

論文 ナノ粒子によるコンクリートの閾細孔径の評価に関する基礎的研究

酒井 雄也*1, 田中 俊成*2, 羅 承賢*3, 鈴木 道生*4

要旨：水銀を使わずに閾細孔径を評価する手法の開発を目的として、ナノ粒子を用いた基礎的な検討を実施した。まず、閾細孔径より小さな径を有する金ナノ粒子の分散液をセメント硬化体に浸透させ、供試体を割裂した結果、液体状態で見られた赤色は、割裂面では確認できなかった。一方で、浸透後に元素分析を行った結果、内部から金ナノ粒子が検出され、浸透が確認された。一方で、閾細孔径より大きな炭化タングステンナノ粒子では、ほとんど浸透せず、詰まりが生じたものと考えられる。以上より、ナノ粒子が分散した液体をセメント硬化体に浸透させ、硬化体中の元素を分析することで、閾細孔径を評価できる可能性がある。

キーワード：空隙構造, 閾細孔径, ナノ粒子, ICP 発光分光分析

1. はじめに

水銀圧入法 (MIP) はコンクリート中の空隙構造の分析に最も一般的に用いられる手法であり、強度^{1), 2), 3)}や各種耐久性^{4), 5)}との関連の議論や、既設構造物の性能評価^{6), 7)}などのための重要なデータとして用いられている。MIP の欠点として、インクボトル効果の影響により、得られる空隙径分布が実際とは乖離する^{8), 9)}ことが挙げられる。ここでインクボトル効果とは、図-1 に示すような並びの空隙構造 A, B がある場合、B のように深部にある大きな空隙は、ネック部分の小さな直径を有する空隙として測定されることを指す。インクボトル効果の影響は測定原理上、不可避であり、図に示したように、MIP により測定される空隙径は必ず、実際よりも過小評価される結果となる。インクボトル効果により、MIP で知ることのできる正しい情報は、水銀を圧入可能な総空隙量と、閾細孔径のみであると指摘されている¹⁰⁾。ここで閾細孔径の定義は研究者によって多少異なるが、本研究では閾細孔径を、できるだけ大きな空隙を通して空隙ネッ

トワークを透過しようとする場合に通る必要のある最小の空隙径と定義する。言い換えれば、空隙ネットワークを通して球が貫通することを考える場合、貫通可能な球の最大径に相当する。気体や液体の移動に対して、小さな空隙ほど抵抗が大きいことから、閾細孔径は、貫通の際に最大の抵抗を与える空隙の径にあたる。

これまでに MIP で評価した閾細孔径と、透気や透水、吸水性との高い相関が確認されており^{11), 12), 13)}、閾細孔径を把握することは、これらの評価に有用であると言える。一方で、現在は水銀の研究用途での使用は認められているものの、水銀に対する近年のさらなる規制の強化¹⁴⁾により、近い将来に水銀の調達や使用が困難となる可能性がある。また MIP で得られる空隙径分布からの閾細孔径の取得は、パーコレーション理論に基づく間接的な評価であり、その妥当性にはまだ議論の余地がある。よって、水銀を使用せずに、より直接的に閾細孔径を評価する方法を確立することは有用と考えられる。

筆者らはこれまでに、加圧式の透水試験機を用いて、ナノ粒子を分散させた液体をコンクリート供試体の一面から押し込み、反対の面から滲出した液体中に存在するナノ粒子の粒子径分布を分析し、透過したナノ粒子の最大径を閾細孔径とするという手法を提案している¹⁵⁾。しかし、滲出液中に存在する微小粒子が導入したナノ粒子と、コンクリート中にあった微粉や水和物とを区別することは困難である。また微小な粒子の粒度分布の評価には、迅速で手軽に分析が可能なレーザー回折・散乱法が一般に用いられるが、サブミクロン領域の粒子径の測定では精度が低下することが知られている¹⁶⁾。

