

令和元年5月14日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06563

研究課題名（和文）セメント系材料の統合的空隙構造分析手法の開発

研究課題名（英文）Development of pore structure analysis method for cement based materials

研究代表者

胡桃沢 清文（Kurumisawa, Kiyofumi）

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：40374574

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：コンクリートの空隙構造を測定するための手法の開発を行った。コンクリートには多くの空隙が存在しその分布によって圧縮強度や物質透過性能が異なる。したがってコンクリート中の空隙の分布を明らかにすることが非常に重要である。その手法として空隙内部に存在する水の凍結融解時に発生する熱量からその量を測定するサーモポロメトリー法と水素の運動性に着目したプロトンNMR測定によってそれらを明らかにした。本手法によって混合セメントと普通セメントでは空隙内に存在する水分の分布が大きく異なることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

コンクリートの空隙構造を測定するための手法の開発を行った。コンクリートには多くの空隙が存在しその分布によって圧縮強度や物質透過性能が異なる。したがってコンクリート中の空隙の分布を明らかにすることが非常に重要である。その手法として空隙内部に存在する水の凍結融解時に発生する熱量からその量を測定するサーモポロメトリー法と水素の運動性に着目したプロトンNMR測定によってそれらを明らかにした。このことからコンクリート構造物の耐久性を評価する手法を開発した。

研究成果の概要（英文）：I developed a method to measure the pore structure of concrete. There are many pores in concrete, and their compressive strength and transport properties differ depending on pore size distribution. Therefore, it is very important to clarify the pore size distribution in concrete. Pore size distribution is clarified by the thermoporometry method of measuring the amount of pore from the heat quantity generated during freezing and thawing of the water present inside the pore, and the proton NMR measurement focusing on the mobility of hydrogen. It became clear by this method that the distribution of the water present in the pore is greatly different between blended cement paste and ordinary cement paste.

研究分野：建築材料

キーワード：セメント硬化体 空隙構造 サーモポロメトリー プロトンNMR 高炉スラグ微粉末

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

コンクリート構造物の耐久性の予測を行うことは、適切な補修補強計画を策定するために重要であり、サステナブル社会構築のために非常に重要な課題となっている。コンクリート製造時に使用されるセメントを製造する際には高温で焼成するため石灰石から CO₂ が排出されている。したがってコンクリート製造時には多くの CO₂ 排出を伴う。ただし、セメント製造時には他の産業から排出される廃棄物や副産物を用いているため近年では CO₂ 排出量は低下している。しかしながらセメント製造時の CO₂ 排出の低減には限界があるためセメントの代替材料として高炉スラグ微粉末やフライアッシュを混和した混合セメントの使用が今後さらに利用量が増大すると考えられる。高炉スラグ微粉末やフライアッシュを用いたコンクリートは普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートに比べ耐久性が高いと報告されているが、実構造物での使用の歴史はそれほど長くないため実際の構造物の耐久性を確認する必要がある。しかしながら実コンクリート構造物の耐久性を確認するには多くの時間と労力を有する。したがって簡便に耐久性を確認する手法として近年では非破壊検査手法が多く用いられている。また、この非破壊検査手法とともにコンクリートのコア抜きを行い物性試験及び空隙構造の測定が行われる。この空隙構造測定は少ない試料によって測定を行えるため非破壊検査結果を補完する測定として有用である。この手法の1つとして反射電子像を用いてセメント系材料の空隙構造を明らかにし、その結果からセメント系材料の物性予測を行うモデルの構築を行い、これを用いることによって圧縮強度や拡散係数を予測することを可能とした。また、セメント水和物の主要なものであるカルシウムシリケート水和物 (C-S-H) の構造の違いによって吸着能力が変化することを明らかにし、これが物質移動に大きく影響をおよぼすことを明らかにした。しかしながら反射電子像測定や C-S-H の構造を測定するには多くの時間と特殊な装置が必要であり、簡便に測定を行うことはできない。そのため水銀圧入法を用いて空隙量を測定することによって簡便にセメント系材料の空隙構造の評価を行い、物質の特性を推定しているのが現状である。しかし、近年では水銀圧入法は測定時に水銀を用いるため測定後の水銀の後処理が問題となっており、欧州ではその使用が禁止されつつある。したがって水銀圧入法に代わる測定手法の開発が強く望まれている。そこで Brun らが 1980 年代に提案されたサーモポロメトリー手法が注目されている。本手法は多孔体内部に存在する細孔内の水の相転移に着目を行ったものであり、水分を含んだ試料を低温下にさらすことにより水が氷へと転化する。その際に潜熱が発生するためそれを低温示差走査熱量測定装置によって検出することによって内部に存在する水分量を算出することができる。さらに空隙の大きさ(半径)によって水が凍ることが可能な温度が熱力学的に定められているため空隙半径とそこに存在している水の量を算出することが可能であることが報告されている。このサーモポロメトリー法は主としてコンクリート中の凍結融解作用時の水分の凍結量を測定することに用いられてきたが、その他の機械的特性である圧縮強度や水分や塩化物イオンなどの物質透過性といった物性と空隙量との比較について検討は殆ど行われてきていない。また、その測定可能な範囲も正確には把握されていないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、水銀圧入法に代わるセメント系材料の空隙構造の統合的解析手法の提案を行うことを目的とする。特に本研究では水銀圧入法に代わる手法として低温示差走査熱量計を用いたサーモポロメトリー手法により空隙構造を測定し、その結果と各種物性とを比較し、サーモポロメトリー手法の有用性を明らかにする。

