

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 9 月 19 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2014

課題番号：25709034

研究課題名(和文) 微視的現象機構の根本的解明に向けたナノデバイスによる模擬コンクリートの実装と応用

研究課題名(英文) Development of nano-pore model to clarify microscopic phenomena in concrete

研究代表者

酒井 雄也 (Sakai, Yuya)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：40624531

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 17,400,000円

研究成果の概要(和文)：コンクリート中の微小空隙における各種物質移動やそれに起因する体積変化の機構の根本的な解明を目的として検討を実施した。まず、コンクリート内部の微小空隙を模擬した微小流路を、表面に空隙のないセメントペーストを作製し、そこに溝を掘り、ガラスと張り合わせるという方法により作製した。コンクリート中の物質移動に関しては、閾細孔径という空隙指標に着目し、その抽出手法の開発と、各種物質移動との高い相関および定量的な対応の確認を行った。またFIB-SEMにより、10nm程度の分解能での三次元空隙構造観察を実施した。水分逸散に起因する体積変化機構に関しては、超臨界アルゴンを用いた超臨界乾燥を適用した。

研究成果の概要(英文)：The objective of this study was to achieve quantitative evaluation of mass transfer in concrete and to clarify the mechanism of volume change which is caused by moisture transport. Firstly, micro pore model in concrete is developed by preparing micro channel on cement paste without pore on its surface. The mass transport in concrete was successfully evaluated with threshold pore, one of the indicators of pore structure. FIB-SEM was adopted to observe three dimensional pore structure in concrete with the dissolution of 10 nm. Supercritical Ar was applied to study the mechanism of volume change due to moisture loss.

研究分野：コンクリート工学

キーワード：コンクリート 微小模型流路 閾細孔径 超臨界乾燥 FIB-SEM

1. 研究開始当初の背景

応募者が所属する研究グループでは、コンクリート中の物質移動に関して、これまでの知見では説明困難な現象が存在することを報告している。すなわち緻密な空隙構造を有するコンクリートでは、浸入した液状水および塩化物イオンがある深さで停滞する可能性を複数の構造物において指摘している。上記挙動の予測が可能になれば、設計体系の大幅な合理化が期待できる。コンクリート構造物の劣化を予測するためにさまざまなモデルが提案され、近年ではマイクロ/ナノオーダーの現象からボトムアップ的にマクロな挙動を予測する手法が増えており、一定の成果を上げている。しかしモデルの汎用性・精度は十分ではなく、また上記のような停滞挙動の予測はできない。最大の原因として、モデル中のマイクロ/ナノオーダーの挙動がマクロな測定結果に基づいて推測されたものであり、直接観察・測定された結果でないことが挙げられる。

応募者が所属する研究グループでは、静止摩擦的な作用による液状水停滞の可能性を指摘している。また応募者はこれまでに、空隙構造という物理的な要因によって見かけ上の停滞が生じること数値解析的に報告している。しかしながら、液状水の停滞機構を完全に解明するには至っていない。また微小空隙中のイオン移動に関しては、化学的な要因による影響の考慮が不可欠であるが、コンクリート壁面は種々の化学組成を有するため、既往のアプローチで正確に現象を把握することは非常に困難である。上記のようなコンクリート内部の複雑な現象機構を根本的に解明するためには、微小空間での挙動を直接的に観察・測定することが必要不可欠であると考え、本研究実施の必要性に至った。

2. 研究の目的

コンクリートの微小空隙を場として生じるあらゆる現象機構の検討に活用可能なプラットフォームを構築すると同時に、その活用により、各種イオンの侵入可能な空隙

径や水分移動による体積変化機構など、議論の続く現象機構の解明を、以下の目的の達成により試みた。

目的：コンクリート内の微小空間を模擬した空隙模型の作製方法の確立（コンクリート中の空隙における現象機構の理解のためには、セメント硬化体と同等の性状を有し、かつマイクロ/ナノオーダーの流路を有するデバイスの開発が必要である。）

目的：マイクロ/ナノ空間における物質移動および体積変化評価手法の確立（作製された模擬コンクリートを用いて物質移動および体積変化を検討するには、定量的に各種物質の拡散挙動や流路の変形量を評価する手法を確立する必要がある。）

