

点過程理論による養生温度がセメントペーストの空隙空間構造に及ぼす影響の評価

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の進行にともない内部組織が緻密化し、所要の巨視的性能を発現していく。この過程は初期の配合だけでなく、その後の養生温度条件に強く影響を受ける。内部組織の評価に際し、毛細管空隙率だけではなく、個々の空隙の凝集や分散といった空間分布パターンに着目し、これを材料の物性と関連づけて考察することが試みられている。

本研究では、養生温度の異なるセメント硬化体の毛細管空隙構造について、その空間分布特性を点過程統計量により評価し、養生温度が組織形成に及ぼす影響を空間統計学的観点から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

水セメント比が 0.40 のセメントペースト供試体（直径 50mm、高さ 100mm）を作製し、5℃、20℃、40℃の温度下に静置した。打設後 24 時間にて供試体を脱型し、各温度下で水中養生を行った。所定材齢（1, 3, 7, 28 および 91 日）において試料中央部を切り出し、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) 反射電子像の取得および画像解析

走査型電子顕微鏡を使用し、観察倍率 500 倍にて試料研磨面の反射電子像を無作為に 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 値画像を取得した。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算出を行い、これを点過程 $X=\{x_i; i=1, \dots, n\}$ とした。

(3) 点過程統計量

点過程統計量とは、観察視野 W にランダムに分散している点 $x_i \in X$ 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確率関

数である。本研究では、 K 関数およびマーク付相関関数を用いて空間分布特性の定量評価を行う。

(a) K 関数 ($K(r)$) とは、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。前述の空隙重心点位置 $x_i \in X$ 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(1)により算出した。

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

ここで、点密度は単位面積当たりの点の個数を表わし、 $\hat{\lambda}_p = N_p(W) / A(W)$ で定義される。 $N_p(W)$ は点の個数、 $A(W)$ は観察視野領域の面積である。また、エッジ補正係数： $s(x)$ は式(2)より与えられ、 a, b は観察視野領域の辺長である。

$$s(x) = ab - x(2a + 2b - x) / \pi \quad (2)$$

(b) マーク付相関関数 ($k_{mm}(r)$) とは、点過程理論を応用したマーク付点過程を反映する関数である。画像上に分散している個々の点に対し、空隙面積をその点のマーク値： $m(x)$ として与え、距離に対する空隙面積の相関性を評価する関数である。マーク付相関関数 $\hat{k}_{mm}(r)$ は式(3)により計算される。

$$\hat{k}_{mm}(r) = \frac{\sum_{i \neq j} e_h(\|x_i - x_j\| - r) \cdot m(x_i) \cdot m(x_j)}{\sum_{i \neq j} e_h(\|x_i - x_j\| - r)} \quad (3)$$

ここに、 $e_h(x)$ は重み付き関数 (Epanechnikov kernel 関数) であり、式(4)で定義される。

$$e_h(x) = \begin{cases} \frac{3}{4h} \left(1 - \frac{x^2}{h^2} \right) & (-h \leq x \leq h) \\ 0 & (\text{それ以外}) \end{cases} \quad (4)$$

$$h = 0.15 \sqrt{\hat{\lambda}_p}$$

3. 結果および考察

図-1 は、5℃、20℃、40℃の温度下で水中養生を行ったセメントペーストの水和度(α)の経時変化を示したものである。標準養生と比較すると、養生温度が高いほど材齢初期からの水和度が高く、5℃の場合では材齢 91 日においても標準養生と同等の水和度まで達していない。したがって、養生温度の差異による水和反

