

高炉スラグ混入セメントペーストの内部組織の定量的把握

金沢大学大学院 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

鉱物質混和材のコンクリートへの混入は、コンクリートの性能を改善することが知られている。中でも高炉スラグ微粉末を使用すれば、耐薬品性や物質移動抵抗に優れたコンクリートを作製できることから、コンクリートの耐久性が問題となっている今日において、その使用実績は増加の一途をたどると考えられる。その一方において、物質移動特性に関わるような高炉スラグ微粉末の添加にともなう硬化体組織の幾何学的特徴を直接観察し、これを定量的に評価した例はない。

本研究は、反射電子像を2次のステレオロジー関数により評価して、高炉スラグ混入セメントペーストの内部組織を定量的に把握することを目的とする。

2. 実験概要

(1) 供試体および反射電子像観察の作製

普通ポルトランドセメント (密度=3.15g/cm³, 比表面積=3310cm²/g) および高炉スラグ (密度=2.89g/cm³, 比表面積=4210cm²/g) を使用し、水結合材比が0.40の高炉スラグ混入セメントペーストを練混ぜた。なお、高炉スラグの置換率は50%とした。直径100mm、高さ200mmの円柱供試体を作製し、材齢1, 7, 28および91日まで20℃の水中養生を行った。また、比較用として、水セメント比が0.40の普通セメントペーストも同様に作製した。所定材齢において供試体中央部から試料を切り出し、凍結真空乾燥装置を用いて水分を除去した後、低粘度エポキシ樹脂を含浸させ、耐水研磨紙を用いて表面を注意深く研磨した。さらに、ダイヤモンドスラリーを用いて仕上げ研磨を施したうえで、蒸着処理を行い、走査型電子顕微鏡観察試料を得た。

(2) 反射電子像取得および画像解析

観察倍率500倍にてセメント硬化体の反射電子像を取得した。1画像は1148×1000画素からなり、1画素は0.221μmに相当する。これを無作為に10枚取得し、2値化処理を施し、未水和セメント粒子、高炉スラグ粒子および粗大毛細管空隙の2値画像を得た。なお、観察された反射電子像における未水和セメント粒子と高

炉スラグのグレーレベルはほぼ等しく、識別することが困難であるため、両者を結合材粒子として抽出した。取得した2値画像の面積率を求め、これを体積率に等しいとした。得られた未水和セメント粒子および未水和高炉スラグ粒子の体積率を用いて、初期の結合材体積率との差から結合材反応度を推定した。

(3) 2点相関関数

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(x₁ = 1,2)に関して次のような指示関数I(x₁)を定義する。

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

x₁ ∈ Pである確率をP{I(x₁) = 1}と書くことにすると、任意の長さの線分rの両端x₁, x₂が同一相に載るということは、同時確率P{I(x₁) = 1, I(x₂) = 1}で与えられ、これより2点相関関数S₂^(P)(r)は(2)式で定義される。

$$S_2^{(P)}(r) = \langle I(x_1) \cdot I(x_2) \rangle \\ = P\{I(x_1) = 1, I(x_2) = 1\} \quad (2)$$

ここに、r = |x₂ - x₁|であり、<>は期待値を表わす。

(4) クロス相関関数

2点相関関数を拡張し、線分の一端が未反応結合材相(B)、もう一端が粗大毛細管空隙相(P)に載る確率を求めた。これをクロス相関関数C₂^(B,P)(r)と称すこととし、その定義は(3)式で示すとおりである。

$$C_2^{(B,P)}(r) = \langle I^{(B)}(x_1) I^{(P)}(x_2) \rangle \\ = P\{I^{(B)}(x_1), I^{(P)}(x_2)\} \quad (3)$$

3. 結果および考察

図-1は、反射電子像観察により識別された結合材の反応度の経時変化を示したものである。材齢1日においては、高炉スラグの有無にともなう結合材反応度の相違はほとんど認められない。一方、材齢91日までの結合材反応度の増加割合は普通セメントペーストの方が明らかに大きい。高炉スラグはセメントの水和反応によって遊離する水酸化カルシウムに刺激を受けて水和が進行するため、セメントの水和反応がある程度進

行するまでは、普通セメントペーストに比べて結合材反応度は小さい。すなわち、反射電子像の画像解析から得られるような、分解能以上の結合材粒子の体積から求められる反応度は、既往の研究とも矛盾しない。

図-2 は、粗大毛細管空隙の2点相関関数の経時変化を示したものである。材齢1日において、高炉スラグの有無による粗大毛細管空隙率の相違はほとんど認められない。一方、関数が収束するまでの距離に着目すると、高炉スラグ混入ペーストの方が若干短いようである。材齢7日および材齢28日においては、粗大毛細管空隙率は高炉スラグ混入ペーストの方が小さくなり、収束距離も明らかに短い。関数が収束するまでの距離は構成相としての粒子寸法も反映することを考慮すれば、反射電子像の画像解析にて識別される寸法の空隙においては、高炉スラグ微粉末を混入することで粗大毛細管空隙が小径化し、空間構造としては、より緻密になることがわかる。一方、材齢91日においては、高炉スラグ微粉末の有無による粗大毛細管空隙構造の相違は全く認められない。

