

セメントペーストの固体構造の形成と圧縮強度発現

金沢大学大学院 学生員 米山 義広
金沢大学大学院 正会員 五十嵐心一

1. 序論

多孔質材料であるコンクリートの強度発現機構はポロシティーの観点から説明されることが多く、このことは、セメントペーストの強度推定式がポロシティーの関数として与えられていることから理解される。一方、水和反応の観点から見れば、ポロシティーの減少と固体構造の形成は表裏一体の関係にあるため、固体構造の特徴がセメント硬化体の強度を決定付けているみならずこともできる[1]。

本研究においては、反射電子像画像に対して、2次のステレオロジーパラメータにより評価される固体構造の連続性の変化と、セメントペーストの強度発現性の対応について検討することを目的とする。

2. 実験概要

(1)電子顕微鏡観察 水セメント比 0.25, 0.40, 0.50 および 0.60 のセメントペーストを作製し、打設後 24 時間にて脱型し、その後所定材齢まで 20°C の水中養生を行った。材齢 7 日, 28 日および 91 日において、厚さ 10mm, 直径 25mm 程度の円盤状試料を切り出し、エタノールを使用した傾斜溶媒置換法により内部水分を除去し、さらに t-ブチルアルコールによる置換を行い、凍結真空乾燥を行った。その後、真空樹脂含浸装置にてエポキシ樹脂を含浸させ、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、反射電子像観察試料とした。

(2)画像取得方法 1つの試料から観察倍率 500 倍にて無作為に抽出した 10 断面の反射電子像をパーソナルコンピュータに取り込んだ。1 画像は 1148×1000 画素からなり、1 画素は約 0.22 μm に相当する。取り込んだ 10 枚の画像に対してグレースケールに基づいて 2 値化を行い、粗大毛細管空隙(径 0.22 μm 以上)以外の固体相(未水和セメント粒子, セメントゲルおよび微細毛細管空隙)を抽出した 2 値像を得た。また、未水和セメント粒子の体積率と練混ぜ初期のセメントの体積率の差から、水和度を求めた。

(3)2 点直線経路相関関数 2 点直線経路相関関数とは、ある一定の長さの線分をランダムに落としたと

きにその線分全体が同一相に載る確率関数であり、幾何学的特徴の 1 つである直線的な連続性を強く反映した確率関数である。今、セメントペースト中の固体相を S とし、任意の点 $(x_i; i=1,2,\dots,k,\dots,n)$ に関して次のような指示関数を考える。

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

$x_i \in S$ である確率を $P\{I(x_i) = 1\}$ と書くことにすると、任意の長さの線分全体が同一相に載ることは、同時確率 $P\{I(x_1) = 1, \dots, I(x_k) = 1, \dots, I(x_n) = 1\}$ を満たすことであり、これより 2 点直線経路相関関数 $L_2^{(S)}(r)$ は(2)式で定義される。

$$L_2^{(S)}(r) = \langle I(x_1) \cdots I(x_k) \cdots I(x_n) \rangle \\ = P\{I(x_1) = 1, \dots, I(x_k) = 1, \dots, I(x_n) = 1\} \quad (2)$$

ここに、 $r = |x_n - x_1|$ であり、 $\langle \rangle$ は期待値を意味する。

(4)2 点直線経路相関関数の求め方 2 点直線経路相関関数を求めるために、平行走査線のテンプレートを用いた。2 値像の水平および鉛直方向に複数の平行走査線を等間隔に引き、その線上の任意の位置に所定の長さ r を持つ線分を載せ、線分全体が固体相に載るか否かを判定した。この操作を総点数が 10000 点になるまで繰り返し、線分の長さは 0 から最大 800 画素まで変化させ、それぞれの距離に対応する 2 点直線経路相関関数を求めた。距離方向における重心を固体相の連続性を代表する距離 λ とし、以下の式より評価した。

$$\lambda = \frac{\int_0^\infty r \cdot L_2^{(S)}(r) dr}{\int_0^\infty L_2^{(S)}(r) dr} \quad (3)$$

(5)圧縮強度試験 (1)に記述したのと同様に作製、養生を行った供試体を用い、所定材齢にて JIS A 1108 に準じて圧縮強度試験を行った。

3. 結果および考察

図-1 は固体相の 2 点直線経路相関関数を示したものである。いずれの材齢においても、水セメント比が高いほど同一距離に対する関数値は低く、高水セメント比の固体相の直線的な連続性は低いことがわかる。水セメント比 0.60 では材齢の進行にともなう固体相

