

論文 混和剤および骨材粒子がセメント粒子および粗大毛細管空隙の空間分布に及ぼす影響

中川 卓磨*¹・五十嵐 心一*²

要旨: 反射電子像の画像解析結果に点過程理論を適用し、水セメント比、混和剤の有無、および骨材がセメント粒子および粗大毛細管空隙の空間分布特性に及ぼす影響を評価した。その結果、いずれの水セメント比においても、セメントペースト供試体中で空隙は混和剤の作用により凝集性が改善されることが示された。また、モルタル中の内部構成粒子の分布と骨材粒子による基本点過程の間引き過程と比較したところ、骨材の影響は配合および水セメント比により変化することが示され、基本過程がワーカブルであるときは、モルタル中の分布は間引き過程によって再現できることが明らかとなった。

キーワード: 画像解析, セメント粒子, 粗大毛細管空隙, 点過程統計量, 空間分布, K 関数, G 関数

1. 序論

コンクリートの物性は水セメント比により決定されることは周知であるが、これは換言すると初期のセメントペースト空間におけるセメント粒子と水の体積比により決定されることを意味する。セメントが粉体であることを考慮すると、結局はセメント粒子の初期配置が物性を決定づける重大因子であることになる。また、セメントの水と反応により形成される粗大毛細管空隙についても水セメント比によってその特徴が変化し、硬化コンクリートの強度や耐久性といった性質に強い影響を与えるが、これも換言すればセメント粒子の初期配置に影響を受けたものと言える。

コンクリートの空間構造を評価する手法として、走査型電子顕微鏡を用いた反射電子像の画像解析がある。この手法により、セメント粒子および粗大毛細管空隙の体積率を定量的に評価することが可能である。しかし、これらのいわゆる1次のステレオロジーパラメータでは、Langeら¹⁾が指摘するように、巨視的性能に影響を及ぼす着目相の相関性や分布特性といった空間構造に関する幾何学的特徴を把握することは困難である。一方、著者ら²⁾は、反射電子像の画像解析に対して、そのような着目相の空間配置を定量的に評価する2次のステレオロジーを導入し、距離を変数とする確率関数を用いて、粒子過程として、2次元断面から3次元空間における空間分布特性や幾何学的特徴を定量的に評価してきた。さらに、これを比較手段として用い、コンピュータシミュレーションにより仮想再現された微細組織と、反射電子像観察による実組織は必ずしも一致するものではないことを指摘している³⁾。

一方、そのような空間構造の評価を目的とした2次のステレオロジーに基づく手法として、これまで検討して

きた粒子過程としての取り扱いの他に、セメント粒子や粗大毛細管空隙を点として捉え、その分散性を定量的に把握する点過程の考え方がある。空間統計学における点過程⁴⁾の理論では、2次元画像上に無数に散らばる点に着目し、その分布のパターンを関数によって評価する。距離を変数とする関数により、分散や凝集といった空間配置を簡便に評価することが可能であり、材料科学のみならず、林学や医学などで数多く適用されている。しかし、セメント系材料の微視的構造をそのような点過程統計量を用いて定量的に評価した例は少なく⁵⁾、簡便な組織評価法として十分に確立されていないのが現状である。

本研究においては、反射電子像観察にて検出されたセメント粒子や粗大毛細管空隙を、2、3の点過程統計量により定量評価する。水セメント比の相違および混和剤混入の有無による空間構造の変化を、点過程の凝集性および規則性の発現として明らかにする。また、モルタル中におけるセメント粒子および粗大毛細管空隙の分布を骨材による点過程の間引き過程と比較し、骨材が内部構成相の分散性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

普通ポルトランドセメント(密度: 3.15g/cm³, 比表面積: 3310cm²/g) および川砂(密度: 2.61g/cm³) を使用し、JIS R 5201 に従って、セメントペーストおよびモルタルの円柱供試体(直径 50mm, 高さ 100mm) を作製した。水セメント比は 0.3 および 0.6 とし、モルタルはセメント:骨材=1:2 の配合条件とした。なお、水セメント比 0.3 のセメントペーストおよびモルタルにおいては、混和剤としてポリカルボン酸エーテル系の高性能減水剤をセメ

