論文 モルタル中に形成される不均質な多孔質領域の特徴

柴山 舞^{*1}・五十嵐 心一^{*2}・DANG Giang Hoang^{*1}

要旨:砂の量を変化させたモルタルの反射電子像観察を行い,モルタル内部の空間構造の特徴を明らかにした。いずれのモルタルにも周囲に比べて明度の低い領域が観察され,長期材齢においてもそのような暗い領域は存在していた。骨材量に関係なく,その領域内ではペーストマトリックスの平均的な値と比べて空隙率が高く,最大で6倍の差を有するものも認められた。一方,多孔質領域の量やその構造は骨材量によって異なっており,その空間構造の特徴によって電気伝導率値が変化する可能性が示唆された。 キーワード:反射電子像,画像解析,2点間直線経路相関関数,ポーラスパッチ,電気伝導率

1. 序論

セメント系材料はその内部に大小様々な径の空隙を有 する多孔質材料である。この空隙を介して物質が移動す ることにより耐久性に問題が生じることから,空隙構造 の定量的な評価はコンクリートの耐久性を考える上で非 常に重要である。著者らは,セメント系材料の空隙を評 価する方法として反射電子像の画像解析に取り組み,配 合や養生条件の相違がセメントペーストの微視的構造に 及ぼす影響を明らかにしてきた¹⁾。特に,空間統計学の パラメータを用いることにより,空隙の空間構造と系全 体の物質移動経路を反映すると考えられる電気伝導率値 の間には非常に高い相関性があることを指摘している²⁾。

一方, コンクリートやモルタルの内部組織には, 骨材 の混入により不均質性が導入されると考えられており、 その代表的な例として骨材-セメントペーストマトリッ クス界面の遷移帯の存在が挙げられる。Winslow ら³⁾は, 骨材体積を 0~55%まで変化させたモルタルに対して、 水銀圧入法を用いて細孔径分布を測定し、骨材体積が 48%を超えた場合に急激に細孔径分布が変化することを 示している。Winslow らはこの現象に関して、骨材の表 面には遷移帯と呼ばれる一様な厚さの多孔質な領域が存 在し, 骨材量を増すことにより遷移帯同士が連結するよ うになり、結果として連続した移動経路が形成されるた めと考えている。一方, Diamond⁴⁾は Winslow らのモルタ ルに対して,改めて詳細に反射電子像観察を行っている。 その結果, Winslow らが遷移帯による連続経路の存在を 指摘した骨材量のモルタルであっても、骨材表面には遷 移帯のような連続した多孔質領域は認められず、骨材表 面にも緻密な領域が存在することを明らかにしている。 また、反射電子像観察により、骨材粒子間のセメントペ ーストマトリックス中には,空隙が疎で緻密な領域およ び空隙の多い多孔質な領域(ポーラスパッチ)が存在し, それらがセメントペーストマトリックス中で点在するよ

うなパッチワーク構造をとることを明らかにし, Winslow らが得たような遷移帯による連続経路の形成と いう考え方に疑問を呈している。さらに, Diamond は種々 のコンクリートに対して 100~200 倍の低倍率で組織を観 察することによりパッチワーク構造が確認され,各パッ チのサイズは約 150~200µm 程度であると報告している⁵⁾。 さらには,モルタル中の未水和セメント粒子の配置にも 着目し,セメントペーストのみのものよりも不均質な分 布であることを示している⁶⁾。

その一方で、Wong ら⁷は、反射電子像試料作製過程に おいて、エポキシ樹脂の含浸を行った試料を研磨する際 に、過剰な研磨により反射電子像の見え方が異なること を示し、ポーラスパッチの存在は人為的なものである可 能性を指摘している。以上のように、セメント系材料中 の骨材の存在が全体の組織形成に与える影響に関して、 遷移帯やポーラスパッチといった多孔質領域の存在に関 しては必ずしも意見の一致をみていない。しかしながら、 そのような多孔質領域の存在は物質移動に重大な影響を 及ぼしうることは明らかであり、多孔質領域の存在とそ の内部の特徴の詳細な検討は重大な意義を有する。

