

論文 養生条件の相違によるセメントペーストの細孔構造の変化と圧縮強度特性

渡辺暁央*¹・五十嵐心一*²・川村満紀*³

要旨：2，3の養生条件で作製されたセメントペーストの毛細管空隙構造の形成の特徴を反射電子像の画像解析により評価し，圧縮強度との関係を検討した。養生時の水分供給の有無による組織の相違は小さいことが確認され，これは細孔構造の連続性に関連している。また，養生温度を変化させた場合では，圧縮強度とゲルスペース比の関係が異なる。高温養生が細孔構造の形成に及ぼす影響は水セメント比によって異なり，従来から指摘されている範囲より大きな細孔径の範囲における粗径化が確認された。

キーワード：反射電子像，画像解析，毛細管空隙，細孔径分布，養生

1. 序論

セメントの水和反応過程において，使用材料および配合が同一であっても，養生条件が異なれば，その後の内部組織の特徴が異なることは古くから指摘されている。その条件の中でも，養生温度が組織形成に及ぼす影響は，水和熱とマスコンクリートの物性の把握という点から重大な意義を有するため，これまでも詳細に検討されてきた。一般的には，高温下におかれるとセメントの水和反応過程において初期の反応は促進されるが，その後の水和反応生成物の析出に影響を及ぼし，結果として組織は粗になるため，長期材齢における強度増加が小さくなるといわれている¹⁾。一方，そのような養生温度が組織形成に及ぼす影響は，低水セメント比の高強度コンクリートの組織形成においては，水分の供給条件の影響とも密接に関連することになる。すなわち，結合材量が増すことによる温度上昇は水和を促進するが，外部から水分が供給されない場合，その後の水和反応の進行が妨げられ，結果として組織は早期から多孔質な状態にとどまることになる²⁾。

以上のような養生条件が内部組織形成に及ぼ

す影響は，これまで水銀圧入法によって評価された細孔構造の変化から明らかにされてきた。例えば，森本ら³⁾は初期に高温養生を行うことにより毛細管空隙中の径の大きな細孔の割合が増加し，圧縮強度の低下はその大きな細孔量により説明できることを示している。一方，養生条件の変化によりもたらされる細孔構造の変化は，水銀圧入法では適切に測定することができない粗大な毛細管空隙構造においても生じていることが反射電子像の観察により指摘されている⁴⁾。そのような特徴的な組織変化を，温度条件および水分供給条件の異なる環境下での水和反応の進行の度合いの定量評価値と直接関連付けることができれば，種々の養生条件におけるコンクリートの物性の変化を水和反応の進行をパラメーターとして合理的に理解できる可能性がある。これに対して，著者らはこれまで画像解析法と Powers の水和反応モデル⁵⁾を組み合わせることにより，コンクリートの内部組織の特徴を水和反応の進行と関連づけられることを示し，画像解析法の有効性を示してきた。

本研究においては，その画像解析法を適用して，水セメント比の異なるセメントペーストに

*1 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)

*2 金沢大学助教授 大学院自然科学研究科 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)

対して、養生時の水分供給および温度条件を変化させた場合の内部組織変化を明らかにすることを目的としている。さらに、細孔構造の変化を水和度の変化と関連付けて、養生条件の変化が内部組織形成に及ぼす影響を水和反応の進行への影響の観点から論ずる。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

セメントは普通ポルトランドセメント（密度：3.15g/cm³，比表面積：3310cm²/g）を使用した。水セメント比は0.25，0.4および0.6の3種類のセメントペーストを作製した。なお，水セメント比0.25の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。

2.2 養生方法

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。打設直後に密封し，20℃および40℃の恒温室に24時間静置した。20℃の密封養生を行うものは，そのまま脱型せずに密封した状態にした。20℃および40℃の水中養生を行うものは，打設後24時間で脱型し，それぞれの温度の水槽に投入した。

2.3 圧縮強度試験

2.2 に記述した供試体に対して，材齢 1, 7, 28, 91 日において圧縮強度試験を行った。

2.4 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供試体中央部より切り出した。真空樹脂含浸装置にてエポキシ樹脂を含浸させた後，表面を耐水研磨紙およびダイヤモンドスラリーを使用して注意深く研磨し，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。