*1 金沢大学 理工学域環境デザイン学類 (学生会員)

*2 金沢大学 理工学域環境デザイン学類教授 博(工) (正会員)

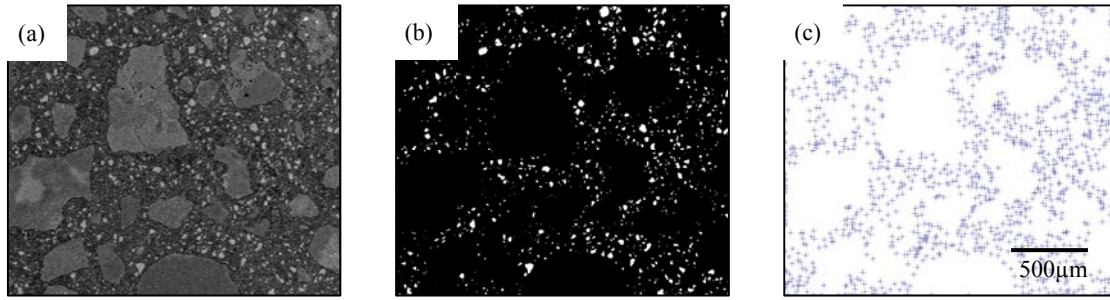


図-1 未水和セメント粒子の点抽出の例：

(a) 反射電子像 (b) 未水和セメント粒子の2値画像 (c) 点抽出結果

ント質量に対して1.0%使用し、水セメント比0.6については、水量に対して0.6%の増粘剤を使用した。打設後24時間にて脱型し、水セメント比が0.6の供試体のみ材齢3日まで20℃の水中養生を行った。使用したセメントペーストおよびモルタルの配合を表-1に示す。なお、モルタル供試体については、いずれの配合とも締固めが可能なワーカビリティを有していた。

2.2 画像の取得および画像解析

材齢1日もしくは3日にてブリーディングの影響も考慮して常に供試体中央部から薄片試料を切り出し⁶⁾、エタノールに24時間浸漬して水分との置換を行った。さらに、t-ブチルアルコールによる置換を行った後、凍結真空乾燥装置を用いて試料内部水の除去を行った。乾燥した試料に対して、真空樹脂含浸装置を用いて低粘度エポキシ樹脂を含浸させた。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観察面を注意深く研磨して、その表面に金-パラジウム蒸着処理を施し、反射電

子像観察試料とした。

走査型電子顕微鏡を用いて、観察視野を広くとることを意図して、作製した試料から観察倍率60倍にて無作為に10枚以上の反射電子像を取得した(図-1(a))。1画像は1148×1000画素からなり、1画素は約1.85μmに相当する。取得した反射電子像に対し、グレースケールに基づく2値化処理を施し、未水和セメント粒子および粗大毛細管空隙を抽出した2値画像を得た(図-1(b))²⁾。

さらに、画像解析ソフトウェアの機能を用いて、着目相の重心点座標を算出した。この重心点位置の位置ベクトルを \mathbf{x}_i として、これを点過程 $X = \{\mathbf{x}_i : i=1, \dots, n\}$ とした(図-1(c))。

2.3 2点相関関数^{7),8)}

2点相関関数は、ある一定の長さ r の線分をランダムに画像上に落としたとき、その線分の両端が同一相上に載る確率を表す。着目相を P とし、任意の点 $(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ に関して式(1)のような指示関数を定義する。

$$I(\mathbf{x}_i) = \begin{cases} 1 & (\mathbf{x}_i \in P) \\ 0 & (\mathbf{x}_i \notin P) \end{cases} \quad (1)$$

