

論文 膨張材混入モルタルの粗大毛細管空隙の空間分布特性定量評価

山丸 大雅*1・渡辺 暁央*2・土門 寛幸*3

要旨：2種類の膨張材を混入したモルタルの反射電子像に2点相関関数および2点間経路相関関数適用することでセメントペースト中の粗大毛細管空隙の空間構造と膨張特性との関係性について比較検討した。供試体の拘束の有無により粗大毛細管空隙の空間分布や連続性に相違が生じていることを示した。また、膨張材の種類によりその膨張特性も異なり、粗大毛細管空隙の空間構造も異なる。養生温度が高くなるにつれ膨張率は上昇しているものの、必ずしも粗大毛細管空隙の比表面積を増大させることはない。

キーワード：2点相関関数, 反射電子像, 膨張材, 粗大毛細管空隙

1. はじめに

コンクリートの劣化原因として、塩化物イオンによる塩害や二酸化炭素による中性化などが挙げられるが、これらの物質はコンクリートの内部組織のうち粗大な毛細管空隙を通り道として、様々な劣化を引き起こしている。この粗大毛細管空隙を適切に評価することはコンクリートの物性を把握する上で重要となる。Scrivenerらの研究¹⁾により、反射電子像の画像解析法を用いることでセメント系材料の内部組織を量的に評価する手法が提案された。この場合、2次元の断面における着目相の面積率は、3次元空間における体積率に等しいとするステレオロジーの原則に基づいて定量評価を行っており、電子顕微鏡の分解能以上かつコンクリートの物性に影響を及ぼすと考えられている粗大な毛細管空隙の量的な評価が可能となった。

しかし、コンクリートの物性には細孔径分布や空隙の幾何学的配置、連続性などが深く関わっており、物性把握において、粗大毛細管空隙の単純な総量を評価するのみでは不十分である。そこで、五十嵐ら²⁾は2次元の断面の特徴から3次元の幾何学的特徴を定量的に推定するステレオロジーにおいて、2次のパラメーターである2点相関関数を用いることにより、2次元の断面情報から3次元構造の幾何学的情報を定量的に得られることを示している。一方で、実際に施工されるコンクリートには様々な混和材が添加されており、混和材を混入したコンクリートの粗大毛細管空隙の空間分布特性に関する評価はあまりなされていない。本研究では、コンクリートに添加される混和材のうち、膨張材を混入したモルタルに焦点を当てた。

膨張材はコンクリートの乾燥収縮などによるひび割れ発生の防止を目的に使用される。特に既設コンクリートに後打ちされる部位などで、硬化過程の収縮が拘束され

る環境において、膨張材の使用は重要な要件となってきた。建築分野では、土間、スラブ、壁、柱、梁などひび割れ発生が懸念される部位に広く使用されている。土木分野では、浄水場や下水処理場などの水理施設、橋梁床板や壁高欄・地覆での使用が一般化しつつある。しかし、膨張材を使用したコンクリートの内部組織について検討している事例は少なく、著者らの研究³⁾でも反射電子像の観察と画像解析による毛細管空隙率の評価のみであり、画像から得られる内部組織を十分に評価していない。

そこで本研究では、膨張材を混入したモルタルの反射電子像に上述した2点相関関数を適用することで供試体の拘束の有無および養生温度の相違による粗大毛細管空隙の空間分布特性の変化を定量的に評価し、膨張特性との関係性について考察する。

2. 実験概要

2.1 使用材料及び配合

普通ポルトランドセメント(密度 3.16g/cm^3)およびセメント強さ試験用標準砂を使用した。膨張材は、一般工事の 20kg/m^3 添加用の製品であり、エトリンガイト系膨張材のD社製および石灰系膨張材のT社製を使用した。JIS R5201に従い、水/セメント比が0.5、骨材/セメント比が3.0の標準モルタルに対して、膨張材をセメント質量の10%置換した配合とした(表-1)。膨張材の置換率は、JIS A6020 付属書Aにおいて 20kg/m^3 添加用の製品(膨張材20型)で6.7%となっているが、著者らの他の研究との整合性を得るため10%とした。なお、既往の研究⁴⁾から、本研究で使用する鋼製拘束型枠において膨張材を混入しない供試体の圧縮強度と同等以上の強度を維持できる最大の置換率が10%である。

