

論文 画像解析によるモルタルの細孔径分布の測定

五十嵐心一*1・川村満紀*2・渡辺暁央*3

要旨: 反射電子像の画像解析により低水セメント比のセメントペーストおよびモルタルの細孔径分布を求め、同様にして求めた普通強度のモルタルの細孔構造との比較を行った。さらに、養生温度が細孔構造の変化に及ぼす影響を明らかにし、低水セメント比における強度発現機構と空隙率の関係を検討した。画像解析により求められる比較的大きな毛細管空隙の細孔径分布には、養生温度の上昇および水セメント比の低減にともなう細孔組織の緻密化が明瞭に現れた。また、その粗い径の毛細管空隙率と圧縮強度の間には良好な相関性が認められ、超高強度の発現は粗径の空隙率に強く依存することが明らかとなった。

キーワード: 反射電子像, 画像解析, 空隙率, 細孔径分布, 養生温度

1. 序論

コンクリートにおける細孔構造は強度特性や有害物質の輸送現象および耐久性を決定づける重要な要因である。一般的には、この細孔構造を明らかにするために水銀圧入ポロシメータを用い、約 3nm 程度から数 μm 程度の細孔径分布および空隙率を求めている。水銀圧入法の結果とセメントペーストやコンクリートの巨視的な材料特性との対応から、全細孔量だけでなく細孔径の分布が強度や透水性に関わる重要な特性であること、およびセメントペーストとコンクリートではその細孔構造が異なることなど、多くの重要な知見が得られている。しかし、水銀圧入法においては、水銀が進入しうる細孔の連続性の仮定やインクボトル効果、さらにはコンクリートの強度や輸送特性に重大な影響を及ぼすと考えられる比較的大きな径(約 $0.1\mu\text{m}$ 以上)の毛細管空隙に関して詳細な情報を与えないなど、水銀圧入法の本質とその結果の解釈に関わる問題点も抱えている。

一方、4 分割型反射電子検出器を使用して、セメント系材料の研磨面の反射電子像(組成像)

を観察し、これに画像解析法を適用して細孔構造や水饱和度等の定量的評価を行う手法が開発されている^{1,2)}。この方法は反射電子像においては、平均原子番号の大きい相ほど明るくなることを利用したものであり、測定される細孔径の範囲は水銀圧入法とは大きく異なる³⁾。しかし、上述のように、水銀圧入法では過小評価してしまい、実際の細孔構造を再現することができない、細孔の連続性に関するしきい径(約 $0.2\mu\text{m}$)以上の細孔構造を、画像解析法ではその形状や分布に関する仮定を導入することなく直接評価できることが特長である³⁾。したがって、両者の手法の結果を合わせて考察することにより、セメントペーストのより詳細な全体の細孔構造が明らかとなると考えられる。

本研究においては反射電子像の画像解析手法を、比較的若材齢の高水セメント比および低水セメント比のモルタルおよびペーストの細孔径分布の測定に適用した。そして、水セメント比の相違および養生温度が若材齢における細孔径分布の変化に及ぼす影響を明らかにした。さらに、画像解析結果と低水セメント比のモルタ

*1 金沢大学助教授 工学部土木建設工学科 博(工) (正会員)

*2 金沢大学教授 工学部土木建設工学科 工博 (正会員)

*3 金沢大学大学院 自然科学研究科環境基盤工学専攻

ルの強度特性との対応から、強度発現と空隙率の関係についても検討を加えた。

表-1 セメントペーストおよびモルタルの配合

	W/C	シリカフューム セメント	結合材：細骨材	シリカフューム+石英 セメント
ペースト	0.21	0.325	1：0	0.325
モルタル	0.21	0.325	1：1.3	0.62
ペースト	0.50	0	1：0	0
モルタル	0.50	0	1：2	0

