

論文 鉱物質混和材を混入したセメントペーストおよびモルタルの毛細管空隙構造の特徴と力学的特性

渡辺暁央*¹・五十嵐心一*²・川村満紀*³

要旨：反射電子像の画像解析によりシリカフューム、フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末の鉱物質混和材を混入したセメントペーストおよびモルタルの細孔径分布を求め、同様にして求めた混和材無混入のセメントペーストおよびモルタルの毛細管空隙構造と比較した。画像解析によって求められる粗大な径の毛細管空隙の細孔径分布は、混和材の種類による細孔構造形成過程の特徴の相違を明確に示した。また、この比較的大きな径の毛細管空隙の体積率と圧縮強度の間には、良好な相関性が認められるが、その空隙率が圧縮強度を反映する程度は材齢によって大きく異なる。

キーワード：反射電子像、画像解析、毛細管空隙、細孔径分布、混和材

1. 序論

セメント硬化体における細孔構造は、コンクリートの強度や耐久性にとって非常に重要である。一般に、この細孔構造の定量評価法として水銀圧入法が用いられてきた。水銀圧入法は、約 3nm 以上の径のゲル空隙と毛細管空隙を合計した全細孔量とこの細孔径の範囲における細孔径分布の評価が可能であり、その細孔率は、水結合材比、材齢および養生条件によって変化することが知られている。しかし、この手法においては、水銀が浸入できる細孔の連続性の仮定の妥当性、インクボトル効果、および強度や耐久性への影響が大きいとされる比較的大きな径の毛細管空隙に関する情報が得られないなどの問題点を有しており¹⁾、得られた結果を解釈するにあたっては、それらの点に留意する必要がある。

一方、コンクリート研磨面の反射電子像の画像解析は、コンクリートの内部構成相の定量評価が可能であり²⁾、その構成相の1つである毛細管空隙の定量評価を行うことができる。この手法で細孔の解析を行う場合、測定される細孔

径は水銀圧入法と異なり、反射電子像の解像度以上の比較的大きな径の空隙が評価の対象となる³⁾。また、反射電子像の画像解析には、毛細管空隙の形状や分布に関する仮定を導入することなく直接評価できるという特徴もあり、例えば Scrivener ら⁴⁾は、この画像解析法を高強度コンクリートの界面領域の組織解明に適用し、高強度発現のメカニズムを遷移帯の存在の有無から説明している。しかし、これまでは画像解析法の対象は各構成相全体の評価が主体であり、構成相の1つである毛細管空隙の細孔径分布の評価を行った例は少ない。特に、強度や耐久性といったコンクリートの重要な性能は、粗大な毛細管空隙構造が卓越した支配因子になると考えられ、この特徴を詳細に明らかにすることは、コンクリートの性能評価において重要な意義を有する。

本研究においては、反射電子像の画像解析により、シリカフューム、フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を混入したセメントペーストおよびモルタルの細孔径分布を測定した。そして、各種混和材の混入にともなう毛細管空隙構

*1 金沢大学大学院 自然科学研究科環境基盤工学専攻 (正会員)

*2 金沢大学助教授 工学部土木建設工学科 博(工) (正会員)

*3 金沢大学教授 工学部土木建設工学科 工博 (正会員)

造の特徴を明らかにし、比較的大きな径の毛細管空隙量と圧縮強度との対応から、混和材の混入による圧縮強度発現特性と空隙率の関係について検討した。

2. 実験方法

2.1 使用材料

セメントは普通ポルトランドセメントを、骨材は石川県手取川産の川砂(FM=2.79)を使用した。シリカフュームは市販の粉体品であり、その比表面積は $20.0\text{m}^2/\text{g}$ 、 SiO_2 含有量は 90.8%である。フライアッシュは JIS 規格におけるⅡ種であり、その比表面積は $0.345\text{m}^2/\text{g}$ 、 SiO_2 含有量は 70.9%である。高炉スラグ微粉末の比表面積は $0.421\text{m}^2/\text{g}$ である。セメントペーストおよびモルタルとも水結合材比は 0.40 であり、シリカフューム、フライアッシュ、および高炉スラグの置換率は、それぞれ 10%、15%、30%である。また、シリカフュームを混入したセメントペーストについては、ポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤を使用した。これらのセメントペーストおよびモルタルの配合を表-1に示す。

