

論文

[1059] コンクリートの微細構造に関する一考察

正会員○村上祐治（間組技術研究所）

正会員 山下英俊（間組技術研究所）

正会員 坂本 守（間組技術研究所）

正会員 大津政康（熊本大学土木環境工学科）

1. まえがき

コンクリート中に含まれている空隙は、コンクリートの力学的特性、耐久性等を評価する際、重要な要素となる [1, 2]。例えば、コンクリートの凍害はコンクリート空隙中の水分が凍結することにより空隙に水圧が発生し、セメント硬化体を破壊するものである。また、コンクリートの乾燥収縮は空隙中の水分が蒸発することによって生じる。その破壊及び変形の程度は空隙量、分布特性が大きく影響することが分かっている。

セメント硬化体の微細構造はセメントの水和反応によって水和生成物、いわゆるエトリガイト、C-S-Hなどが形成され、最終的には不連続な空隙となる。そのセメント硬化体の微細構造に対する影響要因は、外的要因として外気温、湿度、周辺媒体の物性などであり、内的要因としてセメント、水、骨材、混和剤、混和剤、配合条件などである。

本研究では、コンクリートの微細構造の挙動を知ることが目的として、セメントの種類、骨材、AE剤混入の有無および材令変化の要因に絞り、系統的な実験を行い、コンクリートの微細構造の特性を検討したものである。

表-1 使用材料

	種類	仕様
セメント	普通ポルトランドセメント	比重3.16, 比表面積3300cm ² /g
	高炉セメントB種	比重3.04, 比表面積3830cm ² /g
細骨材	大井川産川砂	比重2.65, F.M2.70, 吸水率1.41%
粗骨材	硬質砂岩(Gmax15mm)	比重2.65, F.M6.44, 吸水率0.60%
混和剤	AE剤	天然樹脂酸塩

2. 実験概要

2.1 使用材料及び配合

使用材料の一覧を表-1に示す。セメントは小野田

セメント社製普通ポルトランドセメント及び高炉セメントB種を、混和剤は山宗化学社製ケイリンを使用した。実験要因及び水準を表-2に、実験ケースを表-3に示す。また配合表及び練上り時の性状を表-4に示す。

2.2 試験方法

試料は割裂した供試体の中心付近より採取し、その採取試料を乳鉢で2~5mmの粒径に揃えた。粉碎試料を7セリに浸せきし、試験時に真空乾燥させ、細孔径分布試験に供した。試験は水銀圧入式コロメータを用いて150μm~15Aの細孔径分布を材令7、28日に行った。試験までの試料の養生は20±2℃の水中養生とした。

表-2 実験条件

実験要因	実験水準			
	普通ポルトランド		高炉セメントB種	
セメントの種類				
水セメント比(%)	50	65	80	100
空気量(%)	5		1	

表-3 実験ケース

水セメント比(%)		セメント	骨材	コンクリート	
				普通セメント	高炉セメントB種
50	○	PA50	MA50	NA50	—
	●	PN50	MN50	—	—
	○	—	MA65	NA65	BA65
	●	—	MN65	NN65	BN65
80	○	—	MA80	NA80	—
	●	—	MN80	—	—
100	○	—	—	NA100	—

