

点過程シミュレーションによる粗大毛細管空隙構造形成の表現

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. 序論

セメント系材料は水和反応によって緻密な組織を形成し、所定の性能を発現していく。この際、水和反応の進行にともなう毛細管空隙量や細孔径分布の変化が巨視的性能に重大な影響を及ぼすことから、空隙構造に関する研究が数多くなされてきた。しかし、空隙の充填過程に着目して、その空間構造の幾何学的特徴を空間統計学的観点から定量的に評価した例は少ない。

本研究では、反射電子像の画像解析にて抽出される粗大な毛細管空隙の空間構造形成に対し、種々の選択的間引き手法 (thinning) を導入してシミュレーションを行い、点過程統計量の変化からセメント系材料の微視的構造の特徴を明らかにすることを目的とする。

2. 実験概要

(1) 電子顕微鏡観察試料の作製

水セメント比 (W/C) が 0.25 および 0.50 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°C の水中養生を行った。なお、W/C=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 日において供試体中央部を切り出し、凍結真空乾燥によって試料内部水の除去を行い、真空樹脂含浸装置を用いてエポキシ樹脂を含浸させた。樹脂の硬化後、表面を注意深く研磨し、反射電子像観察試料とした。

(2) 反射電子像の取得および画像解析

観察倍率 500 倍にて研磨面の反射電子像を 10 枚取得した。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、粗大毛細管空隙 (径 0.22μm 以上) 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、粗大毛細管空隙の重心点位置を算出し、これを点過程 $X=\{x_i; i=1, \dots, n\}$ とした。点過程の基本パラメータである観察視野領域 W における単位面積当たりの点の個数を表す点密度: $\hat{\lambda}$ を式(1)より求めた。ここに $N(W)$ は点の個数、 $A(W)$ は観察視野の面積である。

$$\hat{\lambda} = N(W) / A(W) \tag{1}$$

(3) シミュレーションの方法

(a) ランダム除去: 材齢経過後の点密度に等しくなるまで、着目材齢の点パターンの点を無作為に除去した。手順の概要を図-1 に示す。

(b) 空隙面積に基づく除去: 2 値画像で表わされる粗大毛細管空隙の個々の面積を算出し、これを点のマーク値とした。所定の点密度に達するまで、マーク値の小さい点から順に除去した。

(4) K 関数

K 関数とは、観察視野 W に分布している点 $x_i \in X$ に関して、距離を変数としてその分布パターンを定量化し、点の分布特性を評価する点過程統計量の一つであり、任意の点から半径 r 内に存在する他の点個数の期待値を表わす。空隙重心点位置 $x_i \in X$ を中心とする半径 r の円領域 $b(x_i, r)$ 内に、他の空隙重心点 $x_j \in X (i \neq j)$ が存在するか否かを判定し、Ohser 法を用いて式(2)により算出した。

$$\hat{K}(r) = \frac{1}{\hat{\lambda}^2} \sum_{i \neq j} \frac{1(\|x_i - x_j\| \leq r)}{s(\|x_i - x_j\|)} \tag{2}$$

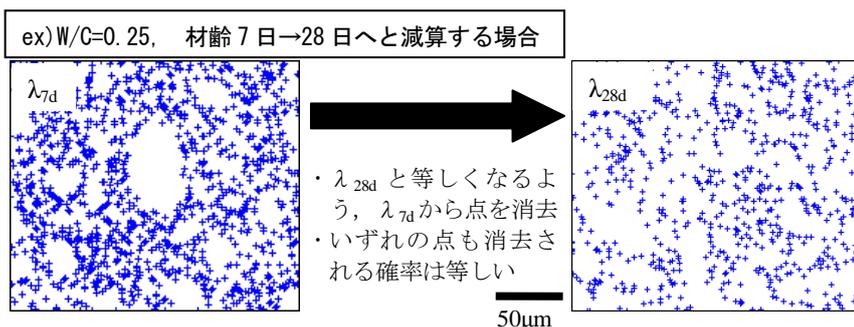


図-1 選択的間引き手法の一例 (ランダム除去)