2.2 圧縮強度試験

JIS R 5201 および JSCE-F506 に従って直径 50mm、高さ 100mm の円柱供試体を作製した。打設後 24 時間にて脱型し、その後所定材齢まで 20°C の水中養生を行った。全ての供試体に対して材齢 1, 3, 7, 28, 91 日において圧縮強度試験を行った。

2.3 反射電子像観察

2.2 に記述したのと同様にして作製した供試体から所定材齢にて厚さ 10mm、直径 25mm 程度の円盤状試料を切り出した。真空樹脂含浸装置にてエポキシ樹脂を含浸させた後、表面を耐水研磨紙で研磨し、表面に金-パラジウム蒸着を行って反射電子像観察試料とした。

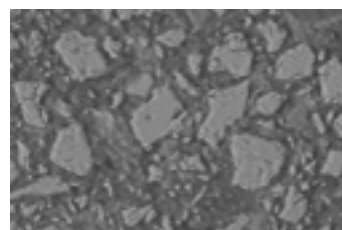
表-1 セメントペーストおよびモルタルの配合

種類		水結合材比	混和材置換率	結合材:細骨材
ペースト	プレーン	0.40	0	1 : 0
	シリカフューム		10%	
	フライアッシュ		15%	
	高炉スラグ微粉末		30%	
モルタル	プレーン	0.40	0	1 : 2
	シリカフューム		10%	
	フライアッシュ		15%	
	高炉スラグ微粉末		30%	

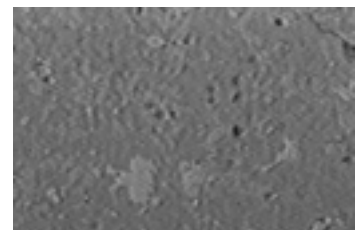
2.4 画像解析方法

4 分割型反射電子検出器を使用して、観察倍率 500 倍にて反射電子像を取り込んだ(加速電圧 25kV)。1 画像は 1148×1000 画素からなり、1 画素は観察倍率 500 倍で約 $0.22\mu\text{m}$ に相当する。取り込んだ画像に対して 2 値化を行ない、毛細管空隙に相当する黒色の画素数をカウントし、1 画素当たりの面積を乗じて毛細管空隙の面積を求めた。その観察画像に対して、面積割合を体積率に変換し、単位セメントペーストマトリックス体積当たりの空隙の体積とした。さらに各々の毛細管空隙をラベリングし、それらの円相当径を求め、その円相当径の小さいものから並べ換えて細孔径分布を評価した。