注) ○ AE剤を混入した供試体
● AE剤を混入していない供試体

表-4 ベースト、モルタルおよびコンクリートの配合表

		最大材寸法 G _{max} (mm)	水セメント比 W/C (%)	細骨材率 S/a (%)	細骨材セメント比 S/C (%)	単位量 (kg/m ³)				混和剤 (%)	フレッシュコンクリート特性			
						水 W	セメント C	細骨材 S	粗骨材 G		スラング (cm) フロー (mm)	空気量 (%)	温度 (°C)	
普通ポルトランドセメント	ペースト	PA50	—	50	—	—	598	1196	—	—	0.02	—	2.2	18.0
		PN50	—	50	—	—	606	1121	—	—	—	—	1.0	18.0
	モルタル	MA50	5	50	—	2.7	259	518	1398	—	0.02	197	4.9	18.5
		MA65	5	65	—	3.6	265	407	1466	—	0.02	198	5.3	18.0
		MA80	5	80	—	4.8	257	321	1541	—	0.02	190	6.0	18.0
		MN50	5	50	—	2.4	287	575	1379	—	—	206	1.0	18.5
	コンクリート	NA50	15	50	46	—	182	364	779	915	0.04	8.9	5.9	24.0
		NA65	15	65	46	—	182	280	812	953	0.04	10.8	5.8	23.0
		NA80	15	80	46	—	182	228	831	976	0.04	13.2	4.9	23.5
		NA100	15	100	46	—	182	182	849	999	0.04	6.0	4.9	23.5
NN65		15	65	46	—	190	292	846	993	—	6.8	1.2	23.5	
高知	BA65	15	65	46	—	182	280	808	949	0.04	10.5	5.4	22.0	
	BN65	15	65	46	—	190	292	842	988	—	6.3	1.2	23.5	

3. 実験結果および考察

3. 1 セメント硬化体の微細構造の研究

セメント硬化体の微細構造の研究は古くから多く行われている。鎌田 [1] らの研究によれば、成因の異なるゲル孔（直径15~20Å）、毛細管空隙（capillary pore）、気泡（air void）の3種の空隙があり、その空隙とコンクリートの耐凍害性について論じている。J.F.Young [3] はゲル孔および毛細管空隙をMicropores (<25Å、C-S-Hの硬化体)、Mesopores (2.5~50nm)、Macropores (50nm~10μm) に分けて、セメント硬化体の結晶構造を含めて考えている。また、内川 [4] はコンクリートの空隙量が単位体積当り25%程度あることを示している。

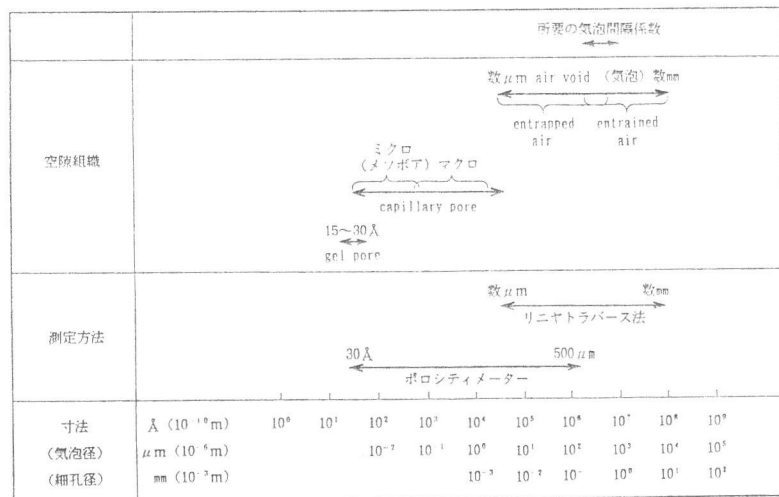
以上の既往の研究を整理すると、表-5に示すようなセメントペーストの空隙組織であると考えられる。

第一に、気泡はエントラップドエアとエントレインドエアが存在する。エントラップドエアは空隙径が比較的粗大であり、形状は歪んだ楕円形をしている。

エントレインドエアは混和剤の種類及び混入量によって空気量の変動する。空隙径は10μm~1mm程度まで分布して、その分布のピークは50~200μmにあり、形状は独立した球体である。

第二に、毛細管空隙は硬化セメントペースト中で固体部分で満たされない空隙であり、その空隙には水和反応に使用されなかった練り混ぜ時の水が残っている。第三にゲル空隙は水和生

