

論文 低融点合金の圧入と電子顕微鏡観察による軽量気泡コンクリートの空隙構造の解析

松井 久仁雄*1・菅野 克彦*2・乙部 博英*3

要旨: 多孔体の解析手段として水銀圧入法は広く用いられるが、実際の構造との対応は解釈の上で困難な点も多く残されている。本研究は、空隙への低融点合金の圧入とミリング処理により作成した断面の電子顕微鏡観察を組み合わせる手法を開発し、それらを用いて軽量気泡コンクリートの空隙構造を解析することを目的とした。その結果、軽量気泡コンクリート中に存在する、大きさの異なる2種類の細孔を特定することができた。この結果に基づき、軽量気泡コンクリートの空隙構造のモデル化を試みた。さらに、本手法は各種多孔体のメソ領域の細孔構造を解析する上で有力な手段であることを確認した。

キーワード: ALC, 空隙構造, 合金圧入, イオンミリング, 電子顕微鏡観察

1. はじめに

多孔質の材料は、その空隙構造に由来する特異な性質を有することから、様々な分野に利用されている。これら多孔質材料の性質はその内部の空隙構造に大きく依存しており、その構造を解析し定量化することは物性発現機構を解明する上で極めて重要である。

細孔構造を解析する方法として、水銀圧入法は広く用いられており、セメント硬化体やコンクリートの構造解明にも広く利用されてきた。しかしこの方法は、ある径からなる細孔の存在比を量的に推定するものであり、その空隙の形状、あるいは空隙の連結の様式についての情報を得ることはできない。

これを解決する手段として、室温で固体となる低融点の金属を、水銀圧入法とほぼ同じ圧入方式を用いて、多孔体の空隙に圧入してそれを直接観察する方法が行われている¹⁻⁴⁾。水銀圧入法では、圧入した後も水銀が液体のため観察が困難である。一方、低融点の金属を用いれば、融点以上の温度で圧入した後に冷却固化して、その分布状態や形状を観察することが可能である。被観察材料の空隙構造が変化しない温度での圧入が必須のため、低融点の金属が用いられる。ガリウムを用いてセメント硬化体を解析した例¹⁾²⁾やウッズメタルを用いてモルタルを解析した例³⁾、ジオポリマーを解析した例⁴⁾などの研究例が報告されている。この手法において圧入した金属の分布状態を明らかにするためには、精密な二次元断面を作成することが極めて重要である。これまでの研究例¹⁻⁴⁾では、試料を切断した後に研磨して、SEMやEPMAを用いて観察している。しかしながらこの方法は手間がかかる上に、ある程度の技量が必要である。また、研磨時に欠落した組織と本来存在する空隙が区別しにくい

などの問題点がある。

軽量気泡コンクリート (ALC) は、セメント、粉砕珪石および石膏等の材料を、スラリー状態で攪拌、予備硬化させた後、水熱養生して得られる建材である。その化学成分はコンクリートと近い。また、構成相として、トバモライトの板状結晶を主体とし低結晶質のC-S-Hを一定量含有する。著者らはこれまでに、ALCとバイコールガラス、珪藻頁岩などの他の多孔体について、水分由来の体積変化を解析した。その結果、これらすべての材料で水分脱着時に膨張を伴う長さ変化の極小値を伴うこと、それがメソ領域の細孔に生成するメニスカスの生成と消失が主な原因であることを明らかにした⁵⁾⁶⁾。単一の細孔からなるバイコールガラスや珪藻頁岩については、高分解能の電子顕微鏡観察により、長さ変化をもたらしたメソ領域の細孔を特定することができた⁶⁾。しかしながら、ALCの空隙構造はこれら2つの材料に比べて複雑であり⁶⁾⁷⁾、体積変化をもたらす空隙構造に不明な部分も残されている。

以上より本研究の目的は、低融点金属圧入という手法と、イオンミリングによる試料断面作成と電子顕微鏡観察の組み合わせにより新たな細孔解析の手法を開発すること、およびそれを用いてALCの空隙構造を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 使用材料

ALCについては、試料の再現性を考え、実験室合成品とした。配合条件は、粉砕珪石 58.8 wt%, 早強セメント 30.9 wt%, 生石灰 7.5 wt%, 二水石膏 2.75 wt%, 発泡剤(金属 Al) 0.06 wt%とし、水/固体比は 0.77 とした。ここで

