

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	セメント硬化体の空隙構造の観察手法の開発
Title(English)	Development of technique for observing pore structure in cement-based material
著者(和文)	胡桃澤清文
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第5437号, 授与年月日:2003年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第5437号, Conferred date:2003/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

G2002
Ku

平成 14 年度博士論文

セメント硬化体の空隙構造の観察手法の開発

**Development of Technique for Observing Pore Structure
in Cement-Based Material**

東京工業大学総合理工学研究科

環境理工学創造専攻

胡桃澤 清文

セメント硬化体の空隙構造の観察手法の開発

論文目次構成

第1章 序論

1.1 研究の背景	・・・2
1.2 研究の目的	・・・4
1.3 論文の構成	・・・5
1.4 既往の研究	・・・6

第2章 セメント硬化体の空隙構造の観察手法の提案

2.1 はじめに	・・・9
2.2 従来の方法による測定	・・・12
2.3 空隙内固定材料としてのガリウムの適用	・・・15
2.4 測定方法の詳細	・・・16
2.5 EPMA による測定	・・・20
2.6 まとめ	・・・25

第3章 セメント硬化体の空隙構造の2次元画像による評価

3.1 はじめに	・・・27
3.2 硬化セメントペーストへの適用	・・・27
3.3 セメントモルタルへの適用	・・・33
3.4 コンクリートへの適用	・・・36
3.5 空隙率の算出	・・・33
3.6 形態からみた細孔の連続性の検討	・・・41
3.7 まとめ	・・・53

第4章 セメント硬化体の空隙構造の3次元画像測定と評価

4.1 はじめに	・・・56
4.2 3次元構造の測定法	・・・56
4.3 硬化セメントペーストの3次元空隙構造	・・・58
4.4 空隙率の評価	・・・63
4.5 まとめ	・・・64

第5章 セメント硬化体の空隙構造のモデル化

5.1 はじめに	・・・67
5.2 空隙構造のモデル化の手法	・・・67
5.3 空隙モデルの検討	・・・73
5.4 まとめ	・・・74

第6章 空隙画像による物質透過性評価への適用

6.1 はじめに	・・・76
6.2 透過性評価の実験概要	・・・76
6.3 空隙の連結率の定義	・・・77
6.4 硬化体の拡散性への適用	・・・85
6.5 まとめ	・・・91

第7章 結論

付録	・・・98
----	-------

研究に関連して筆者が発表した公表論文	・・・113
--------------------	--------

論文概要	・・・115
------	--------

英語概要	• • • 117
------	-----------

謝辞

第 1 章 序論

1. 1 研究の背景

コンクリート構造物は、現在の建物の中でもっとも多く建てられている。そのためコンクリート構造物の現在の劣化状況、また新規に建造されるコンクリート構造物の耐久性、強度を予測することは工学的に最も重要な点である。しかし、そのコンクリートの物性は未だに完全には理解されていない。また、その劣化機構や強度発現のプロセス等は理解されつつあるが完全に明らかにされてはいない。つまり、コンクリートの強度や耐久性を評価することは難しくその予測を行うことも大変難しい。その中でコンクリート中にある空隙構造が強度、透気・透水性に大きく影響を与えているといわれている。つまりコンクリート中にある空隙構造を把握することが、コンクリートの物性を理解する上で重要と言える。

表1-1にセメント硬化体の空隙構造が影響する要因を示す。強度に関しては空隙量の減少が強度を高める重要な要因であり、空隙量の増加は逆に強度を低下させる要因となる。その他のセメント硬化体の物性も基本的には空隙量の増加はその性能を低下させる要因となるが、対凍結融解抵抗性に関しては適度な空隙が適度な大きさで存在することが性能を高めることになる。これは空隙内の水分の移動が強く影響を与えているためである。このように水分の移動を含めた空隙内の物質の移動はコンクリートの性能を考える上で重要な要因であり、空隙の正確な形状が必要不可欠であると考えられる。

表 1-1 セメント硬化体の空隙構造が影響する要因

強度	50nm以上の毛細管空隙量 減少→向上 30 μ m以上の気泡量 増加→悪化
イオン透過性	50nm以上の毛細管空隙量 減少→向上
透気・透水性	100nm以上の粗大連続空隙量 減少→向上
耐凍結融解抵抗性	30 μ m～1mmのエントレインドエア量 増加→向上 6nm～20nmの微細毛細管空隙量 増加→向上

そのため図1-1に示す各種測定法が現在空隙構造を測定する方法として提案されている。ゲル空隙と呼ばれる極めて小さい領域の空隙量を測定する方法として窒素や他の気体を空隙内に吸着させその量とそれに対応する径を測定する方法として提案されている。この測定法はかなり小さいナノレベルでの空隙を測定する方法としては優れているがマイクロレベルでの測定には適していないのが現状である。次にゲル空隙よりも大きな領域であるキャピラリー空隙（毛細管空隙）に存在する空隙量を調べる手段として現在、水銀の濡れにくさと常温で液体であるという性質を利用し、これを高圧で空隙内に圧入し、圧入された水銀容積と圧力の関係から各直径の空隙がどの程度存在するかを量的に調べる、いわゆる水銀圧入法が広く用いられている。これはコンクリートやモルタルの物性を支配する領域の空隙を測定するのに適した方法であり、この測定法により化体内部空隙の理解が飛躍的に深まった。しかしこの方法も、各直径の空隙がどの程度存在するかを量的に推定するものであり、その空隙がどのような形態をしており、それが硬化体内でどのように存在してい

るかという情報を得ることができない。

次に空隙径が数十 μm 程度より大きい場合には光学顕微鏡、X線CT法により空隙の大きさや形状等は現状でも測定は可能であるが、セメント硬化体の物性を卓越して制御されている小さいサイズの領域には適用できず、一方小さいサイズの組織を対象としての走査型電子顕微鏡（SEM）の観察では、空隙の認識が難しくそれらの測定が困難である。

このように現在ではマイクロレベル以下での空隙の形状やどこに分布しているかを測定することはかなり難しいのが現状である。

- ① 気体吸着法(0.04～1nm)
- ② 水銀圧入法(3nm～30 μm)
- ③ 光学顕微鏡による観察(30 μm 以上)
- ④ X線CT法(0.3mm以上)

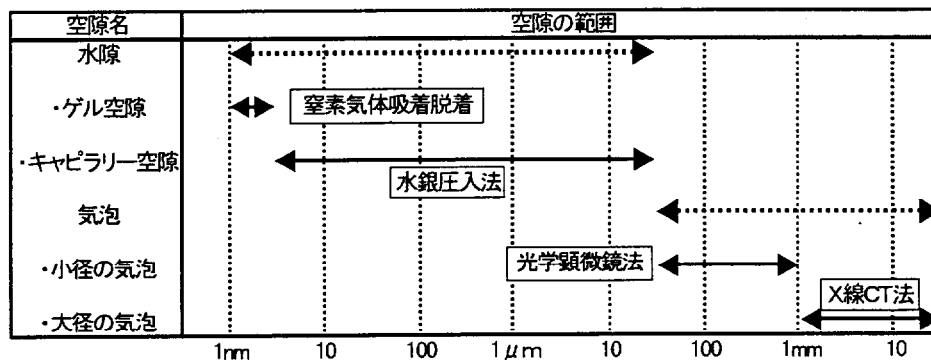


図1-1 空隙構造の測定方法

1. 2 研究の目的

前節1. 1で述べたように空隙構造の形状や分布位置は既存の測定法では十分に明らかにされていない。その測定例を図1-2に示す。図の左に示すように水銀圧入法では径に対応した空隙量を測定するとはできるが、空隙の形状を測定することはできない。逆にX線CT法では空隙の形状はマクロ的に観察することは可能であるがマイクロレベルでの測定を行うことができない。そこで本研究ではマイクロレベルでのセメント硬化体中の空隙構造を明らかにすることを目的とする。そのためにセメント硬化体の空隙構造を可視化するための手法を提案し、それを用いて評価を行う。さらにこの手法を用いてセメント硬化体の空隙構造のモデル化を行い簡単に2次元断面から3次元構造の再構成を行う。また、得られた空隙構造から空隙内部を移動する物質の透過性、特に空隙中の水分の移動およびイオンの拡散について適用を行った。

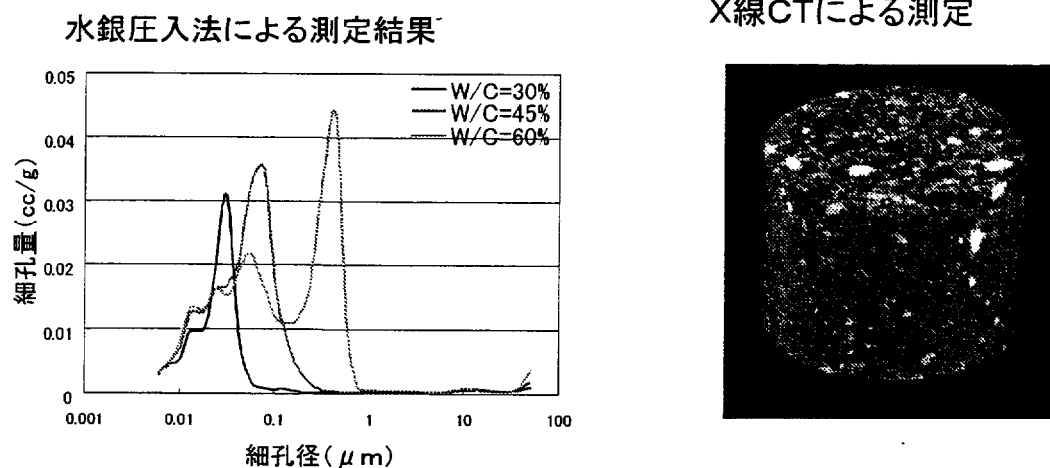


図1-2 既存の測定法による空隙構造の測定

1. 3 論文の構成

本研究における論文の構成を以下に示す。また論文の流れを図1-3に示す。

「第1章 序論」においては本研究の背景とその目的について述べた。

「第2章 セメント硬化体の空隙構造の観察法の提案」においてセメント硬化体の空隙構造を可視化するための観察手法を提案検討する。

「第3章 セメント硬化体の空隙構造の2次元画像による評価」では2章で提案した観察手法を用いて各種条件を設定したセメント硬化体の空隙構造の2次元的评价を試みた。

「第4章 セメント硬化体の空隙構造の3次元画像測定と評価」では3章で明らかにした2次元的评价を実際には3次元分布をしている空隙構造に対して行うために3次元画像を得て検討した。

「第5章 セメント硬化体の空隙構造のモデル化」ではいままで検討した結果から空隙構造のモデル化を試みて、そのモデルの妥当性を検討した。

「第6章 空隙画像による物質透過性評価への適用」では空隙構造がそのセメント硬化体の物質透過性にどのように影響しているかを検討した。

「第7章 結論」では本研究から得られた結果をまとめた。

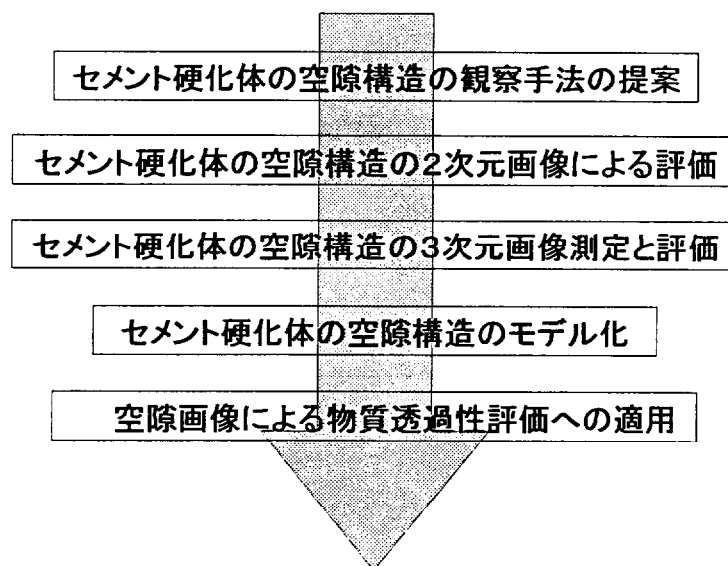


図1-3 論文の流れ

1. 4 既往の研究

既往の研究について述べる。セメント硬化体の空隙構造に関しては古くは Powers¹⁾が行っている。ここで空隙についての定義を行っている。そしてこの量がセメント硬化体の物性に影響を与えと言及している。ここではその空隙量と透過係数との比較を行い、空隙量とその係数は相関があることを述べている。空隙量とセメント硬化体の物性の関係は数多くの研究者^{2)・8)}が検討を行っている。

Washburn らによって開発された水銀圧入法によってその空隙構造は明らかにされてきた。この水銀圧入法は常温下で液体である水銀を空隙内に高圧で圧入することによってその圧力に対する侵入量からその径に対する空隙量がどのくらいあるかを測定している。この測定法をコンクリートやモルタルと言ったセメント硬化体に適用することでこれら多孔体の空隙構造の理解は格段に進んだ。しかしこの測定法にも欠点が多く指摘されている。

例えばインクボトル効果と呼ばれる現象である。水銀圧入法は大きい径から水銀が侵入していく仮定をとっている。これは試験体の表面には大きい空隙があり中には小さい空隙が存在すると仮定である。しかし実際の試験体はそのような理想的な構造をとるわけではなく、試験体内で大きい空隙と小さい空隙が複雑に入り組んでいる。つまり試験体内部に表面近くの空隙よりも大きな空隙があったときには、正確な測定を行うことはできず、小さい空隙の量が過大に評価されてしまう。また水銀が空隙に侵入する際に高圧で入り込むために実際にあった空隙壁を破壊しているという指摘もなされている。しかし現在でもこの方法が簡便に空隙構造を測定できるために、最も広く利用されている。

しかし近年SEMやその他の機器類が飛躍的な進歩が見られ、実際のコンクリート中の微細構造が明らかになってきた。コンクリート中の水和生成物等がナノレベルで観察を行えるようになり、生成物の観点からみた空隙構造を明らかにされつつある。

羽原ら^{9)・10)}は空隙構造を4段階にわけそのそれぞれの空隙の大きさにより空隙の測定手段を分解する提案を行っている。ナノレベルの測定には窒素吸着法などの気体吸着法を用い、それより大きい空隙には水銀圧入法を用いその空隙量を測定する提案をしている。さらに大きい径に対してはX線CT法また光学顕微鏡による観察という手法を用いるべきだと主張している。

近年コンピュータの進歩が著しく安価にかなりハイスペックなコンピュータを手に入れられようになった。そのおかげでコンピュータシミュレーションの技術も格段に進歩を遂げた。これはセメントの水和反応のシミュレーションにも適用されている。Breugl¹¹⁾はセメント粒子の一つ一つについて水和反応によって生成物が進展するプログラムをつくり、強度の推定等を行っている。またBentzら¹²⁾は1つのピクセルにセメント粒子や水を割り当てそれがどのように水和していくかをシミュレーションし、最終的には強度とともに拡散係数の推定をパーコレーションという数学的理論を適用している。

空隙構造と各種のセメント硬化体の物性との関係は多く行われている。しかし形態からみたセメント硬化体の物性との比較を行った研究はほとんどないのが現状である。

3次元形状についての研究^{13)・17)}はセメント硬化体についてはコンクリートのようなかなり大きな空隙が存在する場合については行われているが、さらに小さい空隙に関して行っている研究はほとんどない。行われている研究のほとんどがX線CT法や光学顕微鏡を用いての測定であるために、その精度はかなり劣るのが現状である。

<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, 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, 1999, pp.933-943
- 5) Douglas Winslow: The pore structure of paste in concrete, *Cement and Concrete Research*, Vol. 20, No. 2, 1990
- 6) Y.W.Mai, B.Cotterell: Porosity and mechanical properties of cement mortar, *Cement and Concrete Research*, Vol. 15, No.6, 1985
- 7) D.N.Winslow, C.W.Lovell: Measurements of pore size distributions in cements, aggregates and soils, *Powder Technology*, Vol. 29, 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*、第312号、昭和57年2月
- 9) H.UCHIKAWA, S.UCHIDA, S. HANEHARA : Measuring Method of Pore Structure in Hardened Cement Paste, Mortar and Concrete, *il Cemento*, 88, 1991, pp. 67-90
- 10) 羽原 俊祐、沢木大介：硬化コンクリートの空隙構造とその物性、*Gypsum and Lime*、No.20, 1992
- 11) K. Van Breugel: Models for prediction of microstructure development in cement-based materials, *The Modeling of Microstructure and Its Potential for Studying Transport Properties and Durability*, pp. 91-105
- 12) D.P.Bentz: Modeling cement microstructure: Pixels, Particles, and property prediction, *Materials and Structure*, Vol.32, 1999
- 13) F.M.Auzerais, J.Dusmuir. et al. : Transport in sandstone: A study based on three dimensional microtomography, *GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS*, Vol.23, No.7, pp. 705-708, 1996
- 14) E.N.Landis, A.L.Petrell, S.Lu and E.N.Nagy : Examination of pore structure using three-dimensional image analysis of microtomographic data, *Concrete Science and Engineering*, Vol.2, pp.162-169, 2000
- 15) D.P.Bentz, D.A.Quenard. et al.: Microstructure and transport properties of porous building materials. II : Three-dimensional X-ray tomographic studies, *Materials and Structures*, Vol.33, pp.147-153, 2000
- 16) 中野司、西沢修ら他3名：X線CTによる岩石内部構造の3次元観察、*月刊 地球*、Vol.14、No.10, pp.616-620, 1992
- 17) 笥貴明、樫山和男、宇尾朋之：デジタルイメージを用いたアスファルト混合物のモデリング手法の構築とその評価、*計算工学講演会論文集*、Vol.5, 2000

第2章

セメント硬化体の空隙構造の観察手法の提案

- 2. 1 はじめに
- 2. 2 従来の方法による測定
- 2. 3 空隙内固定材料としてのガリウムの適用
- 2. 4 測定法の詳細
- 2. 5 EPMA による測定
- 2. 6 まとめ

2. 1 はじめに

2. 1. 1 セメント硬化体の構造形成

コンクリートは粗骨材とモルタル部よりなり、モルタルは細骨材と、水とセメントからなるセメントペースト部からなる。フレッシュなセメントペーストは、 $1\mu\text{m}$ – $50\mu\text{m}$ 大きさを有する未水和クリンカー鉱物の粒子、 $1\mu\text{m}$ 以下の水和生成物粒子などが水を分散媒として懸濁したものであり、ゾル状態であり、硬化セメントペーストは、自由水が水和生成物として消費され、分散質と分散媒の比率は大きく逆転し、強度及び剛性などの機械的性質を有するゲル状態と考えることができる。

硬化セメントペーストの組織は、前述の水和反応を経て、水和生成物と未水和クリンカー鉱物の粒子とこれらの両者を満たした残りの自由水空間からなっている。さらに微小領域を調べてみると、種類、大きさ及び形態の異なる水和生成物から構成され、それらが互いに絡み合って析出した構造体である。この組織内に認められる空隙は種々の径及び形状を示し、存在場所も不均一である。なお、材齢が経つにつれ、空隙に水和生成物が析出し、硬化体をより緻密化させる。これに伴い空隙径分布も変化する。

2. 1. 2 セメント硬化体の空隙構造

セメント硬化体の空隙構造に関してはこれまで多くの研究がなされてきており、空隙構造の概念が確立されていると考えられる。本研究ではこれら既往の研究を立脚し、コンクリートの物性に影響を及ぼす空隙構造の空隙、形態、容積とそれらの分布や位置を明らかにしようというものである。

セメント硬化体は内部に多数の空隙を持っている。従って気体や水分が透過する場合、その空隙中を通ることになるが、その流れは空隙の状態により、大きく異なる。ここで言う空隙の状態とは、大きく固体部分に対する空隙部分の状態と、その空隙部分に存在する水分状態の両者を意味している。それぞれについては、一般的にセメント硬化体の特性に与える影響の違いにより大きく分類がなされている。

セメント硬化体の空隙は、水和生成物のゲル空隙の直径 $30\text{\AA}$ 内外の細かいものからセメント粒子間に残る数百 $\text{\AA}$ の空隙、さらには気泡及び材料の分割による直径 $1\sim 4\text{mm}$ に及ぶ大きさのものまである。

水和の過程においてセメント粒子は、特徴ある空隙を持つ密度の高い水和生成物（セメントゲル）に変化し、ペースト内の大部分を占めるようになる。そして、満たされなかった部分が、毛細管空隙（キャピラリー空隙）となる。

従って、それらは、大きさにより材料特性に与える影響が異なる。一般的に空隙は次の3つに分類される。それぞれの典型的な大きさを図 2-1 に示す。

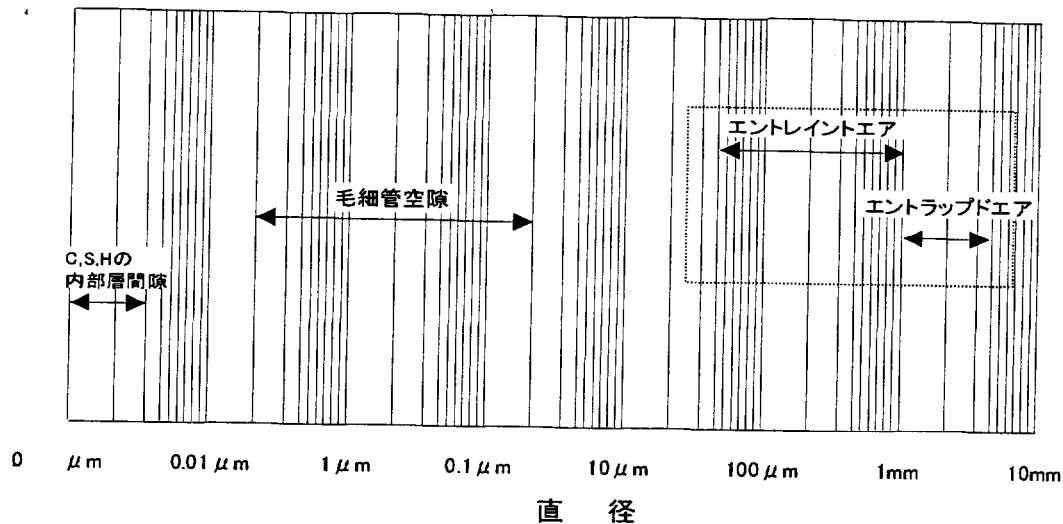
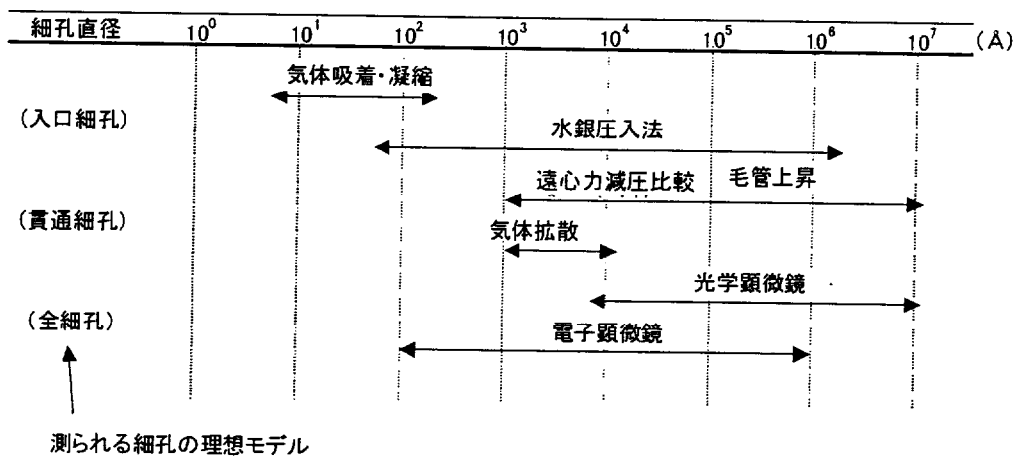


図 2-1 空隙の大きさの分布範囲

表 2-1 空隙径分布測定方法



(1) セメント硬化体の物性に影響を及ぼす空隙径の範囲

(a) ゲル空隙

C-S-H 構造の内部の約 28% を占める 2nm 以下の空隙である。この空隙の大きさは非常に小さいため、水和セメントペーストの強度や透過性に悪影響を与えることはない。

(b) キャピラリー空隙

セメントは水和に伴い、水を吸収してそれまで水で満たされていた空間に水和生成物を形成していく。キャピラリー空隙は水和セメントペースト中の水和生成物や未水和セメント粒子といった固体構成成分により満たされていない空間に該当する。従って、その形状は様々であり、その大きさはセメントペースト中では、10~50nm の範囲にあり、水和初期では 3~5 μm 程度にまで存在する。

このように大きさに幅があるため、材料の特性を評価する場合は、全キャピラリー空隙量ではなく、その大きさの分布も考慮すべきである。

(c) 気泡

球状の空隙であり、エントラップトエアとエントレンドエアに大別できる。エントラップトエアは混練や打ち込みの時に取り込まれる気泡であり、その大きさは3mm程になる。一方、エントレンドエアは、混和剤の添加により作為的に連行された気泡であり、50~200 μm 程度である。透気性への影響については、両者とも球状で存在するため貫通孔としては作用しないものの、その径が非常に大きいために透気性には影響を与え得る。

(2) 空隙中の水分の種類

普通、セメント硬化体内部の空隙には水蒸気に加え多くの液状水分が存在するが、その水分も固体部分との結合力の違いにより、その性質が大きく異なるため、一般的に次の4種類に分類される。

(a) 化学結合水

様々な水和生成物の構造中に化学的に結合して存在し、必要不可欠な水分である。乾燥で失われることはなく、強熱による水和生成物の分解によってのみ失われる。

(b) 層間水

C-S-Hの層の間に単分子の層をもって存在している水分であり、固体部分と水素結合で強くつながれている。約11%RH以下の乾燥で失われ、かなりの収縮を伴う。

(c) 吸着水

水和セメント粒子表面に吸着している水分であり、固体表面から約1.5nmまで存在し、水素結合により繋ぎ止められている。約30%以下の乾燥で失われ、組織の収縮を伴う。

(d) キャピラリー水

およそ、5nm以上の空隙内に存在する水である。固体部分からの化学的な引力の影響を受けない水分である。キャピラリー水は、その水の挙動の観点からさらに2つに分類される。50nm以上の空隙に存在する水分とそれ以下にある水分であり、前者は自由水と呼ばれ、容易に乾燥するのに対し、後者は毛細管張力により固体につながれており、乾燥の際に組織の収縮を伴う。

2. 2 従来の方法による測定

2. 2. 1 水銀圧入法の原理

水銀は表面張力が大きい固体を濡らさなく、通常空隙に水銀は侵入しない。空隙に水銀を侵入させるには、図 2-2 に示すように表面張力による抵抗力の等しい圧力を加える必要がある。空隙を円筒と仮定し、水銀表面のメニスカスを球面と考えると外部圧力と毛細管張力の力のつりあいから空隙径を計算している。

図 2-2 の式は外部から圧力 P をかけると、水銀は次式における半径 r より大きい空隙に侵入することになる。

P : 積載荷重
 T : 表面張力
 $\pi - \theta$: 接触角
 D : 細孔径



$$\pi D T \cos \theta = \pi P \frac{D^2}{4}$$

$$\frac{D}{2} = \frac{2 T \cos \theta}{P}$$

$$r > 2T |\cos \theta| / P$$

図 2-2 水銀圧入法の測定原理図

水銀圧入法では空隙の形状を円筒形と仮定する。すると、載荷圧力 P と、これに対する表面張力の釣り合い関係が成立する。その関係より、直径 D が計算され、そのときに圧入された水銀の量が、その空隙直径における空隙量である。ここで、 T は水銀の表面張力、 π 、 θ は接触角である。真空引きした試料を水銀に浸し、水銀にかける圧力を増していくと、水銀は大きい空隙から順次小さい空隙に侵入していく。侵入量と圧力の実験で求める。半径 r と $r+dr$ との間の空隙の全体積を dV とし、空隙分布関数を $D(r)$ で表すと、 $D(r)$ は

$$dV = D(r)dr$$

で定義される。従って分布関数は

$$D(r) = (P/r)(dV/dP)$$

となり、実験で求めた dV/dP を用いて分布関数を求めることができる。半径が中間空隙の下端に近づくと、水銀を圧入するのに高い圧力を必要とする。例えば、半径 10cm では 700 気圧、2nm では約 3500 気圧を要する。水銀空隙計は、適当な高さの圧力を発生する装置と空隙中に入った水銀量と圧力を同時に測定する装置を備えている。

(1) 水銀圧入ポロシメーター測定原理

水銀圧入法による空隙径分布の測定は毛細管空隙の法則に基づいている。水銀はほとんどの物質に対して 90° から 180° の接触角を示す (図 2-3)。このことから水銀はほとんどの物質を濡らさないことを示し、強制的に圧入されない限り、空隙中へ水銀が入っていかないことを意味する。毛管現象は、液体中に細い管 (毛細管) をたてると、管内において液面が管外よりも上がるかまた下がる現象である。液体が管を濡らす (接触角) ときには液面は上昇し、濡らさないときは下降する。 (図 2-4)。円筒空隙の場合、毛管現象は次式で表される。

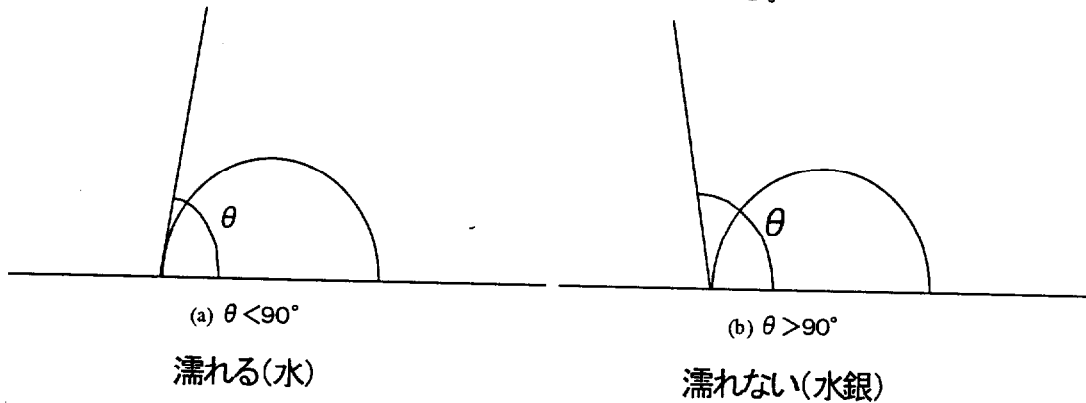


図 2-3 物質の濡れと接触角

$$h = 2 \gamma \cos \theta / r \rho g \quad \dots (1)$$

h : 管の内外の液面高さの差

γ : 液体の表面張力

θ : 接触角 ρ : 液体の密度

r : 管の半径 g : 重力加速度

従って、(1) 式の $\rho h g$ に相当する圧力を外から加えれば、水銀に加えられる圧力と空隙直径に応じて正確にある直径の空隙中へ入ることになる。つまり、

$$PD = -4 \gamma \cos \theta \quad \dots (2)$$

P : 加えられる圧力 ($\rho h g$)

D : 空隙直径 ($2r$)

すなわち、任意の圧力に従って直径 D の空隙に水銀が満たされることになる。実際に、かけた圧力 P の関数として空隙への侵入水銀の容積 V を測定すれば、この $P \sim V$ の関係は (2) 式から $D \sim V$ の関係に直されるが、これは空隙構造の特性を表す。また、圧入された水銀の容量は空隙の容積を表す。その上、加えられた圧力と圧入される水銀の容量のデータから、空隙容積分布が求まる。

実存する各種の空隙は円筒形そのものであることはないので、(2) 式は厳密には適用できないが、実際的な手法であるため、広く使われるようになった。

水銀を空隙へ圧入するのに使われた仕事から空隙表面積が計算される。空隙壁面積 dA を浸すの

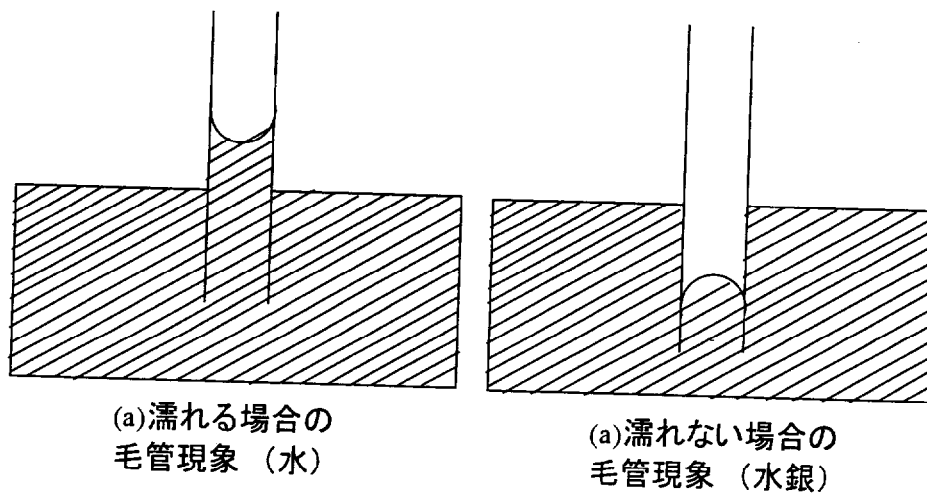


図 2-4 毛管現象

に必要とする仕事 dw は次式で表される。

$$dW = \gamma \cos \theta dA = PdV \quad \dots (3)$$

(3) 式を積分して、全空隙面積 A は次式に表される。

$$A = (-1 / \gamma \cos \theta) A^{V_{\max}} PdV \quad \dots (4)$$

$$A = (-1 / \gamma \cos \theta) A^{V_{\min}} PdV$$

ここで、 $V_{\max}$ と $V_{\min}$ は、それぞれ最大空隙径の空隙が初めて圧入されたときの水銀の容積を示す。

また、円筒空隙としたときの平均空隙直径は以下のように求めることができる。半径 r 、長さ l の円柱を考える。その壁面の面積 A 、容積を V とすると

$$A = 2 \pi r l \quad V = \pi r^2 l$$

従って

$$V / A = \pi r^2 l / 2 \pi r l$$

つまり

$$D = 2r = 4V / A \quad \dots (5)$$

すなわち、空隙直径と表面積から平均空隙直径を求めることができる。また、中央値は水銀圧入量が $1/2 V_{\max}$ となるような空隙直径である。

水銀の表面張力は水銀の純度によって変わるが、一般には $484(\text{dyne} / \text{cm})$ である。試料に対する水銀の接触角は試料によって幾分変わってくるが、 130° といわれている。

圧力を降下させて行ったとき、空隙からの水銀の退出についても一般的に(2)式が当てはまるが、圧入水銀容積を一定にとると、空隙径は大きい方にずれる。また、現実の空隙は水銀をすべて吐き出すのではなく、常にその空隙内に一部の水銀が入ったままになることがあるためである。これらの現象は、ヒステリシス、すなわち圧入の $P \sim V$ 曲線と退出の $P \sim V$ 曲線が異なることにつながる。

2.3 空隙内固定材料としてのガリウムの適用

本測定法は、現在の水銀圧入法の原理を基に考えられたものである。水銀圧入法では試料の空隙に液体状態の水銀を圧入する。しかしそれを空隙内に固定するためには、水銀を固化する必要がある。一方水銀の融点は -38.9°C であり、そのためには試料を極端な低温にすることが必要とされる。そしてこの状態下でのセメント硬化体試料の観察は、実際には困難なことが多い。

そのため、常温付近で液体から固体への変態が期待できる物質として、ここではガリウムの適用を検討した。ガリウムは融点が 29.8°C であり、常温領域で固体と液体との相互の変態が可能だからである。本測定法はこの点に着目した。また圧力だけの作用でガリウムを試料空隙に押し込むためには、この金属が濡れにくいことも必要である。この点もその性質を表2-2に示すように、接触角、表面張力ともに大きく非常に濡れにくい金属であり、水銀と似た性質を持つことも、この金属を選定した大きな理由の一つである。このとき予想される液体の圧入される空隙直径と加圧力の関係は一般に次式で表される。

$$D = -4 \gamma \cos \theta / P \quad (6)$$

ここに D : 空隙直径 (nm)
 γ : 液体の表面張力 (dyne/cm)
 θ : 接触角
 P : 圧力 (MPa)

表2-2 ガリウムと水銀の性質の比較

物質名	融点($^{\circ}\text{C}$)	表面張力 (dyne/cm)	接触角	比重
ガリウム	29.8	358	130°	6.1
水銀	-38.9	484	140°	13.5

この(6)式によりガリウムと水銀について計算し、圧力と圧入される空隙直径との関係を図2-5に示す。ガリウムも加圧により小さい空隙まで入り込むことが期待される。同じ圧力でガリウムの方が理論上、水銀より小さい空隙まで入り込むのはガリウムの接触角の小さいこと、すなわち水銀より濡れやすい性質のためと考えられる。

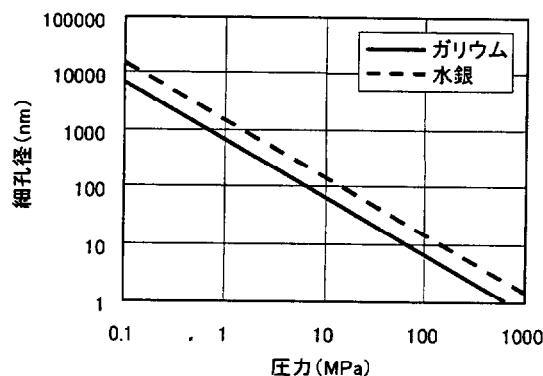


図2-5 加圧力と圧入できる空隙径の関係

2. 4 測定方法の詳細

ここで開発した方法の特徴は真空状態にある試料に熔融状態のガリウムを空隙内に圧入して、冷却固化させ、その固化状態で試料を取り出す点にある。この概念図を図 2-6 に示す。これはひとつの空隙に金属を圧入する過程を示している。加熱状態では液体状である金属は、水銀と同様に空隙内に圧力に応じて入り込むことが可能となる。そのため高圧をかけることによりかなり小さい空隙にまで圧入が可能である。その後これを冷却することにより空隙内で金属が固定されることになる。水銀の場合には前節で示したようにマイナス 40℃ 近い低温を必要とするが、今回使用するガリウムは約 30℃ 以下で固体に変態するため扱いが容易となり圧入された状態の観察も可能となった。しかしこれを一つの装置による連続したプロセスで行うことが難しいため、図 2-7 に示すように 2 つの工程に分けて行った。すなわち最初に真空状態で試料をガリウムで包み込む工程と、それを再度融解させガリウムを空隙内に圧入して、再度固化させる工程と分離した。

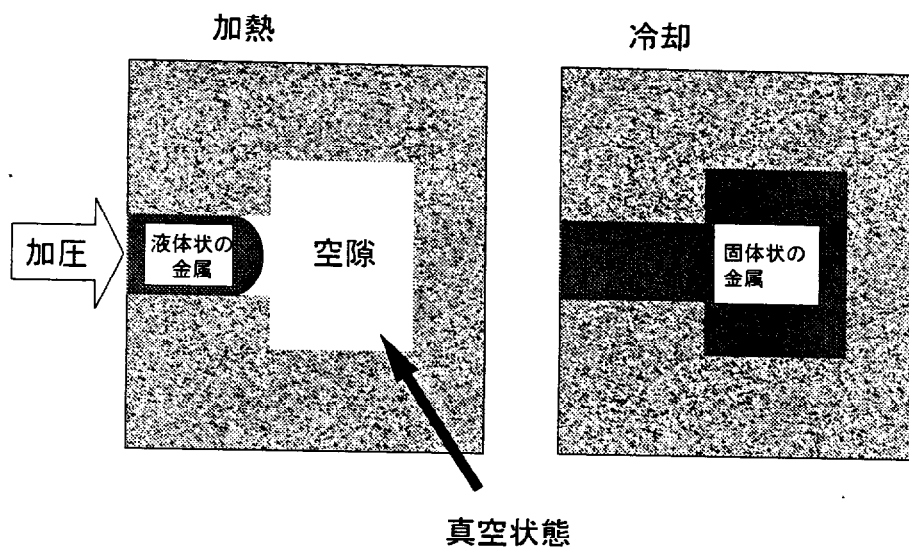


図 2-6 低融点金属の圧入固定原理

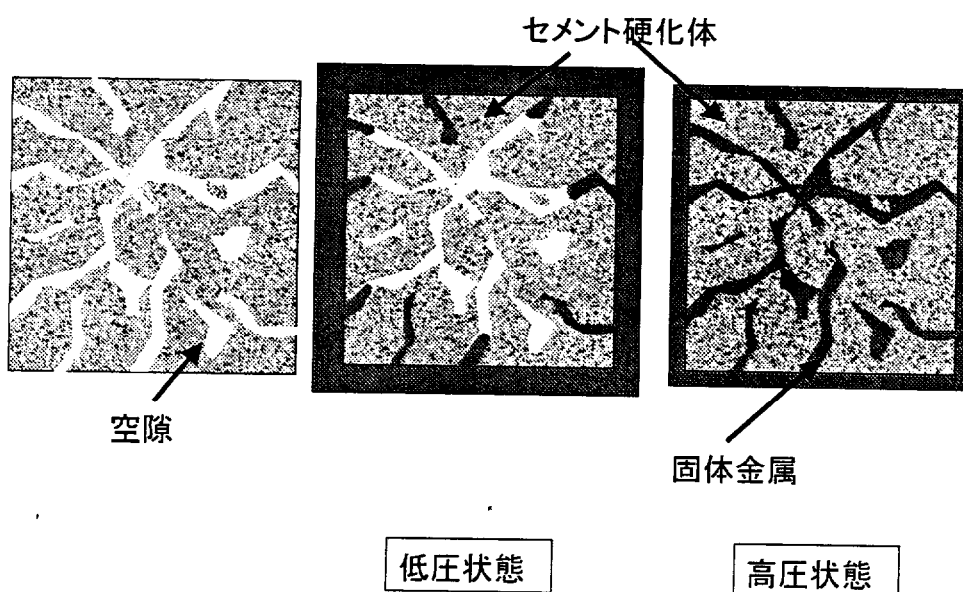


図 2-7 低圧状態と高圧状態

2. 4. 1 封入過程の詳細

まず空隙内を完全に空にするために試料を真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 2-8 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。写真 2-1 に装置類のセットアップを示す。