$\mathbf{x}_i \in P$ である確率を $P\{I(\mathbf{x}_i)=1\}$ とすると、任意の長さの線分の両端 $(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ が同一相に載ることは、同時確率 $P\{I(\mathbf{x}_1)=1, I(\mathbf{x}_2)=1\}$ で与えられ、これより2点相関関数 $S(r)$ は式(2)にて定義される。

$$S(r) = \langle I(\mathbf{x}_1) \cdot I(\mathbf{x}_2) \rangle \\ = P\{I(\mathbf{x}_1)=1, I(\mathbf{x}_2)=1\} \quad (2)$$

ここに、 P はセメントペースト相であり、 $r=|\mathbf{x}_1-\mathbf{x}_2|$ は2点間距離を表す。また、 $\langle \rangle$ は期待値を意味する。

2点相関関数の初期値は着目相の体積率を表す。一方、関数値は2点間距離の増大とともに減少し、理論上は体積率の自乗値に収束する性質を持つ。関数が最初に自乗値と交わるまでの距離はその空間構造を特徴づける距離(構造距離)を表し、これは2点の相関性がランダム分布より大きな正の相関を示す範囲(相関距離)でもある。

表-1 セメントペーストとモルタルの配合

(a) セメントペーストの配合

W/C	単位量(kg/m ³)			SP,VE
	C	W	SP,VE	
0.3	1620	486	-	-
0.3	1620	470	16.2	-
0.6	1090	654	-	-
0.6	1090	650	3.90	-

(b) モルタルの配合

W/C	単位量(kg/m ³)				15打フロー (mm)
	C	W	S	SP,VE	
0.3	723	217	1445	-	-
0.3	723	210	1445	7.20	140
0.6	594	356	1188	-	-
0.6	594	354	1188	2.10	196

SP：高性能減水剤 VE：増粘剤

2.4 点過程統計量

(1) 点密度

点過程統計量とは、観察視野 W においてランダムに分散している点 $\mathbf{x}_i \in X$ 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。その関数の計算において基本となるパラメータとして、単位面積 $A(W)$ 当たりの点個数 $N_p(W)$ を表す点密度がある。点密度は式(3)により定義される。

$$\hat{\lambda}_p = N_p(W) / A(W) \quad (3)$$

(2) K 関数

K 関数とは、任意の点から半径 r 以内に存在する他の点個数の期待値を表す。点密度で正規化されているため、点の個数に関わらず、凝集性の有無を判定できる。前述の重心点 $\mathbf{x}_i \in X$ を中心とする半径 r の円領域 $b(\mathbf{x}_i, r)$ 内に、他の重心点 $\mathbf{x}_j \in X (i \neq j)$ が存在するか否かを判定し、K 関数を式(4)により計算した。

$$\hat{K}(r) = \frac{1}{\hat{\lambda}_p^2} \sum_{i \neq j} \frac{\mathbf{1}(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j| \leq r)}{s(x)} \quad (4)$$

ここに、 $\mathbf{1}(\cdot)$ は () 内が真であれば 1、偽であれば 0 を与える指示関数である。また、 $s(x)$ は式(5)により与えられるエッジ補正係数であり、 a, b は観察画像領域の辺長を表す。

$$s(x) = ab - x(2a + 2b - x) / \pi \quad (5)$$

$$r = |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|$$

図-2(a), (b) に一定間隔分布 (規則性配置) と集中分布となるときの重心点分布図の例を示す。また、図-2(c) にそれぞれの点パターンの K 関数の模式図を示す。

(3) 最近傍距離関数

最近傍距離関数 (G 関数) とは、点過程の点 $\mathbf{x}_i \in X$ から距離 r 離れた位置に最近傍点 $\mathbf{x}_j \in X (i \neq j)$ を見出す確率であり、これを観察視野領域内の点個数に対する累積確率で表したものである。全ての点 \mathbf{x}_i の座標を基にして、各点ごとの最近傍距離 s_i を計算し、エッジ効果を考慮し

た Hanisch 法を用いて最近傍距離関数を式(6)により求めた⁹⁾。

$$\hat{G}(r) = \frac{\sum_{i \neq j} \mathbf{1}(s_i \leq r) \cdot \mathbf{1}(s_i \leq b_i) \cdot w(s_i)}{\sum_{i=1} \mathbf{1}(s_i \leq b_i) \cdot w(s_i)} \quad (6)$$

