

論文 細骨材の量と比表面積が遷移帯形成に及ぼす影響

加藤佳孝^{*1}・魚本健人^{*2}

要旨：細骨材が硬化体中の遷移帯形成に与える影響を把握することを目的として、細骨材の量および粒径を変化させたモルタルの細孔径分布および圧縮強度の測定を行った結果以下のような結果が得られた。細骨材量および比表面積の増加に伴い遷移帯細孔量は増加する傾向にある。また、単粒度ごとの細骨材の実験結果より求めた、細骨材の量および粒度分布に依存した遷移帯細孔量算定式を用いて、粒度分布を持った細骨材の体積率を変化させた場合の遷移帯細孔量を推定した結果、推定結果と実験結果は一致し本手法の妥当性を示すことができた。

キーワード：遷移帯、遷移帯細孔量、細骨材量、細骨材表面積

1. はじめに

モルタルやコンクリートのように骨材を有するセメント混合物の場合は、骨材周辺部にセメントペーストと不連続な領域が生じる。この領域は遷移帯と呼ばれ、直径 50nm 以上の粗大な空隙を有しその厚さは水セメント比によって変化する。一般的に、遷移帯はコンクリート中の弱点部分と考えられており、コンクリートの物理的特性を理解するには遷移帯の特性を把握することが極めて重要である。現在までの遷移帯に関する研究は、走査電子顕微鏡観察や X 線回折分析によりその厚さや形成成分などの解明が主であり¹⁾、コンクリート全体の平均的な指標の提案に関する研究としては遷移帯厚さに関する研究²⁾があるが、未解明な点が多い。

そこで、本研究では細骨材の量および粒径に着目し、これらが硬化体中の遷移帯に及ぼす影響に関して検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本研究で使用したセメントおよび細骨材（セメント強さ試験用標準砂）の密度（D）および比表面積（S_s）を **Table.1** に、細骨材の粒度分

Table.1 Material properties

	D (kg/m ³)	S _s (mm ² /mm ³)	d _{ave} (mm)
Cement	3150	970	
O-S		15.2	0.39
L-S	2567	4.13	1.45
M-S		7.08	0.85
S-S		29.5	0.20

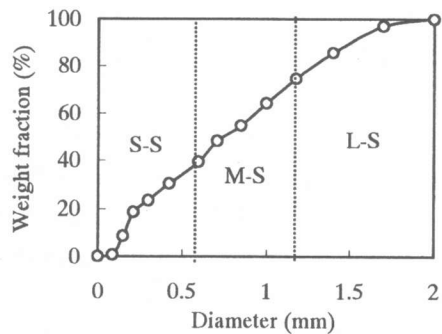


Fig.1 Particle size distribution of sand (O-S)

布を **Fig.1** に示す。本研究では、細骨材の粒径がモルタル中の遷移帯に与える影響を把握することを目的としているため、細骨材をふるい分けし **Fig.1** に示すような 1.18mm 以上の粒径を持つ細骨材（L-S と略記）、0.6~1.18mm の粒径を持つ細骨材（M-S と略記）、0.6mm 以下の粒径を持つ細骨材（S-S と略記）およびふるい分けしていない標準砂（O-S と略記）の 4 種類

*1 東京大学 生産技術研究所 助手 (正会員)

*2 東京大学 生産技術研究所 教授 工博 (正会員)

の細骨材を使用した。Table.1 中に使用した細骨材の比表面積を示してあるが、これは細骨材の形状を球形と仮定して求めた細骨材の表面積と、ふるい分け試験結果を用いて求めた粒径ごとの細骨材の質量割合から算出した値である。また、細骨材の平均粒径 (dave) は、比表面積から式(1)を用いて算出した。

$$\text{比表面積} = \frac{\text{表面積}}{\text{体積}} = \frac{6}{d_{ave}} \quad (1)$$

2.2 配合条件および供試体概要

本研究で対象にしたセメントペーストおよびモルタルの配合条件を Table.2 に示す。本研究では、細骨材量の影響を把握するために S/C を変化させた場合 (S/C=1~4) と、細骨材の比表面積の影響を把握するために細骨材の粒径を変化させた場合 (S/C=2,3 : L-S,M-S,S-S) の 2 つの実験条件を設定した。