2.5 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，1 試料に対して 10 枚の反射電子

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 μm に相当する。取り込んだ画像に対して二値化を行ない，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。また，明度の高い未水和セメントについても同様に体積率を求め，式(1)により水和度 α_{BEI} を求めた。

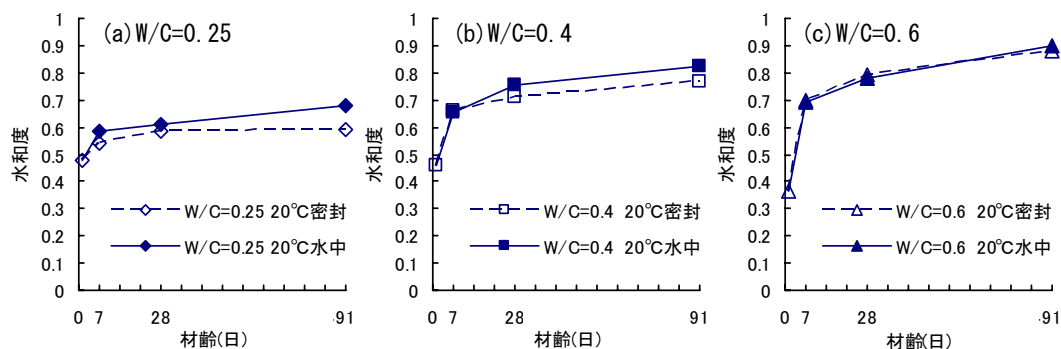
$$\alpha_{BEI} = 1 - \frac{AN_{BEI}}{C_V} \\ = 1 - \frac{\text{画像解析による未水和セメント体積率}}{\text{配合時のセメント体積率}} \quad (1)$$

3. 結果および考察

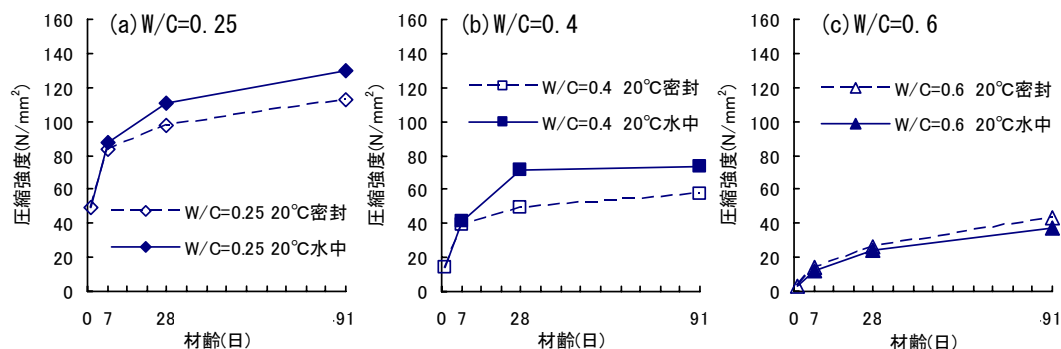
3.1 水分供給の有無による水和反応特性と細孔構造の対応

図-1 は外部からの水分供給の有無が水和度の変化に及ぼす影響を示したものである。水分供給の有無による水和度の差は，水セメント比が 0.6 の場合は，材齢 91 日まで全く差が認められない。これは，水セメント比が 0.6 では，外部からの水分供給がなくても水和反応に必要な水分が練混ぜ水から十分に供給され，内部相対湿度の低下も生じないため水和が十分に進行するためと考えられる。一方，水セメント比 0.25 および 0.4 の場合では，水分供給の有無による水和度の差がそれぞれ材齢 7 日および材齢 28 日から認められるが，この水和度の差は大きくはない。また，水セメント比が 0.25 で密封養生を行った場合，材齢 28 日の時点で既に理論上到達可能な水和度にはほぼ達したため⁶⁾，それ以降の水和反応が停止している様子が画像解析法で求めた水和度にも現れている。