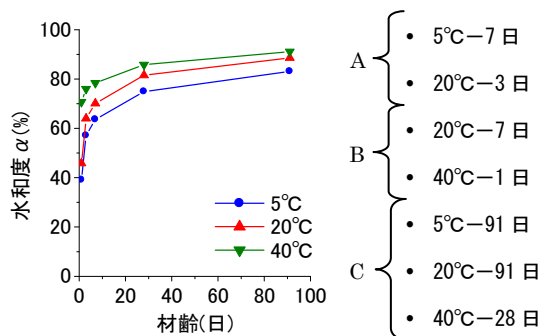


図-1 粗大毛細管空隙率の経時変化

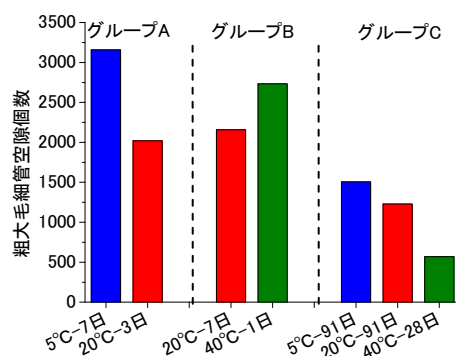


図-2 粗大毛細管空隙個数の比較

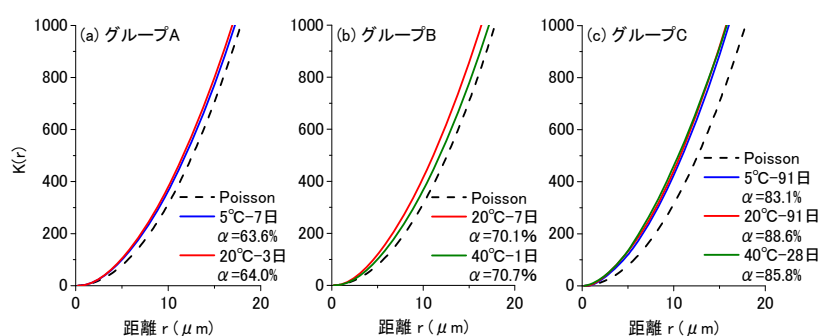


図-3 K関数の比較

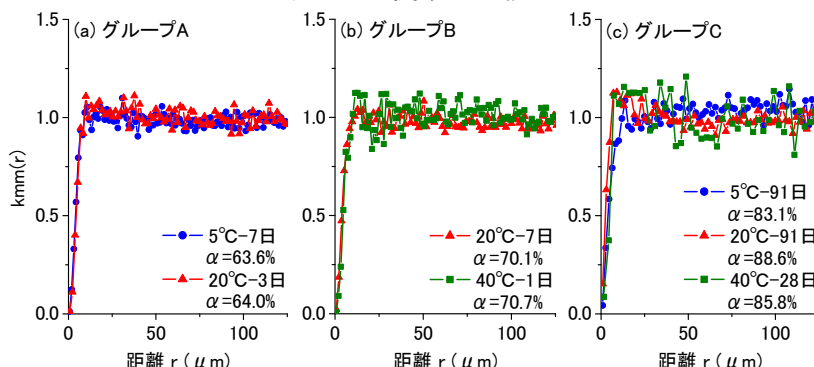


図-4 マーク付相関関数の比較

応促進効果が明確に現われていることが理解できる。以下、養生温度は異なるが水和度がほぼ等しいグループ A($\alpha \approx 64\%$), グループ B($\alpha \approx 70\%$)およびグループ C($\alpha \approx 85\%$)について考察を行う。

図-2 は、前述のグループごとの粗大毛細管空隙個数を比較したものである。いずれの養生温度においても、長期材齢ほど空隙個数は少なくなる傾向が認められ、水和反応の進行にともなう空隙の充填を示している。一方、養生温度の差異に着目すると、グループ A およびグループ C の場合では養生温度が高いほど空隙個数は少ないのに対して、グループ B においては高温養生のセメントペーストの方が空隙個数が多い。また、20°C 標準養生に着目すると材齢 7 日にかけて個数は増大しており、充填だけでなく細分化の進行も並行して生じていることを示唆している。

図-3 は、粗大毛細管空隙の K 関数を等水和度ごとに比較したものである。図中の破線は、完全ランダム分布を示す 2 次元ポアソン過程を示している。いずれの水和度においても関数値は破線より大きく、養生温度に関わらず粗大毛細管空隙はある程度の凝集性を有する空間構造を形成することがわかる。また、材齢の進行にともない関数値は若干上昇する傾向が認められる。等水和度に着目すると、グループ A およびグループ C の関数値はほぼ同様の形状であり、各々の空隙個数は異なるがその分散性に大きな差は認められない。

しかし、グループ B の場合では標準養生を行った方が若干関数値が高く、より大きな凝集性を示している。

図-4 は、粗大毛細管空隙のマーク付相関関数を等水和度ごとに比較したものである。いずれの水和度および材齢においても、10 μm 程度の距離までは関数値が 1.0 を下回っており、近接する空隙同士の寸法が小さいことを表わしている。グループ A の場合、養生温度に関わらず関数値は 1.0 付近でほぼ変動せず、系全体に存在する空隙の寸法は空隙間距離とは無関係である。一方、グループ B およびグループ C においては、高温養生したセメントペーストほど関数値の変動が大きい。すなわち、水和反応の遅延する低温養生では、粗大毛細管空隙の分散性や幾何学的特徴は標準養生のそれと大きな差は無い。これに対して、高温養生を行った場合での空隙の空間分布は他の養生温度と同程度のランダム性を示すが、平均よりも大きな空隙の周囲に小さな空隙が存在するパターンをくり返すような凝集構造を形成し、この傾向は長期材齢にてより顕著である。等水和度であることから同量の反応生成物が供給されていても、その空間における空隙充填の特徴は明らかに異なる。

4. 結論

点過程統計量を用いることにより、高温養生にともなう毛細管空隙の粗径化は、マーク付相関関数の相違として評価可能である。