

論文 低温養生したセメントペーストの内部組織形成過程と圧縮強度特性

渡辺暁央*¹・五十嵐心一*²・米山義広*³

要旨：低温（5℃）にてセメントペーストを養生し、これに画像解析法と Powers モデルの組み合わせた手法を適用して、水和度と内部組織の特徴を明らかにし、圧縮強度との対応を検討した。そして、低温および常温で養生を行ったセメントペーストについて、水和度が等しい場合の内部組織の相違を明らかにした。その結果、毛細管空隙量が多いセメント硬化体、すなわち高水セメント比のペーストおよび若材齢の低水セメント比のペーストにおいて、低温で養生を行うと、常温で養生を行ったものより粗大毛細管空隙構造が微細化し、この変化が圧縮強度特性に影響を及ぼすことが示唆された。

キーワード：低温養生，反射電子像，画像解析，Powers モデル，粗大毛細管空隙

1. 序論

セメントの水和反応は温度依存性であり、養生温度が変化すると水和反応速度が異なり、強度発現にも影響を与える。一般に、養生温度を高くすると水和速度が速くなり、早期に硬化して強度発現が早くなる。その一方で、高温養生では細孔構造が粗径化し、セメントペーストの組織が粗くなるため、常温で養生されたものより、長期強度が低下することも知られている。これは、養生温度を上昇させると、初期にセメント粒子の周囲に比較的密に水和物が生成され、その水和物が未水和セメントと毛管水との接触を妨害するため、水和反応の進行を低下させるという反応機構で理解されている¹⁾。すなわち、高い温度で養生されると初期強度は増大するが、長期強度は比較的低い温度で養生した方が緻密な組織を形成し、強度も高くなる。このような養生温度の相違による内部組織の変化は、水銀圧入法による細孔径分布の相違や、反射電子像の観察による微視的構造の変化から検討されてきた²⁾。

著者らも、これまでに養生方法の相違による内部組織の変化を、反射電子像の画像解析法を

用いて明らかにしており、常温より高い 40℃で養生を行ったセメントペーストにおいて、水セメント比が 0.4 の場合に、細孔の粗径化を確認した³⁾。しかし、画像解析法では、養生温度が高ければ必ず細孔の粗径化を観察できるというわけではなく、水セメント比の相違により、その現象が観察されない場合もあることを指摘した³⁾。すなわち、養生温度と内部組織の形成の関係には、水セメント比が大きく影響していると考えられる。

本研究では、水セメント比の異なるセメントペーストに対して常温より低い温度での養生を実施し、反射電子像の画像解析法を用いて内部組織の形成過程を明らかにする。そして、養生温度の変化が細孔構造に及ぼす影響を検討し、圧縮強度の発現に与える要因を検討することを目的としている。さらに、養生温度の相違により生じる内部組織の変化と水セメント比の関係について考察を行う。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

セメントは普通ポルトランドセメント（密

*1 (株)クエストエンジニア 土木調査設計部土木調査設計課 博(工) (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)

*3 金沢大学大学院 自然科学研究科社会基盤工学専攻 (正会員)

度：3.15g/cm³，比表面積：3310cm²/g) を使用した。水セメント比は 0.25，0.4 および 0.6 の 3 種類のセメントペーストを作製した。なお，水セメント比 0.25 のセメントペーストについては，ポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤を使用した。

2.2 養生方法

JIS R 5201 および JSCE-F506 に従って，直径 50mm，高さ 100mm の円柱供試体を作製した。打設直後に密封し，5℃および 20℃の恒温室に 24 時間静置した。打設後 24 時間で脱型し，それぞれの温度にて水中養生を行った。

2.3 圧縮強度試験

2.2 に記述した供試体に対して，材齢 1, 7, 28, 91 日において圧縮強度試験を行った。

2.4 反射電子像観察

2.2 に記述したのと同様にして作製した供試体から所定材齢にて厚さ 10mm，直径 25mm 程度の円盤状試料を供試体中央部より切り出し，エタノール浸漬して水和を停止させた。真空樹脂含浸装置にてエポキシ樹脂を含浸させた後，表面を耐水研磨紙およびダイヤモンドスラリーを使用して注意深く研磨し，表面に金-パラジウム蒸着を行って反射電子像観察試料とした。

