

論文 セメント硬化体の微細構造と弾性挙動

胡桃澤 清文^{*1}・名和 豊春^{*2}・奈良 禎太^{*3}

要旨：セメント硬化体の弾性挙動を予測することは超長期のコンクリート構造物の劣化予測を行う上で非常に重要である。しかしながら、その挙動の解析は現在までメゾからマクロの範囲において精力的に行われてきたため、ミクロで生じる物性の変化に対応するものではなかった。そこで本研究では弾性挙動の解析をミクロレベルから行うことを目的とした。そのための手法として反射電子像による硬化体中の各相の同定、インデンテーション法による各相の弾性係数の測定を行い、その結果をマクロな物性であるセメント硬化体の弾性係数と関連付けた。その結果、弾性係数は水和生成物量に大きく依存していることを明らかにした。

キーワード：セメント硬化体, 微細構造, 反射電子像, インデンテーション法, 超音波測定, 動弾性係数

1. はじめに

近年、コンクリート構造物には超長期耐久性が求められる状況が増加している¹⁾。そのため、その物性を正確に捉え、それを設計に反映させることがとても重要である。しかしながら、設計の際にはコンクリートの弾性係数はほぼ変化しないものとして行われているが、実際には水中や土中などコンクリートと異なる物質と接する部分では水酸化カルシウムの溶出や酸による劣化によってその値は変化している。そこでそのような経時的な物質の変質や劣化を考慮した設計が必要であると考えられる。

コンクリートの弾性係数は、セメントペースト、骨材及び遷移帯の複合材料として数多くの研究が行われてきた²⁾⁻⁵⁾。しかし、コンクリートを構成するセメントペーストに関しては、実験的にその係数を決定する手法が多く適用されており、構成しているC-S-Hなどのマトリックスの構造を考慮したモデルについてはあまり検討されてこなかった。しかしながら、近年の機器分析装置の発展により、より微細なレベルでの力学的特性の測定が可能となり、ナノレベルでの現象を明らかにすることが可能となりつつある。Ulmらはナノインデンテーション法⁶⁾をセメント硬化体に適用し、C-S-Hの弾性係数が内部水和物と外部水和物で異なることを指摘しており、C-S-Hの充填率と空隙率がそれぞれ異なることを明らかにし、巨視的な物性の推測に用いている^{7) 8)}。このように微視的な観点から巨視的な物性を検討することが可能となりつつあり、これらの検討は長期的な変質を伴う劣化を推測する上でその物質変化を取り入れることができるため非常に有用である。しかしながら、これらの検討は、普通ポルトランドセメントのみで行われており、異なるセメント種や混和材を用いた系に対しての検討はなされていない。

そこで本研究では、混和材やセメント種を変えたセメント硬化体の力学的特性に関して基礎的知見を得るために健全なセメント硬化体を用いて、弾性係数に及ぼす微細構造の影響を明らかにした。

2. 実験概要

2.1 試験体作製

セメントは普通ポルトランドセメント(OPC)及び普通エコセメント(EC)を用い、普通ポルトランドセメントを内割で高炉スラグ微粉末を50%置換したもの(BB)を作製した。OPC, EC, 高炉スラグ微粉末の密度は、それぞれ3.16, 3.17, 2.91g/cm³、比表面積は、3450, 4310, 4210cm²/gを用いた。いずれも水セメント比50%とし練混ぜはミキサーを用い、注水後30秒間練混ぜ、その後練返しを行い、3分間再度練りませを行った。打込みは直径50mm、高さ100mmの円柱型枠に行った。なお、水セメント比が50%であるため、ブリージング水が生じなくなるまで一定時間置きに練返しを行った後に打込みを行った。養生は所定の期間まで封緘養生を行った。