2. 実験方法

2.1 使用材料

セメントは普通ポルトランドセメントを使用した。骨材は水セメント比が0.21の超高強度モルタル[RPC (Reactive Powder Concrete)] に対しては、硬質珪石細骨材(粒径 100~300 μ m)と微粉石英(5~10 μ m)を使用した。水セメント比が0.50の普通強度モルタルに対しては、石川県手取川産の川砂を使用した。使用したシリカフュームは市販の粉体品であり、その比表面積は20.0 m²/g、SiO₂含有量は90.8%である。シリカフュームの混入率はセメント量に対して32.5%である。超高強度モルタルに対しては、ポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤および消泡剤をそれぞれ結合材重量に対して5%および2%使用した。以上の超高強度モルタルおよび比較用普通強度のモルタルの配合を表-1に示す。

2.2 供試体作成および養生方法

(1) 圧縮強度試験

JIS R 5201 および JSCE-F506 に従って直径50mm、高さ100mmの円柱供試体を作製した。ただし、300℃の養生を行う場合には、直径20mm、高さ40mmの小型円柱供試体を作製した。設定した養生方法は20℃および90℃の水中養生、200℃の高温常圧養生、および300℃の高温高压養生である。

20℃および90℃の水中養生を行う場合は、打設後24時間にて脱型した。その後、養生温度20℃の場合は材齢7日まで水中養生を行った。また、90℃の場合は、脱型後2日間20℃の水中養生を行った後に、材齢7日まで90℃の温水にて養生を行った。200℃の高温炉内養生を行う場合は、打設後24時間でも脱型せずに

そのまま2日間20℃の水中養生を行った。その後、型枠と一体のまま材齢7日まで200℃の高温常圧の炉内にて養生を行った。なお、高温炉に入れる際に、供試体上面からの乾燥を防ぐために供試体上面にセメントペーストによるキャッピングを施した。300℃の高温高压養生では小型円柱供試体を使用し、打設後24時間にて脱型した後、材齢3日まで水中養生を行い、その後、高温高压炉(300℃、約10気圧)にて養生を行った。図-1に以上の養生方法のダイアグラムを示す。すべての供試体に対して所定材齢において圧縮強度試験を行った。

(2) 反射電子像観察

(1)に記述したのと同様にして作製、養生を行った供試体から所定材齢にて厚さ約10mm、直径25mm程度の円盤状試料を切り出した。円盤状試料をエタノールに24時間以上浸漬して水分の置換を行った後、真空樹脂含浸装置を使用してエポキシ樹脂を含浸させた。樹脂の硬化後、表面を耐水研磨紙を用いて研磨し、表面に金パラジウム蒸着を行って反射電子像観察試料とした。

(3) 画像解析方法とペースト研磨面の観察

観察倍率500倍にてペーストおよびモルタル

養生 温度	材 齢 (日)						
	1	2	3	4	5	6	7
20℃	静 置	20℃水中養生 →					
90℃		20℃水中	90℃温水中 →				
200℃		20℃水中	200℃高温常圧 →				
300℃		20℃水中	300℃高温高压 →				

図-1 養生方法ダイアグラム

の反射電子像を任意の個所で最低5画面取り込んだ。1画像是1148×1000画素からなり、1画素は倍率500倍では約0.22 μm に相当する。取り込んだ画像に対して骨材等の粒子除去やフィルター処理等の1次処理を行った後、細孔に相当する黒色の画素数をカウントし、1画素当たり面積を乗じてその細孔の面積を求めた。さらに、その観察画像に対して単位厚さの体積を考え、細孔は厚さ方向に円筒状であると仮定して面積割合を体積率に変換した(ただし、ここで、円筒は必ずしも厚さ方向に貫通していることを意味しない)。さらに、細孔体積をペーストの密度で除して、通常の水銀圧入法と同様の単位質量当たりの細孔体積として累積細孔径分布曲線を求めた。また、白色の未水とセメント粒子の体積率も同様にして画像解析により求め、初期の配合におけるセメントの体積率との差を水合度とした。