ここに、 b_i は各点 \mathbf{x}_i から観察視野領域縁までの最短距離である。また、 $w(s_i)$ はエッジ効果を考慮した重み付き関数であり、観察領域 W の面積の逆数で与えられる。観察視野 W の辺長を x, y とすると、式(7)により与えられる。

$$w(s_i) = \{(x - 2s_i) \cdot (y - 2s_i)\}^{-1} \quad (7)$$

ここで、図-2(d) に最近傍距離関数の模式図を示す。

(4) 間引き過程の K 関数⁴⁾

セメントペースト供試体を用いたときの着目粒子重心点の分布を点過程 Φ_b として、その K 関数 K_b を求めた。また、モルタル中のセメントペースト相を P とし、そのセメントペースト相中の着目粒子重心点の分布を点過程 Φ_p とする。点過程 Φ_p が基本とする点過程 Φ_b のうち骨材位置にある点が間引かれ、ランダム領域であるセメントペースト相にある点が生き残った結果であると考えられることができるならば、 $\Phi_p = \Phi_b \cap P$ と表される。このとき、間引き後に残った点過程 Φ_p の K 関数 K_p は、モルタル中のランダム領域であるセメントペースト領域の 2 点相関関数およびセメントペースト供試体中の着目粒子の K 関数を用いて式(8)により求められる。

$$K_p(r) = \frac{1}{p^2} \int_0^r S(x) dK_b(x) \quad (8)$$

ここに、 p はモルタル供試体のセメントペーストマトリックス相の面積率を表す。

3. 結果および考察

3.1 セメントペースト中の空間構造

図-3 は、水セメント比 0.3 のセメントペースト供試体中における未水和セメント粒子および粗大毛細管空隙

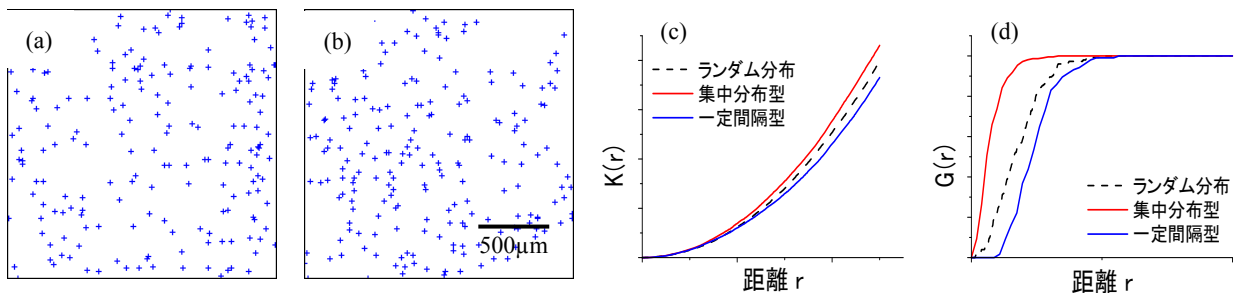


図-2 K 関数と最近傍距離関数の模式図と重心点分布の例 :