Table.2 Mix proportions

	Paste		Mortar		
W/C	0.5		0.5		
S/C	0	1~4		2, 3	
Kind of sand	—	O-S	L-S	M-S	S-S

圧縮強度試験用にφ50×100mm の円柱供試体を、細孔径分布測定用に 20×20×80mm の角柱供試体を作製した。供試体作製後、20℃で 24 時間湿空養生後脱型し、20℃で所定の材齢 (3,7,14,28 日) まで水中養生を行った。また、細孔径分布測定用の供試体として、所定の材齢を経過した硬化体を切断し、一辺の長さが約 8mm の立方体状の試料片を作製した。この試料片をアセトンに浸漬し、水和を停止させた後 105℃炉乾燥を行った。

2.3 測定項目

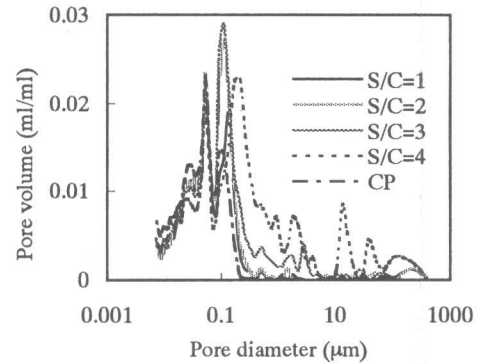
圧縮強度試験は、各材齢につき 3 本の試験を行った結果の平均値を圧縮強度として求めた。

供試体の細孔径分布は、水銀圧入式のポロシメータにより測定した。測定回数は、ほぼ同様な細孔径分布を少なくとも 3 回示すまで行った。

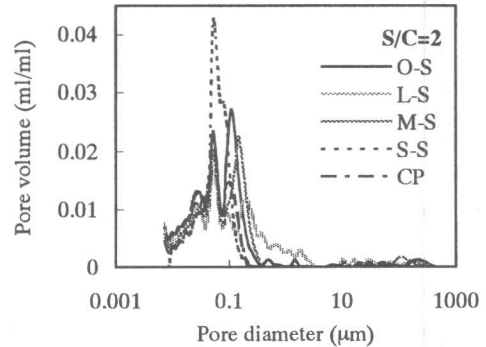
3. 実験結果および考察

3.1 硬化体の細孔径分布測定結果

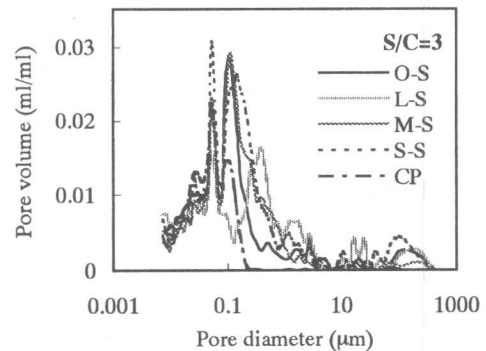
Fig.2 に硬化体中のセメントペースト単位体積当たりの細孔径分布の一例を示す (材齢 28 日)。Fig.2-(a) は、細骨材量の影響を示しており、Fig.2-(b),(c) は粒径の影響を示している (図中の CP はセメントペーストを示す)。Fig.2-(a)



(a)-Effect of sand content



(b)-Effect of sand particle size



(c)-Effect of sand particle size

Fig.2 Pore size distribution of mortar (28days)

より、モルタル中に存在する細骨材量が増加すると大径側の細孔量は増大するが、約 70nm 以下の細孔径分布は細骨材の量に依存せずほぼセメントペーストの細孔径分布と等しいことがわかる。また Fig.2-(b),(c)より、細骨材の粒径が大きくなると大径側の細孔量は増大するが、約 50~70nm 以下の細孔量は細骨材量増加時の場合と同様に、粒径の影響をほとんど受けないことがわかる。一般に遷移帯部分は 50nm 以上の粗大な空隙が多いといわれており³⁾、このことと細孔径分布の測定結果を考慮すると、モルタル中の骨材から離れた部分のセメントペーストの細孔構造とセメントペースト単味の細孔構造はほぼ等しく、細骨材の影響を受けないと考えられる。またこの実験結果は、既往の研究で明らかにされているセメントペーストおよびモルタル中のセメントの水和速度および各材齢における水和率は骨材の粒径、それらの含有割合が異なっても、ほぼ同程度であるという知見²⁾と一致している。本研究は、モルタル中に形成される遷移帯部分の特性を明らかにすることを目的としており、以下、硬化体の内部組織構造に関しては 50nm 以上に関する結果を用いて考察を進める。

