## 論文 未水和セメント粒子の表面積の評価と水和度との関係

米山 義広\*1・五十嵐 心一\*2・渡辺 暁央\*3

要旨:セメントの水和反応の進行は、コンクリート中の微視的構造の様々な変化として現れる。本研究においては、その評価の際に形状寸法に関する仮定を必要としない未水和セメント粒子の表面積に着目し、これを反射電子像の画像解析とステレオロジーを組み合わせた2、3の方法により求めた。粒子表面積は方法間での変動のない安定した値として得られ、材齢の進行にともない減少する。また、セメントの水和度との間に直線的な関係で表される対応性を持つことが明らかとなり、2次元断面から推定される未水和セメントの表面積は、3次元の粒度分布に関する情報を有した水和の進行のパラメーターとみなすことができる。 キーワード:未水和セメント粒子、ステレオロジー、表面積、2点相関関数、水和度

#### 1. 序論

セメント水和反応の進行は、コンクリートの 物性発現に密接に関連するため、その進行の程 度を定量的に評価し、コンクリートの種々の物 性を、その進行度合い(水和度)の関数として 表すことができれば非常に便利である。反射電 子像の画像解析法は水和反応過程を定量的に評 価するのに非常に有効な方法であり、求められ る水和度の信頼性も高い<sup>1)</sup>。水和度の評価を目的 とした反射電子像の画像解析において、実際の 評価の対象とするのは、断面に現れた残存未水 和セメント粒子の面積率であり、ステレオロジ ーの基本原則に基づき、これを体積率に読み替 えている。すなわち、着目する相の総量(体積 率)の変化を評価して、その反応の進行の度合 いを直接求めていることになる。

一方,水和反応の進行にともなう組織変化は, 未水和セメントの体積率以外の幾何学的特徴に も現れる。例えば,著者らは2次元断面に現れ た未水和セメント粒子断面の粒径分布に着目し, これから3次元の粒度分布を求め,その3次元 粒度分布の平均粒子径(メジアン径)が水和度 とよい相関を示すことを示している<sup>2)</sup>。この手法 に基づくならば,任意材齢のコンクリートにお いて,残存セメント体積と水和度が同時に評価 できることになり,これを応用すれば,コンク リートの水セメント比が精度よく推定できるこ とも示している<sup>2)</sup>。この手順において着目した現 象は,水和の進行にともない小さなセメント粒 子は消失するが,大きな粒子は残存する傾向が 現れることであり,断面に現れる粒子に関する 微粒子効果を考慮して,単位体積当りの粒子数 の減少に関わる粒度分布の変化を水和度評価の 対象としている。しかし,2次元断面の特徴から, 3次元空間における粒子数 ( $N_V$ )を評価する際 には,対象粒子に関する制限的な仮定を必要と する側面も持ち合わせており,その仮定の妥当 性に検討の余地が残されている。

一方,2次元断面から求められる材料中の着目 相の粒度分布に関係した3次元空間量として, 表面積が挙げられ,その評価方法は非常に単純 であり,さらに着目相の形状寸法に関する仮定 も全く必要としない。そこで,本研究において は,セメント粒子の表面積(表面積密度 Sv:セメ ントペースト単位体積当りに含まれる未水和セ メント粒子表面積)に着目し,水和進行の指標と しての適用性を検討した。ステレオロジーの基 本的な手法に基づいて,2,3の方法によってセメ

\*1 金沢大学 工学部土木建設工学科 (正会員)

\*2 金沢大学 大学院自然科学研究科助教授 博士(工学) (正会員)

\*3 金沢大学 工学部土木建設工学科 博士(工学) (正会員)

ント粒子の表面積を求め,材齢の進行にともな う変化の傾向を明らかにした。さらに,表面積 と水和度の関係を明らかにし,水和進行のパラ メーターとしての有用性に関する検討を加えた。

## 2. 実験概要

## 2.1 使用材料およびセメントペーストの配合

使用したセメントは普通ポルトランドセメン トであり,JIS R5201 に従って,水セメント比が 0.25,0.40 および 0.60 のセメントペーストを練 混ぜ,円柱供試体(直径 50mm,高さ 100mm)を作 製した。水セメント比が 0.25 のセメントペース トに対しては,ポリカルボン酸系高性能 AE 減水 剤をセメント質量の 0.5%添加した。セメントペ ースト打ち込み後 24 時間にて脱型し,20℃の水 中養生を行った。なお,練混ぜ直後のセメント の分散状態を模擬するために,セメントの体積 率が,それぞれの水セメント比のセメントペー ストと等しくなるようなセメントーエポキシ樹 脂混合供試体も作製し,これを材齢ゼロの初期 状態とみなした。