*1 旭化成建材 (株) 建材研究所 主席研究員 工博 (正会員)

*2 旭化成建材 (株) 建材研究所 研究員 (非会員)

*3 旭化成 (株) 基盤技術研究所 主幹研究員 (非会員)

表－1 低融点金属と表面張力

	融点 (°C)	組成(wt%)					表面張力測定	
		Bi	Sn	Pb	In	Cd	測定温度 (°C)	表面張力 (dyne/cm)
合金A	47	44.7	8.3	22.6	19.1	5.3	70	373
合金B	79	57.5	17.3	0	25.2	0	100	321
合金C	96	52.5	15.5	32.0	0	0	115	285
合金D	124	55.5	0	44.5	0	0	145	289

粉碎珪砂は、純度 92.3%の国産珪石の粉碎粉（プレーン比表面積約 3000 cm²/g）を用いた。製造方法は通常の ALC 製造方法によった⁸⁾。得られた ALC の密度は、0.48g/cm³であった。この ALC について 130°Cで乾燥した後の水銀圧入法における細孔分布を図－1 に示す。1000nm 以上のブロードなピークは発泡剤由来の気泡の影響である。それ以下の領域では典型的な二山分布を示し、水分変化により特異な体積変化をもたらすのは、半径 10nm 付近のピークに由来する細孔である^{5),6)}。これまで、ALC の空隙構造は 2 峰性であることが指摘されている⁷⁾が、ここで見られる二山分布は、この 2 峰性分布ピークのうち、小さい側の細孔がさらに 2 つに分離したものである。この様な二山分布は過去にも報告が見られ、オートクレーブ養生過程で出現するものである⁸⁾。

2.2 低融点金属

2 種あるいはそれ以上の金属より成る合金は、固相線と液相線があり、熔融を開始する温度と完全に熔融が終了する温度が異なる。ある種の合金系では共晶合金という名で知られる一定の組成があり、両者が一致する。この温度は、同じ構成成分から成る他のいかなる合金の完全熔融温度より低くなる⁹⁾。共晶点組成を利用した低融点合金は、多くの組成が知られている^{9),10)}。代表的な 4 種の合金の組成と融点を表－1 に示す。

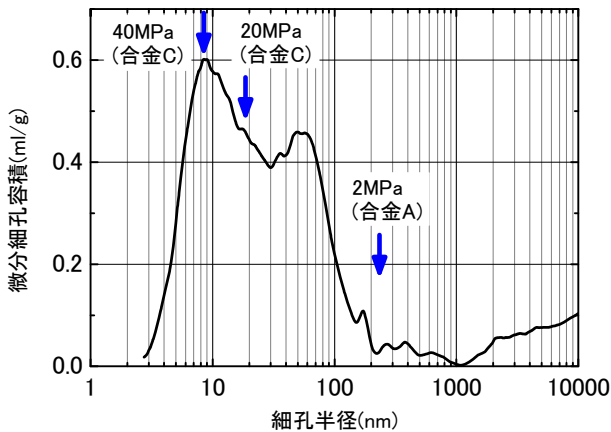
一般に、液体の圧入される細孔直径と加圧力の関係は次の(1)式となる。

$$r = -2\gamma \cos \theta \tag{1}$$

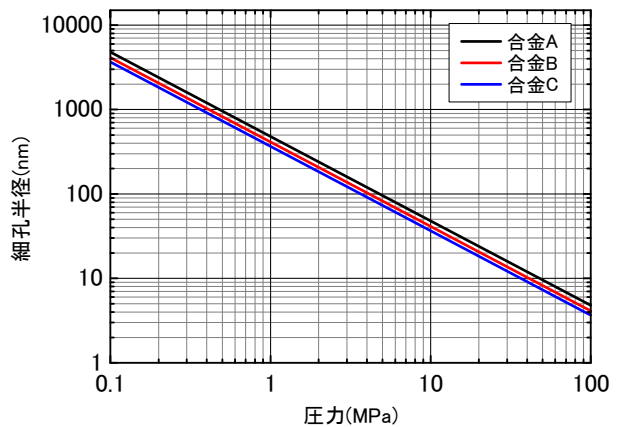
ここで r は細孔半径、 γ は液体の表面張力、 θ は接触角である。加圧力と細孔径を対応づけるためには、用いる金属の表面張力と被圧入試料との接触角が必要である。市販されているこれら合金を用いて、表面張力測定計による測定結果と測定時の温度を表－1 に併せて示す。本測定器においては、キャピラリチューブ下に生成した液滴が落下する瞬間の重量から表面張力を算出している。なお、試料との接触角については測定が困難なため、(1)式の計算にあたり、すべての合金において水銀圧入法において一般的に用いられる 130° とした。計算された加圧力と細孔径の関係を図－2 に示す。ここで、合金 D は合金 C と大きな差異がないため、プロットを行っていない。

