

高精度 X 線 CT によるペースト中のセメント粒子結合の検討

山本 光彦^{*1} 外山 友貴^{*2} 伊藤 祐二^{*3} 笠井 哲郎^{*4}

A Study on the Combination of Cement Particles in Cement Paste by High precision X-ray Computed Tomography

by

Teruhiko YAMAMOTO^{*1}, Tomoki TOYAMA^{*2}, Yuji ITO^{*1} and Tetsuro KASAI^{*3}

(Received on Feb. 5, 2020 and accepted on June 19, 2020)

Abstract

The SEC concrete method, which is a type of two-stage-mixing, has excellent features such as reduced bleeding, improved vibrating compaction performance, and improved properties after hardening. The reason why these characteristics are exhibited is that the cement paste produced by two-stage-mixing significantly changes the dispersed-/agglomerated structure of cement particles compared to normal mixing. However, there is no example in which the dispersed-/agglomerated structure of cement particles in fresh paste of actual concentration could be clearly observed. Therefore, the authors tried to evaluate the dispersed / agglomerated structure of cement particles in paste that had changed due to different mixing methods, using a high-precision X-ray CT scanner at SPring-8.

Keywords: SEC concrete, X-ray CT, Cement particles, Dispersed / Agglomerated Structure

1. まえがき

通常、コンクリートはセメント、水、骨材および混和材料をほぼ同時にミキサに投入し、練り混ぜることにより製造される。材料や配合が同じでも練混ぜ方法、材料投入順序を工夫することで、フレッシュコンクリートや硬化コンクリートの諸物性を改善できることは古くから知られていた¹⁾。

練混ぜ水を分割して（一次水と二次水）コンクリートを練り混ぜる分割練混ぜ工法において、骨材に最適一次水量を加えて練り混ぜて骨材表面水率を調整した（調整練混ぜ）後、セメント（結合材）を加えて一次練混ぜを行い、その後二次水を加えて練り混ぜる方法を SEC 練混ぜと言う²⁾。Fig. 1 に SEC 練混ぜの手順を示す。

SEC 練混ぜで製造されたコンクリート（以降、SEC コンクリートと記す）は、ブリーディングの低減、降伏値や粘着力の増加、振動締固め性の向上、セメントの初期水和の向上など、大幅な改善効果を示すことが報告されている²⁾⁻⁵⁾。本工法は吹付けコンクリートやプレキャストコンクリートの製造などに広く適用されている⁶⁾⁻⁸⁾。また、SEC コンクリートは硬化後の強度特性や耐久性の向上が図られることも報告されている^{9),10)}。

これらの品質向上に関しては様々な検討が行われ、有力な説の一つは、セメントと水の練混ぜにおいてセメン

トと一次水をキャピラリー状態¹¹⁾となる量で練り混ぜた後（一次練り）、残りの水（二次水）を加え練り混ぜて製造したセメントペーストでは、従来の練混ぜに比べ、セメント粒子の分散・凝集構造が大幅に変化し、水を保水しやすい構造となりブリーディングを大幅に低減している^{3),12)}。また、このブリーディング低減効果は、硬化コンクリートのペースト・骨材間のマイクロ領域に形成される脆弱層（遷移帯）を低減または改質するために、SEC コンクリートが優れた硬化後特性を発揮するとされている¹³⁾。

しかしながら、フレッシュセメントペースト中のセメント粒子の分散・凝集構造の検討は種々行われ、光学顕微鏡やレーザー顕微鏡などによる観察が行われているが、いずれもセメントペーストを高倍率で薄めた物である。

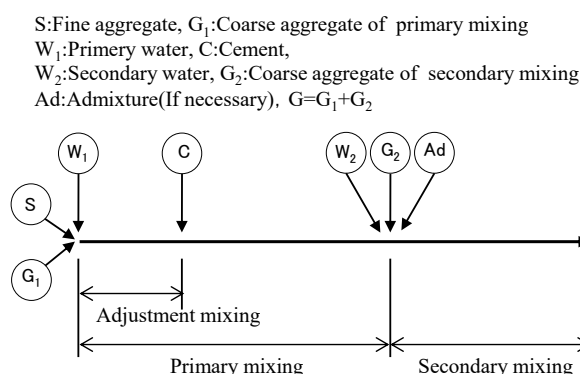


Fig. 1 Mixing Procedure of SEC Method.