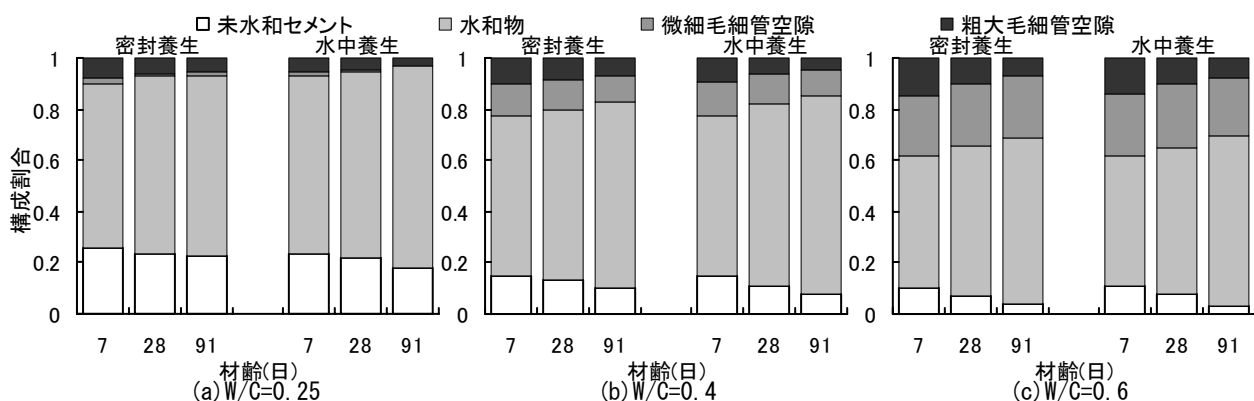
図-2 は，外部からの水分供給の有無による圧縮強度の変化を示したものである。水分供給



図－1 水分供給の有無による水和度の相違



図－2 水分供給の有無による圧縮強度の相違



図－3 水分供給の有無による構成相割合の相違

の有無による強度差は、水セメント比 0.25 および 0.4 では、材齢 28 日以降で顕著に現れており、外部から水分が供給されて水和反応がさらに進行することによって強度が増大することを示している。

図－3 は水分供給の有無による内部構成相の割合の相違を示したものである。この構成割合は(1)式の水和度の結果をもとに、Powers モデル⁵⁾により水和生成物および全毛細管空隙量を求め、画像解析により得られた径が約 0.2 μ m 以上の粗大な毛細管空隙量との差を微細毛細管空隙（細孔径が約 3nm～0.2 μ m）量として求めたものである。水セメント比 0.25 においては、い

れの養生条件においても材齢 7 日以降の粗大毛細管空隙量の変化はわずかであり、水中養生を行った方が材齢の進行にともなう毛細管空隙量の減少が密封養生の場合よりも幾分大きくなる程度である。一方、水セメント比 0.6 の場合も水分供給の有無による毛細管空隙構造の相違は認められない。これは、水セメント比 0.6 のセメントペーストでは水和反応に必要な水分は、内部において供給されるためと考えられる。しかし、低水セメント比の場合は、それとは異なることが考えられる。図－3 (a) と (b), (c) を比較すると明らかなように、低水セメント比では画像解析対象径（約 0.2 μ m）以下の微細な毛細

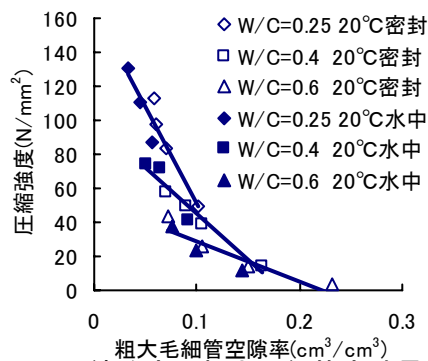


図-4 圧縮強度と粗大毛細管空隙量の関係

管空隙がわずかであり、粗大毛細管空隙はセメントゲルマトリックス中に孤立して分散しているため細孔構造は不連続になっている。一方、高水セメント比では粗大毛細管空隙がそれより小さな毛細管空隙に連結した連続した細孔構造となっている⁵⁾。すなわち水セメント比 0.25 では細孔径分布が不連続となり、材齢 1 日から水中養生を行っても水分は内部にまで十分に供給されないため、結果として、低水セメント比においても水分供給の有無による組織の差が現れなかったものと考えられる。

図-4 は 20℃の養生における圧縮強度と粗大毛細管空隙量の関係を示したものである。水セメント比の相違により回帰直線の勾配が異なるが、水分供給の有無に関わらず水セメント比