写真-1 は粗大な径の毛細管空隙に関する反射電子像の 2 値化の例を示したものである。



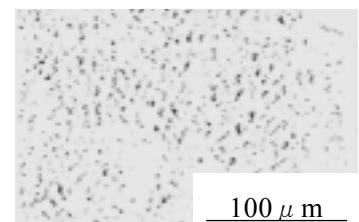
(a)材齢 1 日の反射電子像



(b)材齢 91 日の反射電子像

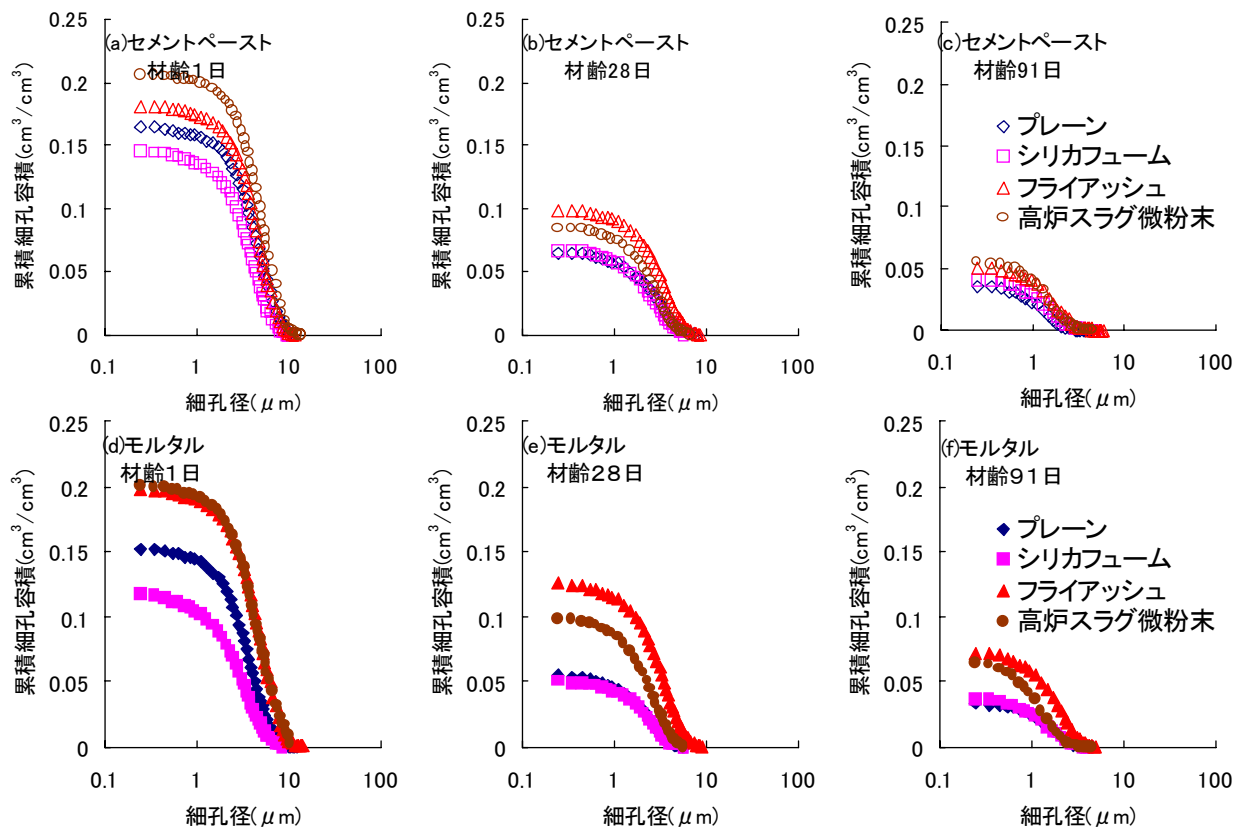


(c) (a) の 2 値化像



(d) (b) の 2 値化像

写真-1 モルタル研磨面の反射電子像の 2 値化(プレーン)



図ー１ セメントペーストおよびモルタルの細孔径分布

反射電子像は白色の粒子が未水和セメントであり，灰色が水和生成物，黒色は毛細管空隙に相当する。材齢 1 日では連続的な大きな毛細管空隙が存在するが，材齢 91 日では，それらの粗大な毛細管空隙が充填，細分化され，毛細管空隙は分散して存在していることが確かめられる。

3. 結果および考察

3.1 混和材の混入が細孔径分布に与える影響

図ー 1 は各種混和材を混入したセメントペーストおよびモルタルの累積細孔径分布の相違を示したものである。材齢の進行にともなう累積細孔曲線の変化は明らかであり，水銀圧入法では必ずしも変化が明らかではない粗大な径の細孔組織も，材齢の進行にともない大きく変化している。混和材の有無，細骨材の有無にかかわらず，いずれの場合も累積細孔径分布曲線は，一般的な水銀圧入法のそれと同様に逆 S 字型の曲線を示し，細孔径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の毛細管空隙量の変化は小さく， $1\ \mu\text{m}$ 以上の径の毛細管空隙量とその累積細孔径分布の相違がセメント硬

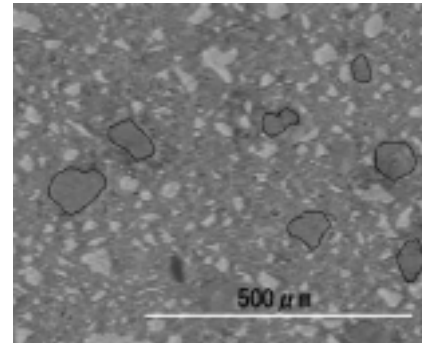
化体の毛細管空隙構造の特徴を表している。また，最大細孔径（累積細孔曲線の立ち上がり部：水銀圧入法のしきい径に相当）は，材齢の進行にともない小さくなり，同材齢においてもシリカフュームを混入すると最大細孔径が小さくなり，フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を混入することで最大細孔径が大きくなる傾向を示し，この値は水銀圧入法のしきい径と比較して 1 オーダー大きくなっている。

セメントペーストの毛細管空隙量について，プレーンペーストを基準に比較すると，シリカフュームの混入により材齢 1 日にて既に毛細管空隙量はプレーンペーストより小さくなっている。フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末混入ペーストは，材齢 1 日においてはプレーンペーストよりも大きな毛細管空隙量を有する。混和材を混入しても全細孔量に大きな相違はないことを考慮すると⁵⁾，フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を混入したペーストでは，粗大な径の毛細管空隙が多いことに対応して，画像解析が対象とする径より小さな空隙量は少ない

