

残存未水和セメント粒子の粒度分布の評価に基づく水和度と水セメント比の推定

五十嵐 心一^{*1}・池崎 由典^{*2}・渡辺 暁央^{*3}

概要: セメントペースト硬化体中に残存する未水和セメント粒子の3次元粒度分布をステレオロジーに基づいて求め、材齢の進行にともなう変化を明らかにした。また、残存セメント粒子の粒度分布の変化の特徴を初期のセメント粒子径および水和度との関連から検討した。未水和セメント粒子に対して質量中位径と反応厚さの概念を導入することにより、任意の材齢における3次元粒度分布から水和度が精度良く推定できることが明らかとなった。また、推定された水和度を用いて硬化コンクリートの水セメント比を推定する方法を示した。推定された水セメント比は実際の値とよく一致し、硬化コンクリート中に残存する未水和セメント粒子の幾何学的特徴はセメントの水和反応過程を反映することが明らかとなった。

キーワード: 反射電子像, 画像解析, 水和度, ステレオロジー, 粒度分布, 水セメント比推定

1. 序論

コンクリートはセメントの水和反応の進行にともないその性能を発現し、その過程において内部組織の変化をとともなう。一般に、コンクリートの物性は内部組織の特徴と密接に関連すると考えられることから、種々の性能発現や環境下における劣化のメカニズムを明らかにするために、内部組織を直接観察することが行われてきた。コンクリートの性能の理解のためには、特に微視的なレベルの組織の特徴を明らかにすることも重要であり、一般的には走査型電子顕微鏡を用いて破断面の二次電子像から、組織の緻密さや反応生成物の特徴が論じられる。一方、近年においては、コンクリートやセメントペースト硬化体の研磨面を観察し、その反射電子像の画像解析により内部組織を定量的に評価する手法が確立しており¹⁾、内部組織の局所的な変化を空隙の分布や未水和セメント粒子の分布などと関連付けて論じることができる。

著者らもセメントペースト硬化体の内部組織の解明に反射電子像の画像解析手法を適用して^{2,3)}、粗大毛細管空隙構造は硬化体の配合を反映していることを示した。また、Powersの水和反応モデルと組み合わせて考察することにより、毛細管空隙構造は、細孔径分布の連続性の見地から特徴付けられることを明らかにしてきた^{2,4)}。その手法においては、研磨面に現れた未水和セメントの面

積率をステレオロジーに基づいて体積率に読み替え、これを用いてセメントの水和度を求めることが基本であった。セメント自身は主として4つの成分からなる化合物であり、それぞれに反応速度が異なり、また水和の進行は相互に影響し合うため、水和度を特性値として唯一の値として決定することには困難な面がある。さらに、混和材を含む系にてセメントの水和度を評価する場合には、混和材の水和への影響も考慮する必要がある。しかし、画像解析を用いれば、個々の相や反応生成物の存在にとらわれずにセメント相として比較的簡便に水和度を評価することができる^{5,6)}。

一方、画像解析により測定された水和度が、水セメント比の高低や材齢に関わらずPowersのモデルと整合する結果を与えること^{2,4,5)}は、測定された水和度の妥当性を示唆するものであるが、その水和度に影響を及ぼす要因は多岐にわたる。水セメント比や養生温度など、水和の進行に重大な影響を及ぼす要因が同一であっても、セメント自身の粉末度や粒度分布も水和の進行に影響を及ぼす。例えば、微粉末になるほど比表面積が増大し、早期材齢における水和の進行は早まるが、Osbaek and Johansen⁷⁾は粉末度が同程度であっても、粒度分布が異なれば水和の進行が異なりうることを指摘している。一方、Bonon and Diamond⁸⁾はクリンカーの粉碎方法が異なれば水和の進行の程度も異なることを指摘し、粒子内での破

*1 金沢大学助教授 大学院自然科学研究科 博(工)(正会員) 〒920-8667 金沢市小立野 2-40-20

*2 富山県新川土木センター 修(工)(正会員) 〒937-0863 魚津市新宿 10-7

*3 金沢大学大学院院生 自然科学研究科システム創成科学専攻 修(工)(正会員) 〒920-8667 金沢市小立野 2-40-20

表-1 コンクリートの配合

| G _{max} (mm) | W/C (%) | s/a (%) | 単位量(kg/m ³) | | | | |
|--------------------------|------------|------------|-------------------------|------|------|-----|--------|
| | | | 水 | セメント | 粗骨材 | 細骨材 | 高性能減水剤 |
| 10 | 25 | 34 | 146 | 581 | 1086 | 559 | 10 |
| 10 | 50 | 54 | 208 | 415 | 748 | 873 | 0 |
| 10 | 60 | 60 | 232 | 386 | 623 | 934 | 0 |

断面やセメント鉱物相の露出の相違が水和反応の進行に影響を及ぼすことを明らかにしている。これらのことを考えると、セメントの水和反応の進行は、セメント粒子特性に関する初期条件の影響を受けながら進行していると考えられ、換言すれば、任意の材齢における残存セメント粒子は初期条件を反映しているといえる。さらに、未水和セメント粒子の微視的レベルにおける補強材としての機能やセメント粒子間距離とセメントペーストマトリックスの結合力との関連性⁹⁾を考慮すると、未水和セメント粒子の存在はコンクリートの物性にも関与していることになる。したがって、残存粒子の特性に関して、水和反応の進行にともなうセメント粒子数の減少や面積率の減少の観点から、幾何学的特徴を把握することは、水和の進行やコンクリートの強度発現に関する情報を与えることにつながると期待できる。