2.2 反射電子像による水和率の測定⁹⁾

試料は所定の材齢において、試験体から1辺が5mm角程度の立方体をダイヤモンドカッターにて切り出した。試験片は、アセトンに24時間以上浸漬し、セメントの水和反応を停止させた後に、真空乾燥を3日間行い、その後低粘度のエポキシ樹脂で包埋した。樹脂の硬化後に、表面を耐水研磨紙(240, 500, 1000, 2000番)にて研磨し、最後にダイヤモンドペースト(0.25μm)にて研磨を行った。SEM観察の前に、電気伝導性を与えるために約10nmのカーボンコーティングを試験体表面に施した。観察には反射電子検出器を付属している走査型電子顕微鏡を使用して、倍率500倍にて反射電子像(BEI)の測定を行った。加速電圧は15kVでワーキングディスタ

*1 北海道大学大学院工学研究科 環境循環システム専攻 准教授 工博 (正会員)
 *2 北海道大学大学院工学研究科 環境循環システム専攻 教授 工博 (正会員)
 *3 北海道大学大学院工学研究科 環境循環システム専攻 日本学術振興会特別研究員 工博

ンスは 17 mm で行った。測定範囲は 200 × 150 μm の大きさであり、1 画像は 640 × 480 画素からなり、1 画素の大きさは約 0.32 μm である。セメントの水和率は、画像中に未水和のセメントが初期の量に比べてどれだけ残っているかを計算し求めた。また、付属の EDX により SEM と同様の条件で面分析を行い、元素分布像の測定を行った。その際の測定範囲は、142 × 142 μm で 1 画像は 256 × 256 画素からなり、1 画素は約 0.55 μm である。観察した画面はそれぞれの試験体で 16 画面行った。

2.3 圧縮強度試験

セメントペーストの圧縮強度試験の測定は、50mm × 100mm の円柱供試体を用いて 1 軸圧縮試験を行った。

2.4 画像解析による各相決定の方法

既往の研究で行った手法⁹⁾を用いて BSE 係数の違いによって測定される反射電子像と EDX により測定された元素分布像を組み合わせることでそれぞれの相の分布を決定した。BSE 係数とは、電子線を照射した際に、その物質の平均元素番号により放出される反射電子のエネルギーの違いを示すものである。本研究では、未水和セメント粒子 (UH)、水酸化カルシウム (CH)、カルシウムシリケート水和物及び他の水和物、高炉スラグ (BFS) 及び粗大空隙 (PORE: 反射電子像で測定可能である 0.32 μm 以上の空隙) の 5 つの相に分類を行った。UH は反射電子像において高輝度で検出される画素、また、PORE に関してはエポキシ樹脂が含まれているので黒い画素として観察される。CH に関しては元素分布像において Ca のみが検出された画素とした。高炉スラグは Mg、Al、Si 及び Ca の 4 元素が検出された画素とした。その他の残りの部分を CSH とした。

2.6 インデンテーション法による弾性係数の測定

インデンテーション法は、ダイヤモンド圧子に荷重をかけその際の押し込み深さを測定し、その後設定した荷重に達したら徐荷を行う。このとき徐荷する際に測定され応力ひずみ曲線の傾きを基に弾性係数を計算し算出することができる。本実験では、微小な領域での応力と押し込み深さを測定できる装置としてフィッシャーコープ H100C を使用した。この装置は、顕微鏡による観察と圧子进行操作する部分に分かれており、観察部分から押し込み装置に測定台が移動し測定を行う。圧子が表面を感知し、一定の速度で荷重をかけ、そのときの押し込み深さを測定する仕組みとなっている。押し込み後は、圧痕が残るためその部分の観察が可能である。今回の測定は、最大荷重を 20mN とし、載荷速度は 1.0mN/s とし、その後負荷するときと同じ速度で徐荷を行った。測定箇所は約 10 μm 間隔で格子状に 10 × 10 点測定を行い、そ

れぞれの試料中 100 点の測定を行った。その測定後のインデンテーション痕の一例を図-1 に示す。黒い部分がインデントされた部分を示している。

2.7 動弾性係数測定

動弾性係数 E は超音波速度を測定し、次式によって算出した。

$$E = V_P^2 \frac{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}{(1-\nu)} \quad (1)$$

