

# 若材齢期でのセメントの凝結過程における組織形成の特徴

金沢大学大学院 学生会員 ○岡倉 洋平  
金沢大学理工学域 正会員 五十嵐 心一

## 1. 序論

セメントの水和反応の進行にともなう組織形成は、練り混ぜ時における初期のセメント粒子の空間配置によって強く影響されると考えてよい。セメント粒子の初期配置はその水セメント比によって大まかに決定され、水セメント比の相違によりその後の毛細管空隙構造の特徴に違いが現れる。一方、セメント粒子を考えると、大小さまざまな粒径のものが存在しており、個々の粒子は反応速度の異なる化合物からなる。よって、セメントの水和の進行はセメントペースト内で一様ではなく、結果としてセメントペーストが固体骨格構造として剛性を発現していく過程は、粒径の異なる粒子の空間分布の特徴に影響を受けると考えられる。

本研究においては、若材齢期におけるセメントペーストの水和反応過程を反射電子像を用いて観察し、その骨格構造の形成の特徴を未水和セメント粒子と反応生成物の相関性に着目して評価することを目的とする。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料および配合

普通ポルトランドセメント（密度：3.15g/cm<sup>3</sup>，比表面積：3310cm<sup>2</sup>/g）を使用して、JIS R 5201に基づき水セメント比 0.30，および 0.50 の普通セメントペーストを練り混ぜた。なお、水セメント比 0.30 と同程度のワーカビリティが得られるように、水セメント比 0.50 においてセルロース系増粘剤を水量に対し混和した。練り混ぜ後、観察試料（縦 1.8mm，横 1.8mm，高さ 2.0mm）を作成し、材齢 6，12，24 時間まで静置した。

### 2.2 反射電子像観察試料の作製および画像解析

所定材齢に達した試料を 24 時間以上エタノールに浸漬して内部水分との置換を行った。その後、凍結真空

乾燥を行った。その後、真空樹脂含浸装置によりエポキシ樹脂を含浸させた。樹脂の硬化後、試料表面の研磨を行い反射電子像観察試料とした。走査型電子顕微鏡を用い、無作為に 1 試料に対し 15 箇所以上の反射電子像を取得した。取得した反射電子像に対してグレースケールに基づいた 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を抽出し、それら以外の領域を反応生成物とした。また、抽出した未水和セメント粒子を画像解析ソフトウェアを用いて円相当径の平均値で分離し、以降平均径以上を大粒子、平均径以下を小粒子と称す。また抽出した未水和セメントの面積率をステレオロジーの原則に基づき体積率とし、セメントの残存体積率(VC)と初期のセメント体積率(VC<sub>0</sub>)の差から水和度  $\alpha$  を式(1)より得た。

$$\alpha = 1 - VC/VC_0 \quad (1)$$

### 2.3 凝結試験

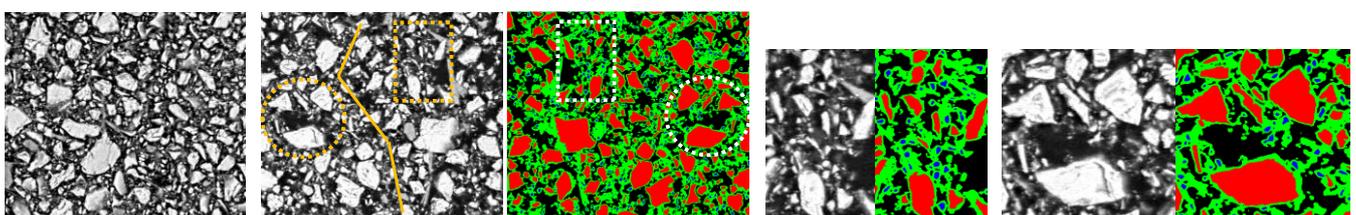
JIS R 5201 に準じ、セメントペースト供試体に凝結試験を行い、始発および終結時間を決定した。

### 2.4 2点クロス相関関数

2点クロス相関関数とは、ある長さ  $r$  の線分を画像上にランダムに落としたとき、その両端がそれぞれ異なる 2 つの相上に載る確率関数である。今、着目相である未水和セメント粒子相(C)および水和反応生成物相(H)上の任意の点( $x_i=1, 2$ )に関して式(2)のような指示関数  $I^{(C)}(x_i)$  および  $I^{(H)}(x_i)$  を定義する。

$$I^{(C)} = \begin{cases} 1 & (x_i \in C) \\ 0 & (x_i \notin C) \end{cases} \quad (2)$$

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



(a) W/C=0.30 材齢 6 時間 (b) W/C=0.50 材齢 12 時間 (c) (b) □部拡大 (d) (b) ○部拡大  
図-1 反射電子像および解析画像(赤：大粒子，青：小粒子，緑：水和反応生成物，黒：空隙)