2.5 画像解析方法

4 分割型反射電子検出器を備えた走査型電子顕微鏡を使用して，倍率 500 倍にて反射電子像をパーソナルコンピュータに無作為に 10 箇所にて画像を取り込んだ（加速電圧：25kV）。1 画像は 1148×1000 画素からなり，倍率 500 倍における 1 画素は約 0.22μm に相当する。取り込んだ画像に対して平滑化フィルター処理を行った後，二値化を行ない，未水和セメントに相当する白色の画素数をカウントし，1 画素当たりの面積を乗じて未水和セメントの面積を求めた。そしてその観察画像に対する未水和セメントの面積率を求め，それを組織が等方性，均質（一様組織），ランダム（Isotropic, Uniform, Random）である場合は，面積率は体積率に等しいとするステレオロジーの基本原則⁴⁾を利用して体積率に変換し，

セメントペーストマトリックス単位体積当たりの未水和セメントの体積を計算した。これを取得した 10 箇所の反射電子像について行い，平均値を算出することによって未水和セメント体積率を求めた。そして，式(1)により水和度(α_{BEI})を求めた。

$$\alpha_{BEI} = 1 - \frac{VC_t}{VC_0} \quad (1)$$

ここに，

VC_t ：任意材齢における未水和セメント体積率

VC_0 ：初期のセメント体積率

また，毛細管空隙に相当する黒色の画素数をカウントし，未水和セメントの場合と同様に体積率を求め，セメントペーストマトリックス単位体積当たりの粗大毛細管空隙量（直径約 0.2μm 以上と定義）を計算した。さらに各々の毛細管空隙をラベリングし，それらの円相当径を求め，その円相当径の小さいものから並べ換えて細孔径分布を評価した。

2.6 構成割合の計算

2.5 で求めた水和度の結果をもとに Powers モデル⁵⁾により水和生成物量および毛細管空隙量を求めた。計算された毛細管空隙量から画像解析により得られた粗大毛細管空隙量を差し引いて，画像解析の解像度以下の微細毛細管空隙量（直径約 3nm～0.2μm 未満）を算出した。

2.7 初期のセメント粒子の平均自由距離の算出

配合時のセメントペーストを模擬したセメント-エポキシ樹脂硬化体を作製し，断面を研磨して反射電子像の取得および未水和セメントを抽出する 2 値処理を実施した。その 2 値画像について汎用の画像解析ソフトウェアを使用して，粒子輪郭の周長を求め，観察対象領域単位面積当たりの周長 (L_A) を計算し，式(2)によってセメント表面積 (S_V) を求めた。