ここで、 V_P : 超音波速度(cm/s)、 ρ : 試料密度(g/cm³)、 ν : 試料のポアソン比である。P 波を試験体の片面から

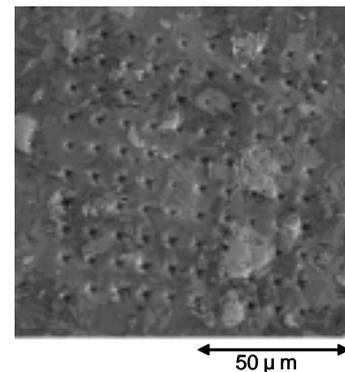


図-1 インデンテーション後の試料表面 (OPC 材齢 91 日)

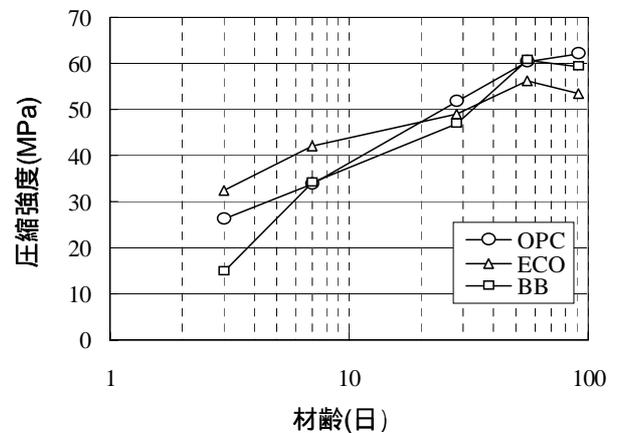


図-2 圧縮強度の経時変化

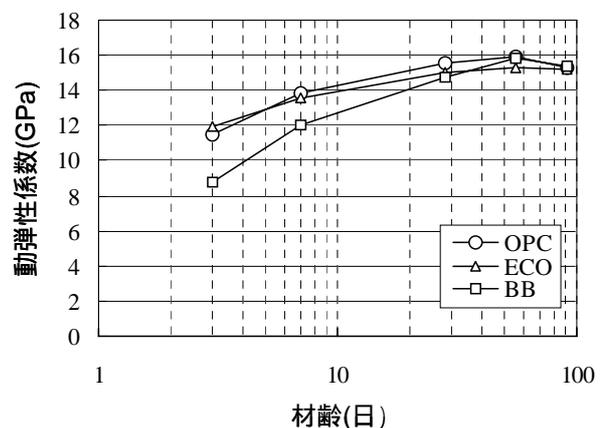


図-3 動弾性係数の経時変化

共振周波数 10MHz の水晶振動子にて発生させ、その反対面から超音波を検出し伝播速度を算出した。受信波の卓越周波数は約 55kHz であった。なお、測定を簡便に行うために S 波の測定は行わずポアソン比は全ての試料において 0.3 と仮定し計算を行った。

2.8 強熱減量測定

2.5~5mmの大きさまで破碎したセメントペーストを遊星ボールによって 100 μ m以下の粉末にし、それを 105 で乾燥させ、950 のマッフル炉で 1 時間加熱しその減少量を強熱減量とした。

3. 測定結果

3.1 圧縮強度

図-2 に圧縮強度試験結果を示す。材齢 7 日まで EC が最も高い値を示したが、材齢 91 日においては OPC、BB、EC の順に変化した。

3.2 動弾性係数

図-3 に動弾性係数の測定結果を示す。動弾性係数は材齢 3 日においては EC がもっとも高い値を示したが、材齢 7 日以降においては OPC が最も高く、材齢 91 日においてはすべての試料でほぼ同じ値であった。