(a)一定間隔分布型 (b)集中分布 (c)K 関数 (d)最近傍距離関数

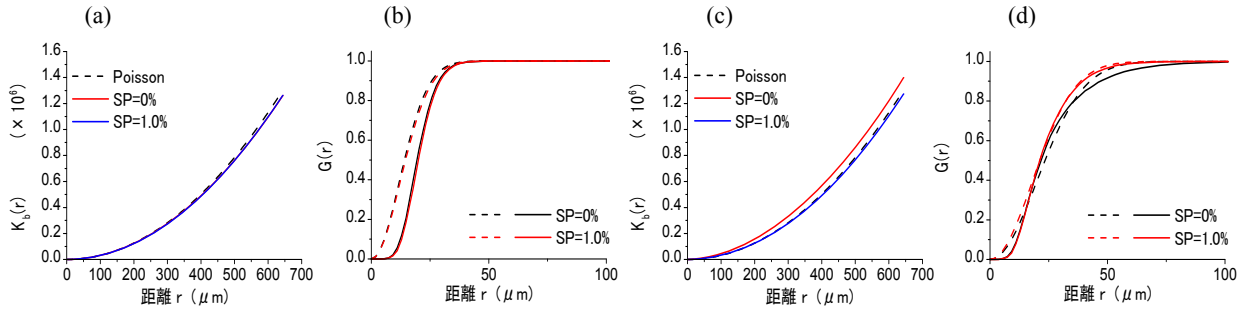


図-3 水セメント比 0.3 のセメントペースト供試体の K 関数と最近傍距離関数：
 (a) 未水和セメント粒子の K 関数 (b) 未水和セメント粒子の最近傍距離関数
 (c) 粗大毛細管空隙の K 関数 (d) 粗大毛細管空隙の最近傍距離関数

の K 関数 K_b と最近傍距離関数 $G(r)$ を示したものである。図中の破線は、完全なランダム分布である 2 次元ポアソン過程に相当する K 関数および最近傍距離関数を示している。未水和セメント粒子の K 関数は、高性能減水剤の有無に関わらず完全にランダムな分布であるポアソン分布とほぼ一致している。また、より短距離領域の分布である最近傍距離関数については、関数値は収束距離に至るまでポアソン分布よりも小さく、規則的な分布をしている。これは材齢 1 日における分布を対象としたため、セメント粒子自身がある程度の大きさを有し、その範囲に他点が存在しえないことの影響によるものと考えられる。

一方、粗大毛細管空隙に関しては、高性能減水剤を混入した供試体の K 関数はポアソン分布とほぼ一致しているが、混入していない供試体の K 関数は、ポアソン分布の関数値よりも大きく、完全なランダム分布に比べて凝集性を有した分布となっている。最近傍距離関数は、高性能減水剤を混入したものは $20\mu\text{m}$ までは規則的な配置をしており、それよりも離れた距離ではポアソン分布となっている。一方、混入していないものは $20\mu\text{m}$ までは規則的な配置となっているが、 $20\mu\text{m}$ 以上から $40\mu\text{m}$ 程度までは凝集性を示しており、 $40\mu\text{m}$ 以上からは再び規則的な配置と、より不均質な分散状態となっている。

図-4 は、同様に水セメント比 0.6 のセメントペースト供試体中における未水和セメント粒子および粗大毛細管空隙の K 関数と最近傍距離関数を示したものである。未水和セメント粒子の K 関数については水セメント比 0.3 の場合と同様ポアソン分布を示している。粗大毛細管空隙においても水セメント比 0.3 と同様であり、増粘剤を混入していない場合、 $20\mu\text{m}$ から $40\mu\text{m}$ までの短い距離で凝集する。

図-3 および図-4 より、セメントペースト供試体の場合、混和剤がセメント粒子の分布に及ぼす影響は比較的小さいが、空隙の分布は混和剤による影響が若干認められ、混和剤を使用することによってよりランダムに近い分布になるといえる。また、それぞれの混和剤で空間分布に与える影響がセメント粒子と粗大毛細管空隙で異なるのは、粗大毛細管空隙が初期セメント粒子の配置だけでなく、セメント粒子の表面への反応生成物の析出や液相析出などの過程の影響を受けるためと思われる。

3.2 モルタル中の空間構造

図-5 はモルタル供試体中のセメントペーストマトリックスの 2 点相関関数を示したものである。2 点相関関数の初期値 $S(0)$ はセメントペースト相の体積率を表しており、収束距離は空間分布における構造単位としての意味を有している。配合上のセメントペースト相の体積率