図-3 は、高炉スラグの有無による2点クロス相関関数の変化を示したものである。材齢1日においては、両者の関数分布はほぼ等しい。しかし、材齢7日以降においては高炉スラグ混入ペーストの方が約 $20\mu\text{m}$ より短い距離において、関数値が大きくなる傾向が現れる。すなわち、高炉スラグ混入ペーストの方が未反応結合材粒子のより近傍に粗大毛細管空隙が存在している確率が高い。また、この傾向は、材齢91日になると、さらに顕著に表われ、関数値の収束距離も高炉スラグ混入ペーストが $30\mu\text{m}$ 程度であるのに対し、普通ペーストは $45\mu\text{m}$ 程度と大きい。この2点クロス相関関数における負の相関距離は、結合材粒子未反応核周囲の緻密な反応生成物層の厚さも反映すると考えられる。したがって、図-3の結果は、長期材齢において、普通セメントペーストの方が、例えばセメント粒子の内側反応生成物厚さが大きいことを示し、このことは水和反応過程における拡散律速領域が大きいとも換言できる。すなわち、普通セメントペーストにおいては、さらに未水和セメントが反応して、空隙の充填が進むためには、より厚い緻密な反応相の拡散過程を経る必要があり、結果として、長期材齢では、大きな組織変化を生じにくいと推察される。一方、高炉スラグ混入ペーストは図-1からも明らかなように、未反応の結合材

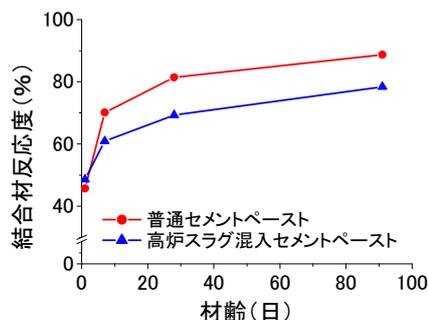


図-1 結合材反応度の経時変化

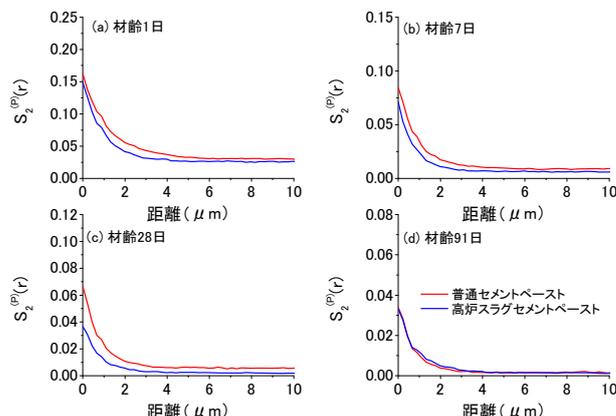


図-2 粗大毛細管空隙の2点相関関数の経時変化

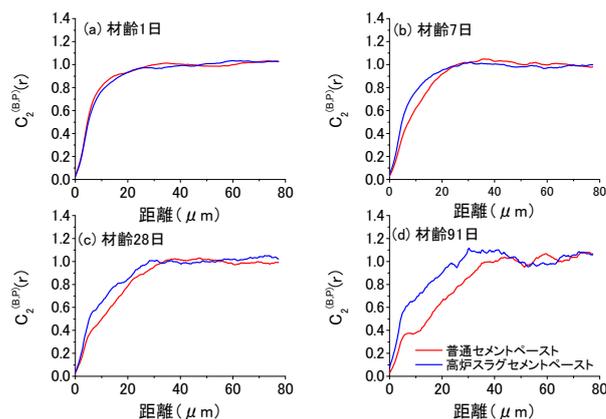


図-3 結合材粒子-粗大毛細管空隙間のクロス相関関数の経時変化

が多く残存しており、また、長期材齢においても、拡散律速領域が小さい。よって、それらの粗大な毛細管空隙が反応生成物による充填を受けることが普通セメントペーストに比べて容易であると考えられる。これにより、長期材齢における水和による組織の緻密化と物質移動経路の遮断が生じやすいと考えられ、これが、高炉スラグの混入にともなう優れた物質移動抵抗性の一因になりうると考えられる。

4. 結論

高炉スラグを添加することにより、未水和結合材粒子と粗大毛細管空隙の幾何学的な相関性が変化し、これが物質移動抵抗に影響を及ぼす可能性が示された。