作業の手順は次の通りである。まず 5 mm 角程度の試料を容器内に入れる。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 2 mm ϕ 、長さ 3 mm の棒を立てた。その上に試料を接着剤で仮固定した。その上に約 7 g (約 1 cm³) 程度のガリウム塊を置き (図 2-9-①)、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ガリウムで包み込む (図 2-9-②)。最後にこれを冷却し固化した (図 2-9-③)。この状態で取り出された試料 (図 2-9-④) 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。

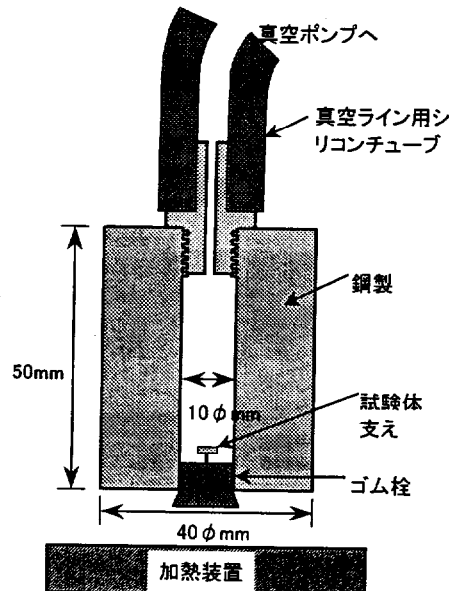


図 2-8 ガリウムによる試料封入装置

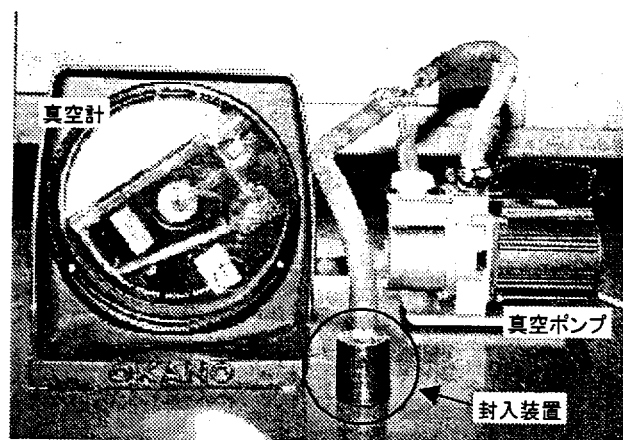


写真 2-1 ガリウムによる封入装置

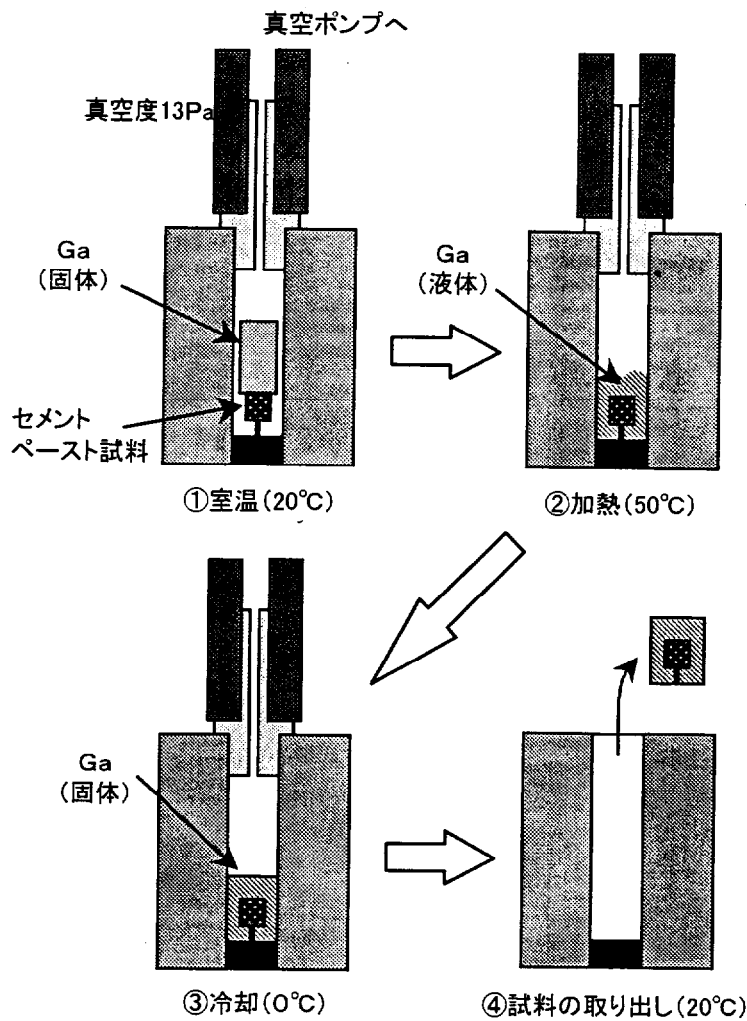
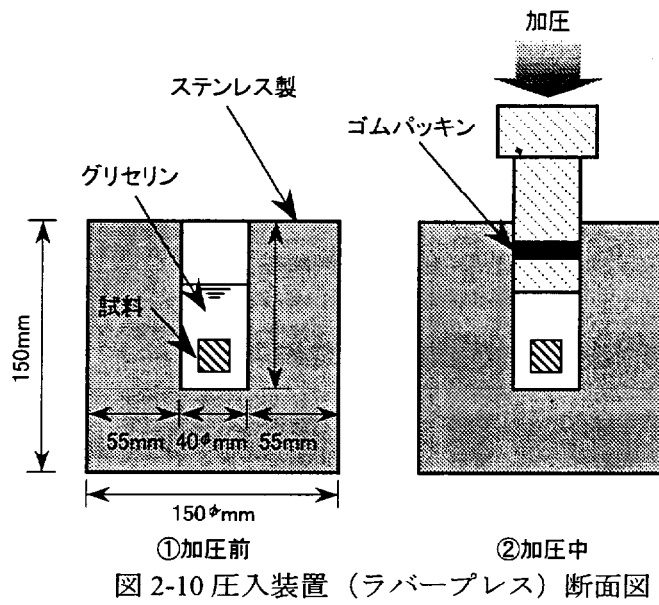


図 2-9 試料をガリウムで包み込む工程の手順

2. 4. 2 圧入過程の詳細

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、その空隙内にさらにガリウムを圧入した。そのために試作した装置を図 2-10 に示す。肉厚約 55 mm 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写真 2-2 に示す。

この工程の手順は次の通りである。ガリウムで包み込んだ試料をさらに空気を排出した状態でゴム袋(写真 2-3 に示す)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られている(図 2-10-①)。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(図 2-10-②)、周りから溶融ガリウムを試料中の空隙に圧入する。所定の圧力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。この状態で空隙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。この圧入状況を写真 2-4 に示す。



封入工程を終え Ga で包み込まれた試料

ゴム袋で包み込まれた試料

写真 2-3 ガリウムで包み込まれた圧入工程前の試料

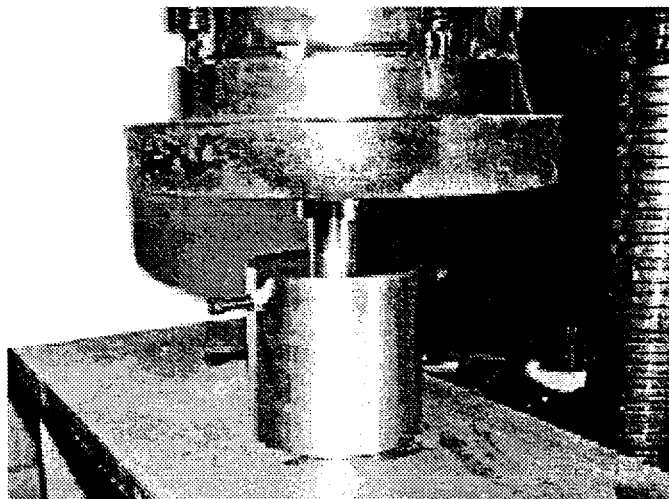


写真 2-4 ラバープレス法によるガリウム圧入工程

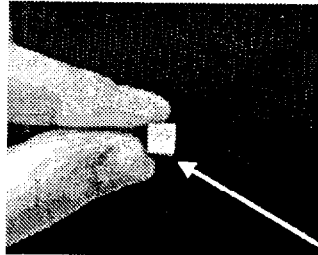
2. 5 EPMA による測定

(1) 試験体

試験体にはセメント硬化体として、水セメント比の異なるセメントペーストを用いた。セメントは普通ポルトランドセメントであり、練り混ぜ水には蒸留水を使用した。練り混ぜは JIS R 5201-1997 セメントの物理試験方法に基づいて行った。型枠は直径 100 mm、高さ 30 mm の円盤状のものをを用い、試験体は打ち込み後 1 日で脱型し 28 日間 20℃ の水中にて養生を行った。

(2) 試験片の採取と圧入前の調整

所定の材齢時に試験体中心部付近から、約 5 mm 角程度にダイヤモンドカッターで切り出した。こ



試験体

写真 2-5 切断した試験体

れをその後の水和を停止するためにアセトン洗浄を行い、さらに D ドライ乾燥法によって 48 時間乾燥を行い、空隙内の水分を除去した。写真 2-5-1 に試験体を示す。

(3) ガリウムの空隙内への圧入

前述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 までの空隙にガリウムは圧入されていることになる。

2. 5. 1 空隙の観察

(1) 観察方法

空隙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空隙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。写真 2-6 に EPMA の写真を示す。

(2) 測定方法

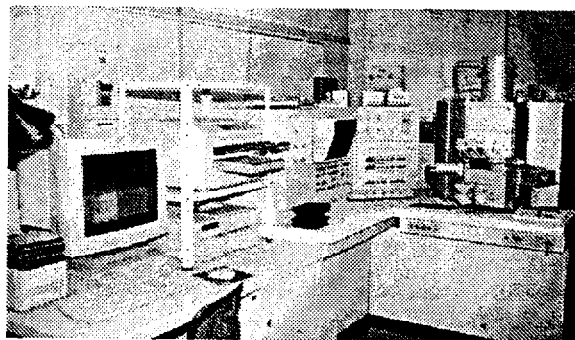


写真 2-6 EPMA 装置

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 25 mm、高さ 20 mm）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 $0.25\ \mu\text{m}$ 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。

② EPMA 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 $1\ \mu\text{m}$ ）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 とし試料電流は 10 nA、ビームサイズは最大能力の $1\ \mu\text{m}$ で測定を行った。

2. 5. 2 測定結果

測定結果はすべて、画面 1 つのピクセル（画素）が $1\ \mu\text{m}$ 角の元素情報であらわされており、ここではガリウムについて図示されている。図の中で赤に近い色を持つ画素ほどガリウムの重量濃度が高く、逆に青色の画素ほどガリウムの重量濃度が低いことを示している。

(1) 加圧力の影響

図 2-11 に圧力を変化させた場合のガリウム分布を示す。この図は、すべて同じ材齢で同じ水セメント比のセメントペースト（材齢 28 日、 $w/c=45\%$ ）の試料の中央部分を観測したものである。10MPa の場合ほとんどガリウムが存在していない。すなわち低圧ではガリウムが試験片中央部の空隙内にはほとんど入り込んでいない。これはガリウムが試験片の外側に近い部分は容易に入るが、ある程度高い圧力を負荷しなければさらに奥にある小さい空隙をガリウムが通過できないためと推定される。これは水銀圧入法による測定で見られる傾向と全く同じである。50MPa の時には、ガリウムの分布が見られる。このレベルになると内部にガリウムが圧入されていることを示しているものである。さらに 150MPa まで上昇させると大きい塊が多く見られ、さらに細かい空隙までガリウムが全体に圧入されていることが観察される。このように圧力を変化させることで、ガリウムの圧入される状態、特に圧入される空隙径の大きさが変えられていることが分かる。

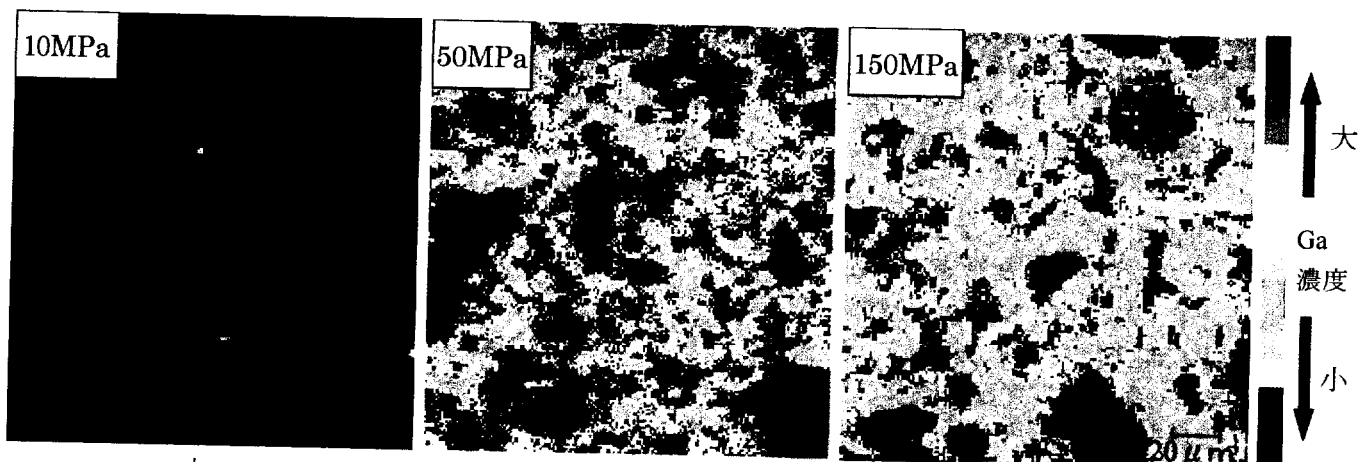


図 2-11 圧力を変化させたときの測定結果（水セメント比 45%）

(2) 空隙構造の変化の影響

試料の空隙構造を変えるために、水セメント比を 30, 45, 60%とした。その測定結果を図 2-12 に示す。試料の構造が密であると考えられている 30%ではガリウムがきわめて少ない。一方、水セメント比 45, 60%の試料ではガリウムが広い領域に分布している。このように定性的には水セメント比が大きいほどガリウムが多く圧入される。

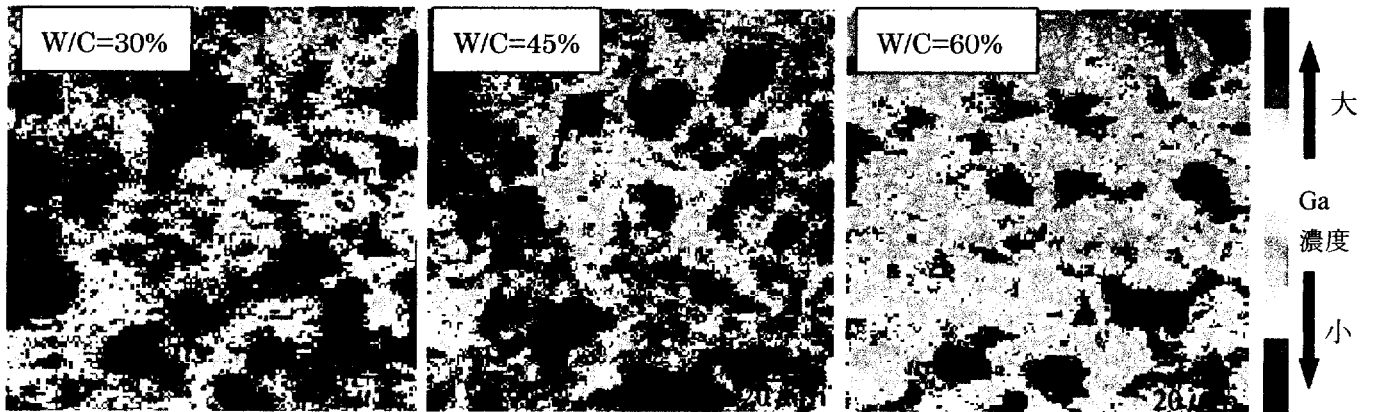


図 2-12 微細構造を変化させたときの測定結果（加圧圧力 150MPa）

2. 5. 3 EPMA による評価

実際に EPMA によって測定することによって多くの情報が得られるがその情報から必要な情報のみを抽出する必要がある。2章で示したように EPMA で得られた結果を見るとガリウムの存在は試料中に確認できることが分かる。しかし図を見てもらうと分かるが、その重量濃度の値は、かなり広範囲に及んでおりどこまでが真にガリウムが存在しているかを判断することが出来ない。そこでここでは以下に示す方法によって真のガリウムの存在する位置を決定することを検討する。

(1) Ca/Ga 比による検討

一概に元素の違う重量濃度の大きさについて比較はできないがここでは、以下のようにして検討を行った。まず 1つの pixel (画素) についてガリウムの重量濃度の最高値 (Ga_{max}) よりもカルシウム重量濃度 (Ca) が大きい場合にはその pixel はカルシウムであると決定。次に Ca 重量濃度が Ga_{max} 以下の場合にはつぎのようにした。ガリウムがカルシウム以上のときその pixel はガリウムと決定し、つまり空隙であると見なす。逆にその pixel のガリウムがカルシウムより小さい場合にはガリウムでもなくカルシウムでもないとする。つまりカルシウムであるとも言えないが空隙ではないとする。このように 1つ 1つの pixel について検討していく。

図 2-13 は同じ試料断面をカルシウムとガリウムの 2つの元素分布をマッピングしたものである。図を見てもらうと分かるがカルシウムの濃度に比べてガリウムの濃度があまりにも低いために比較した結果ほとんどカルシウムという結果になってしまった。これはセメントペースト中にカルシウムがあまりにもガリウムに比べ多く存在しているためだと考えられる。EPMA の性能上、最小径 $1\mu m$ のビームを当てたときにその周辺から発生するエネルギーを測定しているため、大量のカルシウムがセメントには含まれているので単に重量濃度を比較することはできない。つまりこの検討法は今回使用できない。

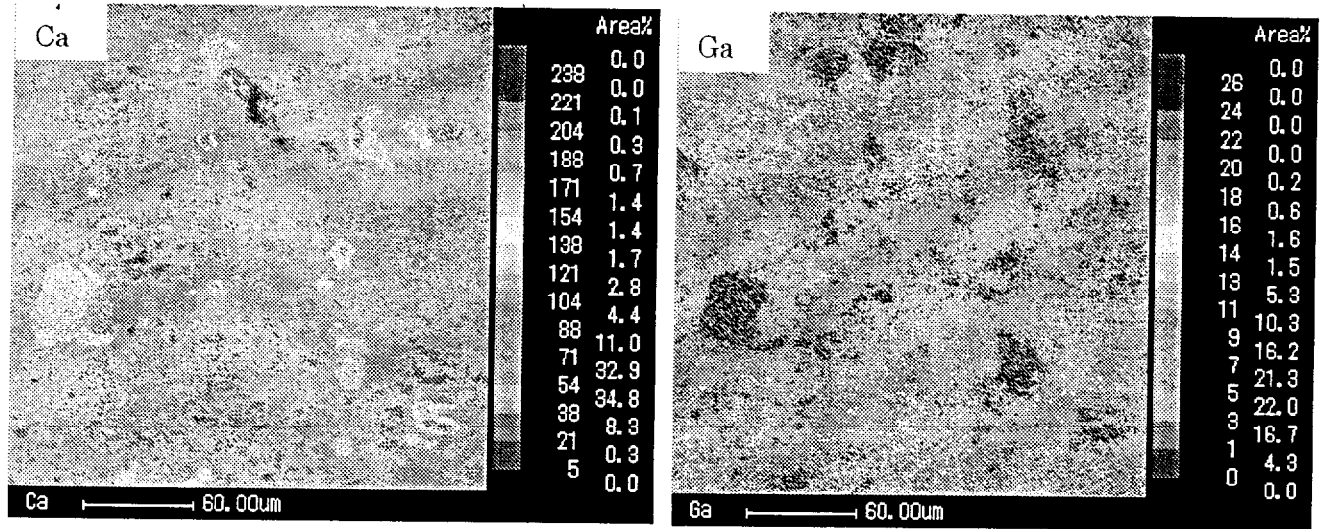


図 2-13 Ca 濃度と Ga 濃度の比較

(2) ガリウム重量濃度の変化による空隙量の変化についての検討

ガリウムの元素分析を行いそこにわずかながらでも存在していると示されている場合に、それを 0 と仮定するのは危険と考えた。微量のガリウムが検出される場所ではおそらく $1\mu\text{m}$ 角全体にガリウムが含まれているわけではなく、 1nm 角から $1\mu\text{m}$ 角の面積を持つガリウムが存在していると考えて良いと思われる。そこで、ガリウムの重量濃度ごとに存在する割合を考える。つまり、重量濃度が最大値の pixel には $1\mu\text{m}$ 角全体にガリウムがあると考え、最大値の半分の pixel にはガリウムは半分の面積を持つと考える。つまり図 2-14 に示すように最大値を 1、最小値を 0 とし、その濃度割合によって面積を変化させていく。この時その最大値は純粋なガリウムのみを測定した結果から得られた値とした。

図 2-15、2-16 は材齢 28 日の結果の比較である。図 2-15 は EPMA の画像から得られた面積率である。45% の時には 3 試料を測定したが値がばらついた。しかし、水セメント比の増加と共に面積率が上がっているのが分かる。つまり空隙量が増加していることを示している。また、図 2-16 にそれぞれの方法から得られた空隙率の比較を示す。3 つの方法はほぼ同じ値を示していると言える。つまりこの面積率の計算からおおよそ空隙率が求められることを示せた。

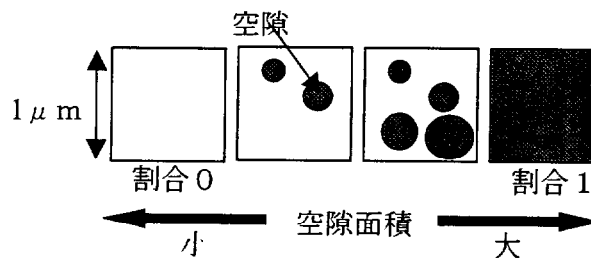


図 2-14 検討方法の空隙モデル

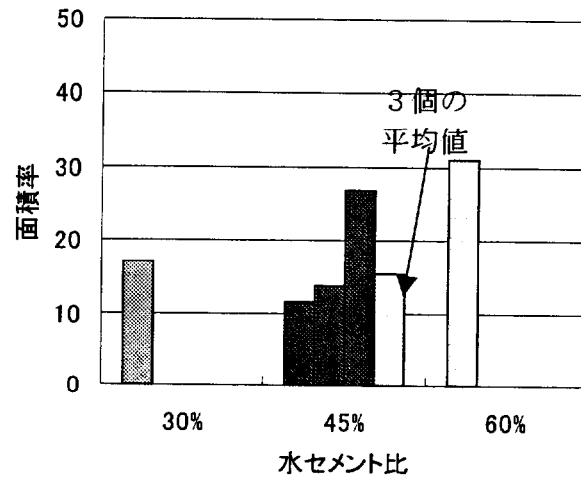


図 2-15 面積率の検討結果

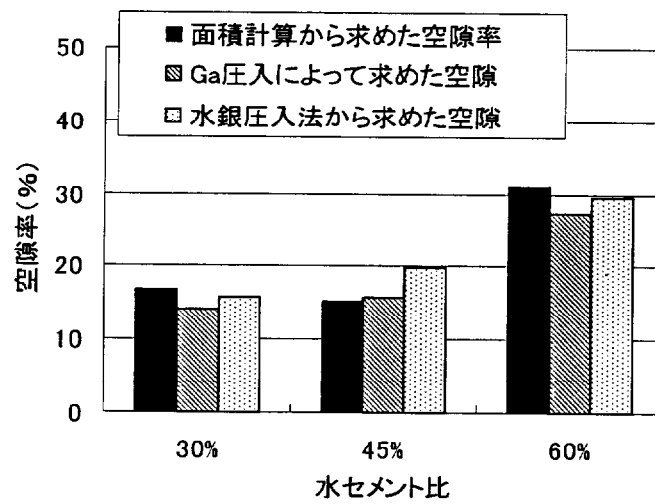


図 2-16 空隙率の比較

2.5・まとめ

以上本章をまとめると

(1) セメント硬化体内部の空隙にガリウムを水銀の代わりに圧入し固化させることでその空隙構造の観察を可能とした。

(2) 硬化体中の空隙に含まれているガリウムの分布を EPMA で面分析することにより空隙の分布に置き換えることを可能とした。

(3) 圧入する際の加圧力を変えることにより圧入できる空隙を変化させることができ、任意の空隙の大きさを測定することができた。

第 3 章

セメント硬化体の空隙構造の 2 次元画像による評価

- 3. 1 はじめに
- 3. 2 硬化セメントペーストへの適用
- 3. 3 セメントモルタルへの適用
- 3. 4 コンクリートへの適用
- 3. 5 空隙率の算出
- 3. 6 形態からみた細孔の連続性の検討
- 3. 7 まとめ

3. 1 はじめに

コンクリートの物性は骨材の種類とその量が同一ならば、セメントペースト自身の細孔構造およびペースト・骨材界面の細孔構造によって決定される。従ってセメントペーストの細孔構造研究はコンクリートの物性理解の基本となる。特に物性変化が顕著なのは水和反応が活発な材齢初期の時であり、その間に細孔構造はダイナミックに様相を変化させる。しかしながらその間の細孔構造の変化はいまだ十分に明らかにされているとはいえない。特に細孔構造の形態や分布に関してはミクロの領域ではほとんど明らかにされてはいない。それに適する手段が十分ではなかったからである。

前章において、ガリウムの常温近傍で変態する性質を利用して細孔の可視化を可能とした。その情報をもとに細孔量やその分布に加えて、その形態や位置について知見を得ることが出来る。本章ではこの手法を用いて硬化進行に伴うセメントペーストの細孔構造の変化を調べた。

既往の研究についてであるが、セメント硬化体のミクロ面からの研究としては、材齢の変化に伴う総細孔量の変化について気体吸着法や水銀圧入法により究明がなされている。例えば羽原らの既往の研究^{1)~5)}からはその細孔量は材齢の進行に伴い減少することを明らかにしている。またセメント硬化体をマクロとして見たときその材齢の進行による強度や透気・透水係数等の変化も明らかにされている。しかしながら、硬化途中のセメント硬化体の細孔構造、特にその形態の変化についてはほとんど明らかにされていない。

本章の目的はガリウム圧入法によって、主として材齢を変えたセメントペーストの細孔構造の変化を明らかにすることである。具体的には材齢の経過が細孔の分布状態、細孔の位置、形態に与える影響について明らかにする。またセメントモルタルについては遷移帯が骨材の混入により生じるといわれているがそれがどのような構造になっているかを本章では詳細に検討した。

3. 2 硬化セメントペーストへの適用

ここで測定したセメントペーストは、すべて普通ポルトランドセメントに蒸留水を加えて作製した。各試験体はそれぞれ所定の水セメント比、養生方法、材齢で作製した。すべての試験体は5ミリ角にコンクリートカッターで切断後、アセトンを用いて水和を停止させた後にD-dry法により空隙内の水分をすべて除去した。ガリウム圧入に際して加えた圧力は空隙径5nmに相当する150MPaであり、EPMAの測定条件は加速電圧15keVで、試料電流は10nmとした。ビーム径は1 μ mとした。

3. 2. 1 水セメント比の影響

材齢 28 日における測定結果を図 3-1 に示す。水セメント比 30,45,60%の試料の測定結果である。測定範囲は $256\mu\text{m}$ 角の大きさである。ひとつの画素が $1\mu\text{m}$ 角の大きさを示している。ガリウム濃度が高いほど赤い色を示しており、逆に濃度が低いほど青い色を示している。この濃度分布は空隙の分布量も示している。つまり濃度が高いほど 1 画素内の空隙量は多く、濃度が低いほど 1 画素内の空隙量は少ない。左から水セメント比 30%,45%,60%の水中養生、材齢 28 日後の測定結果を示している。水セメント比 30%ではほとんど空隙のある画素が見られないが青い空隙が存在しない画素が全体に分布している。45%の試験体は 30%の結果よりも空隙を含むがその量が多くなっている。また青い空隙を含まない画素つまり硬化体部分が 30%に比べて減少している傾向にある。60%の試験体はその青い硬化体部分が極端に減少して空隙を含む画素が全体的に分布している。さらに 1 画素全体に空隙を含む画素（赤）もまばらではあるが存在している。水セメント比が低いほど空隙量が少なく、硬化体部分が全体にわたっていることが明らかになった。さらに水セメント比 60%の試験体では全体的に空隙が分布しており、かなり疎な構造であると考えられる。

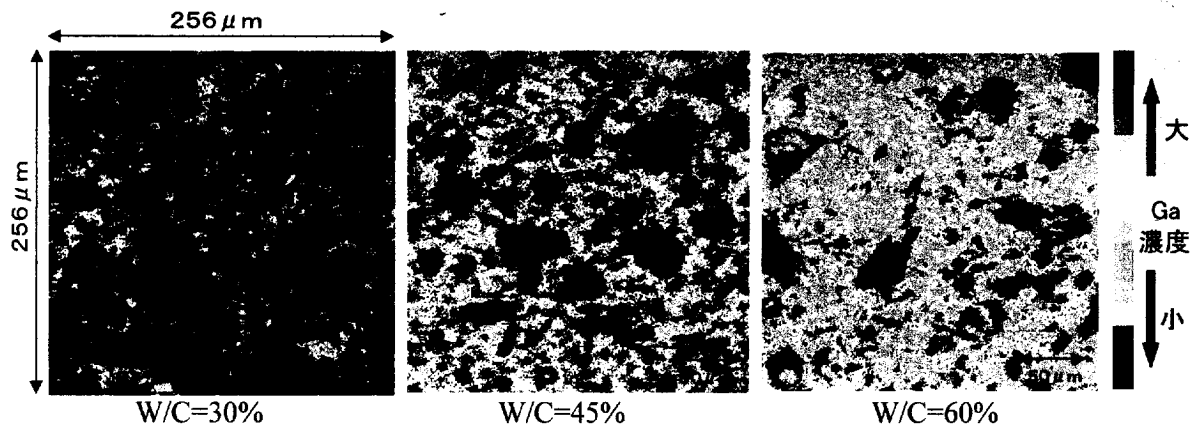
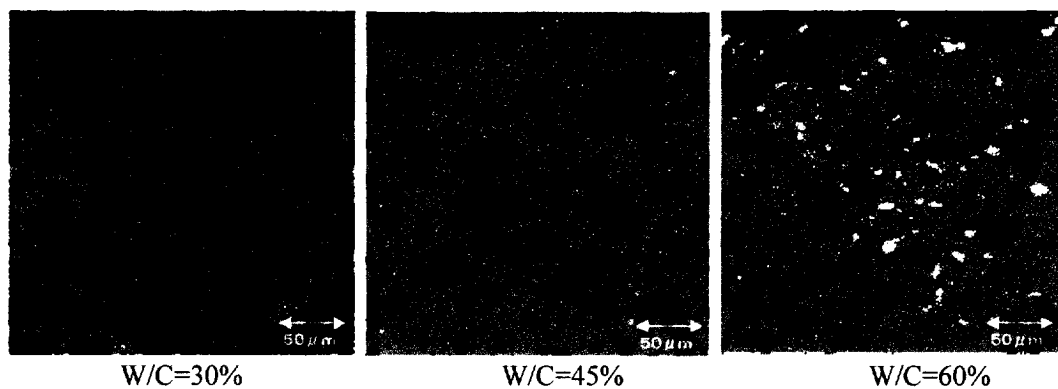


図 3-1 水セメント比の影響（材齢 28 日）



- ☐ 空隙が確実に $1\mu\text{m}^2$ 全体に存在 ☒ 空隙は存在せずペーストのみ
☒ 空隙とペーストが $1\mu\text{m}^2$ に混在

図 3-2 水セメント比の影響（材齢 28 日）

次にカラー画像でははっきりと固体と空隙部分の区別ができないため、図3-2に示すように3つの部分に色分けを行った。完全に空隙である画素は白色、空隙と固体部分が混在する画素は灰色、完全に固体部分である画素は黒色で示した。このように分離すると水セメント比30%にはまったく大きな空隙が存在しておらず、かなり緻密な構造であること、逆に水セメント比60%の試験体はかなり大きな空隙を含んでおり疎な構造であると考えられる。さらにその空隙の大きさは最大でおおよそ $10\mu\text{m}$ 程度のものもあり水銀圧入法の測定とは異なった結果が見られた。

3. 2. 2 材齢の影響

水セメント比45%で材齢を3日、7日、28日と変化させた場合の測定結果を図3-3に示す。材齢3日ではかなり大きい空隙が全体的に分布していた。材齢7日になると空隙の径は小さくなり、 $1\mu\text{m}$ 程度のものが多く見られた。材齢28日ではさらに $1\mu\text{m}$ 程度の空隙は減少して、材齢7日で見られたような大きい空隙だけが残っているのが見られた。つまり大きい径の空隙はかなり材齢が進んでも存在していると考えられる。

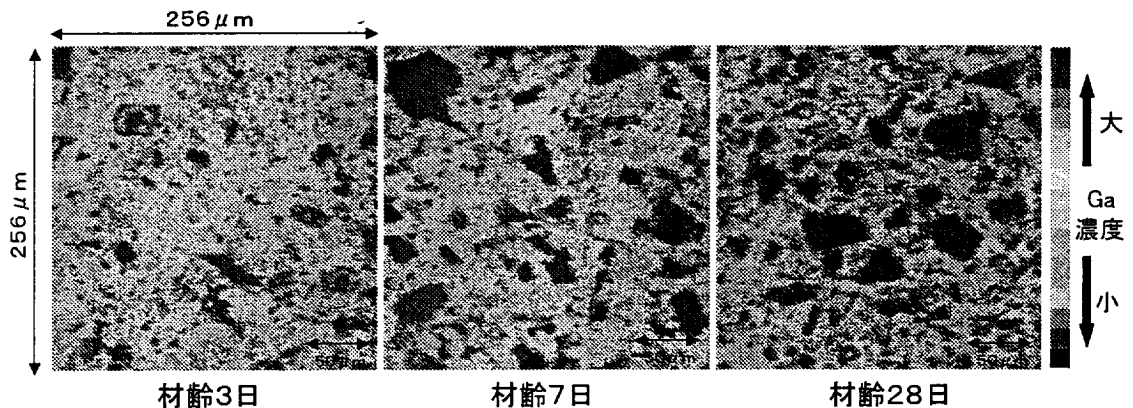


図3-3 材齢の変化に伴う空隙構造の変化

3. 2. 3 養生条件の影響

水セメント比 60% で材齢 28 日における養生条件の差を測定した。それぞれ水中養生と気中養生を行ったものである。図 3-4 に結果を示す。養生方法は 20℃ 水中と 20℃、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空隙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空隙が全体的に分布していた。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空隙量が多かった。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空隙構造になっていると考えられる。また空隙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 3-5 に $1\mu\text{m}$ 以上の空隙だけを抽出した測定結果を示す。図 3-5 を見ると水中養生の試験体はほとんど $1\mu\text{m}$ 以上の空隙が存在していない。一方気中養生の試験体は $1\mu\text{m}$ 以上の空隙が全面に広がっている状態である。さらに径の大きさを見ると水中養生の試験体はほとんどが $1\mu\text{m}$ 程度の空隙であるのに対して、気中養生の試験体は最大で $30\mu\text{m}$ の径を持つ空隙が存在している。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空隙構造は極端に変化していると考えられる。

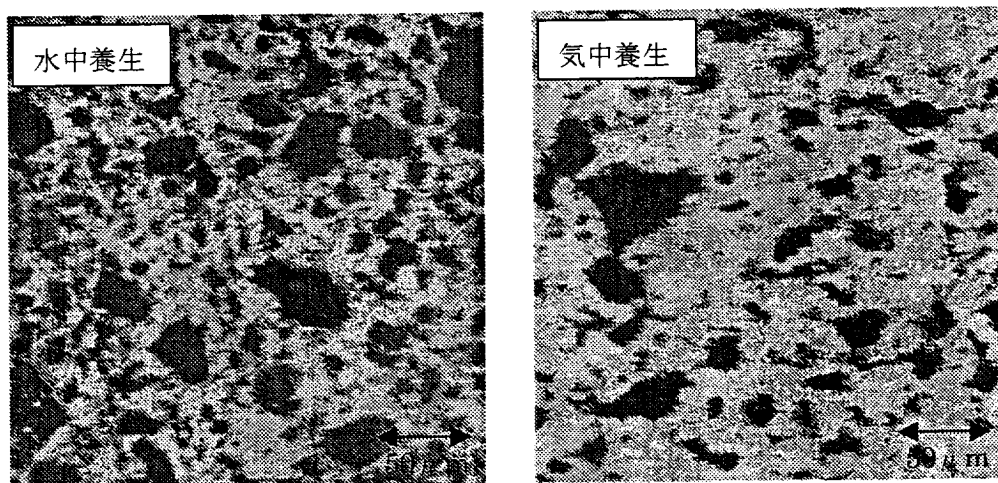


図 3-4 セメントペーストの測定結果 (w/c=60%, 28days)

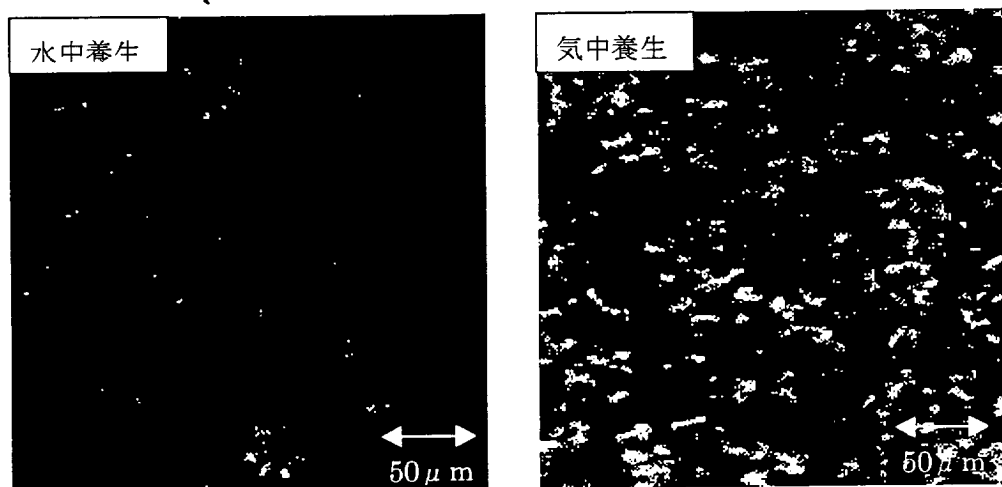


図 3-5 セメントペーストの測定結果 (w/c=60%, 28days)

3. 2. 3 試験体採取位置の影響

試験体の採取によってどれくらい空隙構造の変化があるかを測定する目的で図 3-6 に示すように 40×40×160 mmの試験体の打ち込み方向の上部 5 ミリと中央付近 5 ミリ、下部の 5 ミリ部分を採取しその測定を行った。材齢 28 日の水セメント比 45%の測定した結果を図 3-7 に示す。左の図が打ち込みの上部の表面からの測定結果を示しており、右の図が下部の測定結果を示している。打ち込み上部の測定結果を見るとかなりガリウムが圧入されており空隙が多く存在している。その空隙の大きさも大きく表面から 200 μm 程度まで分布している。またその粗い構造は表面から約 1 mmまで続いている。下部の測定結果を見ると型枠に接していた部分はガリウムの圧入がほとんど見られず緻密な構造になっていると