3. 研究の方法

セメントは白色セメント(WPC)を用い、高炉スラグ微粉末(BFS)はブレン表面積 4000cm²/g、練り混ぜ水には純水を用いた。水粉体比(W/B)は0.3、0.5、0.7の3条件とし、高炉スラグ微粉末のセメント置換率はW/B0.3及び0.7では50%、W/B0.5では30%、50%、70%とした。養生は20水中養生を28日間行った。練り混ぜはミキサーを用いて行い、練り混ぜ後所定の型枠に打設を行い、1日後に脱型し養生を行った。低温DSC測定用の試料は直径14mm、高さ50mmのテフロンチューブに打設を行い、拡散係数及び微細構造測定用の試料は直径50mm、高さ50mmとし、電気伝導率測定用の試料は40×40×40mmの大きさの試料とした。

所定の材齢に達した試料は表面の水をふき取り表乾状態において低温DSC測定(Calvet Micro Calorimeter, SETARAM BT 2.15)に用いた。試験体は密閉セルにセットし、氷の核生成を促すために AgI を 10 mg 程度表面に加えた。凍結過程では 10 から -55 まで測定を行い、融解過程では -55 から 10 までの測定を行った。-55 以下では発熱が確認されていないためこの温度を採用した。この時いずれも 3.3 /h によって温度制御を行っている。また、リファレンス試料として測定に用いた同じサイズの空のセルを用いた。なお、凍結水量及び融解水量は既往の研究の方法に従い計算を行い、そこから空隙径分布を算出した。なお、本研究では空隙は円筒形と仮定し不凍水層厚さは 0.8nm とした。

2.5 から 5 mm に粉碎し凍結乾燥法によって水和を停止させた試料を用いて水銀圧入法による細孔径分布測定を行った。

電気伝導率測定には交流インピーダンス法(周波数 4Hz から 5MHz)を適用し、試験体に埋め込んだ電極間のインピーダンス測定結果から抵抗成分と容量成分からなる並列回路を等価回路と仮定し、抵抗成分の逆数から電気伝導率を算出した。

塩化物イオンの拡散性能を測定するために塩化ナトリウム水溶液 0.5mol/l に、1面のみを解

放し残りの面をエポキシ樹脂によって覆った試験体を3週間浸漬した。浸漬後ダイヤモンドカッターによって断面を切断しその表面を研磨し、浸透深さ0.1mmごとに塩化物イオン濃度をEPMAによって加速電圧15kVにて測定した。その結果から塩化物イオンの見かけの拡散係数をFickの第2法則に従い算出した。

所定の材齢に達した試験体から5mm角程度に試料を切断し、それをエポキシ樹脂により包埋し表面を研磨した。研磨後の表面を反射電子像によって観察を行うことによって各相の輝度の違いから未反応セメント(UH)、未反応高炉スラグ微粉末(BFS)、水酸化カルシウム(CH)、C-S-Hを含む水和物相(C-S-H)及び粗大空隙(Pore)を定めた。ただし、電子顕微鏡の分解能により1画素の大きさは0.32 μm であり、それ以上の相を識別している。また、それぞれの相の存在割合は200 \times 150 μm の大きさの画像を16枚以上取得しその平均値を用いた。