と考えられる。また、フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末ペーストでは、長期間にわたって毛細管空隙量が継続して減少していくのに対して、プレーンおよびシリカフューム混入ペーストでは、材齢 28 日以降の粗大な毛細管空隙の実質的な変化はかなり小さい。材齢 91 日においては、いずれのセメントペーストにおいても毛細管空隙量は、ほぼ等しくなっているが、その量は必ずしも少ないとはいえないようである。

モルタルの場合も、混和材の種類による細孔径分布の相違の傾向は、セメントペーストとほぼ同様である。すなわち、材齢 1 日にてシリカフューム混入モルタルは、既にプレーンモルタルよりも小さな空隙量を示し、粗大な毛細管空隙は減少しているが、材齢 28 日以降ではプレーンモルタルとの差は認められず、また全空隙量の変化も小さい。一方、フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を混入したモルタルは、材齢の進行にともない空隙量は減少するが、長期材齢でも粗大な空隙量はプレーンモルタルよりも大きいままである。

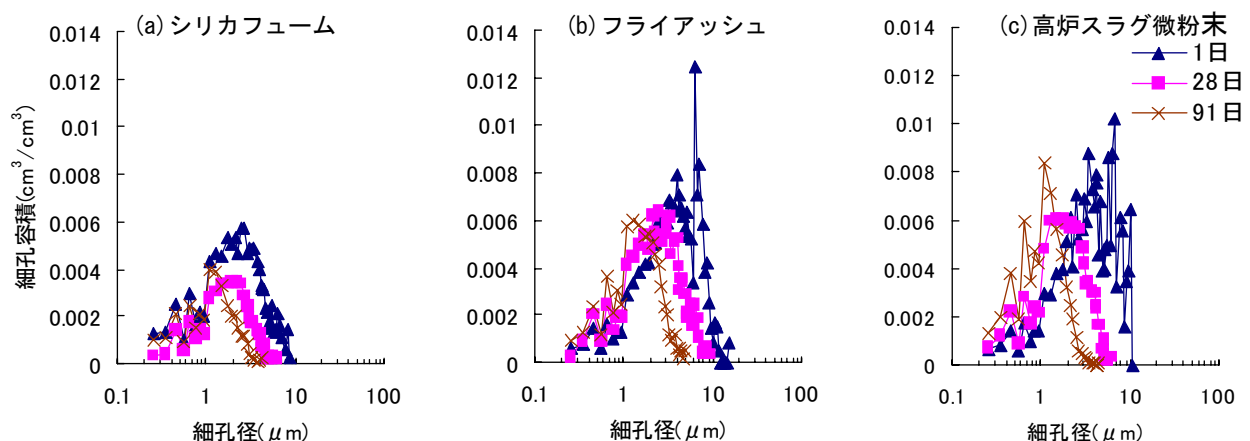
モルタルとセメントペーストを比較すると、シリカフュームモルタルでは、粗大な径の毛細管空隙量がセメントペーストより少なく、特に材齢 1 日において大きな相違が見られる。一般に、セメントペーストとモルタルの細孔構造を比較した場合、モルタルにおいては、骨材-セメントペースト界面遷移領域（遷移帯）が存在するため、粗大な毛細管空隙がセメントペーストより多く存在すると考えられる。しかし、本実



写真－2 シリカフュームペースト(材齢 1 日)
(黒の縁取りはシリカフュームの凝集部分)

験では、画像解析の対象領域として界面から離れたセメントペーストマトリックスを観察しているため、骨材-セメントペースト界面遷移領域の影響が小さくなったと考えられる。また、写真－2 はシリカフューム混入セメントペーストの材齢 1 日の反射電子像の例を示したものである。シリカフュームを混入したセメントペーストでは、高性能減水剤を使用して十分に練混ぜを行っても、シリカフュームが完全に均一に分散してはおらず、多数の凝集体を形成している。一方、モルタルにおいてはそのような凝集塊は認められなかった。すなわち、セメントペーストにおいては、シリカフュームの分散度がモルタルより低いようであり、このことは、モルタルにおいては骨材が存在することによる、練混ぜ時の骨材との剪断作用によってシリカフュームの凝集体が分断され、分散効果が大きくなることを示している。