3.2 遷移帯細孔量

モルタルをセメントペースト、骨材、遷移帯の 3 相構造であるとし上記の実験結果と併せて考えると、遷移帯部分の細孔量は式(2)によって求められる。ここで、 V_{cp} は配合から求める体積割合を示している。

$$Ptz = P_m - V_{cp} \times P_{cp} \quad (2)$$

P_{tz} : 遷移帯細孔量 (mm^3/mm^3)

P_m : モルタルの細孔量 (mm^3/mm^3)

P_{cp} : セメントペーストの細孔量 (mm^3/mm^3)

V_{cp} : セメントペーストの体積割合

(全て硬化体単位体積当たりの値であり、またセメントペーストは対象にしているモルタルと同一材齢における試料である。)

Fig.3 に細骨材の量および粒径が式(2)から求めた遷移帯細孔量 (P_{tz}) に及ぼす影響の一例

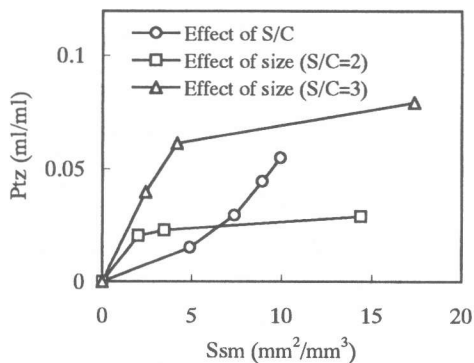


Fig.3 Effect of Ssm on Ptz (28days)

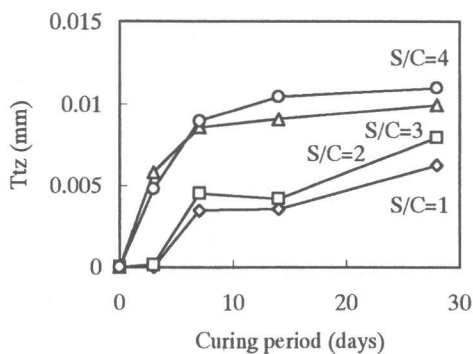
を示す (材齢 28 日)。横軸は、硬化体単位体積当たり占有する細骨材の表面積 (S_{sm} : 式(3)参照) を表している。細骨材量を増加させた場合 (図中○印)、細骨材量の増加に伴って遷移帯細孔量もほぼ単調に増加していることがわかる。これは、遷移帯の存在場所が骨材周辺であることを考えると妥当な結果である。また、細骨材の粒径を変化させた場合 (図中□印: $S/C=2$, 図中△印: $S/C=3$)、細骨材量の違いによって遷移帯細孔量は異なるが、両者ともに粒径が小さいほど遷移帯細孔量は多くなり、ある値に漸近していく傾向を示している。これは、細骨材の粒径が小さくなるほど骨材同士が接する確率が増加し、これによって隣り合う骨材粒子間で遷移帯を共有するものが増加することによって考えられる。

また、硬化体中の全細孔量に占める遷移帯部分の細孔量の割合を算出すると、本研究の範囲内では約 10~50% となり、配合条件によっては遷移帯部分は非常に多くの細孔量を保有することになる。従って、モルタル中での細骨材の量および粒径は、硬化体中の細孔量および遷移帯量に大きく影響を与えるため、硬化体の諸特性を考える上で非常に重要な要因である。

