

水和の進行にともなう未水和セメント粒子と毛細管空隙間の距離の変化

金沢大学 大学院 学生会員 ○山下 総司

金沢大学 正会員 五十嵐心一

1. 序論

コンクリートの耐久性に密接に関わる毛細管空隙構造を画像解析にて評価する場合、一般に空隙はランダム分布を仮定し、その量や連続性が評価される。しかし、より微視的に見た場合、画像で同定される毛細管空隙は、初期の練混ぜ水の占有空間をセメント由来の水和物により充填された構造であり、その空間分布はセメントの初期配置に影響を受けたものである。また、水和反応生成物も、毛細管空隙中の溶液内に核形成して析出する場合と、セメント粒子表面や水和物などの固体相表面を析出場にする場合があることや、初期のセメント粒子表面の内外で水和反応生成物の緻密さが異なることを考えると、空隙充填は一様に進行するとは限らず、毛細管空隙の空間分布はセメント粒子位置との相対的な位置に影響を受けた結果とみなせる。

本研究においては、点過程の考え方をを用いて、材齢の進行にともなうセメント粒子と毛細管空隙の相対的な位置関係の変化を定量的に評価し、毛細管空隙構造の形成過程の特徴について論ずることを目的とする。

2. 実験概要

2.1 供試体および反射電子像観察試料の作製

普通ポルトランドセメント(密度=3.15g/cm³, 比表面積=3310cm²/g)を使用し、JIS-R5202 および JSCE-F506 に従い水セメント比が 0.50 の直径 50mm, 高さ 100mm のセメントペースト円柱供試体を作製した。打ち込み後 24 時間において脱型し、水中養生(20℃)を行った。所定の材齢にて電子顕微鏡用観察試料を作製した。

2.2 点過程の抽出

走査型電子顕微鏡を用いて反射電子像を観察倍率

500 倍にて取得した。取得した反射電子像の 2 値化処理を行い、未水和セメント粒子と粗大毛細管空隙相の 2 値画像を取得し、前者から水和度を求めた。また、前者の重心を求め、その分布を重心点 x_i ($i = 1, \dots, n$) で代表させて点過程 $X = \{x_i; i = 1, \dots, n\}$ とした。後者についても同様に重心点 y_j ($j = 1, \dots, m$) で代表させ、点過程 $Y = \{y_j; j = 1, \dots, m\}$ とした。以上のそれぞれの点過程に対し、点密度 λ_X, λ_Y を求めた。

2.3 セメント粒子と毛細管空隙の最近傍距離分布関数

セメント粒子を表す点過程 X に関して、式(1)にて定義される最近傍距離分布関数 $G(r)$ を求めた。

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

s_i : 最近傍距離, b_i : 各点から画像縁までの最短距離, $w(s_i)$: エッジ補正係数, $1()$: $()$ 内が正であれば 1 を与え、偽のとき 0 を与える指示関数

式(1)の最近傍距離分布関数は、1 つの点パターン(空間点の集合)内で、最近傍点を見出す確率関数である。これを拡張して考えると、2 つの点パターン X, Y があるとき、一方の点パターンの各点 $x_i \in X$ (セメント粒子) から他方の点パターンの点 $y_j \in Y$ (毛細管空隙) の最近傍点を定義することができる(図-1)。これを最近傍距離分布関数 $G_{CP}(r)$ として求め(式(2))、両者の相対的な距離を評価した。

