

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22760326

研究課題名（和文） 高精度走査熱量計を用いた新規セメント系材料空隙構造解析方法の開発

研究課題名（英文） PORE STRUCTURE ANALYSIS BY THERMOPOROMETRY USING DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETER

研究代表者

新 大軌（ATARASHI DAIKI）

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：70431393

研究成果の概要（和文）：

200字

セメント・コンクリートの新規空隙構造解析方法としてサーモポロメトリーに着目して検討を行った。多孔質シリカを用いてサーモポロメトリーで空隙構造解析を行った結果、水とシクロヘキサンでそれぞれ測定が困難な細孔半径があり単体での解析は難しいことが明らかとなった。また、それぞれが適した領域での測定結果を組み合わせることで、セメント硬化体のように幅広い細孔径分布を有する多孔体を測定できることを明らかとした。

研究成果の概要（英文）：

Thermoporometry is attracting the attention as new analytical approach for characterizing pore structure as a measuring method of substitution of Mercury Intrusion Porosimetry. This study suggested the method which combined with melting behaviors of freeze water and cyclohexane to measure pore size distribution of hardened cement as compared with Mercury Intrusion Porosimetry. It found that water is suitable for measurement of the pore below 15nm, and cyclohexane is suitable more than it. Pore structure of hardened cement is able to be analyzed by new method.

交付決定額

（金額単位：円）

|        | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2010年度 | 500,000   | 150,000 | 650,000   |
| 2011年度 | 2,100,000 | 630,000 | 2,730,000 |
| 2012年度 | 600,000   | 180,000 | 780,000   |
| 年度     |           |         | 0         |
| 年度     |           |         | 0         |
| 総計     | 3,200,000 | 960,000 | 4,160,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木材料、施工、建設マネジメント

キーワード：コンクリート、セメント系材料

## 1. 研究開始当初の背景

セメント・コンクリート硬化体の空隙構造は強度・耐久性を決める重要な要素であり、コンクリートの劣化原因の解明のためには空隙構造を明らかにすることが必要不可欠

である。

現在まで、多孔体の空隙量および空隙径分布などの空隙構造の解析には、数 nm～20 μm までの粗い空隙の範囲では水銀圧入法が、それ以下の細かい空隙ではガス吸着法が用

いられている。このうち、水銀圧入法によるポロシメーターでは水銀を利用して空隙構造を解析している。水銀は毒劇物であるため、測定装置を設置ために専用の独立した分析室を準備する必要があり、また実験に利用し水銀の付着した試料・ろ紙・試薬等の廃棄および器具を維持管理するに際しても特別な処理が必要されるなど、その取扱いにおいては細心の注意が要求される。今後、このような有害物質を利用した分析手法が恒久的に利用できる可能性は作業環境の安全確保および自然環境への負荷の観点から見ても低いことが予想される。したがって、水銀圧入法に代わる空隙構造解析のための測定方法の確立および測定機器の開発が必要不可欠である。

現在、固体 NMR や軟 X 線などを用いた多孔性材料の空隙構造の解析や三次元的なフラクタル解析による空隙構造の可視化などの試みがなされており、いずれも有用な情報が得られてきているが、分析装置の取り扱いが複雑であるなどの欠点も多く含まれている。これに対して、多孔性材料の空隙中の水の凍結・融解温度は空隙径により異なり、示差熱分析装置 (DTA) などを用いた研究報告がなされ、空隙径と凍結温度の理論的關係も示されてきている。このように空隙中の水の凍結・融解温度が空隙径に依存することを利用して、水が凍結する際の熱量を測定し、空隙径分布を解析する検討が始まっている。特にフランスなどでは放射性廃棄物のガラス固化と関連して、固化ガラスの空隙径分布測定的重要性が認識され、サーモポロメトリーとして、凍結温度により空隙径を、熱量により空隙量を求める多孔体の空隙構造解析手法として注目されてきている。しかし、広範に使用されている走査熱量計 (DSC) では感度や安定性が低く、ガラスや多孔体金属などの比較的空隙構造の均質である材料への適用は可能であるが、セラミックス多孔体やセメント系材料のような不均質な多孔体への適用が困難であった。これに対して申請者らは熱量の検出に従来の熱電対に代わり、サーモジュールを用いることで検出感度を向上させた高精度走査熱量計 (DSC) を開発しており、不均質な多孔体の空隙量・空隙径分布などの空隙構造の解析の可能性を示唆している。