表-5 セメント硬化体の空隙組織



成物のC-S-Hの内部にある空隙である。

3. 2 各試料の空隙量及び空隙量分布の実験結果

(1) 全空隙量及び空隙量分布

各試料の空隙量並びに空隙量分布を表-6、図-1及び2に示す。なお、空隙量は単位体積当りのものである。

各試料の全空隙量はそれぞれ30~31%、21~25%、25~29%であった。材令が進行すると、コンクリートでは1%~2%程度減少し、水セメント比が増大することによって全空隙量が増加する傾向にある。

セメント-ストの空隙量分布は空隙径 $10^5 \sim 5 \times 10^3 \text{Å}$ の範囲ではほとんど空隙量は存在せず、 10^3Å から急激に空隙量が増大し、 150Å 付近でピークに達し、それ以降空隙量は減少している。モルタルの空隙量分布は空隙径 $10^5 \sim 10^6 \text{Å}$ にピークがあり、 10^4Å の付近では空隙が少なく、 $5 \times 10^3 \text{Å}$ 付近から空隙量が増大し、空隙径 $10^3 \sim 10^2 \text{Å}$ にピークを持っている。そのピークを過ぎると一旦減少し、その後増加する。コンクリートの空隙量分布は空隙径 $10^6 \sim 10^5 \text{Å}$ の空隙量のピークがあり、 $10^5 \sim 10^4 \text{Å}$ では空隙量が少なくなっている。 $5 \times 10^3 \text{Å}$ 付近から空隙量が増大し、 $10^2 \sim 10^3 \text{Å}$ でピークがあり、そのピークを過ぎると空隙量は若干減少し、その後増加する。

各試料において、 10^4Å 付近の空隙はいずれも少ない傾向を示し、フレッシュコンクリートの空気量と細孔径分布試験の 10^4Å 以上の空隙は表-4、表-6に示すように相関係数0.70とほぼ一致した。これは、練り混ぜ水の表面張力は混和剤の種類、量などに影響され、73~45dyn/cmの間にあり、気泡の内外の圧力差 ΔP ($P_b - P_c = 2\gamma / r$, P_b ; 気泡の外力, P_c ; 気泡の内力, γ ; 表面張力) が10%以上になると気泡は溶解するため 10^4Å 以下では気泡が消滅しているためであると考えられる。

(2) 材令及びセメント比の影響

各試料で材令が変化しても 10^4Å 以上の気泡部分の空隙量はほぼ一定である。セメント-ストでは材令が進むに連れて毛細管空隙量が1.6%程度増加し、各空隙間では500~100Åの空隙量が5%程度減少して50Å以下が8%程度増加している。モルタルでは毛細管空隙量がMA80を除き、1~2%減少している。各空隙間では $5 \times 10^3 \sim 10^3 \text{Å}$ の空隙量が0.5~4%減少して50Å以下の空隙量が1.4~4%増大している。コンクリートでの毛細管空隙量は1~3%減少している。セメント-スト及びモルタルでは材令の進行とともに500~100Åの空隙が水和反応によって水和生成物量が増加して空隙が埋められ、50Å以下の微細な径の空隙がなくなったものと考えられる。一方、セメント-スト及びモルタルに比べてコンクリートが空隙量の微細径の移動が少ないことは、コンクリートが他試料に比べて、単位セメント量が少ないために生成される水和生成物が少なく、空隙を埋めることができないためと考えられる。

モルタルでは水セメント比が大きくなると毛細管空隙量が若干増加し、その各空隙間の挙動は $10^4 \sim 10^3 \text{Å}$ の空隙量が1.8%から5.4%に増加して500~100Åが7.4%から5.4%と少なくなっている。コンクリートでは、毛細管空隙量はほぼ一定であり、空隙径 $5 \times 10^3 \sim 10^3 \text{Å}$ の空隙量が3.4%から8.0%に増大し、50Å以下の空隙量が4.9%から1.1%に減少している。モルタル及びコンクリートでは、水セメント比が増加するにしたがって粗大径側の空隙量が増え、微細径側が少なくなることが分かる。水セメント比が低いモルタルでは水和の進行に従い、水和生成物により毛細管空隙を埋めるが、水セメント比が高いコンクリートなどでは水和生成物が毛細管空隙を埋めるだけの量がないためと推定される。