本研究においては、未水和残存セメント粒子を定量的に評価するためにステレオロジーの概念を導入し、セメント硬化体研磨面の2次元断面に現れたセメント粒子の円相当径粒度分布から3次元の粒度分布を推定し、水セメント比を変化させたセメントペーストの残存未水和セメント粒子の粒度分布に関する特徴量を把握することを試みる。さらに、任意の材齢におけるセメントの水和の進行を反映するパラメータとして、残存粒子の質量中位径(平均径)に着目し、すべてのセメント粒子に対して一様な反応厚さの概念を適用^{7,10)}して、質量中位径の変化から水和度を推定することの妥当性について論じる。さらにまた、このような未水和セメントの幾何学的特徴の把握を、既存コンクリートの性能診断に応用することの一例として、残存未水和セメント粒子の粒度分布から硬化コンクリートの水セメント比を直接推定する方法の可能性について検討する。

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A社製の市販の普通ポルトランドセメント(密度3.15g/cm³, プレーン値3300cm²/g, 以後、セメントAと称す)である。また、セメントの初期粒度分布の相違の影響を調べるために、このセメントとは製造会社、製造工場は同じであるが、製造年が2年程度異なる普通ポルトランドセメント(密度3.16g/cm³, プレーン値

2910cm²/g, 以後、セメントBと称す), およびこのセメントBと同時期に製造された他社製の普通ポルトランドセメント(密度3.14g/cm³, プレーン値3090cm²/g, 以後、セメントCと称す)を比較用に使用した。

作製した普通ポルトランドセメントペーストの水セメント比は、0.25,

0.40および0.60とした。水セメント比が0.60のセメントペーストでは、材料分離の影響があることを考慮して、観察用試料を常に供試体中心部の同位置から採取して、試料の変動を抑えることに特に注意を払った。水セメント比が0.25のセメントペーストに対しては、ワーカブルなセメントペーストが得られるように、ポリカルボン酸系高性能AE減水剤を使用した。

コンクリートに使用した骨材は石川県手取川産の川砂(密度2.57g/cm³, 吸水率2.29%)と川砂利(密度2.57g/cm³, 吸水率2.73%)である。粗骨材の最大寸法は10mmであり、目標スランブを10cmとして配合を決定した。コンクリートの配合を表-1に示す。

2.2 供試体作製および養生

JIS R 5201に準じてセメントペーストを練混ぜ、直径50mm、高さ100mmの円柱供試体を作製した。材齢24時間にて脱型し、水中養生(20℃)を行った。また、セメントペースト供試体の練混ぜ直後のセメントの分散状態を模擬するために、粉体混合用ハイブリッド型ミキサーを使用して、セメントとエポキシ樹脂を所定の体積割合(それぞれの水セメント比における体積割合に相当)で混合した供試体も作製し、常温で硬化させた。

水セメント比の推定用に作製したコンクリート供試体は直径100mm、高さ200mmの円柱供試体であり、材齢24時間にて脱型後、材齢28日程度まで水中養生(20℃)を行った。その後、水中から取り出し、実験室内に放置した。

2.3 反射電子像観察および画像解析

所定材齢にて、セメントペースト供試体中心部から厚さが約10mmの板片を切り出し、エタノールに24時間浸漬して水分との置換を行った。その後、真空装置を用いて、低粘度エポキシ樹脂を含浸させた。エポキシ樹脂の硬化後、耐水研磨紙およびダイヤモンドスラリーを用いて表面を注意深く研磨して、表面に金-パラジウム蒸着を施して、電子顕微鏡観察用試料とした。

4分割反射電子検出器を備えた走査型電子顕微鏡を用いて、観察倍率500倍にて研磨面の反射電子像をコンピューターに取り込んだ。一試料に対して取り込む画像の数は、画像解析結果の統計的な変動を考慮して、セメントペースト中から無作為に最低10箇所以上の画像を取り込んだ。それぞれの像は1148×1000ピクセルからなり、1画素は約0.22×0.22μmに相当する。取り込んだ画像に対

して、ノイズ除去等の1次フィルター処理を行った後、未水和セメント粒子を動的閾値法を用い、それが目視判断と一致するようにして二値化を行った。抽出された対象画素領域にラベリングを行った後に、それぞれの構成相に相当する画素をカウントすることにより面積を求めた。セメントペースト中の構成相の分布は3次的に完全に等方性であり、かつ各構成粒子は完全にランダムに分布していると仮定し、ステレオロジーの原則に従って、求めた面積率は体積率に等しいとした¹¹⁾。求められた未水和セメント体積率と練り混ぜ初期のセメントの体積率の比から次式により水和度 (α_{img}) を求めた²⁾。

$$\alpha_{img} = \frac{V_{init} - V_{uh}}{V_{init}} \quad (1)$$

ここに、

V_{init} : 初期セメント体積率

V_{uh} : 未水和セメント体積率

2.4 残存未水和セメント粒子の粒度分布の計算

(1) 3次元空間における粒度分布

セメントの粒度分布を測定する方法としては、レーザ一回折や風ふるい法などいくつかの方法が挙げられるが、得られる粒度分布は測定方法が異なれば異なりうる。また、一つの方法で得られた粒度分布を他の方法で求めた粒度分布に変換する方法は存在しない。よって、本研究では、後のセメントペーストに対して用いる方法との統一性を図るため、セメント-エポキシ樹脂混合供試体断面像に対して、顕微鏡法を用いて初期粒度分布を得ることにした¹²⁾。

最初にセメント-エポキシ樹脂模擬供試体切断面を研磨し、研磨面に現れた未水和セメント粒子をその重心位置を中心とする面積が等しい円に置き換えた。断面に存在するそれらの大小様々な寸法の円の集合は、球状であると仮定したセメント粒子が3次元空間に分散している状態を、任意の断面で切断して現れた円の集合であると考えた。2次元断面に現れた円から、その3次元空間における球状粒子の度数分布をSchwartz-Saltykovの方法¹³⁾に基づいて求めた。その基本的な手順は以下の通りである¹⁴⁾。