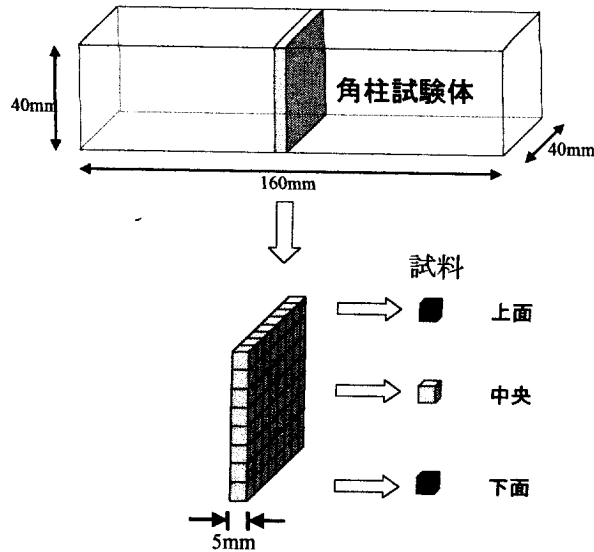


図 3-6 試験体

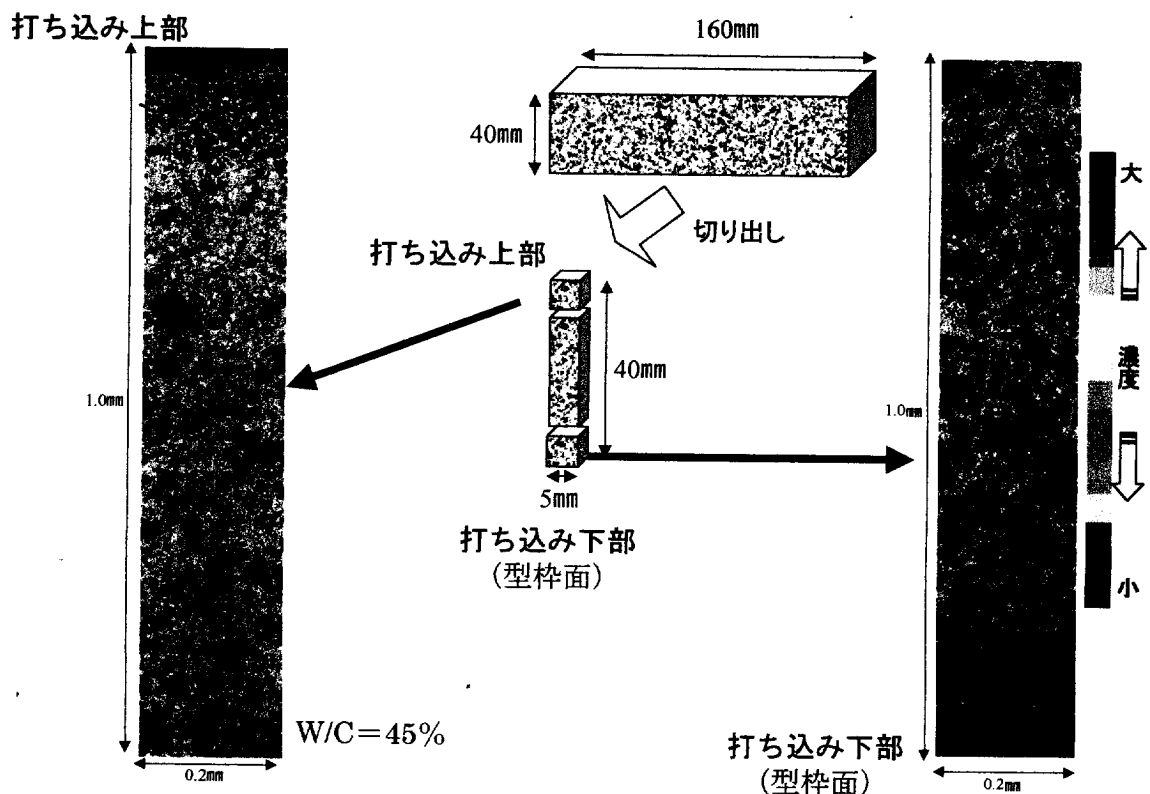


図 3-7 測定結果

考えられる。型枠面から離れるにつれてその構造は粗くなっているがある距離を離れた位置ではその構造はほとんど同じであった。

次に試料中央部までどれくらいのガリウムが圧入されているかを測定する目的で試験体中央部をEPMAによって測定した。測定場所は試験体中央部を測定し、なるべくそれぞれの試験体の測定箇所が異ならないように位置を調整した。EPMAによりガリウムの分布を測定した結果を図3-8に示す。図3-8に示した結果はすべて水セメント比45%の試料である。上層部の試料に多くのガリウムの分布が見られる。つまり空隙が多く存在していることを示している。したがって上層部の空隙構造は粗いことを画像として明らかに出来た。また中層部と下層部に関しては画像として大きな差が見られない。これは中層部と下層部の空隙構造は大きく変わっていない事を示している。上層部を除いては、高さ4cm程度では試験体高さの違いによるそれぞれの試験体中央部の空隙構造への影響は、画像から判断するとそれほど無いと考えられる。

材齢が7日から28日に進行するとすべての部位についてその空隙構造は密になっているのが分かる。しかし28日の測定結果を見ると上層部の試料はかなり粗い構造になっていることがうかがえる。つまり材齢が経過しても上層部の空隙構造はある程度までしか密にならないことがわかる。おそらく28日でこの程度の空隙構造であるので今後もそれほど空隙構造は変化しないと考えられる。

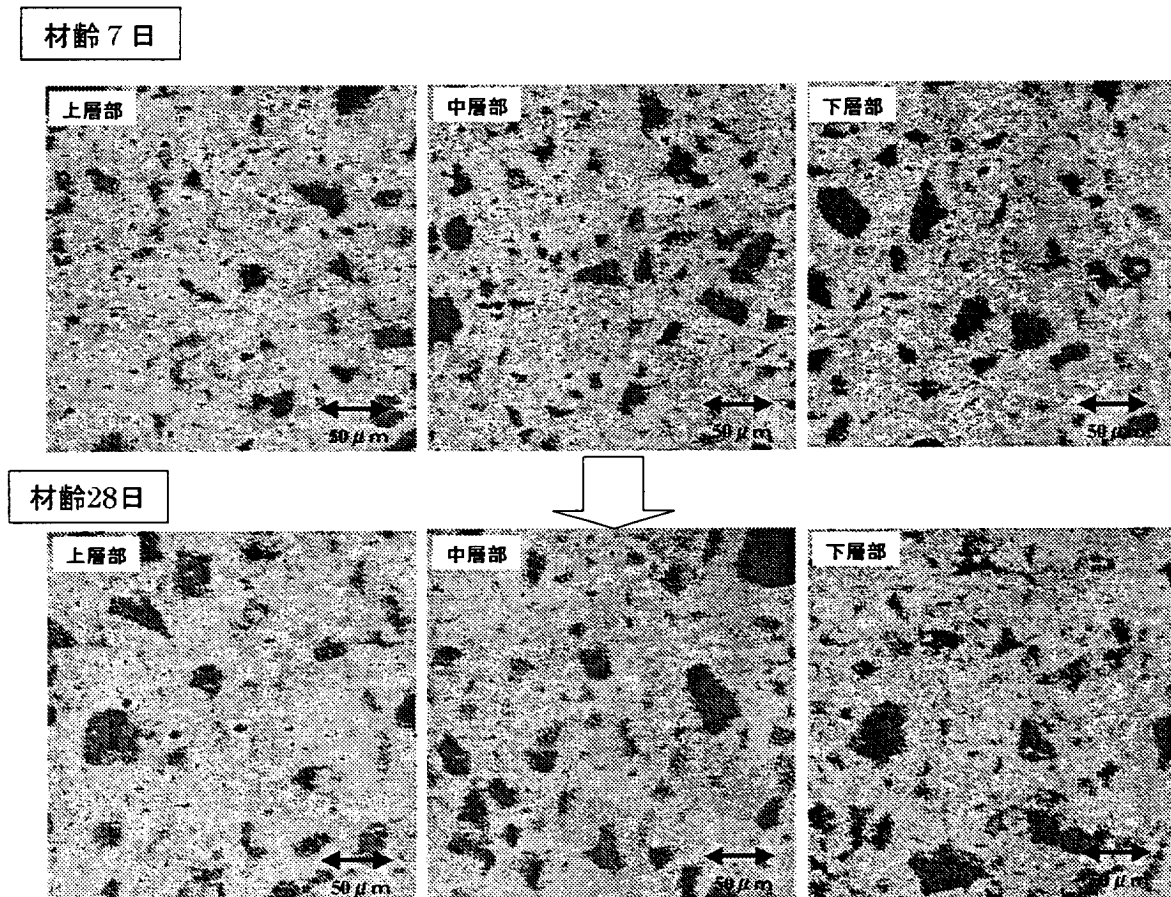


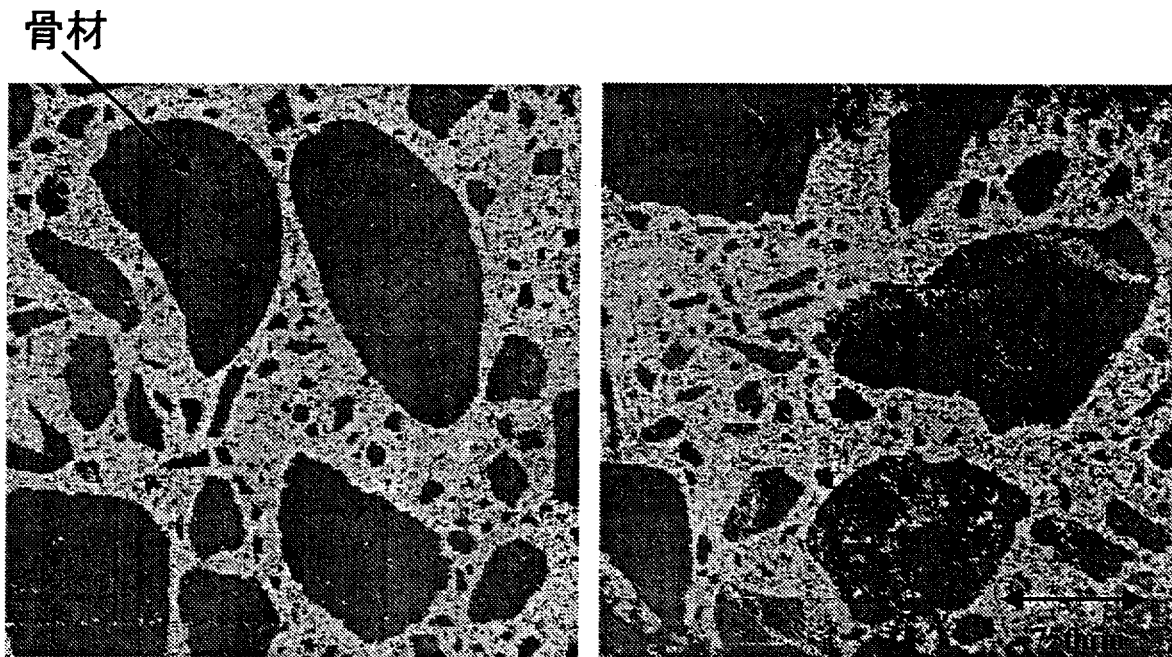
図3-8 中央部での測定結果

3.3 セメントモルタルへの適用

前節まで硬化セメントペーストについて測定を行ってきたが本節では砂をそこに混入した場合であるセメントモルタルについて測定を行った。モルタルは砂の混入により硬化セメントペーストとはその構造が大きく異なることが知られている。砂によって空隙量が減少することはよく知られているが逆にその砂の混入により砂とセメントペーストとの界面に遷移帯と呼ばれる脆弱層も形成されることも知られている。そのため水とセメントだけで形成されていた硬化セメントペーストとは違いより実構造物に使われるコンクリートに似た性質を有しているため、モルタルの測定によりよりコンクリートに近い空隙構造の測定が得られると考えられる。

3.3.1 セメントモルタル

水セメント比 45%、セメントと砂の比率が 1 : 2 の測定結果を図 3-9 に示す。図はビーム径 $15\mu\text{m}$ の測定結果である。モルタルにおいては硬化セメントペーストと違い砂の混入により不均質な物質に変化しているため大きな範囲での測定が必要である。砂の大きさも多岐にわたっているため図の左と右は同じ条件で作成した試験体の測定結果であるがその構造は大きく異なっている。空隙部分は全体にわたって存在している。それは大きな骨材、小さい骨材の間に広く分布している。たまに大きな空隙が存在しているが全体的には空隙量は少ない。



セメント:砂=1:2

図3-9 セメントモルタルの測定結果

3. 3. 2 砂量の変化したセメントモルタル

圧入した試験体の表面を EPMA によりガリウムの分布を面分析した結果を図 3-10 に示す。セメントペーストの水セメント比 45%、材齢 7 日の結果も示す。濃度が高いほど白い色で示されており、逆に濃度が低いほど黒に近い色で示されている。つまり白に近いもののほどが多く、空隙を 1 画素中に含んでいることを示している。硬化セメントペーストはまだ材齢 7 日の試験体であるため白い部分が多く、空隙量も多い。下の 6 枚の測定結果はいずれも水セメント比 45%、材齢 7 日のモルタルの測定結果を示している。上段がビーム径 $20\mu\text{m}$ で測定、下段は $1\mu\text{m}$ で測定。左から砂セメント比 0.5、1.0、2.0 の試験体の測定結果を示している。上段のビーム径 $20\mu\text{m}$ で測定した結果に見られる大きな黒い塊は骨材を示している。また大きな白い塊は空隙を示している。砂セメント比が大きくなるほど黒い塊が多く見られ、骨材量の増加が顕著に見られた。そのため骨材量の増加に伴い空隙が減少している傾向にあるが、砂セメント比 2.0 の試験体は測定した面に大きな空隙が存在し空隙が多く部分を占めてしまっている。

下段はそれぞれの砂セメント比の試験体において骨材界面を測定した結果を示している。大きい黒い部分が骨材を示している。硬化セメントペーストの空隙構造と比較すると粗い構造になっていた。この骨材界面における空隙構造の違いは骨材量による影響は見られず、どの試験体においても界面は同様の空隙構造が見られた。

次にモルタルの測定結果の 2 値化した結果を図 3-11 に示す。ある濃度以上である画素のみを取り出した結果、図に見られるように骨材周辺で多くの空隙が存在している。またその大きさ

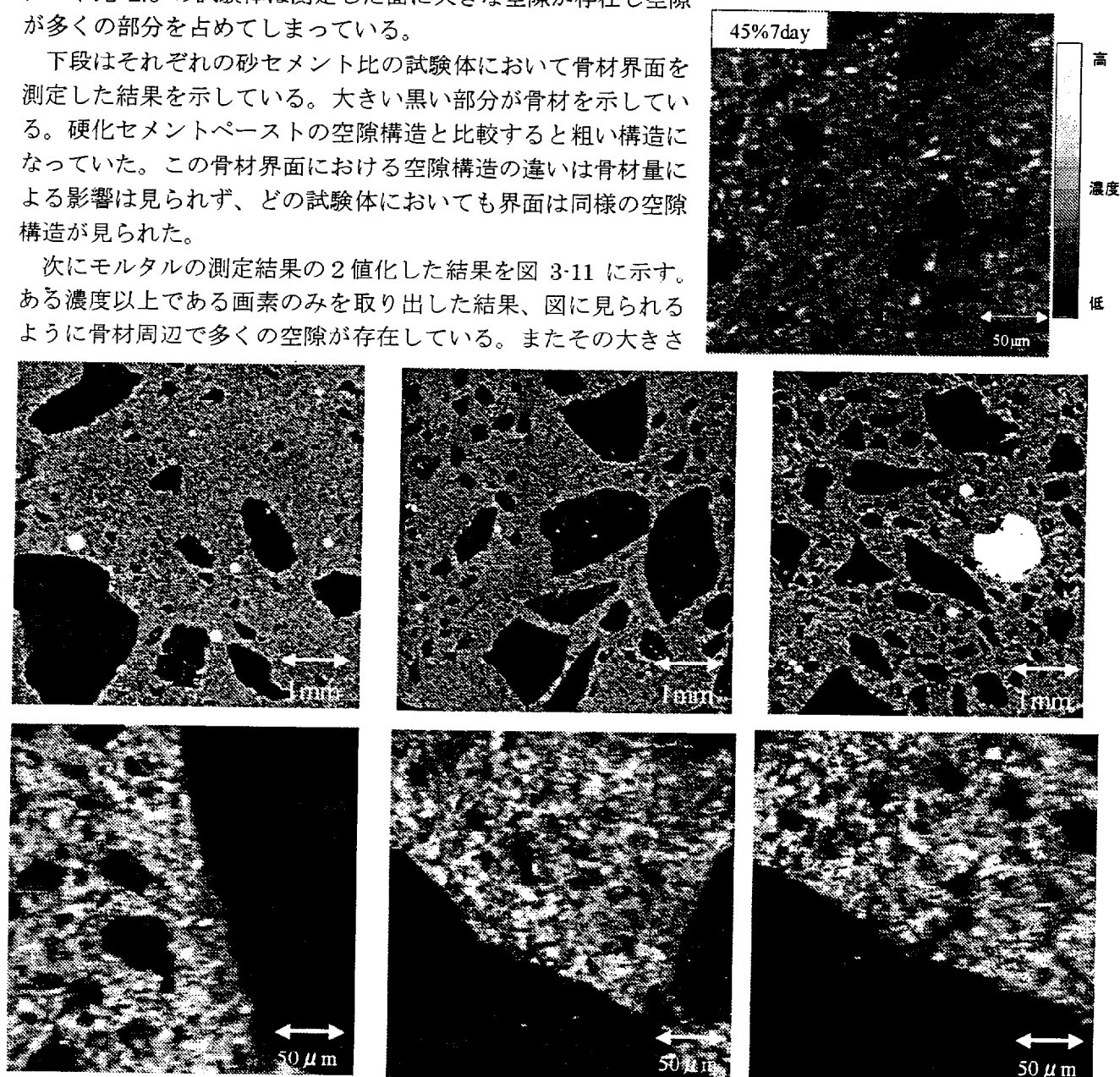


図 3-10 モルタルの測定結果

(上段がビーム径 $20\mu\text{m}$ で測定、下段は $1\mu\text{m}$ で測定。左から砂セメント比 0.5、1.0、2.0)

はほぼ1つから2つの画素で構成されているため遷移帯の厚さはおよそ $40\mu\text{m}$ 以下と考えられる。しかし既往の研究で言われているように遷移帯は $10\mu\text{m}$ 程度であり、今回の測定ではビーム径が $20\mu\text{m}$ であるために今後この点について検討を行う必要がある。最後に水銀圧入法によって測定した結果を図3-12に示す。ほぼ空隙分布は同じであるが砂量が多いほうが粗い構造になっている。

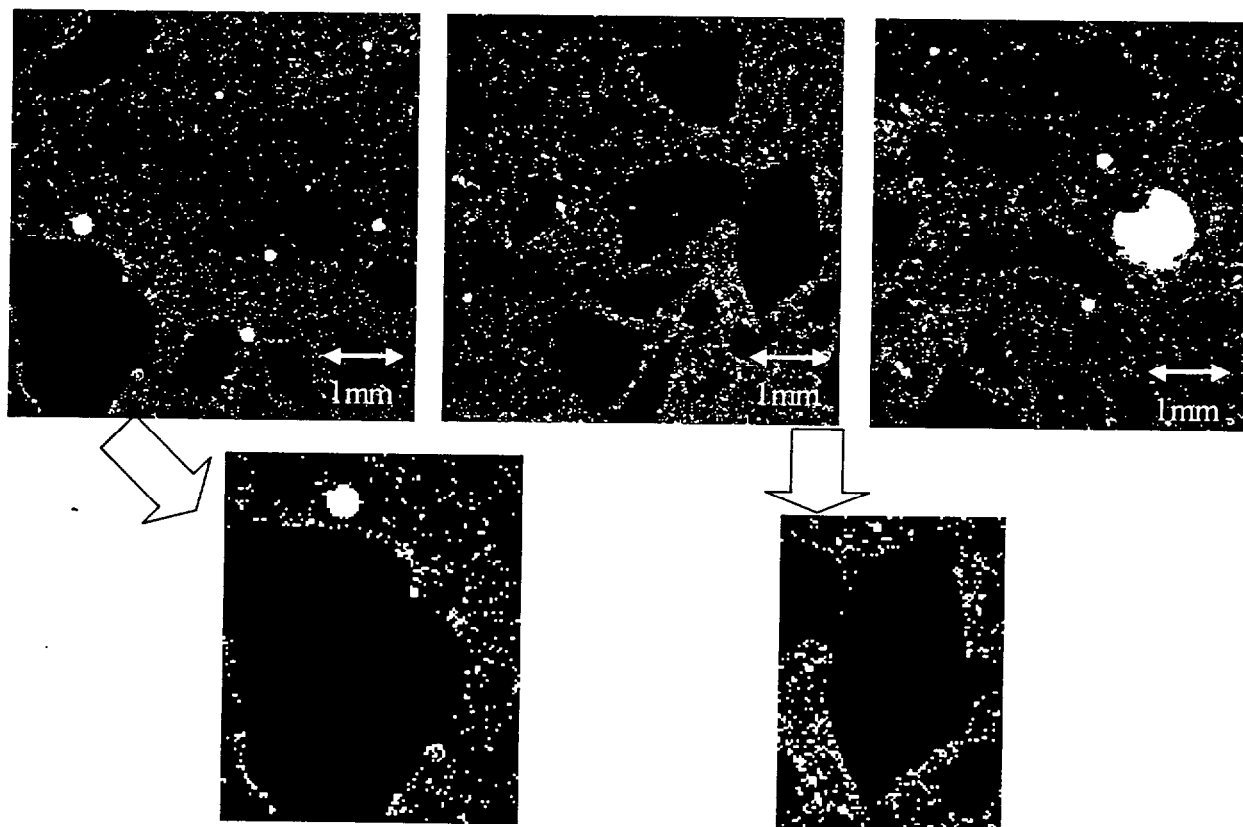


図 3-11 モルタルの測定結果の2値化画像

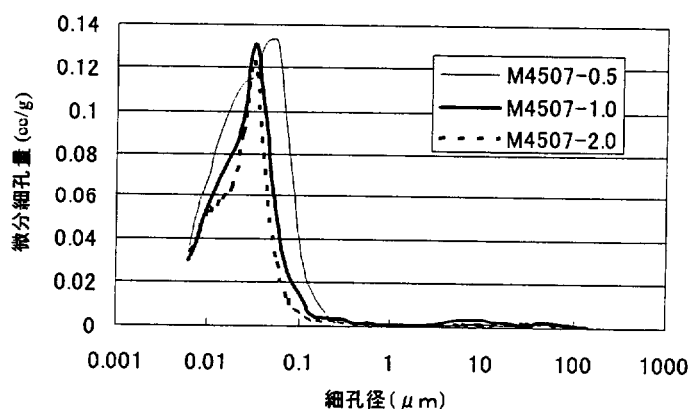


図 3-12 砂セメント比を変えたモルタルの微分空隙量

3.4 コンクリートへの適用

今回の測定ではコンクリートの水セメント比 28%、空気量 2% の高強度コンクリートと水セメント比 55%、空気量 2% の普通コンクリートを 12 年間屋外暴露した試験体の測定を行った。コンクリートの測定結果を図 3-13 に示す。図はそれぞれ上 2 段が水セメント比 28%、空気量 2%、下 2 段は水セメント比 55%、空気量 2% の測定結果を示し、左からビーム径 $20\mu\text{m}$ のガリウムの分布、カルシウムの分布、ビーム径 $1\mu\text{m}$ のガリウムの分布を示している。一番上の水セメント比 28% の試験体はほとんど空隙が見られないが、大きな骨材とモルタルとの界面において遷移帯か亀裂と見られる分布が見られる。そこを拡大して見た右の図においても筋のようにガリウムが存在しており空隙量は少ないが大きな欠陥が見られた。上から 2 段目の図においては多くの円上の空隙が見られた。これは打ち込み初期の空気泡であるか劣化した結果であるかは不明であるが、かなり大きな欠陥が無数に点在していると考えられる。

水セメント比 55% の空隙の分布は 28% の分布と比較すると大きい欠陥はほとんど見あたらないが、全体的な空隙量は 28% の試験体よりも多い傾向にある。骨材との界面を拡大して測定した結果は 28% ほど鋭角な線上の空隙の分布ではなく徐々に減少している結果であった。

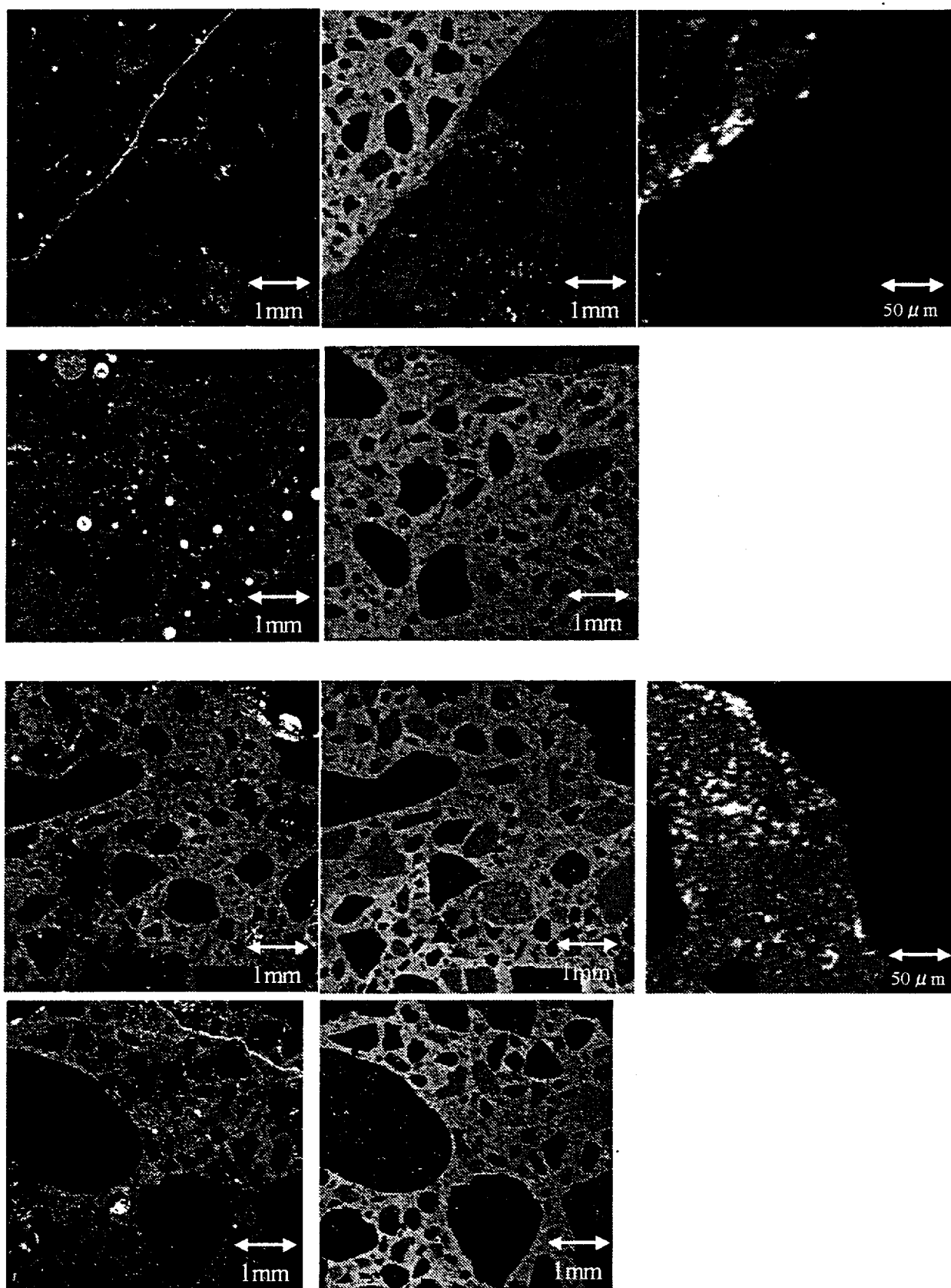


図 3-13 コンクリートの測定結果

(上2段は水セメント比 28%、空気量 2%、下2段は水セメント比 55%、空気量 2%。
左からビーム径 $20\mu\text{m}$ のガリウムの分布、カルシウムの分布、ビーム径 $1\mu\text{m}$ のガリウムの分布)

3.5 空隙率の算出

前述までの範囲はすべて定性的な傾向が示されているだけであるが、ここでは空隙がどれくらいあるかの定量的な評価方法について検討する。ポイントは得られた画像においてどのレベルまでの画素を空隙と認識するかである。分解能が $1\mu\text{m}$ の EPMA を使用しているためにその測定範囲に少しでもガリウムがある場合にはそれをカウントしてしまうからである。そこでどのレベルまでの画素をガリウムと認識するかが、空隙を区別する上で重要になる。そのための認識方法を検討した。

ガリウムがわずかながらでも存在している場合にも画素濃度に表示される。画素濃度の低い場所はおそらく $1\mu\text{m}$ 角全体にガリウムが含まれているわけではなく、その微空隙中のガリウムが観測されていると考えられる。そこで、ガリウムの画素濃度ごとに存在する割合を推定する。ここでは図 3-14 に示すように、画素濃度が最大値を持つ画素は $1\mu\text{m}$ 角全体にガリウムがあると考え、最大値の半分の画素濃度を持つものは半分の面積を持つと考える。このように最大値を 1 と考え、全く存在しない場合を 0 とし、その割合によって面積を変化させていきガリウム容積を計算した。

このときのそれぞれの濃度に対応する画像内の画素の存在率を示した結果を図 3-15 に示す。図は水セメント比 30、45、60%の硬化セメントペーストの結果を示したものである。水セメント比の違いによりその分布が違っており、これは水銀圧入法で示される微分細孔量とよく似た分布を示している。材齢の進行とともにまたそれぞれの水セメント比で分布がシフトし空隙量の少ない画素の存在率が高くなる傾向にある。つまりこの分布図によって定量的に画像内の空隙量を指し示すことができると考えられる。水セメント比 30%の試料については、どの材齢においても分布は大きな変化が見られなかった。これは水セメント比 30%の場合はもともと水が少ないため、初期材齢においてほとんど水和が進行してしまい、その後の細孔構造の変化が少なかったためと推定される。

一方、水セメント比 45%と 60%の試料については材齢の進行に伴ってその分布が大きく変化した。水セメント比 45%の場合には材齢が 3 日と 7 日では同じ様な分布の傾向を示し、14 日と 28 日では分布が左に大きく移動している。つまり 45%の試料は材齢 14 日以降にかなり密な細孔構造に変化していると思われる。水セメント比 60%の試料も材齢の進行と共にその分布は大きく変化している。これは水和反応が材齢の進行と共に大きく進んでいることを示している。しかし材齢が 28 日進行した場合には他の水セメント比とほとんど変わらない分布であった。これは実際には、水セメント比の影響はあるはずであるが、現状のガリウム圧入法では試料の空隙の分布に関しての大きな細孔領域 (μm レベル) の傾向を捕らえることはできるものの、細かい領域の傾向 (nm レベル) を評価できていないためであると考えられる。

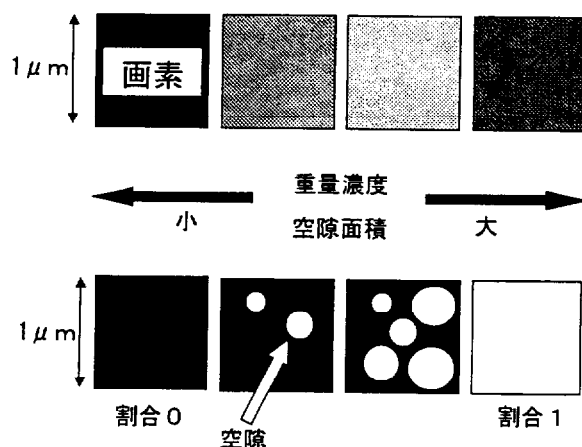


図 3-14 濃度に対応する 1 画素内の空隙面積

次にこの画像データをもとに空隙比の計算を試みた。それには各々の試験体で空隙面積を積算することにより求めることができる。その計算方法は次の式で表すことができる。

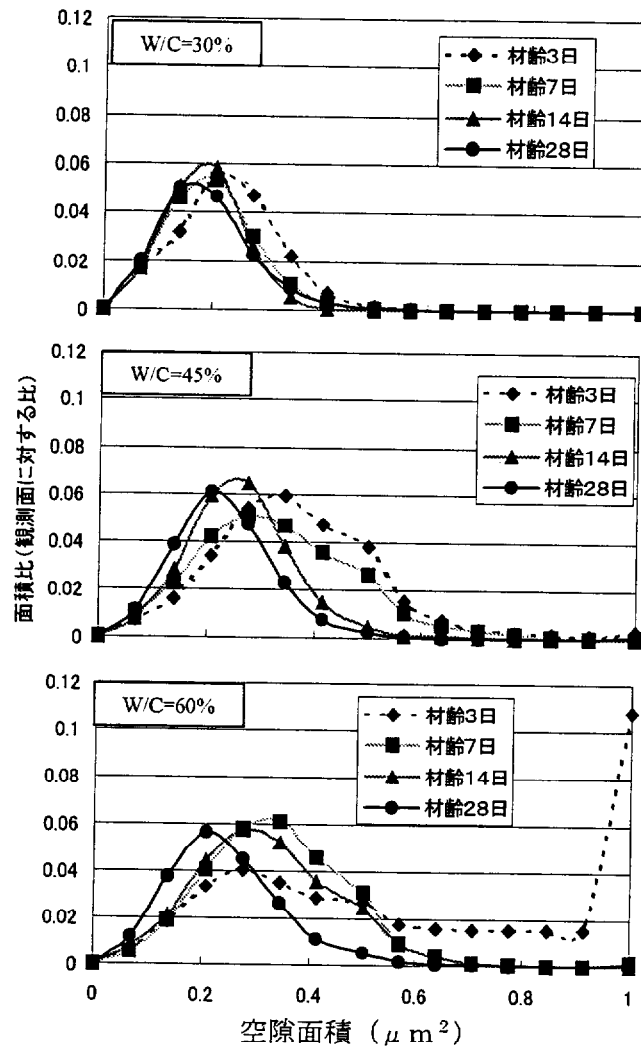


図 3-15 空隙面積とその面積比

$$\text{空隙率} = \sum \{ (\text{空隙面積}) \times (\text{各々の空隙面積に対応する面積比}) \}$$

計算結果を図 3-16 に示す。また同図にはガリウム圧入前後の試料の重量変化からガリウムの圧入量を算出し、試料中の空隙量として算出した結果を示した。重量変化から求めた空隙率も材齢が進行すると減少した。また水セメント比が小さくなるほど空隙率は小さくなった。

また重量測定から求めた空隙率と計算により求めた空隙率はほぼ同様な傾向を示している。すなわちここで示した画像より求めた空隙率の計算によっても、空隙率は材齢の進行に従い減少していく様子を表すことが出来たものと思われる。しかし完全に試験片の同じ部分が調べられているわけではないので多少試験体により差のあるものもあるが、両者は比較的近い値となっており、画像により得られるガリウム像はその量的情報をほぼ正しく示しているものと考えられた。

画像から推定した空隙率 = Σ (存在率 $\times$ 空隙面積)

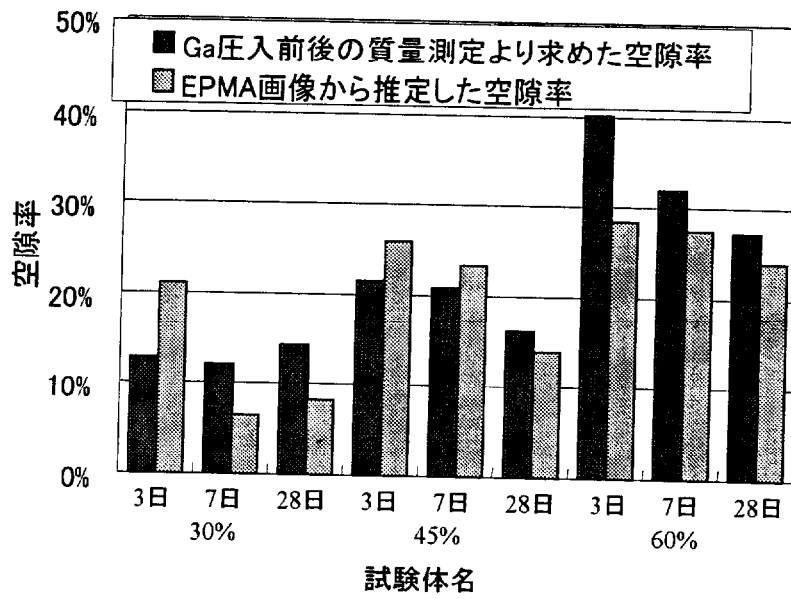


図 3-16 空隙率

3. 6 形態からみた細孔の連続性の検討

ガリウム圧入によって得られた画像をもとに細孔構造の連続性について検討した。ここでは細孔を全く含まない画素に遭遇するまでに細孔を含む画素がどれだけ連続しているかを調べた。実際には3次元で連続性を評価すべきであるが、現段階では3次元での画像情報が得られていないため、ここでは定性的にどの程度細孔が連続しているかを調べる目的で、1次元的に画像の上部から下部まで各1列毎に測定した。具体的には図3-17に示すようにペースト及び水和物部（黒い部分）に達するまでに細孔を含む画素（灰色と白い部分）がいくつ連続しているかをカウントした。つまり細孔を含む画素が1つだけあったら連続細孔は $1\mu\text{m}$ であり、画像上部から下部まで細孔部がつながっていたら連続細孔は $256\mu\text{m}$ となる。

図3-18は特に細孔構造の変化が著しかった水セメント比60%の試験体について、材齢毎に比較した結果である。材齢が進むに従い全体的に細孔の連続している量が減少していくことが分かる。さらに連続細孔の最長値も材齢が進むに連れて小さくなっている。また材齢28日になると極端に連続する細孔が減少しているのが分かる。つまり2次元断面での浸透性能を考えたとき、材齢28日では極端にその性能が低下すると考えられる。しかしこの検討は断面画像をもとにして検討を行った結果であるため、実際の浸透性能の評価にどの程度適用できるかは今後検討が必要である。

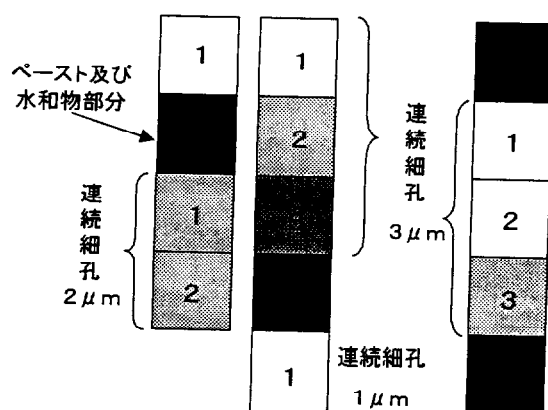


図3-17 ここで定義する連続細孔

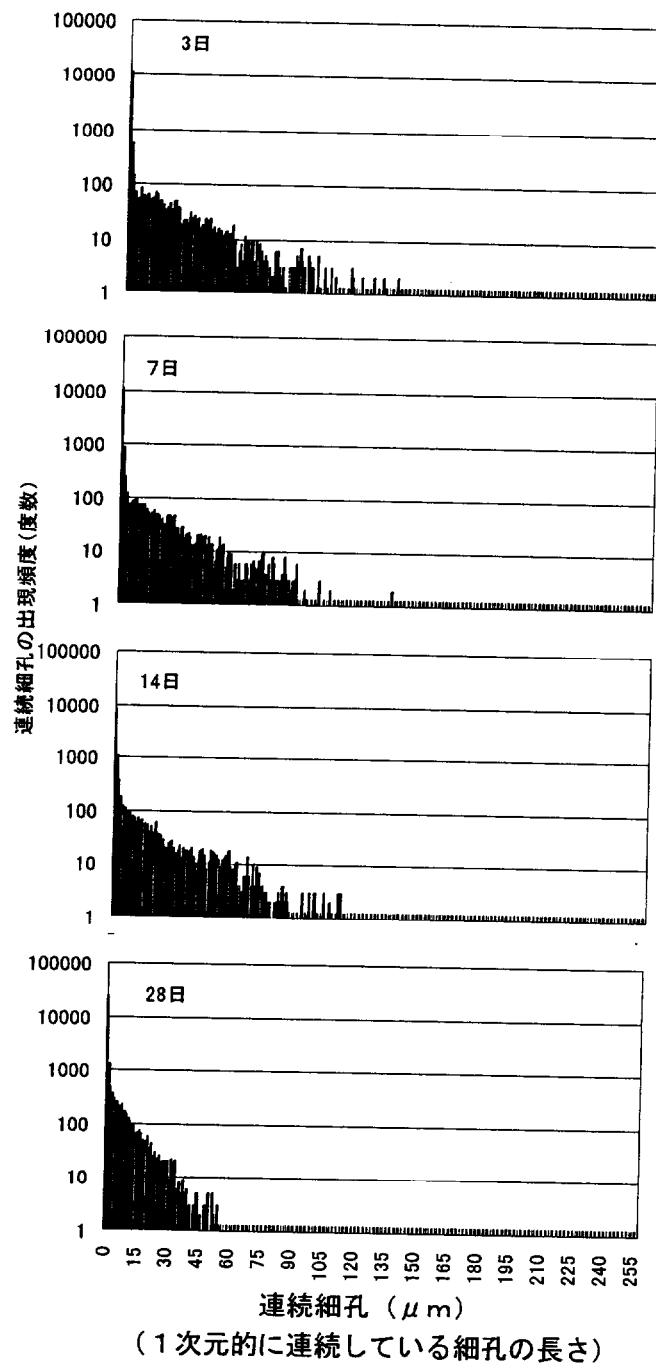
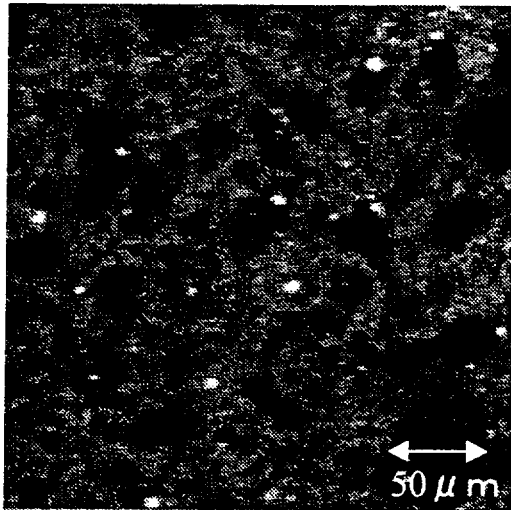