(3) 各試料の空隙の相違

水セメント比50%での各試料の累積空隙量百分率を図-3に示す。各試料間の空隙量は配合上同一条件でないために各試料の空隙量で除した空隙百分率として表した。セメント-スト、モルタル及びコンクリートの累積空隙量曲線には顕著な相違があることが分かる。セメント-ストでは、空隙量が $10^5 \sim 10^3 \text{Å}$ までは

表-5 セメントペースト、モルタルおよびコンクリートの空隙量

	全空隙量 (体積%)	各空隙半径間での空隙量(体積%)								統計量		
		$\infty \sim 10^4 \text{ \AA}$	10^4 \AA 以下	$10^4 \sim 5 \cdot 10^3 \text{ \AA}$	$5 \cdot 10^3 \sim 10^3 \text{ \AA}$	$10^3 \sim 5 \cdot 10^2 \text{ \AA}$	$5 \cdot 10^2 \sim 10^2 \text{ \AA}$	$10^2 \sim 50 \text{ \AA}$	$50 \text{ \AA} \sim \infty$	平均径 X	標準偏差 s	
材令7日	PA50	29.9	2.1	27.8	0.1	0.5	1.6	22.0	3.3	0.3	2.150(141)	0.308
	PN50	30.8	2.2	28.6	0.1	2.2	4.9	20.2	1.0	0.2	2.301(200)	0.352
	MA50	24.7	5.4	19.3	0.8	1.7	1.6	9.4	2.4	3.4	2.163(146)	0.652
	MA65	24.8	3.9	20.9	0.4	3.3	3.5	7.2	2.5	4.0	2.213(163)	0.670
	MA80	24.6	4.4	20.2	1.2	6.3	2.3	4.5	2.1	3.8	2.420(263)	0.792
	MN50	22.7	2.7	20.0	0.2	1.0	1.3	10.0	2.8	4.7	1.986(97)	0.565
	NA50	27.1	5.7	21.4	1.4	3.6	1.8	6.4	2.1	6.1	2.219(166)	0.836
	NA65	27.2	5.3	21.9	1.1	4.4	2.7	5.9	2.9	4.9	2.227(169)	0.782
	NA80	28.6	6.5	22.1	1.5	6.1	2.2	6.1	3.0	3.2	2.442(277)	0.784
	NA100	27.1	6.8	20.3	2.8	6.6	2.1	5.4	2.4	1.0	2.713(516)	0.754
	NN65	26.7	3.7	23.0	0.4	3.3	3.3	6.5	2.6	6.9	2.089(123)	0.717
	BA65	27.8	6.1	21.7	1.2	5.1	3.0	7.8	3.1	1.5	2.441(276)	0.685
BN65	29.3	4.7	24.6	0.6	3.6	3.6	9.8	4.4	2.6	2.235(202)	0.609	
材令28日	PA50	30.6	1.2	29.4	0.1	0.1	0.2	13.4	2.2	8.2	1.709(51)	0.336
	PN50	31.2	1.2	30.0	0.0	0.3	0.1	15.2	6.5	7.9	1.746(56)	0.340
	MA50	21.3	2.9	18.4	0.5	1.2	0.6	8.3	2.1	7.3	1.927(85)	0.654
	MA65	22.9	4.3	18.6	0.2	1.7	0.9	8.2	2.1	5.5	2.041(110)	0.703
	MA80	25.3	3.4	21.9	0.4	2.3	3.1	8.0	2.7	5.4	2.105(127)	0.662
	MN50	17.7	1.4	16.3	0.1	0.4	0.3	7.7	2.2	5.6	1.779(60)	0.512
	NA50	25.0	5.9	19.1	1.3	3.4	1.5	6.2	1.8	4.9	2.281(191)	0.835
	NA65	26.7	5.0	21.7	1.2	3.8	2.5	6.5	2.5	5.2	2.261(182)	0.798
	NA80	26.8	5.4	21.4	1.0	4.8	3.2	6.5	1.9	4.0	2.354(226)	0.755
	NA100	27.8	5.7	19.6	2.3	8.0	3.0	6.6	1.1	1.1	2.718(522)	0.683
	NN65	23.2	3.6	21.6	0.5	2.6	2.9	7.1	2.0	4.5	2.174(149)	0.693
	BA65	27.8	6.2	21.6	0.9	2.3	1.7	7.8	4.2	4.7	2.110(129)	0.720
BN65	27.8	3.9	23.1	0.5	1.4	0.6	8.3	4.5	8.6	1.849(71)	0.650	