最大粒径が D_{max} の球状粉体の粒径範囲 $0 \sim D_{max}$ を k 個の範囲に等分割したとする。その分割幅を Δ とすれば、最大粒径 D_{max} は以下の式にて表される。

$$D_{max} = k \Delta \quad (2)$$

任意の切断面にて直径が D_i の円が観察されたとすると、この円形断面を生じさせる最小の球の直径が D_i であり、それより小さな球では直径 D_i の断面を生じさせることはない。また、直径が D_i よりも大きな球(直径 D_j)がその中心を通らない面で切断されると、直径 D_j よりも小さな

円断面が現れる。このとき、直径 $D_j = j \Delta$ ($1 \leq i \leq j \leq k$)の球が切断されて、直径が $D_i = i \Delta$ の円断面を生じる確率を $P_{i,j}$ とおくと、それは式(3)で与えられる。

$$P_{i,j} = \frac{1}{j} \left\{ \sqrt{j^2 - (i-1)^2} - \sqrt{j^2 - i^2} \right\} \quad (3)$$

このとき、直径 D_j の粒子が生じさせる直径 D_i の円の単位面積当たりの個数 $(N_A)_{i,j}$ は、

$$(N_A)_{i,j} = P_{i,j} D_j (N_V)_j \quad (4)$$

で与えられる。ここに、 $(N_V)_j$ は単位体積当たりの直径 D_j の球の数である。直径が D_i よりも大きな球は、直径が D_i の円断面を生じさせるるので、それらをすべて加えれば、任意断面に現れた直径 D_i の円の総数が得られる。

$$(N_A)_i = (N_A)_{i,i} + (N_A)_{i,i+1} + \dots + (N_A)_{i,k} \quad (5)$$

任意の切断面には直径が Δ から $k\Delta$ までのすべての寸法の円が存在するから、全円断面の個数を N_A とすると、 N_A は式(6)により与えられる。

$$N_A = \sum_{i=1}^k (N_A)_i = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k P_{i,j} D_j (N_V)_j \quad (6)$$

最大の切断面(直径 D_k の円)は最大粒子のみから生じるので、 $(N_A)_k = (N_A)_{k,k}$ であり、それ以下の円の個数 $(N_A)_{k-1,k}$ は、式(7)で与えられる。

$$\begin{aligned} (N_A)_{k-1,k} &= P_{k-1,k} D_k (N_V)_k \\ &= \frac{P_{k-1,k} (N_A)_k}{P_{k,k}} \end{aligned} \quad (7)$$

よって、それぞれの粒径範囲に含まれる3次元空間に分布した粒子の単位体積当たりの個数は、次式ようになる。

$$\begin{aligned} (N_V)_{k-1} &= \frac{(N_A)_{k-1,k-1}}{P_{k-1,k-1} D_{k-1}} \\ &= \frac{1}{\Delta(k-1) P_{k-1,k-1}} \times \\ &\quad \left\{ (N_A)_{k-1} - \frac{P_{k-1,k}}{P_{k,k}} (N_A)_k \right\} \end{aligned} \quad (8)$$

式(8)を寸法が D_i の円の個数 $(N_A)_i$ で整理すると、級数和で表され、式(9)が得られる。

$$N_V = \sum_{i=1}^k (N_V)_i = \frac{1}{\Delta} \sum_{i=1}^k a_i (N_A)_i \quad (9)$$

ここに、 a_i はSaltykovの係数と称され、 P_{ij} より順次計算される値である。

以上の手順に従い、粒径範囲をその分割における中央値で代表させた直径を持つ粒子として、その個数を求めた。これから各直径群に属する粒子の体積を求め、密度を乗じることによって、3次元空間におけるセメント粒度の質量分布を求めた。セメント-エポキシ樹脂模擬供試体に対して求めた粒度分布をセメントが水と接する前の初期状態のセメント粒度分布とし、さらにその初期状態にて、ふるい残分50%の粒子径を質量中位径 (D_{50}) の初期値とした。

(2) 反応厚さと水和度

(1)にて得られた3次元粒度分布のセメント粒子に対して、水和反応は粒子表面から粒子径に関わらず一様に進行して直径が減少していくと仮定し^{7,10)}、セメント粒子寸法(直径)を所定厚さ δ だけ縮小させた。この操作を繰り返すことにより、水和反応の進行にともないより小さなセメント粒子から順次消失していくことになる。縮小操作を繰り返すごとにセメントの粒度分布を計算しなおして、その都度、質量中位径を求めた。また、このようにすべてのセメント粒子を表面から縮退させた場合、セメントの水和度は次式にて表される⁷⁾。

$$\alpha = (100 - R_{2\delta}) + \sum_{i=2\delta}^{D_{\max}} \Delta R_i \alpha(D_i, \delta) / 100 \quad (10)$$

ここに、

α : 水和度

$R_{2\delta}$: 反応厚さを δ としたとき、直径が 2δ 以下の粒子の質量割合

ΔR_i : 粒子寸法が i クラス(直径 D_i が、 $i\Delta \leq D_i \leq (i+1)\Delta$)に属する粒子の質量割合

$\alpha(D_i, \delta)$: 直径 D_i の粒子が反応厚さ δ のときの水和度
一方、所定材齢の硬化セメントペースト研磨面の反射電子像を観察し、断面に現れた残存未水とセメント粒子に対して、(1)と同様の方法を用いて、セメントペースト中の3次元の粒度分布を求め、さらにその3次元粒度分布に対して質量中位径を求めた。

2.5 コンクリートの結合水量試験¹⁵⁾

コンクリート供試体中央部から高さ30mm程度の円盤を切り出し、この試料の高さを計測し体積を求めた。この試料を破碎して、粗骨材を取り除いてから、105°Cの炉乾燥を行った。乾燥後24時間にて炉から取り出し、このモルタル試料全体の質量を測定した。その後、鋼鉄製乳鉢等を用いて微粉碎した。別途求めた粗骨材体積率 V_G 、細骨材体積率 V_s 、およびモルタル中の細骨材体積率 V_s' を既知として¹⁵⁾、式(11)および式(12)を用いてモルタル中の細骨材質量を求め、式(13)よりモルタル中の細骨材の

