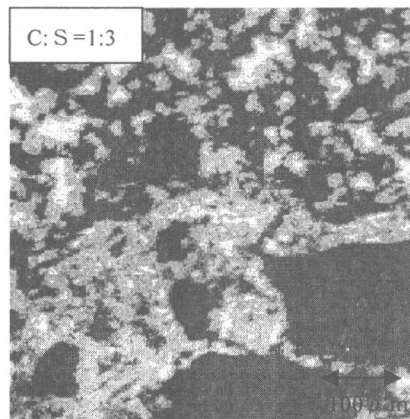
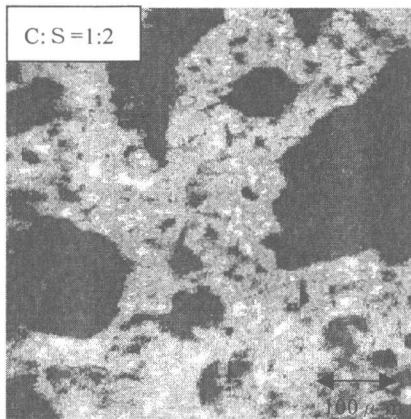


図8 セメントモルタルの測定結果 (w/c=60%, 28days)

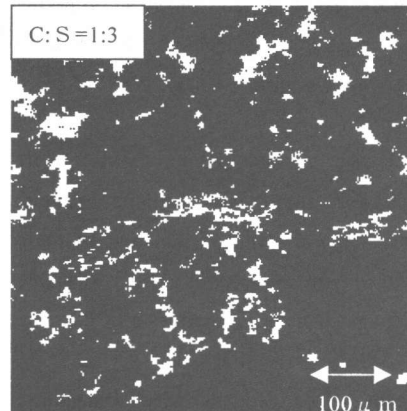
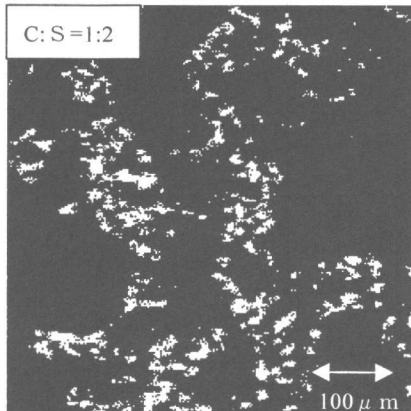


図9 セメントモルタルの測定結果 (w/c=60%, 28days)

ストの試験体と比較したとき細孔の径が大きくなっていることが分かる。これもまた骨材が混入することによって遷移帯の影響が現れているものと考えられる。

4. 結論

本研究から得られた成果は以下の通りである。

(1) 提案した測定法によってセメント硬化体の細孔の形態を可視化することに成功した。

(2) 水中養生と気中養生のそれぞれの養生方法がセメントペーストの細孔構造に与える影響を可視化することで明らかにした。

(3) 骨材がセメント硬化体の細孔構造に与える影響を可視化することができた。

謝辞 :

本研究を進めるに当たり名和豊春先生(北海道大学大学院工学研究科), 橋田 浩氏(清水建設(株)技術研究所)より貴重なご意見をいただきました。さらに石井 元氏(東京工業大学応用セラミックス研究所)からは測定機器開発上の貴重なアドバイスをいただきました。また, 試験装置製作に当たっては人見美代志氏, 河島公夫氏(東京工業大学応用セラミックス研究所)の協力をいただきました。ここに感謝の意を表します。

参考文献 :

- 1) T.C.Powers: Structure and physical properties of hardened Portland cement paste, Journal of American Ceramic Society, Vol.41, No.1, pp.1-6,1958
- 2) Will Hansen, Jamal Almudaiheem: Pore structure of hydrated Portland cement measured by nitrogen sorption and mercury intrusion porosimetry, Microstructure Development During Hydration of Cement, pp.105-114
- 3) P.W.Brown, Dex Shi: Porosity/Permeability Relationships, Materials Science of Concrete II, pp.83-109
- 4) Raymond A. Cook, Kenneth C.Hover: Mercury porosimetry of hardened cement paste, Cement and Concrete Research, Vol. 29, pp.933-943, 1999
- 5) Douglas Winslow, Ding Liu : The pore structure of paste in concrete, Cement and Concrete Research, Vol. 20, No. 2, pp.227-235, 1990
- 6) Y.W.Mai, B.Cotterell: Porosity and mechanical properties of cement mortar, Cement and Concrete Research, Vol. 15, No.6, pp.995-1002, 1985
- 7) D.N.Winslow,C.W.Lovell: Measurements of pore size distributions in cements, aggregates and soils, Powder Technology, Vol. 29, pp.151-165, 1981
- 8) 吉野利幸, 鎌田英治, 田畑雅幸, 柳敏幸: 空隙構造依存性に基づくコンクリート強度推定法に関する研究—第1報 圧縮強度と空隙構造の関係—, 日本建築学会論文報告集, No.312, pp9-17, 1982,2