

論文 セメント粒子径が粗大な毛細管空隙構造に及ぼす影響

五十嵐 心一*1・渡辺 暁央*2・川村 満紀*3

要旨: 粒子径の異なる 2, 3 のセメントを用いて作製したセメントペーストの内部組織の形成過程を, 反射電子像の画像解析法を用いて, 凝結特性と水和度および粗大な毛細管空隙構造の特徴と関連付けながら実験的に検討した。セメント粒子径は粒子の空間充填に大きな影響を及ぼし, 粒子径が小さいほど初期の水和度は大きく, 多量のセメントゲルの生成にともなって, 粗大な毛細管空隙量は少なくなる。また, 長期材齢においては, 粗大な毛細管空隙構造の差は小さくなるが, 未反応粒子の分散特性が微視的構造の差異を特徴づける。

キーワード: セメント粉末度, 反射電子像, 画像解析, 水和度, 毛細管空隙, 粒子分散

1. 序論

コンクリートの物性を論ずる場合, セメントの水和反応の進行過程を考慮し, さらに養生条件や環境条件の相違が内部組織の形成過程に及ぼす影響を理解することが重要である。それらの内部組織の中でも, 細孔構造がコンクリートの物性に及ぼす影響は重大であり, これを明らかにするために, これまで様々な測定手法が用いられている。

著者らは, これまで, コンクリートの物性は微細な細孔組織よりも粗大な毛細管空隙構造に強く影響を受けやすいことに注目して, 従来の水銀圧入法ではその特性を十分に把握するこのできない直径が約 $0.2 \mu\text{m}$ 以上の毛細管空隙構造の特徴を, 研磨面の反射電子像の画像解析を行うことにより明らかにしてきた^{1,2)}。その結果, 水セメント比の相違や鉱物質混和材の混入により, 粗大な毛細管空隙量は相違し, また粗大毛細管空隙のしきい径(累積細孔容積曲線の立ち上がり部)や卓越径の大きさも変化し, いずれも系の水和反応過程の特徴を反映したものであることを指摘した。さらに, 画像解析を用いるならば, 水和反応の進行を, 画像情報から計算された水和度をパラメータとして定量評価でき, それを用いて求めた内部組織の構成相の割合は,

Powers のモデルとも矛盾せず, 強度発現機構の解明にも有用であることを示した²⁾。

しかし, その一方において, コンクリートの水セメント比や混和材の使用など, その他の配合条件が同一であっても, 使用するセメントの粉末度が異なるならば, 初期のコンクリートの練り混ぜ直後のセメント粒子の充填構造が大きく異なり, その結果, 初期の粗大な毛細管空隙構造は大きく相違することが予想される。さらに, 一般に, セメントの粉末度が高いほど反応性は大きく, 凝結も早まる傾向にあるため, その後の水和反応過程および空隙の充填や細分化にも影響を及ぼすことが考えられる。近年においては, セメントの粉末度の影響は, 水和反応モデルや組織形成シミュレーションの結果との整合性から論ぜられることが多いようであり^{3,4)}, セメントの粉末度が内部組織の形成に重大な影響を及ぼすことがシミュレーションの結果から間接的に理解されることもある。しかし, 実際にその結果と比較すべきコンクリートの内部組織の定量的な評価の具体的な報告例は少なく, またシミュレーションにおける仮定が実際の内部組織を再現するうえで, 必ずしも適切ではないことも指摘されている⁵⁾ことを考えると, セメントの粒子径の相違が内部組織の形成に及

*1 金沢大学助教授 大学院自然科学研究科 博(工) (正会員)

*2 金沢大学大学院 自然科学研究科システム創成科学専攻 修(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)

ばす影響を，反射電子像の画像解析により詳細に検討することは重要な意義を有すると考えられる。

本研究においては，粉末度の異なるセメントを使用して作製されたセメントペーストに対して，研磨面の反射電子像の画像解析を行

い，水和度，粗大な毛細管空隙構造の相違および残存未水和セメント粒子の分布特性の幾何学的特徴から，セメントの粒子径が内部組織形成に及ぼす影響を実験的に明らかにすることを目的としている。