*1 リブコンエンジニアリング株式会社課長

*2 工学研究科建築・土木工学専攻修士課程

*3 リブコンエンジニアリング株式会社顧問

*4 工学部土木工学科教授

実濃度の場合を明確に捉えた観察結果はなく、前述の分散・凝集構造の変化に伴う効果発現の説も想像の域を脱し得ない。そこで SPring-8（施設者：国立研究開発法人理化学研究所（理研）、利用促進業務：公益財団法人高輝度光科学研究センター）所有の中尺ビームライン（BL20XU）を用いて、練混ぜ方法の相違によりペースト中のセメント粒子の分散・凝集構造がどのように変化しているかを X 線 CT スキャンによって視覚的、また定量的（粒子の体積や個数など）に評価しようと試みた。

2. 試験概要

2.1 使用材料および練混ぜ方法

使用材料は普通ポルトランドセメント（以降、NC と記す、密度：3.16 g/cm³、比表面積：3280 cm²/g）、水道水で、高性能減水剤（以降、Ad と記す）にはナフタレン系（以降、AdN と記す）とポリカルボン酸塩系（以降、AdP と記す）を用いた。水セメント比 60% のセメントペースト（以降、CP と記す）またはモルタルを練り混ぜ、セメントペースト部分を試料とした。

練混ぜは容量 5ℓ のホバート型ミキサを用い、1 バッチ 1.5ℓ 練混ぜとした。また、SEC または分割練混ぜ（ダブルミキシング、以降、DM と記す）の場合は一次練混ぜ 120 秒、二次練混ぜ 60 秒とし、通常練混ぜ（以降、SM と記す）の場合は全材料投入後 60 秒とした。Fig. 2 に練混ぜ手順を示す。練混ぜ方法によって練混ぜ時間が異なるが、同じ練混ぜ時間であっても SM と DM ではセメントペーストのブリーディングには大きな差がある⁴⁾。

なお、モルタルの細骨材には珪砂 3 号の 2.5mm 篩いに留まる粒度のものを洗浄して使用し、S/C=2.0 として練り混ぜ、その後細骨材を除去して CP とした。細骨材物性は、密度 2.62 g/cm³、吸水率 0.0%、拘束水率 0.4% で、粒径は 2.5～3.3mm 範囲であり、表面水率 0% で使用した。

2.2 試験装置

X 線 CT¹⁴⁾は、対象物を X 線が透過する際の「透過しやすさ」や「吸収されやすさ」の違いを利用して、材質や構造を調べる装置である。CT とは、Computed Tomography の略称で、コンピュータ断層撮影法と呼ばれており、物体を走査（スキャン）することから X 線 CT スキャンと呼ばれている。物体をさまざまな方向から X 線で撮影し、再構成処理を行うことにより、物体の内部構造を得ることができる。異なる材料で構成された場合だけでなく、同じ物質であっても密度が異なると X 線の吸収係数に違いが生じるため、その差を計測することができる。材料内部の破壊や劣化を、非破壊で評価することが可能な非常に強力な分析装置である。実際に使用した X 線 CT スキャン装置の照射部および計測制御装置を Phot.1 に示す。

2.3 試験に用いた試料

試験は下記試料について実施した。

- 1) 粒度分布が明らかな NC。
- 2) 練混ぜを DM および SM とした CP。

- 3) 練混ぜを SEC および SM としたモルタルの CP。
- 4) 練混ぜを DM および SM とし、AdN を添加した CP。
- 5) 練混ぜを DM および SM とし、AdP を添加した CP。

2.4 試験手順

CT スキャンは以下の手順で実施した。

1) 試料の形状

内径 1mm のポリイミド管に試料（セメントまたはセメントペースト）を 3～5cm 入れ、管を立てた状態で X 線照射部の回転台に設置した（Photo.1 参照）。

2) X 線照射

X 線は 30 keV の出力とし、照射は試料底から 1mm 程度上の気泡のない部分とした。CP 練上り後 10 分で CT スキャンを行った。

3) CT スキャン詳細

CT スキャンは回転角 0～180deg を 90000pulse、測定時間 5 秒で行った（0.002deg/pulse）。なお、市販の X 線 CT 装置の場合、白色 X 線が試料の外縁部を通る際