そこで本研究では異なるアプローチとして、ナノ粒子を分散させた液体を毛管張力によりセメント硬化体に浸

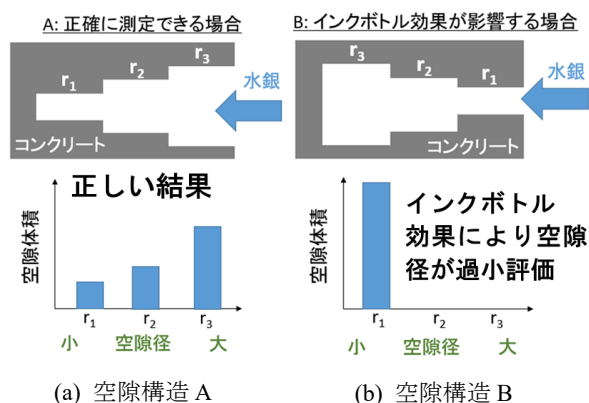


図-1 インクボトル効果の例

*1 東京大学 生産技術研究所 准教授 博士 (工学) (正会員)

*2 東京大学大学院 工学系研究科 (学生会員)

*3 東京大学 生産技術研究所 技術職員 博士 (工学) (正会員)

*4 東京大学大学院 農学生命科学研究科 准教授 博士 (農学)

透させ、ナノ粒子の侵入深さから、閾細孔径を評価することを試みた。ナノ粒子が閾細孔径より大きければ、途中で詰まりが生じて浸透が生じないか、浅い浸透にとどまり、閾細孔径よりナノ粒子が小さければ深くまで浸透するものと予想される。以上のような評価手法の可能性を検討するための基礎的な実験を実施した。

セメント硬化体に導入したナノ粒子の浸透深さの評価方法として、本研究では2つの方法を検討した。まず1つ目の方法では、ナノ粒子により発色した液体を供試体に浸透させた後に供試体を割裂し、割裂面の着色状況からナノ粒子の浸透深さを評価することを試みた。2つ目の方法では、ナノ粒子の分散した液体を浸透させた後に、試料中の元素を分析することで、ナノ粒子の浸透深さの評価を試みた。

2. 実験方法

2.1 ナノ粒子分散液の作製

本研究では、セメント硬化体中で不活性と考えられる炭化タングステン（関東化学、平均一次粒径：150-200nm）と金（約18nm）という2種類のナノ粒子を分散させた液体（以下、分散液）を用いた。以降では炭化タングステンをWC、金をAuと表記する。

Au ナノ粒子の分散液は以下の手順で作製した¹⁷⁾。600 mL の 0.0010 wt% 四塩化金酸水溶液を沸騰させ、そこに 13.4 mL の 1.0 wt% クエン酸三ナトリウムを加えた。沸騰させたまま1時間反応させ、室温まで冷ました。得られた Au ナノ粒子は走査型電子顕微鏡によって観察し、その平均粒径が約 18 nm であることを確認した。本研究で用いたような 20nm 程度の粒径の金ナノ粒子が分散した液体は、鮮やかな赤色を示す¹⁸⁾（図-2）。

WC ナノ粒子は、純水に対して重量比で 5% の粉体状のナノ粒子と、1% のメラミンスルホン酸系の高性能減水剤を加えたものをビーカーに入れ、超音波洗浄機を用いて 10 分間分散させた。これにより、沈殿物が無くなり透明な液体が得られた。その後、遠心分離機で 2500rpm, 900G の条件で 10 分間の遠心分離を行うことで、大きな凝集



図-2 Au ナノ粒子の分散液

体を沈殿させ、分散したナノ粒子が存在すると考えられる上澄み液を採取し、純水で 10 倍希釈した。作製した液体中のナノ粒子の径を、マルチアングルサブミクロン粒子アナライザー（N4 Plus : BECKMAN COULTER 社）で分析した。結果を図-3 に示すが、200-300nm 程度にピークが見られることから、数個の WC ナノ粒子からなる凝集は生じているものの、粗大な凝集体は形成されていないものと判断した。よって、Au ナノ粒子の分散液と WC ナノ粒子の分散液では、分散する粒子の直径が約 10 倍異なることになる。

2.2 割裂面の観察による方法

ナノ粒子分散液を浸透させて、割裂面の目視からナノ粒子の侵入深さを評価する手法では、セメントペーストとコンクリートを用いた。いずれも W/C70% であり、打設後 24 時間で脱型して水中養生（20℃）を与えた。セメントペーストについては直径 5cm、高さ 10cm の供試体とし、材齢 28 日からは気中養生（20℃60%RH）を与え、材齢 2 年で検討に供した。コンクリートについては直径 10cm、高さ 5cm の供試体を打設し、脱型後に水冷式カッターで 3×5×9cm の角柱状試料を切り出して水中養生とした。材齢 40 日から気中養生を与え、材齢半年で検討に供した。検討では、供試体の一端をナノ粒子の分散液に約 1cm 浸漬した。24 時間後に万能試験機を用いて供試体を割裂し、割裂面を目視することで着色の有無を確認した。検討には 18nm の Au ナノ粒子により濃い赤色に着色された分散液を用いた（図-2）。

