

論文 若材齢時の乾燥がセメント硬化体の内部組織形成と物理特性に与える影響

伊代田 岳史^{*1}, 魚本 健人^{*2}

要旨: セメント硬化体の物理特性を左右する内部組織構造は水和反応により形成されるため, 極初期材齢時の環境に大きく左右されると考えられる。しかし, 現場では工期短縮や型枠転用などから早期脱型することが多く, 初期材齢時から乾燥環境に曝され所定の強度・耐久性を得ることが困難になることがある。しかし, このような場合でも雨水や再養生を施すことで再水和反応が期待できることから, 長期物理特性においても回復が期待できると考えられる。そこで, 本研究は若材齢時周囲環境の変化がセメント硬化体の物理特性に与える影響を微視的観点から評価し, 水分再供給による内部組織構造をモデル化することを目的とした。

キーワード: 環境変化履歴, 水分再供給, 再水和反応, 圧縮強度, 内部組織構造

1. はじめに

コンクリートが所定の強度・耐久性などの性能を十分に発揮するためには, 施工段階における養生が重要となる。水和過程において極初期段階で周囲環境に曝すことは乾燥の影響を受けることとなり, 硬化体表面から水分が逸散する。このことは硬化体内の水和に必要な水分を逸散することとなり, 水分不足に陥り水和反応が阻害される¹⁾。現在の現場施工においては工期短縮や型枠転用などから早期脱型してしまうことが多々あり, 強度や耐久性不足に陥ったケースが報告されている。しかし一方で, 降雨や湿度変化, 再養生などにより水分を再供給する環境も考えられ, 乾燥した硬化体内に水分が供給されることで, 再水和反応が起こることも確認されている²⁾。

そこで, 本研究においてはこのように水和初期において, 刻一刻と変化する周囲環境に付随して起こる水和反応と内部組織構造の関係を調査し, 内部組織構造と密接に関わる圧縮強度, 曲げ強度ならびに長さ変化試験などの長期物理特性を評価することを目的とした。また, 若材齢時の乾燥が硬化体の内部組織構造形成に与える影響をモデル化し評価した。

2. 実験概要

2.1 試験体の作成と環境条件

普通ポルトランドセメント(密度 3.16g/cm^3)を用いて $W/C=0.35$ のセメントペーストを作成して試験を行った。試験体寸法は乾燥の影響が均一になるように小さな寸法の試験体を用いた。質量変化測定には $20\times 20\times 100\text{mm}$, 長さ変化測定には $25\times 25\times 285\text{mm}$, 圧縮強度, 曲げ強度の測定は $40\times 40\times 160\text{mm}$ の試験体を利用した。作成した試験体は前養生として脱型までの期間は室温 20°C , 打設面からの水分逸散を防止するため相対湿度を $RH80\%$ 以上に設定した。脱型後は 20°C に保った環境で, 水中環境(W), 乾燥環境として $RH35\%(35D)$, $RH60\%(60D)$ の二種類とし, 材齢 28 日で乾燥環境から湿潤環境に移動する $RH35\%$ から水中 ($35DW$) と $RH60\%$ から水中 ($60DW$) の二種類を用意した。

2.2 測定項目

測定は物理特性として質量変化, 長さ変化と曲げ強度, 圧縮強度並びに微視的観点として内部組織構造測定と観察も併せて行った。質量変化ならびに長さ変化は経時的に脱型直後からの変化量として測定した。曲げ・圧縮試験は土木学会のセメントの強さ試験を利用し, 材齢

*1 東京大学生産技術研究所 博士(工学) (正会員)

*2 東京大学生産技術研究所 都市基盤安全工学国際研究センター教授 工博 (正会員)

7,28,56,113,181 日で測定した。内部組織構造測定には細孔径測定範囲が 3.2nm ~ 320 μ m の水銀圧入式ポロシメータを用い、観察には電子走査顕微鏡(SEM)を用いた。試験体は 2 ないし 3 個の平均値で示しており、試験体内は均一と仮定している。