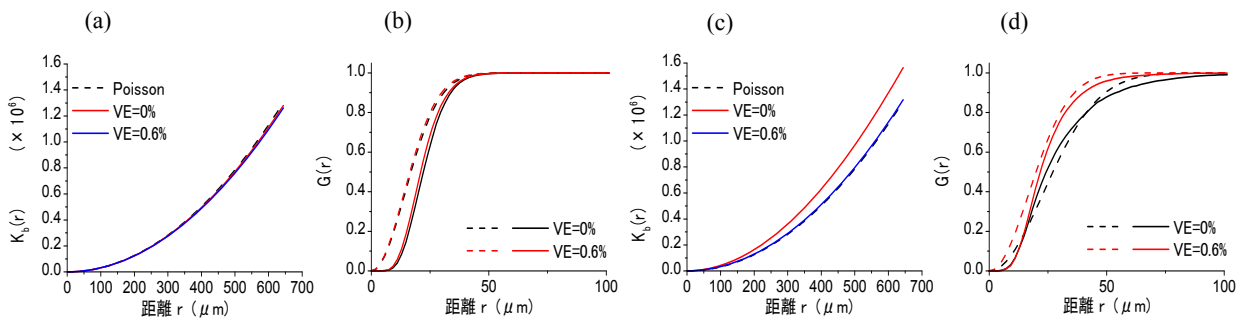


図-4 水セメント比 0.6 のセメントペースト供試体中の K 関数と最近傍距離関数：
 (a) 未水和セメント粒子の K 関数 (b) 未水和セメント粒子の最近傍距離関数
 (c) 粗大毛細管空隙の K 関数 (d) 粗大毛細管空隙の最近傍距離関数

は、水セメント比が 0.3 の場合では 0.43, 水セメント比が 0.6 の場合では 0.54 程度である。いずれの水セメント比でも、混和剤を混入した場合の方がより配合値に近い値となっている。一方、いずれの供試体においても関数は収束せず、明確な収束距離を定めることは困難であるといえる。

図-6 はモルタル中の未水和セメント粒子および粗大毛細管空隙の K 関数を示したものである。水セメント比 0.3 のモルタル供試体中における未水和セメント粒子の K 関数 K_b と間引き過程の K 関数 K_p を比較すると (図-6 (a)), 間引き過程ではセメント粒子の位置が制限されるため、高性能減水剤の有無に関わらず、セメント粒子は凝集性の分布を示し、特に高性能減水剤を使用していないときは凝集の程度が大きくなっている。これに対して、実際のモルタル中の分布は、高性能減水剤を混入していないものは距離の短い範囲では間引き過程と一致するが、距離が 200 μm を超えるぐらいから K 関数はより凝集性が小さくなるような分布を示している。一方、高性能減水剤を混入したものにおいては、K 関数はほぼこの間引き過程としての分布と同じ分布を示している。すなわち、この場合は、骨材はセメント粒子の分布に間引き、つまりセメントの存在箇所を単純にランダムに制限した以上の影響を及ぼしておらず、明らかに高性能減水剤を混入していない場合とは傾向が異なることを示している。粗大毛細管空隙についてもセメント粒子の場合と

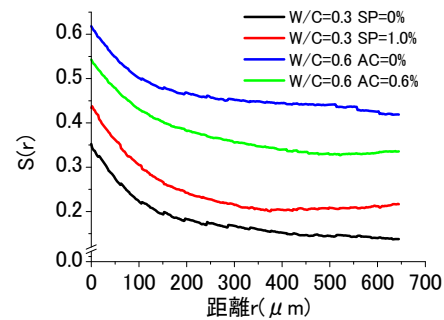


図-5 モルタル供試体中のセメントペーストマトリックスの 2 点相関関数

同様のことが示され、高性能減水剤を混入していない場合は、骨材によって空隙の分布の凝集性は緩和されるが、混入した場合には、骨材は粗大毛細管空隙の分布にほとんど間引き以上の影響を及ぼしていないことになる。

水セメント比 0.6 のモルタル供試体中における未水和セメント粒子の K 関数と間引き過程の K 関数をみると (図-6 (c)), 増粘剤を混入していない供試体、これは局所的にもブリーディングが生じていると考えられる供試体でもあるが、このときのセメント粒子の K 関数は間引き過程の K 関数より関数値が小さくなり、凝集性が改善されたことが示されている。これより、骨材はセメント粒子をポアソン分布へ変化させる、すなわち、よりランダムに近い分布へと変化させるように作用している

