

## 論文 2, 3 の手法により求めたセメントの水和度の比較

井上 豪<sup>\*1</sup>・五十嵐 心一<sup>\*2</sup>

**要旨**：比較的新しい手法である画像解析法による水和度と、粉末 X 線回折法および結合水量試験により求めたそれらとの対応を実験的に明らかにし、画像解析法の有用性を検討した。画像解析法による水和度は他の方法によるそれと良く一致するが、若材齢にて差が大きくなる。異なる観察倍率より求めた未水和セメント粒子の粒度分布と水和度の変動から、若材齢では画像解析対象領域内の粗大な未水和セメント粒子の存在と粒子数の分布割合が測定値に影響を及ぼす可能性が示され、粒子系を代表するように画像解析領域を適切に設定することの重要性が示唆された。

**キーワード**：画像解析，結合水量，X 線回折法，水和度，観察倍率，画像解析領域

## 1. 序論

セメントの水和反応の進行過程を適切に評価することは、コンクリートの性能発現を理解する上で重大な意義を有する。これまでその進行の度合を定量的に表す水和度の評価に関して、セメント化合物の残存量や水和生成物における固体相の量を評価して、直接的または間接的に測定する手法が数多く用いられてきた<sup>1)</sup>。

コンクリート切断面の研磨面から取得した反射電子像の画像解析は水和度評価法の一つとして有用な方法であると考えられ、さらに、その内部組織の特徴と直接的に関連付けながら評価することも可能である。画像解析により水和度を求めることは比較的新しい手法であり、2, 3 の研究者により従来から用いられている他の定量評価法との比較において、その妥当性が検討されてきた<sup>2,3)</sup>。特に、近年ではセメント化合物を個々に定量評価し、精度良く解析することができる X 線回折法/リートベルト法がセメントの水和度を評価する上で非常に有用であることが示されており、画像解析法から求められた水和度はこのリートベルト法で求められた値とよく一致することが報告されている<sup>4)</sup>。さらには、リートベルト法における回折ピークデータのフィッティングの基礎となる水和度のデータを画

像解析法により取得することも行われている<sup>5)</sup>。

しかし、その一方において、異なる測定方法から得た水和度は、その測定原理および評価指標が異なることから、同じ試料であっても測定された水和度が異なることも生じうる。さらにはその方法特有の測定誤差もありえる。例えば Kjellsen ら<sup>3)</sup>は、画像解析法、X 線回折法、および NMR によって求められた水和度の相互関係を比較しており、材齢が長期になるほどそれぞれの方法で求めた水和度の差は小さくなるが、若材齢ではその差が大きくなると指摘している。一方、Scrivener ら<sup>5)</sup>も画像解析法とリートベルト法によって求められた水和度の値の比較より、若材齢において両者により求められた水和度に差があることを示しており、画像解析から求めた値の方が水和度を大きく評価すると指摘している。以上のように画像解析により水和度を求めることは、有効であることが認識されつつあるが、従来からの他の方法で求められた水和度との整合性を検討し、相互の相違の原因について検討した例は多くない。

本研究においては、同じセメントペーストに対して反射電子像の画像解析、X 線回折法および結合水量試験の 3 方法で水和度を評価し、それらの相互の相違を実験的に明らかにし、特に

\*1 金沢大学大学院 自然科学研究科環境基盤工学専攻 (正会員)

\*2 金沢大学 大学院自然科学研究科助教授 博(工) (正会員)

表-1 普通ポルトランドセメントの化学成分 (%)

Ig.loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cl
1.19	20.55	5.21	2.44	65.86	0.91	2.33	0.27	0.41	0.006