3. 初期材齢時の環境が異なった

セメント硬化体の巨視的挙動

3.1 質量変化試験

図-1 は質量変化率の経時変化を示したものである。図中には RH35%,RH60%の両者の結果を示している。水中養生では材齢初期に急激に吸水と水和反応により質量増加し、その後は吸水による若干の質量増加をしている。一方 35D,60D の両者とも連続的な乾燥により、材齢初期に急激に質量減少している。しかし、材齢が経過するにつれて質量増加に転じていることがわかる。質量減少時は大空隙から順番に水分逸散することで初期の質量減少率は非常に大きい。その後は微小空隙からの水分逸散となり、その量は微量となる。質量増加に転じたのは水和生成物が周囲の炭酸ガスと化学反応することで炭酸化が起こり、質量増加したものと考えられる。35DW,60DW とともに水分再供給直後から吸水し質量が急激に増加していることがわかる。接水直後は水和反応ならびに吸水により質量増加していると考えられるがその後は徐々に吸水し、長期材齢になると質量は W と同等まで回復している。ここで、60DW の方が 35DW に比べ質量増加が遅延する理由としては接水前に空隙が緻密構造となっていることから吸水しにくい構造であることが考えられる。

3.2 長さ変化試験

図-2 は長さ変化率の経時変化を示したものである。W においては膨張していることが伺えるがその量は極微量であり吸水による膨潤であると考えられる。一方、35D,60D では材齢初期から徐々に収縮しており質量変化のような急激な収縮は伺えない。これは収縮に起因する欠陥

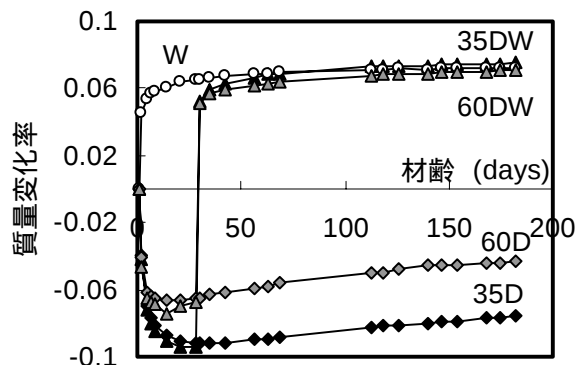


図-1 試験体質量の経時変化

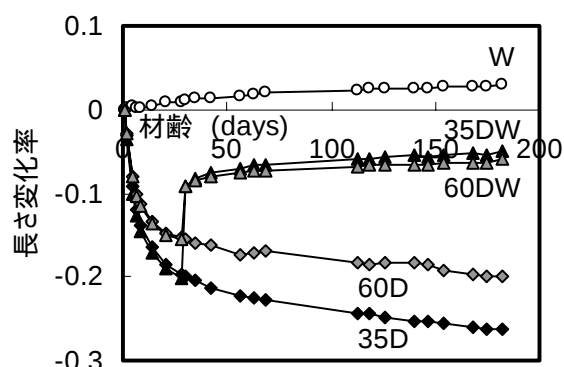


図-2 試験体長さの経時変化

が非常に微細空隙であることが原因であると考えられる。水分再供給した 35DW,60DW とともに吸水後の挙動に差は見られなかったが質量変化のように W まで回復できない。これは、一度乾燥により収縮した試験体は膨張に転じることは難しく、水和反応により析出する水和生成物は全体系が収縮した状態から析出するためといえる。つまり、長期材齢においても収縮により導入された緊張力は解放できないといえる。

3.3 圧縮強度、曲げ強度

図-3 に角柱を利用した圧縮強度の経時変化を示した。W では既往の研究どおり材齢が経過するに従い水和反応とともに強度発現していることがわかる。一方、乾燥環境である 35D,60D では乾燥開始直後から強度発現が見られないことから水和停止が原因であることが伺える。水分を再供給した 35DW,60DW は供給直後から急激に強度発現が起こり、長期材齢では W と同等

の強度を保持できることがわかる。このことは水和反応による強度回復を物語っている。

図-4 は $\phi 50 \times 100 \text{mm}$ の円柱試験体を用いた圧縮強度発現を示したものである。この試験体では材齢 21 日において水分供給を行っている。W ならびに D は角柱試験体と同等の結果が得られたが DW ではほとんど強度発現していない。材齢 56 日における試験体内部の結合水率を強熱減量法で測定したところ、W と DW ではほとんど差が見られなかったことから、水和反応は進行しているが圧縮強度発現が見られないという現象が得られた。両者を比較すると載荷面の面積はほとんど差異がないことから試験体高さの違いであると想像できる。