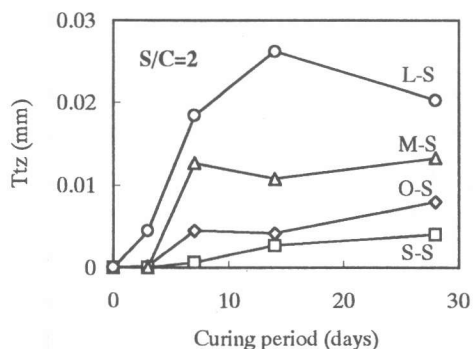
3.3 遷移帯厚さ

硬化体単位体積当たりの細骨材の比表面積 (S_{sm} (mm^2/mm^3)) は、式(3)で表される。

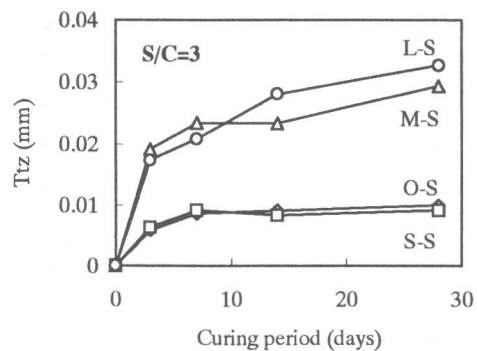
$$S_{sm} = S_s \times V_s \quad (3)$$



(a)-Effect of sand content



(b)-Effect of sand particle size



(c)-Effect of sand particle size

Fig.4 Change of Ttz due to curing period

Ss : 細骨材の比表面積 (mm^2/mm^3)

Vs : 細骨材の体積率

モルタルの遷移帯厚さ (Ttz) と、硬化体単位体積当たりの遷移帯部分の細孔量 (Ptz), 硬化体単位体積当たりの細骨材の比表面積 (Ssm) および遷移帯の空隙率 (ρ_t) との間には式(4)の関係が成立する²⁾。

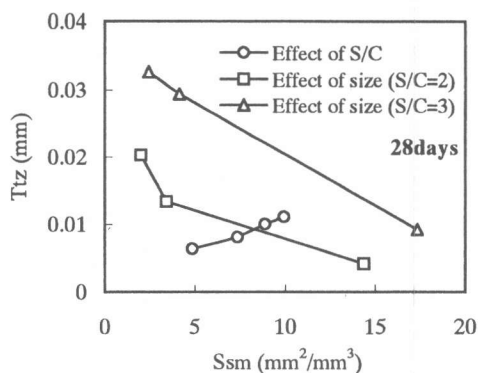


Fig.5 Effect of quantity and size on Ttz

$$Ttz = \frac{Ptz}{Ssm \times \rho_t} \quad (4)$$

ここで、遷移帯の空隙率 (ρ_t) は、一般的な遷移帯の空隙率として Zimelman による電子顕微鏡観察より、0.5 と仮定した⁴⁾。

Fig.4 に遷移帯厚さ (Ttz) の経時変化を示す。Fig.4(a) は、細骨材量の影響を示しており、Fig.4(b),(c) は粒径の影響を示している。全てにおいて遷移帯厚さは材齢初期において急激に増加し、材齢 7 日付近から変化率は減少していることがわかる。Fig.5 に材齢 28 日における細骨材の量および粒径が遷移帯厚さに及ぼす影響を示す。横軸は、硬化体単位体積当たりにおける細骨材の表面積 (Ssm : 式(3)参照) を表している。図中○印が細骨材量の変化を示し、□ (S/C=2), △ (S/C=3) 印が粒径の変化を示している。細骨材量の増加に伴い遷移帯厚さは増加傾向を示すことがわかる。また、細骨材量が一定で粒径が異なる場合、比表面積の増加 (粒径の減少) に伴い遷移帯厚さは減少傾向を示している。ここで、細骨材の量と粒径が遷移帯厚さに及ぼす影響度に関して考えると、図から明らかかなように粒径の及ぼす影響の方が卓越している。Fig.3 の結果もあわせて考察すると、細骨材量の増加は硬化体中の遷移帯量および遷移帯厚さの増加を引き起こし、粒径の減少は硬化体中の遷移帯量の増加を引き起こすが、細骨材量の場合とは逆に遷移帯厚さは減少傾向を示すことがわかる。