写真-1に画像解析を行った反射電子像の例を示す。水セメント比0.50では、CSH(暗灰色)と互い連結した不規則形状の大きな径の毛細管空隙(黒色)より成る母相中に未水とセメント粒子(白色)が分散したような状態となっており、一部水酸化カルシウムと考えられる不規則な形状で比較的大きな明灰色相も識別できる。一方、水セメント比が0.21とかなり小さい場合(**写真1-(b)**)でも、明らかに粗大な毛細管空隙は存在している。しかし、それらの空隙の連結の程度は低く、孤立した独立空隙として分布しているものが多くなっている。また、**写真1-(a)**と比

較すると、CSHの組織がより緻密で均質であり、またシリカフェームを多量に使用していることから、水酸化カルシウム結晶の大きな相はほとんど存在しないことがわかる。

3. 結果および考察

3.1 水セメント比の相違がセメントペーストおよびモルタルの細孔径分布に及ぼす影響

図-2は水セメント比が0.50のセメントペーストおよびモルタルの細孔径分布を示したものである。いずれの場合も、材齢の進行にともなう全細孔量の減少が明らかであり、特に径が1 μm 以上の大きな径の細孔量の減少が顕著である。また、セメントペーストとモルタルの細孔径分布を比較すると、材齢1日では全細孔量はモルタルの方が大きく、また、セメントペーストでは実質的な最大細孔径が7 μm であるの対してモルタルは約9 μm であり、モルタルの方が粗い径の細孔を多く含むことがわかる。材齢3日においても、セメントペーストとモルタルの細孔径分布および全細孔量の相違が明確であり、セメントペーストにおいて1 μm 以上の粗い径の細孔の減少が顕著である。しかし、そのようなセメントペーストとモルタル間の細孔径分布および全細孔量の相違は材齢7日ではほとんど消失し、セメントペーストとモルタルはほぼ同様の細孔構造を示す。

図-2の細孔径分布と既往の水銀圧入法の結果⁴⁾を比較すると、水銀圧入法では細孔として測定することがほとんどできない0.2~1 μm

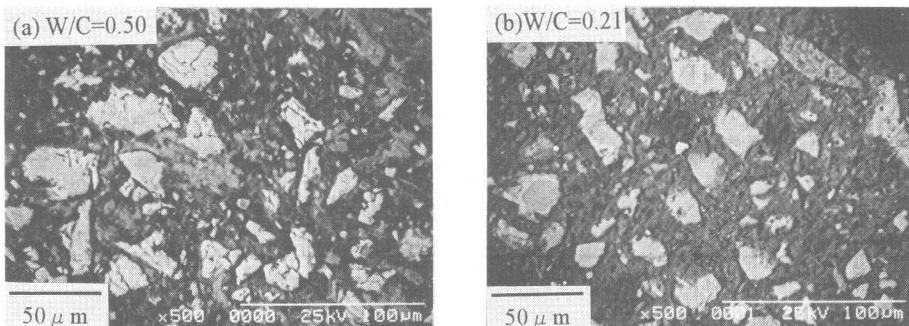


写真-1 反射電子像の例(材齢3日)

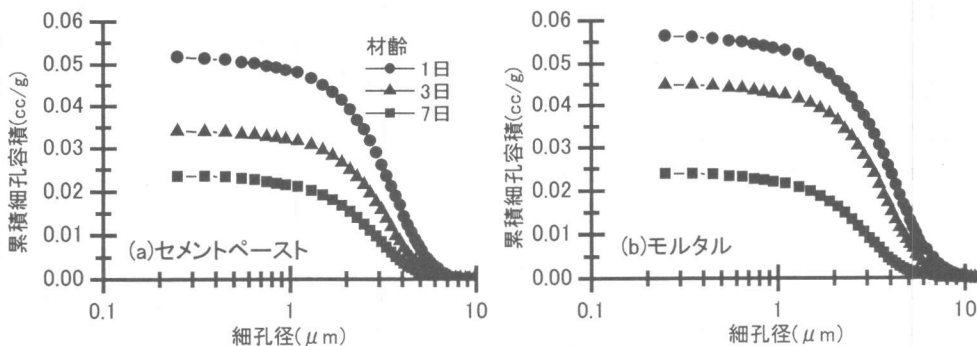


図-2 セメントペーストおよびモルタルの細孔径分布 (W/C=0.50:水中養生 20°C)