そこで、図-5 は曲げ強度試験を測定した結果を示している。ここでは図の簡素化のため RH60%環境は省略した。この図より W においては曲げ強度も発現しているのに対し 35D では発現していない。また、35DW でも 35D のように強度発現していないことから曲げ強度においては水分再供給しても回復できない円柱試験体と同等の結果が得られた。曲げ強度と圧縮強度の関係が乾燥環境(D)、水中環境(W)では維持されていることを考えると水分再供給しても強度回復できない欠陥が存在すると思われる。つまり、水分再供給した環境下においては曲げのような引張力を受ける部分が脆弱部になると考えられる。試験体高さの異なった圧縮強度の差異は高い試験体においては破壊前に試験体ははらみをおこし引張力が作用し、引張側で破壊することから初期材齢の乾燥は引張縁では危険であるといえる。

4. 初期材齢時の環境が異なった

セメント硬化体の内部組織構造

4.1 試験体の内部組織構造の測定

図-6 は材齢 180 日経過した試験体の内部組織構造を示している。図より連続的に乾燥した 35D ならびに 60D は非常に大きな空隙を残存していることがわかる。強度や耐久性に影響を与

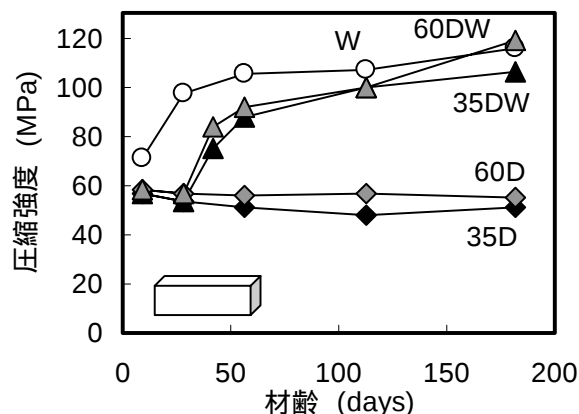


図-3 圧縮強度発現性（角柱試験体）

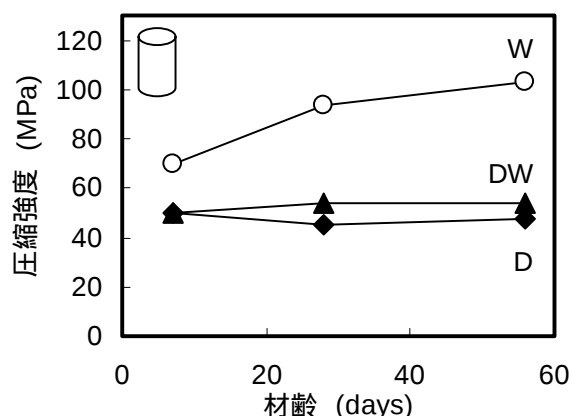


図-4 圧縮強度発現性（円柱試験体）

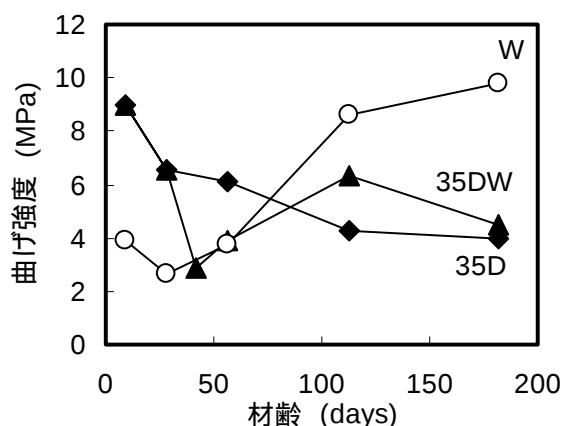


図-5 曲げ強度発現性

えるとされる空隙は 50 ~ 100nm 以上とされることから 35D, 60D は強度が低く耐久性のない構造を形成していると想像できる。一方、W は水和反応が進行したためピークを示す径が小さく

なっており、緻密化していると推測できる。また、同様に 35DW ならびに 60DW ではそれぞれ D より緻密化しており、ピーク径も W と同等まで緻密化している。しかし、ピーク径を示す細孔量が異なることから長期間水中で水分供給しても完全に同様の内部組織構造とはならず、初期材齢に受けた乾燥の影響が存在していると考えられる。しかし、前節で示したとおり、この内部組織構造の差は圧縮強度にはほとんど影響していない。そこで、図-7 に総細孔量と圧縮強度の関係を示した。図から明らかなように総細孔量と圧縮強度の相関は著しくよいことからピーク径となる 20nm 程度の内部組織構造が若干異なっても圧縮強度にはそれほど影響がなく、総細孔量によりその関係を示すことができる。