4. 遷移帯細孔量が強度に及ぼす影響

4.1 遷移帯細孔量と強度の関係

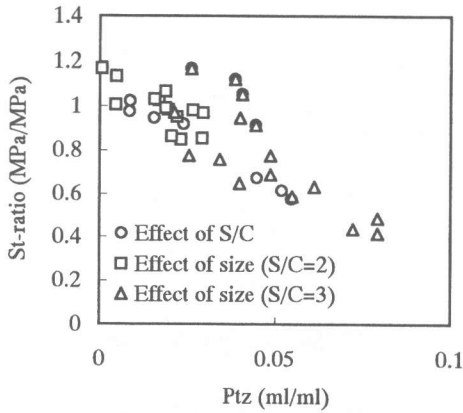


Fig.6 Relationships between *Ptz* and *St-ratio*

Fig.6 に全ての材齢における遷移帯細孔量とモルタルのセメントペーストに対する強度比 (*St-ratio*) との関係を示す。図より明らかなように、遷移帯細孔量 (*Ptz*) の増加に伴って強度比 (*St-ratio*) は減少する。両者の間には相関関係があり、モルタルの圧縮強度は、混入された細骨材界面に形成される遷移帯細孔量によって表現することが可能であると考えられる。つまり、モルタルの圧縮強度を推定するためには、任意の細骨材量および粒径において、硬化体中に存在する遷移帯細孔量を算出することが重要である。以下に、遷移帯細孔量の推定方法を実験結果に基づいて提案する。

4.2 遷移帯細孔量の推定

Fig.7 に式(4)で算出した遷移帯厚さを各細骨材の平均粒径で除した遷移帯厚さ率 (*Ttz-ratio*) と細骨材の体積率の関係を平均粒径別に示す (材齢 28 日)。多少のばらつきはあるものの両者の関係は、本研究で実施した細骨材の体積率の範囲内では、粒径別ごとにほぼ直線関係を示していることがわかる。ここで、任意の粒度分布および細骨材量に対して遷移帯細孔量を推定する方法として、全細骨材を構成する粒径ごとに遷移帯細孔量を求め、これらを総和することによって求めることができれば、より汎用性のある推定方法となる。

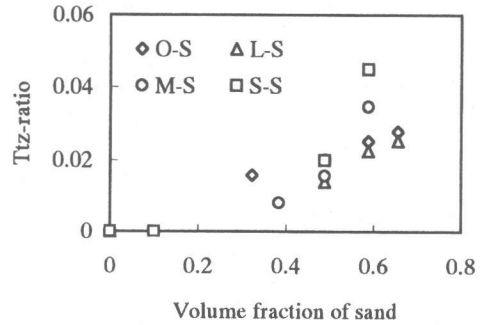


Fig.7 Relationships between *Vs* and *Ttz-ratio*

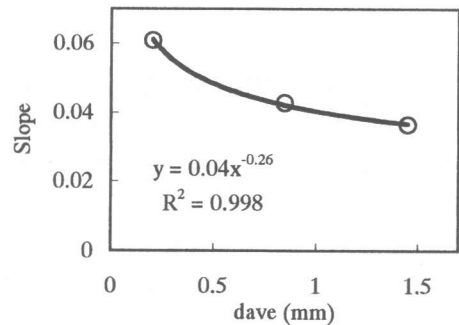


Fig.8 Relationships between *dave* and *Slope*

遷移帯は骨材周辺に存在するため細骨材の体積率が”0”の場合遷移帯は存在しないため、遷移帯厚さ率と細骨材の体積率の関係式は原点を通る。両者の関係を直線近似すると、細骨材の粒径は近似直線の傾きに影響を及ぼすことになる。そこで、L-S、M-S および S-S がほぼ単一粒径の細骨材として、粒径ごとの遷移帯厚さ率と細骨材の体積率の関係式を実験式として算出する。次に、各細骨材の平均粒径 (*dave*) と求めた近似直線の傾き (*Slope*) との関係を Fig.8 に示す。さらに、粒径と傾きの関係を最小二乗法によって算出すると式(5)に示すような累乗の近似曲線として表現することができる。

$$\text{Slope} = 0.04 \times (\text{dave})^{-0.26} \quad (5)$$

以上の実験式を用いることにより、*W/C*=0.5 で材齢 28 日における任意の細骨材の量および粒径に対する遷移帯厚さ率を求めることができる。そこで、Fig.9 に示す遷移帯細孔量の推定フローに基づいて、粒度分布を持った O-S の