$$G_{CP}(r) = \frac{\sum_{i=1}^n 1(\min |x_i - y_j| \leq r)}{n} \quad (2)$$

x_i : 未水和セメントの重心点座標, y_j : 毛細管空隙重心点座標, n : 未水和セメントの総粒子数,

$\min |x_i - y_j|$: 点 x_i から点 y_j までの最近傍距離

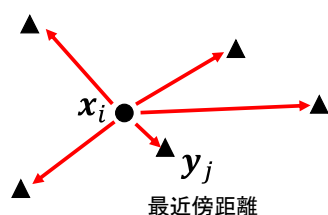


図-1 最近傍点模式図

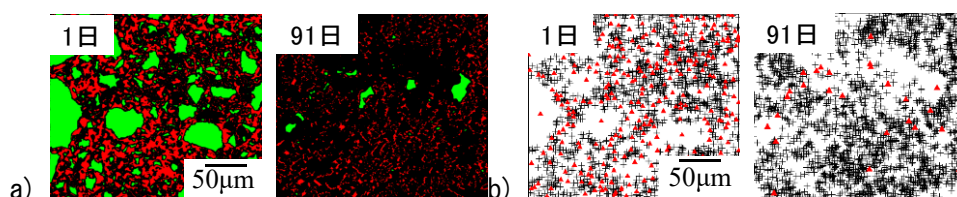


図-2 空隙構造の変化(緑・△:未水和セメント, 赤・+:毛細管空隙)
a) セメントと空隙の疑似カラー像, b) 点過程表示

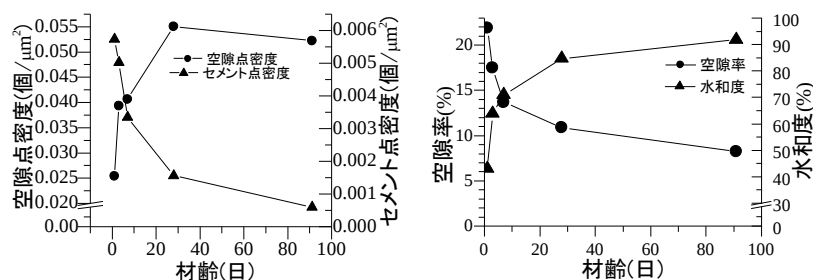


図-3 材齢進行にともなう構造変化

3. 結果および考察

図-2は材齢1日および91日にて2値化抽出したセメント粒子と毛細管空隙とその点過程への変換を示したものである。材齢1日では領域全体に多数分散していたセメント粒子が、水和反応により消失し、91日ではわずかに点在するだけである。これに対し空隙は材齢進行にともない微細化し、点密度が増大しているように見える。実際に図-3の点密度の変化を確認すると、材齢1日から91日にてセメント粒子の点密度は約1/10に低下し、一方で空隙の点密度は約2倍にまで増えている。以上より、空隙率の減少とともに空隙の細分化が進行していることがわかる。

図-4 上段にセメント粒子の最近傍距離分布関数の変化を示す。材齢1日と3日では、関数分布に大きな差はない。粒子を点で表現した場合、その粒子が消失しないかぎり重心点は残存する。最近傍点を形成する粒子が互いに水和にともない縮小するが粒子としては残存することが、最近傍距離分布関数に大きな変化をもたらさなかったと考えられる。しかし、材齢7日以降は明らかに関数分布が変化し、関数値が増大し始め、確率1に収束するまでの距離が材齢とともに増大する。

これは、水和がさらに進行して小さなセメント粒子が消失していく過程を表すと考えられ、材齢1日では20μm程度であった収束距離が、材齢91日では50μmにまで拡大している。また、このことはセメント粒子の空間分布を評価するためには、これよりも十分大きな領域を観察する必要があることを意味している。

図-4 下段にセメント粒子-毛細管空隙間の最近傍距離関数の変化を示す。セメント粒子のそれとは異なり、これら2相間の最近傍距離の分布は材齢が経ってもほとんど変化しない。このことは、水和の進行にともない未反応セメント粒子が縮小していても、その周囲はいわゆる内側生成物の生成空間であって、緻密な組織であるために分解能以上の空隙が存在しないことを示している。すなわち、一般にランダム性を仮定している毛細管空隙構造であっても、その分布はセメント粒子からの距離に影響を受けていることを示す。さらに、最近傍距離の最大値は、セメント粒子の最近傍距離分布関数の最大距離の約1/2であることも、セメント粒子から最遠部に空隙が残存することに対応し、空隙の分布がセメント粒子配置に影響を受けることを示していると考えられる。

4. 結論

点過程と最近傍距離分布関数を用いて、セメント粒子間およびセメントと毛細管空隙間の距離を評価した。ランダム分布を仮定する場合であっても、実際には毛細管空隙の空間分布は、セメント粒子からの距離を共変量とする確率過程であることが示唆された。

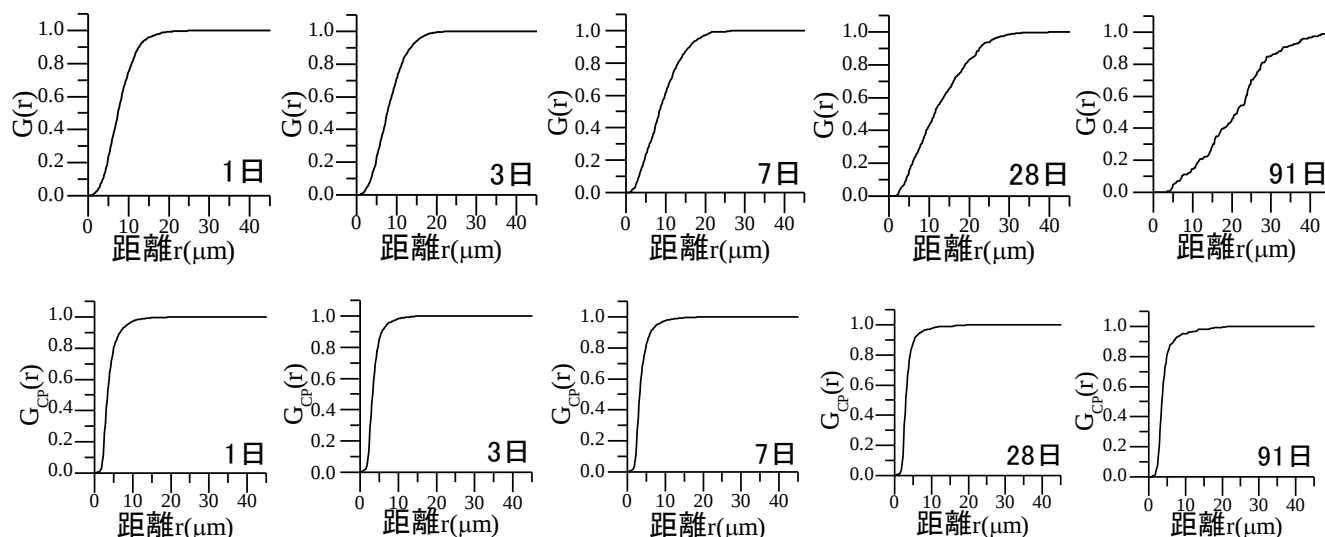


図-4 最近傍距離分布関数(上段: セメント粒子, 下段: セメント粒子-毛細管空隙)