## 2. 研究の目的

本研究では高精度走査熱量計 (DSC) を用いたセメント・コンクリートの空隙構造解析方法の開発を目的とし、まず

- ・多孔体の空隙量・空隙径分布解析のための解析式の構築し、均質な多孔性材料の空隙量・空隙径分布解析手法を確立する。

さらに、その研究成果を進展させ、

- ・複雑な空隙径分布を有するセメント系材料の空隙量・空隙径分布解析手法を確立し、既存のセメント系材料の空隙モデルと空隙構造解析結果の関連を整理し測定手法の妥当性の評価を行う。

以上の研究成果を総括し、セメント・コンクリートの新規空隙構造解析方法を開発する。

新たな空隙構造解析手法を確立することで、セメント系材料およびコンクリートの空隙構造解析に広範に利用されている水銀圧入法を廃することが可能となり、環境に大きな負荷を与える水銀を分析装置から一掃できる。

## 3. 研究の方法

基礎的な多孔体として多孔質シリカ

Q-15, Q-30, Q-50 (富士シリシア化学株式会社製) を使用した。セメント硬化体には普通ポルトランドセメント (以下, OPC) を使用した。水粉体比 (以下, w/p) を 0.3, 0.5 とし, 10×10×80mm の型枠に流し込み試験体を作製した。20℃で湿潤養生を1日行い, 脱型後20℃水中養生を材齢28日まで行った。また, 多孔質シリカは105℃環境下で十分に乾燥を, 各セメント硬化体 (劣化を受けた硬化体含む) は d-dry にて24時間乾燥をそれぞれ行った後に, 細孔径分布の測定を行った。

### 2. 2 試験方法

#### (1) 水銀圧入法による測定

水銀ポロシメーター (Thermo Fisher Scientific 社製 Pascal140/240) を用い, 測定した圧力範囲を 0.1KPa~200MPa (細孔半径 300 μm~3.7nm に相当) とし, 昇圧速度は 6Pa/sec, 降圧速度は 8Pa/sec にて各試料の細孔径分布を測定した。細孔半径と圧力の関係式には washburn の式を用いた。

#### (2) サーモポロメトリーによる測定

熱流束 DSC (ブルカーエイエックスエス社製 DSC3200) を用い, 細孔中の凍結した水およびシクロヘキサンの融解熱を測定した。サンプル量は 5~7mg とし, 冷却時の降温速度は 2.0℃/min, 加熱時の昇温速度は 0.2℃/min とし, -50℃から 15℃までの測定を行った。なお, 凝固熱の測定では過冷却現象が発生し, 凝固挙動に再現性が確認されないため, 本検討では融解熱の測定を選定した。

水とシクロヘキサンの半径と融点降下量は多孔質シリカの融点降下と MIP による実測値から導出した。

## 4. 研究成果

DSC により測定した多孔質シリカ中の氷の融解曲線の結果から算出した Q-15 および Q-30 の細孔径分布を Fig. 1 に示す。MIP による細孔径分布も図中に示した。なお, 以降