目的：微小空隙の性状と水分・イオン移動との関係の理解（作製されたデバイスおよび確立された観察・測定手法を用いて、空間サイズの影響や壁面の電荷の影響など、物質移動との関連が明らかでなかった現象の解明を試みる）

目的：微小空間における水分移動に起因する変形機構の解明（コンクリートの乾燥収縮のメカニズムに関しては多くの説が提唱されており、いまだに合意が得られていない。本研究では上記デバイスを用いて、この根本的な解明を試みる。）

3. 研究の方法

(1)セメント硬化体を用いたマイクロチャネルの作製

概要

セメント硬化体と同様の性状を有する壁面で囲まれた微小模擬流路の作製には、ガラスで作製した流路の表面を薬品により修飾する方法や、表面を膜でコーティングする方法など様々なアプローチが考えられる。しかしながら、前章でも述べたようにセメント硬化体は様々な水和物から構成されており、その成分や構成比率および分布性状等を上記手法により模擬することは容易ではない。本研究ではできるだけセメント硬化体に近い表面性状を有する微小模型流路とするため、セメント硬化体を用いて以下の手順により流路を作製することとした。

まずできるだけ平滑で、表面に空孔を有さないセメント硬化体の作製を試みる。次にセメント硬化体上に流路を掘り、流路に蓋をする。以上の手順により、様々な物質移動を直接的に観察可能な、セメント硬化体と同等の表面性状を有する模型流路の作製を試みる。

鏡面硬化体の作製

まず、平滑で表面に空孔を有さないセメント硬化体（以下、鏡面硬化体）を作成する。水セメント比 25%のセメントペーストを十分に練り混ぜた後にガラス板上に打設し、これをラップおよび産業用ワイパーで包んだ後に真空パックし、400MPaの圧力を3日間与えた。産業用ワイパーを用いたのは余分な水分を除去するためであり、ラップを用いたのはワイパーにセメント硬化体が付着するのを防ぐためである。除圧後、真空パックから取り出してアセトン中で水和停止した。試料の寸法は約 $1.5 \times 3.0 \times 0.3\text{cm}$ である。1mm 角程度の小片を採取して SEM で観察した結果、一部凹凸が確認できるが、7000 倍で観察しても十分に平滑な面が作製できていることが確認された。SPM 測定の結果、表面に空孔は確認されなかった。また表面粗さは 4nm 程度という結果であった。一般的に鏡面研磨加工の表面粗さは 400nm 以下とされており、これを大きく下回る結果となった。以上の結果より、微小模型流路の作製に十分な平滑さを有する鏡面硬化体を得られたと判断した。

マイクロ流路の切削

シリコンやガラス製のマイクロ/ナノ流路は、薬液やガスを用いた加工により作製されることが多いが、セメント硬化体の場合、成分が均質でないため侵食速度が局所的に異なり、流路断面がいびつになる恐れがある。そこで本研究では微細加工機を用いて機械的にマイクロ流路を切削した。デジタルマイクロスコープにより測定した結果、掘られた流路の深さは最大で約 $120\ \mu\text{m}$ 、幅は約 $200\ \mu\text{m}$ であった。また使用したエンドミルの形状により、流路の断面形状は半円状となっている。

鏡面硬化体とガラスの接着

流路中の物質移動を観察するにあたり、圧力勾配による移動の検討や、観察対象となる物質の逸散や異物の混入を防ぐためには流路を覆う必要がある。マイクロ/ナノ流路中で起こる現象を直接的に観察するにはある程度透明である必要があり、また流路中での物質移動への影響を最小限にするため、セメント硬化体に近い物性を有する材料、少なくとも親水性の材料である必要がある。さらに、セメント硬化体と接着可能であることが最低条件である。たとえば金属同士やガラス同士は表面が非常に清浄であれば、表面同士を接触させるだけで接合が生じる。セメント硬化体同士でも、常温において接合が生じることを示す結果を得ている。