本研究においては、骨材量を変化させたモルタルを対 象にして、低倍率にて反射電子像を取得し、画像から遷 移帯およびポーラスパッチの存在の特徴について論ずる。 さらに、その多孔質領域の特徴と電気伝導率の変化を関 連付けることより、モルタルの物質移動経路について論 ずることを目的とする。

2. 実験概要

2.1 使用材料およびモルタルの配合

セメントには普通ポルトランドセメント(密度: 3.15g/cm³,比表面積:3310cm²/g)を使用し,細骨材には 石川県手取川産の川砂(密度:2.61g/cm³,吸水率:1.50%) を用いた。JIS R 5201に基づき,水セメント比が 0.50 で

*1 金沢大学大学院 自然科学研究科社会基盤工学専攻(正会員)

*2 金沢大学理工学域環境デザイン学類 教授 博(工)(正会員)

W/C(0/)	セメント砂比	骨材体積率				
W/C(70)	(C:S)	(%)				
0.5	1:1	31.91				
	1:2	48.38				
	1:3	58.44				
	1:0(セメントペースト)	0				

表一1 配合

表-2 セメントペーストマトリックス相の面積率

C:S	1:1	1:2	1:3
解析值(%)	74.90	55.24	45.12
配合値(%)	68.90	51.62	41.56

セメント砂比(C:S)を変化させたモルタル円柱供試体(直 径 100mm,高さ 200mm)を作製した。なお、比較用と して同じ水セメント比のセメントペースト供試体も作製 した。本研究で用いた配合を表−1 に示す。また、表中 には配合上の骨材の体積率を併せて記した。いずれの供 試体も、打設後 24 時間にて脱型し、所定材齢まで 20℃ の標準水中養生を行った。

2.2 反射電子像試料の作製および観察

材齢1,7,28,91日にて供試体中央部から厚さ5mm, 直径25mm程度の円盤型試料を切り出し,エタノールに 24時間以上浸漬して内部水分との置換を行った。その後, t-ブチルアルコールを用いて置換を行った後凍結真空乾 燥を行い,真空樹脂含浸装置にてエポキシ樹脂を含浸さ せた。エポキシ樹脂の硬化後,研粒の粗い耐水研磨紙で 試料表面に付着した樹脂層を完全に取り除くまで研磨し た。研粒の細かい耐水研磨紙で骨材とペーストマトリッ クス相の境界が鮮明,かつペーストマトリックス内の組 織が明確に観察できるまで注意深く研磨した後,ダイア モンドスラリーを用いて試料表面の仕上げ研磨を行った。 表面に金-パラジウム蒸着を行い,反射電子像観察試料と した。走査型電子顕微鏡を用い,観察倍率100倍にて無 作為に抽出した反射電子像を取得した(図-1(a))。なお、1 試料に対し15 枚以上の画像を取得した。得られた 画像は1148×1000 画素からなり、1 画素は約1.1μm であ り観察視野寸法は約1.3×1.1mm である。

2.3 画像解析

取得したグレースケールの反射電子像において骨材を 自動的に抽出することは困難である。このため、本研究 においては目視による骨材の抽出を行った。骨材の手動 抽出を行った後のセメントペーストマトリックス面積率 と配合値の比較を表-2に示す。C:S=1:1のモルタルにて 若干画像解析値と配合値の差が大きいようであり、比較 的大きなセメントペーストマトリックス領域内にある微 細な骨材粒子を完全には抽出できなかったものと考えら れる。しかし、その他の配合で差は数%程度であること から、ほぼ骨材は抽出されたものと判断される。抽出さ れたセメントペーストマトリックス領域に対してグレー スケールに基づいた2値化を施し、画像解析ソフトウェ アの機能を用いて,毛細管空隙を抽出した2値画像を得 た(図-1(b))。なお、本研究においては、画像の分解 能(1.1µm)以上の比較的大きな空隙を対象とするため, 以後これを粗大毛細管空隙と称す。抽出した各相の画素 数を計数することにより面積率を求め、ステレオロジー の原則に従い、これを体積率とし、空隙率を算出した。 2.4 ポーラスパッチの抽出