*1 苫小牧工業高等専門学校 専攻科 (学生会員)

*2 苫小牧工業高等専門学校 創造工学科 都市・環境系 准教授 (正会員)

*3 苫小牧工業高等専門学校 技術教育支援センター (正会員)

2.2 長さ変化試験

モルタルの練り混ぜ直後から材齢 7 日までの自由膨張量を計測する手法として、ASTM C1698 に準じたモルタルの長さ変化試験（図-1）を実施した。直径約 30mm、長さ約 425 mm のポリエチレン製コルゲートチューブを振動台の上に鉛直に設置し、振動を加えながらモルタルを上部から注ぎ込んだ。その後、コルゲートチューブにテフロン製の栓をして長さ変化測定用の供試体とし、これを 5, 10, 20 および 30°C の恒温室で 30° の角度に固定した台に設置した。レーザー変位計とデータロガーを用いて、供試体設置後（練混ぜの注水から 10 分後）を変化率ゼロとし、30 分おきに長さ変化の測定を行った。なお、打込み温度はいずれも 20°C であり、供試体設置時から各設定温度の環境となる。

2.3 拘束供試体の作製

図-2 に示す特注の鋼型枠を使用する。この型枠は RPC (Reactive Powder Concrete) を作製するにあたり、フレッシュコンクリートの余剰水除去を目的に 50N/mm² の耐荷力の性能を有しており⁹⁾、膨張材による膨張に対して変形を許さない構造となっている。この拘束円柱型枠に離型剤を塗り、モルタルを打込んだ。打込み後、拘束具をナットで固定した状態で材齢 7 日まで静置する。なお、この拘束型枠を 3 個用いて、供試体を 3 つ作製する。完成後の寸法は、直径 50mm × 高さ 100mm の円柱供試体となる。また、比較のため、直径 50mm × 高さ 100mm の鋼製軽量型枠（供試体数は 3 本）にも打込みラップで密封して同様に静置した。

2.3 反射電子像観察及び画像解析方法

材齢 7 日の円柱供試体中心部から、厚さ約 1mm、10mm × 10mm 程度の試料を切り出し、エタノールに浸漬して水和反応を停止させた。エタノール浸漬後の試料は、真空樹脂含浸装置を用いて樹脂含浸を行った。樹脂の硬化後、耐水研磨紙およびダイヤモンドスラリーによる鏡面研磨を行い観察用の試料を作製した。白金蒸着を施した後、反射電子検出器を備えた電界放出型走査電子顕微鏡により倍率 500 倍で反射電子像を取得し（図-3）、汎用画像処理ソフトによりグレースケールに基づく 2 値化処理を行い、抽出した空隙を粗大毛細管空隙とした。反射電子像の取得枚数は供試体の条件ごとに最低 10 枚とした。また、この画像における 1 画素はおよそ 0.19 × 0.19 μm に相当する。

2.4 2点相関関数

(1) 定義

セメントペースト中に任意の座標系を考え、着目相を Y とする。またその空間において任意の点の位置を $x_i (i=1, 2, \dots)$ とする。このとき、次のような指示関数 $I(x_i)$ を定義する。