質量比を求めた。

$$v_m = v(1 - V_G) \quad (11)$$

$$M_S = v_m V_s' \rho_s \quad (12)$$

$$\gamma = M_S / M \quad (13)$$

ここに、 v_m はモルタルの体積、 v はコンクリート試料の体積、 M_S はモルタル中の細骨材質量、 ρ_s は細骨材の密度、 γ は微粉碎試料中の細骨材質量比、 M は微粉碎試料の質量である。

粉碎後の試料を用いて、1050°Cまで加熱し、加熱前後の試料質量と加熱による減少量を測定した。この結果に対して、細骨材の強熱減量による質量減少を補正し、セメントペースト中の結合水量とした。

$$M_{LOI} = M_{init} - M_l \quad (14)$$

$$W_{ne}' = M_{LOI} - \gamma M_{init} S_{LOI} \quad (15)$$

$$W_{ne} = W_{ne}' / M_l (1 - \gamma) \quad (16)$$

ここに、 M_{LOI} は強熱による減少量、 M_{init} は強熱前の試料質量、 M_l は強熱後の試料質量、 W_{ne}' はセメントの結合水量、 W_{ne} はセメントの結合水率、 S_{LOI} は細骨材の強熱減量である。

これらの結果に対して式(17)から結合水量に基づく水和度(α_{wn})を求めた。

$$\alpha_{wn} = W_{ne} / 0.23 \quad (17)$$

2.6 水和度および水セメント比の推定方法

硬化コンクリートにおける水セメント比の推定のためには、基本的には任意材齢における残存セメント量とその時点での水和の進行の程度を示す水和度が既知であればよい。本研究においては、以下の手順により水和度および水セメント比を推定した。

- 1) 任意材齢におけるセメントペースト研磨面の反射電子像の画像解析により、未水和セメント面積率の測定値を体積率に読み替える。
- 2) 断面の2次元円相当径粒度分布から、Schwartz-Saltykovの方法を用いて、セメントペーストに残存するセメント粒子の3次元質量粒度分布を計算する。
- 3) 3次元質量粒度分布から質量中位径 D_{50} を求め、同じセメントを使用して予め求めておいた模擬供試体の質量中位径-水和度関係を当てはめて、粒度分布に基づくセメントの水和度(α_{D50})を決定する。
- 4) コンクリート供試体の水セメント比推定は、以上の手順をコンクリート中のセメントペーストマトリックスに対して適用し、この水和度と1)で求めた残存未水とセメント体積率から初期セメント体積率を求める。

5) 初期セメント体積率から次式によって水セメント比を求める。なお、コンクリートのエントラップトエアは骨材最大寸法が10mmであることを考慮して、3%と仮定した¹⁶⁾。

$$V_{init} = \frac{V_{uh}}{1-\alpha} \quad (18)$$

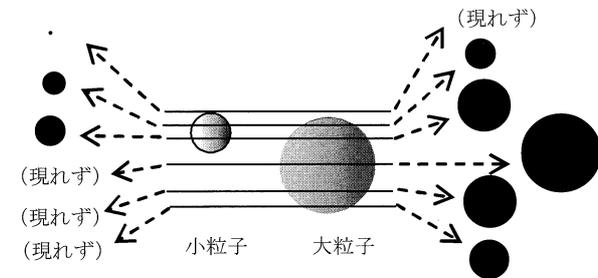
$$\frac{W}{C} = \frac{(1-V_{init})\rho_w}{V_{init}\rho_c} \quad (19)$$

ここに、 α はコンクリート供試体中の残存未水和セメントの質量中位径もしくは結合水量から求めた水饱和度であり、 ρ_w は水の密度、 ρ_c はセメントの密度である。

3. 結果および考察

3.1 平均粒子径の変化

図-1は普通ポルトランドセメント-エポキシ樹脂模擬供試体断面に現れたセメント粒子断面分布に対して、単位厚さを仮定して(円筒仮定)2次元の円相当径から求めた粒度分布と、Schwartz-Saltykovの方法で求めた3次元の粒度分布を比較したものである。ここに、得られた粒度分布は水セメント比0.25, 0.40および0.60に相当するエポキシ供試体の平均値を示し、ふるいにとどまる残分(ふるい上)質量に関する累積曲線で示している。両者の質量中位径は異なり、2次元円相当径では約15 μ m程度、3次元球状粒子では30 μ mを若干超える程度となっている。一般に、粉碎粒子の粒度分布は測定方法によって異なり、異なる方法で測定した粒度分布を比較してその異同を述べることにはあまり意味はない。一般的には、普通ポルトランドセメントに対してエアジェット式ふるい装置を用いて粒度分布が測定されており、20 μ m程度の値が報告されている¹⁷⁾。それらの値と比較すると、球状粒子の3次元分布に換算して求めた質量中位径は大きめの値を与えることがわかる。



(a)小粒子の切断面での見え方 (b)粒子の切断位置での見え方 (c)大粒子の切断面での見え方

図-3 切断面におけるセメント粒子の現れ方

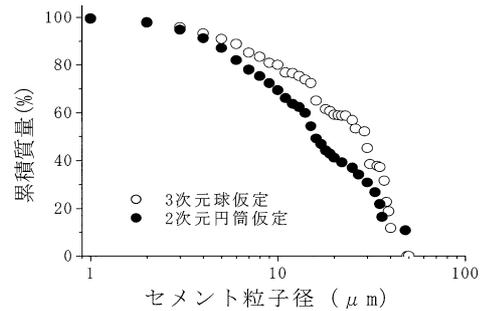


図-1 セメントの粒度分布の比較

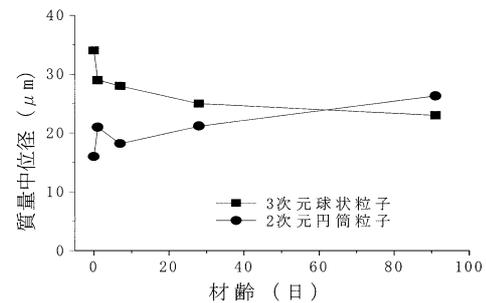


図-2 材齢の進行にともなう質量中位径の変化(W/C=0.4)