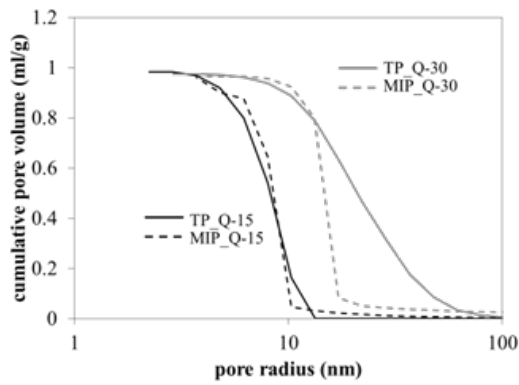


Fig. 1 the pore size distribution of Q-15 and Q-30 by MIP and TP using water

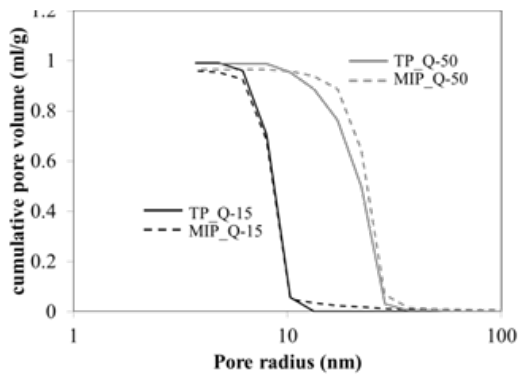


Fig. 2 the pore size distribution of Q-15 and Q-50 by MIP and TP using

の細孔径分布では MIP の結果を併せて示す。

水を用いたサーモポロメトリーによって得られた Q-15 の細孔径分布は MIP のものとよく一致しており、融解熱は細孔径分布を反映していると考えられる。しかし、Q-30 は 20nm から 60nm にわたり MIP では測定できていない細孔が確認できることから、適切な融解熱が測定できていないと考えられる。以上の点から、水を用いたサーモポロメトリーでは、15nm 以下の細孔の測定は可能であるが、それより大きな細孔の測定には適していない。大きな細孔の測定には、相転移を速やかに達成させる必要があり、融解エンタルピーが小さな液体が必要である。

つぎに DSC により測定した多孔質シリカ中のシクロヘキサンの融解曲線の結果から算出した Q-15 および Q-30 の細孔径分布を Fig. 2 に示す。

シクロヘキサンをを用いたサーモポロメトリーによって得られた Q-15、Q-50 いずれの結果も MIP とよく一致した細孔径分布が算出されており、水では適切に測定できなかった大きな細孔径を有する多孔質シリカの測定が可能であると考えられる。但し、Q-10 ではノイズの影響から適切な測定が困難な点か

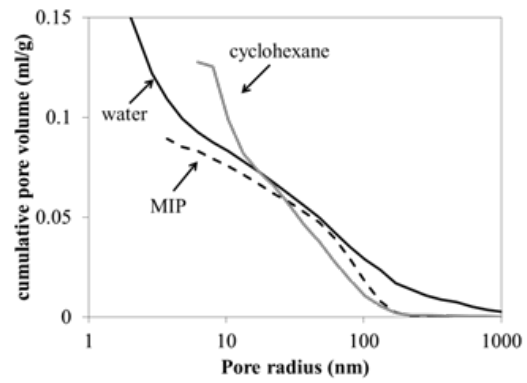


Fig. 3 the pore size distribution of hardened OPC ( $w/c=0.5$ ) by TP using water and cyclohexane comparing to MIP

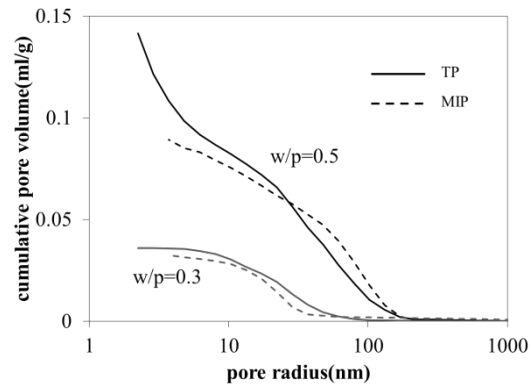


Fig. 4 the pore size distribution of hardened OPC ( $w/c=0.3, 0.5$ ) by MIP and TP combined the result of water and cyclohexane