表-1 配合表

水	セメント	膨張材	標準砂
225g	450g	45g	1350g

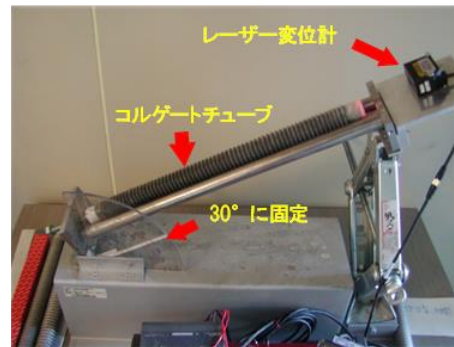


図-1 長さ変化試験装置鋼鉄製拘束型枠

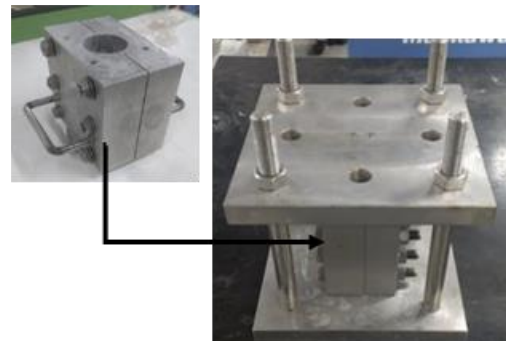


図-2 鋼製拘束型枠

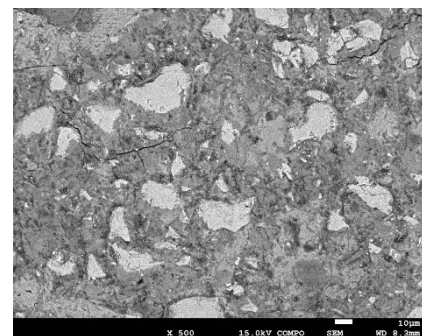


図-3 反射電子像の例

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

点 x_i が着目相 Y 上にある確率を $P\{I(x_i)=1\}$ と書くことにすると、任意の距離 r 離れたセメントペースト中の 2 点 x_i, x_{i+r} が同じ相である同時確率 $P\{I(x_i)=1, I(x_{i+r})=1\}$ を用いて 2 点相関関数 $S_2^{(P)}(r)$ は以下のように定義される²⁾。

$$\begin{aligned} S_2^{(P)}(r) &= \langle I(x_i), I(x_{i+r}) \rangle \\ &= P\{I(x_i) = 1, I(x_{i+r}) = 1\} \end{aligned} \quad (2)$$

また、2 点相関関数 $S_2^{(P)}(r)$ から、3 次元空間量のパラメー

タである比表面積 S_V を次式から求めることが出来る⁵⁾

$$S_V = -4 \times \frac{d}{dr} S_2^{(P)}(r) \Big|_{r=0} \quad (3)$$

さらに、2 点が同一相に載る確率だけでなく、この 2 点間を結ぶ直線経路全体が同一相に載る確率である 2 点間経路相関関数を求めることにより、粗大毛細管空隙の 2 次元的な連続性を評価することが可能となる。2 点間経路相関関数の定義は次式で表される²⁾。

$$L_2^{(P)}(r) = \langle I(x_i), \dots, I(x_j), \dots, I(x_{i+r}) \rangle \\ = P\{I(x_i) = 1, \dots, I(x_j) = 1, \dots, I(x_{i+r}) = 1\} \quad (4)$$

ここで、点 x_j は点 x_i と点 x_{i+r} を結ぶ直線上の点である。

(2) 計算方法

本研究では、反射電子像から粗大毛細管空隙相を抽出した画像内の任意の点に線分を引いたとき、その線分の両端部がどちらも空隙相上にある確率を求めることにより 2 点相関関数を計算した。

図-4 は図-3 の反射電子像に対して空隙相を抽出し、2 値化処理を行った反射電子像および 2 点相関関数の求め方を模式的に示したものである。図のように空隙相を抽出した 2 値画像の任意の座標 x_i から長さ r の線分を引く。この線分の長さ r が 2 点間距離に相当し、線分の両端部が空隙相に重なるか否かを判定する。その後、別の任意の座標に同じ長さの線分を移動させ同じ操作を繰り返す。この操作を総点数が 10000 点となるまで繰り返し確率を求める。線分の長さは最大 200 画素 (=200 × 0.19 μm = 38 μm) まで変化させて同様の操作を行い、各 2 点間距離に応じた確率を求める。さらに、この一連の操作を供試体の条件ごとに取得した反射電子像 10 枚に対して行い、その平均値を 2 点相関関数 $S_2^{(P)}(r)$ とした。また、以上の試行において、2 点間を結ぶ直線経路上にあるすべての画素が空隙相に載る確率を求め、それを 2 点間経路相関関数 $L_2^{(P)}(r)$ とした。