図-2は水セメント比が0.40のセメントペースト断面に現れた未水和セメント粒子の2次元円相当径に対して、円筒仮定を行って求めた粒度分布における質量中位径と、ステレオロジーに基づき球状粒子を仮定し、3次元における粒度分布を評価し、そのときの残存セメント粒子の質量中位径の材齢の進行にともなう変化を比較したものである。2次元で評価した場合、材齢の進行にともない円相当径が増加する傾向が認められる。セメントの水和の進行にともない未水和セメントの粒子径が増大することはあり得ないが、このような円相当径の増加は、水和の進行により小さい粒子は早期に消失していくのに対して、粗大な粒子は残存し続けること、およびその一方におい

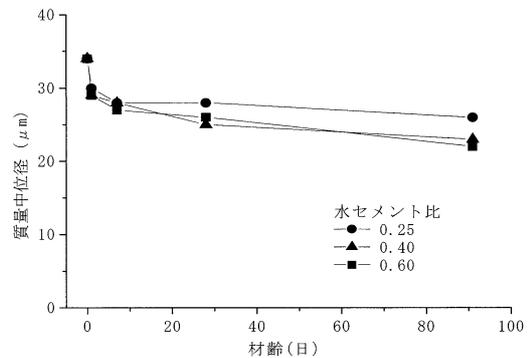


図-4 各水セメント比における質量中位径の変化

て、2次元のセメントペースト断面では大きな粒子ほど断面に現れる確率が増大するためである（式(3)、図-3）。したがって、セメント硬化体の断面の未水和セメント粒子寸法に着目して水和の進行を定量的に評価しようとする場合は、3次元空間の分布を考慮しなければならないことがわかる。

図-4は水セメント比の異なるセメントペースト中の未水和セメント粒子の質量中位径の材齢の進行にともなう変化を比較したものである。いずれの水セメント比においても質量中位径は材齢の進行にともない低下していくが、水セメント比の著しく低い場合は、水和の進行はほぼ停止するようであり、材齢28日以降の粒子径の減少はかなり小さい。これに対して、水セメント比0.40と0.60のセメントペーストは、ほぼ同様な変化の傾向を示し、長期材齢における水和反応の進行も確認できる。

図-5は図-1に示したセメント-エポキシ樹脂模擬供試体中の3次元の粒度分布に対して、セメント粒子の表層からの反応を仮定して、セメントの反応厚さを変化させたときの水和度の変化を示したものである。反応厚さの増大とともに水和度は増大し、反応厚さが10 μm 程度を越えると、水和度はほぼ100%に達することがわかる。また、反応厚さの小さい範囲では、反応厚さの変化に対する水和度の増大割合が大きく、反応厚さが大きくなると、水和度の変化の割合が小さくなっていくことがわかる。

図-6は図-5と同様に、セメント-エポキシ樹脂模擬供試体にてセメント粒子表面からの反応厚さを仮定して個々のセメント粒子を順次縮小させ、その都度セメント粒子の粒度分布を計算して、質量中位径を求めた結果を示したものである。両者の関係はほぼ直線関係で表される。したがって、同じセメントを使用しているセメント硬化体であって、任意材齢の供試体の研磨面から3次元粒度分布の質量中位径が求められれば、そのときの反応厚さを求めることが可能であることがわかる。

3.2 水和度の比較

図-7は画像解析によって、未水和セメント粒子の面積率の変化から求めた水和度と未水和セメント粒子の3次

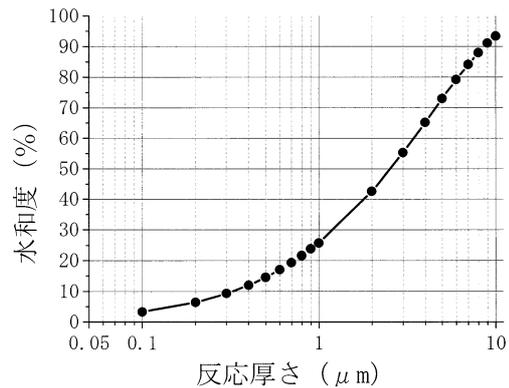


図-5 水和度と反応厚さの関係

元の粒度分布の質量中位径の変化から求めた水和度を比較したものである。水セメント比が高い場合、材齢1日において若干大きな差を生じており、この理由については、さらに検討を要するが、切断面に現れた個々の粒子の直径に基づく場合、材齢初期の粒径の大きな粒子が比較的離れて多数存在する系における画像解析対象領域の大きさの影響を考慮する必要があると思われる¹⁸⁾。その後の材齢においては、いずれの水セメント比においても、両者はほぼ一致しているようである。Scrivenerら⁵⁾は、反射