2. 実験方法

2.1 使用材料およびセメントペーストの配合

使用したセメントは普通ポルトランドセメント，高炉セメント B 種および微粒子セメントである。これらの物理的性質を表-1 に示す。なお，この微粒子セメントには高炉スラグ微粉末が含まれ，その含有量は高炉セメント B 種相当量である。作製したセメントペーストの水セメント比は，0.40 とし，微粒子セメントペーストの作製においては，普通ポルトランドセメントペーストと同程度のワーカビリティが得られるように，セメント質量の 0.3% のポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を使用した。

2.2 凝結試験

JIS R 5201 に準じて，水セメント比が 0.40 のセメントペーストを練り混ぜ，凝結試験を行った。

2.3 圧縮強度試験

JSCE-F506 に従って直径 50mm，高さ 100mm の円柱供試体を作製した。材齢 24 時間にて脱型し，その後 20 日の水中養生を行った。所定材齢（1, 7, 28 および 91 日）にて，JSCE-F506 に従って圧縮強度試験を行った。

2.4 反射電子像観察および画像解析

圧縮強度試験用供試体と同様にして作製した供試体から，所定材齢にて，供試体中心部から厚さが約 10mm の板片を切り出し，エタノールに

表-1 使用セメントの物理的性質

		微粒子セメント(FINE)	高炉セメント B 種(SLG)	普通ポルトランドセメント(OPC)
密度(g/cm ³)		3.02	3.05	3.16
比表面積(cm ² /g)		5830	3780	3310
凝結	水量	32.2%	29.3%	27.5%
	始発	2:35	2:09	2:20
	終結	3:55	3:32	3:30

24 時間浸漬して水分との置換を行った。その後，真空装置を用いて，低粘度エポキシ樹脂を含浸させた。エポキシ樹脂の硬化後，耐水研磨紙およびダイヤモンドスラリーを用いて表面を注意深く研磨して，表面に金-パラジウム蒸着を施して，電子顕微鏡観察用試料とした。

4 分割反射電子検出器を備えた走査型電子顕微鏡を用いて，観察倍率 500 倍にて研磨面の反射電子像をコンピューターに取り込んだ。一試料に対して取り込む画像の数は，画像解析結果の統計的な変動を考慮して，セメントペースト中から無作為に最低 10 箇所以上の画像を取り込んだ。それぞれの像は 1148 × 1000 ピクセルからなり，1 画素は約 0.22 × 0.22 μm に相当する。取り込んだ画像に対して，ノイズ除去等の 1 次フィルター処理を行った後，未水和セメント粒子または毛細管空隙を抽出するように，動的閾値法を用い，それが目視判断と一致するようにして二値化を行った。抽出された対象画素領域にラベリングを行った後に，それぞれの構成相に相当する画素をカウントすることにより面積を求めた。セメントペースト中の構成相の分布は 3 次元的に完全に等方性であり，かつ各構成粒子は完全にランダムに分布していると仮定し，求めた面積率は体積率に等しいとした。求められた未水和セメント体積率と練り混ぜ初期のセメントの体積率の比から水和度を求めた²⁾。た

表-2 凝結試験結果

	始発	終結
微粒子セメント高性能減水剤=0.3%	4 : 20	7 : 20
高性能減水剤=0%	3 : 05	5 : 25
高炉セメント B 種	3 : 40	6 : 25
普通ポルトランドセメント	4 : 15	6 : 52

だし、グレーレベルから高炉スラグ微粉末とセメント粒子を区別することは困難であるため、微粒子セメントおよび高炉スラグセメントペーストにおいては、全粉体（結合材）の面積率の変化から水和度を計算した。

その他に画像解析により、以下の値を計算し、着目している構成相の空間分布に関する特性値とした。

(a) **細孔径分布**: ラベリングされた毛細管空隙クラスターに対して、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ることによって、粗大な毛細管空隙に関する累積細孔径分布を得た。