図－2 は各種混和材を混入したモルタルの細孔径分布を示したものである。材齢の進行にと



図－2 モルタルの細孔径分布

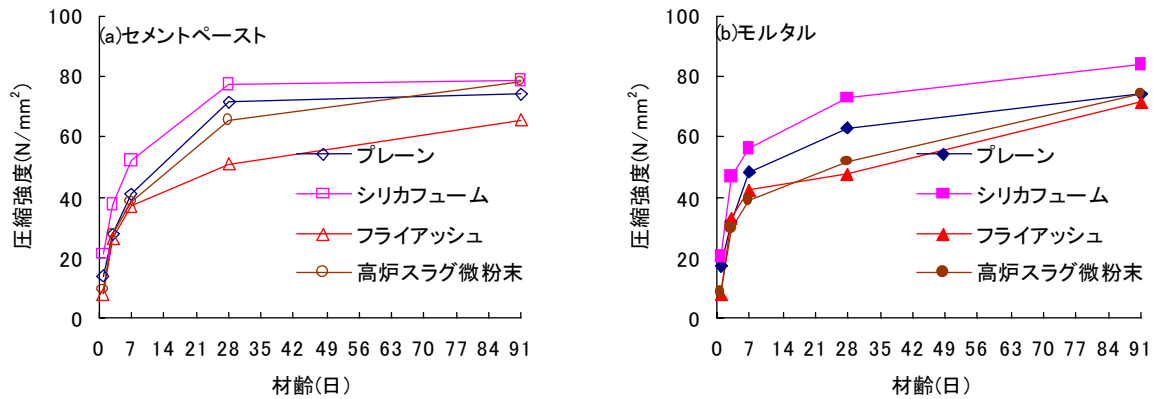


図-3 セメントペーストおよびモルタルの圧縮強度の経時変化

もない細孔容積が最も多い細孔径（卓越径）が小さくなることが明らかであるが、その径の大きさは、混和材の種類によって異なっている。材齢1日において、シリカフュームモルタルではその径は $3\sim4\mu\text{m}$ であるが、フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末モルタルでは径が $7\sim9\mu\text{m}$ 程度と約2倍程度まで大きくなっている。このような若材齢の大きな相違は、混和材の粒度を考慮すると、初期の混和材充填の影響を受けていると考えられる。材齢91日では、卓越径は混和材の種類に関係なく全て $1\mu\text{m}$ 程度に低下し、粗大な毛細管空隙も材齢の進行にともない細分化が進行しているのは明らかである。また、 $1\mu\text{m}$ 以下の細孔径の範囲に関して、シリカフュームモルタルでは材齢の進行にともない細孔量が減少する傾向を示し、全ての範囲の径において空隙の細分化が進行し、より微細な空隙は充填されていくと考えられる。これに対して、フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末モルタルでは、全空隙量は減少し、材齢の進行にともない緻密化は明らかであるが、径が 0.2

$\sim 1\mu\text{m}$ 程度の空隙量は逆に若干増加する傾向を示し、数 100nm の範囲内において実質的な緻密化はあまり進行していない。このことは、毛細管空隙径全体の細孔構造を考えた場合、フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末モルタルでは、長期材齢において空隙組織の細分化は進行するが、粗な空隙組織の割合が多いことを示唆している⁶⁾。

3.2 混和材の混入による毛細管空隙量の相違が圧縮強度へ与える影響

図-3はセメントペーストおよびモルタルの圧縮強度の経時変化を示したものである。セメントペーストおよびモルタルの圧縮強度の材齢進行にともなう変化の傾向は、ほぼ同様である。シリカフュームモルタルは、材齢1日から既にプレーンよりも高い圧縮強度を示す。フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末モルタルは、初期材齢でプレーンより低い強度を示すが、ポズラン反応および潜在水硬性による強度発現のため材齢28日以降の強度増加が大きく、材齢91日ではプレーンと同程度の強度となる。