2.3 元素分析による方法

直径 5cm、高さ 10cm のモルタル供試体（W/C70%）を対象に検討を実施した。打設から 24 時間後に脱型し、約 1 年間水中養生とした。その後、60℃で恒量となるまで乾燥した後に、供試体の一端をナノ粒子分散液に約 1cm 浸漬して分散液を浸透させた。Au ナノ粒子の分散液には 48 時間、WC ナノ粒子の分散液には 20 時間浸漬した後に、供試体を割裂して、液体の浸透深さを測定した。実験スケジュールの都合により、浸せき時間が異なってお

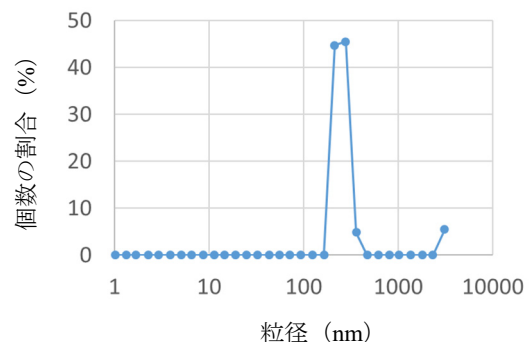
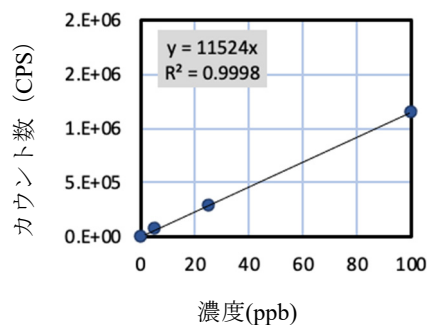


図-3 WC ナノ粒子の粒子径分布の測定結果

り、この影響については後ほど論じる。その後、浸透が確認された深さまで、水冷式カッターで供試体を5mm厚さずつ切断した。105℃で24時間乾燥した後に、振動ディスクミルを用いて試料を粉碎した。また、浸透の確認されなかった深さ位置から、5mm角試料を複数採取し、アセトン浸漬とD-Dry法による乾燥をそれぞれ24時間与えた後にMIP(Poremaster 60GT, Anton-Paar)を実施した。分析では試料と水銀の接触角を130°、水銀の表面張力を0.48N/mと仮定して、0.15MPaから131MPaの範囲で実施した。これは8400nmから9.4nmの空隙直径に相当する。酒井ら¹³⁾は、パーコレーション理論に基づく手法により、閾細孔径を算出する方法を提案している。この手法では、試料中のセメントペースト体積の16%に相当する量の水銀が圧入された時点での圧力に対応する空隙径が閾細孔径となる。

液体の浸透深さより浅い位置から採取して粉碎した試料を対象に、誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)(Agilent 7800 ICP-MS, アジレント・テクノロジー)を実施した。ICP-MSは誘導結合プラズマ(ICP)により、測定元素をイオン化し、その質量を質量分析ユニット(MS)で検出する。最小でpptオーダーの濃度の元素まで測定可能であり、ごく微量の元素の検出に有効である。



(a) タングステン

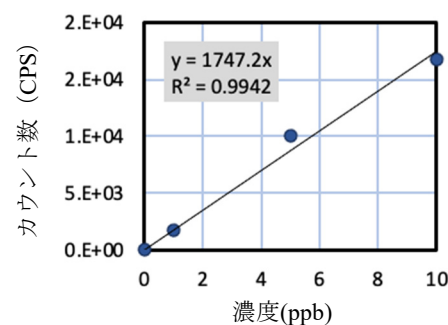
市販の100ppmタングステン標準液と1000ppm金標準液を、0.5%の希硝酸で適宜希釈し、濃度既知のナノ溶液を複数用意してICP測定を行うことにより、検量線(積分時間1秒当たりのイオンカウント数と濃度との関係)を作成した。検量線の測定結果を図-4に示す。