- 1) 空隙量:セメントペースト、モルタルおよびコンクリートの単位体積当りの空隙量
 2) 統計量は常用対数値である。平均径の()内は常用対数を取った値である。

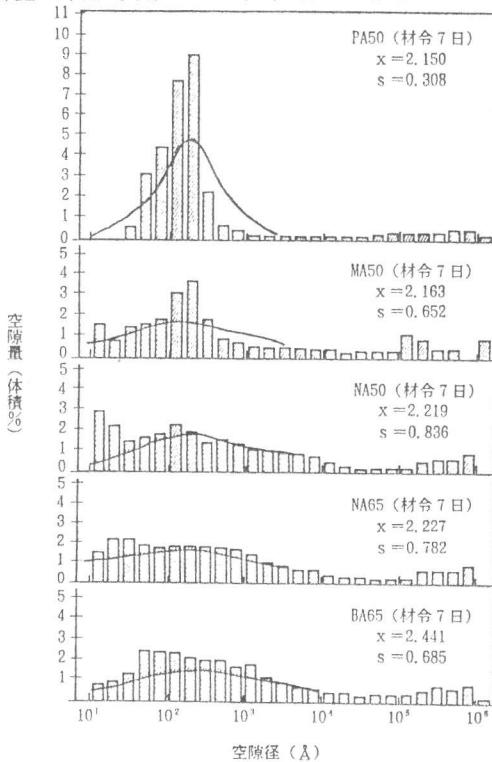


図-1 材令7日のセメントペースト、モルタルおよびコンクリートの空隙量分布

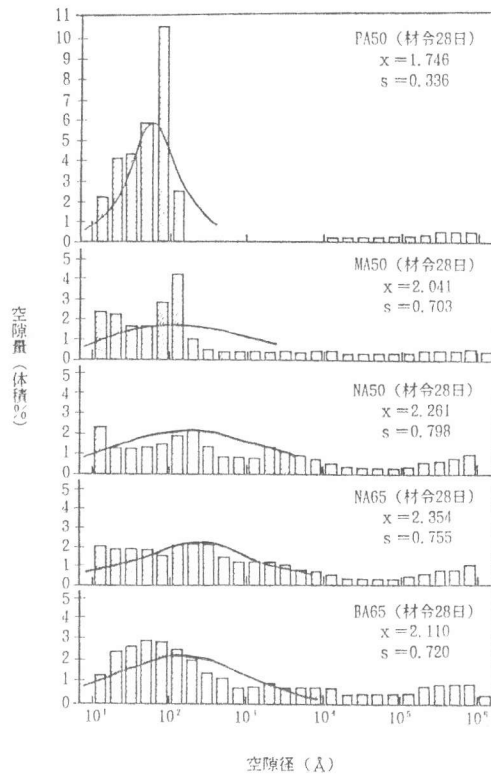


図-2 材令28日のセメントペースト、モルタルおよびコンクリートの空隙量分布

微増であるが、200Å付近から急増して50Å付近で終結している。モルタルでは、 $10^5 \sim 10^3 \text{Å}$ まではセメントペーストよりは大きい増加率で増加し、空隙量が300Å付近から急増している。しかし、コンクリートでは、セメントペースト及びモルタルのように急増に転じるような変曲点が見受けられず、なだらかに空隙が増加する傾向がある。また、水セメント比50%の各空隙径での単位体積当り空隙量分布を図-4に示す。気泡の空隙量を除くと、セメントペースト、モルタル及びコンクリートの空隙量は500Å以下の空隙が大部分であり、 $10^4 \sim 500 \text{Å}$ の空隙量がそれぞれ0.4%、2.3%、6.3%となっている。