3.3 反射電子像

写真-1 に反射電子像測定の一例を示す。図-4 に反射電子像測定から得られた各相の結果を示す。初期においては BB の空隙量がもっとも大きいのが、材齢 91 日においてはどの試料においても粗大な空隙はほとんど観察されなかった。BB においては未水和セメント量と未水和スラグ量を足し合わせると OPC、EC と比較して未水和粒子が材齢 91 日でも多く残存していたが、水酸化カルシウム量はもっとも少なかった。

3.4 インデンテーション測定結果

図-5 にインデンテーション法を行った試料の弾性係数の分布図の一例を示す。図-6 にインデンテーション法で得られた弾性係数の平均値と中間値の変化を示す。平均値と中間値はどのセメントにおいても材齢 56 日まで増加する傾向が見られたが、材齢 91 日においては OPC

を除いて低下する結果となった。

4. 考察

4.1 動弾性係数と圧縮強度、インデンテーション弾性係数の関係

動弾性係数と圧縮強度の関係を図-7 に示す。従来から

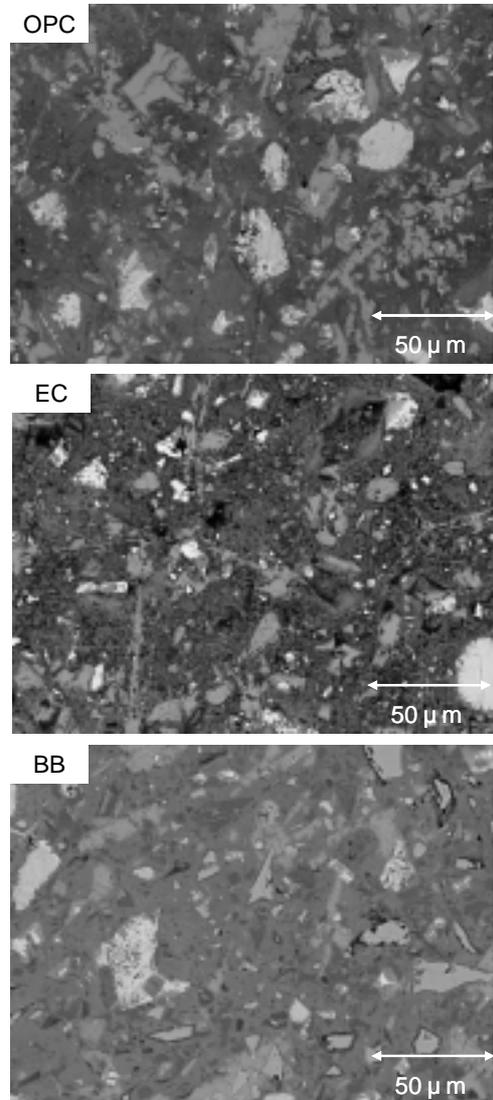


写真-1 反射電子像測定結果(材齢 28 日)