図 3-18 連続細孔とその分布 (w/c=60%)

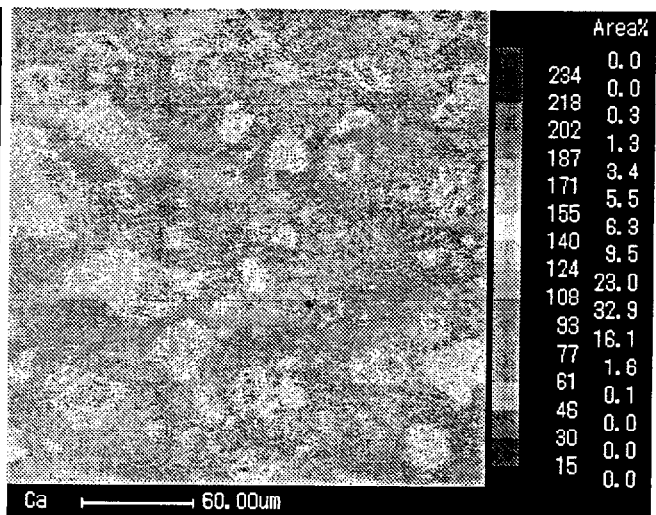
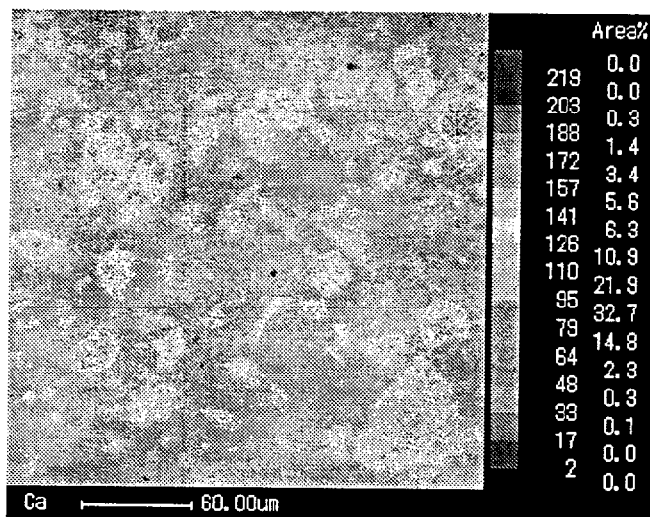
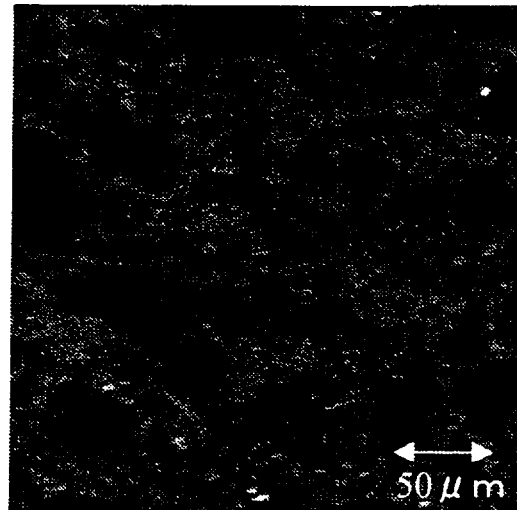
付図

以下にガリウム圧入による測定結果を示す。ここでは水中養生を行ったセメントペーストを水セメント比の違い、材齢の違いによる変化を示す。下図にはカルシウムの分布図も示す。

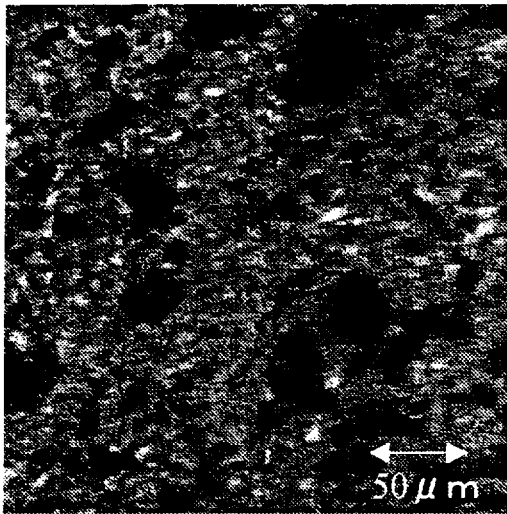
30%材齢 7 日水中養生



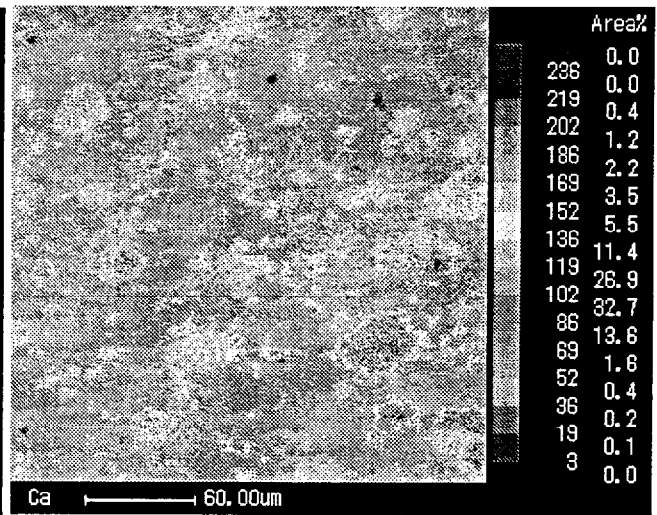
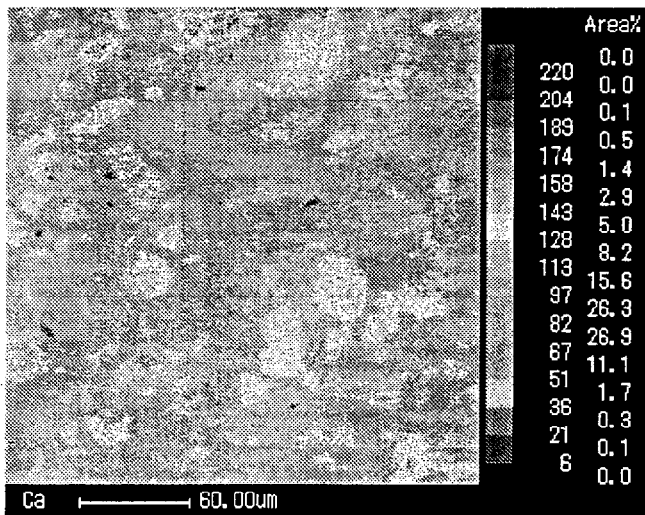
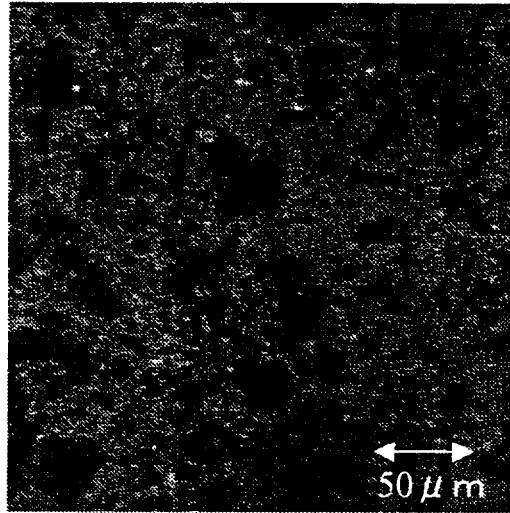
30%材齢 28 日水中養生



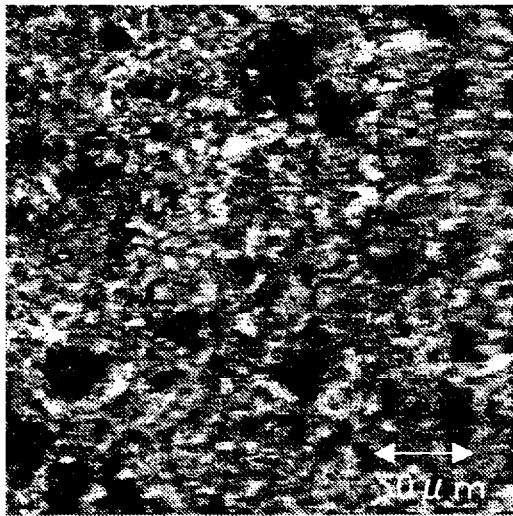
45%材齢 7 日水中養生



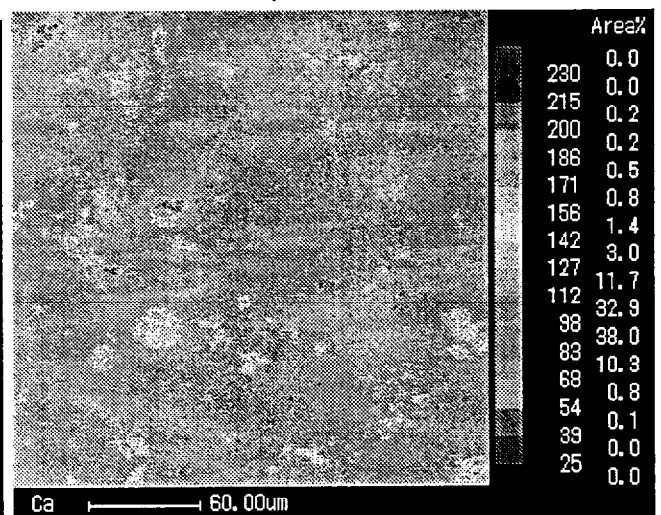
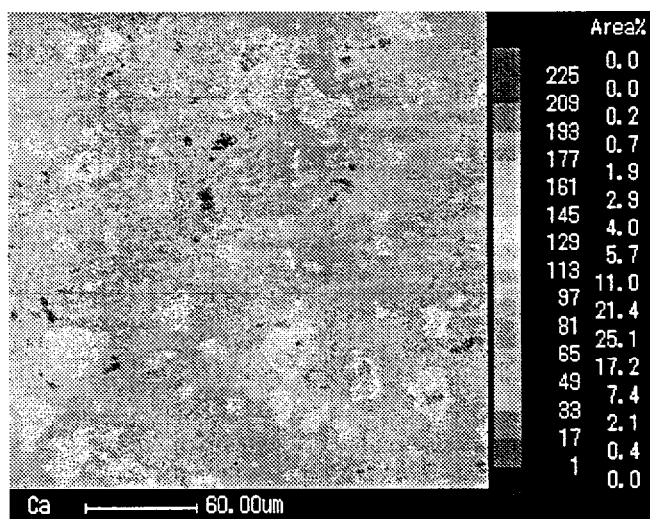
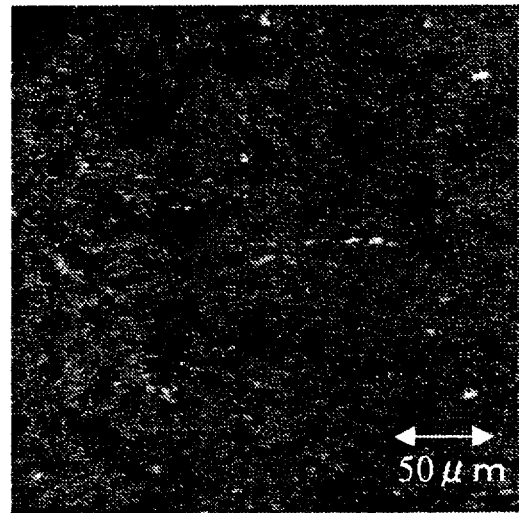
45%材齢 28 日水中養生



60%材齢 7 日水中養生

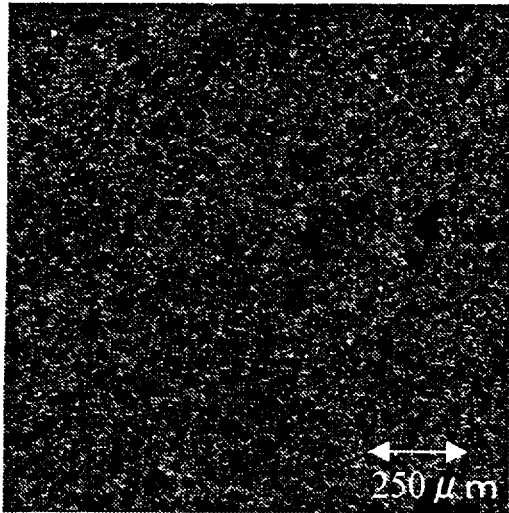


60%材齢 28 日水中養生

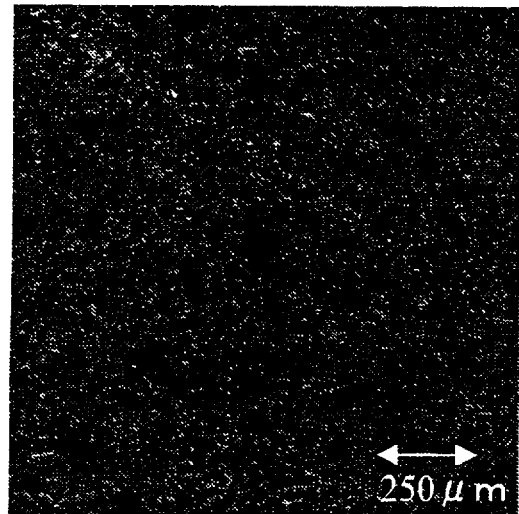


以下の図はビーム径 $5\mu\text{m}$ で測定した結果を示す。径を大きくすることにより広範囲にわたる測定が可能である。

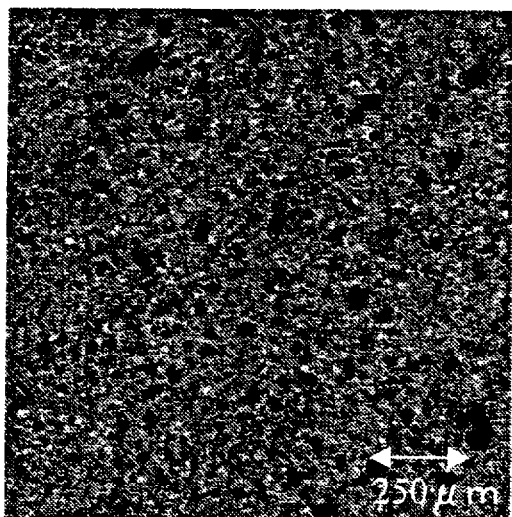
30%材齢 7 日水中養生



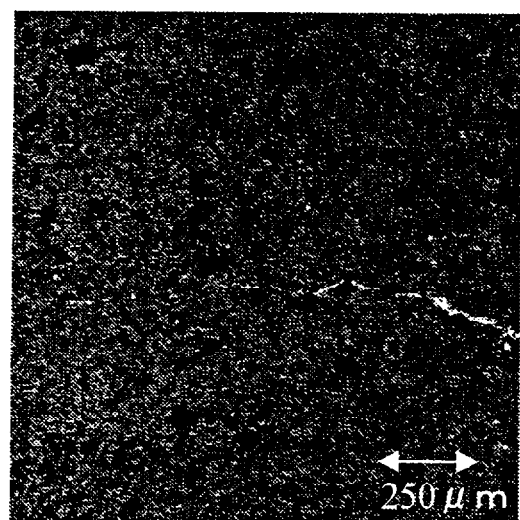
30%材齢 28 日水中養生



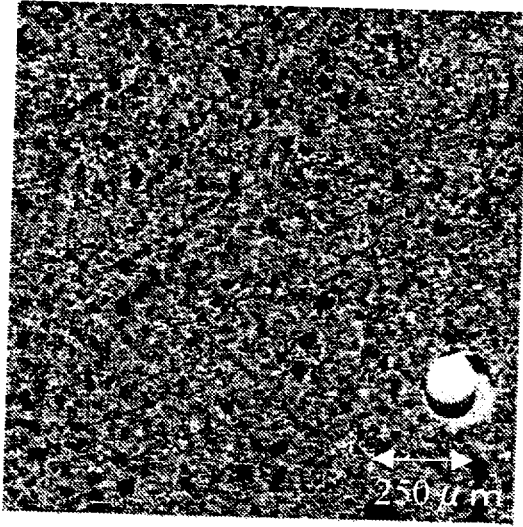
45%材齢 7 日水中養生



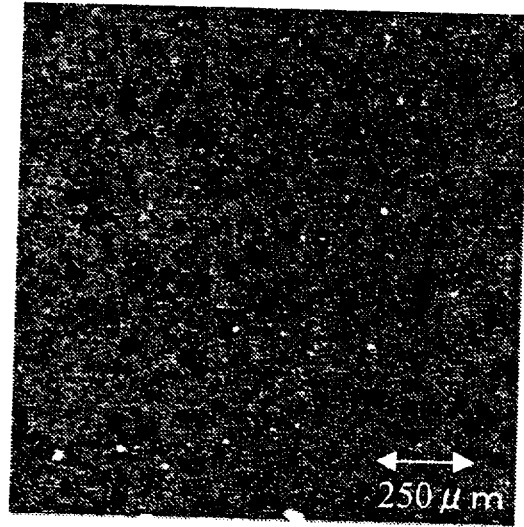
45%材齢 28 日水中養生



60%材齢 7 日水中養生



60%材齢 28 日水中養生



以下に封緘養生の水セメント比 60%の材齢 7 日の測定結果を示す。上の図はビーム径 $5\mu\text{m}$ で測定し広範囲の分布を表している。下の図はビーム径 $1\mu\text{m}$ で測定した結果を示し、微細領域の分布を示している。左の図はガリウムの分布を示している。また右の図はそれに対応したカルシウムの分布を示している。

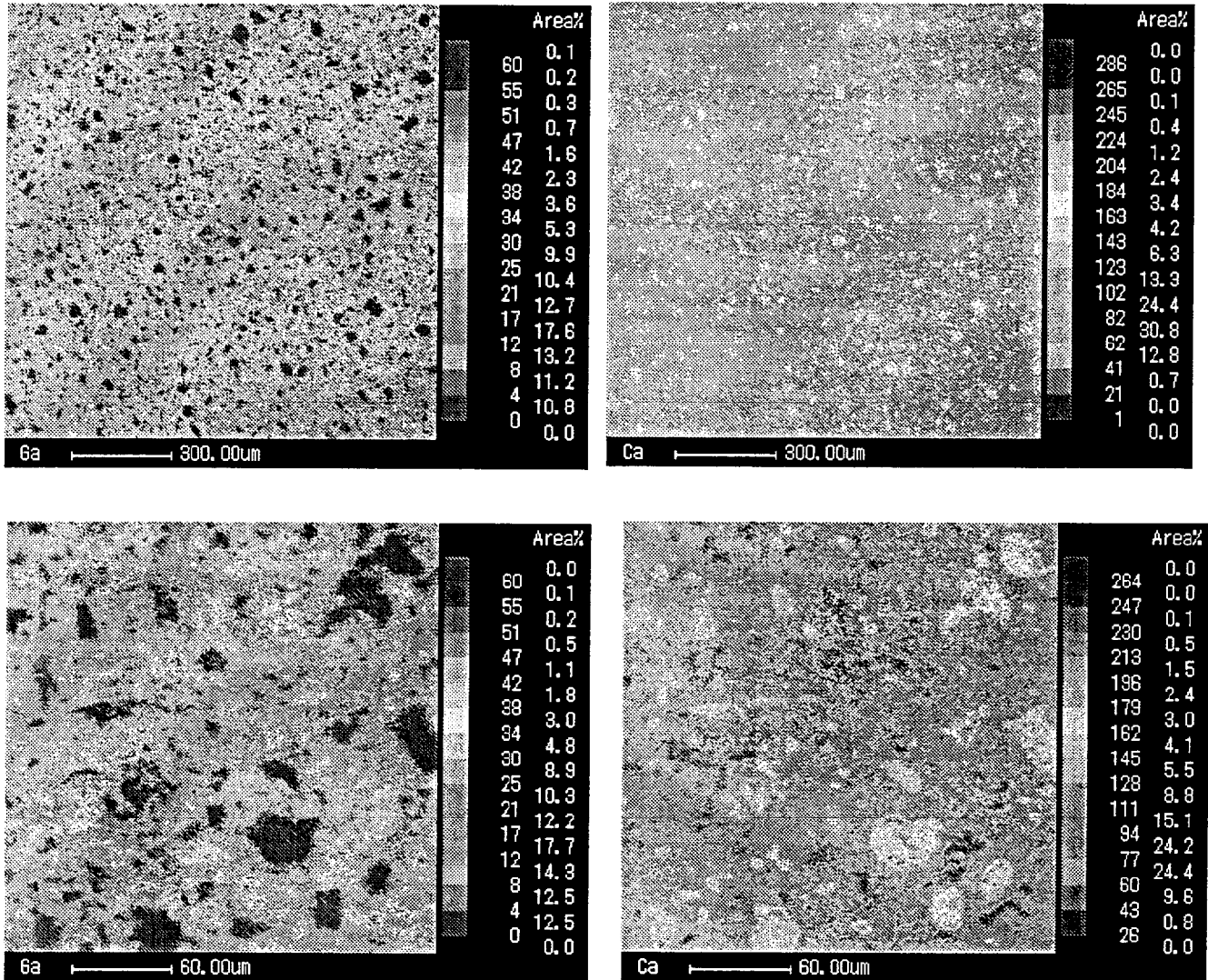


図 60%7 日封緘養生

以下に封緘養生の水セメント比 60%の材齢 28 日の測定結果を示す。上の図はビーム径 $5\mu\text{m}$ で測定し広範囲の分布を表している。下の図はビーム径 $1\mu\text{m}$ で測定した結果を示し、微細領域の分布を示している。左の図はガリウムの分布を示している。また右の図はそれに対応したカルシウムの分布を示している。

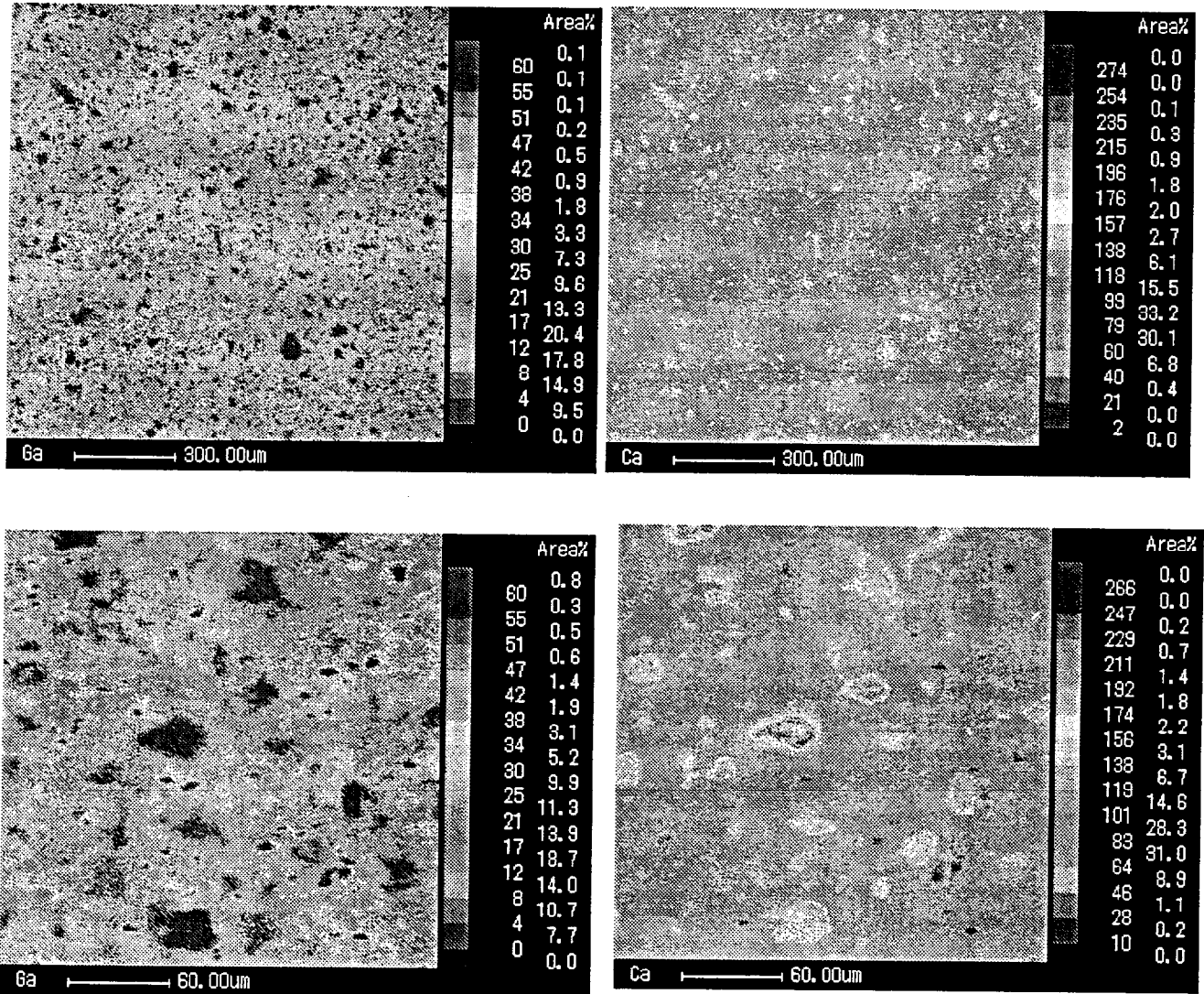


図 60%28 日封緘

以下に気乾養生（20℃、湿度 60%）の水セメント比 60%の材齢 7 日の測定結果を示す。上の図はビーム径 5 μm で測定し広範囲の分布を表している。下の図はビーム径 1 μm で測定した結果を示し、微細領域の分布を示している。左の図はガリウムの分布を示している。また右の図はそれに対応したカルシウムの分布を示している。

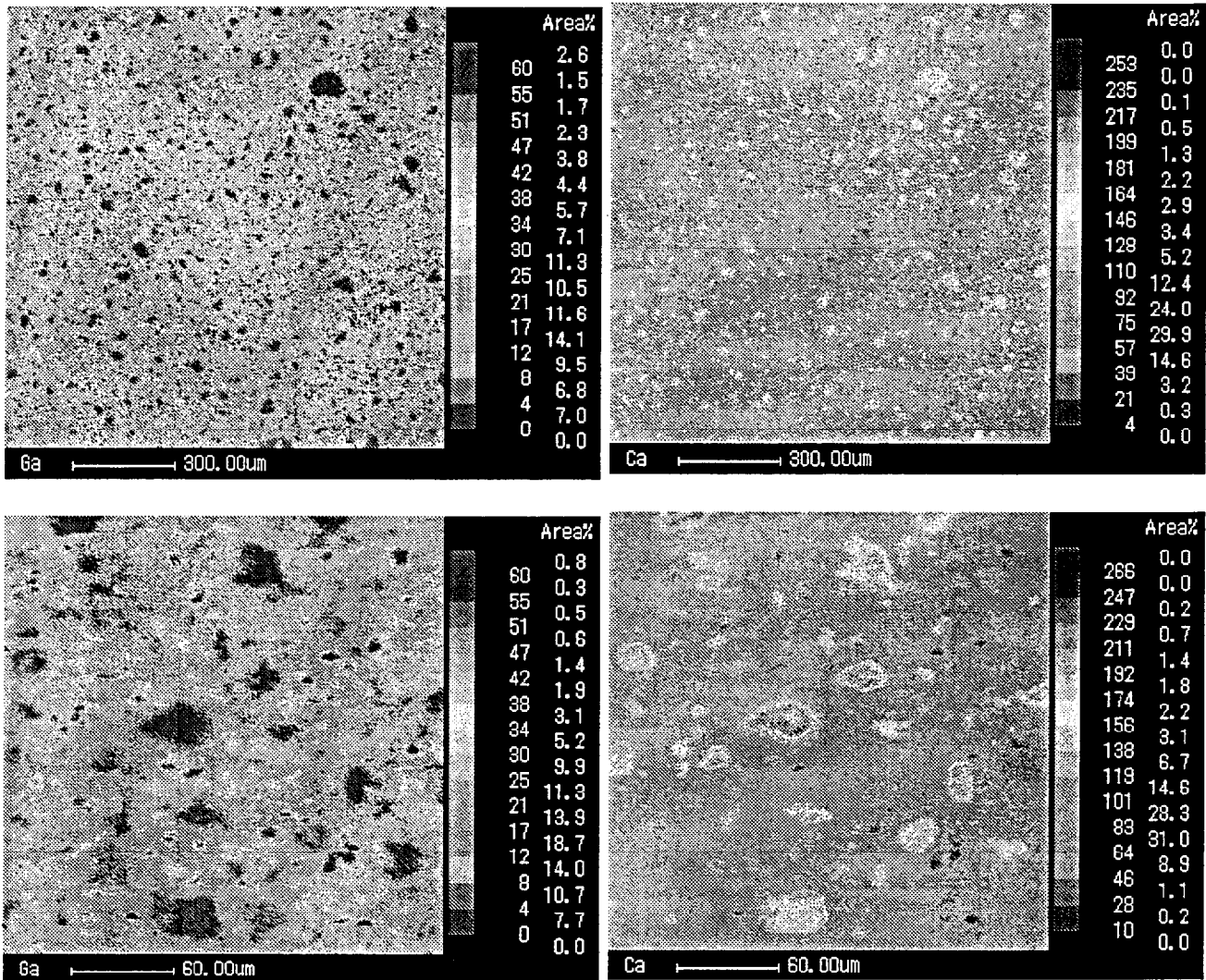


図 気乾養生 60%材齢 7 日

以下に気乾養生（20℃、湿度 60%）の水セメント比 60%の材齢 28 日の測定結果を示す。上の図はビーム径 5 μm で測定し広範囲の分布を表している。下の図はビーム径 1 μm で測定した結果を示し、微細領域の分布を示している。左の図はガリウムの分布を示している。また右の図はそれに対応したカルシウムの分布を示している。

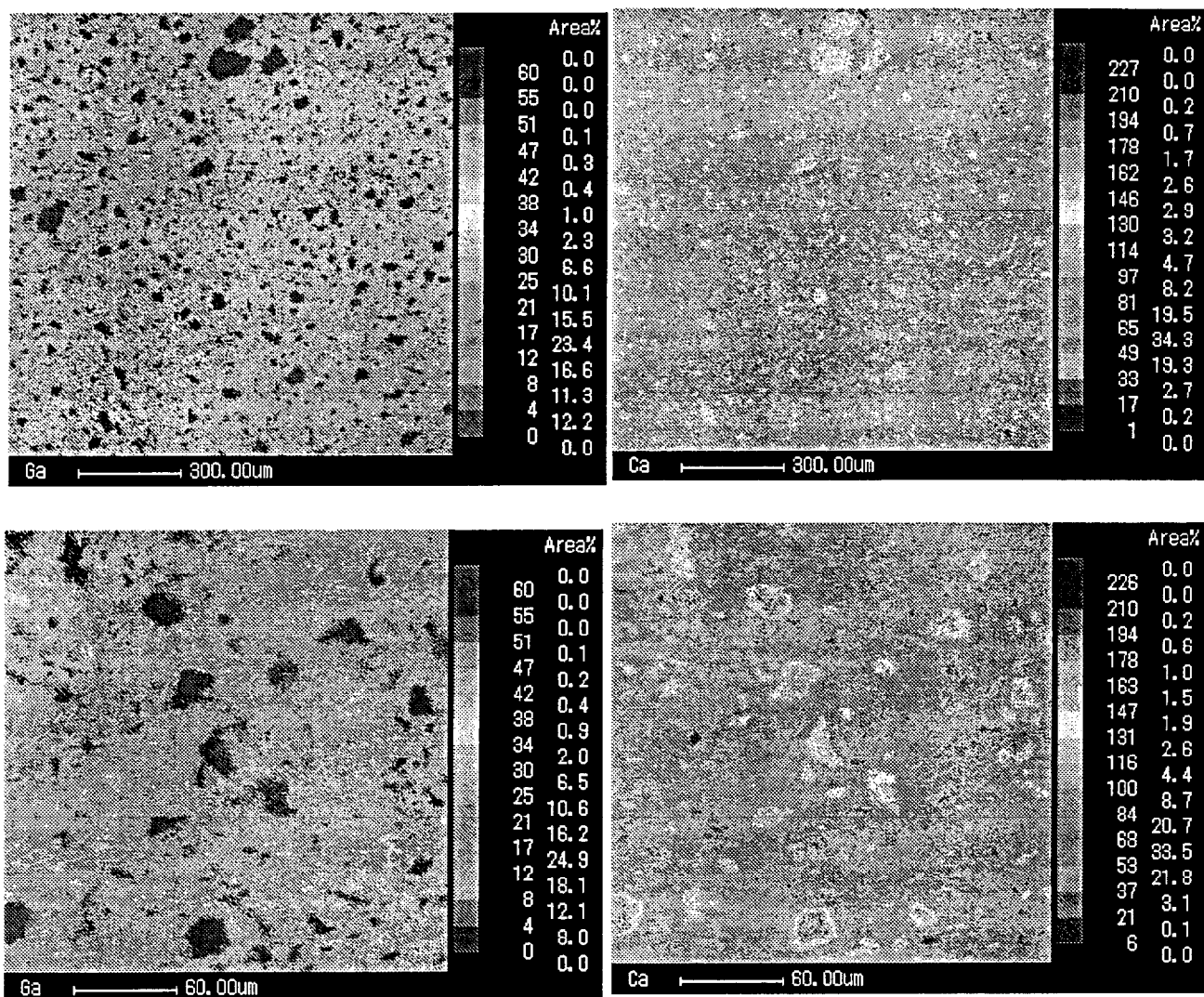


図 気乾養生 60%材齢 28 日

以下にモルタル（水セメント比 45%、砂セメント比 2、水中養生）の測定結果を示す。上からビーム径 15 μm 、10 μm 、5 μm の測定結果をそれぞれ示している。右図はガリウムの分布、左図はカルシウムの分布を示している。

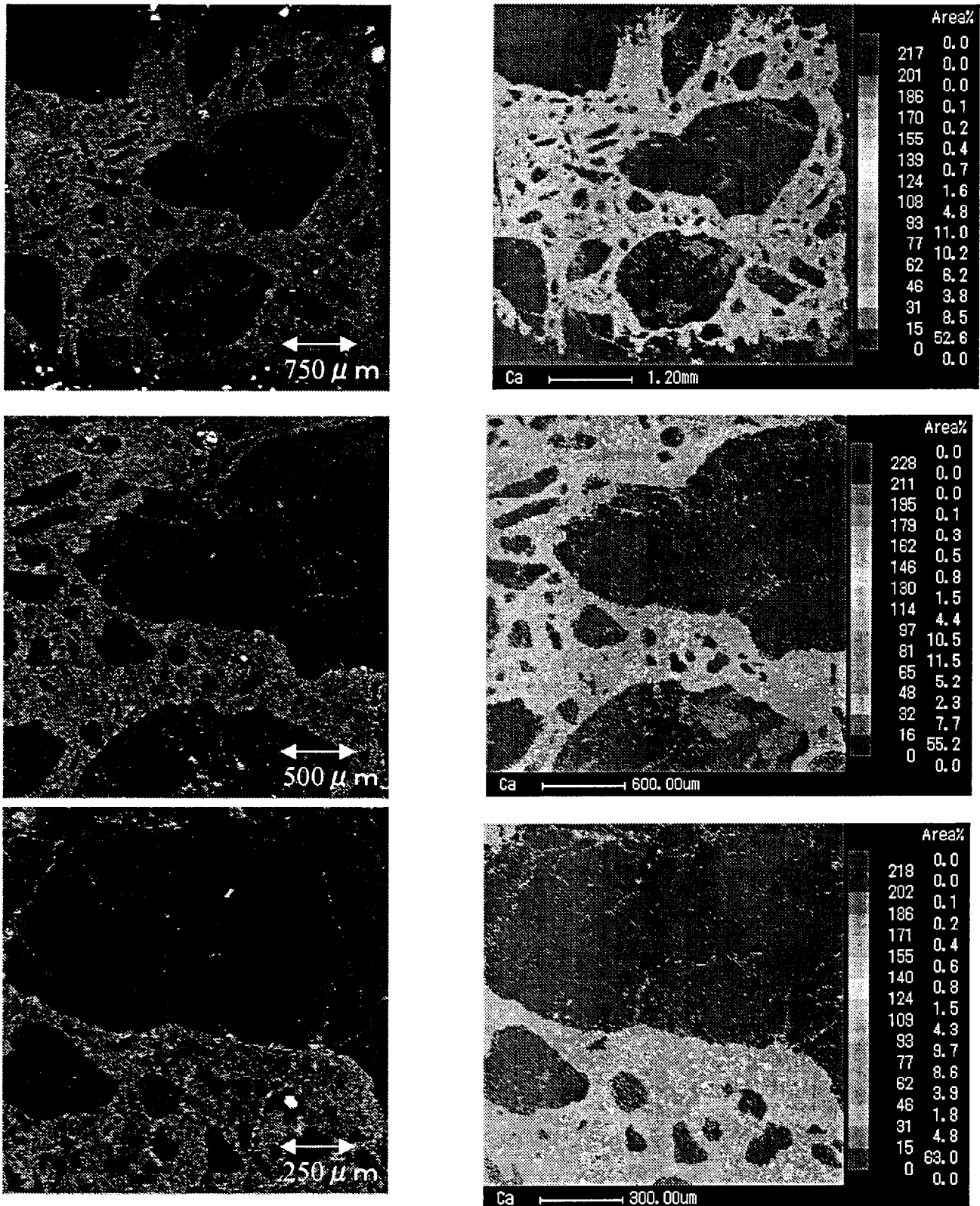


図 モルタルの測定結果

3.7 まとめ

本章で得られた結果をまとめると以下の通りである。

- (1) ガリウム圧入法によってセメントペースト中の空隙の形態が材齢の進行および水セメント比、養生法の違いに伴い変化することを明らかにした。
- (2) ガリウム圧入法をセメントモルタルに適用した結果砂の量の変化に対応して空隙量も変化することが明らかになった。また空隙の分布がそのモルタルの中でも違いがあることを明らかにした。またコンクリートに対しても適用した結果、その空隙構造をある程度把握することができた。
- (3) さらに提案した空隙量の計算方法によって、空隙率が材齢の進行に伴い減少していくことを明らかにした。また水セメント比 30%以外については空隙面積の分布が材齢の進行に伴い急激に変化し、空隙面積の割合が多い画素が極端に減少することを明らかにした。

<参考文献>

- 1) H.UCHIKAWA, S.UCHIDA, S. HANEHARA: Measuring Method of Pore Structure in Hardened Cement Paste, Mortar and Concrete, *il Cemento*, 88, 1991, pp. 67-90
- 2) 羽原 俊祐、沢木大介：硬化コンクリートの空隙構造とその物性、*Gypsum and Lime*, No.20, 1992
- 3) Raymond A. Cook, Kenneth C. Hover: Mercury porosimetry of hardened cement pastes, *Cement and Concrete Research*, 29, 1999, pp.933-943
- 4) Leslie Parriot: Measurement and modeling of porosity in drying cement paste, *Microstructural development during hydration of cement*, Proceedings of the Materials Research Society, Vol. 85, pp. 21-31
- 5) D. Shi, P.W. Brown and S. Kurtz: A Model for the Distribution of Pore Sizes in Cement Paste, *Pore Structure and Permeability of Cementitious Materials*, Proceedings of the Materials Research Society, Vol. 137, pp. 23-34

第 4 章

セメント硬化体の空隙構造の 3 次元画像測定と評価

- 4. 1 はじめに
- 4. 2 3次元構造の測定法
- 4. 3 硬化セメントペーストの3次元空隙構造
- 4. 4 空隙率の評価
- 4. 5 まとめ

4. 1 はじめに

コンクリート内部の空隙構造は、コンクリートの物性、特に透水や透気といった物質移動にかかわる現象を理解するために不可欠の情報である。空隙量の測定に関しては、水銀圧入法または気体吸着法によって定量的に評価が行われている。しかしこれらの測定法では、空隙がどのような形態でどのように分布しているかを知ることができない。コンクリート中の物質の透過性を評価するためには、空隙の形態と連続性が重要であり、それらの3次元的情報がさらに必要である。

この測定には3次元的な観測手法が必要とされる。現在その測定法としてX線CT法があるが、これはX線を用いてその中の空隙を3次元的に調べる方法であり、セメント硬化体や鉱物に適用される¹⁾⁵⁾。しかし分解能が低くコンクリートに対しては大きな気泡の存在を確認したり、骨材の位置測定に適用できる程度のマクロレベルでの観測装置であり、ミクロレベルの空隙構造を調べることはできない。

前章まででガリウムが常温近傍で変態する性質を利用して、空隙の2次元断面での可視化を可能とした。この測定法を用いることでミクロレベルでの空隙の分布を測定することが可能となった。またその空隙量もある程度定量的に評価できるようになった。本論文では、この測定法を3次元にまで拡張することを目的とする。すなわち同じ試料の断面を数 μm ずつ研磨しEPMAの面分析を行い、それを積み重ね合わせることによって3次元画像を構築する方法である。これによりセメント硬化体の空隙のミクロレベルでの3次元的な広がり（分布や形状）の情報をうることができると考えられる。そこで本章ではその構造がどのようなものであるかを3次元的に明らかにした。