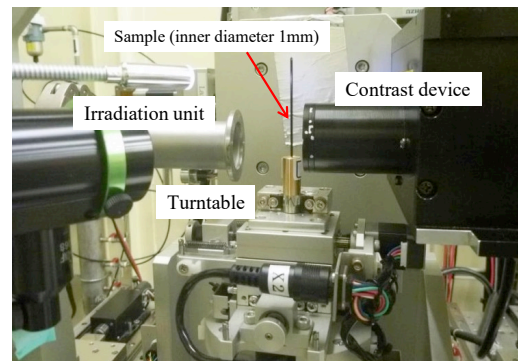


Photo 1 X-ray irradiation unit

Cement Paste

DM: C+W₁(+Ad) → 120s → W₂ → 60s → Discharge

SM: C+W(+Ad) → 60s → Discharge

Mortar

SEC: S+W₁(+Ad) → 15s → C → 105s → W₂ → 60s → Discharge

SM: S+C+W(+Ad) → 60s → Discharge

Fig. 2 Mixing flow of cement paste and mortar.

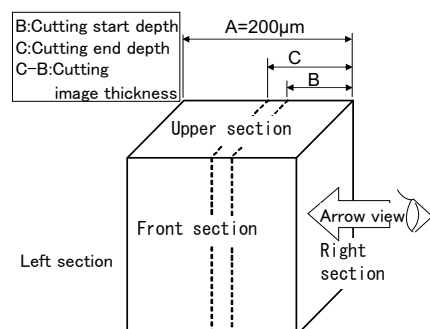


Fig. 3 Definition of section image.

に発生するノイズを抑制するために、吸収剤としてフィルターを使うことがあるが、本装置の X 線は単色性が非常に高く、このようなノイズが発生しないので、フィルターは使用していない。

4) 解析ソフト

CT スキャンデータは画像構成ソフト：「myVGL3.2」(VolumeGraphics 社製)で閾値を 112^(*)として、試料の中心部を 1 辺が 200 μm の立方体の画像として再構成した。その後、得られた画像より粒度分布を算出し、CT スキャン像は幅 200×高さ 100×奥行き 5 μm の切断画像として求めた。Fig. 3 に切断画像の定義を示す。

(*)注) 水セメント比 60(%)の CP に気泡が無いと仮定した場合、200 μm 立方体中にセメント粒子が占める理論上の体積は 2763×10^3 (μm^3) である。そこで、通常練混ぜのプレーン CP のセメント粒子体積が、ほぼ前述の値となる閾値の 112 を選択した。

3. 試験結果および検討

3.1 セメント粉体

Fig. 4 に使用した NC のレーザー回折散乱法による粒度分布を示す。この図より、NC 粒子の体積の中間値(体積比 50%)における平均粒径は 15 μm 程度であるにも拘わらず、粒子個数の 95%以上が 3 μm 未満の粒子径であることが分かる。

Fig. 5 に NC の CT スキャン像を示す。この図より、大多数を占めているはずの 3 μm 未満の粒子がほとんど認められないこと、直径 10~50 μm の塊が多数あり、これら塊の表面形状や断面の空隙状態などから、3 μm 以下の粒子は集合体(以降、凝集体と記す)を形成しているものと推察される。従って、セメント粒子は水と練り混ぜられる前からその結合力の強さは不明ながら、凝集構造を成しているものと考えられる。

3.2 練混ぜ方法が相違した CP

Fig. 6 に練混ぜ方法を DM および SM とした CP の CT スキャン像を示す。CT スキャン像の寸法は Fig. 5 と同一である。この図より、CP にも練混ぜ方法によらず、セメント粒子の集合体が存在していることが分かる。Fig. 6 の集合体の表面形状や内部空隙の状態を Fig. 5 と比較すると、ほぼ同様であって元々セメント粉体に存在していた凝集体が、CP になっても残存しているものと考えられる。このことはセメント粉体中の凝集体が CP の練混ぜ

時のエネルギーでも壊されにくい強い結合力で凝集していることを示唆している。

また、DM と SM の場合を比較すると DM の場合の方が凝集体が小さめとなっているが、DM の一次練混ぜ時に大きな剪断力で CP が練り混ぜられることによって、セメント凝集体の分解や表層部の破壊が生じるためと考えられる。

Fig. 7 に練混ぜ方法を DM および SM とした CP のセメント粒子の粒度分布を示す。この図は 200 μm 立方体の CP に含まれる、セメント粒子の結果を示しており、以後 CP 中のセメント粒子の粒度分布は全て同一体積の CP を対象としている。この図では DM と SM の場合の粒子体積はほぼ等しいが、粒子数は DM の場合が SM に比べて小さい。粒度分布では粒径で 9~15 μm の粒度部分が DM の場合に減少しているが、粒径で 33~36 μm の粒度部分が DM の場合に多いため、このような結果となっている。