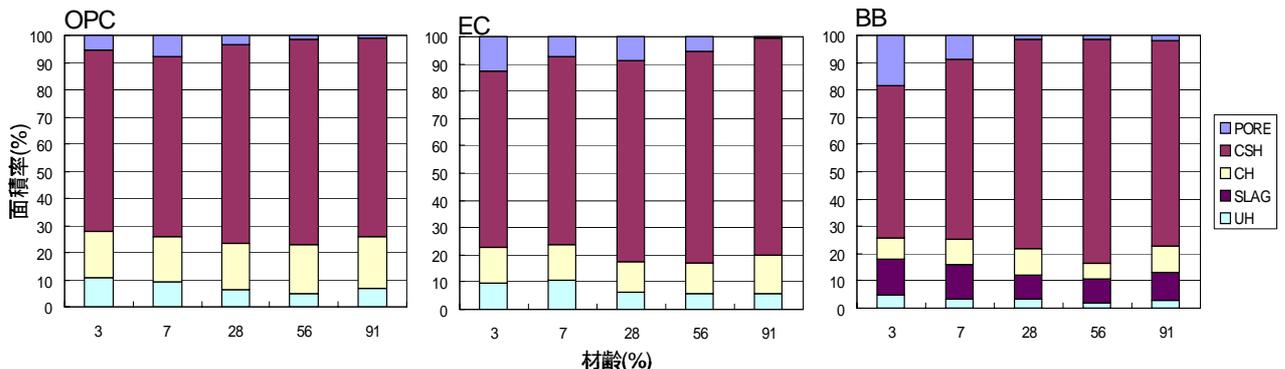


図-4 反射電子像測定による相変化

指摘されているように動弾性係数と圧縮強度との間には相関関係が見られ、圧縮強度の増加とともに弾性係数も増加する傾向が見られた。ただし、材齢が進んだ圧縮強度 50MPa 以上の高強度領域からは強度の伸びに対して動弾性係数の伸びは抑制されている傾向にあった。これは強度を決定すると考えられる試料中の欠陥部が材齢の経過とともに減少しているが、試料中の平均的な物性値を表す動弾性係数があまり変化していないことを示していると考えられる。

インデンテーション法によって得られた弾性係数の中間値と動弾性係数の関係を図-8 に示す。インデンテーション法によって得られた弾性係数と動弾性係数には高い相関関係は見られなかったが、弾性係数の増加とともに動弾性係数も増加する傾向が見られ、中間値が各試料の力学的特性を表していると考えられる。

4.2 動弾性係数に及ぼす各相の影響

動弾性係数に及ぼす粗大空隙率とC-S-H量の影響を図-9,10 に示す。動弾性係数は、粗大空隙率の増加とともに減少し、C-S-H量の増加に伴い高い値を示しており、反射電子像によって得られる粗大空隙率及びC-S-H量の測定によって動弾性係数の評価を行うことが十分に可能であると考えられる。これは、反射電子像測定の分解能 0.32 μm 以上を考慮することで動弾性係数への影響を評価することが可能であることを示している。

次にC-S-Hに体積比で0.28の微細な空隙が含まれていると仮定し、それと反射電子像で得られた粗大な空隙量を足し合わせ空隙率とし、その空隙率と動弾性係数の関係を検討した結果を図-11 に示す。いずれのセメントにおいても直線で近似することができ、空隙率が0のときの値、つまり試料自体が持つことができる最大弾性係数はOPC,EC,BBそれぞれ23.1,24.8,29.6GPaであった。なお、近似直線から大きく外れたデータについては除外した。この値はBBを除くセメントでは、水和率が90%

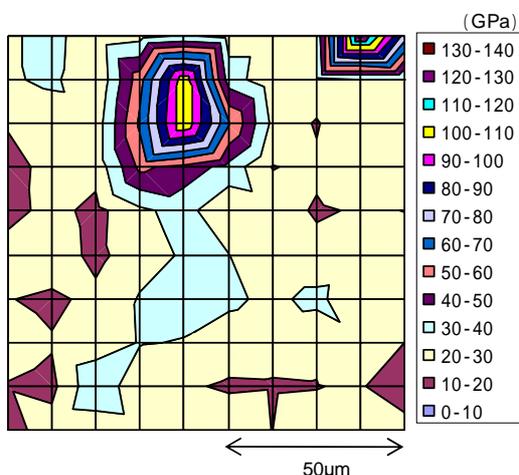


図-5 インデンテーション測定例
(OPC, 材齢 56 日)