(b) **平均粒子径**: 個々のセメント粒子の円相当径を単位厚さの円筒粒子と仮定して、質量分布に換算したときの中位値を平均粒子径とした。

(c) **平均セメント粒子間最小表面距離**: 個々のセメント粒子をその重心を中心とする円に換算し、近傍に存在する粒子との最小粒子表面間の距離を求め、それらの平均値を求めた。

(d) **粒子個数密度**: 着目領域内に存在するセメント粒子の個数から、粒子個数密度を求めた。

3. 実験結果

3.1 凝結試験結果と水和の進行

表-2に水セメント比が0.4のセメントペーストに対して行った凝結試験の結果を示す。表中には、参考のために高性能減水剤を用いない微粒子セメントペーストの結果も合わせて示している。高性能減水剤を用いない場合は、微粒子セメントは高炉セメントよりも凝結は早くなっており、粉末度が高いことによる効果が現れている。高性能減水剤を使用すると、明らかに凝結は遅延されているようであるが、しかしその場合でも、普通ポルトランドセメントの場合と比較して遅延の程度は大きくはない。セメント中に含まれているスラグ粒子の反応性はセメン

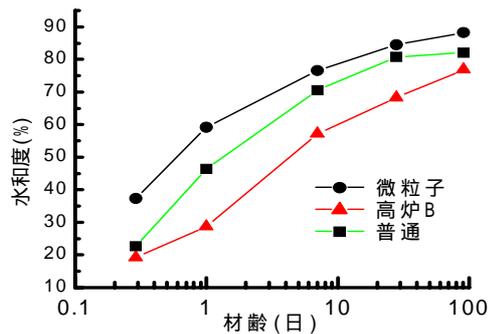


図-1 水和度の変化

トに比べれば低いことを考慮すると、これらの結果は実質的には微粒子セメント中では普通セメント以上に水和が促進されていたことを示唆している。

図-1 は画像解析により求めた時間ともなう水和度の進行状況を示したものである。いずれの材齢においても、微粒子セメントペーストの水和度が最も高く、高炉スラグセメントペーストが最も低くなっている。特に、凝結時および材齢1日の初期における水和度の差が大きい。しかし、材齢の進行にともない各セメントペースト間の水和度の差は小さくなり、材齢28日以降では、普通ポルトランドセメントでは水和の進行はほぼ停滞しているが、高炉スラグセメントペーストでは、高炉スラグの反応の寄与が大きくなるようであり、材齢91日では、各セメントペースト間の水和度の差は10%程度以下になっている。終結を材齢初期における連続した骨格構造の形成期とみなすならば、図-1は微粒子セメントの方が連続した固体構造形成のために多くの水和反応生成物を生成していたことを示し、反応性の低いスラグ粒子を固体構造の中に取り込みながら組織形成が進んでいたことが伺