の範囲の細孔量が、画像解析法でも同様に少なくなっている。毛細管空隙形成のメカニズムを考慮するならば、この範囲で細孔量が少なくなることに関して、測定原理に起因するのか、実際にこの範囲の細孔径の空隙が形成されにくいのか、画像解析法の結果の解釈に注意する必要があると思われる。

図-3 は水セメント比が 0.21 のセメントペーストおよびモルタル (RPC) の細孔径分布を示したものである。セメントペーストでは材齢の進行にともなう細孔径分布の変化がほとんど認められず、材齢 3 日以降に実質的な分布の変化はない。一方、モルタルの場合は、材齢の進行にともなう全細孔量および細孔径分布の変化が明確であるが、その変化量は水セメント比 0.50 の場合に比べてかなり小さい。モルタルは材齢 1 日においてはセメントペーストよりも大きな空隙率を示し、径の大きい細孔を有するが、材

齢 7 日ではセメントペーストよりも若干低い空隙率にまで低下している。材齢 3 日で既に $5\mu\text{m}$ 以上の空隙はほとんど存在せず、 $1\mu\text{m}$ から $5\mu\text{m}$ の径の細孔量が全細孔量の 90% 以上を占める。水中養生を材齢 7 日まで継続すると、実質的な最大細孔径が約 $4\mu\text{m}$ に減少し、全細孔量もさらに低下するが、材齢 1 日から 3 日までの減少量の方が大きく、養生の初期過程ほど全細孔量の減少割合は大きいことがわかる。

一般に水セメント比の低減は、全細孔量の低減と最大細孔径の減少をもたらす。図-2 と図-3 において、セメントペーストとモルタル毎に水セメント比間の細孔径分布の相違を比較すると、セメントペーストでは材齢 1 日および 3 日の全細孔量が W/C の低減により著しく減少しているが、材齢 7 日では水セメント比が大きく異なるにもかかわらず、ほぼ等しい細孔径分布と全細孔量を示している。また、最大細孔径も水セ

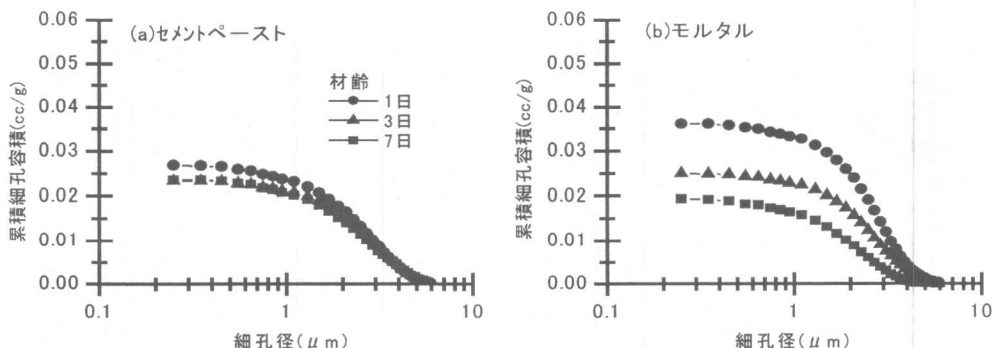


図-3 セメントペーストおよびモルタルの細孔径分布 (W/C=0.21:水中養生 20°C)