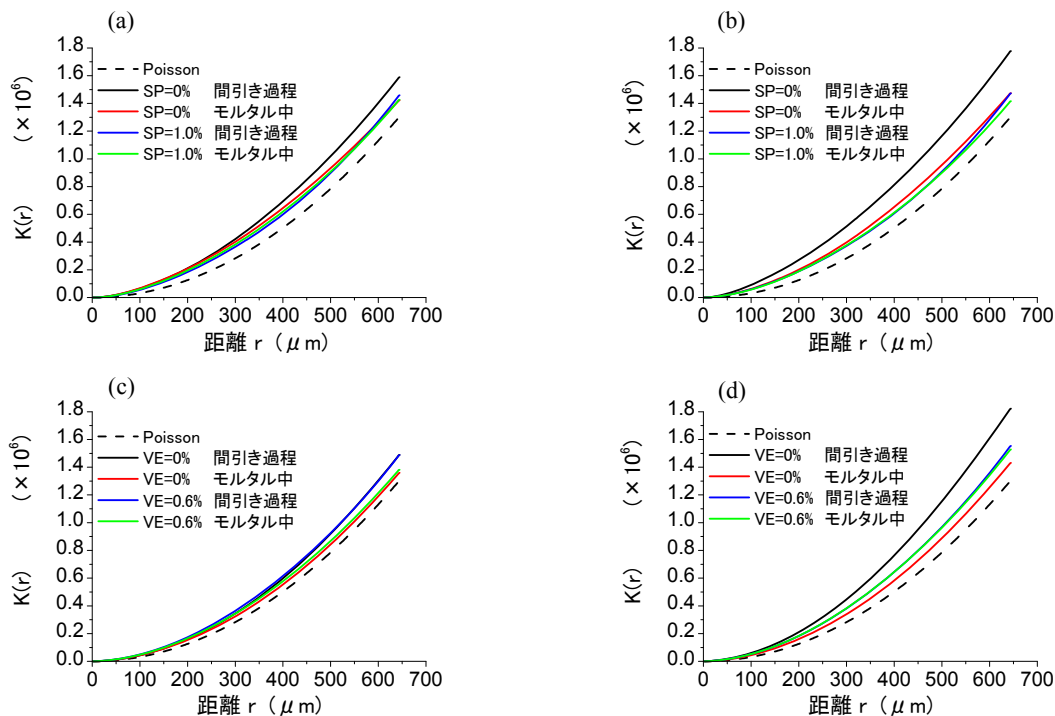


図-6 モルタル供試体中の K 関数と間引き過程の K 関数の比較 :

- (a) 水セメント比 0.3 未水和セメント粒子
- (b) 水セメント比 0.3 粗大毛細管空隙
- (c) 水セメント比 0.6 未水和セメント粒子
- (d) 水セメント比 0.6 粗大毛細管空隙

と考えられる。一方、増粘剤を混入した場合、セメント粒子のK関数は、間引き過程のK関数とほぼ一致するような分布となる。粗大毛細管空隙の分布についてもセメント粒子の場合と同様の傾向が示されている。

以上より、混和剤を使用していない場合、骨材はモルタル中の内部構成相の凝集性を改善し、よりポアソン分布となるように作用しているようである。一方、高性能減水剤や増粘剤などの混和剤が混入され、セメントペースト供試体がよりワーカブルな状態になったときは、骨材はセメントペースト供試体中の分布特性を保持させ、単純にランダム場として空間を制限するだけとなる。つまり、ワーカブルな配合のときは、間引き過程で実際のモルタル中の内部組織の分布を再現することが可能であると考えられる。

