養生温度の相違によるセメント硬化体の粗大毛細管空隙構造の変化の定量評価

金沢大学工学部　学生員　内藤　大輔
金沢大学大学院　正会員　五十嵐　心一

１．序論

コンクリートの巨視的物性は，セメント硬化体の水和反応の進行に伴う細孔構造の形成と密接に関係していることは広く知られている．一方，養生温度は初期の水和反応による細孔構造の形成に影響を及ぼす重大な要因であるため，養生温度の相違に伴う細孔構造の形成過程を定量的に評価することの意義は大きい．

本研究では，反射電子像の画像解析法に 2 次のステレオロジーパラメータを導入し，養生温度が相違した際のセメント硬化体中の粗大毛細管空隙の空間構造の変化を定量的に評価することを目的とする．

２．実験概要

(1) 反射電子像観察

セメントは普通ポルトランドセメントを使用し，JIS R 5201 および JSCE-F506 に準じて水セメント比が 0.4 のセメントペーストを練混ぜ，直径 50mm，高さ 100mm の円柱供試体を作製し，直ちに 5℃，20℃，40℃の温度下に静置した．それぞれの供試体を材齢 1 日で脱型し，各温度にて水中養生を行った．これらの供試体から所定材齢にて試料を切り出し，凍結真空乾燥装置を用いて水分を除去した．乾燥後の試料に対してエポキシ樹脂を含浸させた後，表面を注意深く研磨し，金・パラジウム蒸着を行い走査型電子顕微鏡観察試料とした．

(2) 画像取得方法

観察倍率 500 倍にてセメント硬化体の反射電子像をパーソナルコンピューターに取り込んだ．1 画像は 1148×1000 画素からなり，観察倍率 500 倍では 0.221μm に相当する．これを無作為に 10 枚取得し，グレースケールに基づく 2 値化処理を行い，未水和セメント粒子および粗大毛細管空隙の面積率を求めた．

(3) 画像解析方法

配合時のセメントの体積率および取得した画像の未水和セメント粒子の体積率から水和度(α_{BEI})を求めた．

一方，粗大毛細管空隙の空間構造や，これらの分布性状を調べるため 2 点相関関数を求めた．2 点相関関数とは，画像にランダムに落した線分の両端が同一相に載る確率関数である．今，着目相である粗大毛細管空隙を P とし，任意の点($x_i = 1,2$)に関して次のような指示関数$I(x_i)$を定義する．

$$I = \begin{cases} 1 & (x_i \in P) \\ 0 & (x_i \notin P) \end{cases} \tag{1}$$

$x_i \in P$ である確率を$P\{I(x_i)=1\}$と書くことにすると，任意の長さの線分 r の両端x_1，x_2が同一相に載るということは，同時確率$P\{I(x_1)=1, I(x_2)=1\}$で与えられ，これより 2 点相関関数 $S_2^{(P)}$は(2)式で定義される．

$$\begin{aligned} S_2^{(P)}(r) &= < I(x_1)I(x_2) > \\ &= P\{I(x_1)=1,\ I(x_2)=1\} \end{aligned} \tag{2}$$

ここに，$r = |x_2 - x_1|$であり，<>は期待値を意味する．2 点相関関数値は r=0 のとき，着目相の面積率ϕ_0を示し，理論上はある距離でϕ_0^2に収束する．この値を構造距離と称し，これは 3 次元構造を特徴づける指標となる．

さらに，抽出した粗大毛細管空隙の円相当径を求め，並べ替えることで累積細孔径分布を求めた．

３．結果および考察

図-1 は 5℃，20℃，40℃の養生を行ったセメントペーストの水和度の経時変化を示したものである．5℃の養生を行った供試体は，いずれの材齢においても 20℃で養生した供試体よりも水和度が低く，低温養生を行うことによりセメントの水和反応速度が遅くなることがわかる．一方，40℃で養生を行った供試体は材齢 1 日における水和度が 20℃の標準養生を行った供試体に比べ著しく高い．しかし，材齢の進行にともなう水和度の増加割合は他の養生温度のそれよりも小さく，高温養生を行うことにより，初期のセメントの水和反応は促進されるが，材齢 7 日以降のセメントの水和反応促進効果は認められないことがわかる．また，長期材齢においては，水和度に相違があまり見られず，養生温度の影響が小さいことがわかる．