3. 実験結果及び考察

図-5 は長さ変化試験で得られた材齢 7 日の膨張率と養生温度の関係を示したものである。メーカーの相違により若干の違いはあるが、養生温度が高くなると膨張率は比例的に増加している。

図-6 は供試体の条件の変化に伴う粗大毛細管空隙の 2 点相関関数の変化を示したものである。いずれのグラフも 2 点間距離 r が小さいほど、2 点相関関数は大きい値を示しており、2 点間距離が増大するほど低下している。また、どちらの膨張材を混入した場合においても軽量型砕供試体の 2 点相関関数値は拘束型砕供試体のもの

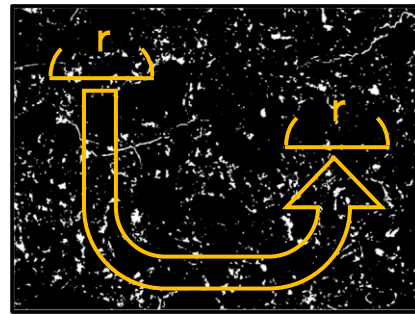


図-4 毛細管空隙の抽出画像と 2 点相関関数の求め方の模式図

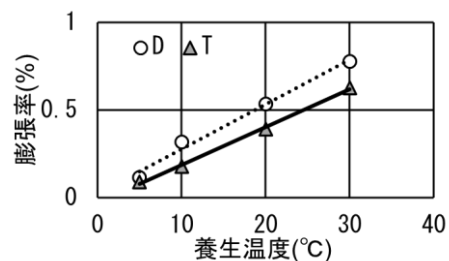


図-5 材齢 7 日の膨張率と養生温度³⁾

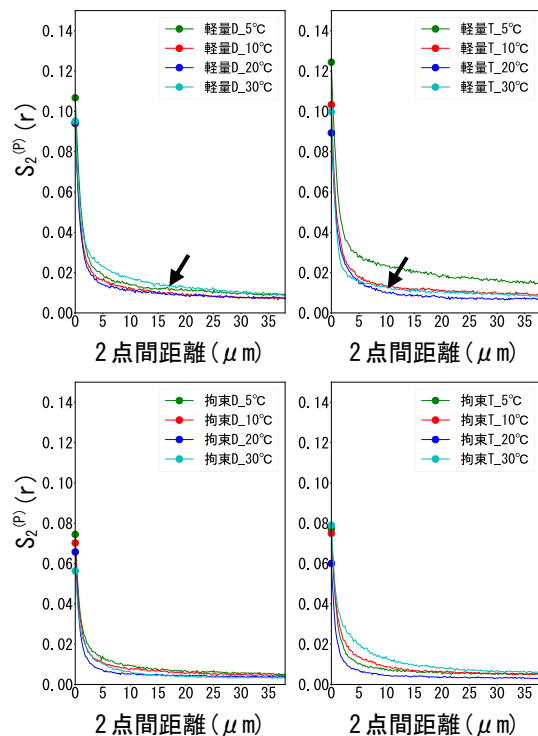


図-6 条件の変化に伴う 2 点相関関数の変

よりも高い値を示している。このことから、軽量型砕供試体では任意の空隙の近傍に多数の空隙が存在している確率が高いといえる。

図-7 は軽量型砕および鋼製拘束型砕の供試体における 5°C および 30°C の反射電子像から空隙相を抽出した 2 値画像の例である。反射電子像は、256 段階のグレーレベルで構成されており、白色の相が空隙相である。これ