が同一であれば同じ直線に従って変化している。

3.2 養生温度の相違による水和反応特性の変化と細孔構造の対応

図-5 は温度条件の相違による水和度の変化を示したものである。養生温度の相違による水和度の変化に関しては、40℃の養生を行うことにより、いずれの水セメント比においても材齢 1 日における水和度が高くなっている。しかし、その後の水和度の増大は、20℃の場合と比較して小さくなり、材齢 91 日では 20℃の場合との水和度の差はほとんど認められない。

図-6 は温度条件の相違による圧縮強度の変化を示したものである。40℃の養生を行うことにより水和反応が促進されるため、いずれの水セメント比においても材齢 1 日の強度が 20℃で養生したものより大きくなっている。一方、長期材齢においては、水セメント比 0.25 では 20℃養生より 40℃養生の方が高い圧縮強度を示すが、水セメント比 0.4 および 0.6 では 40℃養生より 20℃養生の方が高い強度を示す。

圧縮強度の増大がセメントの水和反応による内部組織の形成と対応すると考える場合、水和度の増大と圧縮強度の増大は対応することになる。しかし、図-7 に示すように圧縮強度と水

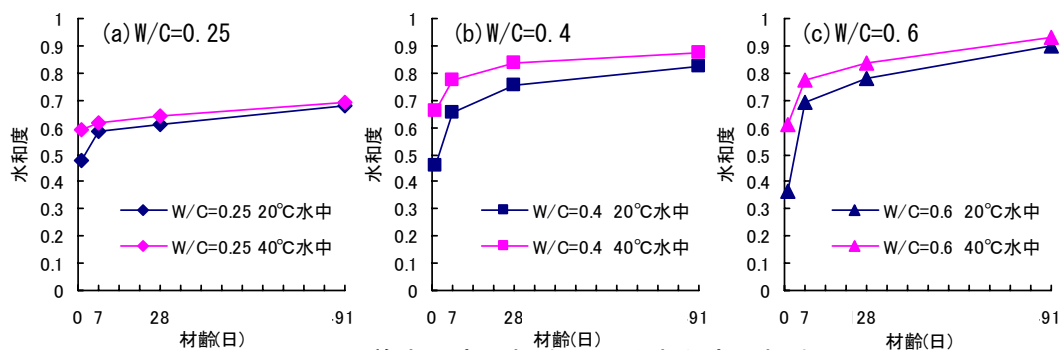


図-5 養生温度の相違による水和度の相違

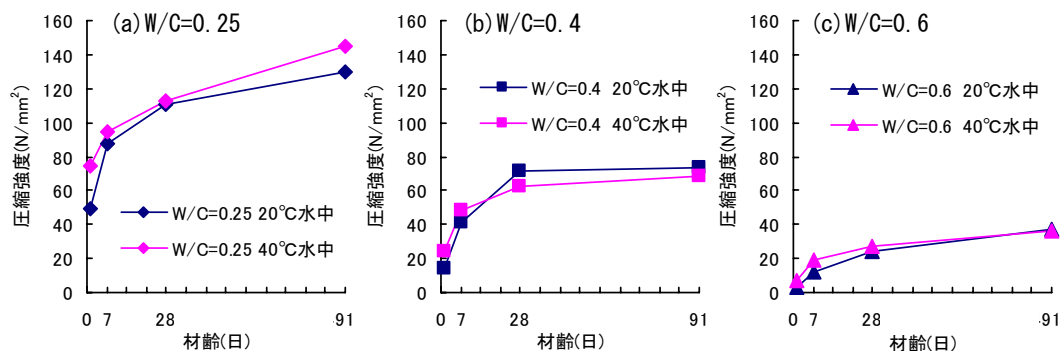


図-6 養生温度の相違による圧縮強度の相違

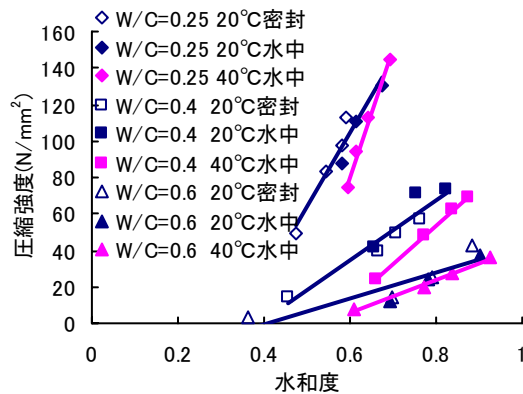


図-7 圧縮強度と水和度の関係

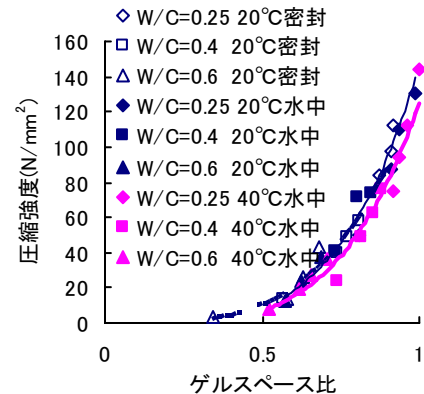


図-8 圧縮強度とゲルスペース比の関係