図-1(a)のセメントペーストマトリックス領域を注 意して観察すると、全体として暗い領域と局所的に明る いグレーの領域が存在することが分かる。このような暗 い領域は空隙率が高いことを意味する。個々の画像でグ レースケール値は一定ではないので、これを一定の画像 演算手順により自動的に抽出することは不可能である。 そこで、なるべく客観的で合理的な抽出を行うため、以 下の手順による領域抽出を行うこととした。グレースケ ールに基づいて空隙の抽出を行った後に、個々に独立に 存在している空隙の凝集した領域を抽出するために、所



$500\,\mu$ m

図-1 モルタルの反射電子像および抽出された各相の2値画像(a)モルタルの反射電子像(b)粗大毛細管空隙の2値画像(c)ポーラスパッチとして抽出された領域の2値画像



図-2 放射線テンプレートの模式図

定回数の膨張処理を行い空隙の集中している領域中の空隙を連結させた。その後,骨材界面との分離を行うために収縮処理を行った。以下の手順を繰り返して,画像全体内での明度の低い部分を領域として抽出し,これと原画像との一致性を判断して,ポーラスパッチとした。図-1(c)にポーラスパッチとして抽出した例を示す。図-1(c)にて示すように,ポーラスパッチは固体相を包括した領域である。抽出されたポーラスパッチに対するポーラスパッチ内の粗大毛細管空隙の面積率を求め,これをポーラスパッチの空隙率とした。

2.5 2 点間直線経路関関数⁸⁾

(1) 定義

2 点間直線経路相関関数とは、ある長さrをもった線 分を画像上にランダムに落としたとき、その線分全体が 同一相上に載る確率関数であり、その相の直線的な連続 性を表す。今、モルタル中の着目相をYとし、任意の点 (x_i=1, 2, …, j, …, n)に関して式(1)のような指示関 数を定義する。

$$I(x_i) = \begin{cases} 1(x_i \in Y) \\ 0(x_i \notin Y) \end{cases}$$
(1)

点 x_i が相Y上にある確率を $P{I(x_i)=1)}$ と書くことにする と、任意の長さの線分全体が同一相に載ることは、同時 確率 $P{I(x_1)=1, \dots, I(x_j)=1, \dots, I(x_n)=1}$ を満たすことであ り、これにより、2点間直線経路相関関数 $L_2^{(Y)}(r)$ は式(2) のように定義される。

$$\begin{split} L_2^{(Y)}(\mathbf{r}) &= \langle I(\mathbf{x}_1) \cdots I(\mathbf{x}_j) \cdots I(\mathbf{x}_n) \rangle \\ &= P\{I(\mathbf{x}_1) = 1, \cdots I(\mathbf{x}_j) = 1, \cdots, I(\mathbf{x}_n) = 1\} \end{split} \tag{2}$$

ここに r= | x_n-x₁ | であり、<>は期待値を意味する。
 (2) 計算方法

本研究においては、2 点間直線経路相関関数を求める ために放射線テンプレートを用いた。ポーラスパッチ (P) を抽出した 2 値画像(例えば図-1 (c))に対して、任 意の位置に所定の放射線長さ r をもったテンプレート

(図-2)を載せ、原点と各方向の放射線の全体が粗大 毛細管空隙上に載るか否かを判定した。この操作を画像 上の複数の個所で総点数10000点となるまで繰り返し行 い、骨材相に載った場合は排除した。放射線の長さは0 から最大 350 画素まで変化させて、それぞれの距離に対 する 2 点間直線経路相関関数 $L_2^{(P)}(\mathbf{r})$ を求めた。

2.6 電気伝導率の測定⁹⁾

JSCE-G571 および ASTM C 1202 に準拠して,電気泳動 法による測定を行った。所定材齢において供試体から直 径 100mm,高さ 50mm 程度の円盤型試料を切り出し,円 周面上にエポキシ樹脂を塗布し,これの硬化後,24時間 の真空飽水処理を施した。その後,セル溶液として 0.3mol/1 の水酸化ナトリウム溶液を用い,直流電源によ り 30V の電圧を負荷した後,15 分後の電流値を測定し, 式(3)より電気伝導率 σ (μS/cm)を算出した。

$$\sigma(\mu S/cm) = (I \cdot L)/(V \cdot A)$$
(3)