Auナノ粒子の分散液に浸漬した供試体から得た粉体試料については王水で、WCナノ粒子の分散液に浸漬した供試体から得た粉体試料については100%の硝酸で、2度の酸処理を120℃で24時間実施し(図-5(a)), 0.5%硝酸に懸濁させた。その後、懸濁液を450nmのフィルターに通して、溶け残った固形分(SiO₂)を除去した(図-5(b))後に、フィルターを透過した液体を用いてICP-MS分析を実施した。

3. 結果と考察

3.1 割裂面の目視による方法

Auナノ粒子の分散液を浸透させた供試体の、割裂面の写真を図-6に示す。セメントペーストとコンクリートのいずれの供試体においても、写真の下部から分散液を浸透させたが、液体の状態では見られていた濃い赤色が、いずれの割裂面においても確認できなかった。一方で、水が浸透した際と同様に、浸透による湿潤に起因する割

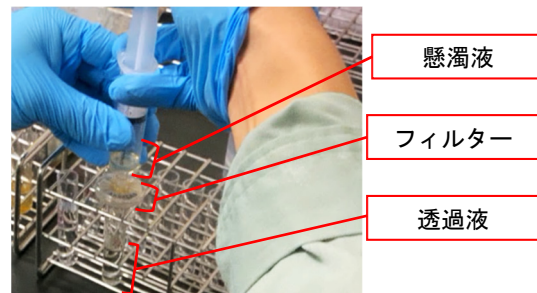


(b) 金

図-4 検量線の測定結果



(a) 120℃下での酸処理の様子



(b) 懸濁液のフィルタリングの様子

図-5 ICP-MS 測定の前処理の様子

裂面の変色は確認された（図-6(b)には湿潤による変色域の境界を点線で示している。(a)は割裂から数分が経過しており、湿潤による変色は残っていない）。使用した供試体の W/C は 70% であり、特にコンクリートでは低 W/C でも閾細孔径が 20nm を下回ることとはほとんどない¹³⁾ことから、色が確認できなかった原因として、単に直径 20nm の Au ナノ粒子が浸入できなかったのではなく、コンクリート中のイオンにより分散していた Au ナノ粒子が凝集したことで発色が失われた可能性や、詰まりが生じたことで Au ナノ粒子が浸透しなかった可能性がある。Au ナノ粒子は、例えば塩の濃度に応じた凝集が生じることが知られている¹⁹⁾。

3.2 元素分析による方法

Au ナノ粒子を用いたケースでは、割裂して目視で液体の浸透深さを測定した結果、分散液の赤い色は確認できなかったものの、73mm まで割裂面の色が暗く変化していたことから、73mm まで浸透が生じたものと判断した。ICP 測定の結果を図-7 に示す。図中の縦軸の単位 ng/mg は、サンプルの質量 (mg) あたりの Au の質量 (ng) を表す。また図中の ref は、WC ナノ粒子の分散液に浸漬した供試体の上端付近から採取した、Au ナノ粒子の影響がないと考えられる試料の結果である。図には載せてい

いが、浸せき面からの距離が 0-5mm の試料からは 22.98ng/mg の Au が検出され、5-10mm における試料と比較して約 10 倍の Au が検出された。これは、浸せき面近くの粗大空隙や遷移帯に侵入した Au ナノ粒子の影響や、供試体表面に残存した Au ナノ粒子の影響が考えられる。浸せき面から離れるにしたがって、Au の量が徐々に減少し、40-45mm 以深の試料ではほぼ一定量となっており、もともとコンクリートに含まれる Au や、測定環境中に存在する Au が検出されているものと考えられる。50-55mm の位置から採取した試料で見られる急増の原因は不明であるが、おそらく酸処理やフィルター透過の作業の際に、別試料の Au ナノ粒子が付着した影響と考えられる。以上のように、溶液自体は 73mm まで浸透する一方で、Au が検出されたのは 40mm までであった。このことは、Au ナノ粒子は水の浸透に取り残されるような形で、やや遅れて侵入することを示唆している。例えば放射性のイオンの移流によるコンクリートへの侵入を中性子線により観察した検討において、原子番号の大きい重いイオンほど遅れて侵入することが報告²⁰⁾されており、ナノ粒子とイオンではサイズオーダーは異なるものの、同様の現象が生じたものと推察される。

