

水和反応にともなう残存未水和セメント粒子の点過程統計量の変化

金沢大学大学院 学生員 ○小池 祐輝
金沢大学理工学域 正会員 五十嵐 心一

1. 目的

コンクリートの性能の変化は微視的構造の形成によって特徴付けられる。水和反応の進行にともなう形態的な変化を定量的に評価することは、コンクリートの物性発現機構の理解をもたらすと同時に、性能推定の指標ともなりうる。従来は微視的構造の構成相の総量だけに着目されてきたが、著者らは総量だけでなくその空間配置がコンクリートの物性と密接に関係し、構成相の空間構造の特徴を把握することの重要性を指摘している。

本研究では、セメントペースト中の未水和セメント粒子の空間構造の変化が水和反応の進行や配合に関する基本的な情報を含むと考えられることから、それを点過程の変化として定量的に評価することを目的とする。

2. 実験概要

2. 1 反射電子像観察試料の作製

水セメント比（以下、W/C）が0.25および0.60のセメントペースト供試体（直径50mm、高さ100mm）を作製し、打設後24時間にて脱型し20℃の水中養生を行なった。なお、W/C=0.25の供試体については、ポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤をセメント質量に対して0.5%添加した。材齢1, 7, 28および91日において試料中央部を切り出し、エタノールに24時間浸漬させた。凍結真空乾燥により内部水除去を施した後、真空樹脂含浸装置を用いて低粘度エポキシ樹脂を含浸させた。常温で樹脂を硬化させた後、表面を注意深く研磨し、反射電子像観察試料とした。

2. 2 画像取得方法および画像解析

走査型電子顕微鏡を用い、観察倍率500倍にて試料表面から無作為に10枚の反射電子像を取得した。1画像は1148×1000画素からなり、1画素は約0.22μmに相当する。取得した反射電子像に対してグレースケールに基づく2値化処理を施し、未水和セメント粒子を抽出した2値画像を得た。また、画像解析ソ

フトウェアの機能を用いて、着目相の重心点位置の座標を求め、これを位置ベクトル $\mathbf{x}_i$ とみなして点過程 $X=\{\mathbf{x}_i; i=1, \dots, n\}$ とした。

2. 3 点過程統計量 [1]

点過程統計量とは、観察視野 W に分散する点 $\mathbf{x}_i \in X$ の分布パターンを、距離を変数とする関数により定量化し、その分布特性を評価する2次のステレオロジー量である。それらのうち L 関数および最近傍距離関数を用いて、空間分布特性の定量化を行なう。

(a) L 関数 ($\hat{L}(r)$)

任意の点 $\mathbf{x}_i \in X$ を中心とする半径 r の円領域内 $b(\mathbf{x}_i, r)$ に存在する他の点 $\mathbf{x}_j \in X (i \neq j)$ の個数 $N_C(b(\mathbf{x}_i, r))$ の期待値を表わすものであり、式(1)より算出した。

$$\hat{L}(r) = \sqrt{\frac{\mathbf{E} \sum_{\mathbf{x}_i \in X \cap W} N_C(b(\mathbf{x}_i, r) \setminus \mathbf{x}_i)}{\hat{\lambda}_c \mathbf{E} N_C(W)}} / \pi \quad (1)$$

ここに、点密度 $\hat{\lambda}_c$ は単位面積当たりの点個数を表わし、 $\hat{\lambda}_c = N_c(W) / A(W)$ で定義される。 $N_C(\cdot)$ は $(\cdot)$ 内の領域の点個数、 $A(W)$ は W の面積である。 L 関数値は点密度で正規化されるため、画像中の点個数に関わることなく分散性の評価が可能である。また、実際の関数値とランダム分布を示す関数値との差の有意性を検証するため、式(2)より95%信頼区間に対する検定を行なった [1]。

$$\tau_{0.95} = \frac{1.45 \sqrt{A(W)}}{N_C(W)} \quad (2)$$

(b) 最近傍距離関数 ($\hat{G}(r)$)

点過程の点 $\mathbf{x}_i \in X$ から距離 r 離れた位置に最近傍点 $\mathbf{x}_j \in X (i \neq j)$ を見出す確率である。全ての点 $\mathbf{x}_i$ の最近傍距離 s_i を算出し、画像縁のエッジ効果を考慮した Hanisch 法を用いて式(3)により算出した。

$$\hat{G}(r) = \frac{\sum_{i=1}^N \mathbf{1}(s_i \leq r) \cdot \mathbf{1}(s_i \leq b_i) \cdot w(s_i)}{\sum_{i=1}^N \mathbf{1}(s_i \leq b_i) \cdot w(s_i)} \quad (3)$$

ここに、 $\mathbf{1}(\cdot)$ は $(\cdot)$ 内が真であれば1、そうでなければ0を与える指示関数である。また、 b_i は各点 $\mathbf{x}_i$ から画像縁までの最短距離、 $w(s_i)$ はエッジ効果を考慮した