4. 研究成果

Fig.1の上図に材齢28日の水セメント比の異なるセメントペーストの凍結過程における低温DSC測定結果を示す。図中の見かけの熱容量の結果は表乾状態の試料重量当たりの値で示している。また、試料の温度を直接測定することができないため温度は装置内の温度を示しており、試料温度と装置内の温度は2 $^{\circ}\text{C}$ 程度差があることがわかっている。水セメント比の増加とともに-5 $^{\circ}\text{C}$ 付近の発熱量が大きくなっている。これは毛細管空隙によって連結している毛細管水の凍結を示しており、少量サンプルでは-15 $^{\circ}\text{C}$ 付近で検出されていた発熱であり検出される温度が大きく異なった。この理由として少量サンプルでは氷を生成するための核生成が硬化体内部で生じにくく凍結温度が低く検出されたと考えられる。また、ゲル空隙中の水分の凍結として検出される-42 $^{\circ}\text{C}$ 付近の発熱量も増加している結果であった。Fig.1の中央図に高炉スラグ微粉末の置換率を変えた試料の結果を示す。いずれの試料も-5 $^{\circ}\text{C}$ 付近に発熱が確認されたが、高炉スラグ微粉末を加えていない試料では-18 $^{\circ}\text{C}$ 付近と-26 $^{\circ}\text{C}$ 付近に発熱が確認された。一方、高炉スラグ微粉末を混和した試料では上述した-15 $^{\circ}\text{C}$ から-30 $^{\circ}\text{C}$ の発熱は確認できず、置換率50と70%では比較的大きなゲル空隙と考えられる-35 $^{\circ}\text{C}$ 付近に発熱が確認できた。また、-42 $^{\circ}\text{C}$ 付近の発熱は高炉スラグ置換率が高いほど増加する傾向であった。Fig.1の下図に水粉体比の異なる高炉スラグ置換率50%の結果を示す。水セメント比に関わらず-5 $^{\circ}\text{C}$ 、-33 $^{\circ}\text{C}$ 、-42 $^{\circ}\text{C}$ 付近にピークが検出されることが示された。ただし、水粉体比0.7の試料のみは-22 $^{\circ}\text{C}$ 付近に緩やかな発熱が検出された。