2.3 低融点金属の圧入

圧入装置は田中ら¹⁾とほぼ同様の装置を用いた。図－3 に装置と圧入方法の概略図を示す。ALC は 10mm 角に切り出し、130°Cで乾燥した後に用いた。前処理として所定の温度で加熱されたアルミブロック中のポリプロピレン製試験管に低融点合金を入れ、これを溶解した後、試験管下部に試料を針金で固定した。これらを減圧下で 15 分間置いた後、冷却して試験管ごと取り出した。これを薄いゴム袋に封入した後、所定の温度に制御された円筒形加圧治具とプレス機を用いて加圧処理を行った。圧力がほぼ安定するまで加圧した後に、試料を取り出し、



図－1 用いた ALC の細孔分布



図－2 加圧力と圧入できる細孔半径の関係

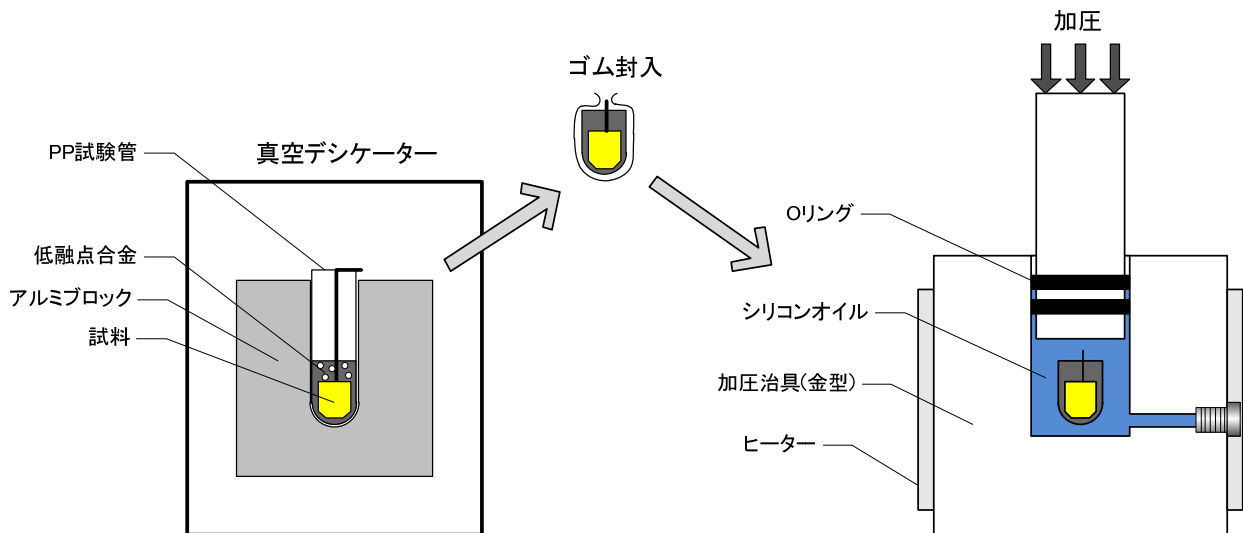


図-3 金属圧入装置の概要

余分な合金を取り除いた後に冷却して観察用試料とした。ここで金属製の加圧治具は本研究のために新規に加工製作したもので、ピストン直径は25mmでシリコンオイルを用いた静水圧加圧が可能な加圧治具である。