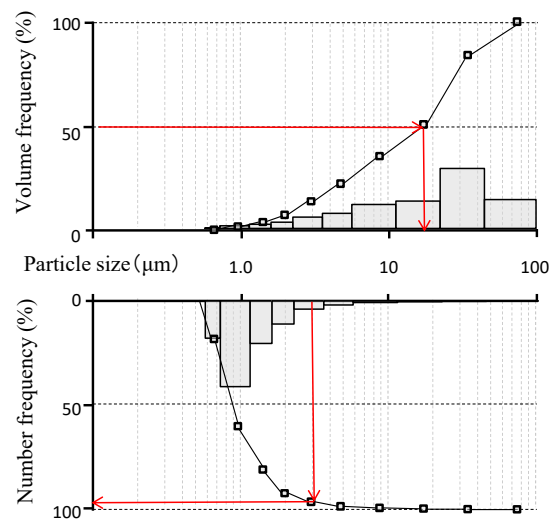


Fig. 4 Size distribution of NC particles.

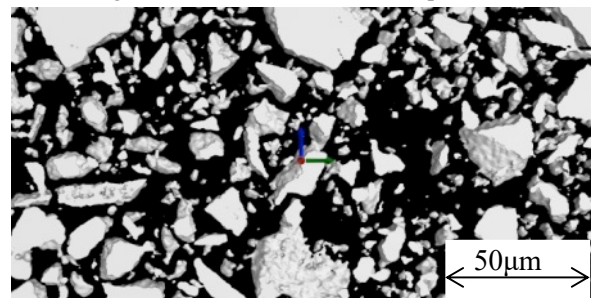


Fig. 5 CT scan image of NC (depth: 5 μm).

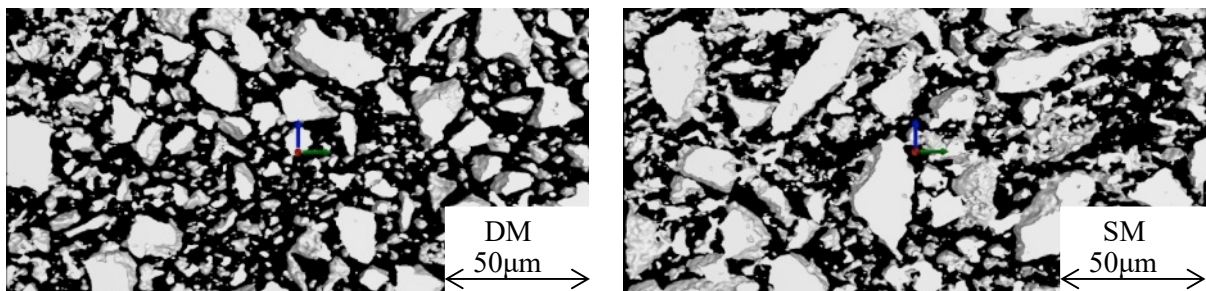


Fig. 6 CT scan image of CP (DM and SM).

3.2 モルタルとして練混ぜた CP

Fig. 8 に練混ぜ方法を SEC および SM としたモルタル中の CP の CT スキャン像を示す。この図より、CP の場合と同様にモルタルとした場合であっても、練混ぜ方法にかかわらず初期のセメント凝集体が残っていることが分かる。また、SEC および SM 各々の画像からは、凝集体の大きさに大きな差は見られない。

Fig. 9 に Fig. 8 に示した CP のセメント粒子の粒度分布を示す。この図より、SEC の場合に粒子数と粒子体積が SM と比べて僅かに大きくなっていることが分かる。また、この図よりセメント粒子平均粒径を求めると、SEC の場合に $0.95 (\times 10^3 \mu\text{m}^3/\text{個})$ 、SM の場合に $0.92 (\times 10^3 \mu\text{m}^3/\text{個})$ であり、平均としては SEC の場合に大きな粒径にシフトしていることが分かる。

Fig. 7 と Fig. 9 の粒度分布の結果を比較すると、モルタルで練り混ぜることでセメント粒子数は約 1.5 倍に増

えているが、体積は 1.05 倍程度であり、粒径が小さい側にシフトしていることになる。これは、細骨材と練り混ぜることで、セメント凝集体表面の破壊や表面の削り取りが起きていることを示唆しており、その効果は SEC の場合の方が SM より大きい。

