

未水和セメント粒子の空間分布特性と水和度との対応

金沢大学工学部 米山 義広
 金沢大学大学院 正会員 五十嵐心一
 金沢大学工学部 正会員 渡辺 暁央

1. 序論

セメントペーストの微視的構造は強度や物質透過性といった工学的特性に影響を与え、その構造を定量的に評価することは重大な意義を有する。反射電子像の画像解析法は定量評価法として有用な方法であるが、これまでは Dolesse の法則と称される面積率＝体積率($A_A = V_V$)の関係を適用して、着目する相の総量を評価することに主眼が置かれてきた。しかし、着目する相の量だけでなく、その寸法や分布も、水和反応や微視的構造形成、およびコンクリートの物性に関する重要な情報を有するようであり[1]、著者らは未水和セメントの粒度分布が水和度の進行を反映するパラメータであることを明らかにしている[2]。

2次元断面に現れた特徴から3次元構造を定量的に推定するステレオロジーにおいては種々の量の推定が可能であるが、空間における分布を把握するには2次のステレオロジーパラメータである分布の共分散(2点相関関数)を求めることが基本となる。本研究においては、水セメント比を変化させたセメントペーストの未水和セメント粒子に関して2点相関関数を求め、材齢の進行にともなう分布特性の変化を明らかにする。さらに、2点関数から求められる比表面積とセメントの水和度との関係について検討することを目的とする。

2. 実験概要

(1)反射電子像観察 水セメント比 0.25, 0.4, 0.6 のセメントペーストを作製し、打設後 24 時間にて脱型し、その後所定材齢まで 20℃の水中養生を行った。材齢 0, 1, 7, 28, 91 日において、厚さ 10mm, 直径 25mm 程度の円盤状試料を切り出し、エタノール浸漬により水和反応を停止させた。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、金・パラジウム蒸着を行い反射電子像観察試料とした。

(2)画像取得方法 1つの試料から観察倍率 500 倍にて無作為に抽出した 10 断面の反射電子像をパーソナルコンピュータに取り込んだ。1 画像は 1148×1000 画素からなり、1 画素は約 0.221 μm に相当する。取り込んだ 10 枚の画像に対してグレースケールに基づいて 2 値化を行い、未水和セメント粒子を抽出した 2 値像を得た。

(3)水和度 初期のセメントの体積 V_{ini} と所定材齢において画像解析により求めた未水和セメントの面積率(=体積率) V_C から水和度 α を式(1)により算出した。

$$\alpha = 1 - \frac{V_C}{V_{ini}} \quad \dots (1)$$

(4)2点相関関数 2点相関関数とは、ある一定の長さの線分をランダムに落としたときにその両端が同一相に載る確率であり、幾何学的特徴の1つである空間的配置を与える確率関数である。今、セメントペースト中の未水和セメント相を C とし、任意の点($x_i; i=1,2$)に関して次のような指示関数を考える。

$$I(x_i) = \begin{cases} 1 & (x_i \in C) \\ 0 & (x_i \notin C) \end{cases} \quad \dots (2)$$

$x_i \in C$ である確率を $P\{I(x_i)=1\}$ と書くことにすると、任意の長さの線分の両端 x_1, x_2 が同一相に載るということは、同時確率 $P\{I(x_1)=1, I(x_2)=1\}$ で与えられ、これより 2点相関関数 $S_2^{(C)}$ は(3)式で定義される。

$$S_2^{(C)}(r) = \langle I(x_1) I(x_2) \rangle = P\{I(x_1)=1, I(x_2)=1\} \quad \dots (3)$$

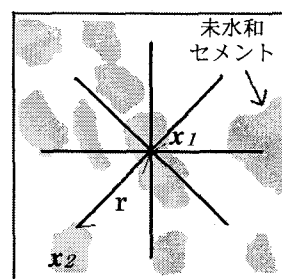


図-1 2値画像と放射線テンプレート

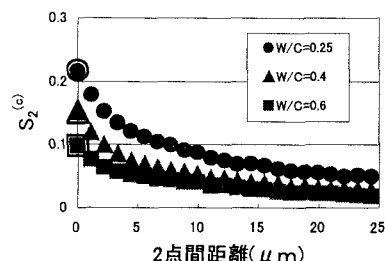


図-2 材齢 7 日の 2 点関数

ここに、 $r = |x_2 - x_1|$ であり、 $\langle \rangle$ は期待値を意味する。2点関数の y 切片の値は着目相の面積率を表し、その点における接線の傾き $S'(0)$ から、式(4)により着目相の比表面積 s_v (セメントペースト単位体積あたりの未水和セメントの表面積) を求めることができる。

$$s_v = -4 \times S'(0) \quad \dots (4)$$

(5) 2点相関関数の求め方 2点相関関数を求めるために、放射線のテンプレートを用いた(図-1)。2値画像の任意の位置にテンプレートを置き、原点と各方向の放射線の先端が未水和セメント上にある確率を計算した。放射線の長さは0から最大200画素まで変化させて、それぞれの距離に対応する2点相関関数を求めた。この操作を画像上の複数の箇所で行い(総点数10000点)、2点(相関)関数を求めた。