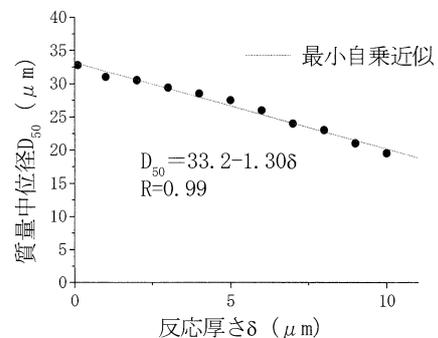


図-6 質量中位径と反応厚さの関係

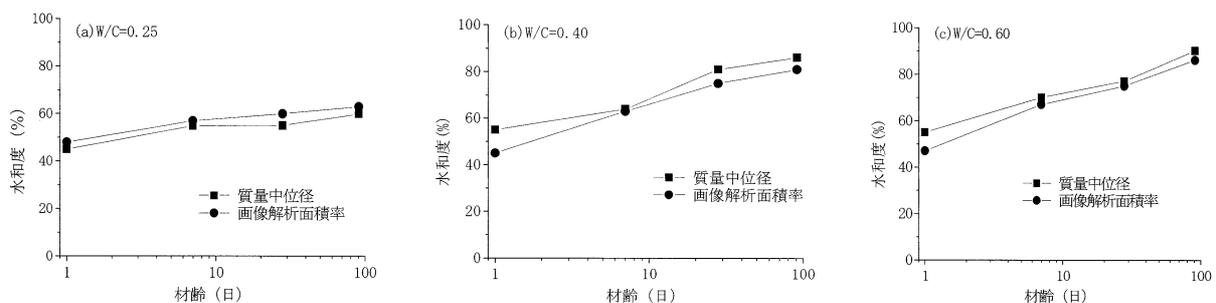


図-7 セメントペースト中の未水和セメント面積率の変化と未水和セメント質量中位径の変化から求めた水和度の比較

表-2 コンクリートの水セメント比の推定結果

| W/C | 推定時材 齢 (日) | 質量中位径に 基づく推定 | 結合水量に基 づく推定 |
|------|---------------|-----------------|----------------|
| 0.25 | 180 | 0.22 | 0.24 |
| 0.50 | 30 | 0.46 | 0.46 |
| 0.60 | 360 | 0.58 | 0.58 |

電子像の未水和セメントの面積率の変化から求めた水と和度は、セメントの水和度の評価の簡便な方法である結合水量と Powers のモデルに基づく方法と良く一致することを明らかにしている。したがって、質量中位径の変化から求めた水と和度が面積率の変化からの水と和度と一致することは、3次元空間を考慮して、未水和セメント粒子の質量中位径が適切に評価されるならば、質量中位径は水と和度の間接的な評価として有用であることを示唆し、また、その変化が Powers の水と反応モデル、すなわち水と反応の進行に関する定量的な評価とも矛盾しないことを示しているといえる。

3.3 水セメント比の推定

水と和の進行度を表す水と和度と残存セメント体積が評価できることに着目すると、それらから初期セメント体積を推定することができる。反射電子像の画像解析法は組織の定量評価が可能である点が特長であり、これを実際のコンクリート構造物に適用する一例として水セメント比の推定が挙げられる。Sahu¹⁹⁾は反射電子像のポロシティーを評価することによって水セメント比が推定可能であることを示している。一方、画像解析法により求めたポロシティーの変化は、先に述べたように水と和度の変化、すなわち残存セメント量とも矛盾しないことから^{2,4)}、残存セメントの特微量である質量中位径も水セメント比推定のパラメータとして用いることが可能であると思われる。

表-2に硬化コンクリートの水セメント比を推定した結果を示す。いずれの配合においても、推定された水セメント比は示方配合の値よりも若干低い値を示している。表中には、水と和度の判定に質量中位径ではなく、結合水量試験結果を用いた場合の推定結果もあわせて示したが、それらの推定結果ともほぼ等しい値を示している。現在、硬化コンクリートの水セメント比の推定に関しては、蛍光染料を含浸したコンクリート薄片を作成し、その蛍光顕微鏡観察から推定する方法^{20, 21)}が最も推定精度が高いようであり、その誤差は ± 0.025 の範囲であるとされている。一方、質量中位径の変化から推定した場合は、最も大きな誤差を生じた場合で、その誤差は0.04程度であり、高い精度を有していると判断される。さらに、反射電子像に現れている残存未水和セメント粒子の粒度分布と面積率から水と和度および水セメント比を推定する場合、画像解析操作だけで水セメント比を求めることができ、例

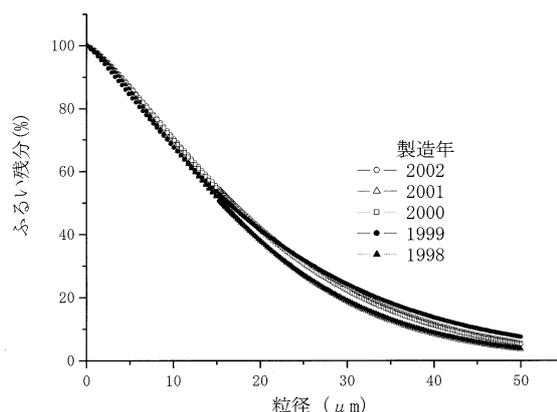


図-8 わが国のセメントの粒度分布 (ロジンラムラー分布によるプロット) ^{17,22,23,24,25)}

えば、2.5に述べたような他の試験による骨材の分析結果の影響を受けないことや複数の試験を実施する煩雑さもなく、推定値の誤差の蓄積を受けることがないことも有利であるといえる。

3.4 セメントの粒度分布の変動の影響

コンクリート破断面に残存する未水和セメント粒子の粒度分布から水と和度を推定する場合、当然のことながら初期値となるセメントの粒度分布が、使用するセメントによって異なるため、これが推定結果に影響を及ぼすことが考えられる。一般の市販の普通ポルトランドセメントでは、粉末度は比表面積で $3000\text{cm}^2/\text{g}$ 程度になるように調整されて販売されているが、前述のように粉末度が同程度であっても、粒度分布が異なれば水と和の進行は異なる。