観察倍率と未水和セメント粒子の粒度分布の観点から画像解析法から得られた水和度の変動の特性について検討することを目的としている。

## 2. 実験方法

### 2.1 使用材料および配合

使用したセメントは普通ポルトランドセメント(密度:3.16g/cm<sup>3</sup>)であり、その化学成分を表-1に示す。なお、本セメントには石灰石が添加されており、これを考慮して Bouge 式を用いて求めた組成を表-2に示す。JIS R 5201 および JSCE-F506 に従って、水セメント比が 0.25, 0.4, 0.5 および 0.6 のセメントペーストの円柱供試体(φ50×100mm)を作製した。材齢 24 時間にて脱型し、その後 20°C の水中養生を行った。なお、水セメント比が 0.25 のセメントペーストは、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を使用した。

### 2.2 結合水量の測定

材齢 1, 7, 28 および 91 日において供試体内部から試料を採取して粉碎し、エタノール置換により水和停止を行った後、直ちに 105°C の炉乾燥を行った。乾燥終了後の試料を用いて、1050°C で加熱して質量の減少を測定した。セメントの強熱減量による補正を行い、またセメントが完全に水和したときの結合水量をセメント質量の 23% として<sup>6)</sup>、式(1)および式(2)より水和度(α<sub>Wn</sub>)を求めた。

$$W_n(t) = \frac{W_{105} - W_{1050}}{W_{1050}} \quad (1)$$

$$\alpha_{Wn} = \frac{W_n(t)}{0.23} \quad (2)$$

W<sub>105</sub> : 105°C で乾燥後の補正した質量(g)

W<sub>1050</sub> : 1050°C で強熱後の試料の質量(g)

W<sub>n</sub>(t) : 材齢 t 日の結合水量

### 2.3 X 線回折による水和度の評価<sup>7)</sup>

セメントに内部標準試料として酸化アルミニウムを所定割合混合して X 線回折を行い、エ

表-2 使用セメントの化合物組成 (%)

C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	合計
55.3	17.3	9.68	7.42	92.42

ーライトの回折ピークの面積比を求め、検量線を作成した。また所定材齢にてセメントペースト供試体内部から試料を採取し、アセトンを用いて水和停止した試料を 105°C で 24 時間乾燥し、これに内割 10% の酸化アルミニウムを内部標準試料として加えた。乳鉢でアセトンを用いて湿式混合粉碎し、粒子が 5 μm 以下の粉末になるまで粉碎した。定量の対象となるエーライトの回折ピークとモノサルフェートの回折ピークが重なることを避けるため、200°C で 6 時間以上乾燥させ、X 線回折用試料とした。定量評価の対象としたのはエーライトの回折ピーク 2θ=51.7° (d=1.76 Å) と 2θ=51.9° (d=1.77 Å) であり、回折ピーク的面積は数値積分により求めた。この 2 つのエーライトの回折ピーク面積(含量)から検量線を用いて未水和エーライト率を求め、初期のセメントに含まれるエーライト(100%)から差し引いてエーライト反応率を求めた。また、他のセメント成分の定量は、回折ピークの分離がかなり困難であるため、エーライト以外の成分の反応率は Asaga らによる反応率<sup>8)</sup>を用いて、それぞれの反応率は水セメント比に関係なく一定であると仮定した<sup>9)</sup>。主要セメント成分および石こうを考慮して個々のセメント成分の質量割合とそれぞれの反応率から、セメントペーストの水和度(α<sub>XRD</sub>)を求めた。

### 2.4 反射電子像の画像解析

所定材齢にて、セメントペースト供試体中央部から一辺 10mm 四方の試料を切り出した。これをエタノールに浸漬して水和停止した後、真空樹脂含浸装置にて低粘度のエポキシ樹脂を含浸させた。樹脂の硬化後、表面を耐水研磨紙およびダイヤモンドスラリーを用いて研磨を行って、金-パラジウム蒸着を施し、反射電子像観察