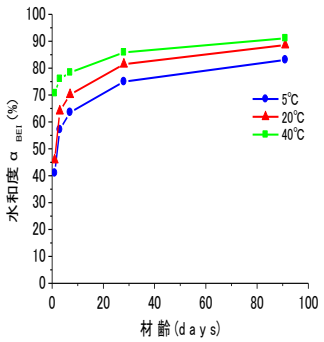

図-1 水和度の経時変化

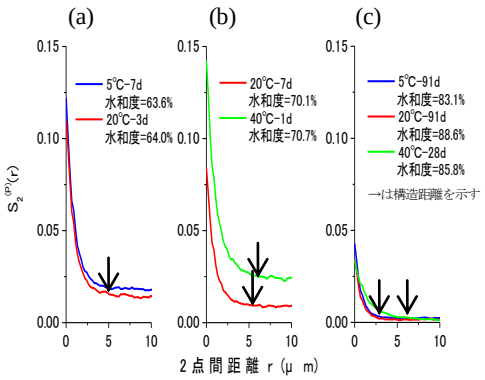

図-2 等水和度における 2 点相関関数

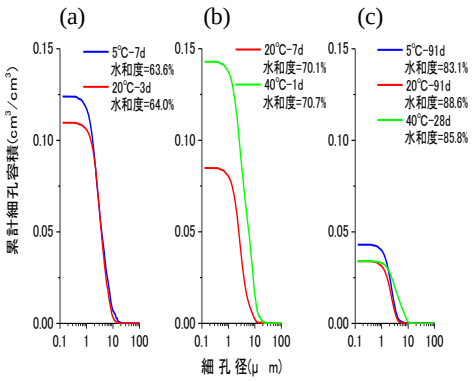

図-3 等水和度における細孔径分布

図-2 は養生温度は異なるが，セメントの水和度がほぼ等しい材齢における粗大毛細管空隙の 2 点相関関数を示したものである．5℃で養生した供試体と 20℃で養生した供試体の早期材齢における粗大毛細管空隙の 2 点相関関数値および構造距離に大きな相違は認められず，両者の粗大毛細管空隙の幾何学的特徴に大きな相違がないことがわかる(図-2(a))．また，長期材齢においても(図-2(c)), 低温養生と標準養生を行った供試体における粗大毛細管空隙の 2 点相関関数値と構造距離はほぼ一致しており，低温養生を行うことによりセメントの水和反応は遅延するが，それによる粗大毛細管空隙の空間構造への影響は小さいことがわかる．一方，20℃で養生した供試体と 40℃で養生した供試体では，若材齢における粗大毛細管空隙の 2 点相関関数の相違は明らかである(図-2(b))．その相違は，2 点相関関数の初期値に顕著に表れ，高温養生した供試体の粗大毛細管空隙率は大きく，かつ短距離における空隙の凝集程度が大きい．両者の水和度がほぼ等しいことを考慮すると，同程度の量の水和反応生成物が生成されていたと考えて良いので，高温養生した供試体では，粗大な空隙よりも，画像解析では検出されない分解能以下の微細な空隙の充填が進行していたと考えられる．また，長期材齢においては(図-2(c)), 水和度が等しければ粗大毛細管空隙の体積率の差はほとんど認められない．しかし，2 点相関関数の構造距離に着目すると，低温養生した供試体と標準養生した供試体の構造距離が 3μm 程度であるのに対して，高温養生した供試体は 6μm 程度と長く，高温養生した供試体では，粗大な空隙が多数残存していたことが示唆される．一般に，初期に高温履歴を受けた供試体は急激に水和反応が進行するが，これによって析出した反応生成物がその後の反応生成物の析出を阻害するため，粗大な空隙を充填することができない．長期材齢において，このような細孔構造の粗径化が，2 点相関関数の構造距離の差に現れたものと考えられる．さらに，パッチワーク構造のように考えると，構造距離が大きくなることは組織が不均質であることを反映するので，高温養生を受けると空隙構造はより不均質になるということも示している．

図-3 は図-2 に対応する試料の細孔径分布を示したものである．低温養生した供試体と標準養生した供試体では細孔径が 1～3μm の小さな範囲において細孔量の相違が認められるが，両者の細孔径分布はほぼ一致しており，このことからも細孔径分布から判断される粗大毛細管空隙の幾何学的特徴に大きな差はないことがわかる(図-3(a)および(c))．一方，高温養生を行った供試体の細孔径分布は，標準養生の細孔径分布と比較するといずれの水和度においても右側にシフトしており，すべての細孔径の範囲において空隙が粗径化していることがわかる(図-3(b)および(c))．図-2 と図-3 を比較すると，細孔径分布は不規則形状の空隙を円に置き換えて算出される 2 次元の幾何学的特徴であるが，対象の形状に仮定を導入しない 2 点相関関数から評価される 3 次元の幾何学的特徴と矛盾しない．すなわち，円相当径による細孔径分布もセメント硬化体の内部組織の幾何学的特徴を反映する有用なパラメータの 1 つになり得ることが示されたといえる．

4．結論

養生温度の相違にともなう粗大毛細管空隙の幾何学的特徴の変化を，2 点相関関数により定量的に評価することが可能であった．また，2 点相関関数と 2 次元円相当径の細孔径分布から得られる幾何学的特徴は矛盾せず，細孔径分布の有用性が確認された．