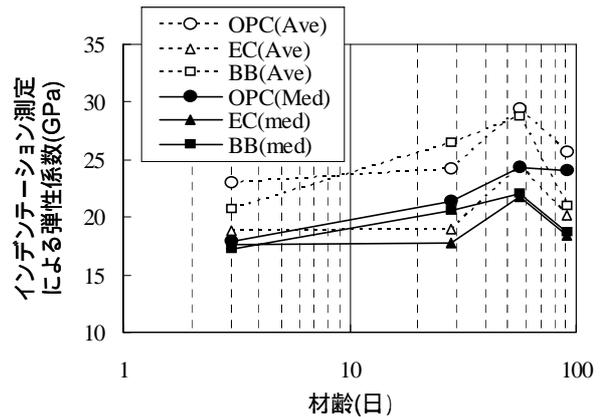


図-6 インデンテーション測定による平均弾性係数と中間弾性係数の変化

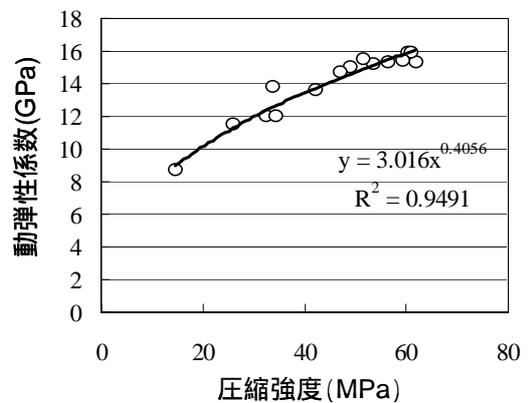


図-7 圧縮強度と動弾性係数の関係

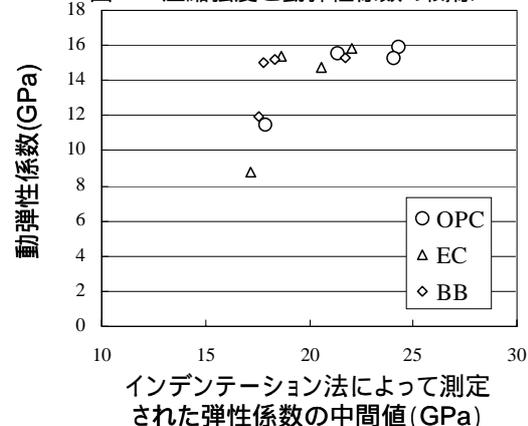


図-8 インデンテーション法によって得られた弾性係数と動弾性係数の関係

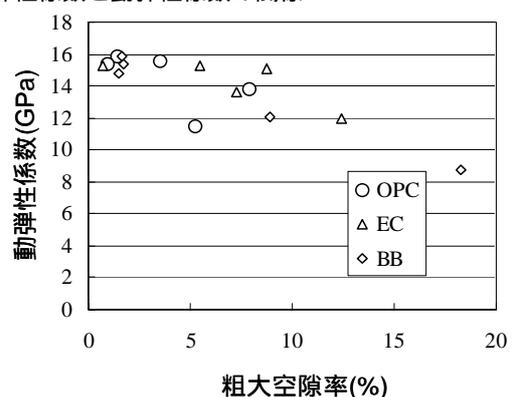


図-9 粗大空隙率と動弾性係数の関係

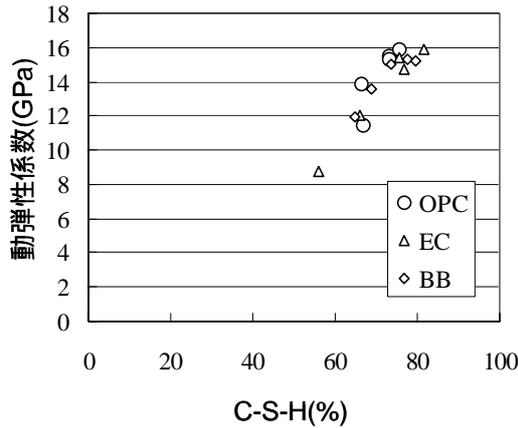


図-10 C-S-H量と動弾性係数の関係

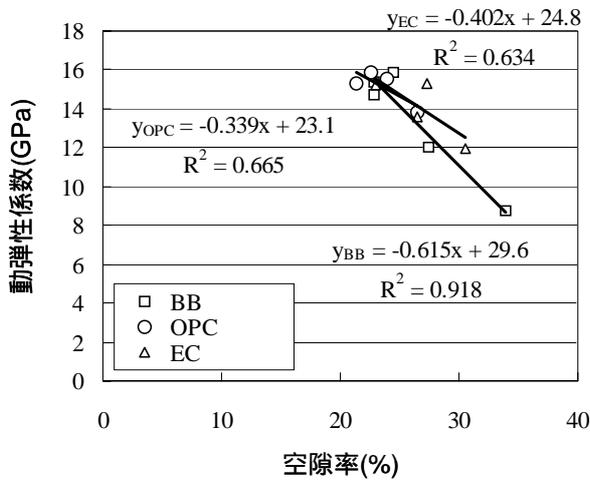


図-11 空隙率と動弾性係数の関係

以上で体積の大部分を C-S-H で占められているため、C-S-H 自体の弾性係数を示していると考えられる。しかしながら、水セメント比 0.5 では多くの外部水和物が生成されるため C-S-H の弾性係数は 18GPa 程度であると報告されているため、この結果は若干高い値を示しており、水酸化カルシウムの影響が含まれていると考えられる。

また、BB において空隙率 0 の弾性係数が他のセメントよりも高い値を示したのは、未水和の高炉スラグが多く残存しており、これが高い弾性係数を示すためであると考えられる。本研究においてインデンテーション法により得られたスラグの弾性率は $51.5\text{GPa} \pm 10.4$ でありこのことを証明している。

4.3 Self-consistent 解析による弾性係数の推定

反射電子像から得られた各相の比率から弾性係数を推定するために Self-consistent 解析 (SCA) ¹⁰⁾ を行った。SCA では次式(2)から(6)を用いて弾性係数 E が計算される。