用試料とした。

4 分割型反射電子検出器を装備した走査型電子顕微鏡を用いて、観察倍率 500 倍および一部のペーストに対しては 200 倍にて 10 箇所 of 反射電子像(1148×1000 画素)をコンピューターに取り込み、その画像に対して未水和セメントを抽出する 2 値化処理を行った。1 画素(倍率 500 倍:約 0.22×0.22 μm, 倍率 200 倍:約 0.55×0.55 μm)当たりの面積を乗じて未水和セメントの面積を求めた。これをステレオロジーの原則に基づいて面積率は体積率に等しいとし<sup>10)</sup>、セメントペーストの水和度( $\alpha_{BEI}$ )を以下の式より求めた。

$$\alpha_{BEI} = 1 - \frac{V_{unh}}{V_{init}} \quad (3)$$

$V_{unh}$ : 未水和セメント体積率( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )

$V_{init}$ : 配合時のセメント体積率( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )

さらに、未水和セメント粒子を面積の等しい等価な円に置換して、その直径から残存未水和セメント粒子の粒度分布を求めた。

### 3. 結果

#### 3.1 材齢の進行に伴う水和度の変化

図-1 は結合水量試験、X 線回折法および画像解析法より求めたセメントペーストの水和度における材齢の進行にともなう変化を示したものである。

結合水量より水和度を求めた場合、材齢 1 日

において、いずれの水セメント比においても水和度は、40%前後の値を示す。材齢の進行にともなう水和度は増加していくが、低水セメント比ほど早期にその後の水和度の増加が小さくなる傾向が認められ、水セメント比が 0.25 では材齢 7 日以後の水和度の変化はかなり小さくなっている。

X 線回折法により求めた場合、材齢 1 日では水和度は結合水量法よりも小さな値を示す。しかし、高水セメント比の場合、材齢 7 日までにおいて急激な増大が認められ、それ以降の水和度の変化は結合水量法の場合と同様に小さくなり、材齢 91 日における到達水和度は結合水量法による評価よりもかなり小さい。

画像解析により水和度を求めた場合、全体としての変化の傾向は結合水量法のそれと類似しており、材齢 91 日における到達水和度は結合水量法と X 線回折法の間程度程度の値を示している。また、水セメント比が 0.25 のセメントペーストは材齢 91 日において、いずれの方法で求められた値もほぼ同程度であり、その値は Powers モデルにおける外部水分供給がある場合の到達可能水和度にほぼ等しい。

#### 3.2 各評価手法による水和度の比較

図-2 は画像解析により求めた水和度と結合水量により求めた水和度との対応関係を示したものである。両者は良く一致するものの、材齢 1 日において水セメント比の著しく低い水セメント比が 0.25 のセメントペースト、および高水

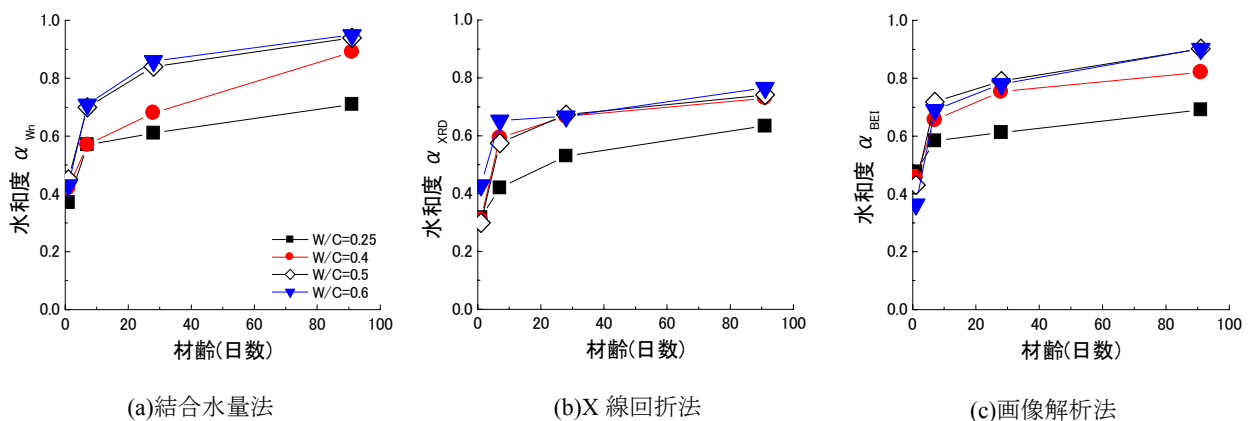


図-1 それぞれの評価法より求めた水和度の経時変化

セメント比である水セメント比が 0.6 のセメントペーストにおいて、結合水量法とは 10%程度 的水和度の差が認められる。しかし全体としては、材齢の進行にともない両者の差は小さくなっていく傾向が認められる。