WC ナノ粒子を用いたケースの浸透深さは、割裂面の

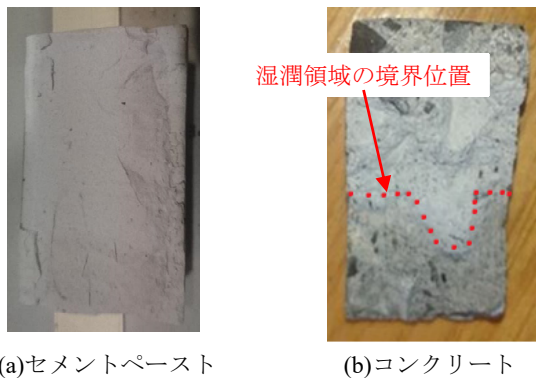


図-6 Au ナノ粒子浸せき後の割裂面

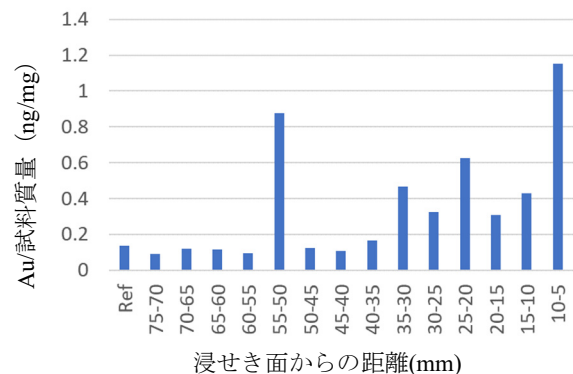


図-7 Au ナノ粒子を用いたケースの ICP 結果

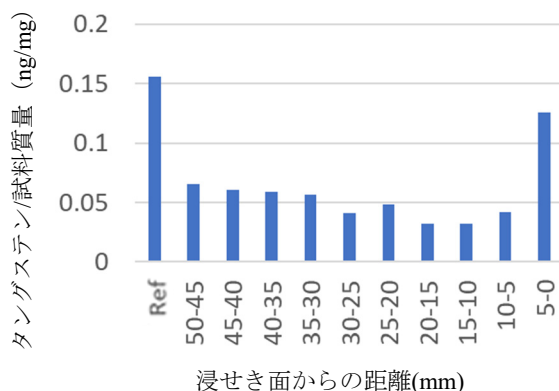


図-8 WC ナノ粒子を用いたケースの ICP 結果

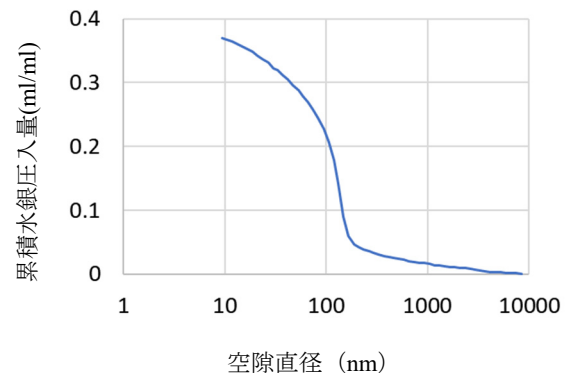


図-9 MIP で得られたモルタルの圧入曲線

色の変化から 25mm と判断され、Au ナノ粒子と比較して 1/3 程度にとどまった。実験スケジュールの都合上、両ケースで浸せき時間が異なっており、Au ナノ粒子では 48 時間、WC ナノ粒子では 20 時間であったため、後者の浸透深さが小さいのは当然であるが、浸透速度が浸せき時間の平方根に比例する²¹⁾と仮定すると、WC ナノ粒子を用いたケースは 47mm 程度まで浸透する計算となるが、その半分程度にとどまる結果となった。ICP の結果を図-8 に示す。図-7 と比較して縦軸のスケールが 1/7 になっていることに注意する必要がある。図より、浸せき面から 10mm 程度までは、タングステンの検出量が漸減し、それ以深では深くなるほど増加する傾向が得られた。追加での分析も行ったが、同様の結果であった。深部でタングステンの量が多い原因として、器具に付着、残存したタングステンの影響が考えられる。0-5mm から採取した試料で検出されたタングステン自体も、コンクリート中に存在する自然由来の Au と同程度の量であり、非常に微量であることから、わずかな付着が影響したものと考えられる。0-5mm の試料から検出されたタングステンの量も非常に少ないことから、表面付近の粗大な空隙への浸透も限定的であり、表面に付着したナノ粒子の影響もほとんどなかったものと考えられる。タングステンが深さ 10mm までしか検出されず、液体も 25mm までしか侵入しなかった原因として、WC ナノ粒子の詰まりが生じた可能性が考えられる。