このようにセメントペースト、モルタル及びコンクリートの空隙量分布の特性の違いは、骨材の混入の有無、つまり、骨材径、骨材量に影響されていると考えられる。すなわち、モルタル、コンクリートでは骨材の混入により生じる骨材界面の空隙あるいは骨材自体の空隙などを測定していると思われる。モルタル、コンクリートの場合の空隙量分布は骨材径および骨材量に影響され、その影響範囲は $10^4 \sim 500 \text{Å}$ の範囲であるとされる。

3. 3 セメント硬化体の微細構造

セメント硬化体の空隙は成因の異なることから空隙径によって分離できることが予想される。本実験の範囲内では、 10^4Å 付近で気泡と毛細管空隙を分離することができることが分かった。そこで、セメント硬化体の空隙をエントラップドエアの空隙 $V_1(r)$ 、エントレインドエアの空隙 $V_2(r)$ 、毛細管空隙 $V_3(r)$ 及びゲル空隙 $V_4(r)$ とし、その空隙が関数で表すことができると仮定する。その関数の総和が空隙量分布 $V(r)$ となり、その概

念図を図-5に示す。

$$V(r) = V_1(r) + V_2(r) + V_3(r) + V_4(r)$$

r : 空隙半径

毛細管空隙はセメントペースト中のセメント粒子同士がランダムに分散して硬化することによって生成するものであり、その分布特性は確率分布をすること

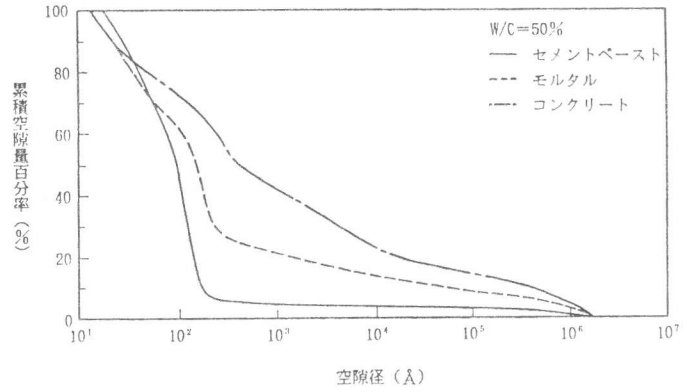


図-3 空隙半径と累積空隙量百分率の関係

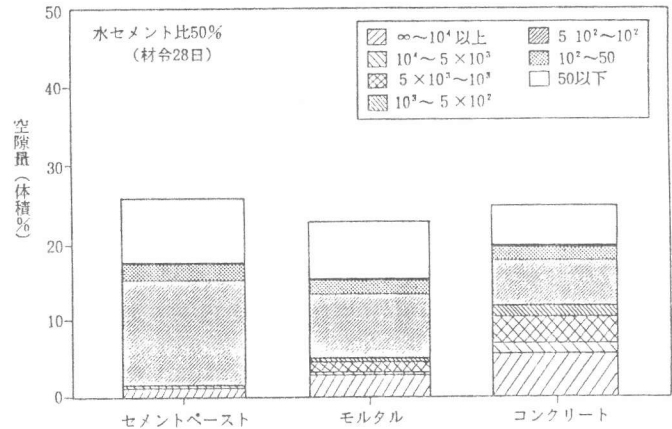


図-4 セメントペースト・モルタル・コンクリートの空隙量分布

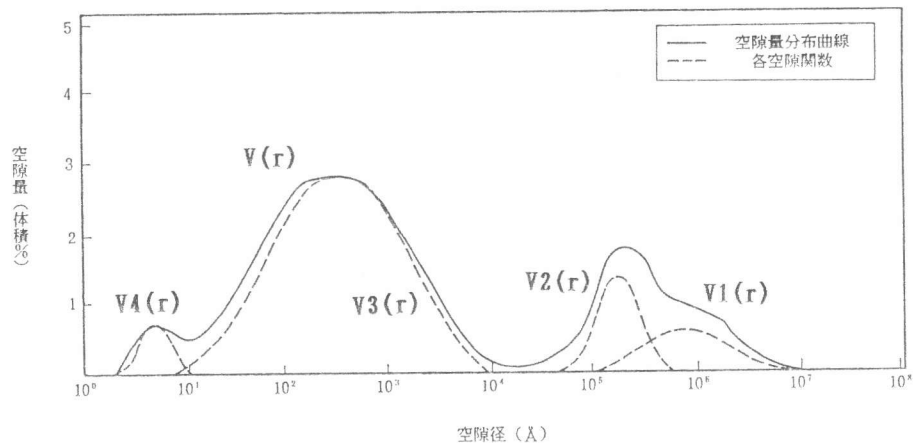


図-5 空隙量分布の概念図

が推測される。そこで、 10^4Å 以下の毛細管空隙の空隙量分布が対数正規分布すると仮定したものが図-1及び図-2中の実線である。セメント H° -スト及び高炉セメントを用いたコンクリートは相関係数が0.76~0.96と、かなりよい一致していることが分かる。しかし、普通セメントを用いたモルタル及びコンクリートになると、相関係数が0.6前後とほぼ一致しているものの、空隙径の微細径側で空隙量が増加しているために差が大きくなっている。