4.2 試験体内部組織構造の観察

DW において曲げ強度が発現しにくい、つまり引張力が軟弱となる理由を考察するために試験体内部の観察を試みた。試験体の外観調査でひび割れ観察を行ったところ W, 35D ならびに 60D では目立ったひび割れが観察できなかったのに対し、35DW, 60DW では試験体表面に小さなひび割れを観察できた。そこで、以下の方法により電子走査顕微鏡(SEM)を用いた試験体内部の観察³⁾を行った。

- (1) 試験体を 5mm 程度の厚さに切断し、3 日間程度エチルアルコールに浸漬し試験体内部の水分を置換した。その後、真空ポンプを用いてエチルアルコールを逸散させ試験体を乾燥させた。
- (2) 乾燥した試験体にエポキシ樹脂を含浸させ試験体をコーティングした。作成した試料に研磨機を用いて何回か鏡面研磨後、炭素蒸着して SEM を利用して反射電子像ならびに二次電子像を取得した。

写真-1 は試験体を SEM の反射電子像で撮影したものである。反射電子像で得られる像の内、白色部分は未水和鉱物、灰色部分は水和生成物、黒色部分は空隙である。35D では白色部分が非常に多く未水和鉱物が多量に残存しておりまた、

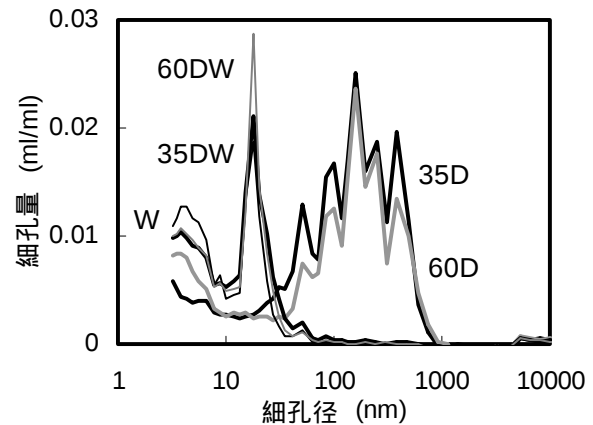


図-6 各環境下の硬化体の内部組織構造

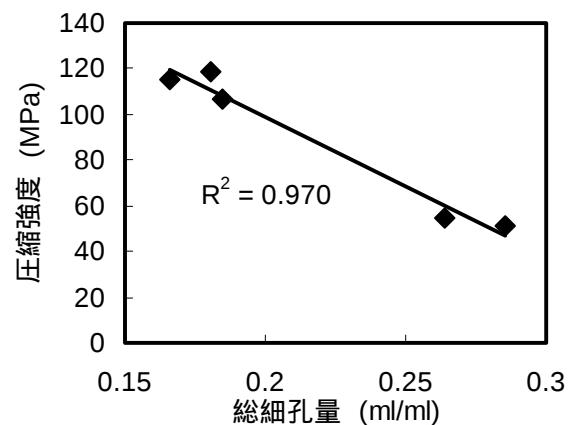


図-7 総細孔量と圧縮強度の関係

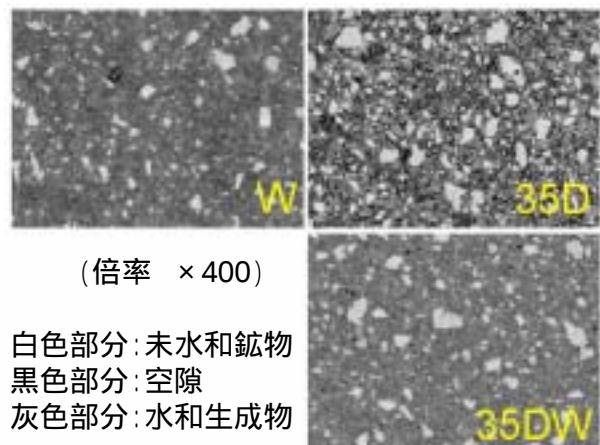


写真-1 硬化体の内部組織構造観察結果 (反射電子像)

黒色部分が多くを占めていることから粗な空隙構造であることがわかる。一方、W では白色部分はかなり少なく、全体的に灰色部分が多い。35DW では白色部分は点在しているが 35D に比