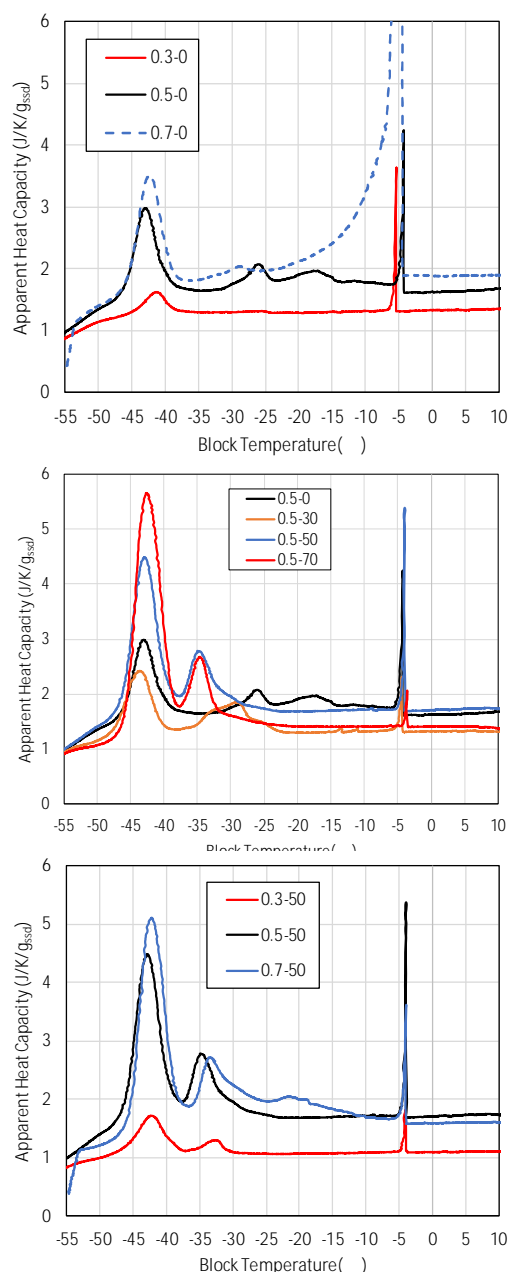


Fig.1 低温 DSC 測定結果

Fig.2 に水銀圧入法による細孔径分布の測定結果を示す。左図では水セメント比の異なる試

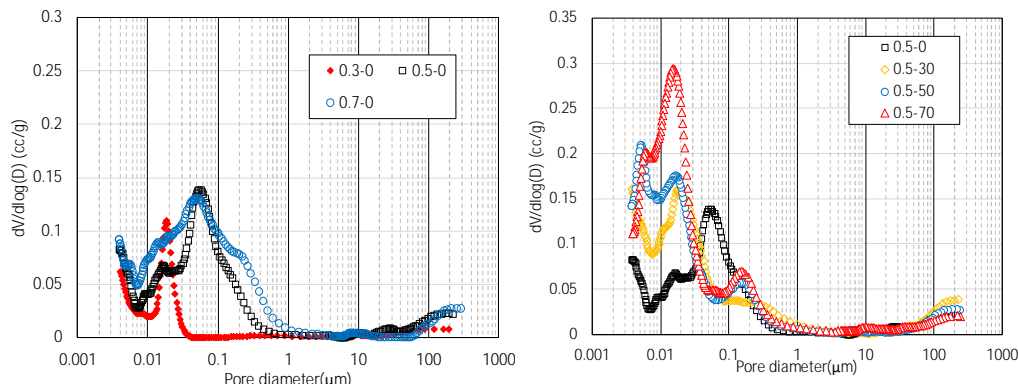


Fig. 2 MIP による空隙径分布測定結果

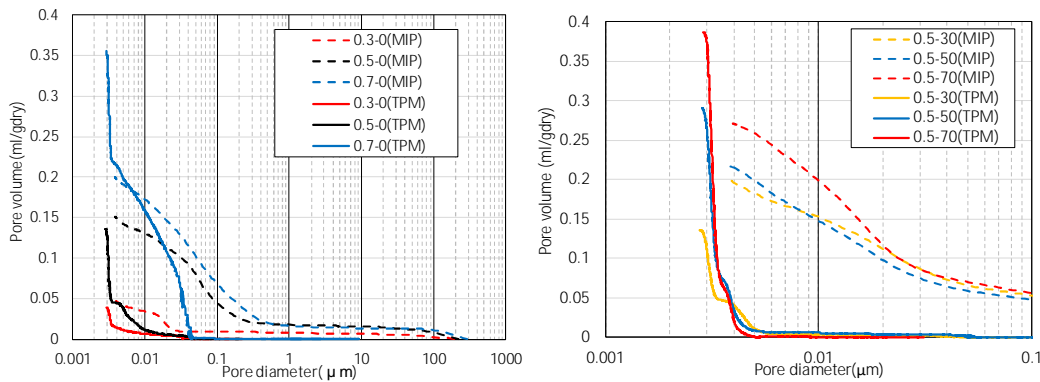


Fig.3 サーマポロメトリー法と水銀圧入法による得られた空隙径分布の比較

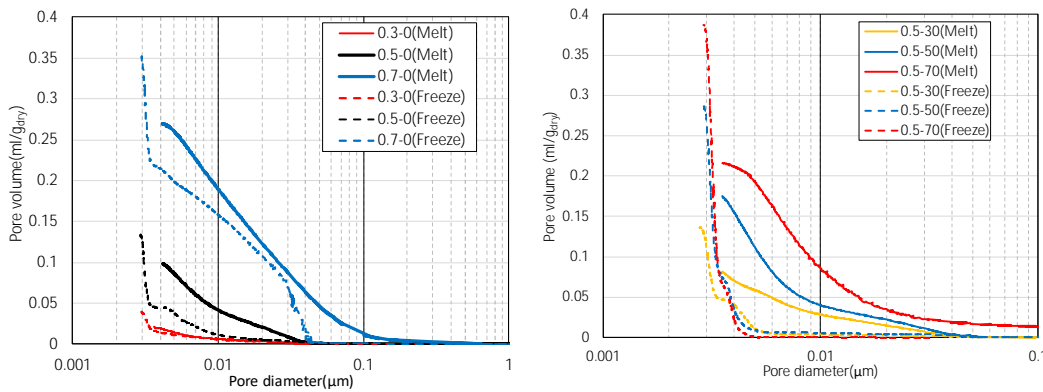


Fig.4 凍結過程と融解過程において得られた空隙径分布の比較

料の結果が示されている。水セメント比が高いほど粗大な細孔が多く存在していることがわかる。右図は高炉スラグ置換率の異なる試験体の結果を示している。高炉スラグを置換した試料では0.02 μm 付近に大きなピークを示す結果となり、置換率の増加とともにピークは大きくなる傾向にあった。

Fig.3 の左図に水銀圧入法(MIP)と凍結過程のサーモポロメトリー(TPM)によって得られた累積細孔量の比較を示す。累積細孔量はMIPとTPMでは水セメント比0.7の試料を除いてほぼ一致した。これは乾燥によって硬化体中の空隙径分布は変化するが総空隙量は硬化体が密実であれば大きく変化しないと推察される。一方、W/C0.7の試料ではMIP測定の際の前処理乾燥によってC-S-Hが収縮した結果、ゲル空隙が減少し空隙構造が大きく変化する、総空隙量が変化したと考えられるが、この原因については今後検討が必要である。著者らは既報において少量の試料を用いてTPM測定を行った結果、MIPと比較して測定される空隙量が少なくなると報告したが、比較的大きな試験体を用いて測定を行うことによってこの差を解消できることが示された。また、MIPでは粗大な空隙が多く存在している結果であるのに対して凍結過程におけるTPM測定結果においては微細な0.3 μm以下の空隙が多く存在していることが示された。このことよりMIPにおいては前処理における乾燥によって空隙構造が変化している可能性が示された。