また、Fig. 9 でも Fig. 4 で示した 95 % 以上の数を占める $3 \mu\text{m}$ 以下の粒子数がやや少ない。このような小さな粒子（コロイド粒子レベル）が、全て凝集体になっていることは考えにくく、今回使用した高精度な CT スキャン装置であっても、 $3 \mu\text{m}$ 未満の粒子を完全には撮影できていないものと考えられる。

3.3 高性能減水剤を用いた CP

高性能減水剤を用いた CP を検討するにあたって、対象とした Ad を 2 種類としたのは、それぞれ分散作用の機構が異なっており、AdN は静電的反発力により、AdP

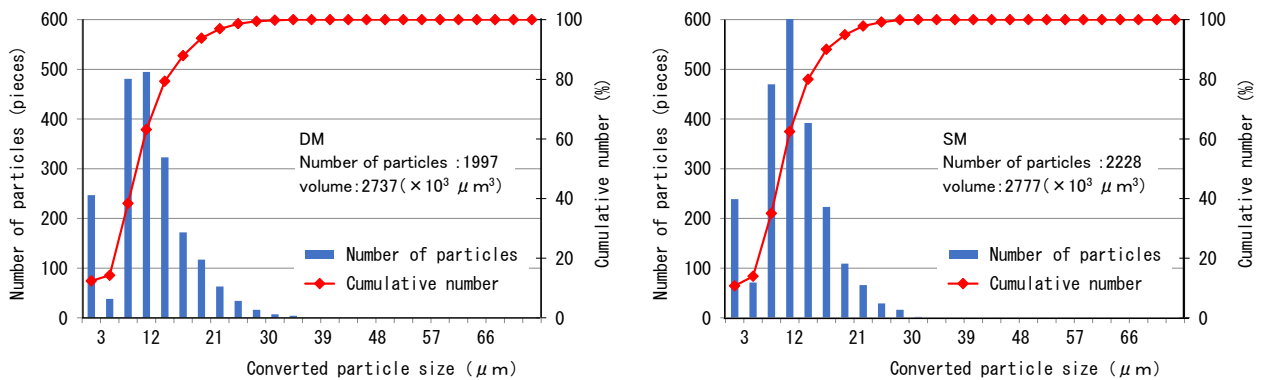


Fig. 7 Size distribution of cement particles in CP (DM and SM).

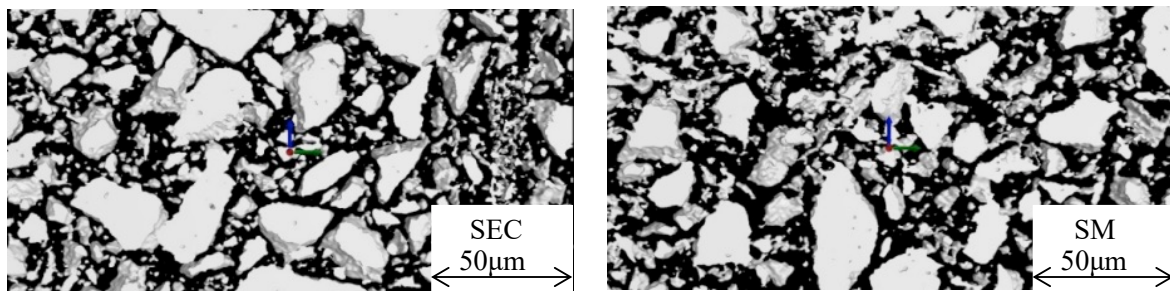


Fig. 8 CT scan image of CP in mortar (SEC and SM).