$$S_V = \frac{4}{\pi} L_A \quad (2)$$

また，セメントの表面積 (S_V) と平均自由距離 (l) の間には式(3)の関係があり⁴⁾，式(3)を使

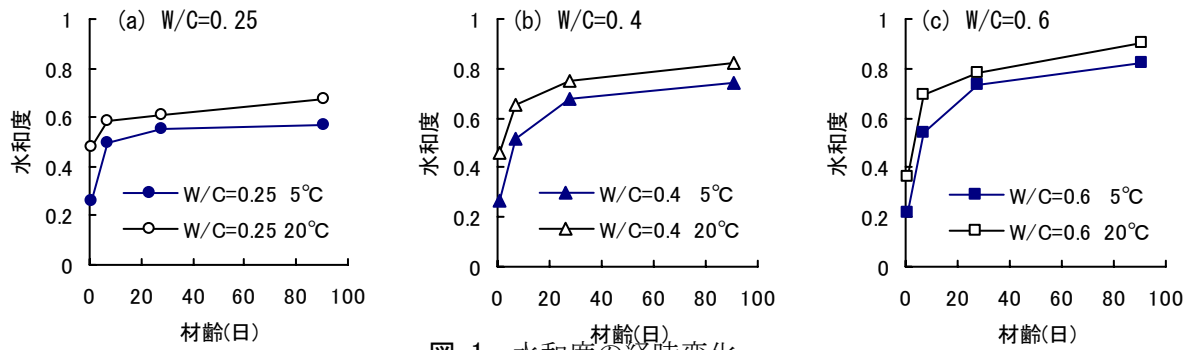


図-1 水和度の経時変化

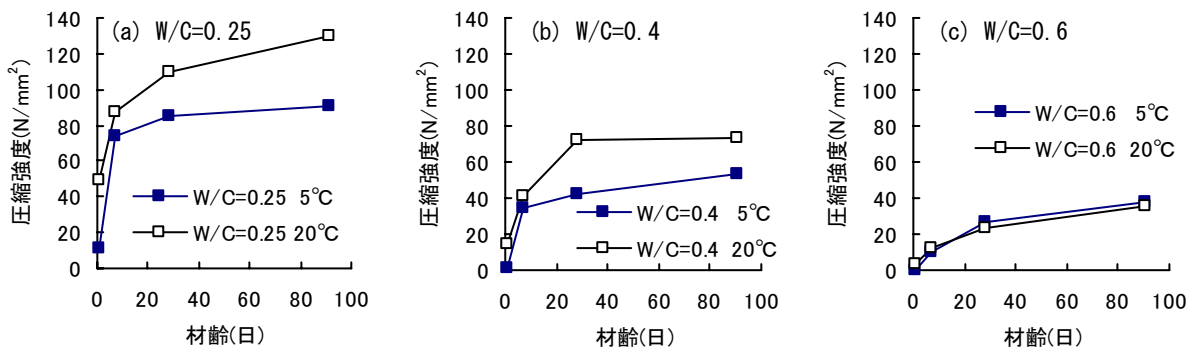


図-2 圧縮強度の経時変化

用してセメント粒子の平均自由距離を計算した。

$$\ell = 4 \frac{V_{Vm}}{S_V} \quad (3)$$

ここに、

V_{Vm} : セメント粒子相を除くマトリックス相の体積率($\mu\text{m}^3/\mu\text{m}^3$) (=1-セメント粒子相の体積率)

3. 実験結果

3.1 水和反応の進行と圧縮強度発現の関係

図-1 は、5°Cおよび20°Cで養生を行ったセメントペーストの水和度の経時変化を示したものである。いずれの水セメント比においても、5°Cで養生を行ったセメントペーストは、20°Cで養生を行ったものより水和反応の進行が遅く、材齢91日においても養生温度5°Cのペーストの水和度は20°Cで養生を行ったものより低いままである。

図-2 は、5°Cおよび20°Cで養生を行ったセメントペーストの圧縮強度の経時変化を示したものである。水セメント比が0.25および0.4のセメントペーストは、いずれの材齢においても、20°Cで養生を行ったペーストより5°Cで養生を

行ったペーストの圧縮強度の方が低くなっており、特に材齢28日以降の強度差が大きい。一方、水セメント比が0.6のセメントペーストでは、養生温度の相違による圧縮強度の相違はほとんど認められない。一般に、養生温度が低い場合には、水和反応の進行速度が遅いため初期の圧縮強度は低くなるが、長期材齢では養生温度が低いものの方が高い強度となることが指摘されている^{1,6)}。しかし本研究では、水セメント比が0.6の高水セメント比のセメントペーストにおいて、ほとんど強度差は認められず、また、低水セメ