3.3 MIP による閾細孔径の測定

モルタル試料の MIP により得られた圧入曲線を図-9 に示す。前述の酒井ら¹³⁾の手法を用いた結果、閾細孔径は 100-125nm であった。このことは、WC ナノ粒子 (200-300nm) は閾細孔径より大きく、Au ナノ粒子 (18nm) は閾細孔径より小さいことを示しており、WC ナノ粒子を用いた場合に詰まりが生じて浸透深さや WC ナノ粒子の侵入が抑制されたという推察を裏付けている。WC ナノ粒子の分散液は、詰まりによりほとんどモルタル中に侵入できなかったため、ICP 測定での検出量も非常に小さかったものと解釈できる。

本研究では、水銀を使わずにセメント硬化体の閾細孔径を評価する手法を開発するための基礎的な検討を実施した。これまで、mm オーダー以上の厚さを有する試料を対象としてナノオーダーの閾細孔径を評価するには、MIP で得られた空隙情報に対してパーコレーション理論などによる解釈を適用¹³⁾する必要があるとあり、得られた閾細孔径の妥当性について議論の余地があった。これに対して本研究で提案した手法は、ナノ粒子の透過の可否という、明快かつより直接的な現象に基づいて閾細孔径を評価しようとするものである。セメント硬化体の閾細孔径の、より正確な評価に資する手法であると考えており、

提案手法の有効性を示す結果が得られたことは、本論文における大きな成果である。一方で、特にナノ粒子が小さくなるほど、ナノ粒子と閾細孔径の大小関係による空隙の詰まりという物理的な現象以外に、分子間の相互作用などの影響が現れる可能性があるため、引き続き本手法の適用範囲の検討が必要であると考えられる。

本手法を評価手法として確立するためには、今後より多くのデータを蓄積し、本手法の信頼性を高める必要がある。本手法の発展としては、様々な元素からなる様々な直径のナノ粒子が分散した液体を用意し、これをコンクリートに染み込ませた後に、ドリルなどで各深さのコンクリート粉を採取して、どのナノ粒子がどの深さまで入ったかを確認する、という応用が考えられる。これにより、例えば塩化物イオンの侵入深さをドリル掘削で調査²²⁾する際に得られる粉末を分析することで、実構造物の閾細孔径の評価に利用できる可能性がある。

4. 結論

水銀を用いずにセメント硬化体の閾細孔径を評価することを目的として、ナノ粒子を用いた手法を開発し、その可能性を検討した。本研究で得られた結果を以下にまとめる。

- (1) 金ナノ粒子を分散させた液体は赤色を呈するが、セメント硬化体に浸透させて割裂面を観察した結果、赤色が確認できなかった。原因として、セメント由来のイオンの影響で金ナノ粒子が凝集し、色が失われた可能性が考えられる。
- (2) 閾細孔径より小さな金ナノ粒子を分散させた液体をモルタルに浸透させた後に、深さごとに元素分析を行った結果、ある程度の深さまでナノ粒子が浸透していることが確認された。ナノ粒子の浸透深さは、液体の浸透深さよりも小さかった。
- (3) 閾細孔径より大きな炭化タングステンのナノ粒子をモルタルに浸透させたのちに、深さごとに元素分析を行った結果、ほとんど浸透が見られなかった。原因として、ナノ粒子が詰まったために浸透が起こらなかった可能性が考えられる。
- (4) 以上の結果より、様々な径のナノ粒子をコンクリート中に浸透させ、その浸透深さを評価することで、閾細孔径を評価できる可能性がある。

謝辞

本研究は公益社団法人日本コンクリート工学会の 2019 年度研究助成金を受けて実施したものである。本研究で用いた金ナノ粒子の分散液は東京大学生産技術研究所の立間徹教授および石田拓也特任助教にご提供いただいた。ICP-MS 分析の実施に当たっては、東京大学大学院