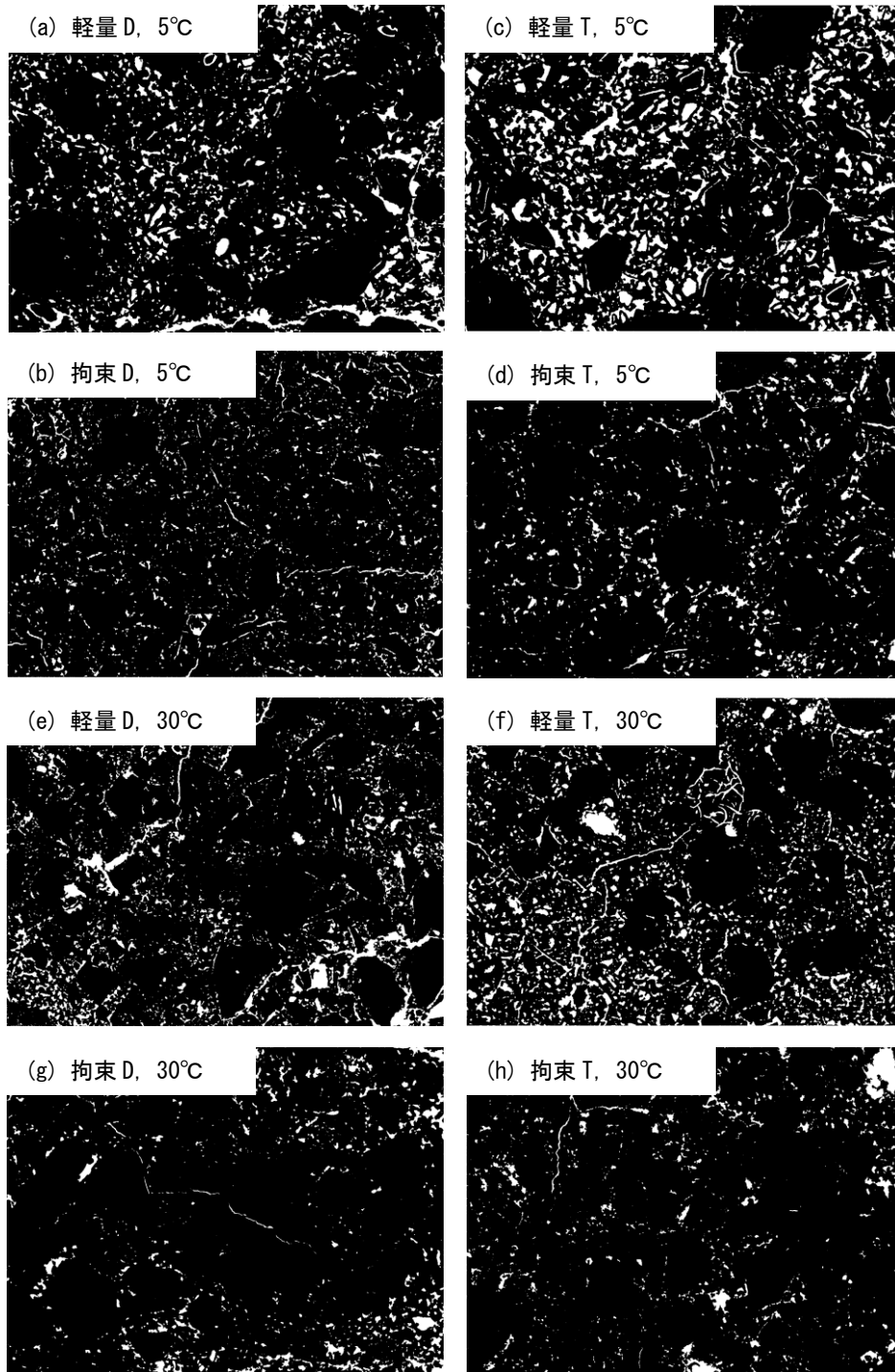


図-7 軽量型枠および鋼製拘束型枠供試体の反射電子像から空隙相を抽出した2値画像の例

らをみてみると、画像全体を通して拘束型枠供試体の反射電子像の方が粗大毛細管空隙相が少ない印象を受ける。これは供試体の拘束によりセメント内部組織の細分化が進行し、粗大毛細管空隙相が少なくなったことが反射電子像及び2点相関関数値に反映されていると考えられる。