低融点合金の圧入にあたり、合金Aを用いた圧力2MPaでの圧入処理、合金Cを用いた圧力20MPaおよび40MPaにおける圧入処理を行った。圧入時の温度は、合金Aの場合は80℃、合金Cの場合は130℃とし、それぞれ融点よりも約30℃高い温度とした。圧入合金として合金Cを用いた理由は、次節で述べるミリング処理により試料断面の温度が上昇して、断面作成時に合金が溶融することを防ぐ目的からである。従って、合金Aを用いた試験ではミリング処理による断面作成は行っていない。

本研究では、ALCに特異な体積変化をもたらす半径10nm付近の細孔の特定が重要な目的のひとつである。従って圧入圧力としては、2, 20, 40MPaの3条件とした。実際に圧力計から読み取った数値は、それぞれ1.8, 18.3, 41.7MPaであった。図-2から、これらの圧力において金属が侵入する細孔半径を算出して図-1に併記した。図-1から、溶融合金は2MPaの圧力において、ほぼ発泡剤由来の気泡に侵入し、20MPaの圧力では、溶融合金は半径50~60nmにピークを持つ細孔にほぼ侵入するものと推定される。さらに、40MPaの圧力では、半径10nm付近にピークを持つ細孔のうち、ピーク半径より大きい領域に侵入するものと考えられる。

2.4 試料断面の作成

近年、電子顕微鏡の試料作製法において、FIB (Focused Ion Beam) 法、BIB (Broad Ion Beam) 法などのイオンビームを用いた断面作製法が開発され、無機材料においても短時間に極めて精密な試料断面が得られるようになった¹⁾。本研究においては、アルゴン (Ar) イオンビー

ムを用いたミリング処理 (BIB 法) により二次元断面を作成することとした。装置は、日本電子製 SM-09010 を用い、加速電圧 5kV、加工時間 3 時間とした。

2.5 SEM 観察

SEM 観察は、日立製 FE-SEM S-4700 を用い、加速電圧 5kV で断面観察を行った。一部の観察では、反射電子像による観察も行った。

3. 結果と考察

3.1 圧力 2MPa における圧入

図-4に合金Aを圧力2MPaにて圧入した時のALCを破碎して、その破面を反射顕微鏡観察した写真を示す。濃い灰色あるいは金属光沢をしている部分が圧入した合金である。発泡剤由来の気泡の一部に合金が侵入していることが観察される。逆に、合金が侵入していない気泡も一定量存在している。これらの事実は、2MPaの圧力に対応する径、すなわち半径約250nm付近、あるいはそれより大きい径を持つ細孔は、一部の気泡間を連結して合金の気泡への侵入経路として機能していることを

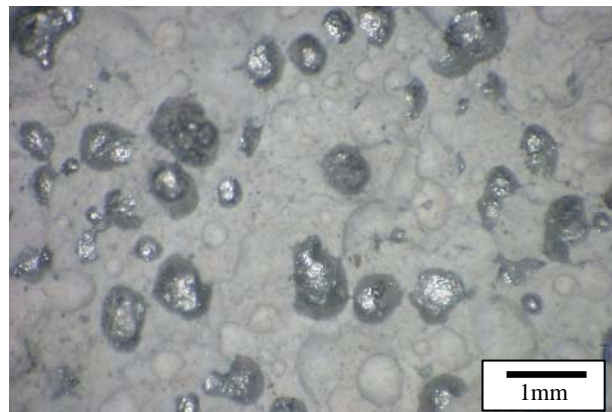


図-4 2MPa 圧入後の断面 (反射顕微鏡観察図)