Fig.3の右図に水粉体比0.5の異なる高炉スラグ微粉末の置換率の試料のMIPとTPMの凍結過程の比較を示す。総細孔量はいずれの試料もMIPとTPMでは若干異なる値を示した。これもW/C0.7の試料と同様に乾燥によって空隙構造が変化したためと考えられるが、置換率70%においてもW/C0.7の試験体よりもその差異は小さいことから、MIPとTPMにより測定される総細孔量は大きくは変わらない。また、高炉スラグ微粉末を置換した試料では、TPMにおいて0.01 μm以上の空隙はほとんど検出されず数ナノのサイズの空隙がほとんどであることがわかる。したがって高炉スラグ微粉末を置換した場合には測定前の乾燥の影響が顕著に表れる可能性が示唆された。

Fig.4の左図に凍結過程と融解過程それぞれの測定から得られた空隙径分布の結果を示す。凍結過程では細孔内の粗大な空隙の水分から凍結し、融解過程においては微細な空隙内の凍結水から融解していく。ただし、凍結過程においては微細な空隙の先に粗大な空隙が存在する場合には、微細な空隙内の水分の凍結と同時に粗大な空隙内の水分も凍結するためインクボトル空隙として検出される。水セメント比0.3では4nm付近までその分布が一致したが、0.5と0.7

Table 1 凍結水量と物質透過性の相関係数

	Electric conductivity	Diffusion coefficient
Total volume of Ice	0.213	0.503
Volume of Ice at -30	0.598	0.923
Volume of Ice at -20	0.585	0.949
Volume of Ice at -10	0.56	0.934

では異なった。これは水セメント比 0.3 の試料ではインクボトル型の空隙が少ないのに対して 0.5 と 0.7 ではインクボトル型の空隙が多く存在していることを示している。このように凍結過程と融解過程を比較することによりインクボトル型の空隙量がどのくらい存在するかを検討することが可能である。また、Fig.4 の右図に異なる高炉スラグ置換率の結果を示す。凍結過程では数ナノの空隙がほとんどであったのに対して融解過程では 20nm から空隙が存在しており高炉スラグを置換した試料ではインクボトル型の空隙が大きな割合を占めていることが示唆された。つまり、数ナノサイズの空隙によってほとんどの空隙が連結されていることが示された。