較したら減少しており，水和反応が進行したことが伺える。また，全体的に灰色部分が多いが，ところどころ独立気泡のような黒色部分があることがわかる。このことから DW では水和反応が進行しているが若干空隙が残存していることがわかり，W とは同じ内部組織構造にはならないといえる。

写真-2 は二次電子像における内部組織構造を観察したものである。35D には目立ったひび割れは存在せず，連続した空隙が存在していることがわかる。一方，W にはひび割れが存在していたがひび割れ内をエポキシ樹脂が完全に含浸していた。また，そのひび割れは直線的に入っていることがわかる。一方，35DW でもひび割れが観測できたがその形状は曲線的でひび割れ内に白色物質が含浸している。ここで，W と DW で観察されたひび割れは形状の違いから導入方法が異なることが推測できる。W では試料作成時の真空脱気乾燥によるひび割れと推測でき，DW では試料作成前に存在したひび割れで試料作成前に水和生成物もしくは炭酸カルシウムが析出したものであると考えられる。つまり若材齢時の乾燥環境ではひび割れが導入されなかったにもかかわらず，水分再供給することでひび割れが導入され，ひび割れ内は析出した物質で含浸されたと考えられる。

5. 若材齢時に乾燥を受ける硬化体のモデル化

前章までの結果で若材齢時に乾燥を受けることにより水和停止し内部組織構造が粗になること，そして水分再供給により再水和反応が起こり，内部組織構造が緻密化することが明らかとなった。また，水分再供給により質量変化・圧縮強度は水中養生と同等まで回復するにも関わらず，長さ変化・曲げ強度が回復できないことも明らかとなった。それに加えて SEM 観察の結果から水分再供給した場合には特異なひび割れを発見することができた。これらのことをまとめると若材齢時に乾燥した試験体に水分供給をすることで試験体表面層では急激な

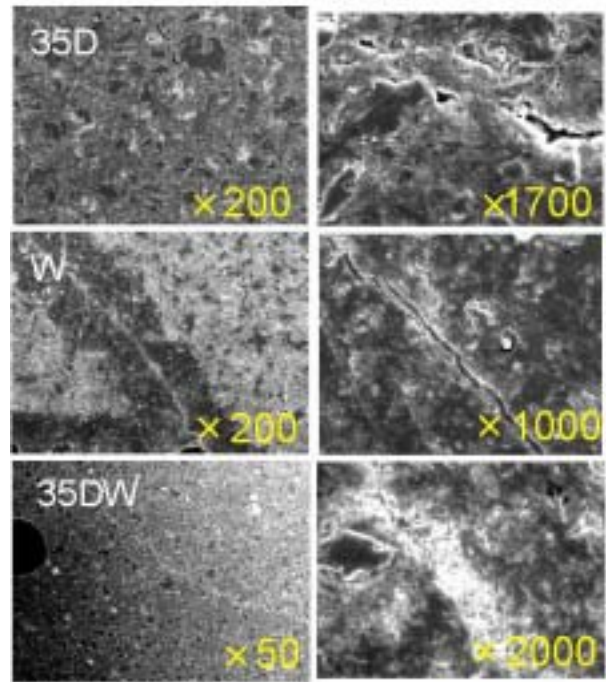


写真-2 硬化体の内部組織構造観察結果
(二次電子像)