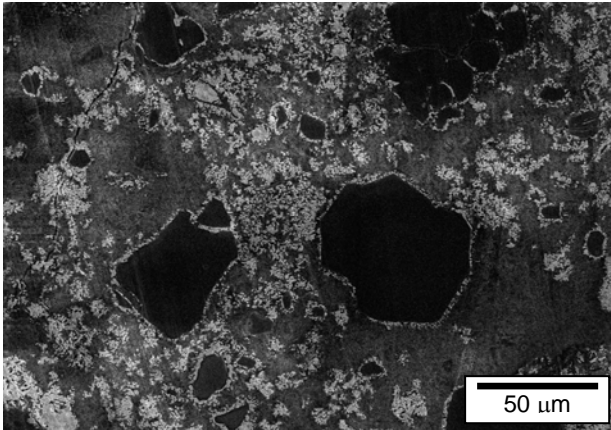


図-5 20MPa 圧入後の ALC 断面（二次電子像）

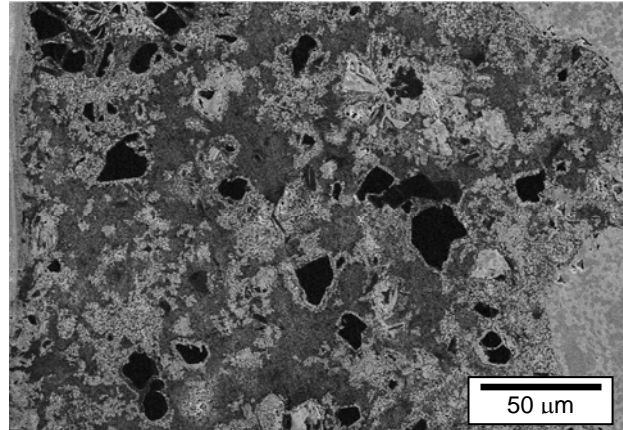


図-8 40MPa 圧入後の ALC 断面（二次電子像）

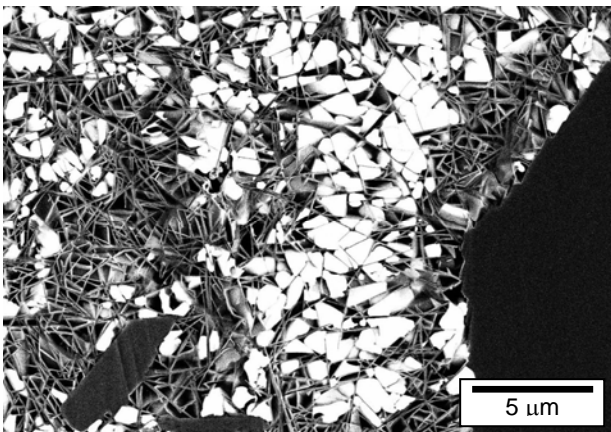


図-6 20MPa 圧入後の ALC 断面（反射電子像）

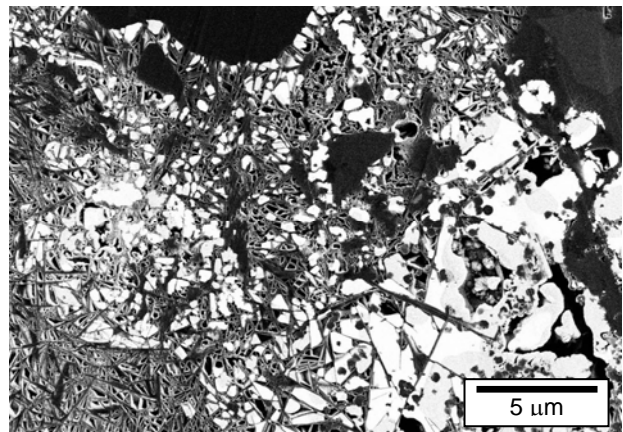


図-9 40MPa 圧入後の ALC 断面（反射電子像）

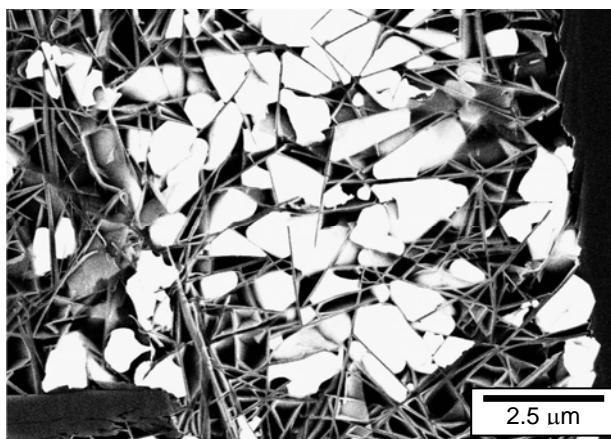


図-7 20MPa 圧入後の ALC 断面（反射電子像）

示している。ここで、気泡を除いたマトリックス部には、顕著な合金の侵入が見られないことを SEM 観察から確認した。

3.2 圧力 20MPa における圧入

図-5~7 に圧力 20MPa にて圧入した時のミリング処理後断面の SEM 観察図を示す。なお、ここで高倍の断面図（図-6, 7）は、侵入した合金と ALC 組織との区別を明確にするために、反射電子像での観察としている。いずれの図においても観察は粗大気泡部を避けて