ら、シクロヘキサンをを用いた解析では、10nm 以上の細孔の測定は可能であるが、それより小さな細孔の測定には適していない。

凍結した水およびシクロヘキサンの融解熱から算出した  $w/p=0.5$  のセメント硬化体の細孔径分布を Fig. 3 に示す。

水の融解熱から算出した細孔径分布は、細孔半径 4nm~20nm の範囲では MIP の結果とよく一致しているが、MIP では測定されていない半径 200nm~1000nm の大きな細孔も測定されていた。そのため、水を用いた解析では 20nm 以上の細孔に対して正しく測定できていないと考えられる。一方で、シクロヘキサンをを用いた場合、細孔半径 15nm 以上について、検出される細孔半径の上限が MIP と同程度であり、積算値の形状が類似していた。但し、細孔半径 15nm 以下では、総細孔量が MIP の結果より大きくなっており、これはノイズを拾ってしまったため、適切な細孔径分布の算出ができていないと考えられる。

セメント硬化体においても、水とシクロヘキサンはそれぞれ測定が困難な細孔半径があり、単体での解析は難しい。しかしながら、それぞれが適した領域での測定結果を組み合わせることで、セメント硬化体のように幅広い細孔径分布を有する多孔体の測定できる可能性があり、多孔質シリカの解析結果も踏まえ、15nm未満の細孔については水を、それ以上の細孔についてはシクロヘキサンの値を使用するのが適当ではないかと考えられる。

Fig. 4にw/p=0.3, 0.5の水とシクロヘキサンの測定結果を組み合わせた細孔径分布を示した。DSCにより測定したw/p=0.3と0.5のセメント硬化体の細孔径分布は共に、MIPの結果とよく一致を示しており、水とシクロヘキサンのそれぞれの結果を組み合わせるTPの解析方法により、セメント硬化体の細孔径分布が測定できる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ① 杉山友明, 新大軌, 宮内雅浩, 坂井悦郎 : 水とシクロヘキサンを併用したサーモポロメトリーによる細孔構造解析, *Cement Sci. and Concrete Tech.*, No.66, pp.273-278 (2013)

[学会発表] (計6件)

- ① 杉山友明, 新大軌, 宮内雅浩, 坂井悦郎 : 水とシクロヘキサンを併用したサーモポロメトリーによる細孔構造解析, 第66回セメント技術大会、池袋メトロポリタンホテル (東京) (2012) 5.31
- ② 杉山友明, 新大軌, 宮内雅浩, 坂井悦郎 : サーモポロメトリーによるセメント硬化体の細孔径分布の測定, 日本セラミックス協会 2012 年年会、京都大学 (京都) (2012) 3.20
- ③ T.Sugiyama, D.Atarashi and E.Sakai : Analysis of Pore Structure of Porous Ceramics by Thermo Porometry, the 12th Japan-Korea Joint Symposium for Young Scientists on the Construction Materials, Seoul (Korea) (2011) 8.2
- ④ 杉山友明, 新大軌, 坂井悦郎 : サーモポロメトリーによるセラミックス多孔体の空隙構造の解析, 第65回セメント技術大会、池袋メトロポリタンホテル (東京) (2011) 5.23
- ⑤ 杉山友明, 新大軌, 坂井悦郎 : DSCを用いたセラミックス多孔質材料の空隙構造の解析, 日本セラミックス協会 2011 年年会、静岡大学 (静岡) (2011) 3.16

- ⑥ 杉山友明, 西川真, 新大軌, 坂井悦郎 : DSCを用いた普通ポルトランドセメント硬化体の空隙構造の解析, 日本セラミックス協会 2010 年年会、東京農工大学 (東京) (2010) 3.23

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

新 大軌 (ATARASHI DAIKI)  
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教  
研究者番号 : 70431393

##### (2) 研究分担者

##### (3) 連携研究者

##### (4) 研究協力者

杉山 友明 (SUGIYAMA TOMOAKI)

旧 東京工業大学・大学院理工学研究科・  
博士課程学生 (現 電力中央研究所・研究員)

西川 真 (NISHIKAWA MAKOTO)

旧 東京工業大学・大学院理工学研究科・  
研究員 (現 比良セラミックス)

坂井 悦郎 (SAKAI ETSUO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授