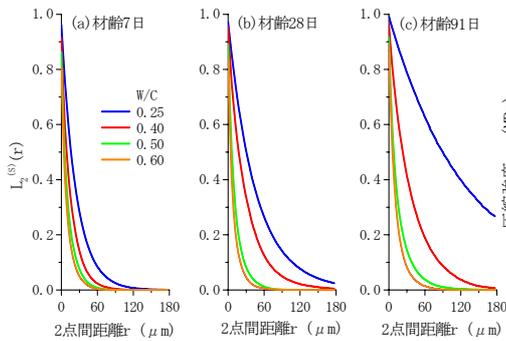


図-1 材齢の進行にともなう固体相の2点直線経路相関関数の変化

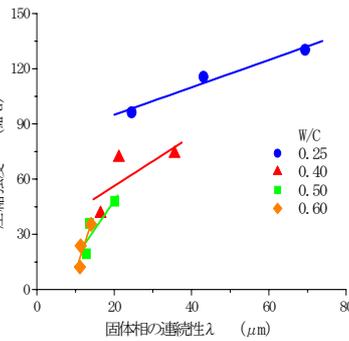


図-2 圧縮強度と固体相の連続性の関係

表-1 固体相を1 μm 増やすのに必要な水と度

W/C	0.25	0.40	0.50	0.60
水と度(%)	0.18	0.97	2.80	7.57

表-2 水と度が1%進行した際の反応生成物量

W/C	0.25	0.40	0.50	0.60
生成量(cc)	2.99	2.37	2.08	1.85

の連続性に大きな変化は見られず、材齢91日においても60 μm 以上の連続性を持つ固体領域はほとんど存在していない。一方、水セメント比0.25のセメントペーストにおいては材齢の進行とともに固体相の連続性が著しく増大しており、材齢91日では200 μm を超えるような連続性の高い固体構造を形成している。

図-2は、セメントペーストの圧縮強度と固体相の連続性の関係を示したものである。いずれの水セメント比においても、圧縮強度を材齢に対してプロットした場合と同様に、長期材齢において固体相の増大に対する強度の増大割合が小さくなる傾向が認められる。また、固体相の連続性の増大にともなう強度の増加割合は水セメント比によって相違しており、高水セメント比ほどその割合は大きい。つまり、固体相の連続性の増大が強度発現に与える影響は、低強度ほど顕著であることがわかる。

各水セメント比において、図-2の圧縮強度と連続性の関係を直線で近似したとき、固体相の連続性を1 μm 増大させるのに必要な水と度を表-1に示す。水セメント比0.25のセメントペーストにおいては、わずかな水と反応の進行で固体相の連続性を増大させることが可能であるが、水セメント比が高くなるほど、固体相の連続性を1 μm 増やすのに必要な水と度は大きい。

表-2は、Powersモデルを用いて、水と度が1%進行した際に生成する水と物の量を水セメント比別に示したものであるが、同じ水と度であっても、初期のセメント量が多い低水セメント比ほど生成される水と物の量は多い。表-1の結果と合わせて考えると、水セメント比0.25のセメントペーストでは、少ない反応生成物量で固体相の連続性を増大させることが可能であるが、水セメント比0.60のセメントペーストにおいては、水セメント比0.25で生成される水と物量の約26倍の

水と物を生成しなければ固体相の連続性を増大させられないことがわかる。本研究において、反射電子像の固体相中には分解能以下の微細な毛細管空隙(3nm~0.2 μm 程度)が含まれる。低水セメント比においては、この微細な空隙は少ないが、高水セメント比では反射電子像で検出される粗大空隙以上の量の微細空隙が固体相中に存在していると考えられる[2]。よって、水セメント比0.25のセメントペーストにおいて生成される水と物は、強度への影響の大きな粗大な空隙の充填に直接使用されることが可能で、空隙の最大寸法も水との進行とともに効果的に減少させることが可能であるものと推察される。一方、高水セメント比のセメントペーストにおいては、反応生成物は粗大空隙だけでなく、そのような微細空隙の充填にも多量に使用されるため、水と反応が進行しても固体相の連続性の増大に直接反映されにくいことを示している。内川ら[3]は、初期強度の発現を促す骨格構造を形成した後に、組織の緻密化をもたらす実質的な空隙の充填と細分化が進行していくことを述べており、そのような反応生成物による空隙の充填の2段階にわたる進行は、固体相の連続性の変化の傾向とも矛盾しない。

4. 結論

2点直線経路相関関数により評価された材齢の進行にともなう固体相の連続性の変化は水セメント比によって異なり、その傾向はこれまで明らかにされてきた水と反応モデルとも矛盾しない。よって、空間統計学パラメータを用いた固体相の特徴の観点から、セメント硬化体の強度発現特性を説明することが可能である。

参考文献 [1] Aitcin, P.C. and Neville, A.: Concrete International, Vol.25, No.8, pp.51-58, 2003 [2] 五十嵐心一, 渡辺暁央, 川村満紀: コンクリート工学論文集, Vol.14, No.2, pp.23-29, 2003 [3] 内川浩, 槻山興一: 窯業協会誌, Vol.83, No.6, pp.294-304, 1975