膨張率が高い養生温度 30°Cにおける軽量型枠供試体の2点相関関数値をみると、Dのグラフの方が空隙の分布が完全にランダムになるまでの距離(図中矢印=相関距離)が大きくなっていることがわかる。この距離の相

の粒子寸法依存性を考慮するならば、寸法の大きな空隙が存在していることを反映している⁶⁾。拘束が小さい場合、膨張材の混入により毛細管空隙が大きくなると考えられるが、DとTとで異なる傾向を示していることから、エトリンガイト系膨張材と石灰系膨張材で膨張特性が異なるようであり、今後他のパラメータである水酸化カルシウムなどについて評価して検討を行うことが必要である。

図-6 において $r=0$ のプロット(図中のマーカーの点)

は、粗大毛細管の空隙率を表している。図-8は $r=0$ で示される粗大毛細管の空隙率を示したものである。基本的に養生温度の増加に伴い粗大毛細管空隙率は低下していることがわかる。また、軽量型枠供試体より拘束型枠供試体の方が、空隙率は小さくなっており、膨張の拘束により組織が緻密化されていることが分かる。

図-9は供試体の条件の変化に伴う粗大毛細管空隙の2点間経路相関関数の変化を示したものである。グラフの変化の傾向は2点相関関数と類似しているものの、2点間経路相関関数は2点間距離の増大に伴う関数値の低下割合は著しく大きくなっていることがわかる。軽量型枠供試体と拘束型枠供試体を比較すると、どちらの膨張材においても、拘束型枠供試体の場合は関数値が0に収束する距離が若干小さくなっていることがわかる。上述した通り供試体を拘束した場合、セメント内部組織の細分化が進行することで粗大毛細管空隙の連続性が失われており、それが関数値に反映されていると推察できる。また、2点相関関数と同様に膨張率の高い養生温度30°Cにおける非拘束のグラフはDとTとで異なる傾向を示している。

図-10は式(3)により求めた粗大毛細管空隙の比表面積を示している。図-5では養生温度の上昇に伴い膨張率が比例して増加していたが、比表面積の増減はかなりばらつきのある結果となった。セメント内部では反応過程で空隙の細分化と充填が行われるが、その程度は養生温度により大きく異なることが推察できる。また拘束型枠供試体は膨張に伴って空隙が細分化することで、比表面積が増大するものと考えていたが、養生温度30°Cにおいて大きく低下していることがわかる。この原因として、水和生成物により空隙が充填される割合が高く比表面積を低下させたものと考えられるが、毛細管空隙の評価のみでは要因は不明であり、今後の検討課題である。

4. 結論

本研究では、膨張材混入モルタルの粗大毛細管空隙画像に対して2点相関関数を適用することで、拘束の有無および養生温度の相違による空隙の空間分布特性の変化を定量評価することを目的とした。

得られた結果は以下の通りである。

- (1) 軽量型枠供試体の2点相関関数値は拘束型枠供試体のものよりも高い値を示しており、拘束の有無によって粗大毛細管空隙構造が変化する。
- (2) 拘束の有無による2点間経路相関関数値の相違から、供試体の拘束により粗大毛細管空隙の細分化が進み、その連続性が失われることが確認された。
- (3) 膨張材の種類により、膨張特性が異なり粗大毛細管空隙構造の変化傾向にも相違が確認された。