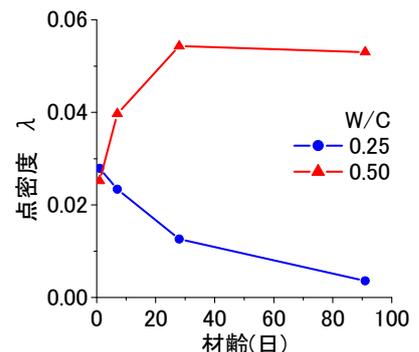


図-2 粗大毛細管空隙重心点密度の変化

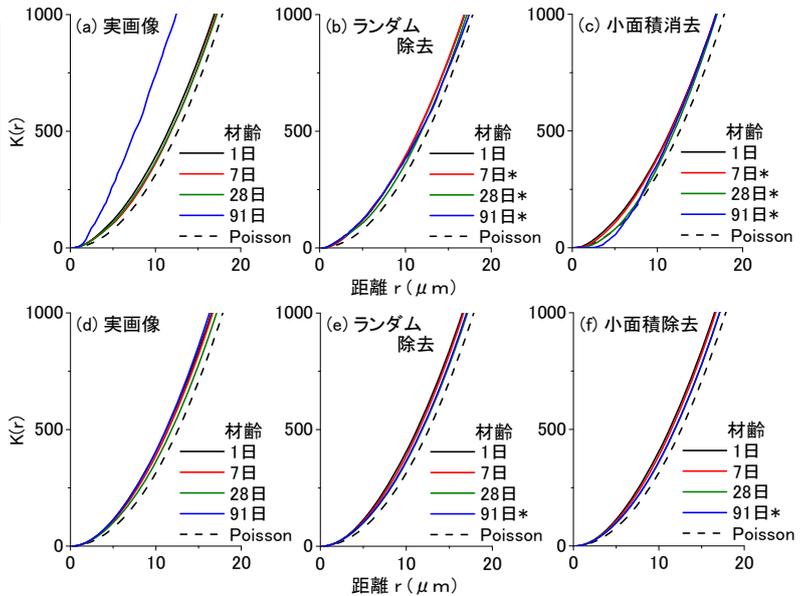
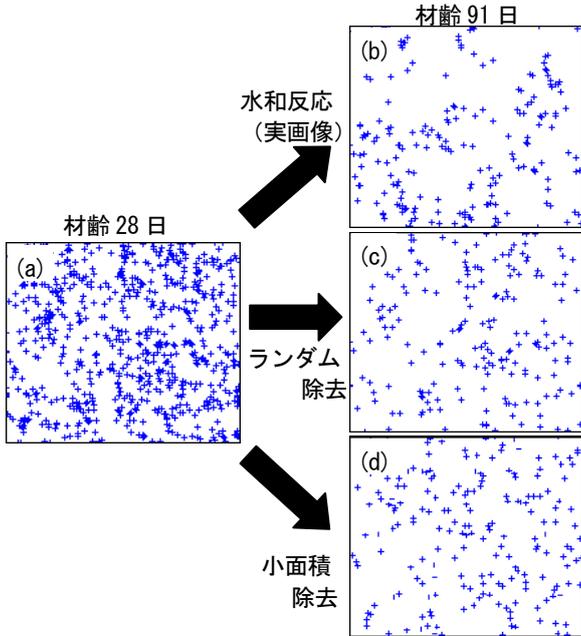


図-4 K関数の経時変化 (上段:W/C=0.25, 下段:W/C=0.50)

図-3 実画像およびシミュレーション後の粗大毛細管空隙重心点位置の一例 (W/C=0.25) 100μm

ここで、 $s(x)$ は式(3)より与えられるエッジ補正係数であり、 a, b は観察視野領域の辺長である。

$$s(x) = ab - x(2a + 2b - x) / \pi \tag{3}$$

$$x = \|x_i - x_j\|$$

3. 結果および考察

図-2 は粗大毛細管空隙の重心点密度の経時変化を示したものである。W/C=0.25の場合、空隙個数は初期から単調に減少しているが、W/C=0.50では材齢28日まで空隙個数の増加が認められる。いずれのセメントペーストも材齢の進行にともない組織は緻密化し空隙率は低下するが、1つの空隙が完全に充填されて消失していく低W/Cに対し、高W/Cにおいては1つの空隙を複数に細分化する傾向が強いことを示唆している。

図-3 は W/C=0.25 の粗大毛細管空隙の重心点位置について、ランダム除去および空隙面積に基づく除去を行った画像と実際の画像の点パターンを比較したものである。ランダム除去では水和反応機構や粗大毛細管空隙の幾何学的特徴を考慮しない単純な消失過程を表わす。空隙面積に基づく除去は、硬化体中に存在するより小さい寸法の空隙ほど、セメントゲルによって充填されやすい傾向を模擬することを意図している。図中の例では、材齢91日の空隙分布を示す図-3(c)、(d)の点密度は、図-3(b)の実画像中の点密度と等しい。シミュレーションにより得られた点パターンは、直感的に点は領域全体に均質に分布するよう見える。しかし、図-3(b)の実画像の点パターンでは、点配置の疎な

領域と凝集領域がより明確に現われており、両者は異なる分布パターンであるとの印象を持つ。

図-4 は粗大毛細管空隙の K 関数の経時変化を示したものである。図中の破線は、完全ランダム分布である2次元ポアソン過程を示す。また、凡例中に示す*は、点過程シミュレーションにより得られた点分布パターンの K 関数値を表す。W/C=0.25 の場合、材齢28日まで点はポアソン分布よりやや凝集性の強い傾向を示し、材齢91日においては明確な凝集性を示している。しかし、シミュレーション結果ではそのような強い凝集性を全く再現できてはいない。一方、W/C=0.50の場合、実画像がランダム配置と大差ないため、ランダム除去で空間構造は再現され、マーク値を用いた場合も同様である。

高 W/C における点過程シミュレーション結果から、実際の粗大毛細管空隙は未水和セメント粒子の補集合空間に存在が制限されるが、セメント粒子は水和反応によりほぼ消失しているためその配置性や空隙寸法を考えなくともシミュレーションにより再現可能であり、このことは点の消失過程がほぼランダムルールに従うことを意味する。一方、低 W/C ではそのようなランダムルールで空隙空間構造は再現されず、毛細管空隙の充填過程において、その空間点の消失に関してはある種の選択規則に従う傾向にあると考えられ、これについては今後の検討課題である。

4. 結論

粗大毛細管空隙空間構造形成に関わる空隙充填の特徴が、W/C に強く依存することが明らかとなった。