4. 2 3次元構造の測定法

4. 2. 1 試料

実際のコンクリートの空隙構造を把握するためにはコンクリートを直接測定することが原則であるが、ここでは基本的なセメント硬化体の空隙構造の把握を行うことを目的とし、試料としてセメントペーストを使用した。セメントは普通ポルトランドセメントを用いた。試験体の作製はセメントに水を加えてから30秒間ミキサーで練り混ぜ、その後へらにより練り返し、さらに3分間ミキサーで練り混ぜた。

4. 2. 2 位置決めの目標としての銅線の埋め込み

試料を研磨しつつ深さ方向に同じ位置のEPMA測定を行うには、そのための目標物が必要である。そこで打ち込みの際、型枠にはあらかじめ測定の際に目標物として扁平に加工した銅線（元の径0.08mm）を取り付けセメントペースト内に埋め込んだ。セメントペーストは所定の型枠に打ち込んだ後水分が蒸発しないように24時間静置したのちに、脱型し所定の材齢に達するまで水中で養生を行った。

所定の材齢に達した試料はダイヤモンドカッターにより目標物となる銅線を含む5mm角の立方体を切り出し、アセトンによって洗浄を行い、試料中の水分を乾燥させるために48時間D-dry法により乾燥を行った。

4. 2. 3 圧入固定過程

圧入固定に関して詳しい実験方法は2章で述べたが簡単に述べる。空隙内に圧入固定を行う金属はガリウムである。ガリウムは約30℃程度で固体から液体に変態する低融点の金属である。まず真空中約50℃で試料の周りにガリウムを固定し、その後再び溶解させたガリウムを高圧(200MPa、空隙径5nm)にて空隙内に圧入する。圧入したガリウムは空隙内に固定するために液体窒素を用いて急冷する。常温に戻るのを待ち、試料を取り出しEPMAで観察するための準備を行う。

4. 2. 4 EPMA 測定による空隙の2次元観測

EPMA 装置で観察するために試料をエポキシ樹脂に埋め込み、観察面の研磨を行った。研磨は粗い研磨紙から順に細かい研磨紙を使用して行った。EPMA の測定の前にはイオンスパッタにて白金蒸着を約10nmの厚さで行った。測定は加速電圧15.0kV、プローブ径1 μ m、試料電流10nAで行った。測定は常に目標物である銅線が同じ位置にはいるように顕微鏡の位置を調整して行った。今回測定した範囲は横512 μ m縦256 μ mである。図4-1にエポキシ樹脂に埋め込んだ試料の概念図と測定箇所を示す。

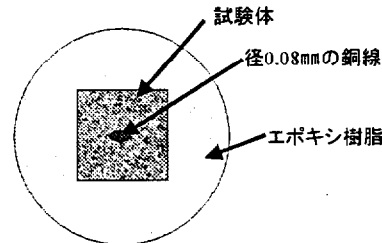


図4-1 測定箇所

4. 2. 5 3次元画像の作成方法

3次元画像を作製する際の手順を図4-2に示す。ガリウム圧入を行った試料に対して、測定は毎回同程度ずつ研磨を行いその都度蒸着、測定を繰り返し行った。この際研磨する厚さは2 μ m程度を目標とし、EPMA 測定前と測定後に試験体の高さ測定を行い、ほぼ同様の厚さになるように研磨を行った。

EPMA 測定によって得られた画像は、銅線が同じ位置になるように微調整をおこない厚さ方向に画像を積み重ねた。この時、銅線周りが脆弱になっており、そこには空隙が多く存在すると考えられるため、目標銅線から約100 μ m離れた位置からの画像を3次元画像構成に用いた。

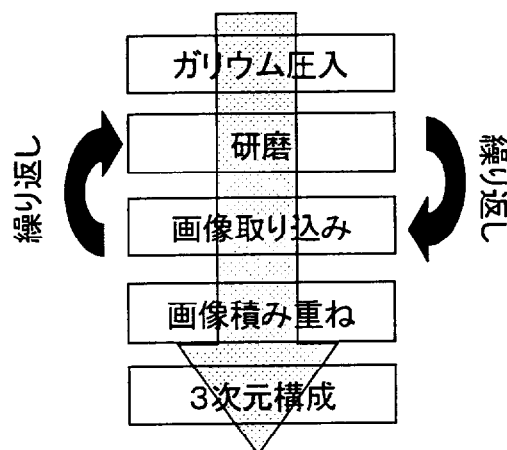


図4-2 実験の手順

4. 3・硬化セメントペーストの3次元空隙構造

4. 3. 1 測定結果

図4-3に水セメント比60%、材齢7日、水中養生の試験体の測定結果を示す。細長く黒い大きな長方形に見える部分が今回目標物として埋め込んだ銅線である。この画像から3次元化する画像の抽出を行った。なおこのために用いた画像数は75枚である。

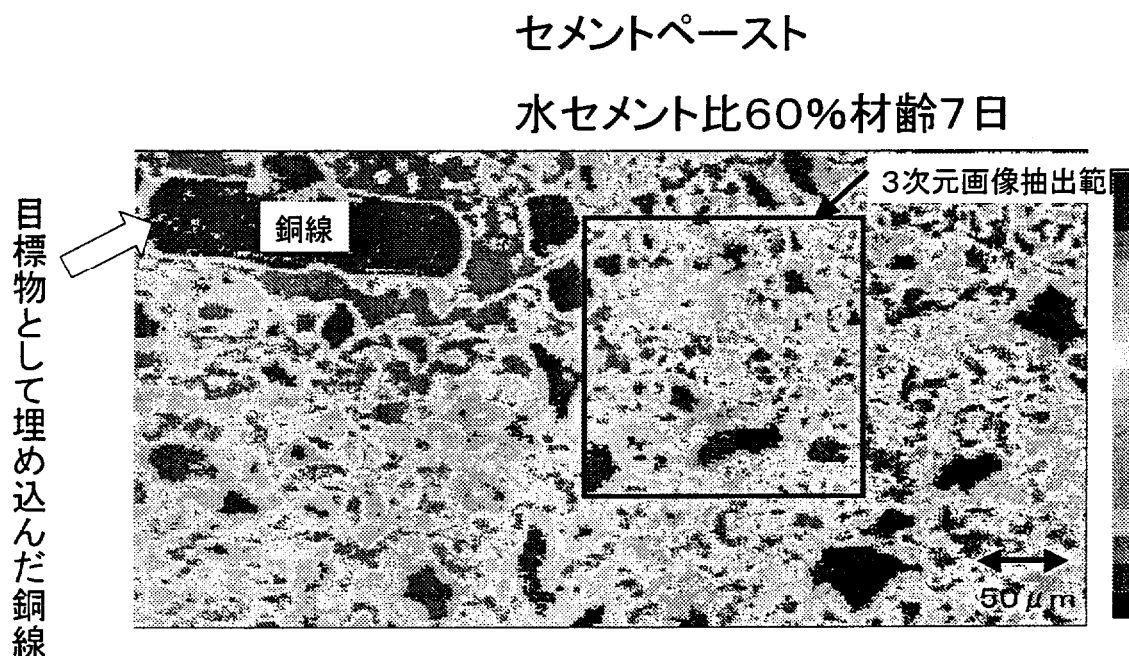


図4-3 2次元断面の測定結果

この画像では1つのピクセルの大きさが $1\mu\text{m}$ 角で表されている。ガリウム濃度が高い画素ほど白に近い色になり、濃度が低い画素ほど黒に近い色を持つ。ガリウム濃度が高い画素ほどその画素中に多くの空隙を持つと考えられる。図4-4に3次元化するための1枚目から75枚目までの断面を積層する概念図を示す。このように画像を積み重ねて3次元画像を求めた。

3次元化の結果を図4-5に示す。これは1辺が $150\mu\text{m}$ の2次元断面図を75枚高さ方向（1枚の厚さが $2\mu\text{m}$ のため $150\mu\text{m}$ となる）に合成した図である。この画像を見るとある程度の精度で空隙構造を作り上げることが出来ていると考えられる。図4-5右図は左図の試料についてりっぽお謡を切断した断面を示している。この様に積み重ねた断面において、ある程度空隙と空隙でない部分を2次元観察と同様に区別できるので、この画像から3次元的な空隙の形態や分布、連続性を評価できると考えられる。

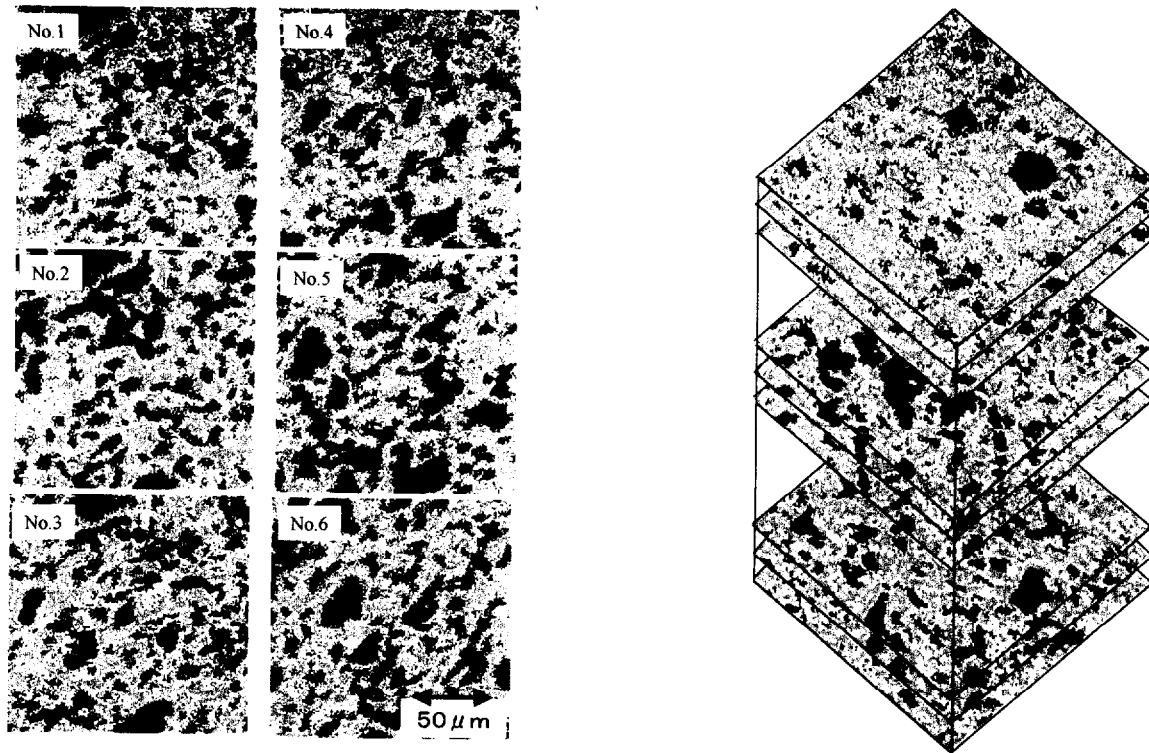


図 4-4 2次元画像の積み重ね

水セメント比60%、
材齢7日

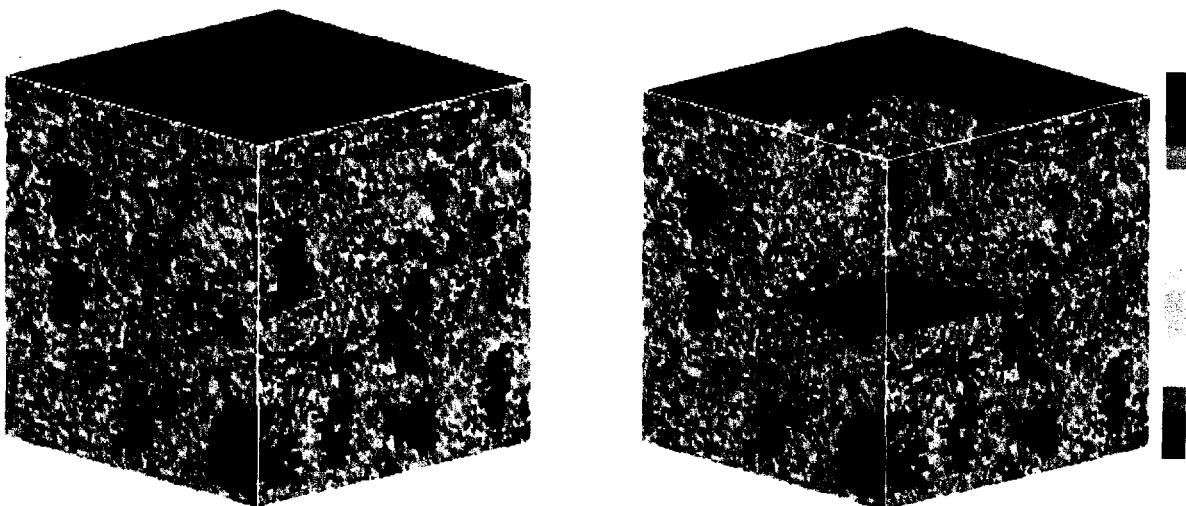


図 4-5 3次元測定結果

4. 3. 2 空隙の形態と分布

水セメント比を45%と低くしたセメントペーストの3次元形状測定を行った。図4-6は材齢7日の測定を行った結果である。この画像では、水セメント比60%の時に見られた塊上の大きな空隙がほとんど見られない。しかし小さい空隙はあいかわらず試験体のほぼ全体的に存在している。このことから水セメント比の影響で空隙が小さくなるものの、材齢7日ではまだ多くの空隙が存在し、細孔構造は粗であると考えられる。

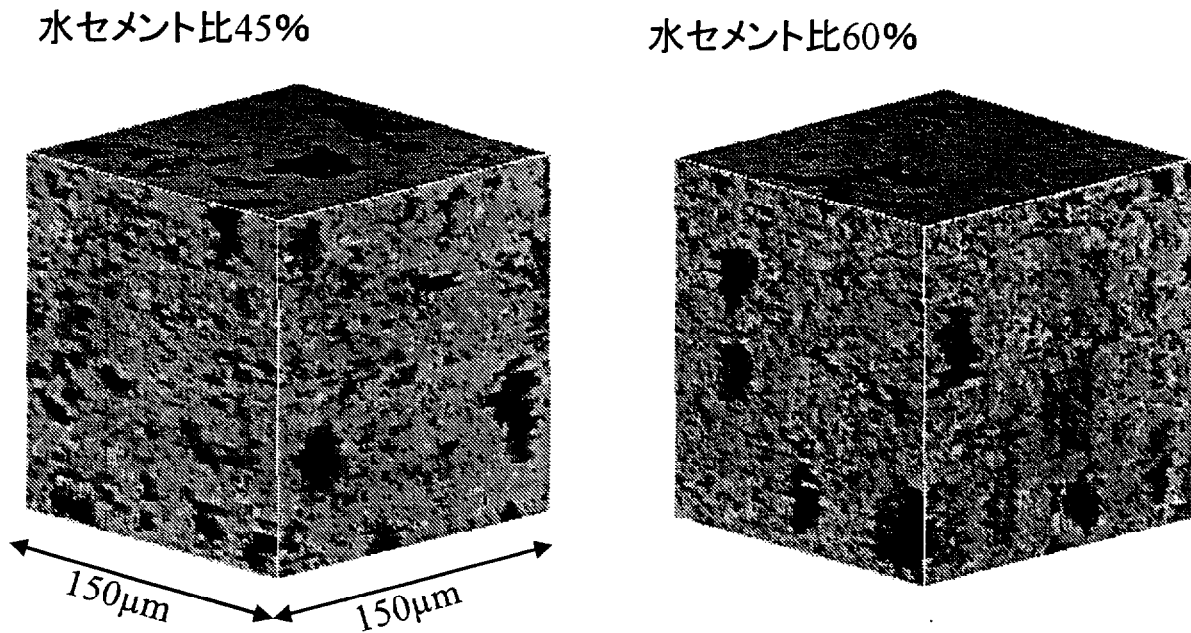


図4-6 水セメント比の比較（材齢7日）

次に材齢を変化させた画像を図4-7に示す。材齢7日の測定結果と比較すると空隙部分が大きく減少している。空隙は全体的にまばらに分散して存在し、逆に空隙でない部分が大きな塊となっており、かなり密な構造に変化していると考えられる。

さらに図4-7の試験体の断面をしめす結果を図4-8に示す。これをみると試験体内部の空隙がつながっている状態や空隙でない部分が大きな塊を形成している様子が見られる。

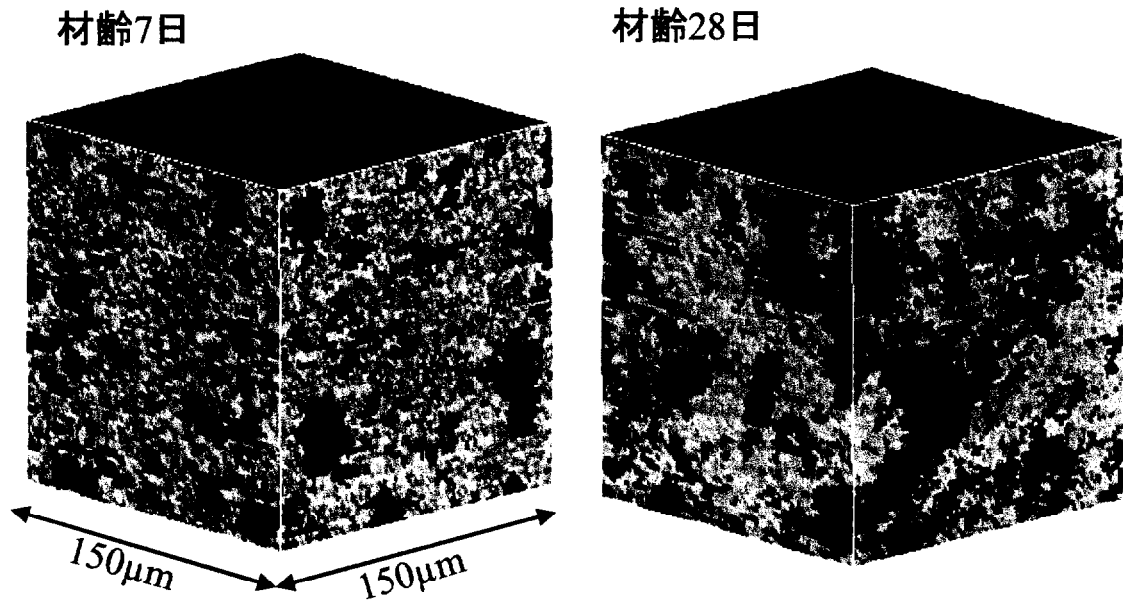


図4-7 材齢の変化による分布の違い

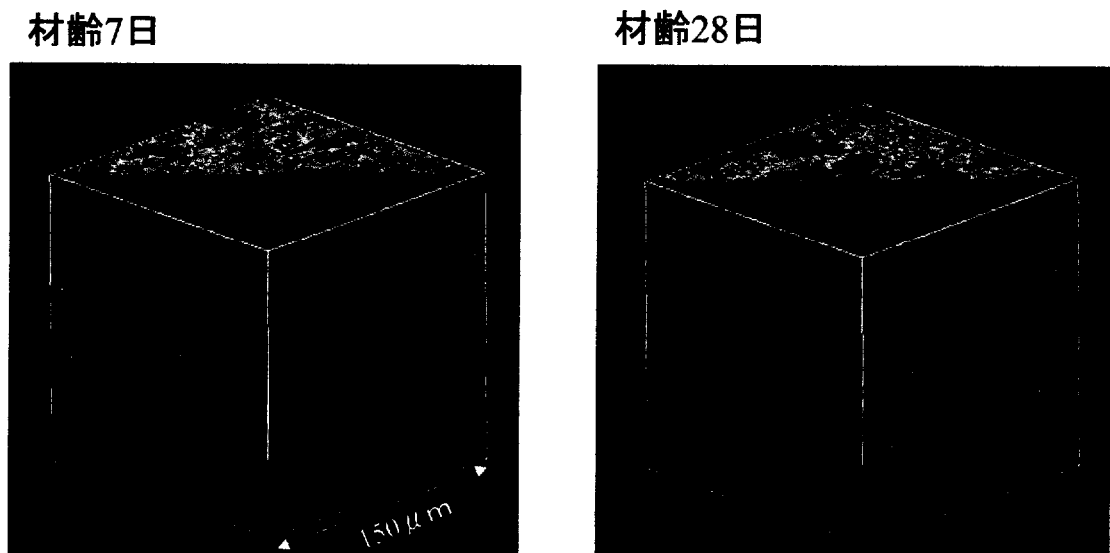
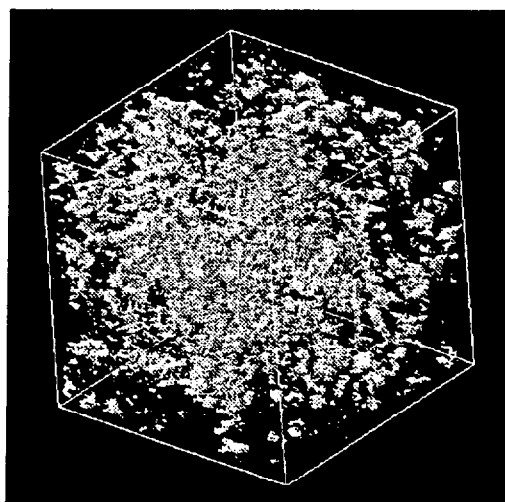
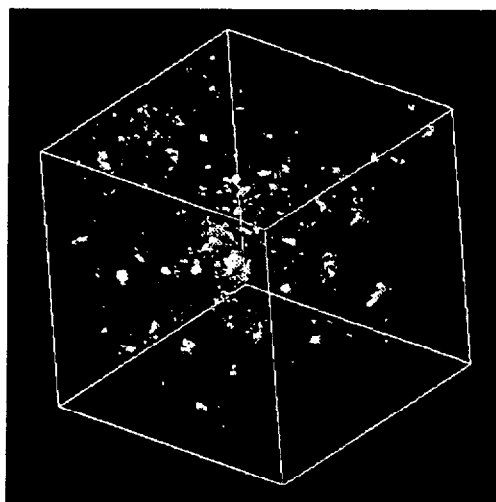


図4-8 断面図における材齢の変化による分布の違い

さらに空隙の大きさが $1\mu\text{m}$ 以上を抽出した結果を図 4-9 に示す。水セメント比 60%の材齢 7 日はかなり多量の空隙が存在しており連続していると考えられる。それと比較すると材齢 28 日の結果はほとんど空隙が存在していないため大きな空隙はほとんど連続していないと考えられる。そのため水や二酸化炭素などの物質は通しにくい構造であると考えられる。



w/c=60%、材齢7日



w/c=60%、材齢28日

白い部分が空隙を示す

図 4-9 粗大空隙の分布図

4. 4・空隙率の評価

それぞれの試験体における画像から推定した空隙率の検討を行った。空隙率の評価法は前述したとおりであるが、簡単に述べる。EPMA での測定できる限界が $1\mu\text{m}$ 角であるので、それ以下の空隙に関しては図 4-9 に示したように画像の 1 画素毎に示されているガリウム濃度を、空隙の面積と置き換えてそれを積算した値を空隙率とした。その検討結果を図 4-10 に示す。水セメント比が高いほど、また材齢が若い試験体ほど空隙率が高いことが示されている。

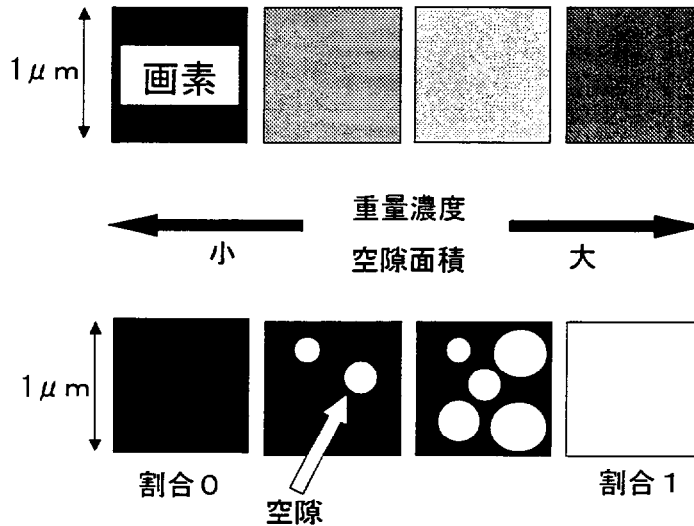


図 4-9 空隙面積と濃度の関係

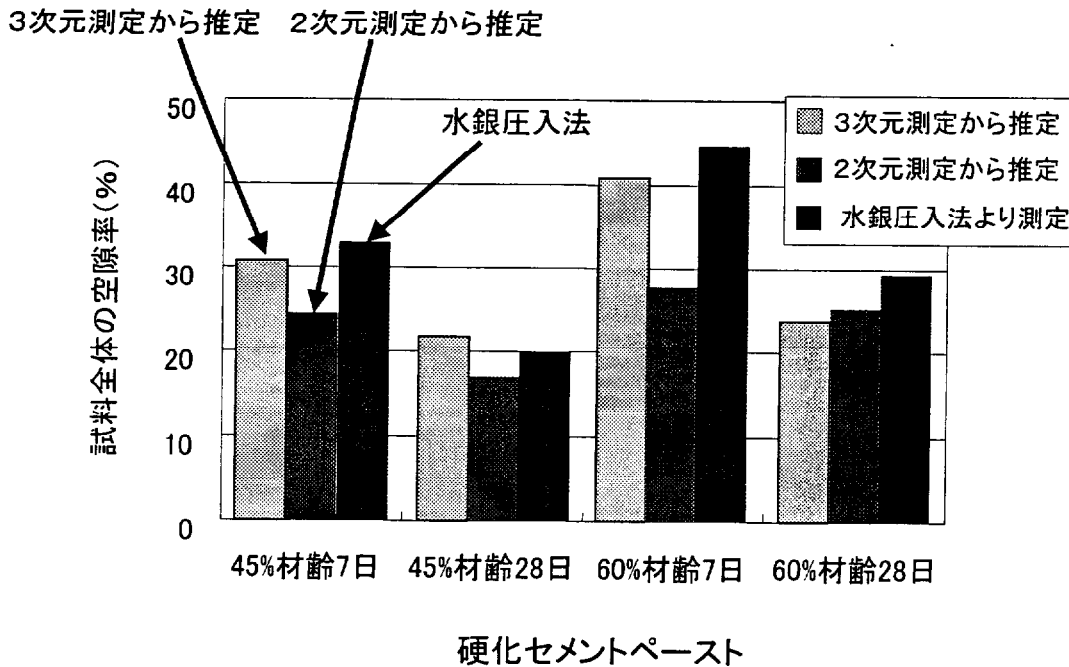


図 4-10 空隙率の比較

4. 5 ・まとめ

本章で得られた結果を以下にしめす。

- (1) 2次元断面画像の積み重ねにより、3次元空隙構造を明らかにする手法を提案した。
- (2) 3次元空隙画像から水セメント比および材齢の変化により空隙構造が3次元的に変化することを明らかにした。
- (3) さらに粗大な空隙についてその分布形状の違いを明らかにした。
- (4) 3次元測定から得られた空隙率はほぼ水銀圧入法と同様の結果であった。

<参考文献>

- 1) F.M.Auzerais, J.Dusmuir. et al. : Transport in sandstone: A study based on three dimensional microtomography, *GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS*, Vol.23, No.7, pp. 705-708, 1996
- 2) E.N.Landis, A.L.Petrell, S.Lu and E.N.Nagy: Examination of pore structure using three-dimensional image analysis of microtomographic data, *Concrete Science and Engineering*, Vol.2, pp.162-169, 2000
- 3) D.P.Bentz, D.A.Quenard. et al.: Microstructure and transport properties of porous building materials. II : Three-dimensional X-ray tomographic studies, *Materials and Structures*, Vol.33, pp.147-153, 2000
- 4) 中野司、西沢修ら他3名 : X線CTによる岩石内部構造の3次元観察、*月刊 地球*、Vol.14、No.10, pp.616-620, 1992
- 5) 筧貴明、樫山和男、宇尾朋之 : デジタルイメージを用いたアスファルト混合物のモデリング手法の構築とその評価、*計算工学講演会論文集*、Vol.5, 2000

第 5 章

セメント硬化体の空隙構造のモデル化

- 5. 1 はじめに
- 5. 2 空隙構造のモデル化の手法
- 5. 3 空隙モデルの検討
- 5. 4 まとめ

5. 1 はじめに

コンクリートの物性を理解する上で、その構成要素の1つである硬化セメントペーストの物性を正確に把握することは重要である。なかでもセメントペーストの物性はその空隙構造に強く依存しているため、その測定は重要である。前章までにおいて空隙構造を測定する手段としてガリウムを空隙内に圧入し、その分布を空隙の分布として置き換える方法を提案した。この測定法により空隙の分布を視覚的に明らかにすることができた。

しかしこの測定法によって得られる結果は2次元情報であり、実際の3次元形状とは異なる点も多いと考えられる。一方で実験的に3次元情報を得るためには多数の2次元画像の重ね合わせが必要であり、非常に時間と労力を要するため簡単ではない。そのためこの2次元情報から簡便に実際の3次元情報を得ることが必要である。そこで本研究ではこの2次元断面の測定結果から各種条件における硬化セメントペーストの空隙構造をモデル化し、その結果から3次元形状を構築することを目的とする。

5. 2 空隙構造のモデル化の手法

5. 2. 1 空隙構造の測定結果

セメントペーストは普通ポルトランドセメントを用いて作製し、所定の型枠に打ち込み、1日静置した後に脱型し水中養生を行った。セメントペーストの空隙構造を測定するためにガリウム圧入を行い、EPMAによりその分布を測定した。

水セメント比60%、材齢7日の硬化セメントペーストの空隙構造の測定結果を図5-1に示す。大きな空隙部分が存在し、かなり粗い構造である。

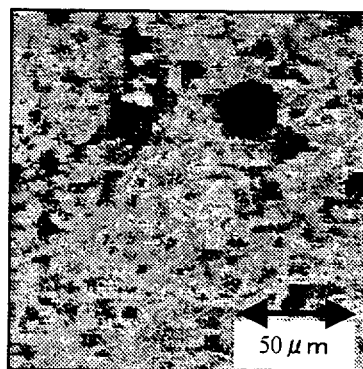


図5-1 空隙構造（60%7日）

5. 2. 2 モデルの提案

空隙構造を簡単なモデルで表すためにここでは確率モデルを用いた。空隙はある程度ランダムに発生すると考えられるためである。

(1) 空隙分布の分割

EPMA によって測定した濃度値の結果を 15 段階に分割した。15 段階に分割した結果のヒストグラムを図 5-2 に示す。この図から 1 番低い濃度値が大きく伸びており、これはセメント硬化体部分であると考えられる。つまりこの部分はセメントの未水和および水和生成物の塊であると考えられる。そのためこの部分は大きな固体になると考えられる。しかしその 1 番濃度値が低い部分をのぞいた後の空隙の分布は正規分布と類似している。

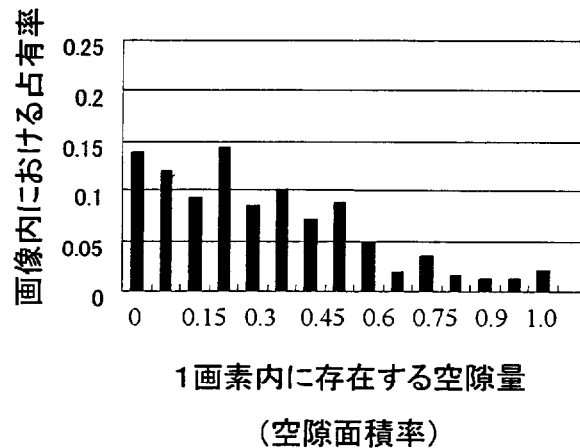


図 5-2 空隙面積の測定値

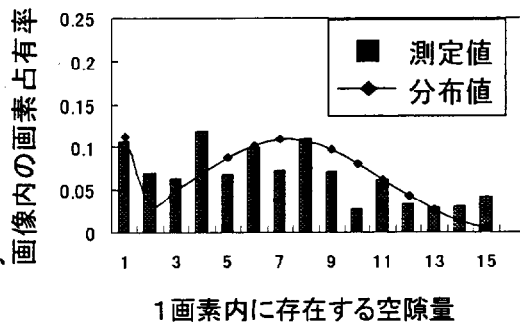
また正規分布の確率密度関数は次の式で表される。

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} \exp \left[-\frac{1}{2} \cdot \frac{(x-\nu)^2}{\sigma^2} \right]$$

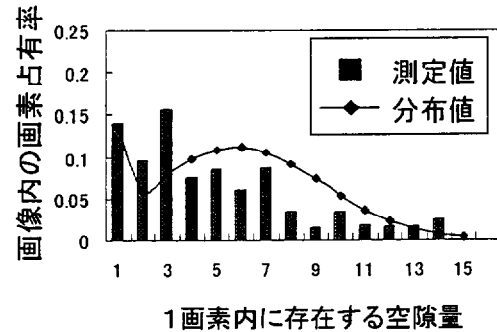
ここに $f(x)$: 確率密度関数 x : 確率変数 ν : 平均 σ : 標準偏差

この式から空隙の分布を予測した結果を図 5-3 に示す。どの試験体においても実際の測定結果とほぼ同様の分布を表している。つまり固体部分をのぞいた空隙の分布は正規分布していると考えられる。

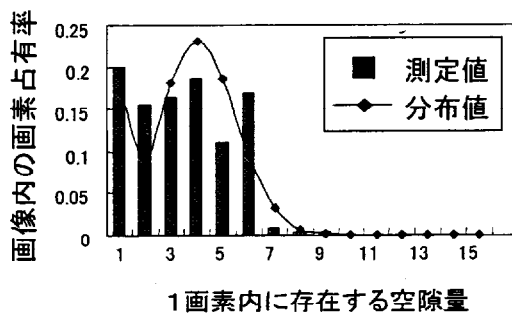
水セメント比60%材齢7日



水セメント比45%材齢7日



水セメント比60%材齢28日



水セメント比45%材齢28日

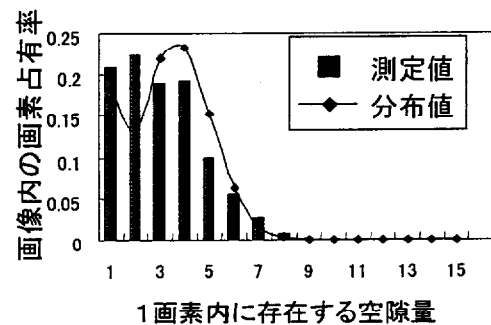


図 5-3 空隙面積の測定値と予測値

5.2.3 空隙構造のモデル化

(1) モデル化の手順

次にこの分布に基づいて空隙の分布を再現した。再現する際空隙の分布は一樣に分散していると仮定した。このとき前述した最も濃度が低い値は固体部分であると考えられるので、空隙の分布をランダム発生させる前にこの固体部分を球体の塊として分散させた。その際の固体部分の球の大きさは、実際の測定データから得られた径の大きさに準じて発生させた。空隙は正規分布の確率分布に基づきランダムに発生させた。つまり最初に球形の固体部分を配置し、その後濃度ごとに空隙を前述した方法により求めた分布により発生させた。その手順を図 5-4 に示す。

(2) 計算結果

上記の手順に従い空隙構造をモデル化した結果を図 5-5 に示した。図は 2 次元断面の結果を示している。図 5-1 と図 5-5 を比較すると空隙の分布に多少差があると考えられるが、これはモデルの空隙分布が一樣に分散すると仮定しているためである。図 5-6 に同じ試験体の 3 次元形状をモデル化した結果を示す。空隙の 3 次元形状も確率分布を用いることによりある程度実際の画像に類似した空隙構造を作り出すことができる。材齢 28 日の結果も同様に示したが、材齢の変化もこのモデル化により作り出すことができる。さらにこの 3 次元構造を用いて物質移動を予測することが可能になると考えられる。

空隙構造のモデル化の手順

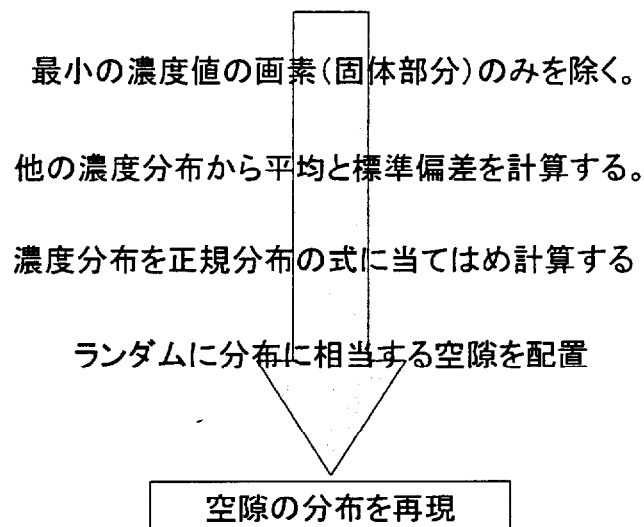


図 5-4 空隙モデルの手順

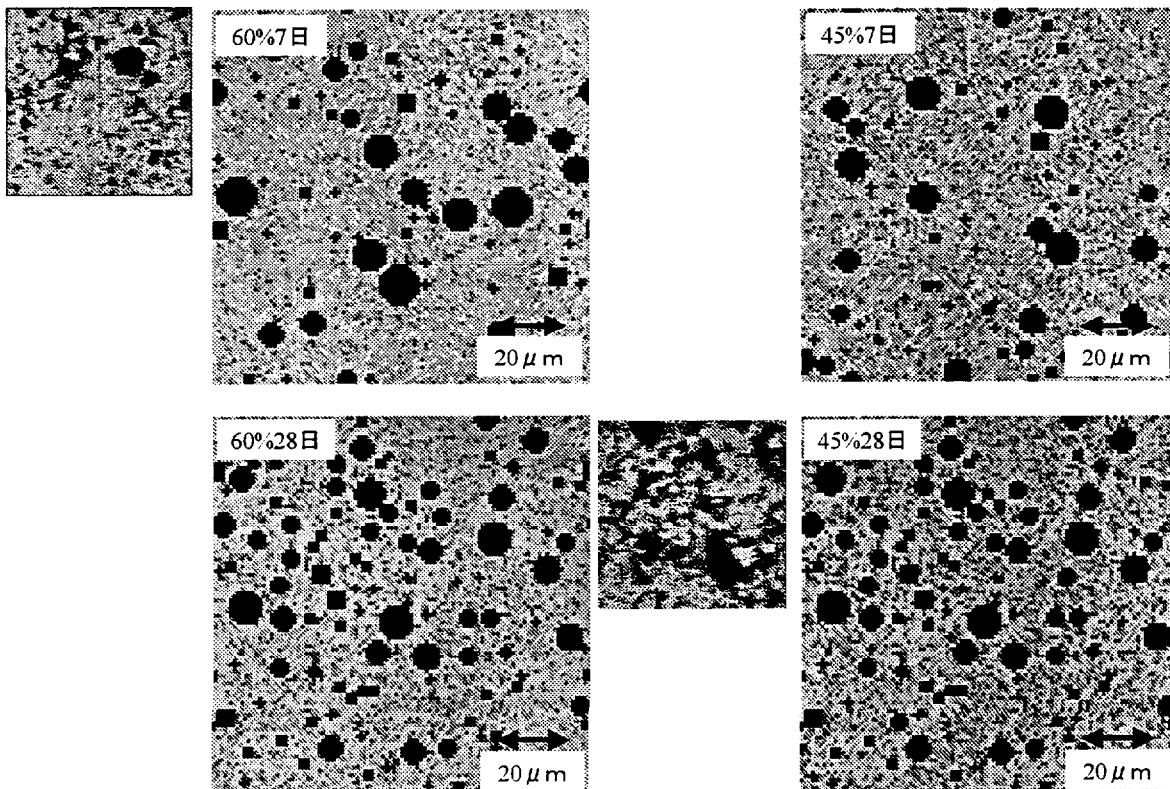


図 5-5 モデル化した空隙構造

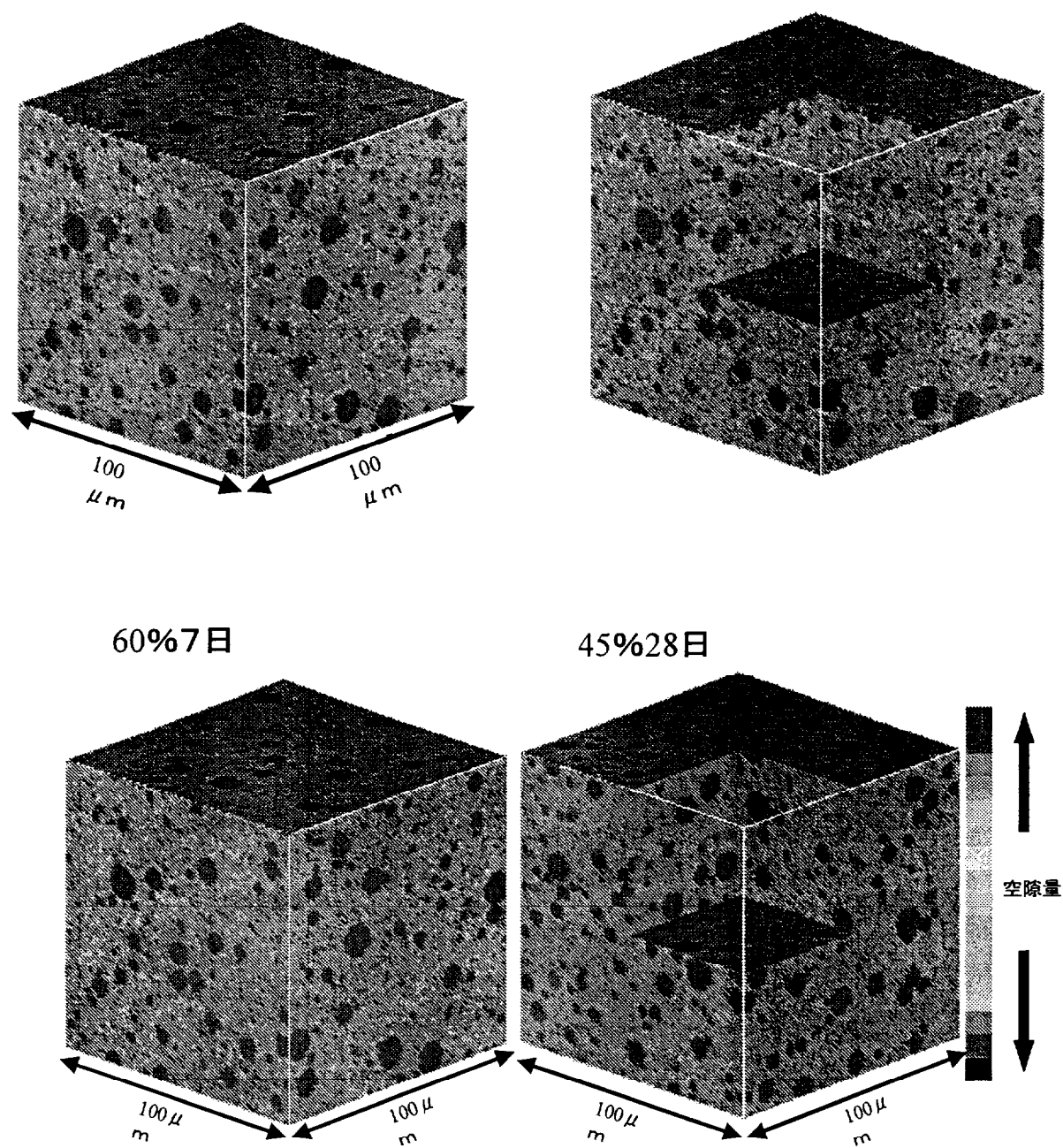


図 5-6 3次元空隙構造のモデル

次に3次元空隙の中から $1\mu\text{m}$ 以上の粗大空隙を抽出した結果を図5-7にしめす。右図には前章で示した実際の測定結果から得られた3次元空隙分布を示している。モデルの空隙の分布はかなり均一に分散しているが実際の測定結果は固まりが存在している。特に材齢7日の測定結果は大きな塊が実際には多く分散しているが、モデルは1個ずつ点在している結果となった。