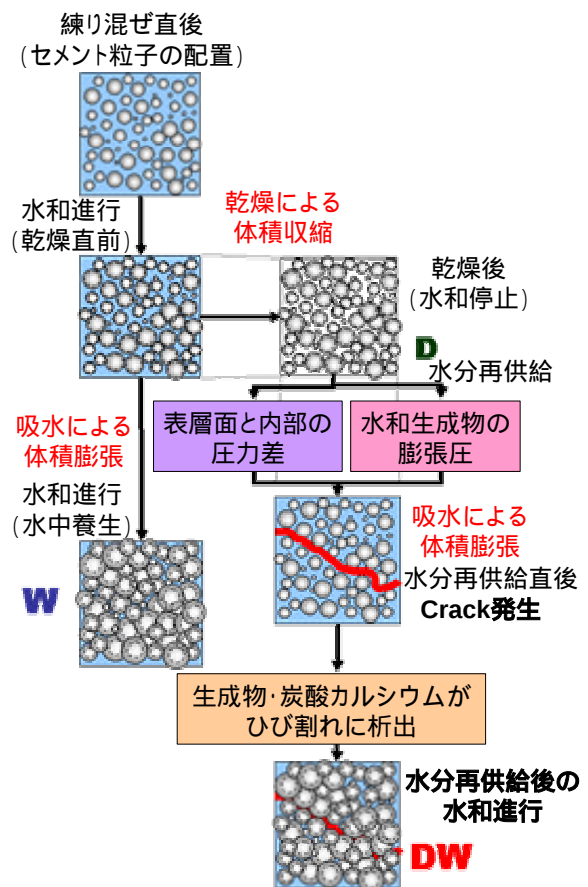


図-8 各環境下における内部組織構造の形成

吸水による膨潤ならびに水和反応が急速に起こ

ることにより膨張するにも関わらず，試験体内部は乾燥により導入された収縮が保持されているため，表面層近傍と内部において応力分布に大きな差が生まれ，内部応力が発生する。発生した内部応力は乾燥環境時に試験体内部に生成された弱点部である連続空隙内の微細空隙部分を押し広げ，解放されることからひび割れに発展すると考えられる。しかし，未水和鉱物が多量に残存しているDWにおいては発生したひび割れ内にも反応生成物または炭酸化カルシウムを生成することでひび割れを埋めることができる。これにより物質の透過性，圧縮強度などには有効に働き，全体的には影響しない程度であるが，曲げ強度のような引張力などが作用する場合には存在するひび割れが欠陥部となり強度増進しない結果になったと考えられる。このことを図化したものが図-8 である。以上より，D,W,DW の内部組織構造を図化したものを図-9 に示す。Dは粗なマトリックスを形成しているのに対し，WとDWでは緻密な構造を形成している。この際，DWとWは同様なマトリックスが形成されているが，DWにはひび割れが存在し，それが大きな原因となり曲げ強度や円柱形状の圧縮試験体の強度増進を抑制したと考える。

6. まとめ

本研究によって得られた結果を示す。

- (1) 極若材齢において乾燥履歴を受けたセメント硬化体に水分再供給することで再水和反応により，質量変化は水中養生した試験体と同等まで回復できることがわかった。しかし，長さ変化では基の長さにも回復できず，硬化体内部に収縮応力が残存する。
- (2) 乾燥履歴を受けたセメント硬化体の圧縮強度は角柱試験体を利用すれば長期材齢では水中養生した硬化体の強度まで回復した。しかし曲げ強度を比較すると水分再供給しても強度増進が見られず，硬化体内部に生成されたひび割れによる強度低下

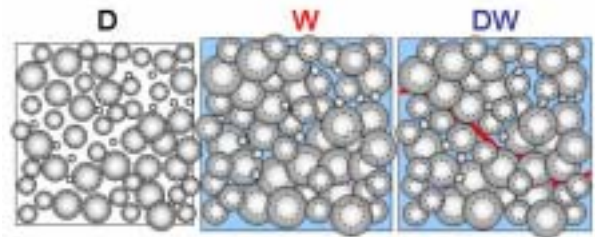


図-9 各環境下での内部組織構造のモデル化

が認められた。

- (3) 内部観察の結果，水分再供給した硬化体にはひび割れが観察でき，水分の急激な供給によりひび割れを誘発することがわかった。しかし，未水和鉱物と再供給された水分の再水和反応によりひび割れは見た目上閉塞するが，引張を請け負う部材では強度低下することがわかった。

謝辞

本研究は1年間留学させていただいたスイスのEPFL (L'école Polytechnique Fédérale de Lausanne)で行ったものであり，Prof. Karen Scrivener ならびに研究室のみなさまにご助力頂ました。また，研究をまとめるに際して東京大学生産技術研究所の岸利治助教授，加藤佳孝講師ならびに魚本研究室のみなさまのご助言をいただきました。ここに記し，感謝いたします。

参考文献

- 1) 伊代田岳史，魚本健人：若材齢時に連続乾燥を受けるセメント硬化体の水和進行と内部水分量，セメント・コンクリート論文集 54 巻,pp.167-173,2000
- 2) 伊代田岳史，魚本健人：乾燥による水和停止後の水分再供給による水和進行と細孔径分布の形成，生産研究 53 巻 5 号,pp.46-49,2001
- 3) Karen L. Scrivener: The use of backscattered electron microscopy and image analysis to study the porosity of cement paste, Material Research Society Symposium Proceeding, Vol.137, pp.129-140, 1989