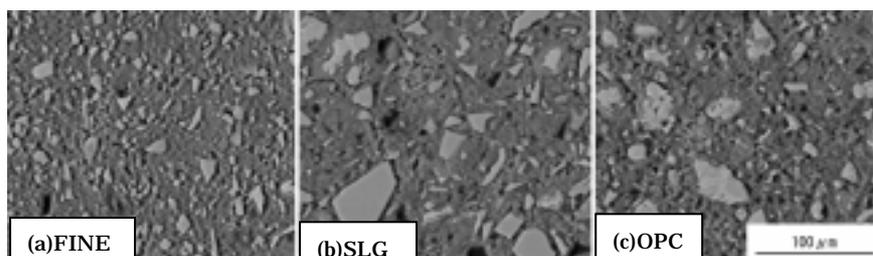


図-2 反射電子像の例（材齢7日）

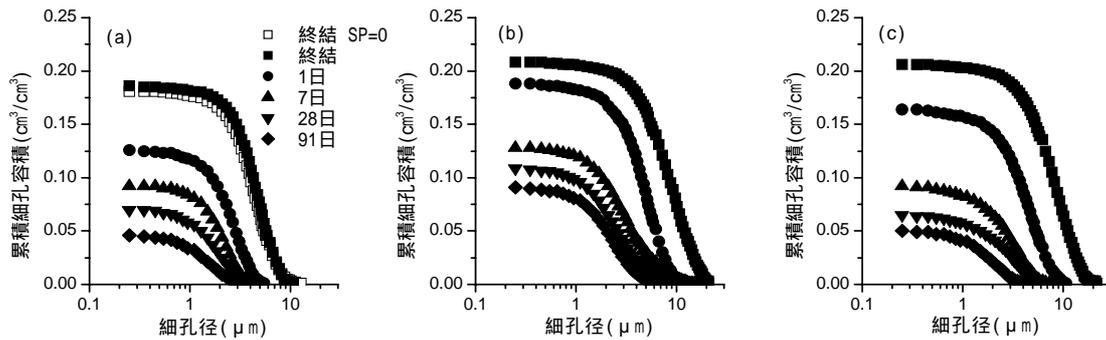


図-3 セメントペーストの細孔径分布
(a)微粒子セメント(b)高炉スラグセメント(c)普通ポルトランドセメント

える。

図-2は材齢7日における反射電子像の例を示したものである。微粒子セメントペーストにおいては粗大な空隙はかなり少なく、また高炉スラグセメントペーストでは孤立した粗大空隙の存在するのが特徴である。いずれのセメントペーストにも繊維状の反応生成物が確認でき、また、未反応の残存セメント粒子寸法はそれぞれで大きく異なり、微粒子セメントでは、全体的にセメントペースト構成相の寸法が小さいことがわかる。

3.2 毛細管空隙構造の相違

図-3は画像解析により求めたそれぞれのセメントペースト中の粗大な毛細管空隙の累積細孔径分布を示したものである。毛細管空隙構造の相違は材齢初期において明瞭であり、材齢7日程度までは微粒子セメントペーストの方が粗大な空隙に関する累積細孔容積は小さい。また最大細孔径(しきい径)も大きく異なり、凝結時においては、高炉スラグセメントおよび普通ポルトランドセメントペーストでは20 μm 程度の最大細孔径を示し、直径が5 μm 程度以下の毛細管空隙はほとんど存在しない。一方、微粒子セメントを用いた場合は、凝結時の最大細孔径は8 μm 程度であるが、普通セメントペーストと同様に5 μm 以下の細孔がほとんど存在せず、粗大な毛細管空隙の直径の分布範囲はかなり狭い。これらの特徴はセメント粒子の充填の影響によると考えられ、セメントの粒子径が小さくなると、初期のセメント粒子の充填において粒子個

数密度が増大し、さらに高性能減水剤を使用したことにより粒子間距離が変化し、結果として粗大な空隙構造における細孔径が小さくなったものと考えられる。その後の水和反応の進行とともに粗大な空隙は減少していくが、高炉スラグセメントペーストは粒子径が粗く、反応性も低いために、長期材齢における粗大毛細管空隙量が多くなっている。さらに、本画像解析法においては、2次元画像における不規則形状のアスペクト比の大きな空隙も、円相当径に換算して細孔径分布を求めていることから、最大細孔径は細孔の連結性も反映した特性値とみなすこともできる。したがって、セメント粒子径が大きくなるほど、材齢初期における粗大な毛細管空隙の連結性は高くなる。換言すれば供試体表面から内部へと連結する粗大径の細孔の存在す

表-3 粒子分布特性解析結果

	材齢	粒子表面間距離(μm)	平均径(μm)	密度(個/ mm^2)
微粒子セメント	(初期)		8.0	.
	終結時	1.5	8.6	21400
	1日	2.1	7.7	19200
	7日	4.2	8.6	5000
	28日	5.2	7.5	4100
	91日	10.9	11.6	1000
高炉セメント	(初期)		15.0	
	終結時	1.7	14.7	15800
	1日	1.8	17.5	13500
	7日	4.0	19.3	4100
	28日	6.7	21.7	1800
	91日	7.9	22.0	1500
普通ポルトランドセメント	(初期)		16.0	
	終結時	4.0	20.3	10500
	1日	5.7	21.0	6400
	7日	8.0	18.2	5800
	28日	12.8	21.2	2000
	91日	15.2	26.3	950