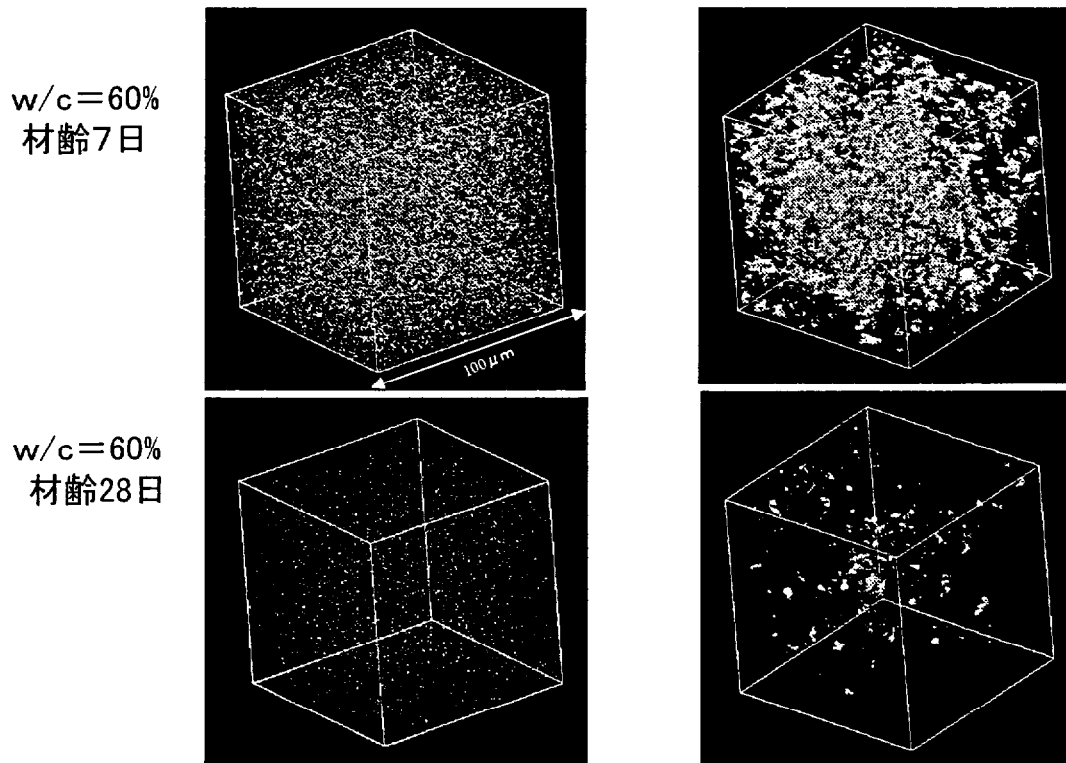


図 5-7 粗大空隙の抽出図の比較

5. 3 空隙モデルの検討

以上の図を比較するとまだモデル化は単純に分布に従うのは実際の空隙構造を表していないと考えられるので、前節までに得られた空隙構造にフィルターをかけた。このフィルターはある値以上の空隙が隣接して存在した場合には、その画素すべてが1画素内の空隙は全体に存在するとして仮定を行うものである。この仮定は得られた画像を検討するとある程度大きい空隙は塊になっていると判断されるためである。このフィルターを前節までのモデルに行った結果を図5-8に示す。このフィルターを行った空隙構造のモデルは粗い構造を持っている物質では大きな空隙を持つようになるが、密な構造をもつ試験体ではほとんど変わらない結果となった。つまり大きな空隙を持つ試験体では空隙は塊になりやすいという測定結果を表現できた。また図5-9に3次元的な分布を計算した結果を示す。しかしあまりフィルター前と差があまり無かった。

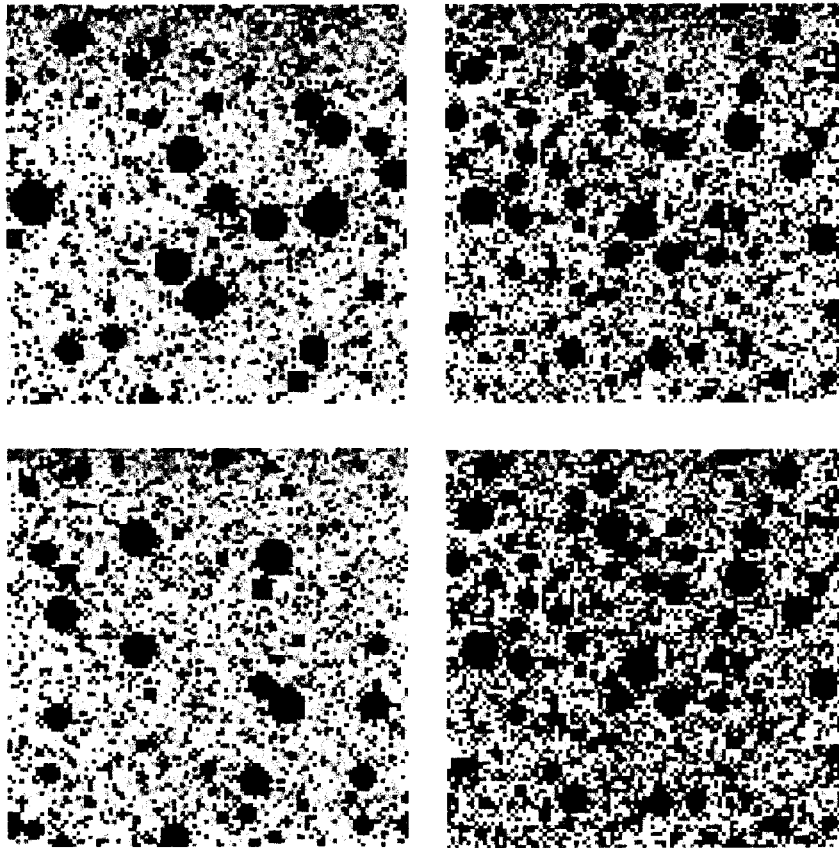


図 5-8 フィルター処理を行った後の空隙構造モデル

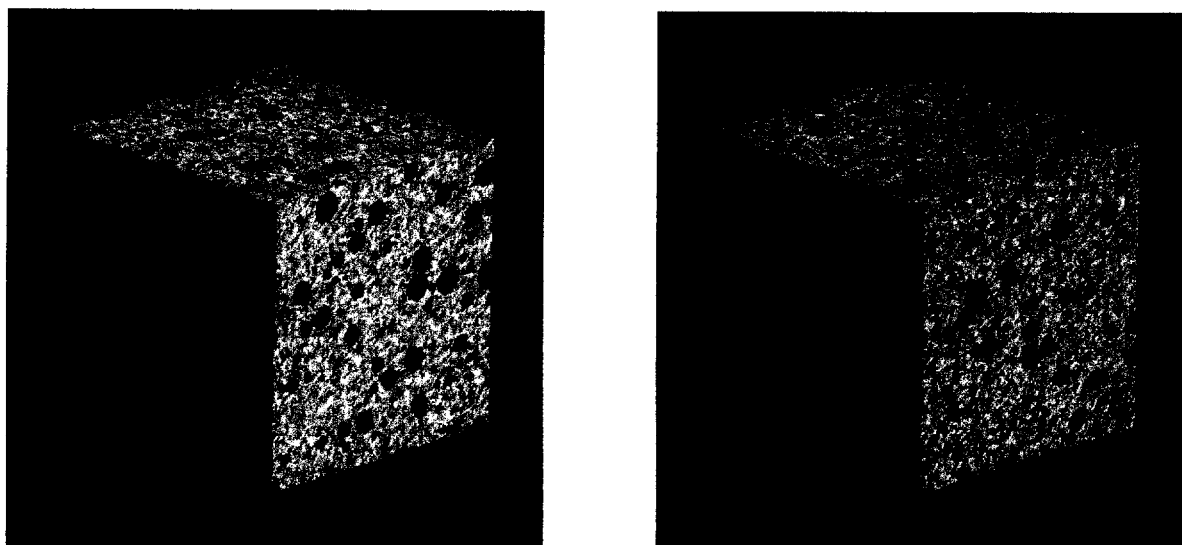


図 5-9 フィルター処理後の空隙構造

5. 4 まとめ

以下に本研究から得られた結果を示す。

- (1) 空隙構造をモデル化するために空隙の分布を 15 段階に分割し、その分布形状を明らかにした。
- (2) 空隙の分布から確率モデルを用いて空隙構造のモデル化を行い、分布の違いにより空隙構造が大きく異なることを示した。
- (3) フィルターをかけることによりさらに実画像に近いモデルを構築することが可能であることを示した。

しかしその精度にはまだ問題があり、今後精度のよいモデル化を検討する必要がある。

第 6 章

空隙画像による物質透過性評価への適用

- 6. 1 はじめに
- 6. 2 実験概要
- 6. 3 空隙の連結率の定義
- 6. 4 硬化体の拡散性への適用
- 6. 5 まとめ

6. 1 はじめに

コンクリートの物質透過性は、その空隙構造も強く依存する。その物質透過性はコンクリートの耐久性に大きく影響を及ぼす。例えば沿岸地域での鉄筋コンクリート中への塩分浸透は、鉄筋の腐食を招く結果となる。そのためコンクリート中への物質透過を評価することは、コンクリート構造物の耐久性を評価する上で欠かすことのできない要因の1つである。

鉄筋コンクリートの塩害¹⁾については数多くの研究が行われてきた。また現在でも数多くの研究^{2) - 8)}が国内外を問わず行われており、とくに構造物の耐久性予測および混和材料を混入した場合の研究が活発化している。

また空隙構造と物質の透過性の観点から研究を行った例^{9) - 11)}も現在までに多数行われている。しかしその多くが水銀圧入法もしくは窒素吸着法等により得られた細孔量と物質透過性との関係を述べている。またどの空隙径がどのような物質の透過に関係があるかを述べた研究が多い。空隙の分布や形態から物質透過性を検討した研究はほとんどない。

前章までにでガリウム圧入による EPMA 観察によって、セメントペーストの空隙構造を2次元断面による評価、また3次元構成による評価を行った。その際、空隙構造の連続性を水セメント比および材齢の違いによる変化について考察を行った。しかしそれは空隙構造のみを対象としたものであり、その空隙を通過する物質との関係については考察を行っていない。そこで本章ではガリウム圧入によって観察されたセメントペーストの空隙構造とその物質透過性について塩素イオンの透過性の実験を行い、その関係を明らかにすることを目的とする。

6. 2 透過性評価の実験概要

6. 2. 1 ガリウム圧入による空隙構造観察

(1) 試料

実際のコンクリートの空隙構造を把握するためにはコンクリートを測定することが妥当であると考えられるが、コンクリートやモルタルの空隙構造を測定する場合には骨材の形状がその空隙構造に大きく影響を与えると考えられる。そのため今回の実験に関しては、基本的なセメント硬化体の空隙構造の把握を行うためセメントペーストを使用した。セメントは普通ポルトランドセメントを用いた。セメントに水を加えてから30秒間ミキサーで練り混ぜ、その後へらにより練り返し、さらに3分間ミキサーで練り混ぜた。

(2) 圧入固定過程

空隙内に圧入固定にはガリウムを用い、まず真空中で試料の周りにガリウムを固定し、その後再び溶解させ高圧(200MPa)にて空隙内に圧入した。圧入したガリウムは空隙内に固定するために液体窒素を用いて急冷した。急冷後試料を取り出し EPMA で観察するための準備を行った。

(3) EPMA 測定による空隙の2次元観測

EPMA で観察するために試料をエポキシ樹脂に埋め込み、観察面の研磨を行った。研磨は粗い研磨紙から順に細かい研磨紙を使用して行った。EPMA 測定の前にはイオンスパッタにて白金蒸着を約10nmの厚さで行った。測定は加速電圧15.0kV、プローブ径1 μ m、試料電流10nAで行った。測定は常に目標物である銅線が測定範囲にはいるように顕微鏡の位置を調整して行った。今回は測定範囲を横256 μ m縦256 μ mで行った。

6. 3 空隙の連結率の定義

6. 3. 1 空隙構造の測定結果

水セメント比 45%、60%の試験体について、各々の材齢を変えて測定を行った。今回は材齢 7、14、28 日の試験体を使用した。硬化したセメントペーストの材齢 7 日の測定結果を図 6-1 に示す。ガリウム濃度が高い部分は白で示されている。逆に濃度が低い部分は黒で示されている。本研究では先の研究で示した仮定に基づきガリウム濃度が高い部分は空隙が多く存在し、逆に濃度が低い部分は空隙が存在しないとして検討を行った。

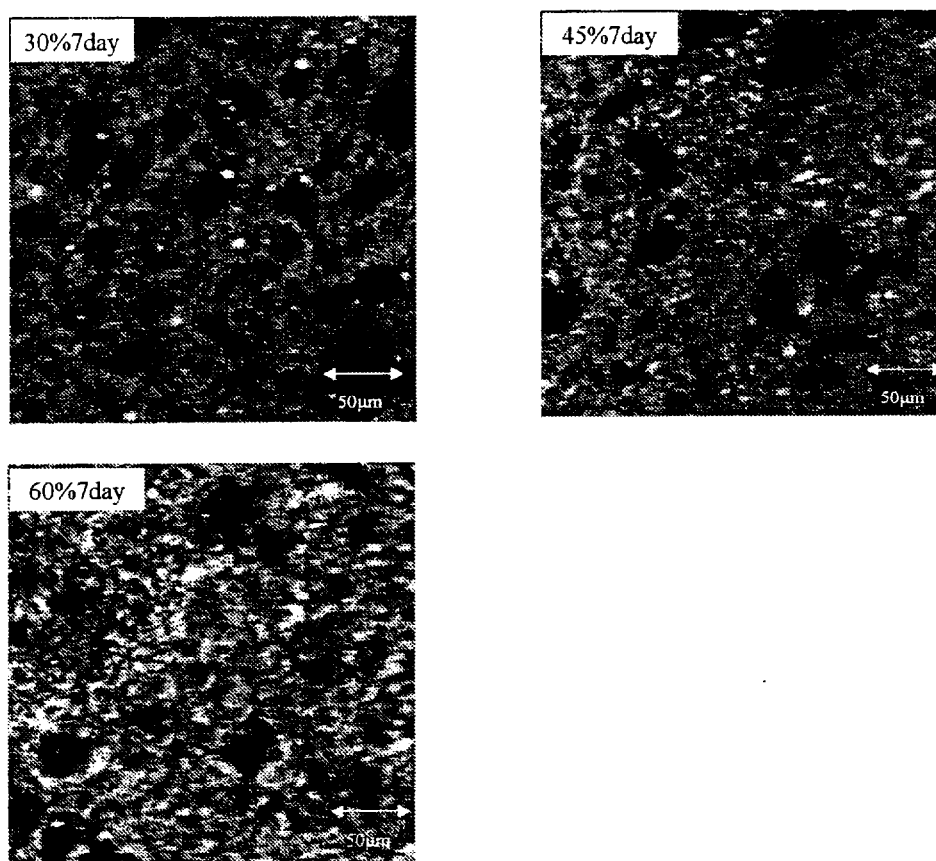


図 6-1 ガリウム圧入によるセメントペーストの EPMA 測定結果

材齢 7 日の試験体はどの水セメント比でもガリウムが存在している部分が多く見られる。つまり材齢 7 日ではまだ粗な構造であるが、水セメント比 30%の試験体はまばらに白い部分が見られるだけである。逆に水セメント比 60%の試験体は大部分が白い部分で占められており、空隙が多く存在していると考えられる。

また前章にもとづいて空隙率を計算した結果を図 6-2 に示す。水セメント比が高いほど弱材令であるほど空隙率は高い傾向にある。これは一般的に広く知られている知見どおりである。

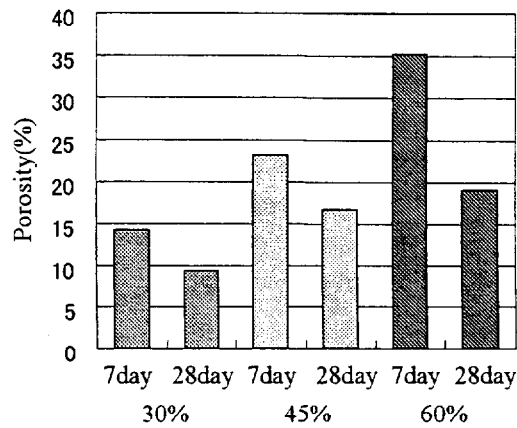


図 6-2 空隙率の推定結果

6. 3. 2 空隙の連続性の考察

(1) 空隙の仮定

空隙の連続性は物質透過に強く影響を及ぼす。空隙がどの程度 3 次元的につながっているかはその理解に重要であり、ここではその連続性について調べた。

ここではガリウム濃度が、図 6-3 に示すようにあるしきい値以上である画素はその画素全体 ($1 \mu\text{m}^2$) を空隙であると仮定し、それ以下の画素は固体部分として取り扱い、画像の 2 値化を行った。この考え方により 4 段階で 2 値化した 2 次元画像を図 6-4 に示す。白い部分が空隙を示し、黒い部

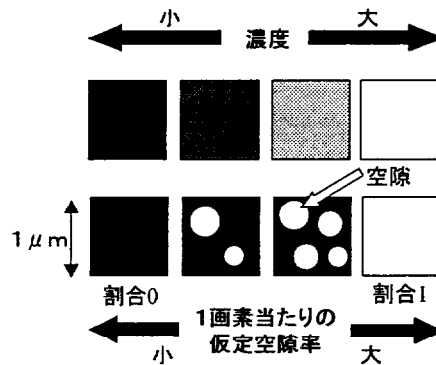
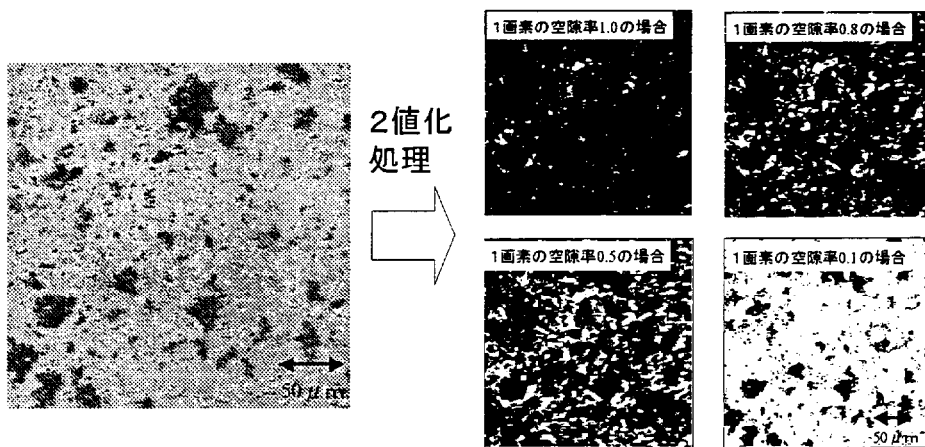


図 6-3 ガリウム濃度と 1 画素当たりの仮定空隙率との関係



白い部分が空隙を示す

図 6-4 空隙の 2 値化

分は空隙が存在しないことを意味する。このようにしきい値を設定し2値化処理を行うことで、空隙の連続性を大まかに検討することができる。

しきい値（1画素当たりの仮定空隙率）を変化させ2値化画像とした際の各試料の3次元的な空隙画素の占有率を計算し、その結果を図6-5に示す。ここでの占有率は試料全体の中に空隙と認識される画素（白い部分）がどれくらいの割合占めているかを表現している。しきい値が1の時は空隙であると認識できる画素は少なく、しきい値を下げていくと空隙であると認識できる画素が増加していき空隙画素の占有率が増加する。つまりしきい値を下げていくと、空隙画素数が増加するので見かけ上の空隙率は増加することになる。また図に示すようにしきい値のいかんに関わらず、基本的には水セメント比が高いほど、また材齢が若いものほど空隙が多くなる傾向が示されている。

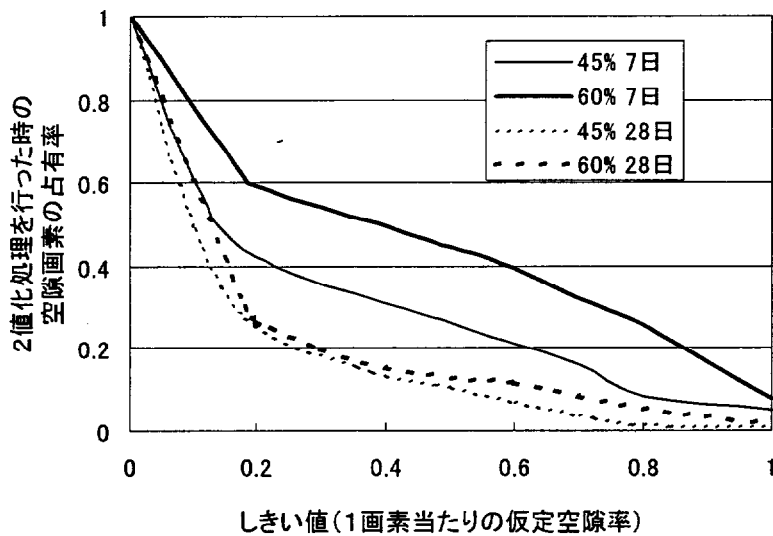


図 6-5 2 値化処理を行った時の空隙画素の占有率

(2) 連続性の検討方法

評価する空隙の連続性は、空隙と判断された立体画素が、最上面から最下面の間にどれだけ連続しているかを、その数を尺度として検討した。連続性の評価指標として、ここでは最上面から最下面までつながっている空隙の画素数をその空間内の空隙の画素数で割った次式で表される値を空隙画素の連結率とし、その値を計算した。

$$\text{空隙画素の連結率} = \frac{\text{最上面から最下面まで連続している空隙画素数}}{\text{空間内に存在する空隙画素数(総空隙量)}}$$

この指標が1の場合は、空隙画素が全て連結していることを示しており、0の場合は、空隙画素が最下面まで全く連結しておらず途中で不連結であることを示す。すなわちこの値が高いほど物質を透過しやすく、値が0に近づくほど物質が透過しにくくなることを意味する。その例を図6-6に示す。空隙は白、固体部分は黒で示したとき、右図のように赤い部分が空隙の中でも透過性に関係する空隙である。この量が多いほど透過性が高いと考えられる。

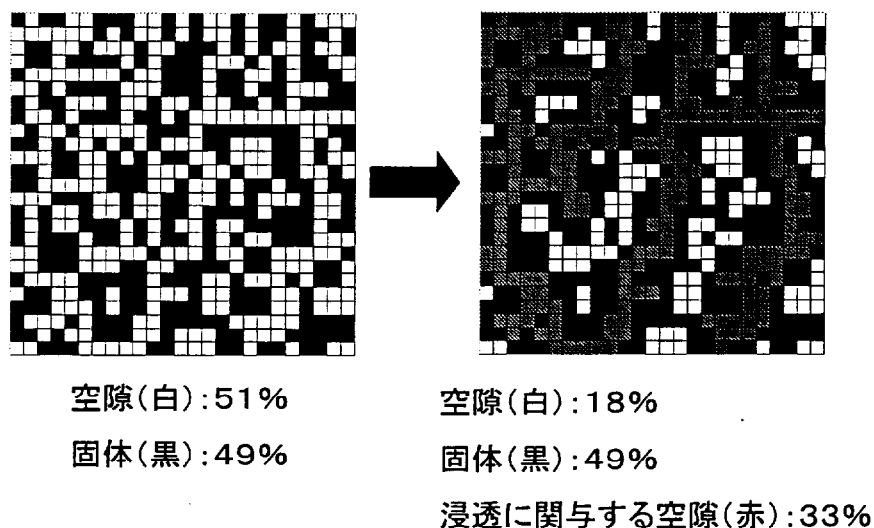


図 6-6 空隙内の浸透に関与する連続空隙

(3) 検討結果

① 連結率に及ぼす空隙率の影響

図6-3に示すように各画素の濃度に比例して空隙があると仮定し試料全体の空隙率を計算した場合、その値がどのくらいである時に空隙が連結する割合が多くなるかを検討した。その計算結果を図6-7に示す。連結率が0になる時、つまり全く不連結となるのは、どの試験体も全体の空隙率が0.1~0.2の間であった。これは空隙の分布状態に関わらず、試料全体の空隙率がこの値になると物質は移動しにくくなることを示している。しかしそれぞれの試料でその勾配や連結率が1から0に至る値には多少ずれがあり、これは試料ごとの空隙形状の違いによると考えられる。

② しきい値(1画素当たりの仮定空隙率(濃度))ごとに連結率を検討した場合

しきい値(1画素当たりの仮定空隙率)ごとに空隙画素の連結率を計算した結果を図6-8に示す。しきい値が1の時、つまり1画素全体が空隙である画素のみで2値化した場合では、全ての試験体での空隙画素の連結率は0、つまり不連結である。しかし1画素当たりの仮定空隙率が1より小さい値、すなわち各画素の濃度に比例して画素を空隙であると仮定し、2値化を行った場合には空隙画素が連結し始める。

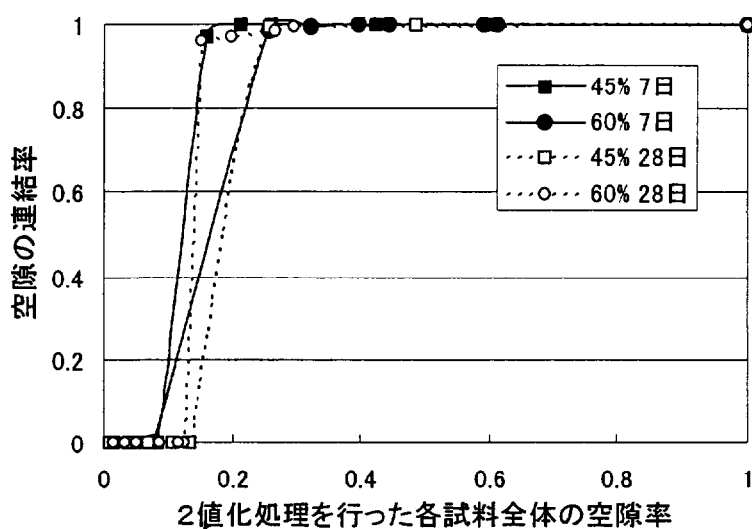


図 6-7 空隙率に対する空隙の連結率

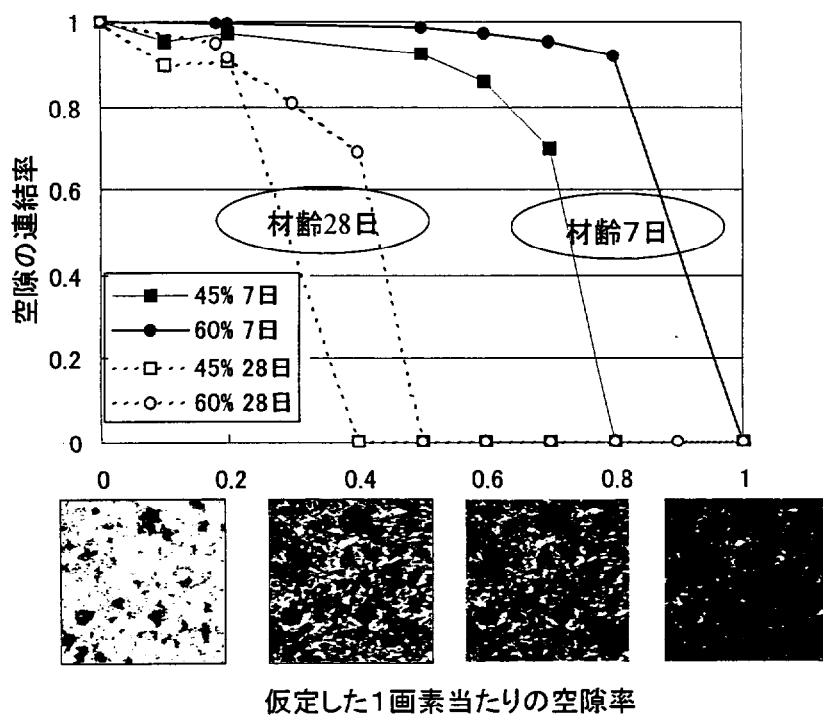


図 6-8 1画素あたりの空隙率に対する空隙の連結率

例えば水セメント比 60%の材齢 7 日の試験体は、完全に空隙である画素（1 画素当たりの仮定空隙率 1 の場合）のみで構成されていると仮定すると、それらは全く連結しない。しかし空隙画素を濃度に応じて存在すると仮定した場合には、その値を少しでも下げると空隙画素の連結率は急に大きくなる。

材齢で比較すると、材齢 28 日のものは 1 画素当たりの仮定空隙率をかなり低いしきい値と設定した場合に連結率が 0（つまり空隙が不連結）となっているが、逆に材齢 7 日は高い値（1 画素当たりの仮定空隙率が高い場合）で 0 になっている。これは若材齢の試験体は大きな空隙を中心に最上面から最下面まで連結していることを意味するものと考えられる。また水セメント比の違いによ

っても同様の傾向が見られ、仮定した空隙率の広い範囲において、高水セメント比では連結率が高い水準を保ち不連結にならない。このことから若材齢や高水セメント比の試料は、大きな空隙の連結する割合が高く、物質を透過しやすいと考えられる。

③ 透過性と連結率の関係

次にこの連結率が透過性とどのような関係にあるか検討を行った。T.C.Powers が行った透過試験結果¹²⁾と今回ここで測定した試料全体の空隙率(図 6-2)の場合、透過係数はどの辺に位置するかを図 6-9 に示した。その際のおおよその値を表 6-1 に示す。

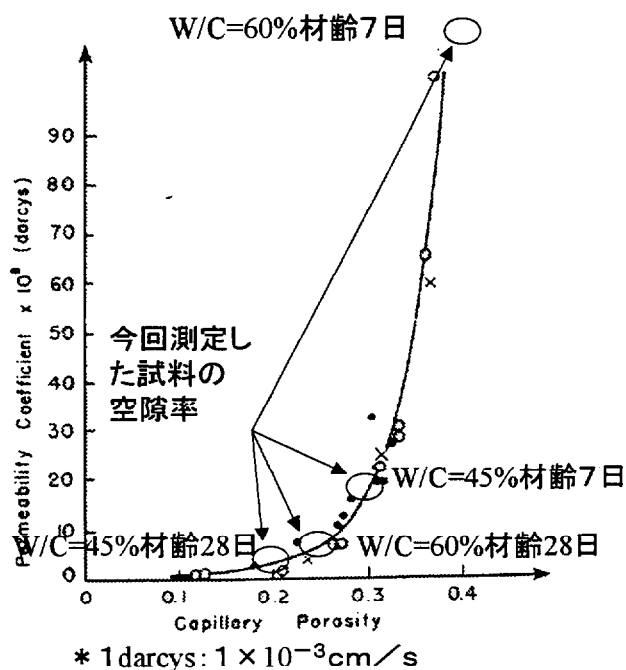


図 6-9 空隙率に対する透過係数¹²⁾

表 6-1 透過係数

試験体	45%28日	60%28日	45%7日	60%7日
透過係数 $\times 10^8$ darcys	3	6	20	120

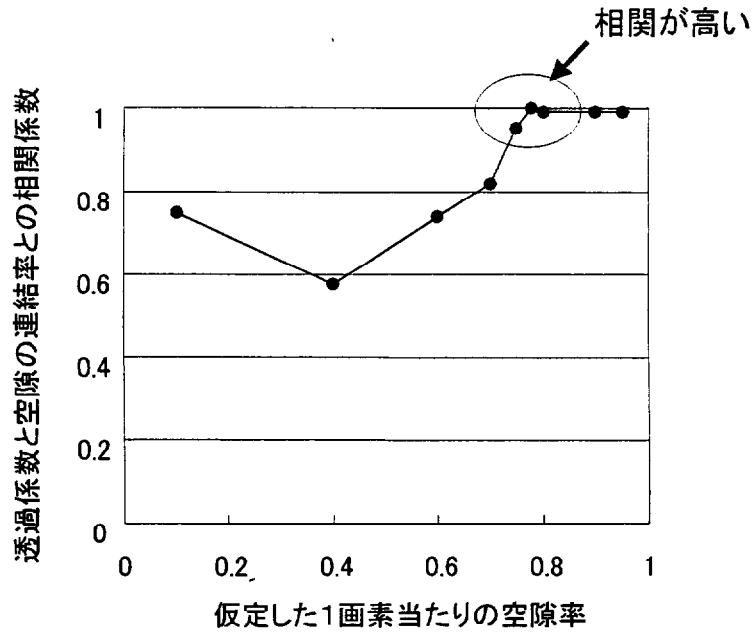


図 6-10 1 画素あたりの空隙率に対する透過係数と連結率の相関係数

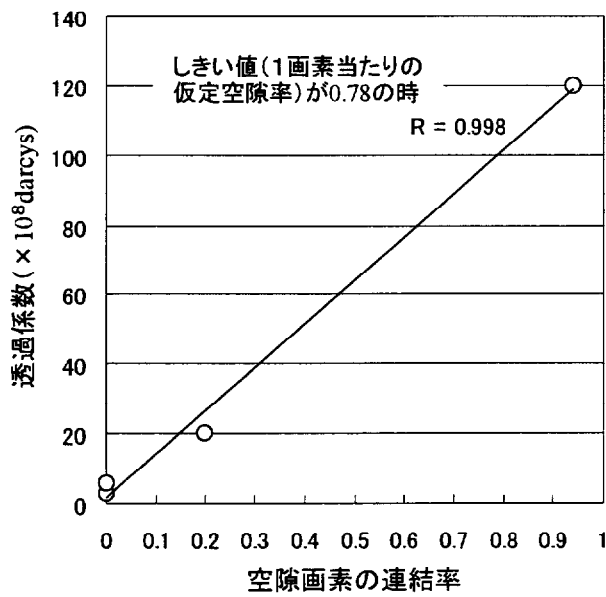


図 6-11 空隙画素の連結率と透過係数の関係

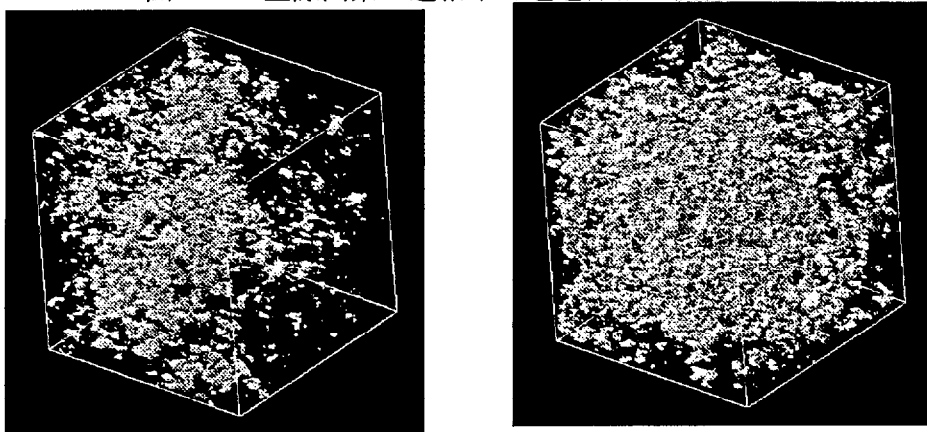


図 6-12 相関係数の高い場合の空隙構造

まず T.C.Powers の透過試験結果と図 6-7 の全体の空隙率と連結率の関係との比較を行った。図 6-7 において全体の空隙率が 0.15 以下の時、連結率はどの試料においても 0 になっている。これは T.C.Powers の透過試験も同様の傾向であり、空隙率 0.15 以下では透過係数はかなり低い値を示している。また空隙率 0.15 以上の時には連結率が急上昇し、T.C.Powers の試験結果の透過係数も極端に大きくなる傾向が示されている。このことから連結率と透過性は密接に関係すると思われる。

次に図 6-8 に示した連結率が透過性を評価する指標であると仮定したとき、本論文でのしきい値（1 画素当たりの仮定空隙率）がどの程度の時、透過性に強く影響を及ぼすかを検討した。連結率と透過係数の相関関係を調べると図 6-10 に示すようになる。透過係数と連結率との相関が高くなるのはしきい値を 1 画素当たりの空隙率がおおよそ 0.78 と設定したときである。このときの透過係数と連結率の関係を図 6-11 に示す。つまり T.C.Powers が示した透過係数はここでの濃度 0.78 である画素が、その透過に強く影響を与えると想像される。このときの空隙構造を図 6-12 に示す。かなり粗大な空隙が水の透過には関与していると考えられる。

もちろん空隙画素の連結率ではなく、細孔の大きさも重要な要因であるが、ここで仮定した連結率は透過性に大きな影響を及ぼすと考えられる。

6. 4 硬化体の拡散性への適用

(1) 拡散係数の計算方法

次にこの得られた画像をもちいて空隙内を移動する物質の拡散係数の推定を行った。拡散係数の推定にはスタウファーが述べているランダムウォーク¹³⁾と呼ばれる手法を用いた。ランダムウォークとはある空間内を粒子が不規則に移動することを意味する。この不規則な移動を定量的に扱うことで拡散係数を推定する手法である。簡単にその模式図を図 6-13 に示す。セメント硬化体内部は大きく固体部分と空隙部分の2つに分けられる。空隙部分では粒子は移動できるが固体部分では移動することができない。これを数多くの粒子に対して行いそのときの移動距離と移動時間の関係から拡散係数を導き出す方法である。

しかし本研究では固体部分は明確に区別することが可能であるが空隙部分については明確にどれだけの大きさを持っているかは判断できていない。そこで本研究では測定された濃度ごとに粒子の移動時間を変化させた。ポアズイユによると細管内の流体の移動量は面積に比例して大きくなる。つまり1画素当たりの空隙量が多いほど粒子の移動時間は短くなる。そこで1画素すべてにガリウムが占有する濃度の画素を粒子が移動する時間を1とし、後は濃度が減少するに従い粒子の移動時間は増加すると仮定した。図 6-14 にその概略図を示す。図に示したように移動時間は移動するたびに濃度値に比例した値が加算されていき最終的に移動時間として定義される。移動距離は初期位置から一定時間後に移動した位置の距離を測定し移動距離とした。拡散係数は次式で計算できる。

$$\text{拡散係数} = \frac{(\text{移動距離})^2}{\text{移動時間}}$$

このとき移動距離に対して移動時間は十分に大きい値であり、また今回ランダムウォークさせた粒子数は10000個であり、本研究では塩素イオンの拡散を仮定したので水中の塩素イオンの移動速度

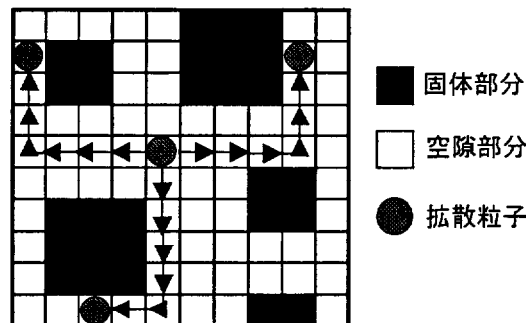
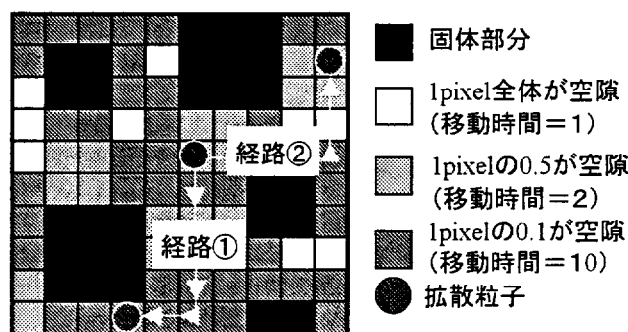