図-3 は画像解析法により求めた水和度と X線回折法により求めた水和度を比較したものである。本研究においてはエーライトの回折ピークのみを定量評価して他の成分の反応率を仮定して求めていること、一方において、個々のセメント成分の反応率を個々の回折ピークから直接読み取って求めたとしても、通常の X線回折法ではその精度はあまり高くない<sup>6)</sup>ことを考慮すると、両者を比較することの意味は限られるが、全体としては画像解析法が X線回折法よりも水和度を大きく評価するようである。さらに、その差はやはり若材齢にて大きいようであるが、図-2 の結合水量法の場合と同様に材齢の進行にともない差は小さくなる傾向が認められる。

#### 4. 考察

以上の結果より、画像解析法により評価した水和度は結合水量法や X線回折法の結果と比較すると、若材齢でのその差が若干大きくなる傾向はあるものの、材齢の進行にともないそれらとの差も小さくなり、画像解析法は水和度測定 の有効な方法であることが確認できる。若材齢では活発にセメントの水和反応が進行するため、本質的に測定される水和度に変動を生じやすくなると考えられるが、Scrivener ら<sup>5)</sup>は若材齢では未水和セメントの粒子数が多く、解像度以下のセメント粒子も多く含まれており、それらが計数されないため水和度は大きく評価される として、画像解析法の分解能と計数法に起因した誤差の可能性を指摘している。一方、Feng ら<sup>11)</sup>はしきい値の決定に問題があり、結果的に水和度が大きく評価されることがあると指摘している。その一方において、材齢初期ではセメント粒子表面に生成された反応生成物の影響により、微小な粒子の径を大きく評価してしまう可能性

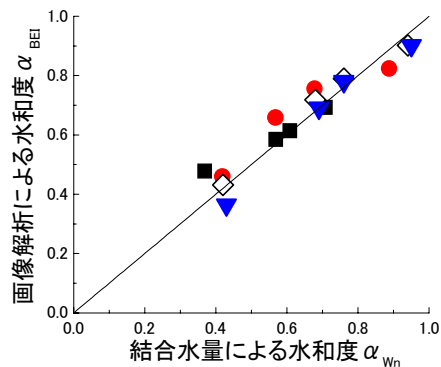


図-2 画像解析法と結合水量法による水和度との比較

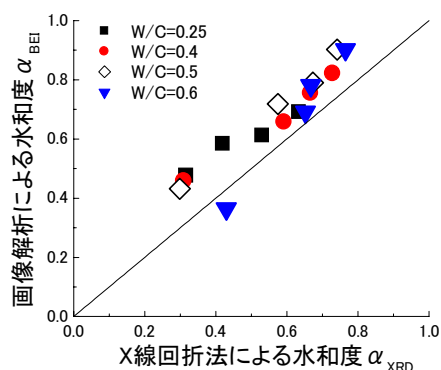
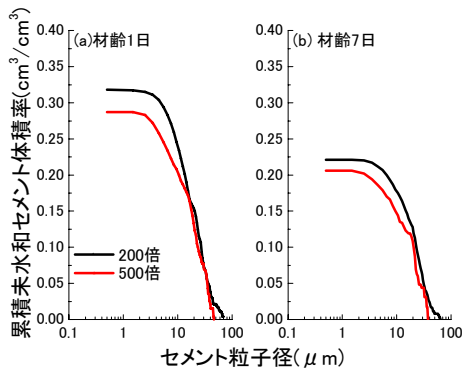
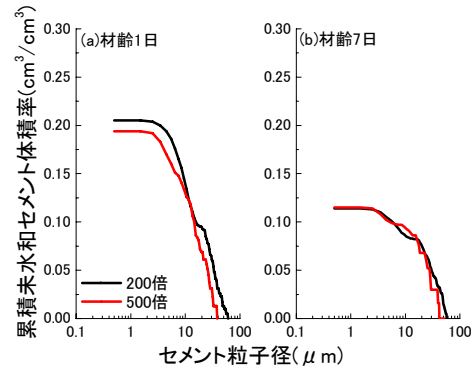