る割合が高いことを示唆している。

3.3 セメント粒子分布特性

セメントペーストにおける細孔構造の形成は、水和反応にともなうセメント粒子面積率の減少の反映である。この場合、水和度の増加として表れるセメント粒子体積の減少には、使用したセメントの粒度分布特性が反映されない。そこで、本研究においては、残存する未水和セメント（結合材粒子）の分布特性から、セメント粒子径の相違の影響の把握を試みた。

表-3 に画像解析により求めた粒子分布に関する特性値の計算結果を示す。個々の残存未水和セメント（結合材）粒子の近傍における他粒子との粒子表面間距離の最小値の平均値は、凝結時では多数の未水和セメント粒子が存在するため、微粒子セメントも高炉セメントも最小粒子表面間距離は1~2 μm 程度である。材齢の進行にともない、小さなセメント粒子は消失していくため、粒子表面間距離は増大し、材齢91日では8~15 μm 程度にまで拡大している。しかし、この場合、高炉セメントペーストにおける距離が最も小さい。一方、残存している未水和セメント粒子の平均径に関しては、初期のセメントの粒子径分布をロジラム分布で表したときの中位径を初期値とした場合、材齢の進行にともないいずれのセメントペーストにおいても、セメント粒子の平均径は初期値よりも大きくなっていく。微粒子セメントでは平均径の増大は2 μm 程度であるが、粒子径の大きな高炉スラグセメントや普通ポルトランドセメントでは、材齢の進行にともなう平均径の増大が顕著である。セメント粒子個数密度の変化を見ると、材齢の進行にともない粒子密度が低下していくのは自明であるが、その減少割合はセメント種類によって異なる。すなわち、材齢91日にて、微粒子セメントの個数は初期の約1/20に低下するが、高炉スラグセメントおよび普通ポルトランドセメントでは約1/10であり、低下割合は微粒子セメントが大きい。以上の計算結果は、水和の進行にともなう粒子分布特性の変化を特

徴的に表し、粒子径の小さいセメント粒子は早期に消失してしまうが、径の大きなセメント粒子は、なお大きな粒子のまま残存する傾向が現れ、長期材齢においては、粒子密度は同程度でも、反応性によって残存する粒子の大きさが異なることを示している。

4. 考察

本研究にて用いた微粒子セメントはスラグ微粉末を含んだ混合セメントであり、その組成から判断して、体積にして約50%程度のスラグ粒子を含んでいる。この微粒子セメントと組成の類似した高炉セメントB種の水和度を比較すると、凝結は微粒子セメントの方が早く（高性能AE減水剤無添加の場合）、また材齢1日では微粒子セメントの水和度はおよそ2倍程度の値を示し、またその値もスラグの体積率にほぼ相当する50%を超えている。これより、材齢1日までに、すでに高炉スラグ微粉末はかなり反応していると考えられる。すなわち、セメントを微粉末化することによる比表面積の増大と個々の粒子の反応性の変化⁶⁾によって、若材齢にて多量の反応生成物が水和反応により生成され、それが空隙の充填、細分化を促進し、図-3に示した毛細管空隙量の減少をもたらしている。このようにセメント粒子が微細になるほど、凝結時に多量の反応生成物が生成されて骨格構造を形成することは、シミュレーションの結果からも明らかにされており³⁾、材齢の進行にともなう組織形成の傾向は、構成相の大きさの分布範囲が実際のセメントペーストとは異なるものの、本画像解析結果とも一致している。以上のように微粒子セメントにおいては、材齢1日程度までの若材齢において、水和度と空隙構造に大きな相違があることから、セメントの粒子径は、材齢初期におけるセメントゲルの量と空隙径の変化に関連した物性への影響、例えば、初期の自己収縮特性への影響が考えられる^{3,7)}。