図 6-13 ある空間内での粒子の移動経路



経路①の移動時間=10+2+2+10+10+10=44

経路②の移動時間=2+10+10+10+1+2=35

図 6-14 ある画像における移動時間の計算例

10 ($\mu\text{m/s}$)¹⁴⁾ のため空隙内の粒子の移動速度もこの値を用いて試算をおこなった。

(2) 拡散係数の試算結果

上述した仮定の計算方法を用いて実際に測定した EPMA 画像から拡散係数を試算した結果を図 6-15 に示す。空隙量が多い画像ほど拡散係数が高い値を示している。またセメントペーストの拡散係数を計算した結果を図 6-16 に示す。水セメント比が高いほどまた材齢の若い試験体ほど拡散係数が高くなっている。しかしその試験体による差は空隙率の差と比較したときそれほど大きくなか

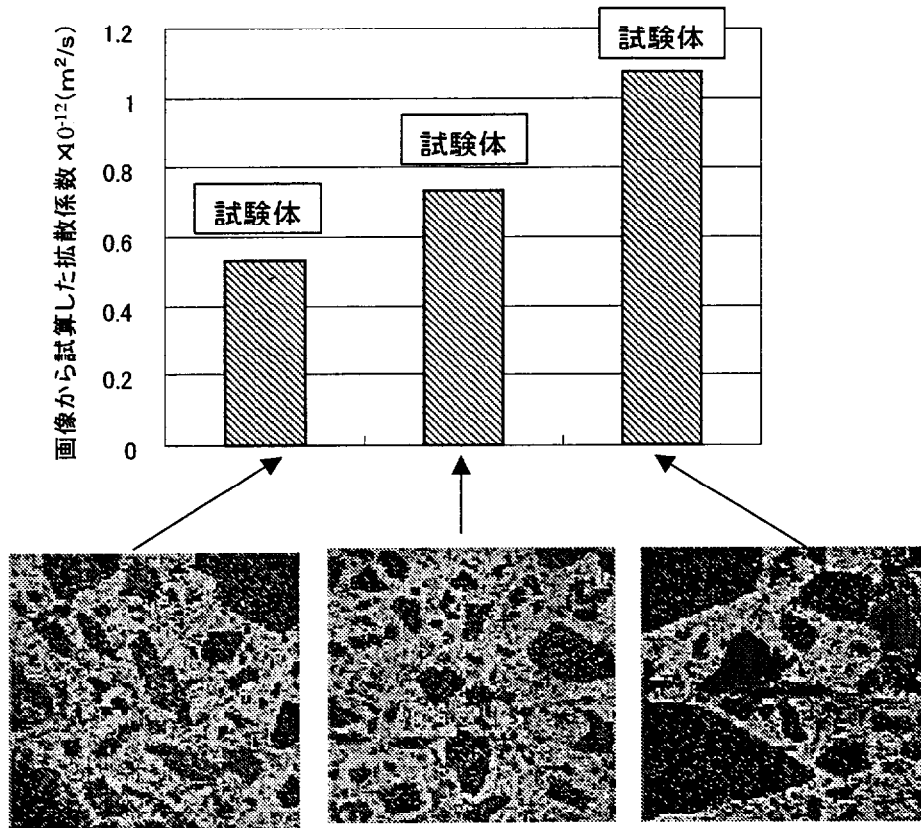


図 6-15 拡散係数の計算例

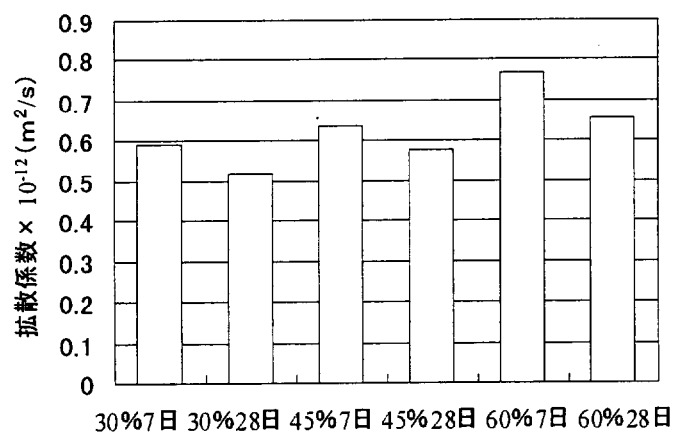


図 6-16 拡散係数の試算結果

った。既往の文献で得られたセメントペーストの塩素イオンの拡散係数の測定結果と比較するとすべての値が小さい値を示した。

(3) セメントペーストの塩分透過性測定

① 試料

試料にはセメントペーストを用いた。作製に当たってはガリウム圧入と同様の手順で行った。実験の際使用した部分は、円柱部から厚さ5mmに中央部分をダイヤモンドカッターにより切り出した。表面はどの試験体も同様になるように研磨紙によって平滑に研磨を行った。

② 透過性実験

セメントペーストの透過性を評価するために、塩分の拡散実験を行った。試験体は蒸留水に浸漬し十分に水分を与えた。実験に用いた装置を図6-16に示す。片側のセルにNaCl水溶液をいれ、もう一方に蒸留水を入れ、中央に試験体を挟み込んだ。この際、塩分濃度は3%で行った。測定は水溶液側と蒸留水側の両方の水溶液を抽出し、塩素イオン濃度を試験体設置後1、3、7、14、21、28日にイオンクロマトグラフィにより測定した。

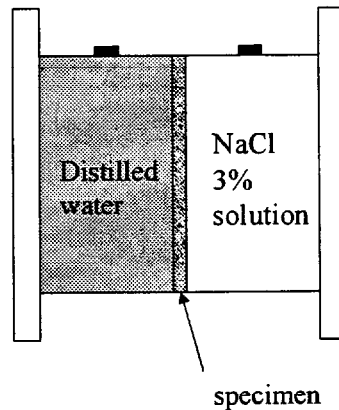


図 6-16 塩素イオン濃度測定のための拡散

③ 塩素イオン透過量測定結果

水セメント比60%の試験体の測定結果を図6-17に示す。どの試験体も日数の経過と共に透過量は増加し、材齢が若い試験体ほどその透過量が多い。さらに透過量の経時変化は直線で表すことができる。

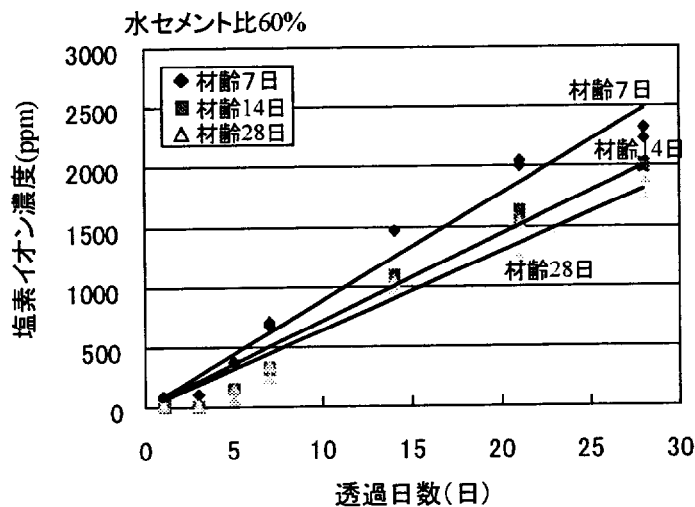


図 6-17 イオン透過量の経時変化

④ 水セメント比および材齢の影響

各試験体の塩素イオン移動量の経時変化を直線近似し、その傾きをその試験体の塩素イオン移動速度と定義した。その結果を図 6-18 に示す。移動速度は水セメント比が高いほど、また材齢が若い試験体ほど高い値を示した。つまりこの指標により定性的に硬化したセメントペースト内の塩素イオン移動の程度を表すことができると考えられる。またそれぞれの水セメント比における材齢の変化に対する移動速度の変化は、対数的な関数で表すことができた。

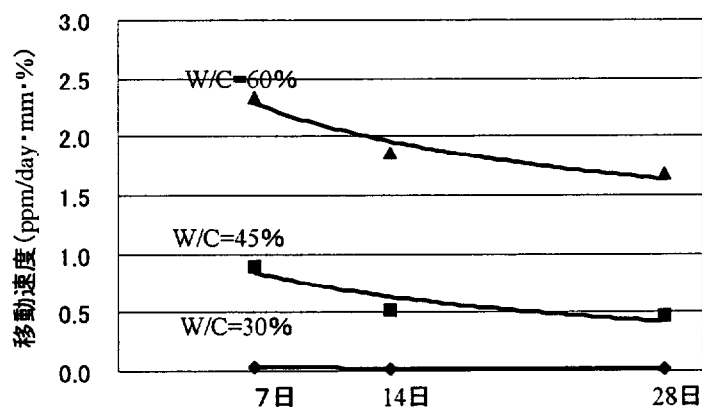


図 6-18 水セメント比および材齢の違いによる移動速度の変化

(4) 空隙構造を考慮した塩分浸透性の考察

セメントペーストの空隙構造に対して塩素イオンがどれくらい侵入しやすいかを検討するために、(3)の透過試験から得られた測定結果と(2)で得られた試算結果との比較を行った。

拡散係数に対して塩素イオンの透過速度の比較を行った結果を図 6-19 に示す。2つの値は1直線上にプロットされるので画像から得られた拡散係数から透過速度はほぼ相関があると考えられる。またこの回帰式により透過速度は、画像から試算した拡散係数を測定することである程度推定できると考えられる。つまり空隙構造の画像測定を行えば塩素イオンの侵入を定量的に表すことが可能であることを示す。

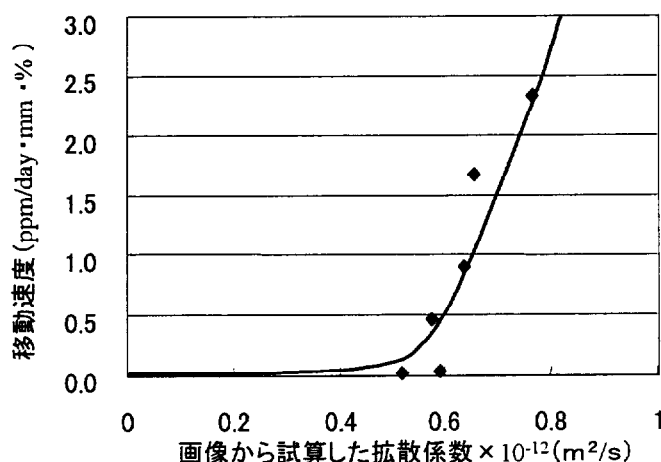


図 6-19 試算した拡散係数と移動速度の関係

(5) EPMAによるClの分布の測定

塩分浸透の実験に用いた試験体の断面をEPMAによって塩素の分布を測定した。その結果を図6-20、6-21に示す。上から水セメント比30%材齢7日で7日浸せき、45%材齢7日で7日浸せき、60%材齢7日で7日浸せき、30%材齢28日で7日浸せきの測定結果を示している。左側側がNaCl水溶液側であり右側が蒸留水側である。色が青い部分は浸透していない部分であり水色などの色が付いている部分は塩分が浸透していることを示している。

水セメント比が低いほど浸透深さが小さく、材齢の進行によってその深さは減少している。また水セメント比が高い試験体の浸透深さは深いのは当然であるが濃度が高い部分が多く分散している。

また浸透した部分の塩素の分布を細かく測定した結果を図6-22に示す。水セメント比30%と45%の材齢28日の測定結果であるが塩素の分布は大きくは変わらないと考えられる。これはどちらも空隙構造がかなり密になっているため塩分の浸透はそれほど差がなかったと考えられる。

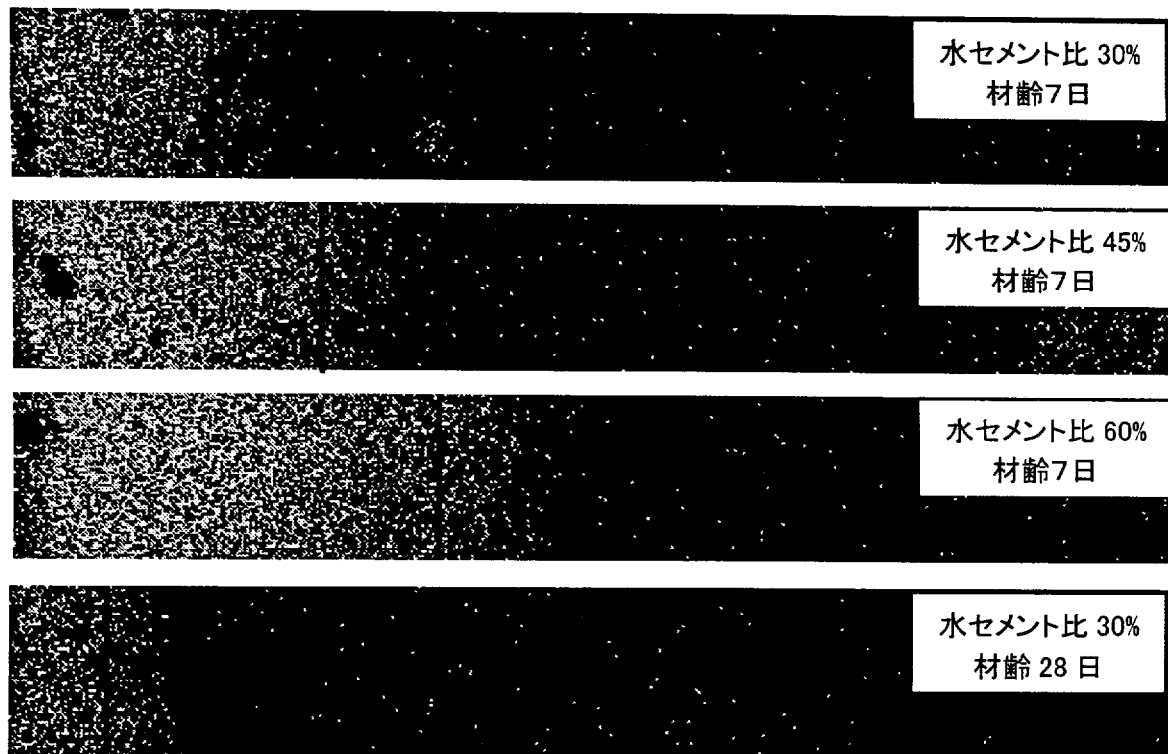


図 6-20 EPMA による塩分浸透深さ

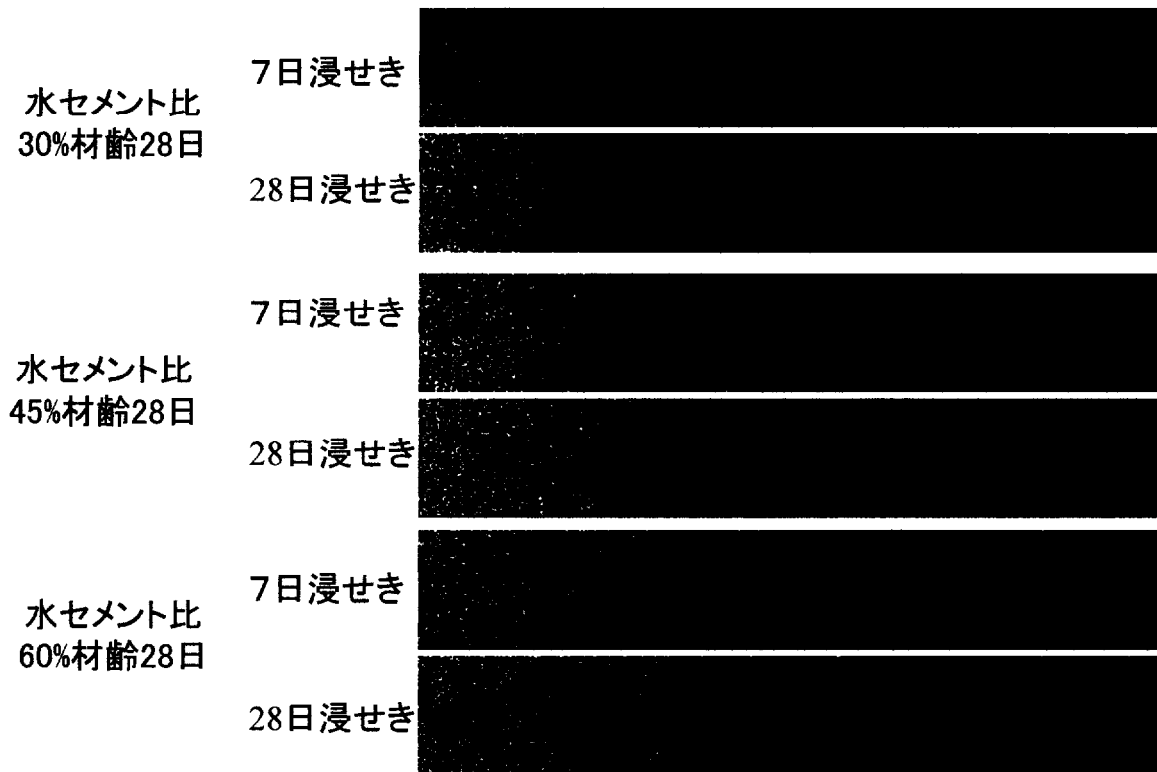


図 6-21 EPMA による塩分浸透深さ

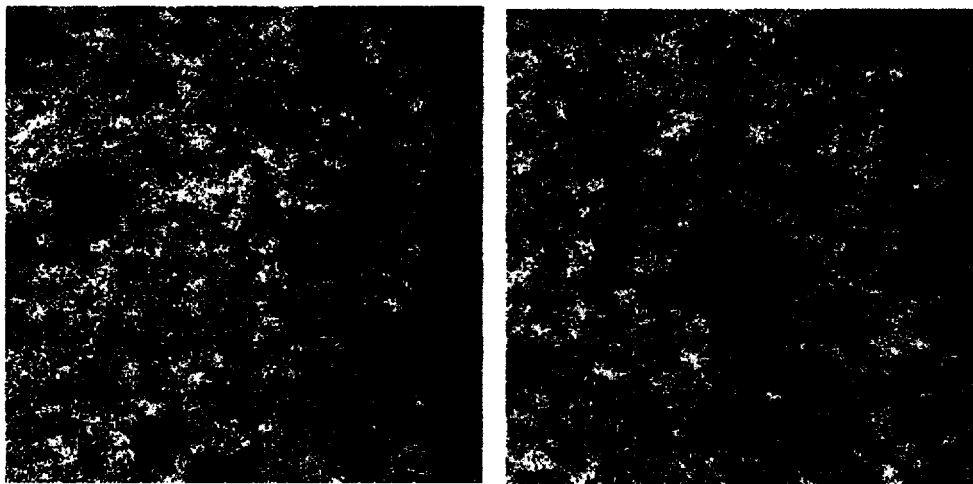
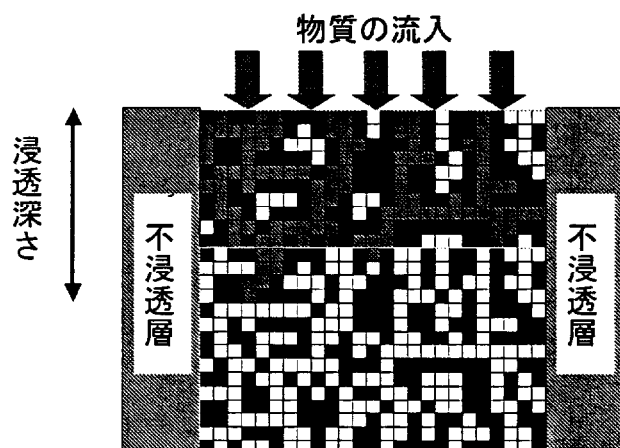


図 6-22 EPMA による細かい領域測定結果

図 6-23 に塩分の浸透をシミュレートする際の概念図を示す。上側から塩分は浸透し空隙部分のみを通過しどのくらい浸透するかを計算する。その計算結果を図 6-24 に示す。点のプロットは各時間における浸透粒子の最先端部を示している。時間の経過により粒子が深さ方向に浸透していく様子が示されている。水セメント比 60%の材齢 7 日は短時間の間にかなり深くまで浸透していくが、水セメント比 30%材齢 28 日の試験体は時間が経過してもそれほど浸透しない様子がわかる。また水セメント比 60%材齢 7 日の試験体では深くまで浸透する経路はほぼ決定していて全体的に浸透する訳ではなく有る連続した経路を浸透することが示されている。これはセメントペーストでの測定結果であるのでモルタルやコンクリートではその経路は骨材の配置によりさらに絞られてくる



一方向からの物質の浸透深さを空隙
画像から推定

図 6-23 浸透深さの空隙画像からの計算

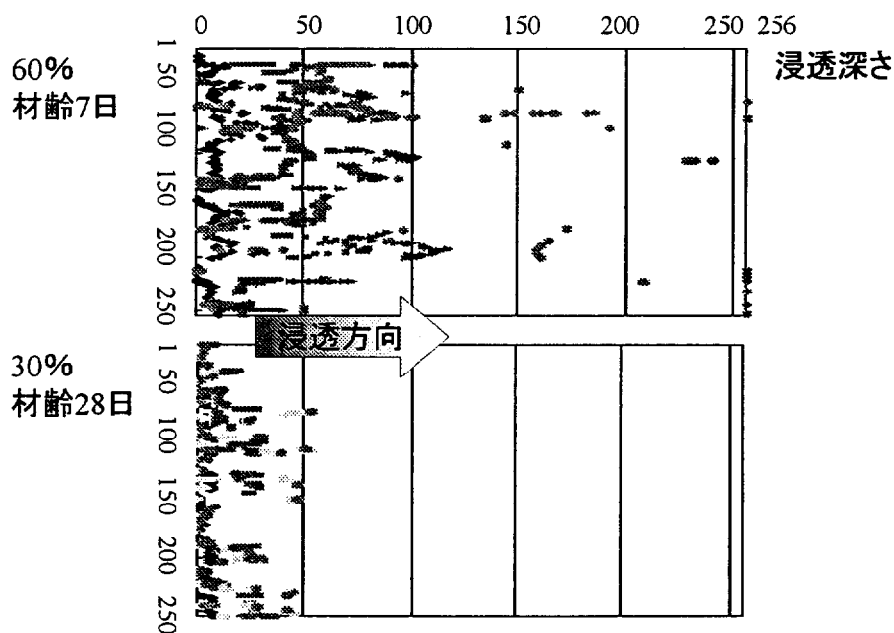


図 6-24 空隙画像からの浸透深さの計算結果

と考えられる。表 6-2 に各試験体の浸透速度を EPMA による測定結果と空隙構造から推定した結果とともに示す。試験体の構造が粗いものほどその浸透速度は速く、逆に構造が緻密である試験体の速度は値が低い結果となった。つまりこの浸透速度から将来的な塩化物イオンの浸透を予測できると考えられる。また空隙画像から推定した浸透速さも EPMA の測定結果と同様の傾向を示していた。その関係を比較した結果を図 6-25 に示す。画像から推定した浸透速さが大きな値を示す傾向であったがほぼ測定値と一致していた。つまり空隙画像を得ることで塩素イオンの浸透深さは推定できることを示した。

表 6-2 硬化セメントペーストの塩素イオン浸透速度

試験体	30%7日	45%7日	60%7日	30%28日	45%28日	60%28日
浸透速さ ($\mu\text{m/s}$)	0.0050	0.0083	0.0099	0.0012	0.0029	0.0037
画像から推定した平均 浸透速さ ($\mu\text{m/s}$)	0.0047	0.0090	0.0150	0.0027	0.0058	0.0054

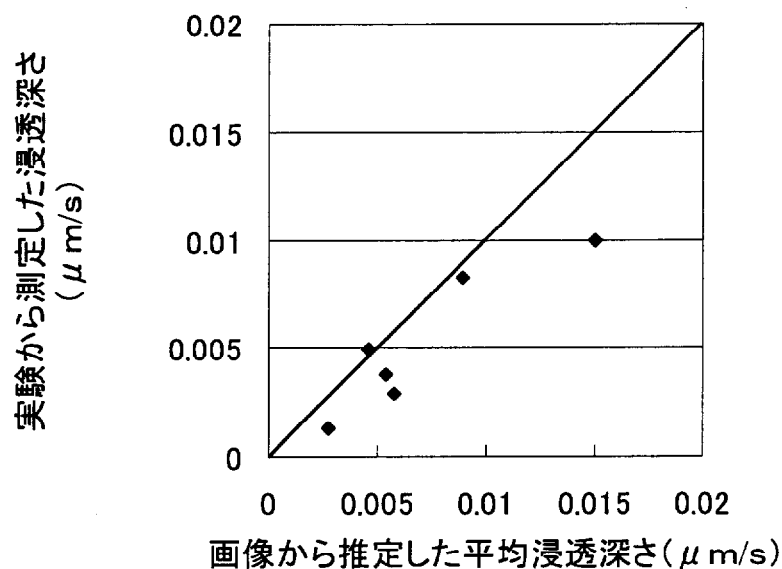


図 6-25 画像から測定した浸透速度と実測値の関係

6.5 まとめ

以下に本章から得られた成果を示す。

- (1) ガリウム圧入法によって得られた画像から拡散係数を推定する手法を提案できた。
- (2) 提案した方法により得られた拡散係数は実際に測定された拡散係数とは値に差があるが、水セメント比、材齢の影響に関しては同様の傾向を示した。
- (3) 塩素イオンのセメント硬化体内の移動速度と本研究で提案した方法により求められた拡散係数は同様の傾向を持っており、空隙構造の測定によりある程度移動速度を推定することができた。

本研究で測定した試験体はすべて硬化セメントペーストであるので今後モルタルおよびコンクリートに適用できるかどうかの検討を行う予定である。

<参考文献>

- 1) 岸谷孝一、西澤紀昭他編、大即信明、樫野紀元、片脇清士、小林明夫、宮川豊章著：コンクリート構造物の耐久性シリーズ 塩害（I）、技報堂出版、1986
- 2) Trevor J. Kirkpatrick, Richard E. Weyers, Michael M. Sprinkel and Christine M. Anderson-Cook: Impact of specification changes on chloride-induced corrosion service life of bridge decks, *Cement and Concrete Research*, Volume 32, Issue 8, August 2002, Pages 1189-1197
- 3) B. W. Langan, K. Weng and M. A. Ward: Effect of silica fume and fly ash on heat of hydration of Portland cement, *Cement and Concrete Research*, Volume 32, Issue 7, July 2002, Pages 1045-1051
- 4) Miguel A. Climent, Guillem de Vera, Jesús F. López, Estanislao Viqueira and Carmen Andrade: A test method for measuring chloride diffusion coefficients through nonsaturated concrete; Part I. The instantaneous plane source diffusion case, *Cement and Concrete Research*, Volume 32, Issue 7, July 2002, Pages 1113-1123
- 5) Abdullah M. Alshamsi and Hassan D. A. Imran: Development of a permeability apparatus for concrete and mortar, *Cement and Concrete Research*, Volume 32, Issue 6, June 2002, Pages 923-929
- 6) Chee Burm Shin and Eun Kyum Kim: Modeling of chloride ion ingress in coastal concrete, *Cement and Concrete Research*, Volume 32, Issue 5, May 2002, Pages 757-762
- 7) C. C. Yang, S. W. Cho and R. Huang: The relationship between charge passed and the chloride-ion concentration in concrete using steady-state chloride migration test, *Cement and Concrete Research*, Volume 32, Issue 2, February 2002, Pages 217-222
- 8) Xinying Lu, Cuiling Li and Haixia Zhang :Relationship between the free and total chloride diffusivity in concrete, *Cement and Concrete Research*, Volume 32, Issue 2, February 2002, Pages 323-326
- 9) わかりやすいセメント科学、セメント協会、1993
- 10) 木下勝也、魚本健人：コンクリート中の物質移動に関するパーコレーション法による検討、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.20、NO.1、pp.263-268、1998
- 11) 加藤佳孝、塚原絵万、魚本健人：細孔構造に立脚したコンクリートの拡散性状のモデル化に関する一提案、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.23、No.2、pp.811-816、2001
- 12) T.C.Powers: Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.41, No.1, PP.1-6, 1958
- 13) D.Stauffer 著、小田垣孝 訳：浸透理論の基礎、吉岡書店、1988
- 14) 花井哲也 著：膜とイオン、化学同人、1980

第 7 章

結論

本研究はコンクリート構造物の耐久性を考慮する上では絶対に必要である空隙構造について、既往の研究では明らかにできなかった点について検討を行った。とくに空隙の量を明らかにするのではなく、空隙の形状を明らかにすることを目的として行った。さらにその形状が物質透過性にどのような影響を与えるかについて適用を行った。

水銀圧入法では空隙内に水銀を固定することは難しいためガリウムを水銀の代わりに空隙内に圧入し固化させることでそのガリウムの分布を空隙の分布として置き換えることにより空隙構造の観察を可能とした。

また圧入したガリウムの分布を EPMA で面分析することにより空隙の分布を画像として表現すること可能とした。さらにガリウムを圧入する際の加圧力を変えることにより圧入できる空隙を変化させることができた。つまり空隙構造を可視化する手法をここでは提案できた。

本研究で提案したガリウム圧入法によってセメントペースト中の空隙の形態が材齢の進行および水セメント比、養生法の違いに伴い空隙構造が変化することを明らかにした。

またガリウム圧入法をセメントモルタルに適用した結果砂の量の変化に対応して空隙量も変化することが明らかにした。また空隙の分布がそのモルタルの中でも場所によって違いがあることを明らかにした。さらにコンクリートに対しても適用した結果、その空隙構造をある程度把握することができた。

次に本研究で提案した空隙量の計算方法によって、空隙率が材齢の進行に伴い減少していくことを明らかにした。また水セメント比 30% 以外については空隙面積の分布が材齢の進行に伴い急激に変化し、空隙面積の割合が多い画素が極端に減少することを明らかにした。

実際には空隙構造は 3 次元に分布しているのでガリウム圧入法によって得られた空隙の 2 次元断面画像の積み重ねにより、3 次元空隙構造を明らかにする手法を提案した。

その測定法を用いて 3 次元空隙画像から水セメント比および材齢の変化により空隙構造が 3 次元的に変化することを明らかにした。さらに粗大な空隙についてその分布形状の違いを明らかにした。3 次元画像測定から得られた空隙率はほぼ水銀圧入法によって得られた測定結果と同様の傾向であった。

2 次元空隙構造断面から得られた空隙構造をモデル化するために空隙の分布を 15 段階に分割し、その分布形状を明らかにした。

空隙の分布から確率モデルを用いて空隙構造のモデル化を行い、分布の違いにより空隙構造が大きく異なることを示した。そしてこの手法によりある程度の空隙構造のモデル化は行えることを示した。

空隙の連続性を評価するために空隙の連結性を定義しその連続性の評価を行い、水セメント比が高いほど、材齢が若いほどその連続性は高く透過性は高いことを明らかにした。

ガリウム圧入法によって得られた画像から拡散係数を推定する手法を提案できた。提案した方法により得られた拡散係数は実際に測定された拡散係数とは値に差があるが、水セメント比、材齢の影響に関しては同様の傾向を示した。

次に塩素イオンのセメント硬化体内の移動速度と本研究で提案した方法により求められた拡散係数は同様の傾向を持っており、本研究での空隙構造の測定により移動速度を推定することができた。

本研究では空隙構造の可視化を行える測定法を開発し、それによって各種の条件の硬化セメントペーストの空隙構造を明らかにした。またそのほかのセメント硬化体であるセメントモルタルやコンクリートの測定も行い、その構造の違いを明らかにした。そして空隙構造の測定結果からこの多孔体の透過性を推定する手法を提案した。

しかしこの測定法は EPMA の測定限界が $1\ \mu\text{m}$ であるために、それ以下については仮定を行っているため今後測定機器の性能の向上が望まれる。

付録

EPMA の装置

EPMA の装置と分析法の概要

EPMA 装置は細く絞った電子線を試料照射し、その部分から発生してくる特性 X 線を検出して、何が($\mu\text{Be} \sim {}_{92}\text{U}$)、どこに(μm オーダー)、何量だけ(0.001w%~100%)あるかを明らかにしていくという微少部の元素の定性、定量分析を行うのをはじめとして、同時に発生する電子や光の信号も利用して、幾何学的形状や電気的特性・結晶状態などを解明していくものである。

EPMA には大別して 4 つの分析がある。

- (1) 表面観察 ← ①後方散乱電子(反射電子) ③2次電子(SEM)、
⑦透過電子(TEM)
- (2) 元素分析 ← ④特性 X 線 (Moseley の法則)
- (3) 結合状態の分析 ← ④特性 X 線 ⑤光子
- (4) 内部特性・結晶解析 ← ②吸収電子 ⑤光子 ⑥内部起電

試料に電子線を照射すると、入射線のエネルギーの大部分は熱に変わるが、図 1 に示すように多くの信号が発生し、各々の信号がこれら 4 つの分析に適切に利用される。

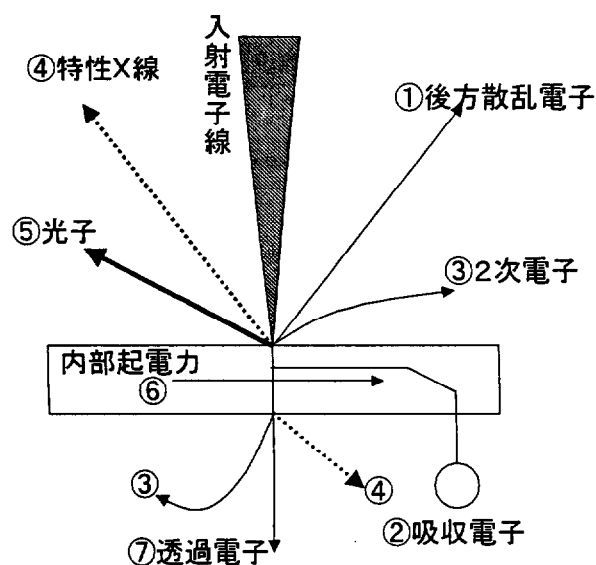


図1 電子線の分類

特性 X 線と Moseley の法則(EPMA の原理)

EPMA が‘電子線照射により発生する特性 X 線を利用して原子分析する’ということをしゅがんとするわけだから、電子、X 線、元素・原子についての知識は EPMA の取り扱いにおいて必要なことである。ここでは特に電子線照射による X 線の発生、及びそれらと EPMA 元素分析との関係を述べる。

原子にエネルギー E_1 を有した電子 e_1 が衝突したとすると、原子核や起動電子と入射電子が互いの電磁場を強く影響しあった結果、エネルギー E_2 の電子 e_2 に変わったとする。

エネルギー保存の法則により、原子は $E_2 - E_1$ のエネルギーが余分になり(励起状態)、このエネルギーを放射して元の状態に戻ろうとする。この余分のエネルギーが電磁場 $h\nu$ となることが考えられる。つまり、下式のようになる。

$$E_1 \rightarrow e_2 + h\nu$$

$$h\nu = E_1 + E_2$$

入射電子線が原子核に作用すると、電子は原子核の電場により散乱され、運動エネルギーが変化し $h\nu = E_1 + E_2$ なる光量子が出現する。(制動輻射)

このとき E_2 は $0 \leq E_2 \leq E_1$ であるから、 $0 \leq h\nu \leq E_1$ となり、 $h\nu$ は最大エネルギーを E_1 とする連続的な値を取りうる。(量子論的には飛び飛びの値)

入射電子のエネルギーが数 keV～数 100 keV、言い換えると入射電子の加速電圧が数 kV～数 100kV とすると、光量子の波長 λ は $0.1 \sim 10 \text{ \AA}$ あるいはこれ以上ながくなり、X 線である。この X 線を連続 X 線、あるいは白色 X 線という。連続 X 線の波長はターゲット元素にはよらないため組成分析には使えない。

入射電子が原子起動電子に作用した場合、入射電子のエネルギーが起動電子の結合エネルギー以上のときは、衝突により起動電子をはじき出すことができる。このとき図 3-3 のような現象が起きる。

起動電子のエネルギーは元素によって固有なので、起動間のエネルギー差、すなわちこの X 線が特性 X 線(Characteristic X ray)である。発生する特性 X 線の振動数、あるいは波長と原子番号 Z との間には次の Moseley の法則が成り立つ。

$$\nu = k_1(Z + k)^2$$

$$\lambda = k_2(Z + k)^{-2}$$

k_1, k_2, k は定数定数 K 系列、L 系列、M 系列等によって決まっている。つまり λ を測定することにより、元素の同定が可能である。

特性 X 線の発生量は、電子線が照射された部分に存在する元素の量に比例する。発生した特性 X 線全て検出器に入るわけではないので、補正計算をして濃度と比例した量に換算する必要があるが、いずれにしても特性 X 線をカウントする事によって、定量分析が可能である。

EPMA 装置各部の構造と役割

図 2.図 3.に EPMA 装置の基本的構成、及び実際の装置の構成例を示す。

- ・ 電子銃と呼ばれる電子線源(タングステンヘヤピン熱電子型、タングステンチップ電解放射型、LaB6 熱電子電界放射型など)
- ・ 電子線を細く絞る電子線レンズ(静電型電子レンズ、磁界レンズ)
- ・ 電子線で試料上を走査する走査コイル
- ・ 試料を X-Y(水平方向、Z(上下方向)、R(回転)、T(傾斜)に動かす試料微動装置
- ・ 電子や X 線の検出器
- ・ 真空ポンプ

によって構成されている。

フィンランドから出た熱電子はウエネルトで制御(セルフバイアス、クロスオーバーポイント)され、カソード・アノード間の電位によって加速された後、収束レンズ及び対物レンズで $50 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度に絞られて試料上に照射される。試料上に結像されている電子線は真円でなければならないので、非点補正コイルが設けられている。電子線走査コイルにより、入射電子線を試料表面で $1 \mu\text{m} \sim 10\text{mm}$ 平方程度の範囲に走査する事ができ、このコイルと同期してブラウン管を走査することによって、あらゆる信号の変化をブラウン管上に表示することができる。

観察光学系は、試料微運動系と併用して分光位置を探索確認するために必要であると同時に、分光位置を X 線分光器の焦点に合わせるためにも不可欠である。

試料微動系は、分析試料の移動を $1 \mu\text{m}$ 以下の精度で行うもので、手動走査ほか自動で連続的またはステップワイズに駆動するモーターが準備されている。

X 線分光器は大別すると 2 種類あり、1 つは波長分散型 X 線分光器(WDX : Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer)、もう一つはエネルギー分散型 X 線分光器

(EDX : Energy Dispersive X-ray Spectrometer)である。

全体の系はロータリーポンプとディフュージョンポンプで $10^{-5} \sim 10^{-6}$ Torr 程度の真空度に保たれ、ピラニゲージとフィリップスゲージによって高真空まで制御、指示されている。

電気系は大別して、電気制御系と信号処理系である。前者には、入射電子の加速電圧を決める高圧発生回路、収束レンズと対物レンズをコントロールして、入射電子の径や電流値を調節する励磁電源回路、電子線の走査パターンや幅を制御する走査回路、それに真空制御回路が含まれている。後者には2電子、X線などの全ての信号処理を行うための直流、交流信号処理回路、測定結果を表示記録するスケーラ、ブラウン管、レコーダなどにより構成されている。