セラミックスの接合方法としては中間材法や直接的接合法などがあるが、それらを鏡面硬化体に適用した場合、中間材により流路表面の性状が変化する可能性や、加熱により脱水してひび割れが生じる可能性が高い。一方、表面の清浄なガラス同士の接合では、両者を密着させることで水素結合やファンデルワールス力により接着が生じ、これを 800 以上に熱することで水素を離脱させ、強固な接合を達成する方法が活用されている。そこで次に、セメントペーストと骨材やガラスの界面には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が生じ、またオートクレーブ処理すると $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と SiO_2 が反応するという報告をもとに、鏡面硬化体を3日間400MPaの圧力下で養生した後に、ガラスと接した状態で3日間水中に浸漬し、その後150のオートクレーブ処理を3時間行った。処理の結果、比較的強い接着が生じていることが確認された。ただし接着は生じたものの、水和物が均一に生じておらず、マイクロチャンネルとして用いた場合、流路からの漏れが予想される。今後、より均質な接着を達成する方法を検討する。

(2) 閾細孔径によるコンクリート中の物質移動の定量評価

使用材料と養生条件

普通コンクリートは打設から1日後に、

中庸熱と低熱セメントを用いた供試体は 3 日後に脱型し、その後 3 種類の養生（水中養生、封緘養生、送風養生。いずれも 20 一定）を各々の供試体に材齢 28 日まで与えた後に気中養生とした。ここで送風養生とは、工場扇により供試体に風を当てることで乾燥を促進させた養生方法である。特に断りが無い限り、以降で述べる測定は材齢 2.75～3 年において実施している。

また W/C40%のセメントペースト（5 × 10cm の円柱）に対しても一部の検討を実施した。セメントペーストは以下の 3 種類を用意した。すなわち、1. 封緘養生した材齢 28 日の供試体、2. 封緘養生した材齢半年の供試体、3. 打設後 24 時間で脱型し、28 日間気中養生（20℃、RH60%）した後、5 日間 40℃で乾燥し、2 週間水中養生した供試体（材齢 28 日）である。3 つ目の供試体は他の試験で使用予定であったが、乾燥を経ているために閾細孔径が小さすぎず、後に述べる検討に適していると判断して使用した。

水銀圧入ポロシメトリー

本論文で着目する閾細孔径を抽出するため、水銀圧入ポロシメトリー（以下、MIP）による空隙構造分析を実施した。MIP で用いる試料は 5mm 角の立方体とし、10cm × 20cm の供試体中央付近から採取した。そして、アセトンに 24 時間浸漬した後に D-Dry 法で 24 時間乾燥した試料を分析した。MIP により粗大な空隙から水銀を圧入していき、試料のセメントペースト体積の 16%に相当する水銀が圧入された時点、すなわち臨界浸透確率に達して貫通が生じたと考えられる時点での空隙直径を抽出した。本研究ではこの空隙直径を閾細孔径としている。通常の MIP に加えて、セメントペースト体積の 16%に相当する水銀が圧入された時点で、内部まで水銀が圧入されていることを確認するため、圧入の途中で試験を停止し、試料をたがねで割裂して断面観察を実施した。観察は、細孔直径 10、40、60nm に相当する圧力が作用した時点で試験を停止し実施した。ただし圧力から算出された空隙径は、実際には 9、34、60nm

であった。

透水試験

透水試験により、圧力勾配によるコンクリート中の水の移動を評価する。10 × 20cm の円柱供試体を、上下端から 5cm 以上離れた位置で厚さ 3.8cm に切断し、試験開始前に 24 時間の真空飽和处理を施した。その後、脱気水を用いて約 2.5MPa の圧力で、アウトプット法により実施した。