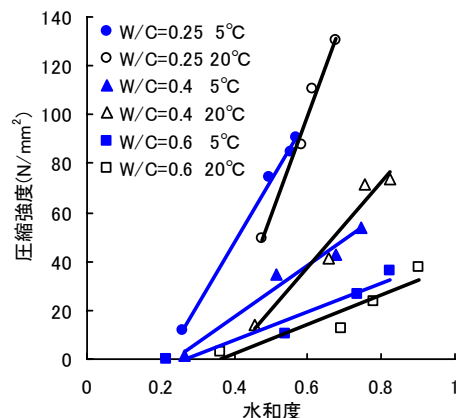


図-3 圧縮強度と水和度との関係

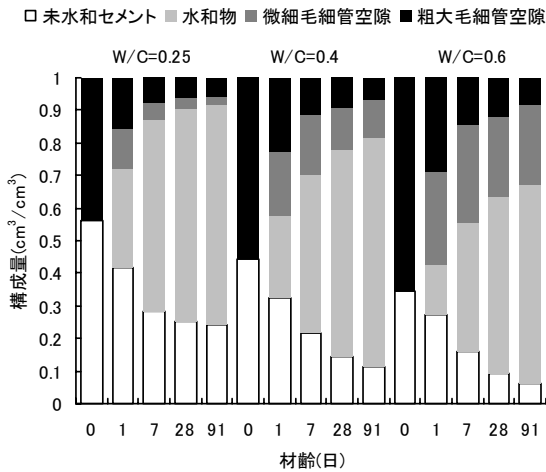


図-4 5°C養生の構成相の経時変化

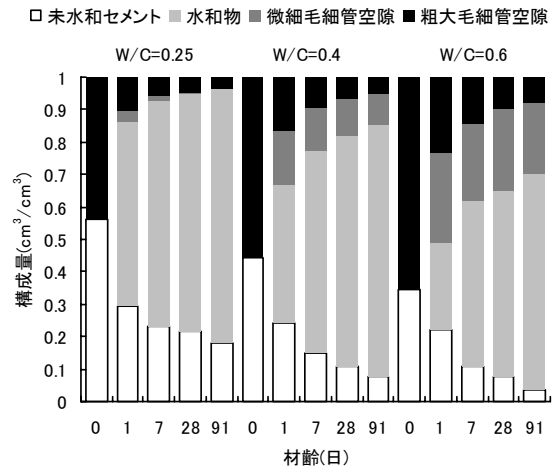


図-5 20°C養生の構成相の経時変化

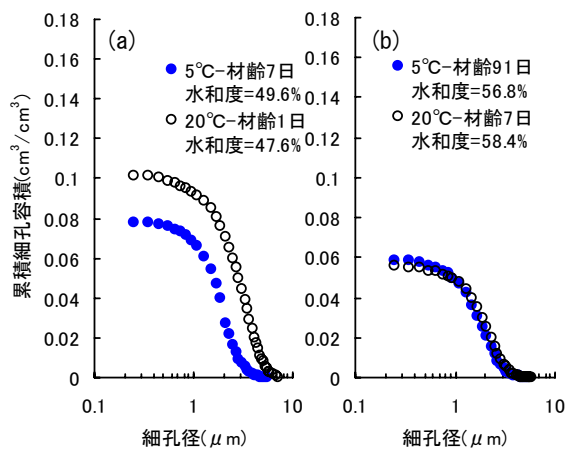


図-6 等水和度時の細孔径分布の相違(W/C=0.25)

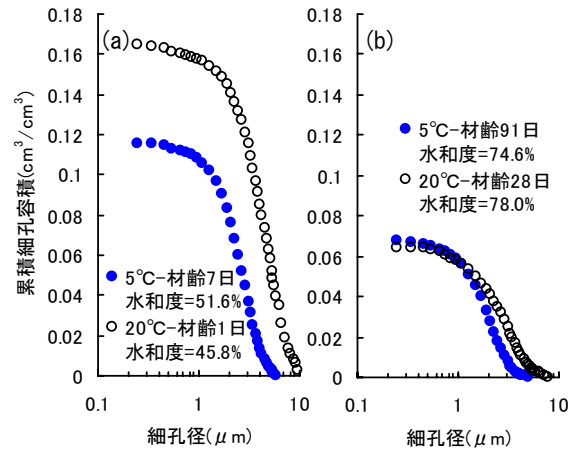


図-7 等水和度時の細孔径分布の相違(W/C=0.4)

ント比においては、5°Cで養生を行うと20°C養生より明らかに強度が低下する。すなわち、養生温度の相違による強度発現特性は、水セメント比の相違に大きく影響される可能性があるものと推察される。

また、圧縮強度の増大は、セメントの水和反応の進行によるものであるため、一般に水和度の進行と圧縮強度の増大が対応すると考えられる。しかし、図-1および図-2の結果は、必ずしも水和度と圧縮強度との対応が一致するものではないことを示している。すなわち、低水セメント比である水セメント比が0.25および0.4のセメントペーストは、養生温度5°Cより20°Cの方が高い水和度を示しており、それとともに圧縮強度も高くなっているが、水セメント比が0.6では、20°C養生の水和度が高いにもかかわらず、圧縮強度は5°C養生のものと変化が認めら

れない。図-3は、圧縮強度と水和度の関係を示したものである。両者の関係は、水セメント比および養生温度ごとに直線的に変化しており、良好な相関性を有している。水セメント比が0.25および0.4において、水和度が50%程度まで、同じ水和度であっても5°Cで養生を行ったペーストの方が20°Cで養生を行ったペーストより高い圧縮強度を示す。しかし、水和度が50%以降になると圧縮強度と水和度の関係は、水セメント比が0.4の材齢91日を除いて、20°Cで養生を行ったものと同様の関係を示すようになる。一方、水セメント比が0.6の場合、5°Cで養生を行ったペーストは20°Cで養生を行ったペーストより、同じ水和度であれば圧縮強度が若干高いことを示している。