セメント硬化体の物質移動は比較的空隙径が大きい空隙によって支配されていると考えられる。したがってサーモポロメトリーにおいては 0 に近い凍結水量及び融解水量が多いほど物質透過性が大きいと考えられる。特に凍結過程において連結する空隙内の水分が特定の温度において凍結するため物質移動特性と関係があると考えられる。Snyder らは低温 DSC 測定において -20 までに検出される空隙を毛細管空隙、-30 までに検出される空隙をオープンゲル空隙、-45 までに検出される空隙を密集したゲル空隙によって連結している空隙と定義している。そこで凍結温度ごとに凍結水量 (v_{ice}) を算出し、それと電気伝導率及び塩化物イオンの拡散係数との相関関係を検討した。その結果を Table 1 に示す。空隙量と物質移動特性との間にはアーチーの法則のようなべき乗則が採用されるが、予備検討を行った結果、本研究においては凍結水量と物質移動特性には線形関係が見られたため、ここでは線形関係として決定係数を求めた。その結果、総凍結水量と物質移動特性との相関は低く、-10、-20 及び -30 における凍結水量と非常に相関関係が見られた。ここで凍結温度 -10 では空隙径は約 12nm、-20 では 6nm、-30 では 4nm である。したがって 4nm 以上の大きさの空隙によって連結している空隙量が物質移動特性に大きく影響を及ぼすことが示唆された。すなわち、オープンゲル空隙よりも粗大な連結した空隙量が物質移動特性に影響を及ぼしている。特に塩化物イオンの拡散係数との決定係数が -20 において非常に高いことから 6nm より大きい空隙において連結している空隙を塩化物イオンが浸透していることがわかる。このことより高炉スラグ微粉末を混和した試料では凍結過程において 6nm 以下の空隙が多く検出されていることから、塩化物イオンの拡散係数が著しく低い結果となることが示唆される。これは空隙表面付近の拡散二重層や塩化物イオンがクラスターを形成して空隙内を移動しているためであると考えられる。ただし、電気伝導率との関係においては塩化物イオンの拡散係数よりもいずれも低い相関であった。これは電気伝導率においては凍結可能な水分量とともに空隙水のイオン濃度にも関係があるためであると考えられる。

高炉スラグ置換率の異なるセメントペーストを低温 DSC 測定によるサーモポロメトリーを適用した結果、水セメント比の異なる試料においては凍結水量及び融解水量が水セメント比の増加とともに増加することが明らかとなった。また、高炉スラグ置換率の異なる試料においては置換率 50%以上において凍結および融解において微細な空隙のピークを確認することができた。塩化物イオンの拡散や電気伝導率に及ぼす空隙の影響は凍結過程における -30 までに凍結する水量と相関があることが示され、特に塩化物イオンの拡散係数とは非常に高い相関関係を示した。以上より低温 DSC 装置を用いたサーモポロメトリー法によってセメント硬化体の空隙構造評価することが可能であり、得られた空隙径分布の結果から物質透過性を評価する手法としても有効であることを示した。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 8 件)

胡桃澤 清文, 高炉スラグセメント硬化体のサーモポロメトリーによる空隙構造測定, セメント・コンクリート論文集, 2018, 72 巻, 1 号, p. 173-180, <https://doi.org/10.14250/cement.72.173>, (査読有)

Yogarajah, Elakneswaran, Toyoharu Nawa, and Kiyofumi Kurumisawa, "Influence of Surface Electrical Properties of CSH on Chloride Binding in Slag-Blended Cementitious Materials." *Journal of Materials in Civil Engineering* 30.5 (2018): 04018064. (査読有)

Ben Li, Lalita Baingam, Kiyofumi Kurumisawa, Toyoharu Nawa, Liu XiaoZhou, Micro-mechanical modelling for the prediction of alkali-silica reaction (ASR) expansion: Influence of curing temperature conditions, *Construction and Building Materials*, Volume 164, 10 March 2018, Pages 554-569 (査読有)