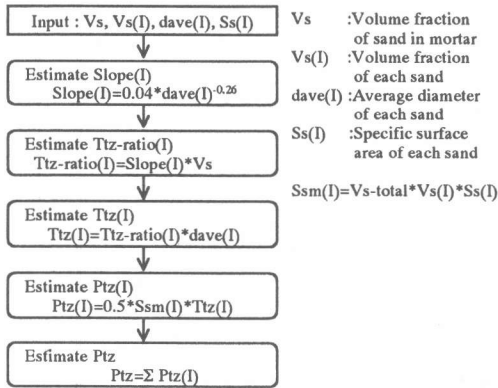


Fig.9 The chart to estimate Ptz

S/C=1,2,3,4 の遷移帯細孔量の推定結果と実験結果の関係を Fig.10 に示す。本研究で提案した細骨材量および粒度分布に依存した遷移帯細孔量算定式をとりまとめると式(6)のようになる (式(6)中の記号は Fig.9 参照)。

$$P_{tz} = 0.02 \cdot V_s^2 \times \sum V_s(I) \cdot S_s(I) \cdot d_{ave}(I)^{0.74} \quad (6)$$

実験結果と推定結果の $y=x$ に対する相関係数の 2 乗は 0.96 であり、両者の値は非常に良く一致していることがわかる。しかし、細骨材量が増加するに伴って推定結果が実験結果を上回る傾向が見られる。本研究では、単粒度の細骨材から算出した遷移帯細孔量を足し合わせているためであり、粒度分布を持った細骨材の方が単粒度の場合よりも、密実化されやすいことを考えると粒径の異なる細骨材同士の相互作用などを考慮する必要があると考えられる。また、本研究では細骨材の形状を球形と仮定しているが、今後本手法を一般的に適用するためには、骨材粒子の形状および水セメント比などを考慮していく必要がある。

5. まとめ

本研究で得られた成果を以下にとりまとめる。

- (1) 細骨材の体積率の増加に伴って、遷移帯細孔量および遷移帯厚さは増加する。
- (2) 細骨材の粒径が小さくなると、遷移帯細孔量は増加するが遷移帯厚さは減少する。
- (3) 遷移帯細孔量と圧縮強度の間には相関関係

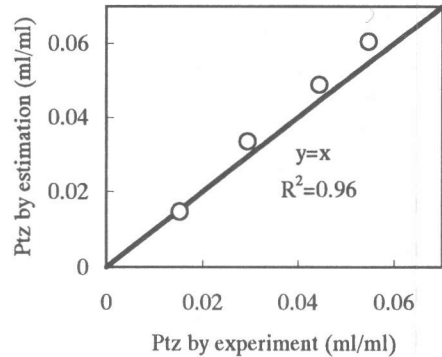


Fig.10 Estimating results of Ptz

があり、遷移帯細孔量を把握することが重要である。

(4) 単粒度ごとの細骨材の実験結果より求めた、細骨材の量および粒度分布に依存した遷移帯細孔量算定式を用いて、標準砂 (粒度分布を持った砂) を用いて細骨材の体積率を変化させた場合に関して、遷移帯細孔量を推定した結果、推定結果と実験結果は良く一致した。

謝辞: 本研究を実施するにあたり実験を手伝って頂いた、元千葉工業大学の森川雅浩君に感謝の意を表します。なお、本研究の一部は、土木学会吉田研究奨励賞の研究奨励金によるものであることを付記する。

参考文献

- 1) J.C.Maso : Interfacial transition zone in concrete, E&FN SPON, 1996
- 2) 内川浩ほか: 硬化モルタル及びコンクリート中の遷移帯厚さの評価並びに遷移帯厚さと強度との関係の検討, コンクリート工学論文集, Vol.4, No.2, pp.1-8, 1993.7
- 3) 内川浩: 組成と構造の観点から見た硬化セメントペースト, モルタルおよびコンクリートの類似点と相違点, セメント・コンクリート, No.507, pp.33-46, 1989.5
- 4) Zimbelman, R. : A contribution to the problem of cement-aggregate bond, Cement and Concrete Research, Vol.15, pp.801-808, 1985