農学生命科学研究科の武山理恵子氏にご協力いただいた。
ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 大村陳庭, 友澤史紀, 野口貴文: 粒度調整セメントを用いた高強度コンクリートの力学特性に及ぼす空隙構造の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol. 18, No. 1, pp. 249-254, 1996
- 2) 久我龍一郎, 河野克哉, 野崎隆人, 山田一夫: 高炉スラグ微粉末と石灰石微粉末を添加したエコセメントモルタルの強度発現性ならびに乾燥収縮特性, コンクリート工学年次論文集, Vol. 31, No. 1, pp. 55-60, 2009
- 3) 羽原俊祐, 平尾宙, 内川浩: 多量の鉱物質粉末で細骨材の一部を置換したコンクリートの組織形成と物性発現, コンクリート工学年次論文集, Vol. 17, No. 1, pp. 325-330, 1995
- 4) 小早川真, 鬼丸宣貴, 森下重和: 強さクラス 32.5 セメントを使用したコンクリート壁供試体の屋外暴露 10 年の評価結果, コンクリート工学年次論文集, Vol. 36, No. 1, pp. 778-783, 2014
- 5) 中上明久, 久道雄一, 湊信之, 上原伸郎: 蒸気養生コンクリートの空気量が耐久性に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol. 39, No. 1, pp. 439-444, 2017
- 6) 沢木大介, 田中敏嗣, 黒田一郎, 米倉亜州夫: 竣工から約 70 年を経た構造物から採取したコンクリートの諸性状, コンクリート工学年次論文集, Vol. 30, No. 1, pp. 597-602, 2008
- 7) 渡邊晋也, 迫田恵三, 鉄芳松: 約 100 年間海中で供用されたコンクリート構造物の海中における非破壊検査に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol. 30, No. 2, pp. 781-786, 2008
- 8) Scrivener, K.L., Bentur, A. and Pratt, P.L.: Quantitative characterization of the transition zone in high strength concretes, *Advances in Cement Research*, Vol.1, No.4, pp.230-237, 1988
- 9) 五十嵐心一, 西川友梨: 水銀圧入法と画像解析法により求めたセメントペーストの毛細管空隙構造の相関性, コンクリート工学論文集, Vol. 24, No. 3, pp. 183-191, 2013
- 10) Diamond, S.: Mercury porosity - An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-

based materials, *Cement and Concrete Research*, Vol.30, No.10, pp.1517-1525, 2000

- 11) Sakai, Y.: Correlations between Air Permeability Coefficients and Pore Structure Indicators of Cementitious Materials. *Construction and building materials*, Vol. 209, pp. 541-547, 2019
- 12) Sakai, Y.: Relationship between water permeability and pore structure of cementitious materials, *Magazine of Concrete Research*, Vol. 72, No. 23, pp. 1235-1242, 2020
- 13) 酒井雄也, 岸利治: 臨界浸透確率に基づく閾値孔径の抽出とコンクリート中の液状水移動の定量評価, 土木学会論文集 E2, Vol. 72, No.2, pp. 83-96, 2016
- 14) 環境省: 水銀規制に向けた国際的取組「水銀に関する水俣条約」について, 2020
- 15) 田中俊成, 青木彰吾, 酒井雄也, 勝木太: ナノ粒子の透過によるコンクリートの閾値孔径評価のための基礎的検討, *生産研究*, Vol. 71, No. 6, pp. 1083-1087, 2019
- 16) 落合一男, 成重尚昭, 原孝宏: レーザー回折粒度分布測定装置によるサブミクロン領域の粒度分布測定, 技術報告書 CREATIVE, No. 7, pp. 47-52, 2006
- 17) Ishida, T. and Tatsuma, T.: Effect of Plasmon Coupling on Quantum Efficiencies of Plasmon-Induced Charge Separation, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 122, No. 45, pp. 26153-26159, 2018
- 18) 三浦佳子, 米澤徹: 金ナノ粒子の調製とそれを利用したバイオセンシング, *Dojin News*, No. 113, pp. 1-8, 2005
- 19) 新留琢郎: 金ナノ粒子, *Drug Delivery System*, Vol. 31, No. 5, pp. 477-479, 2016
- 20) Losko, A. S. et al.: Separation of Uptake of Water and Ions in Porous Materials Using Energy Resolved Neutron Imaging, *Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, No. 2, pp. 3288-3295, 2020
- 21) Sakai, Y., Yokoyama, Y. and Kishi, T.: Relationship among the permeation rate of water into concrete, the mix design, curing, and the degree of drying, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol. 15, No. 10, pp. 595-602, 2017
- 22) 湯浅昇, 笠井芳夫, 松井勇: ドリル削孔粉を用いたコンクリート中の塩化物イオン量の現場試験方法の提案, コンクリート工学年次論文集, Vol. 21, No. 2, pp. 1303-1308, 1999