3.2 低温養生による内部組織形成の特徴

図-4および図-5は、それぞれ5°Cおよび20°C

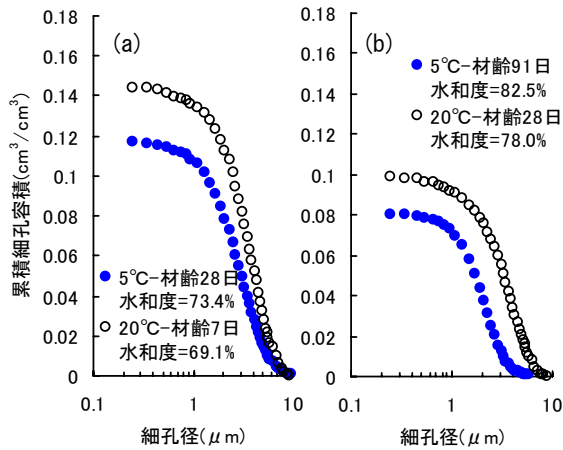


図-8 等水和度時の細孔径分布の相違(W/C=0.6)

で養生を行ったセメントペーストの内部構成割合の経時変化を示したものである。未水和セメントに着目すると、いずれの水セメント比においても 5°Cで養生を行ったセメントペーストは未水和セメント量が多く、20°Cで養生を行うよりもセメントの水和の進行が遅いことが明らかである。一方、毛細管空隙に着目すると、低温で養生を行ったものは水和反応の速度が遅いため毛細管空隙の減少割合も少なくなっている。また、水セメント比が 0.25 のセメントペーストは、20°Cの養生を行うと、材齢 28 日以降、微細毛細管空隙がほとんど存在していないが、養生温度が 5°Cの場合では材齢 91 日においても微細毛細管空隙が存在しているおり、毛細管空隙構造の特徴が異なるようである。しかし、この相違は単に 5°Cで養生を行うと長期材齢でも水和度が低いことが原因であり、さらに水和が進行すれば微細毛細管空隙が消失する可能性も考えられる。低温で養生を行った場合、構成相の経時変化は、水和反応の進行の相違が明確に現れるのみであり、毛細管空隙構造の変化の特徴が捉えにくいようである。

図-6、図-7 および図-8 は、各水セメント比の 5°Cおよび 20°Cの養生を行ったセメントペーストについて、それぞれほぼ同じ水和度を示すものを抽出して、細孔径分布を比較したものである。水セメント比が 0.25 の場合、比較的初期の材齢である 20°Cの材齢 1 日と 5°Cの材齢 7 日を

