

2. 3 の評価法により求めたセメントの水和度の比較

金沢大学大学院 学生員 ○井上 豪
 金沢大学大学院 正会員 五十嵐心一
 金沢大学工学部 フェロー 川村 満紀

1. 序論

コンクリートの物性はセメントの水和反応の進行に伴う内部組織の特徴に関連付けられる。従って、水和反応の進行度（水和度）を適切に評価することは、組織の特徴を理解する上で重大な意義を有する。これまで、水和度の評価に関しては、数多くの方法が提案されているが、それぞれの方法において反応指標となる量および測定法が異なり、同じ試料であっても測定方法が異なれば水和度が異なることも生じうる。本研究においては、比較的新しい手法である反射電子像の画像解析法による水和度評価に関して、一般的に用いられている手法（結合水量法、X線回折法）で求められた水和度と比較し、その妥当性について検討するものである。

2. 実験概要

(1)使用材料および配合 普通ポルトランドセメントを使用し、水セメント比 0.25, 0.4, 0.5 および 0.6 のセメントペーストを JIS R 5201 および JSCE-F506 に準じて、円柱供試体(φ50×100mm)を作成し水中養生(20℃)を行った。なお、水セメント比 0.25 の場合ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を使用した。

(2)結合水量測定試験 セメントペーストの打設後、24 時間にて脱型を行い水中養生(20℃)を行った。材齢 1, 7, 28, 91 日においてセメントペースト供試体内部から試料を採取し、直ちに 105℃の炉乾燥を行った。乾燥終了後の試料を用いて、1050℃で強熱して質量の減少を測定し、その結果から次式によって水和度(α_{Loi})を求めた。

$$\text{結合水量} = \frac{105^\circ\text{Cの炉乾燥後の質量} - 1050^\circ\text{Cで強熱後の質量}}{1050^\circ\text{Cで強熱後の質量}} \dots (1) \quad \alpha_{Loi} = \frac{\text{結合水量}}{0.23} \dots (2)$$

(3)X線回折法 予め、セメントと内部標準混合試料(酸化アルミニウム)に対してエーライトの回折ピークの積分強度比を求め、検量線を作成した。(2)と同様に所定材齢においてセメントペースト供試体内部から試料を採取し、アセトンを用いて水和停止した試料を 105℃で 24 時間乾燥し、これに内割 10%の酸化アルミニウムを内部標準試料として加えた。アルミナ乳鉢で 45 分程度アセトンを用いて湿式混合粉碎し、ほとんどの粒子が 5 μm 以下の粉末になるまで粉碎し、200℃で 6 時間以上保持した。これを X 線回折用試料とし、エーライトの回折ピーク $2\theta = 51.7^\circ$ ($d = 1.76\text{\AA}$)の積分強度から検量線を用いて未水和エーライト量を求め、以下の式によって水和度(α_{XRD})を求めた。

$$\text{強度比} = \frac{\text{エーライトの回折ピーク積分強度}}{\text{内部標準混合試料}} \dots (3)$$

$$\alpha_{XRD} = 1 - \text{未水和エーライトの回折ピーク積分強度} \times \text{強度比} \dots (4)$$

(4)反射電子像による画像解析 (2)と同様に所定材齢にて、セメントペースト供試体から円盤供試体試料(φ25×10mm)を切り出した。これをエタノールに浸漬して水分との置換を行った後、真空樹脂含浸装置にて低粘度のエポキシ樹脂を含浸させた。常温にて樹脂を硬化させた後、表面を耐水研磨紙で研磨し、さらにダイヤモンドスラリーを用いて仕上げ研磨を行って反射電子像観察試料とした。観察倍率 500 倍にて反射電子像を取り込み、その画像に対して 2 値化を行い、未水和セメント粒子に相当する白色の画素数をカウントし、1 画素当たりの面積を乗じて未水和セメントの面積を求めた。また、水和度(α_{BEI})を以下の式より求めた。

$$\alpha_{BEI} = 1 - \frac{\text{画像解析による未水和セメント体積率}}{\text{配合時のセメント体積率}} \dots (5)$$