$$E = \frac{9k\mu}{3k + \mu} \quad (2)$$

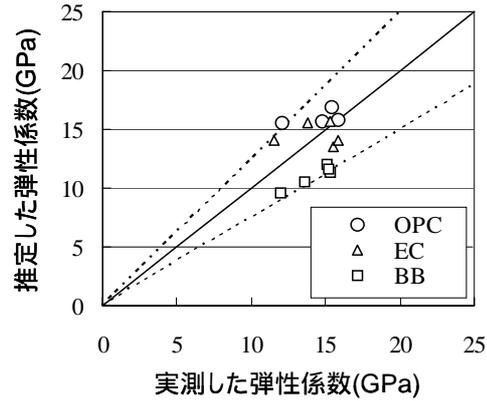


図-12 実測した弾性係数と推定した弾性係数の比較

表-1 各相の体積弾性率とせん断弾性係数

相	体積弾性率(GPa)	せん断弾性係数 (GPa)
UH	112.5	51.9
CH	33.3	14.5
C-S-H	13.4	8.46
Pore	0	0
Slag	41.7	19.3

$$k = \sum_r f_r k_r \left(1 + \alpha \left(\frac{k_r}{k_0} - 1 \right) \right)^{-1} \times \left[\sum_r f_r \left(1 + \alpha \left(\frac{k_r}{k_0} - 1 \right) \right)^{-1} \right]^{-1} \quad (3)$$

$$\mu = \sum_r f_r \mu_r \left(1 + \beta \left(\frac{\mu_r}{\mu_0} - 1 \right) \right)^{-1} \times \left[\sum_r f_r \left(1 + \beta \left(\frac{\mu_r}{\mu_0} - 1 \right) \right)^{-1} \right]^{-1} \quad (4)$$

$$\alpha = \frac{3k_0}{3k_0 + 4\mu_0} \quad (5)$$

$$\beta = \frac{6(k_0 + 2\mu_0)}{5(3k_0 + 4\mu_0)} \quad (6)$$

ここで、 k_r は各相の体積弾性率、 μ_r は各相のせん断弾性係数、 f_r は各相の比率、 k_0 、 μ_0 は参照とした相の体積弾性率とせん断弾性係数である。それぞれ仮定した値を表-1 に示す。