#### 2.2 反射電子像観察および画像解析

所定材齢にて,供試体中心部から厚さが約 10mmの板片を切り出し,エタノールに24時間浸 漬した後,真空装置を用いて,低粘度エポキシ 樹脂を含浸させた。エポキシ樹脂の硬化後,耐 水研磨紙およびダイヤモンドスラリーを用いて 表面を注意深く研磨して,表面に金-パラジウム 蒸着を行って,電子顕微鏡観察用試料とした。 なお,水セメント比が0.60のセメントペースト においては,ブリージングの影響があるため, 試料採取位置が常に供試体高さ中央部になるよ うにし,試料採取による変動を最小限にするこ とに特に注意を払った。

走査型電子顕微鏡を用い,一試料に対して, 無作為に 10 箇所を選び, 観察倍率 500 倍にて, その反射電子像をコンピューターに取り込んだ。 それぞれの像は 1148×1000 画素からなり, 1 画 素は約 0.22×0.22μm である。取り込んだ画像 に対して動的閾値法を用い,目視判断と一致す るようにして未水和セメント粒子を抽出する 2 値化を行った。未水和セメント粒子に相当する 画素をカウントすることにより面積を求め、ス テレオロジーの基本則に基づき、これを体積率 に等しいとした。所定材齢にて求めた未水和セ メント体積率と初期のセメントの体積率から、 次式によって水和度(α)を求めた。

$$\alpha = \frac{V_{init} - V_{uh}}{V_{init}} \tag{1}$$

ここに,

V<sub>init</sub>:初期セメント体積率(材齢t=0) V<sub>uh</sub>:未水和セメント体積率(材齢t=ti≠0)

#### **2.3 表面積の評価**

2次元切断面に現れた粒子断面(輪郭)からその表面積を評価するにはいくつかの方法がある。 本研究においては,①一般的に使用されている 市販の汎用画像解析ソフトにおいて,解析コマ ンドとして備えられている。②ステレオロジー において多用され,評価方法が非常に簡単であ るのに信頼性の高い結果が得られる。③着目相 が3次元空間に統計的に均質に分布していると き,種々の幾何学的特徴を定量的に考える上で 基本となる関数であり,有用性,展開性が大き い。というそれぞれの理由から以下の3方法に よる表面積の評価を行った。

## (1) 粒子の輪郭線の長さから求める方法(L<sub>A</sub>)

#### 法)

未水和セメント粒子を抽出した 2 値画像に対 して,汎用の画像解析ソフトウェアの解析機能 を用いて,分散している粒子輪郭の周長を求め た。求めた周長から,観察視野単位面積当りの 周長(L<sub>A</sub>)を計算し,以下の式により未水和セ メント表面積(S<sub>V</sub>)を求めた。

$$S_V = \frac{4}{\pi} L_A \tag{2}$$

# (2) 走査線と輪郭線の交点数から求める方法(P<sub>L</sub>法)

任意方向に複数の直線を引いたとき、対象相

と直線の交点数の間には、次式のような関係が ある。

$$S_V = 2P_L \tag{3}$$

ここに、PL は全走査線長さに対する交点数の割 合であり,走査線単位長さ当りの交点の数(交 点数密度)を表す。本研究においては、対象材 料であるセメントペーストに対して等方性、統 計的に均質、およびランダムな組織を有すると 仮定し, 走査線方向は, 規則性を持った画像の 水平方向および鉛直方向とした。適当な画素間 隔で、水平、鉛直のそれぞれの方向に 100 本の 走査線を画像上に引いた。実際の演算は画素を 基本単位として行い、2 値画像(1000 行×1148 列)中の100個の画素行(列)に対して、端点 から、逐次、セメント粒子とそれ以外の相の2 相間の境界を判断し、これを計数して全交点数 を求め、式(3)により表面積を求めた(図-1)。

#### (3)2 点相関関数の勾配により求める方法

セメントペースト中に任意の座標系を考え, 未水和セメント粒子を着目相 Y とする。グレー スケールに基づいてセメント粒子抽出に関する 2値化を行えば、これはすなわち、ペースト中の 任意の位置 x<sub>i</sub> (i=1,2,··) に関して, 次のような 指示関数I(xi)の値が与えられたことを意味する。

$$I(x_i) = \begin{cases} 1 & (x_i \in Y) \\ 0 & (x_i \notin Y) \end{cases}$$
(4)