ここに、I は電流値 (amps)、L は供試体長さ (cm)、V は電圧値 (V)、A は供試体の投影面積 (cm²) である。 なお、材齢1日の試料においては、脱型後ただちに樹脂 の塗布を行い、空隙の完全飽和状態を仮定して測定を行 った。また、セメント系材料の電気伝導率 σ は、その細 孔溶液の電気伝導率に影響される。本研究では、同一の 水セメント比および養生条件であり、骨材はセメントの 水和反応の進行に影響を与えないと考え、細孔溶液の電 気伝導率は同材齢であれば配合間で等しいとした。また、 骨材自身の電気伝導率はセメントペースト相に比べて小 さいことから無視できるとした¹⁰⁾。

3. 結果および考察

3.1 骨材量を変化させたモルタルの反射電子像の特徴

図-3は骨材量を変化させたモルタルの材齢28日にお ける反射電子像と前述の画像演算手順に従って抽出され たポーラスパッチを示したものである。骨材量の少ない 場合(図-3(a)),セメントペーストマトリックス空間 が大きく,全体として明るい領域が多い。しかし,画像 右上の骨材粒子の表面近傍に沿って暗い領域が存在して いる。この暗い領域の幅は100µm以上に達する部分のあ ることや,界面に沿うようにして存在しているとは限ら ない部分もあり,明らかに従来の不均質多孔質領域の概 念である遷移帯とはその特徴は全く異なる。画像左下の 骨材粒子の周囲にもそのような多孔質領域が存在するこ とから,少なくとも骨材の混入がそのような領域の形成 の誘因となるように思われる。

骨材量を増すと、そのような傾向はより顕著に現れる ようである。図-3(b)中の各骨材表面部の至るところ に暗い部分が存在するが、その一方で骨材表面が緻密な セメントペーストマトリックスと直接接している部分も 多い。図-3(b)左下付近および右下付近においては、 骨材粒子間の領域全体が多孔質であり、その領域全体の 寸法は数100μm以上も達し、ポーラスパッチとしての特 徴が表れている。



図-3 材齢 28 日におけるモルタルの反射電子像とそのポーラスパッチ (a) C:S=1:1 (b) C:S=1:2 (c) C:S=1:3

さらに骨材を増していくとポーラスパッチには連続性 が表れるようであり、図-3(c)の下部中央から右斜め 上方に向かって多孔質領域が連結して帯状の多孔質領域 が形成されている。以上の特徴より、Diamond⁴⁾が指摘す るようなポーラスパッチは本研究のモルタル供試体中に も存在すると考えられ、不均質性が現れているといえる。 3.2 空隙率の相違とポーラスパッチの割合

図-4 はモルタル中のセメントペーストマトリックス 全体の空隙率と局所的なポーラスパッチ内の空隙率の変 化を示したものである。セメントペーストマトリックス 全体の空隙率は骨材量が相違してもほとんど同じ空隙率 を示し、材齢の進行に従い減少する。ポーラスパッチ中 の空隙率においても、材齢が進むにつれ空隙は減少し、 初期材齢では骨材量の少ないモルタルの方が空隙率は若



干多いようであるが、長期材齢では、その差はほとんど 認められない。したがって、水セメント比が同一ならば セメントペーストマトリックス全体だけでなく、ポーラ スパッチ中の内部組織はほぼ同一であると考えられる。 一方、いずれのモルタルもポーラスパッチ中の空隙率は セメントペーストマトリックス中のそれに比べて大きく、 材齢1日においては、6倍以上もの空隙率を有する。す なわち、ポーラスパッチはペーストマトリックスに比べ て極めて多孔質な領域であることがわかる。水セメント 比が 0.5 という配合と、図-3 に示したポーラスパッチ の分布特徴から、そのような高い空隙率は骨材界面の影 響を強く受けたものであることは明らかである。

表-3 は画像演算手順に従い抽出されたポーラスパッ チのセメントペーストマトリックスに対する面積率の変 化を示したものである。材齢1日においては、いずれの

表-3	セメントペーストマトリックス全体に
	対してポーラスパッチが占める面積率

材齢	ポーラスパッチの面積率(%)			
(日)	C:S=1:1	C:S=1:2	C:S=1:3	
1	5.89	6.04	7.16	
7	7.09	8.66	18.01	
28	18.09	20.34	20.32	
91	8.83	11.24	10.16	