3. 結果および考察

図-2は材齢7日の未水和セメントの2点関数を示したものである。2点関数は2点間距離の増大とともに低下し、ある距離以上では距離にともなう変化が認められなくなる。このときの収束値(V_c^2)と2点関数が変わる距離が、その粒子の空間分布に関する特徴的な距離(構造距離)であり、これ以上の距離においてはセメント粒子は正の相関を持たずにランダムに分布(ポアソン分布)していることになる。水セメント比が大きいほどこの距離は大きくなることがわかる。また、距離=0におけるプロットは未水和セメントの面積率(体積率)を表すが、図に示すように、面積率を直接求めた結果(中抜きマーク)ともほぼ一致している。

図-3は水セメント比が0.4のセメントペースト中に含まれる未水和セメントの2点関数の材齢の進行にともなう変化を示したものである。材齢の進行にともない構造距離は大きくなっており、セメント粒子分散系を代表する寸法が大きくなることがわかる。また材齢の進行にともない切片の値が小さくなっており、水和反応の進行によって未水和セメント面積が減少していくことがわかる。2点関数のプロットは、材齢7日までは材齢にともなう差は明確であるが、長期材齢においては2点間の距離の小さいところにわずかに差が認められるだけで、両者の相違はほとんどなく、セメント粒子の空間的分布に変化がない、すなわちセメントの水和反応はほとんど進行していないこと、およびセメント粒子の分布に関する幾何学的特徴に大きな変化はないことがわかる。

図-4は2点関数より求めた未水和セメント粒子の比表面積を示したものである。材齢の進行にともない比表面積は低下し、長期材齢においては、水セメントが0.4と0.6でその差はかなり小さくなっている。

図-5は比表面積と水和度の関係を示したものである。初期材齢においてはわずかなばらつきが見られるが、両者にはきわめて良好な相関性が認められる。すなわち、残存している未水和セメントの比表面積はセメントの水和の進行と対応するパラメータであることがわかる。換言すれば、混合セメントを使用していないならば、任意材齢において残存普通ポルトランドセメント粒子の比表面積の評価により、水和度を推定することが可能となることを示唆すると考えられる。

4. 結論

セメントペースト中の未水和セメントに対して2点関数を求めた。これにより材齢の進行にともなうセメント粒子の分布の特徴の変化を定量的に評価することが可能であった。また、2点関数から求めた未水和セメントの比表面積は水和度と良好な相関性を有することが明らかとなった。

参考文献 [1] Lange, D. A., Jennings, H. M. and Shah, S. P.: Cement and Concrete Research, Vol. 24, No.5, pp. 841-853, 1994. [2] 五十嵐心一他：コンクリート工学論文集, Vol. 16, No.1, pp. 87-95, 2005.

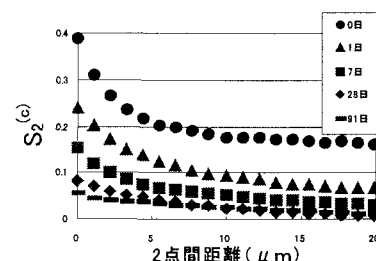


図-3 W/C=0.4の2点関数

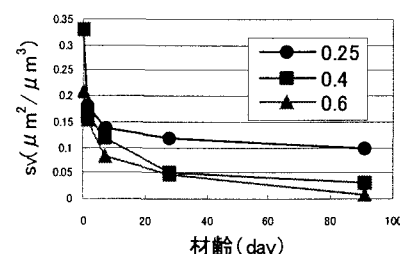


図-4 比表面積の変化

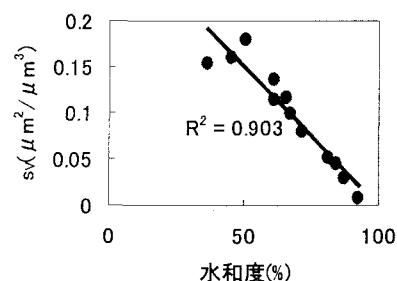


図-5 比表面積と水和度の変化