浸潤試験

浸潤試験により、毛管張力によるコンクリートへの水の浸入を評価する。10 × 20cm の円柱供試体を、軸と直角方向に様々な厚さに切断し、その厚さ方向に液状水が貫通するまでの時間を測定した。切断厚さは 1cm～4cm であり、材齢 2.75 年程度において水冷式カッターで切断後、少なくとも 3 ヶ月程度、40℃の条件下で乾燥した。乾燥中の重量変化は測定していないが、3 年近く室内で乾燥しており、カッター切断の際に数分間水に濡れ、その後 3 ヶ月以上、40℃の条件下で乾燥したため、ほぼ恒量に近い状態であると考えられる。供試体の下面に塩化コバルト紙を張り付け、水道水を上面から供給した。そして、コンクリート中を貫通した水分により塩化コバルト紙の色が変化するまでの時間を、ビデオカメラにより記録した映像に基づき測定した。試料の側面はアルミテープで覆い、また下面は塩化コバルト紙上から透明のセロハンテープで覆った。供試体数の制限上、表-2 の供試体全ての測定は行っていない。過去に表層透気係数と閾細孔径の間に高い相関を確認したことから、上記浸潤試験前に表層透気試験を実施し、得られた表層透気係数を閾細孔径に換算した。

表層透気試験

有限サイズ効果を受ける、薄い供試体の閾細孔径を評価するため、浸潤試験前に表層透気試験を実施した。表層透気係数と閾細孔径の間には、過去に高い相関を確認している。そこで、Torrent 法による表層透気試験を実施し、以下の回帰式により閾細孔径に換算した。

閾細孔径 (nm) = 90 × 表層透気係数 (×

10-16m²)

表面吸水試験

10×20cmの円柱供試体を対象に吸水試験を実施した。円柱供試体の側面にアルミテープを巻いて側面からの水分逸散を抑制し、打設面と反対側に垂直方向にパイプの伸びたカップを固定した。カップおよびパイプに注水後、パイプ中の水位変化を測定することで吸水量を測定した。注水後、400秒時点での吸水量で測定値と計算値との比較を行った。

FIB-SEM

数十～数百nmという閾細孔径程度の空隙構造を把握するため、FIB-SEMによる観察を実施した。FIB-SEMでは、集束イオンビームにより試料を削りながら高精度のSEMで観察することにより3次元的な情報が得られる。観察対象は表-2のN55-1とし、材齢5年で1mm角程度のセメントペースト部分を取り出した。D-DRY法により24時間乾燥後、観察視野3μmで、キセノンビームにより3nmずつ観察面を切削しながら観察を行った。取得した連続断面像は、画像解析により空隙の抽出を行い、3次元化を行った。抽出する空隙の最小値は10nmとした。ここで、画像における空隙径は、内接円の直径としている。

(3)水分逸散による収縮メカニズムの検討

実験概要

水分逸散に起因する体積変化機構に関しては、超臨界流体を用いた超臨界乾燥の適用を試みた。コンクリートの乾燥収縮のメカニズムとして毛管現象、表面エネルギー、分離圧などが挙げられているが、いまだに定量的な分離は達成されていない。超臨界乾燥ではメニスカスが消失するため、毛管現象による寄与を分離可能である。通常、超臨界乾燥では二酸化炭素が用いられるが、コンクリートと反応してしまう。そこで本検討では、超臨界アルゴンを用いた検討を行った。まず、超臨界アルゴンによる超臨界乾燥の可能性を検討するため、マイクロ流路中に様々な液体を導入し、超臨界アルゴン中でのメニスカスの状態を観察した。

検討では、超臨界乾燥に有利な臨界点(-123)近くまで検討を行った。圧力は臨界圧力4.9MPaに対して、7~10MPa程度で検討を実施した。

4. 研究成果

本研究で得られた結論を以下にまとめる。

(1)模型流路の作製

- ・打設直後からセメントペーストを高圧下で養生することで、SEMやSPMで空隙の確認できない、平滑な表面を有するセメント硬化体を得た。
- ・平滑な表面を有するセメント硬化体とガラスを密着させた状態で水に浸漬し、その後オートクレーブ処理を行うことで両者の接着を行った。ただし接着は不均一であり、流路から漏れが生じる恐れがあるため、今後均一な接着を達成する方法を検討する必要がある。
- ・平滑な表面を有するセメント硬化体の表面物性をSPMにより評価した。その結果、若材齢では表面電位および摩擦力は、水和物によって大きな差は確認されなかった。一方で、1か月保管した試料では、水和物によって表面電位や摩擦力、粘弾性が異なる領域がシミ状に存在するという結果が得られた。炭酸化によって上記物性が変化している可能性があり、今後検討を行う。