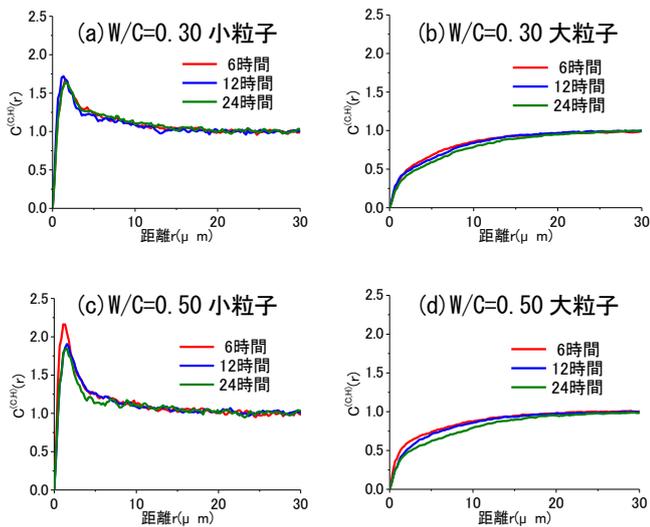


図-2 未水和セメントと反応生成物の2点クロス相関関数  
 任意の点  $x_i$  が着目相上にある確率をそれぞれ  $P\{I^{(C)}(x_i) = 1\}$ ,  $P\{I^{(H)}(x_i) = 1\}$  と書くことにすると、任意の長さの  $r$  の両端  $x_1, x_2$  が異なる相に載る確率は  $P\{I^{(C)}(x_1) = 1, I^{(H)}(x_2) = 1\}$  として定義される。画像解析によって着目相として未水和セメントと反応生成物を抽出した像に対して、長さ  $r$  の線分をランダムに投下する試行を繰り返しそれぞれの相の体積率で正規化した2点クロス相関関数  $C^{(C,H)}(r)$  を求めた。

### 3. 結果および考察

図-1 は  $W/C=0.30$  および  $W/C=0.50$  の反射電子画像とその画像解析結果を示したものである。ここに赤で示される領域は平均径以上の大きな未水和セメント粒子、青は平均以下の小さな未水和セメント粒子、緑は反応生成物、黒は粗大毛細管空隙である。図-1(c) に示されるように青い小粒子が凝集して存在している領域では、緑の反応生成物はその周囲を取り囲むように析出している。一方、図-1(d) のように大粒子の周りには表面の縁にそって少量の反応生成物しか析出しておらず、周囲に黒で示される比較的大きな空隙が残存している。また図-1(b) の黄線で示されるように系を分断するような連続した反応生成物の骨格が形成されている。

図-2 は材齢の進行にともなう未水和セメント粒子相と反応生成物相の正規化した2点クロス相関関数を示したものである。いずれの水セメント比においても小粒子では、距離  $1 \sim 2 \mu\text{m}$  程度で凝集配置を表すピークに達した後に関数値は徐々に低下し、距離  $15 \mu\text{m}$  程度で収束して行く。また、 $W/C=0.50$  では凝集性を示すピークが材齢の進行により顕著に減少していく。一方、大粒子では  $15 \mu\text{m}$  程度の短い距離の範囲では関数値は1より小さく負の相関領域となっている。 $W/C=0.30$  で

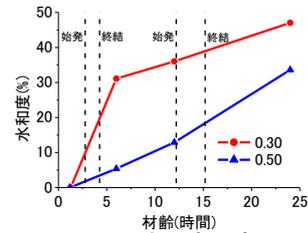


図-3 水和度の変化

は  $25 \mu\text{m}$  程度、 $W/C=0.50$  では  $20 \mu\text{m}$  程度で収束値に達するが、それ以下の距離では大粒子の周りには反応生成物は少なく、粗大な空隙が存在していることを示している。このような2点クロス相関関数の結果からも、水和の進行と空隙の充填はセメントペースト内で一様に進行するものではないことが確認できる。

図-3 はそれぞれのセメントペーストにおける水和度と凝結時間を示したものである。凝結時における水和度はいずれの水セメント比においても同程度であるが、凝結時間および前後における水和度の変化率は大きく異なる。よって両者で凝結時における反応生成物により形成される固体骨格構造の状態は相違している。

以上の結果から、2点クロス相関関数の形状は両者で変化なく、未水和セメント粒子と反応生成物の相対的な空間配置は凝結時において両者で同程度であると考えられる。しかし、反応生成物量および未水和セメント粒子の残存率が異なるにもかかわらず凝結として判断されることから、凝結時までに形成される未水和セメント粒子と反応生成物から成る固体骨格構造の発達状態が異なっていると考えられる。 $W/C=0.30$  では未水和セメント粒子間の距離が近いため、凝結時までに析出した未水和セメント粒子表面の反応生成物は周囲の未水和セメント粒子と結合しやすく、水和の早い段階で固体骨格構造を形成する。 $W/C=0.50$  では未水和セメント粒子間の距離は遠いにもかかわらず、 $W/C=0.30$  と同程度の水和度で凝結時における同様なせん断抵抗性を発現している。よって小粒子が凝集して存在している領域で、先んじて水和が進行して形成された反応生成物の連続領域が、離れた未水和セメント粒子同士を取り込むような系全体にわたる固体骨格構造をある程度の時間をかけて形成されていたと考えられる。

### 4. 結論

若材齢における水和反応の進行はセメントペースト内で一様ではなく、小さなセメント粒子近傍で成長しやすい固体相の連続性および連結性がセメントの凝結に強くかかわると考えられる。