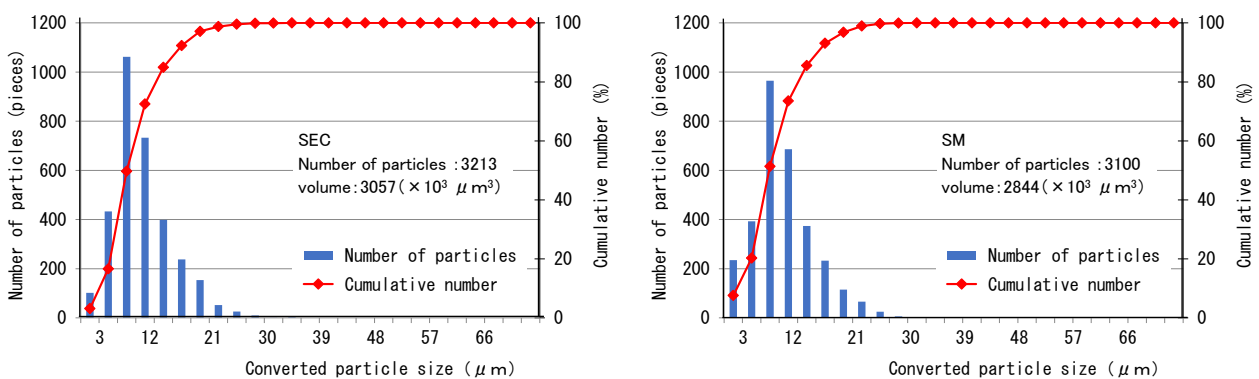


Fig. 9 Size distribution of cement particles in CP of mortar (SEC and SM).

は吸着した高分子の立体障害効果によりセメント粒子を分散せるとされているからである。

Fig. 10 に AdN を, Fig. 11 に AdP を用いた CP を, DM および SM で練り混ぜた場合の CT スキャン像を示す。

これらの図によると, Ad が異なっても練混ぜ方法ごとに, ほぼ同様な画像が観察される。また, Ad の種類によらず, DM の場合と比べて SM の場合には $10\mu\text{m}$ の以下粒子が 僅かに多く観察される。

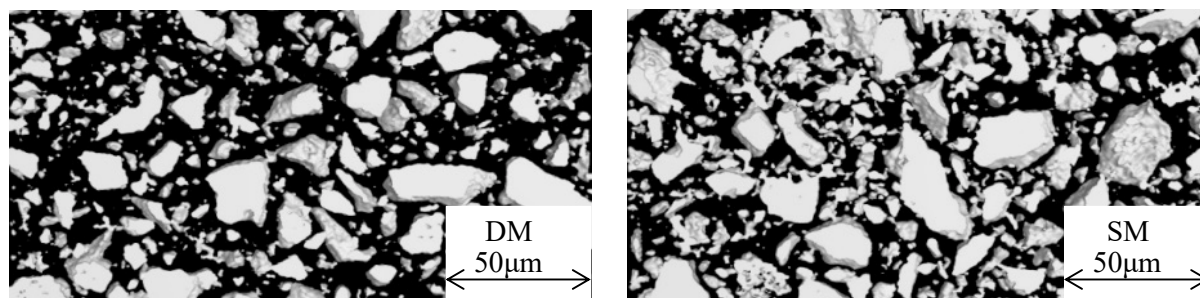


Fig. 10 CT scan image of CP used naphthalene-based superplasticizer (DM and SM).

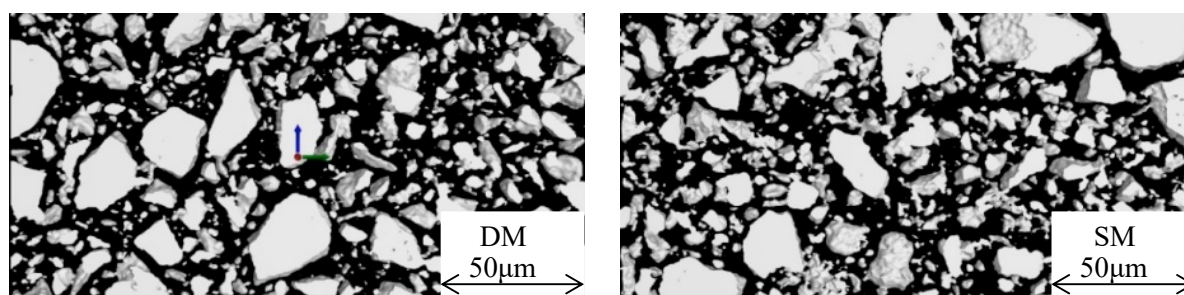


Fig. 11 CT scan image of CP used polycarboxylic acid-based superplasticizer (DM and SM).