また、水セメント比間で比較すると、供試体がワーカブルな状態であるときであっても、水セメント比0.3と水セメント比0.6の分布は異なり、水セメント比0.6では実際のモルタル中のセメント粒子のK関数は、間引き過程のK関数よりも関数値が小さくなり、凝集性が改善されてよりランダムに近い分布となっている。前述のように骨材が単にセメント粒子の存在可能なセメントペーストマトリックスを減少させるだけであるならば、未水和セメント粒子の K_p と K_b は一致し、骨材はセメント粒子に対して存在可能領域の制限以上の影響を与えないことになる。このような変化は、練り混ぜ時に骨材粒子がせん断作用によってセメント粒子のフロックを破壊し、分散させる働きによりもたらされたと考えられる。また、フロックの破壊のためには粒子を分散させる空間が必要であり、高水セメント比ではそのような空間が広く存在するため、低水セメント比の場合と比べてよりランダムな分布が得られたものと考えられる。

4. 結論

点過程統計をセメントペーストおよびモルタルの微視的構造へと適用し、水セメント比の相違、混和剤の混入、および骨材の存在がセメント粒子および粗大毛細管空隙の分散性に与える影響を定量評価した。本研究にて得られた主な結果は以下の通りである。

- 1) 混和剤がセメントペースト供試体中のセメント粒子の分布に及ぼす影響は比較的小さいが、粗大毛細管空隙の分布については凝集を緩和し、ランダムな配置となるように作用する。
- 2) モルタル中の骨材は、供試体のワーカビリティーが低い配合のときは、内部構成粒子をよりランダムな分布へ変化させるように作用する。一方、ワーカブルな配合であるとき、構成粒子はセメントペーストの元の状態を維持するようになる。これより、ワー

カブルな配合のときは、基本となるセメントペースト中の点過程の間引き処理によってモルタル中の構成相粒子分布が再現できることが示された。

- 3) 水セメント比によって、モルタル中の骨材がセメント粒子の分散に与える影響は異なり、高水セメント比の方が、骨材のせん断作用によって凝集を緩和する効果が期待できる。

謝辞

本研究の実施にあたり日本学術振興会、科学研究費補助金(基盤研究(C), 課題番号21560482)の交付を受けた。ここに記して、謝意を表す。

参考文献

- 1) Lange, D. A. , Jennings, H. M. and Shah, S. P. : Image analysis techniques for characterization of pore structure of cement-based materials, *Cement and Concrete Research*, Vol. 24, No.5, pp.841-853, 1994
- 2) 五十嵐心一, 米山義広, 渡辺暁央 : 水和反応にともなうセメントペースト構成相の空間分布構造の変化, *土木学会論文集*, 部門 E, No.3, pp.444-458, 2007.
- 3) 米山義広, 五十嵐心一 : シミュレーションにより再現された組織と電子顕微鏡観察像の空間構造の比較, *コンクリート工学論文集*, Vol.19, No.2, pp.35-44, 2008
- 4) Stoyan, D. , Kendall, W. S. and Mecke, J. : *STOCHASTIC GEOMETRY and its APPLICATIONS*, 2nd ed. JOHN WILEY & SONA Ltd, 1995
- 5) Petrov, I. and Schlegel, E. : Application of automatic image analysis for the investigation of autoclaved aerated concrete structure, *Cement and Concrete Research*, Vol.24. No.5, pp830-840, 1994
- 6) 五十嵐心一, 米山義人 : 若材齢におけるセメントペースト組織の特徴とその定量評価, *セメントコンクリート論文集*, No.5, pp.830-840, 2007
- 7) Torquato, S. , Stell, G. : Microstructure of two-phase random media. I. the n-point probability function, *Journal of Chemical Physics*, Vol.77, No.4, pp.2071-2077, 1982
- 8) Coker, D. A. and Torquato, S. : Extraction of morphological quantities from a digitized medium, *Journal of Applied Physics*, Vol.77, No.12, pp.6087-6099,1995
- 9) Reed, M. G. and Howard, C. V. : Edge-corrected estimators of the nearest-neighbour distance distribution function for three dimensional point patterns, *Journal of Microscopy*, Vol.186, pp.177-184, 1997