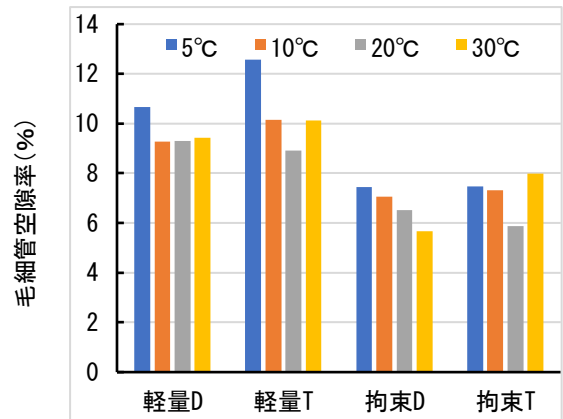


図-8 粗大毛細管空隙率

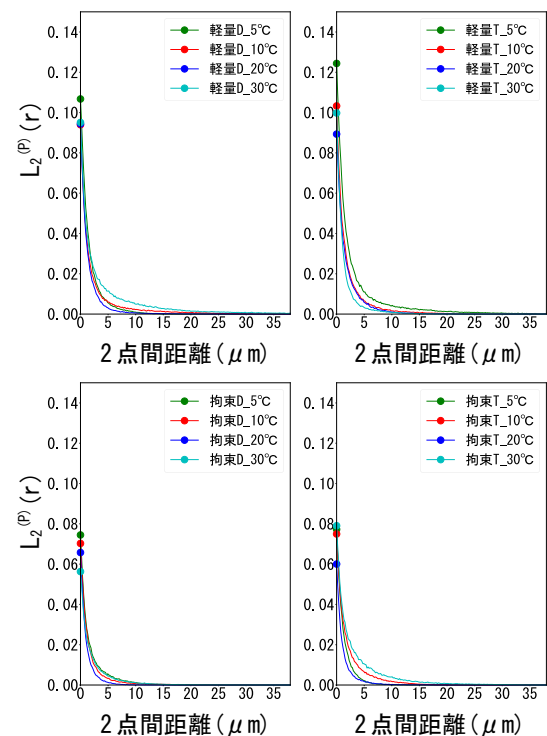


図-9 条件の変化に伴う2点間経路相関関数の変化

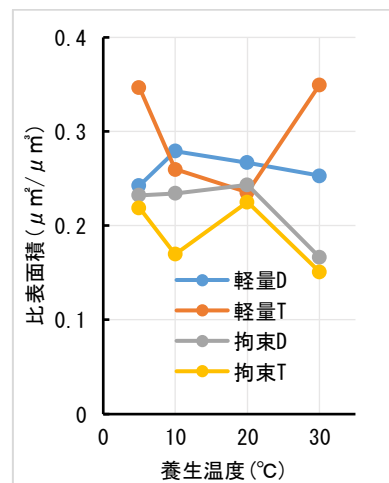


図-10 粗大毛細管空隙の比表面積

- (4) 養生温度の上昇による膨張率の増加は必ずしも空隙の比表面積を増加させない。

謝辞

本研究を行うにあたり，日本学術振興会科学研究費補助金（基盤研究(C)，研究課題番号：22K04275，研究代表者：渡辺暁央）の交付を受けた。ここに記し謝意を表す。

参考文献

- 1) Scrivener, K.L.: Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification, *Cement and Concrete Composites*, Vol26, No.8, pp.935-45,2004
- 2) 五十嵐心一，米山義広，渡辺暁央：毛細管空隙の空間分布特性の定量評価，*コンクリート工学年次論文集*，Vol.28, No.1, pp.593-598, 2006

- 3) 土門寛幸，渡辺暁央，近藤崇：養生温度の相違による膨張材混入モルタルにて作成した拘束供試体の圧縮強度特性，*コンクリート工学年次論文集*，Vol44, No.1, pp.178-183, 2022.7
- 4) 土門寛幸，渡辺暁央，近藤崇：拘束した膨張性モルタルの圧縮強度に及ぼす初期膨張特性および毛細管空隙率との対応，*コンクリート工学年次論文集*，Vol.43, No.1, pp.329-334, 2021.7
- 5) 渡辺暁央，五十嵐心一，川村満紀：加圧処理を施した繊維補強RPCの微視的構造と力学的特性，*コンクリート工学年次論文集*，Vol.26, No.1, pp.309-314, 2004.7
- 6) 米山義広，五十嵐心一：粗大毛細管空隙の空間分布特性とセメントペーストの透水性の関係，*コンクリート工学年次論文集*，Vol.29, No.1, 2007