2 点相関関数 Sy<sup>(2)</sup>(r)は, 距離 r 離れたセメントペ ースト中の任意の 2 点  $x_1$ ,  $x_2$  が同じ相(今の場 合は未水和セメント粒子)である確率を表し, この指示関数を用いて,次のように定義される 3)

$$S_Y^{(2)}(r) \equiv \left\langle I(x_1)I(x_2) \right\rangle \tag{5}$$

ここに, r=|x<sub>2</sub>-x<sub>1</sub> | が 2 点間の距離を表し, く > は期待値を意味する。(1)および(2)の方法に比べ



## 図-1 反射電子像の例と走査線・放射線テン

## プレート模式図

て,表面積を求める方法としては直接的ではな いが、表面積以外にも粒子の分布構造や体積率 などに関する定量的な情報も有し,材料組織の 定量評価において重要な関数である。

本研究においては、図-1に示すように放射線 状のテンプレートを,2値画像上の任意の位置 におき、中心と端点が未水和セメントである確 率を求めることとした<sup>3)</sup>。なお,距離 r は 200 画素相当長まで変化させ、それぞれの2点間距 離rに対して, 点数が 10000 点になるまで, 原点 位置を変化させながらテンプレートを 2 値画像 上に落とす試行を繰り返した。このようにして 得られた 2 点相関関数 S<sub>Y</sub><sup>(2)</sup> (r)の, r=0 における 傾きが表面積に関する情報を有し、式(6)により 表面積  $S_v$ を求めた<sup>3)</sup>。

$$\left. \frac{d}{dr} S_Y^{(2)}(r) \right|_{r=0} = -\frac{1}{4} S_V \tag{6}$$

#### 3. 結果および考察

#### 3.12 点相関関数の変化

図-2は2点相関関数の材齢の進行にともなう 変化を示したものである。初期状態(t=0)で は,同じ2点間距離rであっても,セメント体 積率が大きいほど 1 つのセメント粒子の周りに セメント粒子が存在(凝集)している確率が高 くなるため、低水セメント比ほど 2 点相関関数



図-2 2点相関関数の材齢の進行にともなう変化

の値は大きい。しかし、材齢1日において、水 セメント比間の差は、かなり小さくなっている。 水セメント比が0.25の場合は、材齢7日以後の 水和の進行が小さいため、2点相関関数にもほと んど変化が認められない。一方、水セメント比 が0.40と0.60のセメントペーストでは、長期材 齢においても水和が継続しているため、2点相関 関数値は材齢とともに低下していく。材齢91日 においては、水セメント比0.40と0.60では、2 点間距離の小さな範囲を除くと、両者の差はか なり小さい。

図-3は図-2の関数値をその材齢における未 水和セメント体積率  $V_{uh}$ の2乗で除し,正規化し た2点相関関数を示したものである。2点相関関 数は $r \rightarrow \infty$ では, $V_Y^2$  (= $V_{uh}^2$ ) に収束する性質を 有し,2点相関関数が最初に1に交わる距離が, 粒子分布(範囲)を特徴付ける距離であり,3次元 構造を代表する寸法となる。また正規化された2 点相関関数が1より大きい範囲が,正の相関を 有する範囲であり,粒子存在の確率が完全にラ ンダムな状態より高いことを意味する<sup>4)</sup>。

初期分布状態および材齢 1 日においては,い ずれの水セメント比においても正規化された 2 点相関関数はほぼ同様の分布を示している。こ れより,セメント粒子の絶対量に相違があって も(図-2),空間内における分布に局所的な大 きな変動はないと考えられる。すなわち,一つ

のセメント粒子画素の近傍に同一のセメント粒 子、もしくは他のセメント粒子が存在する確率 が、セメント粒子から離れたところにおけるポ アソン分布に従うと考えられるセメントの存在 確率と大差がなく、粒子は3次元空間全体に均 一に分布しているようである。また,正の相関 性を有する範囲の距離も水セメント比間でほぼ 等しいようであり,3次元構造の代表寸法にも大 差はないことがわかる。しかし、長期材齢にお いては、水セメント比が 0.25 では正の相関性を 有する距離に大きな変化は認められないのに対 して、水セメント比の高いセメントペーストで はその距離は増大する傾向が認められ、また、2 点間距離の小さい範囲で関数値は著しく高くな っている。すなわち, 高水セメント比ほど, 1つ のセメント粒子近傍とそれから離れたところで, セメント粒子の分布確率に大きな相違が現れる ことを示している。図-2に示したように, 高水 セメント比ではセメント体積率が低く,特に長 期材齢ではわずかなセメントしか残存していな い一方で、構造を代表する距離が大きくなって いくこと、およびこの距離は基本的には粒子寸 法に依存する値であること4を考慮すると,水和 の進行にともない、高水セメント比では小さな セメント粒子は消失して、セメント粒子数が減 少していくのに対して,大きなセメント粒子は 縮小しながらも、互いに離れて残存する傾向が