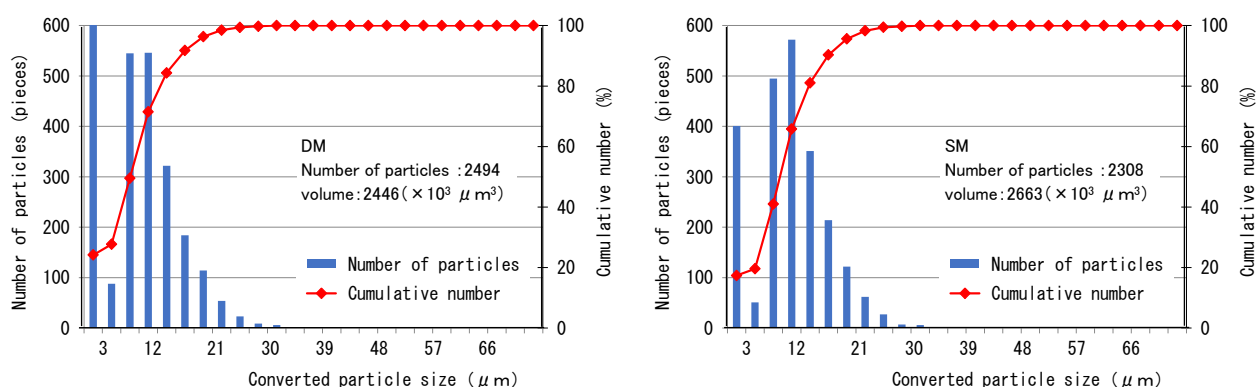


Fig. 12 Size distribution of cement particles in CP used naphthalene-based superplasticizer (DM and SM).

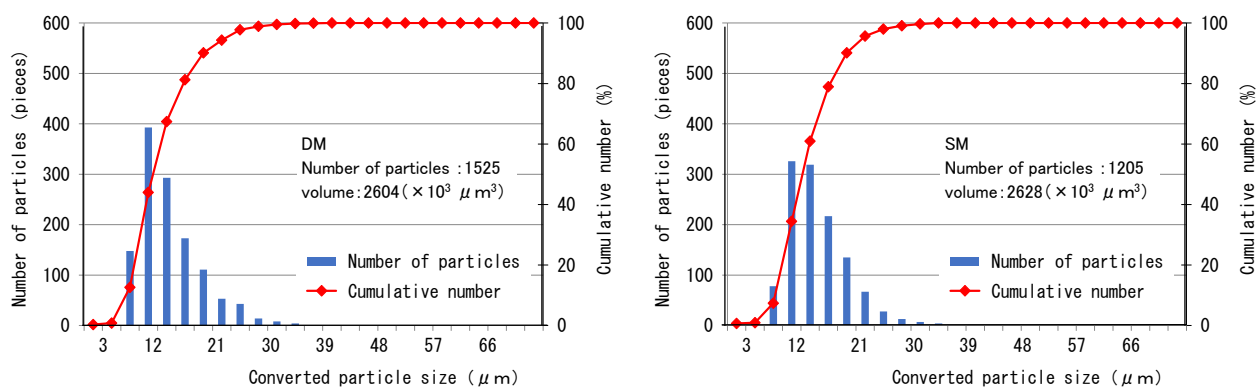


Fig. 13 Size distribution of cement particles in CP used polycarboxylic acid-based superplasticizer (DM and SM).

しかしながら、Ad ごとの CP のセメント粒子の粒度分布には大きな相違があった。Fig. 12 に AdN を用いた CP のセメント粒子の粒度分布を、Fig. 13 に AdP を用いた場合のそれを示す。これらの図より、AdN と AdP の場合を比べると AdN の場合には、練混ぜ方法にかかわらず $12\ \mu\text{m}$ 以下の粒子数が、明らかに多くなっている。一方、AdP の場合の粒度分布では $6\ \mu\text{m}$ 以下の粒子が認められない。セメント粉体の粒度分布を考慮すると、粒子数の 95%以上を占める、 $3\ \mu\text{m}$ 以下の粒子はいずれの場合も観察できていない部分が多い。

また、体積はいずれの場合も $2600(\times 10^3\ \mu\text{m}^3)$ 程度であるにもかかわらず、AdN の場合の粒子数と比べて AdP の場合には約 57%となっており、平均粒径が 2 倍近くになっている。これは Ad のセメント粒子分散機構の相違が関係していると考えられるが、これについてはなお検討が必要である。

4. まとめ

分割練混ぜ工法の一種類である SEC コンクリート工法は、ブリーディングの低減や振動締固め性の向上、硬化後特性の向上など、優れた特徴を有している。これらの特徴を発揮する理由としては、分割練混ぜによって製造されたセメントペーストでは、従来の練混ぜに比べ、セメント粒子の分散・凝集構造が大幅に変化することによると言われている。しかしながら、実濃度のフレッシュセメントペースト中のセメント粒子の分散・凝集構造を明確に観察できた例は無い。そこで、SPRing-8 所有の中尺ビームライン (20XU) を用いて、練混ぜ方法の相違によりペースト中セメント粒子の分散・凝集構造がどのように変化しているかを、X 線 CT スキャンによって視覚的、また定量的 (粒子の体積や個数など) に評価しようと試みた。本検討の範囲内で、以下の結論が得られた。