和度の関係は、温度条件を変化させた場合、強度発現が開始されると推定される限界の水和度に相違が認められ、この水和度が40℃養生を行うことにより高くなる傾向を示している。すなわち、温度条件を変化させることにより形成される組織構造に相違があるため、強度発現に必要な水和度に差を生ずることを示している。図-8は水和度の結果をもとに Powers の水和反応モデル⁵⁾をもとにして求めたゲルスペース比と圧縮強度の関係を示したものである。圧縮強度とゲルスペース比の関係について回帰曲線を求めると、40℃養生では20℃養生と比較して曲線が右側に移動しており、同程度の強度を発現するために必要なゲルスペース比が大きいことを示し、このことも同一の水和度であっても高温で形成された内部組織の強度が低いことを示唆している。

図-9は40℃の養生を行った場合の内部構成相割合を示したものである。図-3の20℃養生の場合と比較すると、水セメント比0.25および0.6では構成割合に大きな相違が認められないが、水セメント比が0.4の場合、40℃の養生

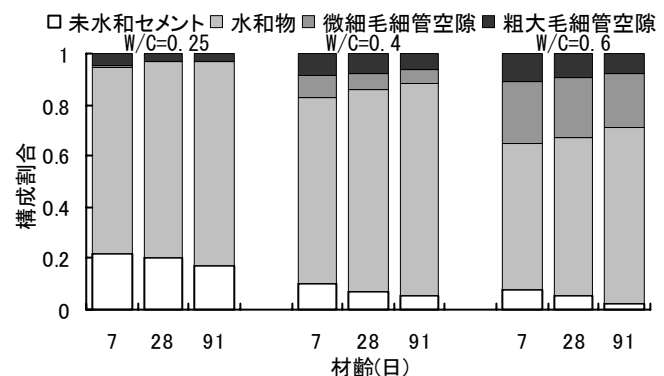


図-9 40℃養生における構成相割合

を行うことにより全毛細管空隙量に対する粗大毛細管空隙量の割合が大きくなっていることがわかる。図-10はほぼ同じ水和度を示す養生温度の異なるセメントペーストの細孔径分布を示したものである。水セメント比0.25では養生温度の相違による差は現れず、水セメント比0.6では40℃の養生を行うことにより粗大毛細管空隙の量が若干多いことがわかる。水セメント比0.4においては、40℃の養生を行うことにより明らかに粗大毛細管空隙量が多くなっている。また、画像解析法におけるしきい径である最大細孔径が大きくなっている。水和度が等しいため画像解析対象径以下の空隙も含めた全毛細管