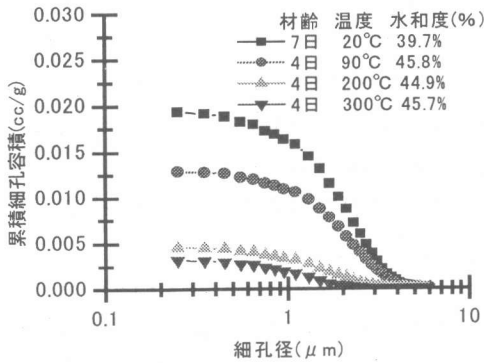


図-4 等水和度における細孔構造の比較

メント比 0.21 のセメントペーストではシリカフュームを多量に使用しているにもかかわらず、水セメント比 0.50 との差はかなり小さい。

一方、モルタルの場合は水セメント比の低減による細孔径分布と細孔量の相違が材齢 3 日まで大きく現れることに関してはセメントペーストと同様である。また、材齢 7 日においては全細孔量の差は大きくはないが、水セメント比 0.21 の方が $1\mu\text{m}$ 以上の粗大な細孔量がかなり少なくなっており、また最大細孔径も大きく低下している。

3.2 養生温度が細孔径分布に及ぼす影響

高温で養生を行うと、初期のセメントの水和反応は促進されるが、セメント粒子表面を覆うように生成した水和反応生成物が、その後の各イオンの拡散に対する障壁となるため、結果として粗い細孔構造が形成される⁴⁾。図-4 は水和水和度がほぼ等しい水セメント比が 0.21 のモルタルの細孔径分布を比較したものである。高温で養生を行っても、細孔構造が径が大きい方向に移行する様子は全く認められず、逆に高温ほど組織が緻密で微細な細孔により構成されている。これは、本実験においては養生温度の影響の大きい初期において 20°C の水中養生を行っていること、および低水セメント比で最初から毛細管空隙に相当する空隙量が少ない場合には、初期の高温養生で毛細管空隙はほぼ充填されてしまうため、粗い細孔組織にはならなかったもの

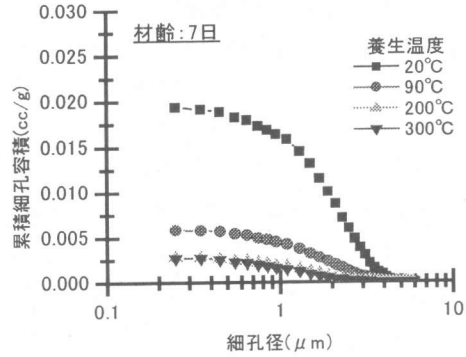


図-5 高温養生を行った超高強度モルタルの細孔径分布

と考えられる。

図-5 は 90°C 、 200°C および 300°C の高温養生を行った水セメント比が 0.21 の高強度モルタルの材齢 7 日における細孔径分布を比較したものである。比較のために、 20°C の水中養生を継続した場合の細孔径分布も合わせて示している。高温養生を行うことによりセメントの水和反応およびシリカフュームのポゾラン反応の促進が明らかであり、全細孔量は著しく減少する。図-4 と比較すると明らかなように、材齢 4 日から 7 日における 90°C の温水養生の全細孔量の減少が顕著であり、 20°C の場合の $1/3$ 以下の細孔量まで低下する。また、材齢 7 日においては、養生温度 200°C と 300°C の間には細孔径分布に全く相違は認められないが、いずれも 20°C に比べて著しく低い細孔量を示し、また $2\mu\text{m}$ 以上の細孔もほとんど存在しない。