- (1) レーザー回折散乱法によって測定したセメント粉体の粒度分布と、その X 線 CT スキャン像とを比較すると、セメント粒子は気中で集合体 (凝集体) を形成していることが観察された。
- (2) 練混ぜ方法を変えたセメントペーストの CT スキャン像および粒度分布図より、練混ぜを行っても多数のセメント凝集体がそのまま残存していた。このことはセメント粉体中の凝集体が、練混ぜでも壊れにくい強い結合力で凝集していることを示唆している。
- (3) モルタルからスクリーニングしたセメントペーストの場合であっても、セメント凝集体が多数認められ、SEC 練混ぜのような練混ぜエネルギーが非常に大きい場合でも壊れにくいことが分かった。
- (4) セメント分散機構の異なる高性能減水剤を用いたセメントペーストの、CT スキャン像とセメント粒度分布図より、ポリカルボン酸系高性能減水剤を用いた場合にはナフタレン系の場合と比べて、観察されたセメント粒子の平均径が 2 倍程度となった。これは高性能減水剤のセメント粒子分散機構の相違が関係していると考えられるが、これについてはなお検討が必要である。
- (5) セメント粉体粒子数の 95%以上を占める $3\ \mu\text{m}$ 以下

の粒子は、高精度 X 線 CT スキャンによっても観察できていない部分が多いと考えられた。

参考文献

- 1) 吉田徳次郎：コンクリート材料を混合機に投入すべき順序に就いて、九州大学工学彙報, pp.3-6 (1931).
- 2) 一般財団法人土木研究センター、建設技術審査証明報告書：性能向上のために分割練混ぜをしたコンクリート「SEC コンクリート」、(建技審証 第 0309 号), p.2 (2018).
- 3) 田澤榮一、松岡康訓、金子誠二、伊東靖郎：ダブルミキシングで作製したセメントペーストの諸性質について、コンクリート工学年次講演会講演論文集, Vol.4, pp.125-128 (1982).
- 4) 田澤榮一、笠井哲郎：フレッシュセメントペーストのダブルミキシング効果、土木学会論文集, Vol.9, No.396, pp.135-142 (1988).
- 5) 中川好正、藤井真二郎、吉岡一弘、田澤榮一：ダブルミキシングがセメントの初期水和反応に及ぼす影響、コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.51-56 (2007).
- 6) 伊藤祐二、登坂敏雄、櫻井清一、末永充弘、朝倉俊弘：高品質吹付けコンクリートの施工特性に関する研究、土木学会論文集 E, Vol.65, No.4, pp. 419-430(2009).
- 7) 笠井哲郎、田澤榮一、磯貝寛幸：常圧蒸気養生で製造するコンクリート製品へのダブルミキシングの適用に関する研究、コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.2185-2190 (2009).
- 8) 鈴木翔太、田澤榮一、J. Paweena、笠井哲郎：ダブルミキシングで製造したプレキャストコンクリートの耐凍害性と細孔構造に関する研究、コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.2, pp.355-360 (2014).
- 9) 加賀秀治、山本康弘、黒羽健嗣、早川光敬、伊東靖郎：S.E.C.コンクリートの研究 (特性と強度)、日本建築学会大会学術講演概要集, pp.57-58 (1980).
- 10) 岸谷孝一、伊東靖郎、加賀秀治、山本康弘：S.E.C.コンクリート工法 ―基礎理論と特性、実用化―、建築技術, No.380 (1983).
- 11) 三輪茂雄：粉体工学通論、日刊工業新聞社, p.43 (1981).
- 12) 吉岡一弘：セメント粒子の凝集構造に及ぼす鉱物組成ならびに練混ぜ方法の影響、博士論文, pp.56-67 (1999).
- 13) 塩永亮介、戸田勝哉、伊藤祐二、高橋晴香：練混ぜ工法を変えたコンクリートの微細構造の分析と評価、コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp.541-546 (2015).
- 14) 国立研究開発法人物質・材料研究機構 HP 参照：
<https://www.nims.go.jp/personal/XrayCT/about/index.html>. 参照日 2019/06/12