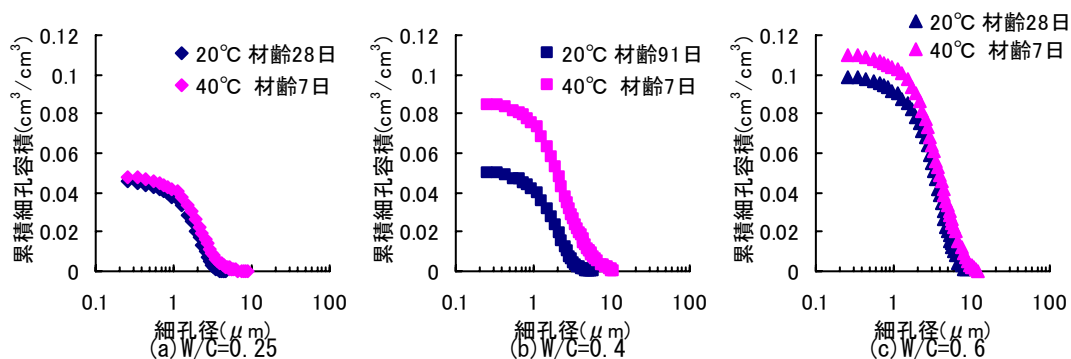


図-10 養生温度の相違による細孔径分布の変化（水中養生）

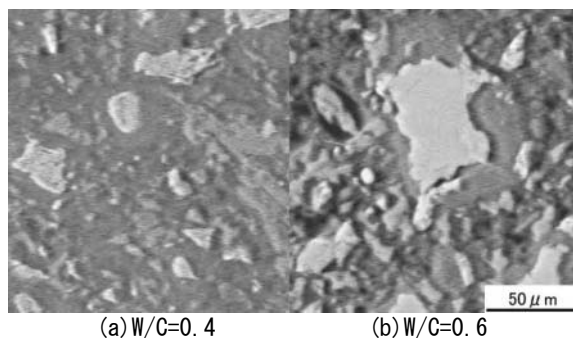


図-11 反射電子像(20℃水中養生, 材齢 28 日)

空隙量はほぼ同じであっても、温度を上昇させることにより粗大な毛細管空隙の量が増大し、さらにその粗大空隙もより粗い径の側へと変化しているといえる。

一般に高温養生を行うと細孔が粗径化することが指摘されているが、水セメント比 0.25 および 0.6 ではそのような現象は確認されなかった。水セメント比 0.6 においては、図-3 および図-9 の構成相割合からも明らかなように、粗大な毛細管空隙(図-11 の黒色の部分)の多い粗い組織であるため、そのような現象を画像解析法から捉えることができなかったと考えられる。一方、水セメント比 0.25 においては、粗大な空隙構造を形成する空間が最初からかなり少なく、温度を上昇させることにより促進される初期の水和反応生成物でそれらの空間の大部分が充填されてしまうため、粗大空隙構造に顕著な変化が現れなかったものと考えられる。

5. 結論

- (1) 材齢 1 日から水中養生を行っても、密封養生を継続したものとの間に水和反応の進行の程度に大きな変化は認められない。高水セメント比では系内に十分な水分を含み、著しく水セメント比の低い場合は既に緻密な組織が形成され水分の内部への浸入が十分行われないことを示している。
- (2) 水セメント比の相違により細孔構造の形成が異なり、低水セメント比になるほど粗大空隙が強度に及ぼす影響が大きくなる。
- (3) Powers モデルにより求めたゲルスペース比

と圧縮強度の関係は養生温度により異なる傾向を示し、40℃の養生を行った場合、回帰曲線がゲルスペース比の大きくなる方に移動する。

- (4) 養生温度による粗大毛細管空隙構造の相違は、水セメント比 0.4 で顕著に現れており、40℃の養生を行うことにより、約 0.2μm 以上の粗大な毛細管空隙構造の範囲にて組織はより粗く、多孔質となる。

参考文献

- 1) Verbeck, G.J. and Helmuth, R.H.: Structures and physical properties of cement paste, Proc. 5th Int. Symp. on the Chemistry of Cement, Tokyo, Part3, pp.1-32, 1968
- 2) 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
- 3) 森本丈太郎, 魚本健人: 初期高温養生したポルトランドセメントの細孔構造に関する研究, コンクリート工学論文集, Vol.7, No.1, pp.153-159, 1996
- 4) Kjellsen, K.O., Detwiler, R.J. and Gjorv, O.E.: Development of microstructures in plain cement pastes hydrated at different temperatures, Cem. Concr. Res., Vol.21, No.1, pp.179-189, 1991
- 5) Powers, T.C.: Physical properties of cement paste, Proceedings of the 4th International Symposium on the Chemistry of Cement, Vol.1, pp.577-613, 1960
- 6) Hansen, T.C.: Physical composition of hardened Portland cement paste, ACI Journal, pp.404-407, 1970