図-3 画像解析法と X線回折法による水和度との比較

<sup>12)</sup>もあり、結果として水和度を逆に低く見積もることも起こりうる。このような画像解析法による水和度の変動に関して、Mouret らは<sup>13)</sup>観察倍率の影響を統計的変動の観点から考察しており、観察倍率が 200 倍から 1000 倍の範囲内では、倍率の変化にともなう未水和セメント率の変化は小さく、未水和セメント体積率を解析対象とすると、低倍率の 200 倍程度でも十分な精度が得られるとしている。図-4 は、図-2 および図-3 にて比較的測定方法間での差が大きかった水セメント比が 0.25 および 0.6 のセメントペーストに対して、観察倍率を変化させて反射電子像を取得したときの未水和セメント粒子の代表的な粒度分布を示したものである。未水和セメント体積率は観察倍率を変化させると数%程度の差を生じるが、倍率の大きい 500 倍の方が若干小さい値を示している。さらに、残存する



(1) 水セメント比 0.25



(2) 水セメント比 0.6

図-4 観察倍率を変化させたときの未水和セメント粒子の粒度分布

未水和セメント粒子の粒度分布も異なり、径が数  $10\mu\text{m}$  以上の粗大な粒子域、さらに径が  $10\mu\text{m}$  前後の粒子割合が異なっている。しかし、材齢 7 日では、その観察倍率間の粒度分布の相違は小さくなっている。これより、直径が数  $10\mu\text{m}$  にもおよぶ粗大なセメント粒子の残存が特徴的であり、特に若材齢にて未水和セメント粒子を計数するときには、系を代表するそのような粒子も含むように画像解析対象領域を設定する必要があることがわかる。表-3 は観察倍率 500 倍と 200 倍で未水和セメント面積率を求めたときの変動係数を示したものである。観察倍率による変動係数の差は大きくはないが、いずれの水セメント比においても 200 倍の方が変動係数は小さい。以上より、水セメント比が低い場合、本研究においては、高倍率の観察では粗大粒子がなく、比較的粒径の小さいセメントが数少なく分布する領域を解析対象とし、その結果、未水和セメント面積率を小さく評価したことが、水和度を大きく評価したことの要因と考えられる。一方、高水セメント比では、初期よりセメント粒子数が少なく、残存する粗大なセメント粒子も低水セメント比に比べると離れて存在するため、これらが画像解析対象領域に適切に含まれないと、得られる水和度の変動が大きくなると考えられる。言い換えれば、高倍率の観察は対象領域が小さくなるため、微粒子計数の問題に加えて、領域選択に関するステレオ

表-3 観察倍率による未水和セメント面積率測定値の変動係数の相違 (材齢 1 日)

W/C	観察倍率	変動係数(%)
0.25	200 倍	9.6
	500 倍	12.1
0.6	200 倍	8.4
	500 倍	10.0

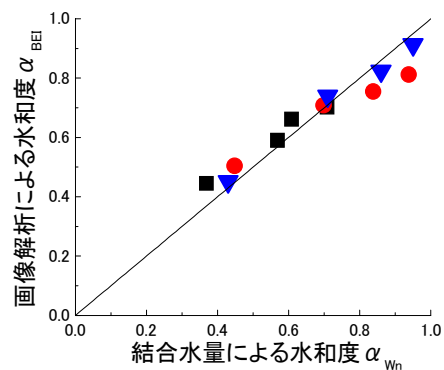


図-5 画像解析法と結合水量法による水和度との比較

ロジ的な誤差(biased approach)を含みやすかったものと考えられる<sup>10)</sup>。

図-5 は倍率 200 倍で未水和セメント面積率を評価したときの水和度と結合水量法のそれを比較したものであるが、長期材齢では変化の傾向に大きな差はないが、若材齢において水和度の差は図-2 に示した値よりも小さく、変化の傾向も両者で一致している。