図-12 に SCA によって推定した弾性係数と超音波法によって実測した弾性係数の比較を示す。ここでは 4.2 で考察したように空隙率は C-S-H に 0.28 の空隙が含まれていると仮定し、試算を行った。その結果 SCA を用いることにより $\pm 25\%$ の誤差範囲で弾性係数を推定できるこ

とが示された。なお、BB においても同様の仮定を行ったが全ての値で推定値が低い値を示したことから仮定したC-S-H中の空隙量が他のセメントとは異なると考えられる。これは既往の報告¹¹⁾で示されているようにBBの空隙径分布が他のセメントの空隙径分布と比べて微細径側にシフトしているため弾性係数に及ぼす空隙量が少ないことを示唆している。

5. まとめ

3種類のセメントを用いて、動弾性係数とその微細構造の測定を行い、それらの弾性挙動についての検討を行い得られた知見を以下にまとめて示す。

- (1) 超音波測定によって得られた動弾性係数は、圧縮強度とよい相関関係にあり、反射電子像測定から得られた粗大空隙量及び生成されたC-S-H量ともセメント種や混和材に関わらず良い相関関係であった。
- (2) 反射電子像測定から得られたC-S-H量及び粗大空隙量によってセメント種や混和材に関わらず動弾性係数を推定する手法を提案した。

本研究では単一の水セメント比のみを対象として測定を行っており、低水セメント比及びフライアッシュやシリカフュームを混和した際の検討は行っており今後の課題である。

謝辞

本研究で使用したエコセメントは太平洋セメント株式会社より提供いただき、測定にあたっては北海道立工業試験所 金野 克美氏、松嶋 景一郎氏にご協力を頂いた。ここに記して謝意を示す。

参考文献

- 1) たとえば、坂本浩幸、藤田英樹、芳賀和子：放射性廃棄物処分におけるセメント系材料 - 長期性能評価の現状、セメント・コンクリート、No.722, pp.26-30, 2007
- 2) 川上英男、松田勝彦、熊井雄大:セメント硬化体の弾性係数について、日本コンクリート工学協会年次論文集、Vol.16, pp.497-502, 1994
- 3) 川上英男: セメントペースト及びモルタルの弾性係数と材齢の関係、日本コンクリート工学協会年次論文集、Vol.27, pp.349-354, 2005
- 4) 清原千鶴、永松静也、佐藤嘉昭、三橋博三: 混和材を用いたコンクリートのヤング係数と収縮ひずみに関する一考察、日本コンクリート工学協会年次論文集、Vol.24, pp.339-344, 2002
- 5) 清原千鶴、永松静也、佐藤嘉昭、三橋博三:複合則理論を用いたコンクリートのヤング係数の推定式に関する研究、日本建築学会構造系論文集、NO.576 pp.7-13, (2004)
- 6) W.C.Oliver, G.M.Pharr: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, Journal of Materials Research., Vol.7, No.6, pp.1564-1583 (1992)
- 7) K.Velez etc: Determination by nanoindentation of elastic modulus and hardness of pure constituents of Portland cement, Cement and Concrete Research, Vol.31, pp. 555-561, 2001
- 8) G. Constantinides and Franz-Josef Ulm :The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling, Cement and Concrete Research, Vol.34, pp.67-80, 2004
- 9) 胡桃澤清文、蛭川泰卓、名和豊春：エコセメントを使用したセメントペーストの微細構造と強度発現、セメント・コンクリート論文集、No.60, pp.134-141 (2006)
- 10) Olivier Bernard, Franz-Josef Ulm and Eric Lemarchand: multiscale micromechanics-hydration model for the early-age elastic properties of cement-based materials, Cement and Concrete Research, Vol.33, pp. 1293-1309, 2003
- 11) 例え、Serge Ouellet, Bruno Bussière, Michel Aubertin and Mostafa Benzaazoua: Microstructural evolution of cemented paste backfill: Mercury intrusion porosimetry test results, Cement and Concrete Research, Vol.37, pp. 1654 -1665, 2007