例えば、図-8はエアジェット式ふるい装置および $45\ \mu\text{m}$ 網ふるい法によって測定されたわが国における普通ポルトランドセメントの過去数年間の粒度分布の変化を示したものである^{17,22,23,24,25)}。測定方法が異なるため、本研究におけるステレオロジーを援用して求めた分布とは一致しない。しかし、各製造年における粒度分布の変動はあまり大きくはなく、特に、初期の水と和度への影響が大であると考えられる粒子径の小さい範囲ではほぼ一致している。したがって、ステレオロジーの援用により評価した粒度分布も大きく変化することはないと期待される。

図-9は本コンクリート供試体には使用していないセメントBおよびCを用いてセメント-エポキシ樹脂模擬供試体を作成し、その3次元粒度分布から表面の反応厚さにとりな質量中位径の変化をセメントAと比較して示したものである。同じ製造会社より供給されたセメントAとBでも、質量中位径の差が明確であり、より近年に製造されたセメントBの方が質量中位径が小さいまま推移する。一方、製造会社が異なっても、セメントCは質量中位径がセメントAとほぼ等しく、反応厚さが $2\ \mu\text{m}$ 以上

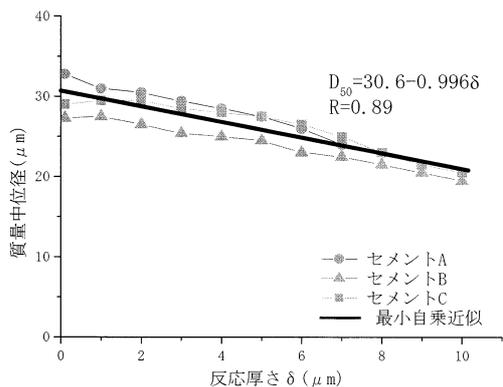


図-9 使用セメントの相違による質量中位径-反応厚さ関係の変化

では、両者はほぼ一致している。

セメントAを使用したことを既知として、図-6を用いた場合は、水セメント比が0.40のセメントペーストの材齢90日程度に相当する質量中位径が $23\mu\text{m}$ 程度で、このときの反応厚さは約 $7.8\mu\text{m}$ と評価される。一方、既設コンクリートの水セメント比を求めようとした場合、使用セメントの初期の粒度分布は不明である。したがって、より一般的な関係として、図-9に示した複数セメントのデータの最小自乗近似から反応厚さを評価したとすると、反応厚さは $7.6\mu\text{m}$ と評価され、使用セメントの初期条件（粒度）が不明であったとしても、求められる反応厚さの差は小さい。これを水合度推定の図（図-5）に当てはめたとして求められる水合度の相違は1%程度であり、セメントの初期粒度分布の相違が推定水合度に及ぼす影響は小さい。コンクリート構造物に対して水セメント比の推定が必要となるのは一般に長期材齢であり、そのような材齢ではセメントの粒度分布が水合の進行に及ぼす影響はさらに小さくなると考えられる。したがって、複数のセメントに対してデータを蓄積する必要があるものの、使用セメントが未知であっても、混合セメントでない場合は、残存セメント粒子の粒度分布からセメントの水合の進行程度を把握することは十分可能であると考えられる。一方、Fengら²⁶⁾は画像内で粒子計数を基本とする方法は、混和材を含む系への適用も可能であることを示している。よって、本手法も混和材を含む系への適用の可能性を有し、セメントの水合反応生成物析出の特徴やポゾラン反応と関連付けて考察することにより、水合度と組織形成の関係がより明確になるものと考えられ、この点に関しては今後の検討課題としたい。

式(18)および式(19)に示したように、推定された水合度と画像解析により評価される残存未水セメント体積率を組み合わせ、画像演算のみで水セメント比を推定できる。しかし、その推定された水セメント比は推定水合

度の変動に非常に敏感であり、わずかな水合度の差でも、推定される初期セメント体積は大きく変動することに留意しなければならない。一般に、コンクリートの水セメント比を単独の方法で精度良く推定するのは容易ではなく、複数の方法を併用して評価した方が推定値の信頼性は高まる²⁷⁾。本研究にて示した残存未水セメントの幾何学的特性はセメントの水合反応過程を反映し、水合度が正しく評価できれば、水セメントの推定も可能となることから、水セメント比を推定する一つの測度になりうると考えられる。

4. 結論

セメントペースト硬化体中に残存する未水セメント粒子の3次元粒度分布をステレオロジーに基づいて求め、材齢の進行にともなう質量中位径の変化を明らかにした。その特性から水合の進行を把握し、これを応用して硬化コンクリートの水セメント比を推定する方法について検討した。本研究にて得られた主な結果をまとめると、以下の通りである。

- (1) 断面に現れた未水セメント粒子の2次元での粒度分布とステレオロジーを用いて求めた3次元粒度分布は一致しない。
- (2) 3次元の粒度分布を考慮すると、水合反応の進行にともない、質量中位径は減少していき、水合反応の進行の程度を定量的に評価することが可能になる。
- (3) 水合度と質量中位径の間には良好な直線関係が存在し、質量中位径から求めた水合度は、画像解析によって未水セメントの面積率の変化から求めた水合度とほぼ一致した。
- (4) 質量中位径から推定された水合度を用いて硬化コンクリートの水セメント比を推定する方法を示した。推定された水セメント比は実際の値とよく一致し、硬化コンクリート中に残存する未水セメント粒子の幾何学的特徴はセメントの水合反応過程を反映することが明らかとなった。
- (5) 使用するセメントの相違による水合度の推定値の変動は大きくない。これを用いて硬化コンクリートの水セメント比を推定することは可能であるが、その値は水合度に敏感であることに留意する必要がある。

参考文献

- 1) Scrivener, K.L.: Backscattered electron imaging of cementitious microstructures : understanding and quantification, Cement and Concrete Composites, Vol.26, No.8, pp.935-945, 2004.
- 2) 五十嵐心一, 渡辺暁央, 川村満紀: 反射電子像の画像解析によるセメントの水合度の推定と強度に関する一考察, コンクリート工学論文集, Vol.41, No.2, pp.23-30, 2003.
- 3) 渡辺暁央, 五十嵐心一, 川村満紀: 鉱物質混和材を混入したセメントペーストおよびモルタルの毛細管空隙構造の特徴と力学的特性,