杉山 卓也, 宮本 正紀, 胡桃澤 清文, 畑中 晶:サーモポロメトリー法を用いた空隙構造測定に基づくフライアッシュセメント硬化体の物性評価、セメント・コンクリート論文集 Vol. 71(2017) No. 1 pp. 177-184, <https://doi.org/10.14250/cement.71.177>(査読有)

K. Kurumisawa, K. Haga, D. Hayashi, H. Owada, Effects of calcium leaching on diffusion properties of hardened and altered cement pastes, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, Available online 14 March 2017, ISSN 1474-7065, Volume 99, June 2017, Pages 175–183 <http://dx.doi.org/10.1016/j.pce.2017.03.007>. (査読有)

Akira Hatanaka, Yogarajah Elakneswaran, Kiyofumi Kurumisawa and Toyoharu Nawa : The Impact of Tortuosity on Chloride Ion Diffusion in Slag-Blended Cementitious Materials, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol. 15 (2017) No. 8 pp. 426-439

<http://doi.org/10.3151/jact.15.426>(査読有)

宮本 正紀, 杉山卓也, 胡桃澤 清文, 名和 豊春: フライアッシュセメント硬化体の塩化物イオン吸着性能に及ぼすカルシウム溶脱の影響、セメント・コンクリート論文、集 Vol. 70(2016) No. 1 p. 134-140、<http://doi.org/10.14250/cement.70.134>(査読有)

胡桃澤 清文, 名和 豊春: セメント硬化体の電気伝導性に及ぼすフライアッシュの影響、セメント・コンクリート論文、集 Vol. 70(2016) No. 1 p. 230-235、<http://doi.org/10.14250/cement.70.230>(査読有)

〔学会発表〕(計 12 件)

胡桃澤 清文、Jensen Ole: 低温 DSC 及びプロトン NMR による高炉スラグセメント硬化体の空隙構造分析、資源・素材学会 2018

齋木 武蔵、胡桃澤 清文: 溶脱したモルタルの物質移動特性に与える遷移帯の影響、資源・素材学会 2018

伊林 航平、胡桃澤 清文、佐々木 健太: 凝結遅延剤がフライアッシュ・高炉スラグ微粉末を用いた硬化体の流動性および圧縮強度に及ぼす影響、資源・素材学会 2018

胡桃澤清文: セメント硬化体へのプロトン NMR 測定の適用、NMR 討論会、2018

胡桃澤清文: プロトン NMR を用いたセメント硬化体の空隙構造測定、日本建築学会学術講演梗概集(中国)、2017.9

宮本正紀、杉山卓也、胡桃澤清文、名和豊春: Ca 溶脱に伴う吸着性能変化を考慮した混合セメント硬化体の物質移動予測モデルの構築、第 71 回セメント技術大会、2017.5.29-31

佐々木健太、胡桃澤清文: 高炉スラグ微粉末・フライアッシュを混合した硬化体の物性に及ぼす微細構造の影響、資源・素材学会春季大会、2017.3.29

Kiyofumi Kurumisawa, and Toyoharu Nawa: Effect of Supplemental Cementitious Materials on Electric Conductivity and Chloride Ingress of Hardened Cement Paste, Fourth International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, 2016.8.07

胡桃澤清文、名和豊春: セメント硬化体の電気伝導性に及ぼすフライアッシュの影響、第 70 回セメント技術大会、2016.5.10-12

杉山卓也、宮本正紀、胡桃澤清文、名和豊春: サーモポロメトリ法を用いた空隙構造測定に基づくフライアッシュセメント硬化体の物性評価、第 70 回セメント技術大会、2016.5.10-12

宮本正紀、杉山卓也、胡桃澤清文、名和豊春: カルシウム溶脱がフライアッシュセメント硬化体の塩化物イオン吸着性能に及ぼす影響、第 70 回セメント技術大会、2016.5.10-12

鈴木麟太郎、宮本正紀、胡桃澤清文、名和豊春: フライアッシュセメント硬化体の塩化物イオンの拡散係数予測、第 70 回セメント技術大会、2016.5.10-12

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: 吉水 広明

ローマ字氏名: Yoshimizu Hiroaki

所属研究機関名: 名古屋工業大学

部局名: 工学研究科

職名: 准教授

研究者番号 (8 桁): 10240350

(2) 研究協力者

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。