3. 結果および考察

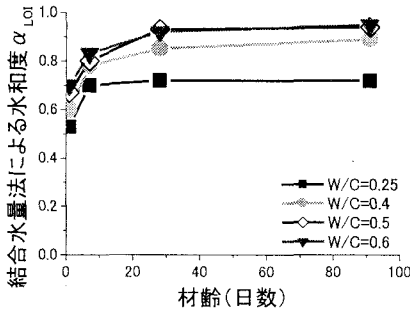


図-1 結合水量法による水和度

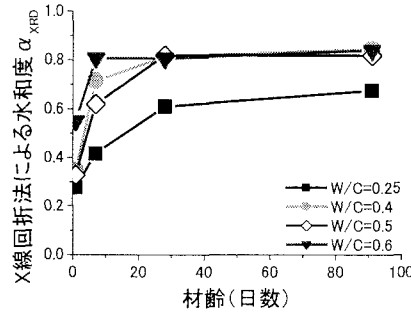


図-2 X線回折法による水和度

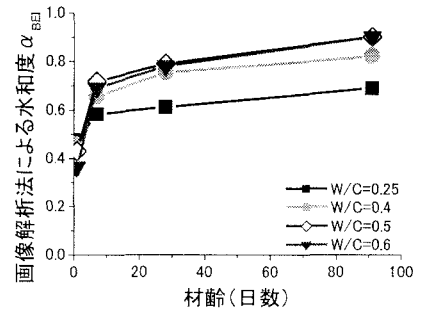


図-3 画像解析法による水和度

図-1～3に結合水量法，X線回折法，および画像解析法により求めた水和度と材齢の関係を示す．いずれの方法においても，材齢の進行に伴って水和度は増加傾向を示すが，それらの値は必ずしも一致しない．特にX線回折法を用いた場合，初期材齢において他の回折ピークとの重なりから，エーライトの水和度(α_{XRD})が低くなる傾向が認められ，また，材齢28日以降においてエーライトの反応はほぼ停止しているものが多い．結合水量法においては，全体的に水和度(α_{LOI})が高くなっている．

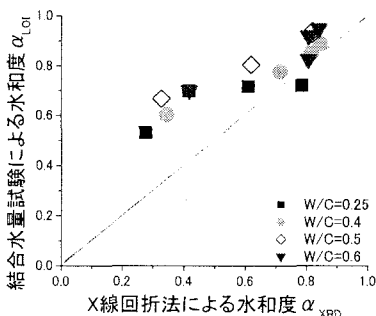


図-4 結合水量法 VS.X線回折法

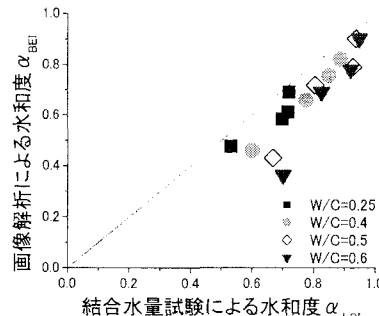


図-5 画像解析法 VS.結合水量法

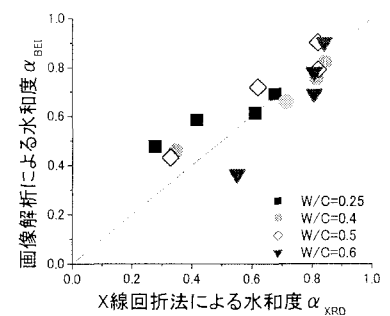


図-6 画像解析法 VS.X線回折法

それぞれの方法で得られた水和度相互の比較を図-4～6に示す．結合水量法とX線回折法の対応関係では，全体的に結合水量法が過大に評価しており，特に初期材齢においてその差が大きくなっているが，長期材齢においては，両者間の差は小さくなっている．画像解析法と結合水量法の結果を比較すると，全体的に結合水量法が水和度を過大に評価する傾向が認められるが，その差はあまり大きくはない．X線回折法と画像解析法を比較すると，初期材齢において若干のばらつきが認められるものの，長期材齢において両者はほぼ等しい値を示している．本研究では，エーライトのみを対象としたが，これ以外のセメント化合物も考慮してX線回折法で水和度評価を行った場合にもそのような傾向が認められているようである¹⁾．

以上より水和度 α を基準として水和反応の進行やコンクリートの物性を考える場合，初期材齢では方法間の差が大きいため注意が必要である．また，結合水量法と画像解析法はいずれもセメントの成分を考慮せず総合的な量を指標とするため，それらは比較的良く一致する．換言すれば，以上の結果は，画像解析法のセメントの水和度測定法としての有効性を示していると言える．画像解析法による水和度(α_{BEI})とX線回折法による水和度(α_{XRD})との関係は初期材齢にてばらつきがあるが，長期材齢において良い対応関係を示している．

4. 結論

反射電子像の画像解析法による水和度評価に関して，結合水量法，X線回折法で求められた水和度と比較し，その妥当性について検討した．その結果，画像解析法により求めた水和度は，初期材齢において他の方法で求めた値と大きな差を生ずる場合があるが，長期材齢ではほぼ等しい値を示した．

参考文献

- (1) Knut O. Kjellsen, et al: Measurements of the degree of hydration cement paste by SEM, ^{29}Si NMR and XRD methods, Water in cement paste & concrete hydration and pore structure, pp. 87-98, 1999