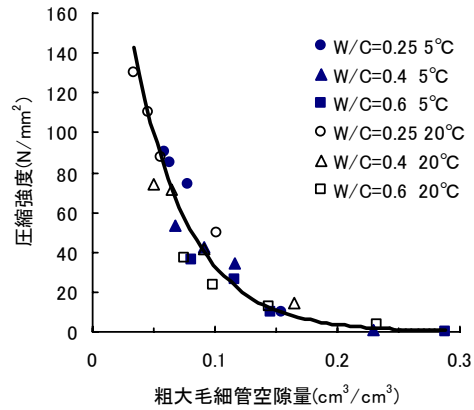


図-9 圧縮強度と粗大毛細管空隙量の関係

表-1 初期のセメント粒子の平均自由距離

水セメント比	平均自由距離(μm)
0.25	5.2
0.4	7.6
0.6	12.0

比較すると、5°Cで養生を行ったものは粗大毛細管空隙量が少なく、細孔径分布はより径の小さい側に移動し、最大細孔径も小さくなっている (図-6(a))。すなわち、粗大径領域の毛細管空隙構造はより微細化している。水和度が等しいため全毛細管空隙量に大きな差はないと推定されることから、強度特性に大きく影響を及ぼす粗大毛細管空隙の細孔構造が異なり、この相違が圧縮強度と水和度の関係 (図-3) に差をもたらした一因と考えられる。一方、低温養生を材齢 91 日まで継続した場合と 20°Cの材齢 7 日を比較すると、粗大毛細管空隙量と微細毛細管空隙量の割合が等しく、細孔径分布にもほとんど相違はない (図-6(b))。そのため圧縮強度もほぼ等しくなったことが考えられる。また、水セメント比が 0.4 の場合も水セメント比が 0.25 とほぼ同様の傾向を示しており、初期材齢では細孔径分布に相違が認められるが、長期ではほとんど差がない (図-7)。その一方で、水セメント比が 0.6 の場合は、20°Cの材齢 28 日と 5°Cの材齢 91 日を比較すると、5°Cで養生を行ったものは粗大毛細管空隙量が少なく、最大細孔径も小さくなっている (図-8(b))。すなわち、高水セメント比では長期材齢においても、養生温度の相違

により毛細管空隙構造が異なり、低温で養生を行うと毛細管空隙構造が微細化し、これが強度発現に影響を及ぼしたものと考えられる。図-9は、圧縮強度と粗大毛細管空隙量の関係を示したものであるが、両者の間には良好な相関性が認められ、粗大毛細管空隙量が強度に及ぼす影響が大きいことがわかる。

4. 考察

養生温度の相違による圧縮強度発現には、水和速度の相違と形成される毛細管空隙構造の変化が影響する。低水セメント比では低温で養生を行うと、比較的初期の材齢において毛細管空隙構造が緻密になるが、最終的な毛細管空隙構造に大きな差が認められない。この理由を考える場合、水セメント比の相違による初期のセメント粒子の配置状態の相違が重要であると推察される。表-1は、配合時のセメント粒子の平均自由距離を求めたものである。平均自由距離は、粒子間距離を表すパラメータの一つである⁶⁾。低水セメント比の場合、初期のセメントの粒子配置が密であり、潜在的に粗大毛細管空隙は形成されにくく、そのため細孔構造に変化が生じなかったものと考えられる。

一方、高水セメント比では低温で養生を行うと粗大毛細管空隙量が少なく、同じ水和度であれば、常温で養生したものより圧縮強度が高くなる。この理由は、水セメント比が0.6では初期の粒子間距離が大きく(表-1)、水和反応で充填される毛細管空隙は初期空間の一部のみである。また、養生温度が比較的高くなると水和物は密に形成されるため¹⁾、低温にて養生を行った場合より粗大毛細管空隙が残存する割合が多くなったものと考えられる。以上のことから、養生温度の相違による内部組織の形成過程の変化は、初期のセメント粒子の配置に大きく影響されるものと考えられる。

5. 結論

(1) 低い温度で養生を行うと、水和反応の進行

は遅くなり、材齢91日においても、水和度は常温養生のものより小さいままである。

- (2) 低水セメント比のセメントペーストを低温で養生すると、圧縮強度は著しく低下する。
- (3) 高水セメント比では、低温養生を行うと水和度は低いにもかかわらず、圧縮強度に大きな相違は認められない。
- (4) 低水セメント比の粗大毛細管空隙構造は、低温養生を実施すると比較的初期の段階で相違が認められるが、長期では常温養生を行ったものとの差がほとんどない。
- (5) 高水セメント比では、低温で養生を行うと内部組織が緻密になる。

参考文献

- 1) Verbeck, G.J. and Helmuth, R.H.: Structures and physical properties of cement paste, Proc. 5th Int. Symp. on the Chemistry of Cement, Tokyo, Part3, pp.1-32, 1968
- 2) Kjellsen, K.O., Detwiler, R.J. and Gjorv, O.E.: Pore structure of plain cement pastes hydrated at different temperatures, Cement and Concrete Research, Vol.20, No.6, pp.927-933, 1990
- 3) 渡辺暁央, 五十嵐心一, 川村満紀: 養生条件の相違によるセメントペーストの細孔構造の変化と圧縮強度特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.25, No.1, pp.539-544, 2003
- 4) Russ, J.C. and Dehoff, R.T.: Practical Stereology, 2nd edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2000
- 5) Powers, T.C.: Physical properties of cement paste, Proceedings of the 4th International Symposium on the Chemistry of Cement, Vol.1, pp.577-613, 1960
- 6) Snyder, K. et al.: The stereological and statistical properties of entrained air voids in concrete: A mathematical bases for air void system characterization, Materials Science of Concrete IV, Edited by Mindess, S. and Skalny, J., The American Ceramic Society, pp.129-214, 2001