モルタルもポーラスパッチの面積率はほぼ等しく10%以 下に過ぎない。しかし、その後ポーラスパッチの面積率 は増大して、材齢28日では20%程度を占める。初期材 齢においては、水和反応はあまり進行していないため、 画像全体に多くの未水和セメント粒子や空隙が存在して おり、画像上にはポーラスパッチの境界が明確に表れな いために、パッチとして抽出される領域が少なくなった ものと考えられる。一方、材齢の進行とともに水和反応 が進行するが、潜在的にパッチになりうる領域は水セメ ント比が局所的に大きく、その一方でそれ以外の領域は これと平衡するように水セメント比が局所的に低くなる ため、パッチの境界が明確になりパッチとして抽出され る面積率が増加したものと考えられる。

Bentur¹¹⁾は、骨材の混入は界面に不均質性を導入する ことととらえ、従来の遷移帯という考え方を修正してい る。これに従えば、骨材量の増大は不均質性の増大とみ なされ、ポーラスパッチも増大すると考えられる。しか し、初期材齢にはそのような傾向が認められるが、材齢 28 日以降には認められない。この理由については明らか ではないが、水和が進行してマトリックス全体がある程 度緻密になると、ポーラスパッチの画像上の抽出が困難 になることの影響が考えられる。また、遷移帯の検討に おいて指摘されているように、局所的に水セメント比の 高い領域はセメントの水和反応の継続により長期にわた って組織変化を生ずるのに対し, バルクセメントペース ト(界面の影響を受けない領域)では緻密な組織形成に より微視的な構造の変化が現れにくい。したがって、本 研究のように十分な水分の存在下で養生を継続した場合, ある程度材齢が進行してくると、ポーラスパッチ内での 組織の形成が周囲の領域と同程度に進行するようになり, 領域として抽出されなくなったものと考えられる。

3.3 ポーラスパッチの空間構造

図-5 はモルタル中のポーラスパッチの2 点間直線経路相関関数を示したものである。C:S=1:1 および1:2 のモルタルはほぼ同様の関数分布を示し,ポーラスパッチの



直線的な連続性が材齢とともに増加する傾向にあり、最 大で 150µm の直線的な経路を有するポーラスパッチも あるようである。一方, C:S=1:3 のモルタルは, いずれ の材齢においても他のモルタルに比べて関数値が大きく 直線的な経路の存在する確率が高い。特に, 材齢28日に おいては 300µm 以上の極めて大きな連続性を持つ領域 も存在している。すなわち,表-3 に示したようにポー ラスパッチの面積率がほぼ等しくとも、ポーラスパッチ そのものの空間構造は相違し、骨材量が多いモルタルの 方がポーラスパッチは直線的な連続性を持ちやすい構造 であるといえる。表-2より、C:S=1:3のモルタルは C:S=1:1 のモルタルに比べてセメントペーストマトリッ クス相が 26.5%も少なく、ポーラスパッチの配置できる 領域がより限定される。さらに、図-3に示したように 骨材粒子間の狭い領域はポーラスパッチになりやすい。 これらの結果としてポーラスパッチは、より直線的に連 続する構造となるものと考えられる。

3.4 電気伝導率値とポーラスパッチの特徴

図-4 より、ポーラスパッチはペーストマトリックス に比べてより多孔質であることから、物質移動経路とし てのポーラスパッチの影響は大きいと考えられる。図-6 は材齢の進行にともなうモルタルの電気伝導率の変化 を示したものである。図中破線は骨材の混入がセメント ペースト体積を希釈すると考え、セメントペースト供試 体の電気伝導率を各モルタルのセメントペースト体積率 に応じて低減させた値を示している。いずれの配合にお いても実際に測定された電気伝導率は破線で示した値よ りも低い。このことは、有効理論によれば、骨材の混入 がセメントペーストマトリックスの体積を減らす効果に 加えて、物質移動経路の幾何学的特徴、例えば屈曲性や 収斂性などが変化することによって、電気伝導率をさら に低下させる効果を持つことを示している⁹。しかし, セメントペースト値から推定した値と実測値の差は、骨 材量の多い配合の方が小さくなる傾向が認められる。表 -3 に示したように、骨材量の多い配合ではポーラスパ ッチの面積率が多く、ポーラスパッチの連続する可能性 が高い。また、骨材を増やしてもペーストマトリックス 相としての屈曲性にはほとんど大きな差はない¹²⁾。この ため、骨材の多いものほどポーラスパッチを介して、よ り直線的で連続した伝導経路が形成されることになり, このことが電気伝導率を増大させ、セメントペースト体 積率に依存した値との差を小さくしたものと考えられる。