- コンクリート工学年次論文集, 第 24 卷, 第 1 号, pp.483-488, 2002.
- 4) Igarashi, S., Kawamura, M. and Watanabe, A.: Analysis of Cement Pastes and Mortars by a Combination of Backscatter-Based SEM Image Analysis and Calculations Based on the Powers Model, *Cement and Concrete Composites*, Vol.26, No.8, pp.977-985, 2004.
 - 5) Scrivener, K.L., Patel, H.H., Pratt, P.L. and Parrott, L.J.: Analysis of phases in cement paste using backscattered electron images, methanol adsorption and thermo-gravimetric analysis, *MRS Symposium Proceedings*, Vol.85, pp.67-76, 1987.
 - 6) Kjellsen, K.O. and Fjallberg, L.: Measurements of the degree of hydration of cement paste by SEM, 29NMR and XRD methods, *Proc. Workshop on Water in Cement and Concrete Hydration and Pore Structure*, Skagen Denmark, The Nordic Concrete Federation, pp.85-98, 1999.
 - 7) Osbaeck, B. and Johansen, V.: Particle size distribution and rate of strength development of Portland cement, *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 72, No.2, pp.197-201, 1989.
 - 8) Bonen, D. and Diamond, S.: Application of image analysis to a comparison of ball mill and high pressure roller mill ground cement, *Proc. 13th Intl. Conf. on Cement Microscopy*, pp.101-119, 1991.
 - 9) Aitcin, P.-C. and Neville, A.: How the water-cement ratio affects concrete strength, *Concrete International*, Vol.25, No.8, pp.51-58, 2003.
 - 10) 反応モデル解析委員会報告 (II) : セメントコンクリートの反応モデル解析に関するシンポジウム論文集, 日本コンクリート工学協会, pp.115-146, 1996.
 - 11) Russ, J.C. and Dehoff, R.T.: *Practical Stereology*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 2000.
 - 12) 粉体工学の基礎編集委員会編 : 粉体工学の基礎, 日刊工業新聞社, 1992.
 - 13) Schwartz, H.A.: The metallographic determination of the size distribution of temper carbon nodules, *Metals Alloys*, Vol.5, p.139, 1934.
 - 14) Umezaki, A. and Enomoto, M.: Estimation of number of precipitate particles per unit volume from measurements on polished specimen surfaces-computer simulation, *ISIJ International*, Vol.40, No.11, pp.1142-48, 2000.
 - 15) 池崎由典, 五十嵐心一, 川村満紀 : 画像解析による硬化コンクリートの配合推定, *コンクリート工学年次論文集*, 第 26 卷, 第 1 号, pp.2019-2024, 2004.
 - 16) ACI211.1-91: Standards practice for selecting proportions for normal, heavyweight, and mass concrete, *ACI Manual of Concrete Practice*, Part 1: Materials and General Properties of Concrete, 1994.
 - 17) 2002-OC セメント共同試験報告, セメント協会, 2003.
 - 18) Mouret, M., Ringot, E. and Bascoul, A.: 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.
 - 19) Sahu, S., Badger, S., Thaulow, N. and Lee, R.J.: Determination of water-cement ratio of hardened concrete by scanning electron microscopy, *Cement and Concrete Composites*, 2004 (in press, available online)
 - 20) Concrete, hardened: water-cement ratio, *Nordtest, NT Build 361-1999*.
 - 21) Jakobsen, U.H., Laugesen, P. and Thaulow, N.: Determination of water-cement ratio in hardened concrete by optical fluorescence microscopy, *Water-Cement Ratio and Other Durability Parameters, Techniques for Determination*, ACI SP-191, pp.27-41, 2001.
 - 22) 2001-OC セメント共同試験報告, セメント協会, 2002.
 - 23) 2000-OC セメント共同試験報告, セメント協会, 2001.
 - 24) 1999-OC セメント共同試験報告, セメント協会, 2000.
 - 25) 1998-OC セメント共同試験報告, セメント協会, 1999.
 - 26) Feng, X., Garboczi, E.J., Bentz, D.P., Stutzman, P.E. and Mason, T.O.: Estimation of the degree of hydration of blended cement pastes by a scanning electron microscope point-counting procedure, *Cement and Concrete Research*, 2004 (in press, available online).
 - 27) Liu, J.J. and Khan, M.S.: Comparison of known and determined water:cement ratios using petrography, *Water-Cement Ratio and Other Durability Parameters, Techniques for determination*, ACI SP-191, pp.11-25, 2001.

(原稿受理年月日 : 2004 年 6 月 28 日)

Determination of Degree of Hydration and Water/Cement Ratio by Three Dimensional Particle Size Distribution of Unhydrated Cement in Concrete

by Shin-ichi Igarashi, Yoshinori Ikezaki and Akio Watanabe

Concrete Research and Technology, Vol.16, No. 1, Jan. 2005

Synopsis: Three-dimensional particle size distributions of unhydrated cement in cement paste were obtained from its two-dimensional cross sections by the stereology analysis. The mean diameter of the unhydrated cement particles was used for determining the degree of hydration of cement. The degree evaluated by the average diameters was consistent with those determined by the volume fractions of unhydrated cement and non-evaporable water contents. It was also possible to determine water/cement ratios of hardened concretes, using the hydration degree based on the average diameters and the volume fractions of unhydrated cement particles in concrete at a given age. The particle size distribution of unhydrated cement can be a characteristic feature reflecting the process of hydration of cement.

Keywords: Stereology, Particle Size Distribution, Degree of Hydration of Cement, Determination of Water Cement Ratio