(2)物質移動の定量評価

- ・コンクリート中の液状水移動を定量的に評価するため、コンクリート試料を貫通する際に通らざるを得ない空隙の最小直径を閾細孔径と定義し、閾細孔径を用いた計算値と実測値の測定を行った。
- ・臨界浸透確率に基づき、水銀圧入ポロシメトリーにおいて、セメントペースト体積の16%に相当する水銀が圧入された時点の細孔径を閾細孔径とした。
- ・液状水が試験体を貫通するまでの時間を測定し計算値と比較した結果、屈曲度は5程度という結果が得られた。
- ・有効断面積をセメントペーストの16%、屈曲度を5として、透水試験における透

水量を計算した結果、実測値と定量的に対応する結果となった。

- ・有効断面積をセメントペーストの16%として吸水試験における吸水量を計算した結果、実測値を大幅に上回る結果となった。液状水浸潤の際に巻き込まれる気泡の存在が考慮されていないためと推察した。

(3)超臨界乾燥による収縮機構検討

- ・検討の結果、超臨界乾燥に有利な臨界点(-123)近くまで検討を行ったものの、チャンネル中のメニスカスの消失は確認できなかった。これは、アルゴンが非常に安定な元素であったことが原因として考えられる。コンクリートに対して不活性で、超臨界乾燥に実績のある元素としてキセノンが挙げられるが、アルゴンの1万倍程度の価格であり非常に高価であるため、今回の検討では実施には至らなかった。

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4件)

酒井雄也、中村兆治、岸、利治：コンクリートの物質移動抵抗性を代表する空隙構造指標の抽出と検証、土木学会論文集 E2、査読有、Vol. 70、No. 4、pp. 390-401、2014

<http://doi.org/10.2208/jscejmcs.70.390>

酒井雄也、岸利治：コンクリートの物質移動抵抗性を代表する空隙指標の確立と検証、高速道路と自動車、査読有、Vol. 57、No. 10、pp. 28-34、2014

<http://ci.nii.ac.jp/naid/40020214598>

酒井雄也、岸利治：閾細孔半径に基づくコンクリート中の物質移動の定量評価、コンクリート工学年次論文集、査読有、Vol. 36、No. 1、pp. 688-693、2014

http://data.jci-net.or.jp/data_html/36/036-01-1108.html

酒井雄也、中村兆治、岸利治：閾細孔径と透気・透水および気体の透過挙動との対応に関する研究、セメント・コンクリ

ート論文集、査読有、No. 67、pp. 464-471、2013

<http://doi.org/10.14250/cement.67.464>

[学会発表](計5件)

酒井雄也、岸利治：臨界浸透確率による閾細孔径の評価とFIB-SEMによる空隙構造観察、セメント技術大会梗概集、Vol. 68、pp. 120-121、品川、2014/5/14

Yuya Sakai, Choji Nakamura and Toshiharu Kishi: Threshold pore radius of concrete obtained with two novel methods, RILEM International workshop on performance-based specification and control of concrete durability, pp. 109-116, Zagreb, Croatia, 2014/6/11

Yuya Sakai and Toshiharu Kishi: Evaluation of Threshold Pore Diameter of Concrete Using a Novel Method and Non-destructive tests, The Sixth Asia-Pacific Young Researchers and Graduates Symposium (YRGS2014), pp. 134-138, Bangkok, Thailand, 2014/7/31

Yuya Sakai and Toshiharu Kishi: Novel method for obtaining threshold pore size and observing 3D pore network in concrete, the Fourth International Symposium on Life-Cycle Civil Engineering, p. 244, Shinjuku, 2014/11/18

Yuya Sakai, Choji Nakamura and Toshiharu Kishi: Chloride ion monitoring in etched nanochannels in glass using MQAE and development of microchannels in hardened cement paste, Fifth International Symposium on Nanotechnology in Construction, pp. 451-458, Chicago, US, 2015/5/23

6 . 研究組織

(1)研究代表者

酒井 雄也 (SAKAI, Yuya)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：40624531