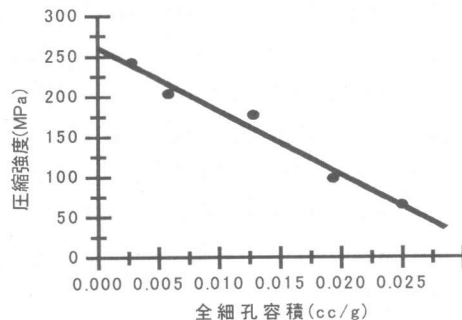


図-6 圧縮強度と全細孔容積の相関性

3.3 空隙率と圧縮強度の相関性

図-6はW/C=0.21の高強度モルタルの圧縮強度と画像解析により求めた全細孔量の関係を示したものである。全細孔量と強度の間には非常に良好な相関性が認められ、空隙量の増大にともない圧縮強度は直線的に低下する。脆性多孔質材料の強度が空隙率に強く影響を受けることに関して、これまでは水銀圧入法により求められた細孔径分布をもとに、その相関性が数多く検討されている⁹⁾。その場合、全細孔量を対象とするよりもある特定の細孔径以上の大きな径の空隙量との間の方が良好な相関性を示すようであり、内川ら⁹⁾は50nm以上の細孔径の空隙量とよい相関を示すことを示している。本画像解析では測定された細孔径は220nm以上であり、図-6の良好な相関性はそれら既往の報告と一致するものである。また、図-6は非常に低い水セメント比においても存在するそのような大きな径の毛細管空隙が強度に対して卓越の因子になることを示しており、高強度化の達成には微細な空隙を含めた全細孔量の低減よりも、大きな径の空隙量の低減がより効果的であることを示している。さらに、20°Cから300°Cの養生温度の範囲において生成されるC-S-H系の反応生成物の種類は異なるが、粗大な空隙量が低減しない限りにおいては、高強度発現には反応生成物の種類は副次的効果しか持たないことを示唆している。

4. 結論

研磨面の反射電子像と画像解析法を組み合わせ、低水セメント比のセメントペーストおよびモルタルの細孔径分布を測定した。本研究にて得られた主な結果は以下のとおりである。

- (1) 水セメント比の低減による細孔量の減少と細孔組織の微細化は若材齢にて顕著であるが、材齢の進行にともない水セメント比間の差は小さくなる。
- (2) 低水セメント比では、細孔組織の材齢の進行にともなう変化は小さい。

- (3) 低水セメント比の場合、養生温度の上昇により緻密な細孔組織を形成し、粗径化の傾向は認められない。
- (4) 画像解析により求めた空隙率とモルタルの圧縮強度間には非常に良好な相関性認められ、高強度発現には粗大な空隙の除去が効果的であることを示唆する。
- (5) 画像解析法においても、0.2~1 μ m程度の径の細孔量が少なく測定された。この結果の解釈に関しては、さらに検討を要する。

参考文献

- (1) Scribener, K.L. and Pratt, P.L.: Back-scattered electron images of polished cement sections in scanning electron microscope, Proc. 6th Int. Conf. on Cement Microscopy, New Mexico, pp.145-155, 1984.
- (2) Scribener, K.L., Bentur, A. and Pratt, P.L.: Quantitative characterization of the transition zone in high strength concretes, Advances in Cement Research, Vol.1, No.4, pp.230-237, 1988
- (3) Diamond, S. and Leeman, M.E.: Pore size distributions in hardened cement paste by SEM image analysis, MRS Symp. Proc. Vol.370, pp.217-226, 1995.
- (4) Verbeck, G.J. and Helmuth, R.H.: Structures and Physical Properties of Cement Paste, Proc. of 5th Intl. Symp. on the Chemistry of Cement, Tokyo, Vol.3, pp.1-31, 1968.
- (5) Odler, I. and Rossler, M.: Investigations on the relationship between porosity, structure and strength of hydrated Portland cement pastes I: Effect of porosity, Cement and Concrete Research, Vol.15, No.3, pp.401-410, 1985.
- (6) 内川浩, 羽原俊祐, 沢木大介: 硬化モルタル及びコンクリート中の遷移帯厚さの評価並びに遷移帯厚さと強度との関係の検討, コンクリート工学論文集, 第4巻第2号, pp.1-8, 1993.