行っている。図-5~7 にて、黒色に見える緻密な組織は ALC 原料のひとつである珪石粒子の断面であり、水熱養生過程において残留したものである。高倍の写真において板状に見える結晶は、ALC の主要構成物であるトバモライト ($5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) の結晶である。白色に見える部分が圧入された低融点合金である。珪石粒子、圧入合金ともに断面のエッジは非常にシャープであり、その分布状態と形状を詳しく観察することが可能である。また、イオンミリング処理により、低融点合金が溶融した様子も観察されていない。すなわち、イオンミリングによる断面作成は、圧入した低融点合金の分布状態を知る上で非常に有効であることが確認できた。

図-5 において低融点合金はマトリックス中にまだら模様状に存在するとともに、残留珪石の周辺部に存在していることが明瞭に観察される。この合金が存在する位置が、図-1 の半径 50~60nm にピークを持つ細孔に相当すると考えられる。図-7 の高倍率の観察結果から、珪石周辺部を除くと、合金が存在している部分のトバモライト結晶に囲まれた空間（合金侵入部）は、存在していない部分のそれに比べてわずかに大きく、集合体として存在していることがわかる。ALC の気泡を除いたマトリックス部の構造モデルとして、松井ら⁵⁾は連結して気

体や液体の経路となる空隙とそれに連結するインクボトル空隙から成ると推定している。このわずかに大きい空隙の集合体が、水銀圧入法における半径 50~60nm にピークを持つ細孔の実体であると推定できる。なお、断面はあくまで二次元断面のため、合金の分布からその侵入経路を直接観察することはできない。しかしながら、この分布状態からこれらの気体や液体の経路となる空隙が、気泡を除いたマトリックス中に三次元網目状に分布していると考えられる。

一方、珪石表面の合金侵入部に着目すると、ほぼすべての珪石表面に合金侵入部分が存在している。ALC の養生過程で珪石は、重量で約半分程度が溶解する¹²⁾。すなわち、これら合金侵入部分は、ALC の組織形成過程において、珪石の溶解すなわち珪石の体積減少に伴いその周辺に生成した空隙に相当すると考えられる。これら空隙が、前述の他の気体や液体の経路となる空隙と連結した結果、低融点合金の侵入部分となったものと考えられる。

3.3 圧力 40MPa における圧入

図-8, 9 に圧力 40MPa の時のミリング処理後断面の SEM 観察図を示す。高倍率の写真(図-9)は反射電子像による観察図である。合金が侵入した白色まだら模様領域が明らかに増加している。しかし、その分布位置は全域にわたって均等に増加しているのではなく、圧力の増加に伴い、いくつかの分布領域がそれを広げていくように観察される。逆に言えば、合金が侵入することができない領域、すなわち図-8に見られる不定形の暗い灰色部分がある大きさで明瞭に観察できる。これらは非常に複雑な形状をしているが、10~30 μm 程度の大きさで観察される。

3.4 ALC の空隙構造モデル

以上の観察から、ALC の空隙構造をモデル化したものを図-10に示す。ここで珪石粒子は簡便のためモデル図から除いている。気泡を除いたマトリックス部分は、トバモライトの板状結晶のセル構造から成る。その内部を、水銀圧入法にて半径 50~60nm のピークとして観察される連結した細孔が網目状に存在している、とするモデルである。これら網目状細孔は気体や液体の経路として作用することから、発泡剤由来の粗大気泡を相互に連結していると考えられる。なお、図-4において、半径 250nm 付近(2MPa 相当径)の比較的大きな径を持つ細孔も、一部の気泡間を連結して存在していることを前述した。本モデルではこれら比較的大きな細孔も網目状細孔とし、これらを区別して描いていない。過去の報告⁷⁾でも、水分の経路として機能する細孔が ALC 中に一定量存在することが指摘されている。なお、本モデル図は三次元構造を透視図としてモデル化したものである。図-5の SEM 観察結果において、これらは連結した細孔