4. 結論

骨材量を変化させたモルタルの反射電子像観察を行い, モルタル中のペーストマトリックス中の多孔質領域の特 徴について述べ,その領域の特徴が電気伝導率値に与え る影響について検討した。本研究にて得られた主な結果 は以下のとおりである。

- モルタルの反射電子像観察により、モルタル内部には、セメントペーストマトリックス全体に比べて、 極めて多孔質な領域(ポーラスパッチ)が存在する ことが確認された。
- (2) ポーラスパッチは、骨材の周囲や骨材で挟まれた領 域で多く確認される一方で、ペーストマトリックス 中の広い領域にも存在することが明らかとなった。
- (3) ポーラスパッチの空隙はペーストマトリックス全体の平均値に比べて極めて高い。その差は最大で6倍程度の空隙率を示す場合も認められた。
- (4) 骨材量の多いモルタルの方が、ポーラスパッチが直線的に連結する可能性が高い。一方、骨材量の少ないモルタルは同程度のパッチ面積率であっても直線性が小さくパッチが点在した離散的な構造となり、骨材量によってパッチ構造は異なるといえる。
- (5) 骨材量の多いモルタルの電気伝導率値は、他のモル タルに比べてセメントペーストの体積率に応じて 低減させた値との差が小さく、ポーラスパッチの存 在が電気伝導度に影響を与えたものと考えられる。

謝辞

本研究を行うにあたり、日本学術振興会科学研究費補助金(基盤研究 C,課題番号:21560482,研究代表者:

五十嵐心一)の交付を受けた。ここに記し謝意を表す。

参考文献

- 内藤大輔,五十嵐心一:養生温度による毛細管空隙 構造の変化の定量評価,コンクリート工学年次論文 集, Vol.30, No.1, pp.561-566, 2008
- 内藤大輔,五十嵐心一,柴山舞:セメントペーストの電気伝導率と粗大毛細管空隙空間構造の対応, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.901-906, 2009
- Winslow, D.P. and Cohen, M.D.: Percolation and pore structure in mortars and concrete, Cement and Concrete Research, Vol.24, No.1, pp.25-37, 1994
- Diamond, S.: Percolation due to overlapping ITZs in laboratory mortars? A microstructural evaluation, Cement and Concrete Research, Vol.33, No.7, pp.949-955, 2003
- Diamond, S.: The patch microstructure in concrete : Evidence that it exists and is not a backscatter SEM artifact, Cement and concrete Composites, Vol.28, No.7, pp.606-612, 2006
- Diamond, S.: An "Un model" of Portland cement hydration, 2nd International Symposium on Advances in Concrete through Science and Engineering, Vol.11-13, Quebec City, Canada, pp.15-29, September 2006
- Wong, H.S., Buenfeld, N.R. : Patch microstructure in cement-based materials: Fact or artifact?, Cement and Concrete Research, Vol.36, No.5, pp.990-997, 2006
- Coker, D. A. and Torquato, S. :Extraction of morphological quantities from a digitized medium, Journal of Applied Physics, Vol.77, No.12, pp.6087-6099, 1995
- Nokken, M.R. and Hooton, R.D.: Using pore parameters to estimate permeability or conductivity of concrete, Materials and Structures, Vol.41,No.1, pp.1-16, 2008
- Princigallo, A. et al.: Influence of the aggregate on the electrical conductivity of portland cement concretes, Cement and Concrete Research, Vol.33, No.11, pp.1755-1763, 2003
- Bentur, A. :2nd International RILEM Conference on the Interfacial Transition Zone in Cementitious Composites, Materials and structures, Vol.31, No8, pp.575-576, October 1998
- 12) 柴山舞,五十嵐心一,内藤大輔:骨材の空間構造の 変化がモルタルの電気伝導率に及ぼす影響,コンク リート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.92-96, 2009