図-3 正規化された2点相関関数の材齢の進行にともなう変化

より強く現れることを反映していると考えられ る。さらに、以上の 2 点相関関数の変化の傾向 からも示唆されるように、残存セメント粒子の 粒度分布は水セメント比に応じて水和の進行に ともない変化し、残存セメントの表面積も変化 していくことが明らかである。

## 3.2 表面積の変化と水和度との関係

図-4 は未水和セメント粒子の表面積の変化 を示したものである。いずれの方法を用いた場 合も同様の傾向を示し、また評価方法にかかわ らずほぼ等しい値を示しており、表面積は信頼 性が高く、安定した材料特性値であることがう かがえる。いずれの水セメント比においても、 材齢7日までに表面積は大きく低下し、水セメ ント比が0.25の場合は、その後水和はあまり進 行しないために、表面積の変化もほとんど認め られない。一方,水セメント比が 0.60 の場合は, 長期材齢においても水和は進行していくため, 表面積は継続して緩やかに低下している。

図-5 は未水和セメントの表面積と水和度の 関係を示したものである。用いた方法によらず, 評価された表面積はほぼ等しいため(図-4),図 -5 には P<sub>L</sub>法により求めた結果のみを示してい る。いずれの水セメント比においても,水和度 の増大にともない,セメント粒子の表面積は直 線的に減少し,表面積が0になるときの水和度 もほぼ 100%に一致している。

**図ー6**は**図ー5**の材齢0日(初期状態)の表面 積の画像解析値(S<sub>V</sub>)と使用したセメントの比表 面積(3300cm<sup>2</sup>/g)を用いてセメントの絶対容積 から求めたペースト中の初期表面積(S<sub>V</sub><sup>\*</sup>)の関 係を示したものである。測定方法が異なるため,





図-5 セメント表面積と水和度の関係

画像解析により求めた表面積の初期値とセメン トの比表面積から求めた値とは必ずしも一致し ないが,両者の間には非常に良好な相関性が認 められる。

以上の結果より、1 次および 2 次のステレオロ ジーの手法を用いて 2 次元断面の情報から求め たセメントペースト中の残存未水和セメントの 表面積は、3 次元の粒度分布に関連した信頼性の ある特性値であり、水和度の変化とも矛盾しな いといえる。一方、セメント粒子の 3 次元の粒 度分布は粒子間距離や毛細管空隙形成などに影 響を及ぼすと考えられ、水和反応の進行を微視 的構造形成の観点から考察するための重要な情 報である。よって、セメント表面積は水和度指 標としてだけでなく、例えば、水和の進行を系 の粒子数 ( $N_v$ ) や 3 次元粒度分布の変化から評 価する場合<sup>2)</sup>において、それらの妥当性を検証す る上でも重要なパラメーターになると考えられ、 この点については今後の検討課題である。



図-6 セメントの表面積の比較

## 4.結論

本研究において得られた主な結果は以下の通 りである。

- (1) 残存セメント粒子系に2点相関関数を適用 することにより,残存粒子の空間分布の変 化を定量的に評価することが可能であった。
- (2) 早期材齢ではセメント粒子は空間全体に均 質に分布しているが、長期材齢においては 分布に局所的変動が現れ、その変化は高水 セメント比ほど顕著である。
- (3) ステレオロジーに基づいて 2,3 の方法で求めたセメント粒子表面積値は、方法間での差もほとんどない安定な値として得ることが可能であった。また、表面積は水セメント比間の相違も明確で、材齢の進行にともない低下した。
- (4) 表面積と水和度の間には良好な相関性が認められた。残存セメントの粒度分布に関する情報を有した表面積の、水和進行のパラメーターとしての有用性が示唆された。

## 参考文献

- Scrivener, K.L.: Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification, Cement and Concrete Composites, Vol.26, No.8, pp.935-45, 2004
- 2) 五十嵐心一,池崎由典,渡辺暁央:残存未水 和セメント粒子の粒度分布の評価に基づく水 和度と水セメント比の推定,コンクリート工 学論文集, Vol.16, No.1, pp.87-95, 2005
- Coker, D.A. and Torquato, S.: Extraction of morphological quantities from a digitized medium, Journal of Applied Physics, Vol.77, No.12, pp.6087-99, 1995
- Howard, C.V. and Reed, M.G.: Unbiased stereology, Three-dimensional measurement in microscopy (2nd Ed.), BIOS Scientific Publishers, Oxon, UK, 2005