一方、材齢の進行にともない、セメント粒子径の相違にともなう粗大毛細管空隙構造の差は

小さくなり、長期材齢では普通ポルトランドセメントペーストと同様な空隙構造を示し、水和度の差も大きくはない。しかし、その一方にて、固体構造には幾何学的な特徴に差異を生じている。つまり、微粒子セメントでは、セメントゲルマトリックス中に直径の小さな未反応粒子が分散した状態になっている。これに対して、高炉スラグセメントや普通セメントペーストでは、セメントゲルマトリックス中に大きな未反応粒子が分散した状態であり、特にスラグ粒子はその個数が多い。材齢の進行とともに粒子分散の特徴の差は強く現れるようであり、材齢 91 日では、残存未水和粒子の大きさは、高炉セメントと微粒子セメントでは 2 倍程度の差があり、また、普通セメントペーストとではその差はさらに拡大している。すなわち、セメントペーストの微視的構造の特徴を粒子とマトリックスの 2 つの構成相で代表させる考え方に立つ場合⁸⁾、セメント粒子径の組織形成への影響は、マトリックスと分散相の間の幾何学的特徴の変化として現れていることになる。このことは、セメントペースト自体の均質性が大きく異なることを表し、また、その中に存在するような未反応粒子は補強材として機能しうること、および反応後のセメント粒子位置に中空粒子 (Hadley 粒子: 図-2 参照) も分散粒子として存在することを考慮すると⁸⁾、このような固体構造の特徴は、微細なひびわれの発生や進行に影響を及ぼすと考えられる。

5. 結論

- (1)セメント粒子径が小さくなるほど、凝結時の水和度は高く、粗大な毛細管空隙量は少ない。
- (2)粗大な毛細管空隙構造におけるしきい径はセメント粒子径が小さいほど小さく、粒子間距離と空隙の連続性の低下を反映している。
- (3)セメント粒子径が長期材齢における粗大な空隙構造に及ぼす影響は小さい。
- (4)セメント粒子径の内部組織への長期材齢における影響は、分散している未水和粒子とそ

れを囲むセメントゲルマトリックス間の幾何学的特徴に現れ、それはセメント粒子の反応性と組織の均質性を反映している。

参考文献

- 1) 渡辺暁央, 五十嵐心一, 川村満紀: 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.24, No.1, pp.483-488,2002
- 2) 五十嵐心一, 渡辺暁央, 川村満紀: 反射電子像の画像解析によるセメントの水和度の推定と強度に関する一考察, コンクリート工学論文集, Vol.14, No.2, 2003(登載決定)
- 3) Bentz, D.P. et al: Influence of cement particle size distribution on early age autogenous shrinkage strains and stresses in cement based materials, Journal of American Ceramic Society, Vol84, No.1, pp.129-35, 2001
- 4) Navi, P. and Pignat, C.: Effects of cement size distribution on capillary pore structure of simulated cement paste, Computational Materials Science, Vol.16, pp.285-293, 1999
- 5) Diamond, S.: Modeling vs. microstructure :Two case studies, Proc. 8th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials, Athens, pp.105-112, 2001
- 6) Bonen, D. and Diamond, S.: Application of image analysis to a comparison of ball mill and high pressure roller mill ground cement, Proc. 13th Intl. Conf. on Cement Microscopy, pp.101-119, 1991
- 7) 五十嵐心一, 川村満紀, 森下隆志: 若材齢における高強度コンクリートの内部組織の特徴と自己収縮拘束特性, 土木学会論文集, No.704 /V-55, pp.173-186, 2002.5
- 8) Diamond, S. and Bonen, D.: Microstructure of hardened cement paste-a new interpretation, Journal of American Ceramic Society, Vol.76, No.12, pp.2993-99, 1993