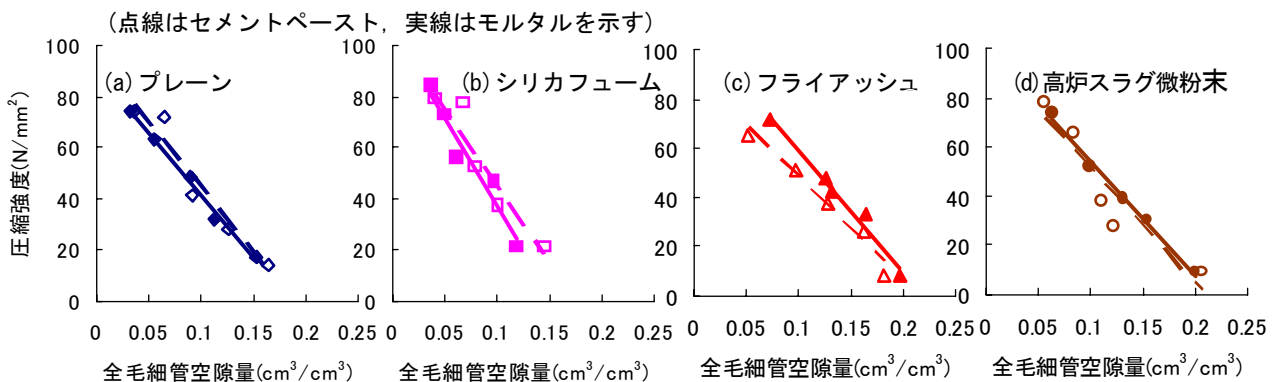


図-4 各種モルタルの圧縮強度と毛細管空隙量の関係

図-4は、各種モルタルの圧縮強度と全毛細管空隙の関係を示したものである。最小自乗法による近似直線もあわせて示したが、両者には良好な相関性が認められる⁹⁾。しかし、圧縮強度と比較的粗大な毛細管空隙量との関係は、混和材の種類によって若干異なり、シリカフュームを混入した場合、粗大な毛細管空隙の減少による圧縮強度の増大割合は大きく、フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末系ではその割合は小さい。また、粗大な毛細管空隙量が同じであっても、各混和材間で圧縮強度は大きく異なり、特に早期材齢の粗大な毛細管空隙率が大きい範囲にてその差は大きい。したがって、粗大な径の空隙率が強度特性を反映しうるパラメータとしての有効性は、全空隙量に対する割合に強く依存し、早期材齢の粗大径空隙が多くかつ全空隙量も大である場合には、画像解析で求められる空隙率は強度との関連性が小さいといえる。しかし、長期材齢にて細孔の緻密化が進むと、いずれのモルタルも同じ空隙率に対してほぼ同程度の強度を示すようになり、画像解析にて求めた粗大径の空隙構造の変化は、系全体の細孔構造の変化を代表するようになることを示している。さらに、そのような粗大空隙の特性により強度特性がある程度一意的に定まることより、セメント硬化体の強度が長期材齢においては、寸法の大きな欠陥に影響を受けることも反映していると考えられる。

4. 結論

- (1) 反射電子像の画像解析による細孔組織の定量評価においては、約 $1\mu\text{m}$ 以上の径の毛細管空隙量によって細孔構造の特徴が決定づけられる。また、最大細孔径も材齢の進行にともない小さくなるだけでなく、混和材の種類によって変化する。
- (2) シリカフュームを混入すると、材齢1日における毛細管空隙量が少ない。フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末の混入により、材齢1日の毛細管空隙量は多くなるが、長

期にわたって毛細管空隙量は減少する。

- (3) 最大細孔径は、シリカフュームを混入すると小さくなり、フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を混入すると大きくなる。
- (4) セメントペーストおよびモルタルの圧縮強度は、比較的大きな毛細管空隙量と良好な相関性を有する。
- (5) 毛細管空隙構造と圧縮強度発現特性の対応は、混和材の種類によって異なる。画像解析の対象となる粗大な毛細管空隙構造の強度特性のパラメータとしての有効性は材齢によって大きく異なる。

参考文献

- 1) 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
- 2) Scrivener, K.L. and Pratt, P.L. : Back-scattered electron images of polished cement sections in scanning electron microscope, *Proc. 6th Int. Conf. on Cement Microscopy*, New Mexico, pp.145-155, 1984
- 3) Diamond, S. and Leeman, M.E. : Pore size distributions in hardened cement paste by SEM image analysis, *MRS Symp. Proc. Vol.370*, pp.217-226, 1995
- 4) 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
- 5) 内川浩：混合セメントの水和および構造形成に及ぼす混合剤の効果(その4)，セメント・コンクリート，No.488，pp.33-48，1987
- 6) 内川浩，羽原俊祐，沢木大介：硬化モルタル及びコンクリート中の遷移帯厚さと強度との関係の検討，コンクリート工学論文集，第4巻第2号，pp.1-8，1993