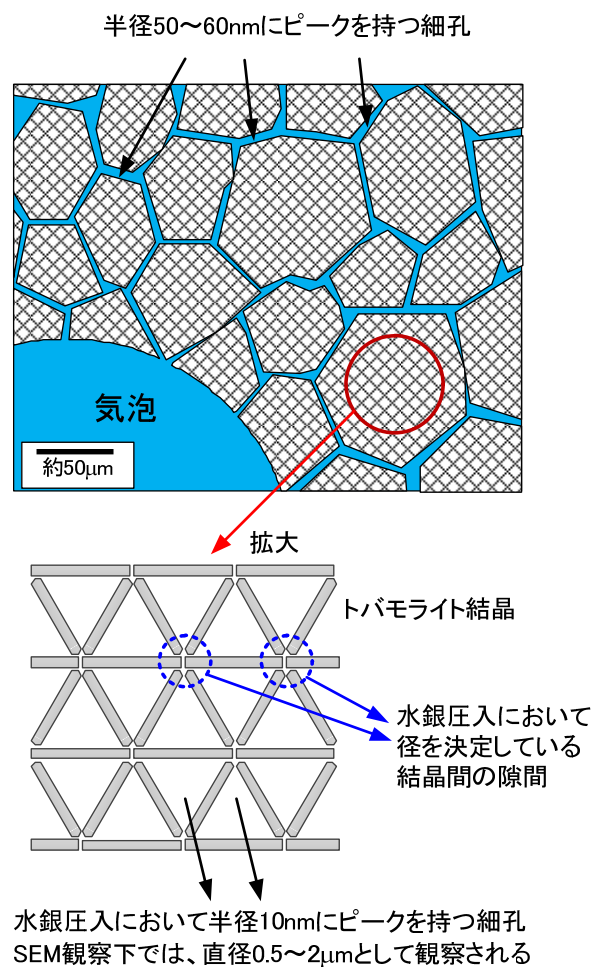


図-10 ALC の空隙構造モデル

として観察されていないことから、その形状は管状に近いと考えられる。

一方、これら網目状細孔に囲まれたマトリックス部は、図-6, 7から明らかなように、トバモライトのセル構造から形成されている。図-7から、そのセル構造(多面体)の空隙径を見積もると、0.5~2 μm 程度である。この大きさは、図-1の半径 10nm のピーク位置と比較して大きく異なっている。この差異は、水銀の圧入に際してはこれら細孔がインクボトルとして作用するために、生じるものと考えられる。

本研究およびこれまでの断面の SEM 観察⁵⁾⁶⁾から、この細孔領域を模式化して図-10下部に示す。ここではトバモライト結晶とそれに囲まれる空間を単純化して二次元図として描いている。この空間はトバモライト結晶間の隙間を介して隣の空間と連結している。すなわち、トバモライト結晶に囲まれた空間がインクボトルの胴部に、隣接する空間の間に存在するわずかな隙間がインクボトルの口元に対応し、その周囲の空間と相互に連結しているというモデルである。すなわち、水銀圧入において計算されるこの半径 10nm という大きさは、これら

隙間（出入口）の平均的な半径に相当する。しかしながら、この出入口径は半径 10nm と非常に小さく、本研究の観察が二次元断面であることから、この出入口に相当する空隙を明確に特定することはできなかった。

このような特徴的な細孔構造は、連結球状細孔あるいはケージ状細孔として、これまでも界面活性剤を使用して合成した規則性メソ多孔体に報告が見られる¹³⁻¹⁵⁾。ただし、ALC の場合はその大きさはこれら多孔体の細孔径と比べて著しく大きい点が異なっていると言える。

ALC は、バイコールガラスなどと同様に湿潤状態から乾燥する際に、一旦収縮後に膨張するという特異な体積変化⁵⁾⁶⁾を呈する。本研究の観察結果から、この挙動は、これら空隙の出入口、すなわちケージ状細孔の連結部に生成あるいは消滅するメニスカスが直接の原因となっていると考えられる。なお、実際の水分の存在位置についてはさらなる検討が必要と考えられる。