キーワード 水和反応過程、画像解析、反射電子像、点過程統計量、空間分布特性

連絡先 〒920-1192 石川県金沢市角間町 金沢大学大学院自然科学研究科社会基盤工学専攻 TEL 076-264-6373

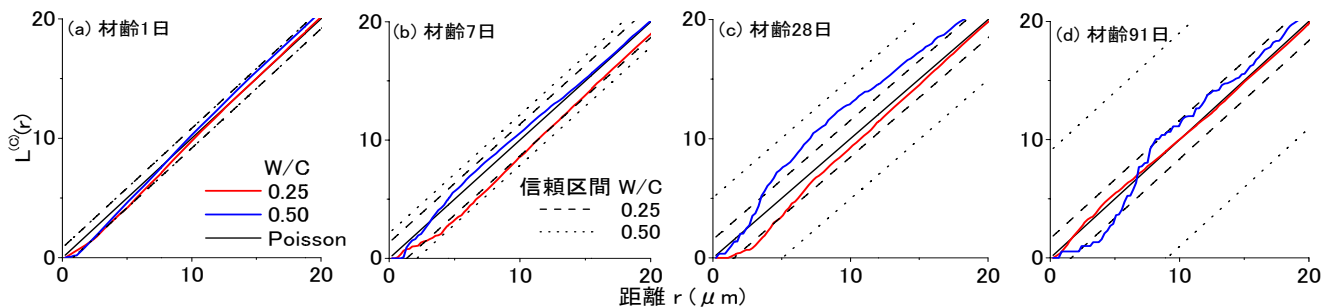


図-1 L関数の経時変化

重み付き関数であり、観察視野 W の面積の逆数で与えられる。

3. 結果および考察

図-1 は、未水和セメント粒子の L 関数の経時変化を示したものである。図中の黒線は完全ランダム分布である2次元ポアソン過程 ($L(r)=r$) に相当する L 関数値を、破線および点線は式(2)より与えられる信頼区間を表わしている。 $W/C=0.25$ の場合、材齢1日の関数値は距離の短い範囲で黒線よりも小さく、 $10\mu\text{m}$ 程度の範囲内では規則的に配置する傾向が認められる。水和反応が十分に進行していない若材齢時においては、セメント粒子自身が粒子寸法を有するため、近距離には重心点が存在しないことを示している。この傾向は材齢7日および28日まで認められるが、材齢91日ではほぼ完全なポアソン分布を示す。一方、 $W/C=0.60$ においては、材齢1日の関数値は低 W/C と同様の傾向が認められるが、材齢28日にて凝集傾向が現われ、材齢91日では近距離では規則配置、 $5\mu\text{m}$ 以上では凝集傾向が現われている。いずれの場合もポアソン分布の帰無仮説を棄却するものではないが、 W/C によってセメント粒子の残存に関する点分布の様子は異なると考えられる。

図-2 は、材齢の進行にともなう未水和セメント粒子の最近傍距離関数の変化を示したものである。 $W/C=0.25$ の場合、材齢7日にかけて関数値は右側へとシフトしており、関数値がゼロとなるハードコア領域も増大して、最近傍距離は拡大している。しかし、それ以降の材齢では、逆にハードコア領域は縮小し、小距離の範囲での関数値が増大し、最近傍距離が小さくなる側へと変化する傾向が認められる。一方、 $W/C=0.60$ では材齢の進行にともない関数値は右側へと単調にシフトし、最近傍距離が拡大している。径の小さな粒子が順次消失していくようにして、セメント粒子の水和反応が系全体に均質に進行すると考えられる。これらの特徴より、水和が進行して

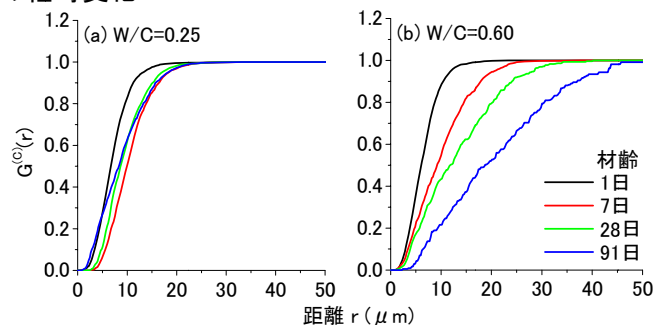
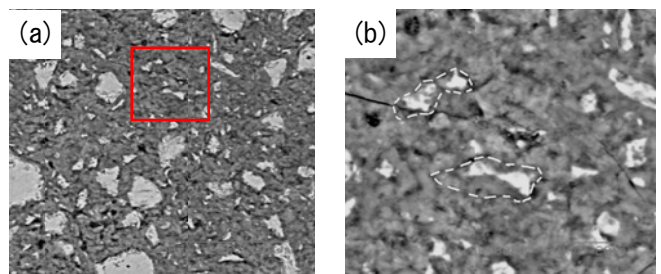


図-2 G関数の経時変化

図-3 反射電子像 ($W/C=0.25$, 材齢91日) 25 μm

セメント粒子は減少していくにも関わらず、その過程での点の分布パターンは W/C により明らかに異なるといえる。

図-3 は、 $W/C=0.25$ の材齢91日における反射電子像の一例である。図-3(a)に示されるように、比較的大きな寸法のセメント粒子が残存している。しかし、図-3(a)を一部拡大した図-3(b)を見ると、点線で示すように、本来は1個のセメント粒子であったと考えられるものが、複数の未反応核を残して残存している粒子が観察される。したがって、図-2(a)に示された小距離範囲における関数値の増大という特異な傾向は、高 W/C のように1つの粒子が縮小、消失するのではなく、反応性の低い部分が複数個の未水和セメント粒子として残存したためであり、低 W/C における水和反応過程の特徴の一つと考えられる。

4. 結論

点過程統計量により、未水和セメント粒子構造の空間分布の変化を、 W/C の相違にともなう水和反応過程の特徴と関連付けて論じることが可能である。

参考文献 [1] Stoyan, D., et al.: WILEY, 1994.