4. むすび

セメント H° -スト、モルタル及びコンクリートの微細構造について系統的な実験を行って次の結果を得た。

(1) 毛細管空隙はセメントの種類、水セメント比、骨材および材令に影響され、水和反応が進行するに従って、微細径側に移行し、その空隙の挙動は単位体積当りのセメント量に依存することが分かった。

(2) セメント H° -スト、モルタル及びコンクリートの空隙量分布に相違があり、空隙量が急増する変曲点が存在する。この変曲点は 500Å 付近であり、骨材径、骨材量に影響される。

(3) セメント H° -スト、モルタル及びコンクリートの空隙は気泡と毛細管空隙の境界空隙径が 10^4Å 付近であった。

(4) 10^4Å 以下の空隙量分布を対数正規分布と仮定し、各試料と比較した結果、セメント H° -スト及び高炉セメントを用いたコンクリートはほぼ一致したが、普通セメントを用いたコンクリートは差があった。

今回の実験の範囲でセメント硬化体の微細構造に影響する要因が確認された。確率密度関数を与えてセメント H° -ストの空隙量分布はその関数とほぼ一致したが、モルタル、コンクリートの空隙量分布は他の要因が複雑に絡み合っており、関数化までは至らなかった。今回は、コンクリートの微細構造の生成メカニズム、そのモデルを考慮に入れて実施されたものでない。今後、コンクリートの微細構造のメカニズムを考慮に入れたモデルを構築し、その理論を用いてコンクリートの微細構造を定量的にかつ解析的に評価していく予定である。

【参考文献】

[1] 鎌田英次:セメント硬化体の微細構造とコンクリートの凍害、コンクリート工学、VOL. 19, NO. 11, pp36~42
1981.11

[2] 吉川弘道、村上祐治他:凍結過程におけるセメント H° -ストの凍結水量の算定方法、土木学会第44回
年次学術講演会、1990.9

[3] J. F. YOUNG; PHYSICAL MECHANISIM AND THEIR MATHEMATICAL DESCRIPTION

[4] 内川浩:組成と構造の観点からみた硬化セメント H° -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、1989.5