4. まとめ

低融点合金の圧入とアルゴンイオンビームを用いたミリング処理による断面の走査型電子顕微鏡観察から、軽量気泡コンクリート（ALC）の空隙構造を解析し、次の事が明らかになった。

(1) ALC の細孔に侵入させた合金の分布状態を明瞭かつ精密に観察できた。これにより、水銀圧入法で計算された細孔分布と実際の空隙との対応が可能になり、多孔体の細孔構造、特にメソ領域の細孔構造の解析法として有力な手段となり得ることがわかった。

(2) これまで ALC の水銀圧入法で観察されていた半径 50~60nm 付近にピークを持つ細孔は、気泡を除いたマトリックス部に網目状に存在していること、一部は残留珪石の周辺部に存在していること、が明らかになった。

(3) ALC の水分由来の体積変化に直接関与しているとされる半径 10nm 付近にピークを持つ細孔は、トバモライト板状結晶に囲まれた空隙に対応し、水銀圧入法から算出される細孔径はそれら空隙の出入口の径に相当していると推定された。

ALC は構成相および化学組成の面でセメント硬化体やコンクリート材料に近いため、ここで得られた知見は、未だ議論が続いているコンクリートの乾燥収縮メカニズムの解明に応用できることが期待される。

参考文献

1) 田中享二, 胡桃澤清文: セメント硬化体の細孔観察手法の開発, 日本建築学会構造系論文集, 第 532 号, pp.21-26, 2000

- 2) K. Kurumisawa, K. Tanaka :Tree-Dimensional Visualization of Pore Structure in Hardened Cement Paste by the Gallium Intrusion Technique, *Cement and Concrete Research*, Vol.36, pp.330-336, 2006
- 3) R. R. Lloyd, J. L. Provis, K. J. Smeaton, J. S. J. van Deventer :Spatial distribution of Pores in Fly Ash-Based Inorganic Polymer Gels Visualized by Wood's Metal Intrusion, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol.126, pp.32-39, 2009
- 4) K. L. Willis, A. B. Abell, D. A. Lange :Image-Based Characterization of Cement Pore Structure Using Wood's Metal Intrusion, *Cement and Concrete Research*, Vol.28, pp.1695-1705, 1998
- 5) 松井久仁雄, 小川晃博: 多孔質材料の空隙構造と体積変化挙動の連関, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.30, No.1, pp.495-500, 2008
- 6) 松井久仁雄, 小川晃博: 多孔質材料のメソ細孔と水分由来の体積変化挙動との連関, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.31, No.1, pp.703-708, 2009
- 7) 多田眞作: ALC の空隙構造と水分特性, *コンクリート工学論文集*, Vol.1, No.1, pp.155-164, 1990.1
- 8) T. Mitsuda, K. Sasaki, H. Ishida, :Phase Evolution during Autoclaving Process of Aerated Concrete, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.75, No.7, pp.1858-63, 1992
- 9) 日本錫センター : 錫含有低融点合金, pp.1-3, 1967
- 10) 日本金属学会編 : 改訂 4 版 金属データブック, 丸善, pp.213-214, 2004
- 11) 日本電子顕微鏡学会関東支部 : 新・走査型電子顕微鏡, 共立出版, pp.192-198, pp.376-377, 2011
- 12) K. Matsui, J. Kikuma, M. Tsunashima, T. Ishikawa, S. Matsuno, A. Ogawa, M. Sato :In situ time-resolved X-ray diffraction of tobermorite formation in autoclaved aerated concrete: Influence of silica source reactivity and Al addition, *Cement and Concrete Research*, Vol.41, pp.510-519, 2011
- 13) K. Morishige, M. Ito :Capillary condensation of nitrogen in MCM-41 and SBA-15, *J. Chem. Phys.*, Vol.117, pp.8036-8041, 2002
- 14) F. Kleitz, D. Liu, G. M. Anilkumar, I. Park, L. A. Solovyov, A. N. Shmakov, R. Ryoo :Large cage face-centered cubic Fm3m mesoporous silica: Synthesis and structure, *J. Phys. Chem. B*, Vol.107, pp.14296-14300, 2003
- 15) 森重國光 : 規則性メソ細孔多孔体内での毛管凝縮, *ゼオライト*, Vol.25, No.2, pp.51-58, 2008