反射電子像の画像解析法においては、一般に毛細管空隙の評価に重点が置かれ、適切な観察

倍率が400～600倍程度とされている。しかし、若材齢で未水和セメント粒子を評価する場合は、未水和セメント粒子中には粒子径のかなり大きいものが多数存在する。結果として、粒子系を代表する解析対象とすべき領域が長期材齢の場合とは異なることが考えられ、このことが水和度の測定結果に影響しうると考えられる。

## 5. 結論

- (1) いずれの水和度測定法においても、材齢の進行にともなう水和度の増加の変化傾向は同様であるが、材齢1日における水和度の各方法間の差が大きくなった。
- (2) 画像解析法は結合水量法やX線回折法により求めた水和度は材齢7日以降にて良く一致する傾向を示し、画像解析法は水和度評価法として有用であることが確認された。
- (3) 観察倍率を変化させると、解析対象領域内の未水和セメント粒子の粒度分布が変化し、若材齢ではこれが測定される未水和セメント面積率に影響を及ぼすと考えられる。
- (4) 残存する未水和セメント粒子を評価する場合、若材齢と長期材齢では系を代表する領域の大きさは異なることが考えられる。

## 参考文献

- 1) Copeland, L.E., Kantro, D.L., and Verbeck, G.: Proc. of 4th Int'l. Symp. on the Chemistry of Cement, Washington pp.429-468, 1960
- 2) Scrivener, K.L., et al: Analysis of phases in cement paste using backscattered electron images, methanol adsorption and thermo-gravimetric analysis, MRS Symp. Proc., Vol.85, pp.67-76, 1987
- 3) Kjellsen, K.O., Fjallberg, L: Measurements of the degree of hydration cement paste by SEM, <sup>29</sup>Si NMR and XRD methods, Water in cement paste & concrete hydration and pore structure, pp.87-98, 1999
- 4) Scrivener, K.L., et al: The challenge of quantification of cementitious systems, Concrete Science and Engineering, A tribute to Armon Bentur, Proc. of Int'l. RILEM Symp., pp.203-211, 2004
- 5) Scrivener, K.L., et al: Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods, Cement and Concrete Research, 2004
- 6) Taylor, H.F.W.: Cement Chemistry, Thomas Telford, London, 1997
- 7) 石崎倫朗ほか: ポルトランドセメントの水和反応における各構成鉱物の反応率の測定, セメント技術年報, No.42, pp.40-43, 1988
- 8) Asaga, K., et al: Effect of curing temperature on the hydration of Portland cement compounds, 9th Int'l. Cong. on the Chemistry of Cement, Vol.4, pp.181-187, 1992
- 9) 坂井悦朗ほか: セメント水和の相組成モデル, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.20, No.1, pp.101-106, 1998
- 10) Mouton, P.R.: Principles of Practices of Unbiased Stereology, An Introduction for Bioscientists, The Johns Hopkins Univ. Press, Baltimore, 2002
- 11) Feng, X., et al: Estimation of the degree of hydration of blended cement pastes by a scanning electron microscope point-counting procedure, Cement and Concrete Research, 2004
- 12) Stark, S., Mulluer, A.: Particle size distribution of cements and mineral admixtures-standard and sophisticated measurements, Proc. of the 11th Int'l. Cong. on the Chemistry of Cement pp.303-312, Durban South Africa, 2003
- 13) Mouret, M., et al: Image analysis: a tool for the characterization of hydration of cement in concrete - meteorological aspects of magnification on measurement, Cement and Concrete Composites, Vol.23, No.2-3, pp.201-206, 2001