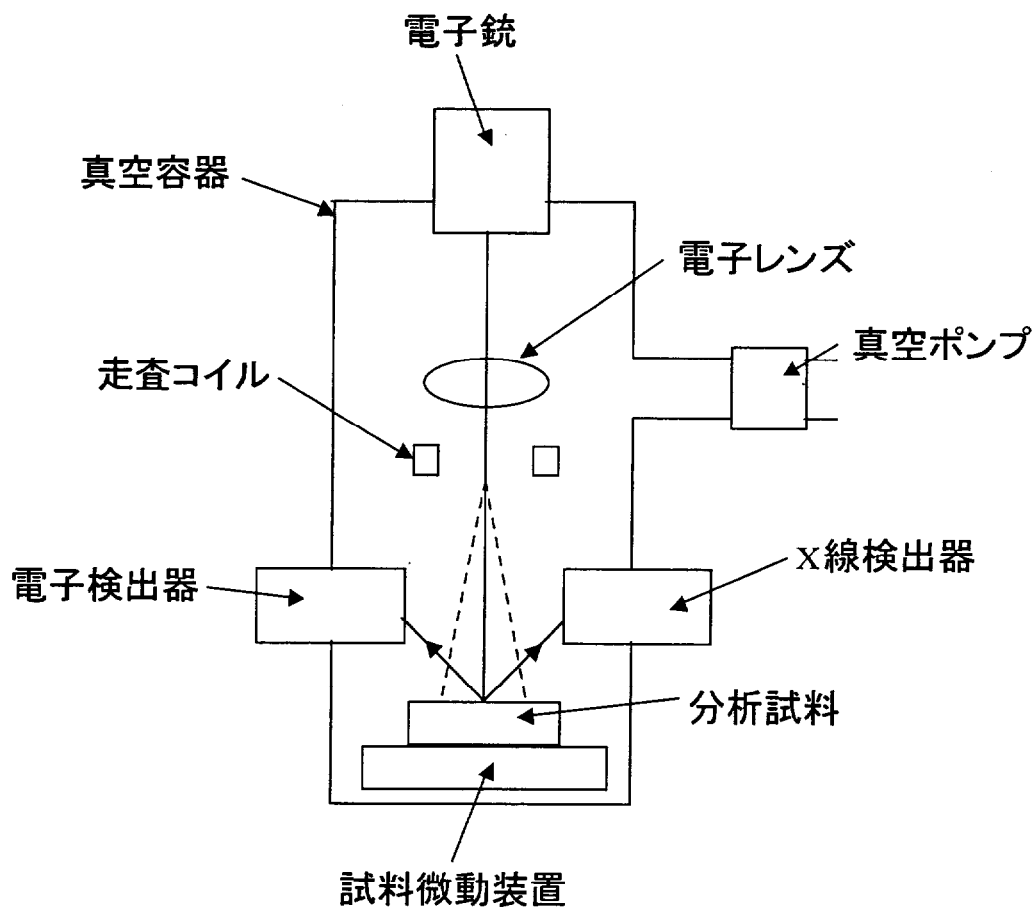


図2 EPMAの基本構成

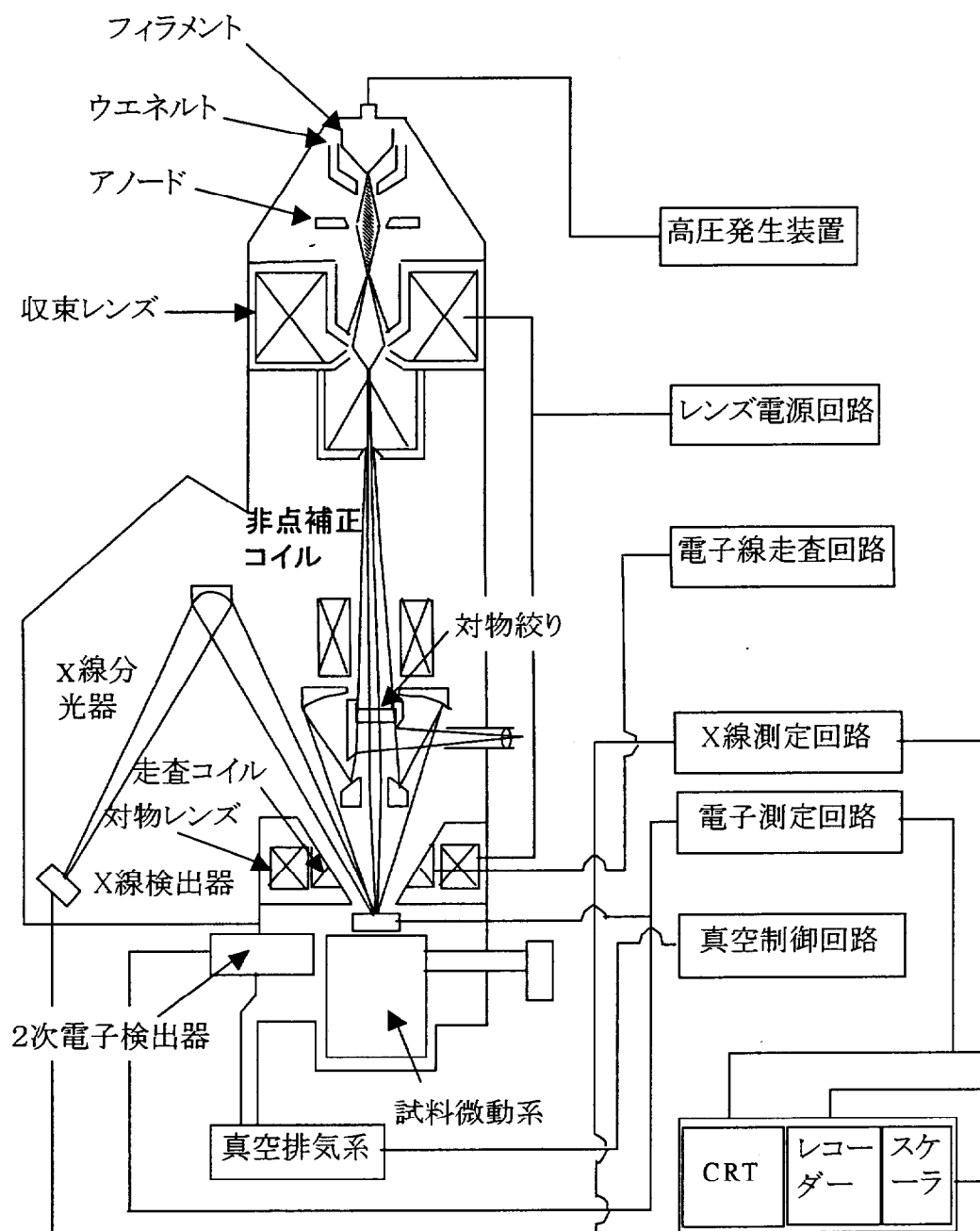


図3 EPMA装置の構成

2-4. WDX について

試料上の微少点から発生して空間に発散してきた X 線には、試料組成に対応した各エネルギー値、すなわち各波長を有した特性 X 線が含まれている。この X 線を波長で分光し、各波長値の X 線強度を検出するのが波長分散型分光器(WDX)である。

面間隔 d が既知の結晶によって特性 X 線を回折させて、ブラッグの条件、

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

を利用すれば、測定される回折角 θ から波長 λ を知ることができる。

EPMA で多用される分光結晶には、以下のようなものがある。

- ・ LiF(フッ化リチウム)
- ・ PET(ペンタエリストール)
- ・ ADP(二水素リン酸アンモニウム)
- ・ RAP(酢酸フタル酸ルビジウム)
- ・ TAP(酢酸フタル酸タリウム)
- ・ Pb-ステアレート(ステアリン酸鉛)

X 線検出器には、以下のようなものがある。

- ・ 写真作用を利用したもの：感光フィルム、乾板など
- ・ イオン作用を利用したもの：GM 計数管、比例計数管、電離版など
- ・ 蛍光を作用したもの：シンチレーション計数管、蛍光板など
- ・ 半導体を利用したもの：Si(Li), Ge(Li) など → EDX

比例計数管には

- ・ ガス封入型 (Xe, Kr, Ar など)
- ・ ガスフロー型 (PR ガス)

があり、前者は重元素、軽減素養(10 Å 程度より短波長領域)、後者は超軽元素用である。

3. 測定試料について

- (a) 観察、分析面が新鮮で、観察・分析目的を代表する典型的なものであること。
- (b) 真空面での観察・分析に耐えられること。

- (c) 導電性があること。
- (d) 熱伝導製あるいは耐熱性であること。
- (e) できるだけ平滑で水平であること。(特に定量分析の場合)
- (f) 信号発生、収集率(検出硬化)がよいこと。

(c)において導電性のないものに関しては、炭素あるいは軽金属を試料に真空蒸着させる必要がある。この際注意する点を以下に示す。

- ・ 蒸着剤は密度は小さく、しかも試料から発生する特性 X 線の吸収ができるだけ少ないこと。
- ・ 蒸着膜の厚さは導電性を確保できる範囲で最低限とし、しかも均一な膜厚であること。

(e)に関しては、普通光学顕微鏡観察ができる程度の研磨をすることが望ましい。また研磨する際には以下のことに注意すること。

- ・ レリーフ状の平面を作らないこと。
- ・ 試料周辺部の分析を行うときは、必ず樹脂埋めをしてから平面を作ること。

試料の研磨屑や研磨材などが試料表面または内部に残らないようにする

本論文では比較は行わなかったが、ここで Bentz が開発した水和モデルシミュレーションを紹介する。

このシミュレーションは、Bentz らによって開発されたものである。このシミュレーションは、セメントの水和反応をシミュレートしたもので現在はさらに複雑なプログラムも開発されている。今回このプログラムを使用した理由は、セメント粒子をランダムに配置しランダムに水和していくという簡便な点、 C_3S 以外の複雑な反応を除外しており水セメント比、材齢の影響が分かりやすい点で採用した。

(1) アルゴリズム

図 4.5 はシミュレーションにおける 1 サイクルの過程を表している。1 サイクルは 3 つの部分から成り立っている。セメントの主成分である C_3S のみが反応すると仮定している。その粒子は何個かの C_3S で形成されている。その反応の過程として 1 番目は、分解過程 (dissolution) において、ここで C_3S 粒子から図 1 のようないくつかの C_3S 粒子が大きい粒子から分散する。2 番目は拡散過程 (diffusion) で分散した粒子が CSH と CH に分かれ空隙中に散る。3 番目は反応過程 (reaction) で CSH と CH がそれぞれ凝集する。この 3 つの過程を 1 サイクルとして計算を行っていく。このサイクルが繰り返されることによってセメントの水和反応が進んでいくというシミュレーションである。サイクルを時間に換算することによって時間軸での水和反応の進行をシミュレートできる。その換算式は次の (1) 式で表すことができる。

$$t = a \times \text{cycle} \times \text{cycle} \cdots (1)$$

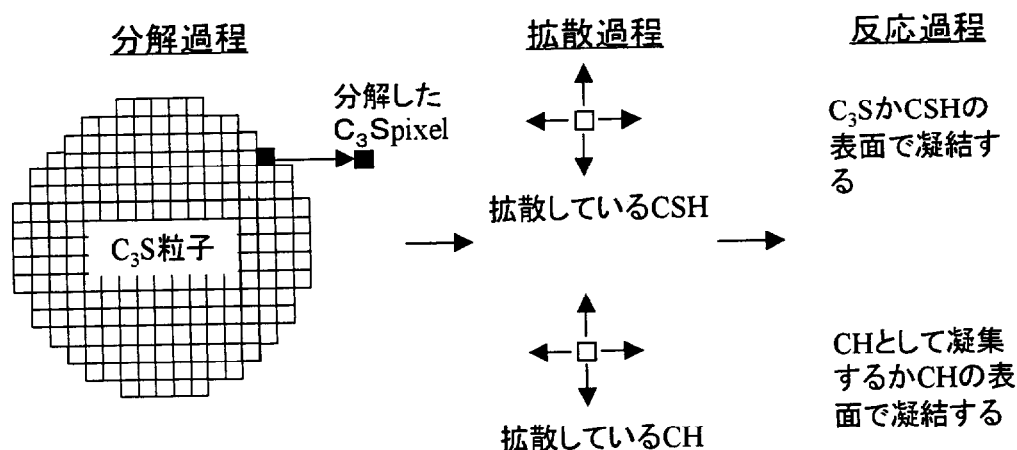


図 1 シミュレーションの進行過程

t : 時間 (hour) a : 定数 (セメントの種類、水セメント比によって決まる)

cycle : 実行されたサイクル数 (回)

(2) シミュレーションの進行

入力項目は以下になっている。

- 1) Add a flat aggregate to microstructure
- 2) Add spherical particles (C_3S or filler) to microstructure
- 3) Add one-pixel filler particles to microstructure
- 4) Hydrate microstructure
- 5) Measure phase fractions
- 6) Measure phase fractions as a function of distance from aggregate surface
- 7) Measure single phase connectivity
- 8) Measure total solids connectivity
- 9) Output middle slice to file
- 10) Exit

- 1) Add a flat aggregate to microstructure
 ここでは3Dのシミュレーションの中に骨材を配置することができるコマンドである。
 しかし、ここで配置できる骨材は平面でしかない。そして、中央にしか配置できない。結局厚さのみしか指定できない。
- 2) Add spherical particles (C_3S or filler) to microstructure
 セメント粒子の主成分である C_3S とポゾラン性の粒子（フライアッシュ等）、細かい
 粒子の数、大きさを設定する。ここで設定できる形状はすべて球形のものである。
- 3) Add one-pixel filler particles to microstructure
 ここでは大きさが1pixelの粒子を設定する。それはポゾラン反応性のものや無反応性のものである。
- 4) Hydrate microstructure
 上で述べた3つの過程をどれだけ行うかを設定するところである。大きく2つに分かれていて1つはサイクルをいくら行うかを設定するものとどこまで水和率を進めるかの2つがある。サイクル数を設定するものは時間経過と水和の進行との関係を出すことができる。水和率を決定するものは自分がねらった水和率を計算で出すことができる利点がある。
- 5) Measure phase fractions
 ここでは3D中にいくつの C_3S や porosity が存在するかを計算するコマンドである。
- 6) Measure phase fractions as a function of distance from aggregate surface
 骨材が3Dの中に配置されている場合にのみ有効なコマンドである。骨材からの距離によってどれだけセメント水和生成物が存在しているかを測定する。

7) Measure single phase connectivity

空隙、C S H、C H、C₃S、等の各生成物がどれだけサイクルが終了した時点で連続しているかを測定できる。

8) Measure total solids connectivity

水和生成物が上から下までつながっている量を測定する。

9) Output middle slice to file

このコマンドで3D中の真ん中の部分をスライスしたときの10000の数字がアウトプットされる。この数字を100×100に並べ替えることでSEM画像のような画像が出力される。

(3) 設定条件

設定条件はいろいろあり測定したい目的によって変化する。

セメント粒子の配置の仕方

① セメント粒子数を一定にする。

セメント粒子の大きさごとにセメント粒子の数を一定にする。たとえば水セメント比を30%にしたとき直径15、11、7、3のセメント粒子それぞれの数は195と決定してしまう。

② セメント粒子の大きさを一定にする。

セメント粒子の大きさを直径11で固定し水セメント比を30%にする方法。

③ セメント粒子を実際のセメント粒子の大きさと適合させる。

実際のセメントの粒度分布と合わせて配置させる。

4. 2 水和率の決定

① サイクル数による

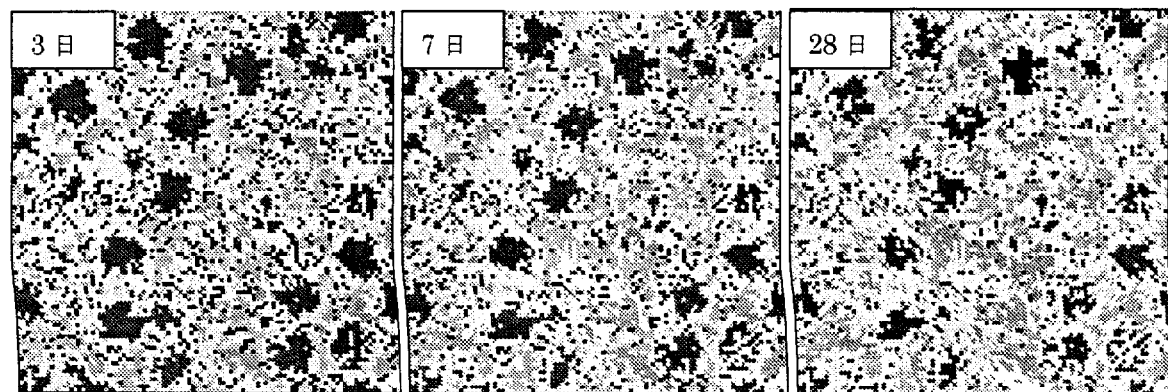
サイクルの数を決定することで水和してからの時間を変えることができる。任意の時間に換算できる利点がある。

② 任意の水和率

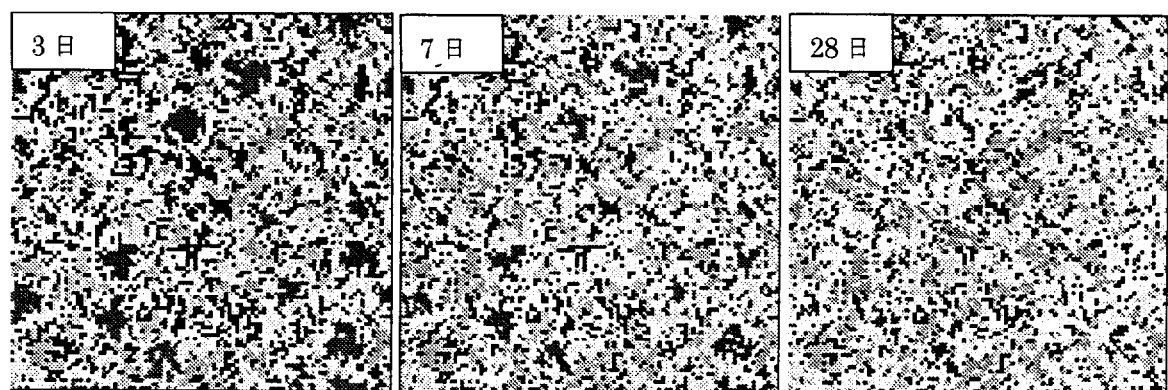
最終的に求めたい水和率を設定することで終了時の水和率にできる。

(4) 結果

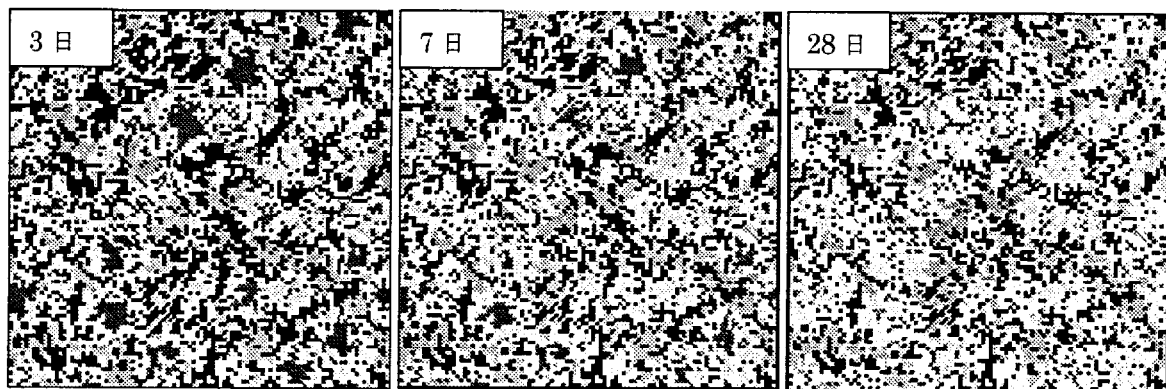
以下に結果を示すこれらは全てセメント粒子の大きさを直径15、11、7、3に固定しそれぞれの水セメント比を30、45、60%にしたものである。また材齢は3日、7日、28日とした。全体の大きさは100μm×100μmである。1つのpixelの大きさは1μm角である。



水セメント比 30%



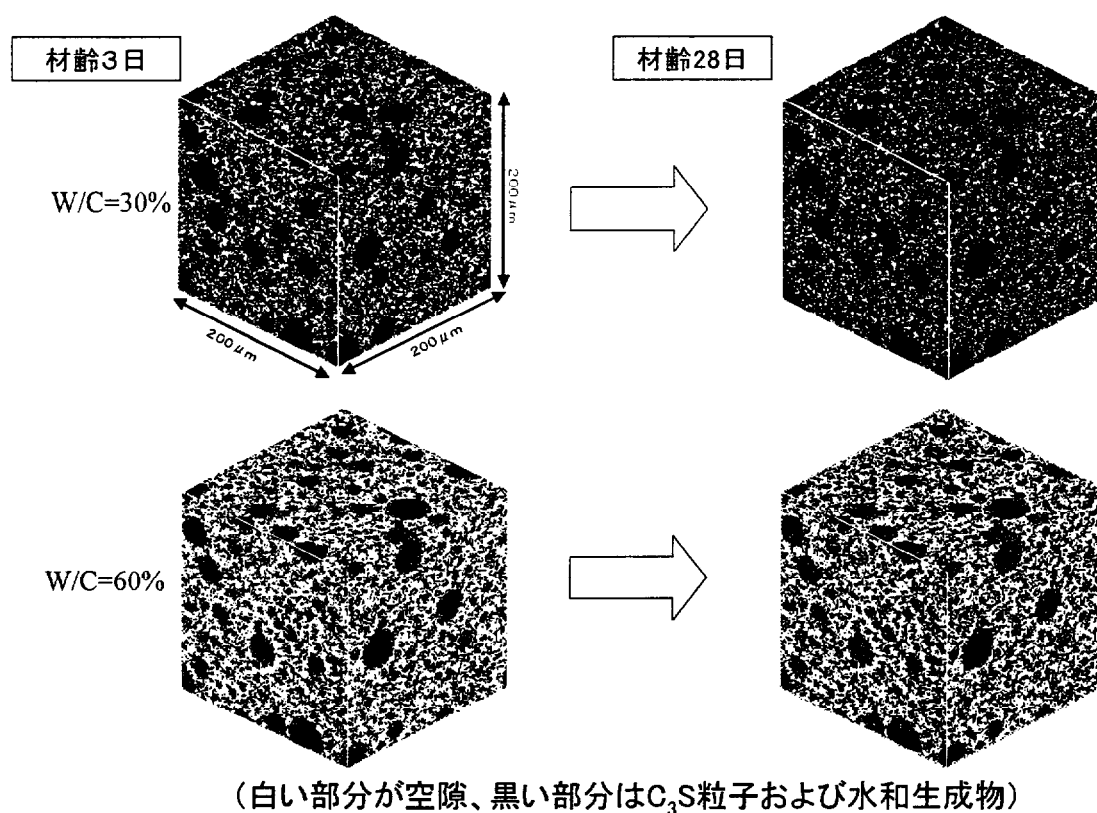
水セメント比 45%



水セメント比 60%

図2 計算結果

Bentz らによる開発されたプログラムによってセメントペーストの細孔構造の水セメント比、材齢の変化を行った時の画像を得ることが出来た。



<参考文献>

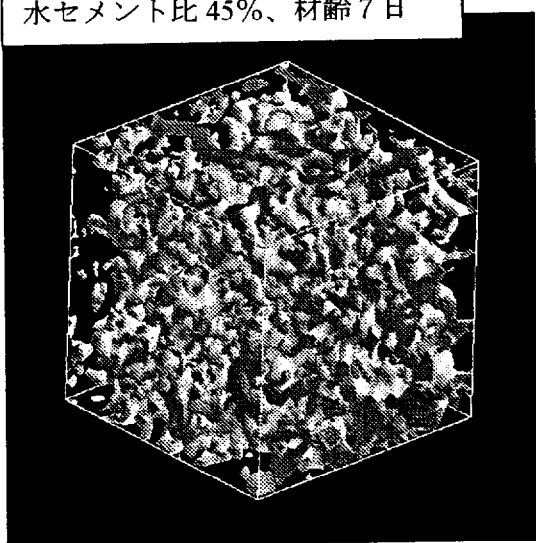
副島啓義：電子線マイクロアナリシス、日刊工業新聞社

D.P.Bentz：Guide to Using HYDRA3D: A Three Dimensional Digital-Image-Based Cement Microstructural Model, NISTIR 4746

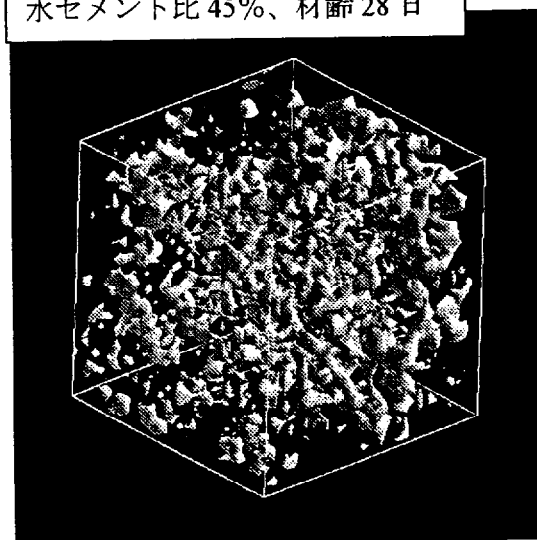
3次元可視画像

以下に第4章の実験から得られた3次元空隙画像の測定結果をAVSを用いて可視化したものを示す。以下の画像は空隙が有る値以上存在する画素を抽出しそれをボクセル表示し検討した結果である。データ数が多いためデータを間引いて表している。しかし空隙量の違いが構造によって違うことが明らかに表現されている。

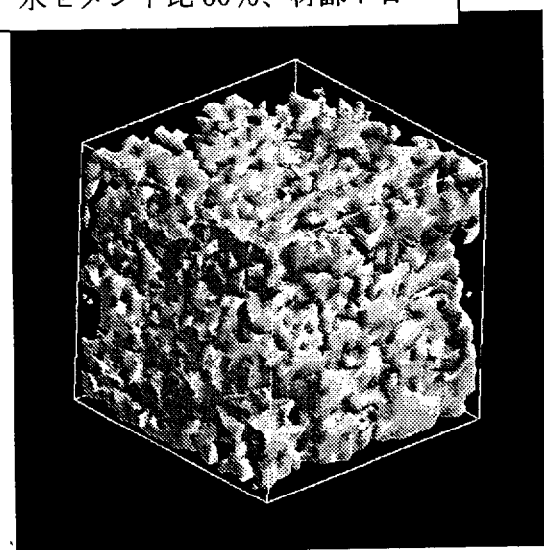
水セメント比 45%、材齢 7 日



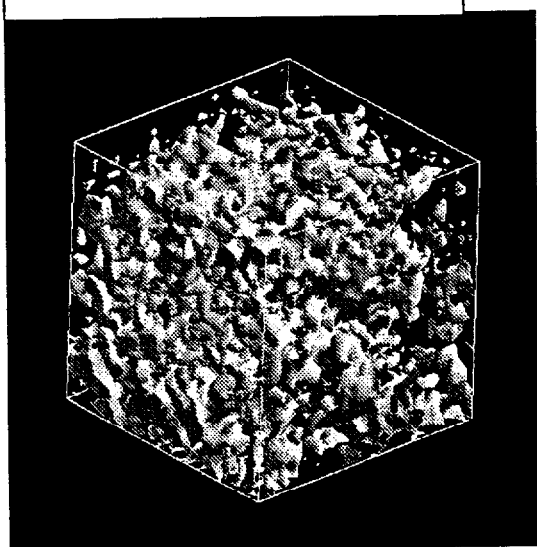
水セメント比 45%、材齢 28 日



水セメント比 60%、材齢 7 日



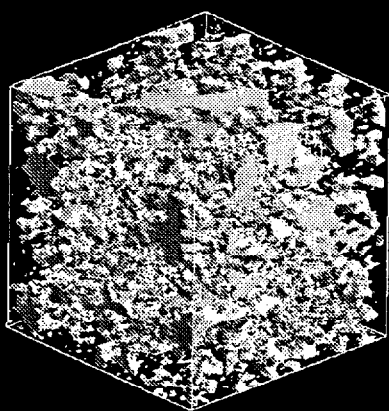
水セメント比 60%、材齢 28 日



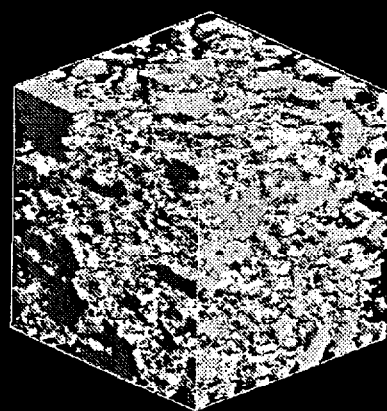
3次元空隙画像

以下に第4章の実験から得られた3次元空隙画像の測定結果をAVSを用いて可視化したものを示す。以下の画像は空隙ではなく固体部分が有る値以上存在する画素を抽出しそれをボクセル表示し検討した結果である。データ数が多いためデータを間引いて表している。しかし構造の違いによって固体部分の構成が異なっていることが明らかに表現されている。

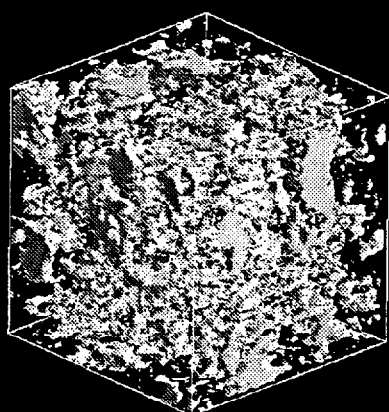
水セメント比 45%、材齢 7 日



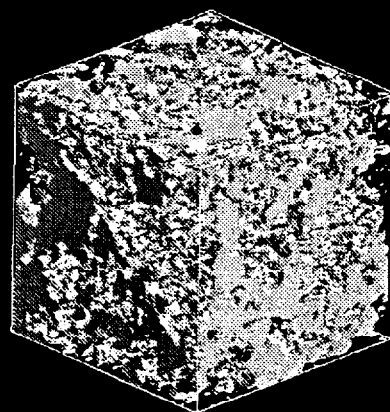
水セメント比 45%、材齢 28 日



水セメント比 60%、材齢 7 日



水セメント比 60%、材齢 28 日



3次元固体部表示

研究に関連して筆者が発表した公表論文

1. 審査付き論文

- 1) 胡桃澤清文、田中享二：セメントペーストの空隙構造の3次元測定法の開発、日本建築学会構造系論文集、第556号、pp. 9-14、2002. 6
- 2) 胡桃澤清文、田中享二：硬化途中におけるセメントペーストの空隙構造の変化、日本建築学会構造系論文集、No. 544、pp. 1-6、2001. 6
- 3) 田中享二、胡桃澤清文：セメント硬化体の空隙観察手法の開発、日本建築学会構造系論文集、No. 532、pp. 21-26、2000. 6
- 4) 胡桃澤清文、田中享二：ガリウムを用いた空隙観察手法の開発と他方法との比較、セメント・コンクリート論文集、No. 54、pp. 654-659、2000
- 5) Kyoji Tanaka, Kiyofumi Kurumisawa: Development of technique for observation of pore structure in hardened cement paste, Cement and Concrete Research, Vol.39, No.9, pp.1435-1441, 2002

2. 国際会議

Kiyofumi Kurumisawa, Kyoji Tanaka: Image analysis of change in pore structure in hardened cement paste during early age, The 5th International Symposium on Cement and Concrete, 10.2002, Shanghai

3. 口頭発表

- 1) 胡桃澤清文、田中享二：硬化セメントペーストの空隙構造のモデル化、日本建築学会大会学術講演梗概集（関東）[A]、pp. 761 - 762、2002. 8
- 2) 胡桃澤清文、田中享二：セメントペーストの空隙構造と第56回セメント技術大会講演要旨、pp. 24 - 25、2002. 5
- 3) 胡桃澤清文、田中享二：硬化セメントペーストの空隙構造の画像化、日本建築学会大会関東支部研究会、2002. 3
- 4) 胡桃澤清文、田中享二：空隙構造の3次元画像測定法の開発、日本建築学会大会学術講演梗概集（関東）[A]、pp. 497 - 498、2001
- 5) 胡桃澤清文、田中享二：セメントペーストの打ち込み高さごとの空隙構造の違い、コンクリート工学年次論文集、Vol. 23, No. 2, pp. 781-786、2001
- 6) 胡桃澤清文、田中享二：セメント硬化体の空隙構造の画像化、コンクリート工学年次論文集、Vol. 22, No. 2, pp. 691-696、2000
- 7) 胡桃澤清文、田中享二：空隙構造の3次元画像化への展開、日本建築学会大会学術講演梗概集（東北）[A]、pp. 789 - 790、2000
- 8) 胡桃澤清文、田中享二：ガリウムを使用したセメント硬化体の空隙形態及び空隙量の測定法、第54回セメント技術大会講演要旨、pp. 24 - 25、2000
- 9) 胡桃澤清文、田中享二：セメント硬化体の空隙形態に水セメント比および材齢が与える影響、日本建築学会大会関東支部研究会、2000. 3
- 10) 胡桃澤清文、田中享二：セメント硬化体中の空隙形態測定法の開発と測定例、日本建築学会大会学術講演梗概集（中国）[A]、pp. 703 - 704、1999

4. その他

- 1) 胡桃澤清文、田中享二、阿部晋也：セメントペーストの電氣的性質がイオン透過性に及ぼす影響、第 53 回セメント技術大会講演要旨、pp.216 - 217、1999

セメント硬化体の空隙構造の観察手法の開発

論文概要

コンクリートの物性、特に強度、透気・透水性等の物性は空隙構造に強く依存する。そのため、それらの物性の理解には、空隙構造の情報が不可欠となる。コンクリートの空隙はセメントの水和反応の結果生じた空隙部分であり、空隙構造を調べることはこの空隙の形態、容積それらの分布、そしてそれらの位置および分布を明らかにすることである。

ところで空隙構造を調べる手段として現在、水銀の濡れにくさと常温で液体であるという性質を利用し、これを高压で空隙内に圧入し、圧入された水銀容積と圧力の関係から各直径の空隙がどの程度存在するかを量的に調べる、いわゆる水銀圧入法が広く用いられている。これはコンクリートやモルタルの物性を支配する領域の空隙を測定するのに適した方法であり、この測定法により硬化体内部空隙の理解が飛躍的に深まった。しかしこの方法は、各直径の空隙がどの程度存在するかを量的に推定するものであり、その空隙がどのような形態をしており、それが硬化体内でどのように存在しているかという情報を得ることができない。空隙の形態と位置に関する情報は基本的物性の中でも、特に透気・透水といったコンクリートの耐久性に関わる物性の理解には不可欠である。空隙が連続しているのか、どのようなサイズのものがどのように位置しているかということは、コンクリート内部への気体や液体の浸透や透過を支配する重要な要因だからである。

空隙形状の測定法に関して見ると空隙径が数十 μm 程度より大きい場合には光学顕微鏡、X線CT法により現状でも測定は可能であるが、セメント硬化体の物性を卓越して制御するといわれている小さいサイズの領域には適用できず、一方小さいサイズの組織を対象としての走査型電子顕微鏡の観察では、空隙の認識が難しくそれらの測定が困難である。

そこで本研究では、水銀圧入法の原理を利用し、30℃以上で容易に変態する金属であるガリウムを空隙内部に押し込み、冷却し固化させそれを観察することにより空隙の形態と位置を調べることを目的とし、さらにその測定結果から空隙の形状から見たセメント硬化体内部の物質移動の評価への適用を行った。

第一段階としてこの原理を用いた測定装置を試作し、いくつかのセメント硬化体の空隙を測定しその適用の可能性について検討した。圧入に際しては真空下で高压をかけることが難しいため2つの工程に分けて作業を行った。最初の工程ではセメント硬化体を真空状態でガリウムを周りに付着させる工程である。この工程ではガリウムを固体状態で試験体と装置内にセットし真空状態になったら、装置全体を加熱しガリウムを溶解させ、冷却することによりガリウムを再度固体に戻し試験体をガリウムで包み込む手順である。次の工程はこのガリウムで包み込まれた試験体を圧入装置により圧入するもので

ある。圧入に際してはラバープレストと呼ばれる方法を用い、装置全体を加熱し再びガリウムを溶解させ、この状態でピストンにより任意の圧力を加える。次に設定圧力に達した時点で液体窒素により装置全体を冷却しガリウムを固化させる。この2つの工程により空隙内にガリウムを固定させることができた。圧入したガリウムの形状を電子線マイクロアナライザにより面分析することにより空隙の形状を測定した。次にこの測定法を用いてセメントペーストやセメントモルタルの空隙構造の測定を行い、その構造の変化についての検討を行った。その結果空隙構造は各種条件下で変化することを明らかにした。また同じ試験体においても空隙構造はその部位に応じて変化することを明らかにした。しかしここまでの測定はすべて2次元断面について空隙構造の変化の検討を行ったため、本来3次元的に分布している空隙については明らかにできなかった。

そこで3段階目として空隙の3次元的な分布を測定するために数マイクロずつの研磨を試験体断面に行い、その2次元断面画像を積み重ねることにより3次元空隙構造を明らかにした。その結果粗大な空隙の3次元的な空隙分布ははっきりと明らかにすることができた。またこの3次元空隙構造を得るためには多くの時間を要するために、少ない2次元断面空隙画像から空隙の3次元的な分布を推定するモデルの検討を行った。そのモデル化のために空隙の分布は確率密度関数の分布に従うとしてその分布を仮定し、その分布に沿って空間内に空隙をランダムに発生させ空隙構造を構成した。その結果空隙率は同様であったが形状的には実画像と差が生じ、今後検討が必要である。

最後にこれまで得られた空隙画像からその試験体の透水性とイオン透過性評価への適用を行った。空隙の形状を評価する手段としてパーコレーションによる空隙の連続性を適用した。この連続性は硬化体の有る1面から物質が侵入してきたときにその反対面にどれだけの空隙が連続しているかを示す指標でこの数値が高いほど空隙内の連続性は高く、物質透過性も高いと考えられる。このときその連続性と空隙内の水分の移動は関係があることを既往の研究と比較して示し、水分の移動すなわち透水性は大きな空隙と相関が高いことが得られた。またイオンの透過性に関しては塩素イオンの浸透を拡散セルにより実験を行い、連続性と比較し比較的空隙が小さいものと相関が高いことが得られた。最後にランダムウォークと呼ばれる空隙内を無秩序に歩き回る粒子からセメント硬化体の拡散係数を推定する試みを行った。推定した拡散係数は既往の研究と比較すると値は低い値を示したが、実験により得られたイオン透過性と比較したとき相関があることを示した。つまりこの推定法を空隙画像に適用することにより物質の透過性を推定することが可能であること示した。

Development of Technique for Observing Pore Structure in Cement-Based Material

Abstract

It depends for physical properties, such as the physical properties of concrete especially intensity, permeability in pore structure strongly. Therefore, the information on pore structure becomes indispensable at an understanding of those physical properties.

Now mercury intrusion porosimetry was used for evaluating pore structure widely. However, it presumes quantitatively how many pore of each diameter exist, the pore is carrying out what form, and this method cannot acquire the information how it exists in specimen. Especially the information about the form and position of pore is indispensable to an understanding of the physical properties in connection with the durability of concretes, such as permeability, also in fundamental physical properties. It is because it is the important factor, which governs osmosis and a penetration of the gas inside concrete, or a liquid whether pore is continuing and how the thing of what size is located.

Then, it aims at investigating the form and position of pore by using the principle of the mercury pressing method, stuffing into the inside of pore the gallium which is the metal which metamorphoses easily, cooling, making it solidify above 30 degrees C, and observing it in this research.

Measurement equipment using this principle as the first phase was made as an experiment, pore of some hardened cement paste was measured, and the possibility of the application was examined. The form of pore became almost clear by carrying out field analysis of the form of the metal pressed fit with an electronic probe micro analyzer. Next, pore structure of cement paste or cement mortar was measured using this measuring method, and specimens about change of the structure were performed. As a result, pore structure showed clearly that it changes under various conditions. Moreover, it was shown clearly that pore structure changes according to the part also in the same specimen. However, since all the measurement so far considered change of the pore structure about a 2-dimensional section, it was not clearly completed about pore distributed in three dimensions originally.

Then, in order to measure the-like 3-dimensional distribution of pore, polish of every several micro was performed in the section, and 3-dimensional pore structure was clarified by accumulating the 2-dimensional section image. Moreover, in order to acquire this 3-dimensional pore structure and to require much time, the model which presumes the 3-dimensional distribution of pore from a few 2-dimensional section pore image was examined. For the modeling, the distribution of pore assumed the distribution noting that it followed the distribution of a probability density function, along with the distribution, in space, pore was generated at random and pore structure was constituted. As a result, although it was the same, a real image and a difference arise in form, and porosity will need to be inquired from now on.

Application to the water permeability of the specimen and ion permeability evaluation from the pore image finally obtained until now was performed. The continuity of pore inside a specimen has been measured with this measuring method. Furthermore, it was shown clearly that movement of the substance in the continuity and pore is related, and can presume permeability.

謝辞

本論文をまとめるにあたって懇切なるご指導を賜りました東京工業大学教授 田中 享二先生に心より感謝いたします。本論文作製、審査にあたり東京工業大学教授、林 静雄先生、同教授 大即 信明先生、同助教授 篠原 保二先生、同助教授 三上 貴正先生にお世話になりました。また研究を進めるに当たり貴重な意見をいただいた北海道大学助教授 名和 豊春先生、清水建設（株）橋田 浩氏に感謝いたします。厚く御礼申し上げます。

大学4年次に卒業研究の御指導をいただいた元新潟大学教授 川瀬清孝先生には大変お世話になり、コンクリート研究への取り組み方をご指導頂きました。心から感謝いたします。

実験装置作製に当たりましては、設計段階からご指導をいただいた応用セラミックス研究所実験工場の石井 元氏に心から感謝いたします。また装置製作にあたっては快く承知して下さった人見 美代志氏、河島 公夫氏に感謝いたします。

材料生産系ゼミを通して、研究に対する方向性、問題点について貴重な意見をいただきました東北工業大学教授 小野 英哲先生（元東京工業大学教授）、東京工業大学助教授 横山 裕先生ならびに同研究室の皆様には厚く御礼申し上げます。

本研究で使用したシミュレーションを実行、改変するにあたっては Dale.P.Bentz 氏（NIST）より貴重なご意見をいただきました。また質問等にも適切に答えていただき心からお礼を申し上げます。

本研究で最も重要な実験である EPMA 測定および解析に当たりましては、東京工業大学安田研究室の皆様には大変御世話になりました。心から感謝いたします。

本研究を進めるにあたって、実験およびゼミを通してご意見、ご協力をいただきました東京工業大学助手 宮内 博之氏、本論文をまとめる際に同時期に在籍した田中研究室 申 英珠氏、申 洪澈氏、Bartko Michal 氏、松尾 隆士氏、松原 知子氏、陶 雪峰氏、石原 沙織氏、鈴木、隼人氏、松村 沙紀氏、表 淳珠氏、塚越 雅幸氏また研究室を卒業され今は社会でご活躍している先輩方に深く感謝いたします。

最後にここまで私のわがまを許し、見守ってくれた両親、兄弟、祖父母に感謝いたします。

2003 年 2 月 吉日

胡桃澤 清文