

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 28 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K14013

研究課題名(和文) 遷移帯の存在を否定する立場からのコンクリートの物性解釈

研究課題名(英文) Interpretation of properties of concrete from the view point of denying the interfacial transition zone

研究代表者

五十嵐 心一 (IGARASHI, Shin-ichi)

金沢大学・環境デザイン学系・教授

研究者番号：50168100

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：コンクリートの物性を、骨材-セメントペーストマトリックス界面領域(遷移帯)に帰着させて考えることが多いが、その実体は必ずしも明らかではない。そこで本研究においては、電気伝導度の計測とセメント粒子の空間統計量に基づいて、遷移帯存在の可能性を調べた。その結果、遷移帯の連結に起因する現象は認められず、点過程統計量およびそのシミュレーションでも、遷移帯と考えられる局所領域の存在は確認できなかった。微細なセメント粒子にて界面は相応に充填され、界面近傍においても統計的に均質にセメント粒子は分布していた。よって、遷移帯はランダム過程の変動内の見かけの現象であり、その評価は統計学的になされるべきである。

研究成果の概要(英文)：It is believed that many properties of concrete depend on the presence of interfacial transition zone (ITZ) formed in the vicinity of aggregate particles. The ITZ comes from insufficient packing of cement particles near aggregate surfaces due to the wall effect. In this study, by using a spatial point process statistics technique, points representing cement particles were generated in cement paste matrix, and the initial packing of cement particles was evaluated by point process statistics functions. As a result, formation of the ITZ was not confirmed in terms of spatial statistics functions. Distribution of points simulated as a completely random process looked more homogenous than that for the real point process observed at long ages. Therefore, the ITZ assumed hitherto can be a phenomenon within the variance of random packing. The presence of ITZ should be interpreted properly on the basis of statistical variation.

研究分野：土木材料学

キーワード：遷移帯 壁効果 点過程 電気伝導率 物質透過性 シミュレーション 点密度 水和水

1. 研究開始当初の背景

(1) 遷移帯の歴史を簡単に振り返る。骨材-セメントペーストマトリックス界面が構造上の弱点であるという古くからの認識を証明すべく、1980年代に界面領域の組織が電子顕微鏡などの手段を使って詳細に調べられた。その結果、界面領域(遷移帯 ITZ: Interfacial Transition Zone)は界面から離れた領域(バルクセメントペースト)とは異なる微視的構造を持つと喧伝されるようになった(図-1)。その当時、この組織の特徴の相違を実証するために用いられた供試体は、骨材の周りにセメントペーストを流し込んで作製されたいわゆる打継ぎ供試体であった。誰もがこの供試体中の界面が、実際のコンクリート中の界面状態を再現すると信じていた。

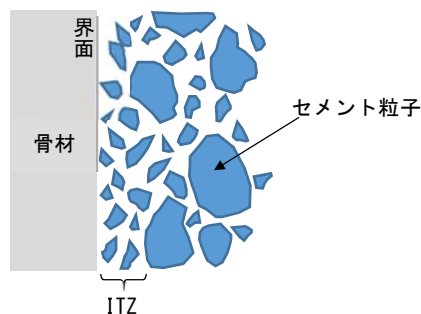


図-1 遷移帯の模式図(小さな粒子のみ接近可能; 局所的に W/C が高くなる)

(2)1980年代半ば以降にて反射電子像の画像解析法が確立されると、実際のコンクリート中の界面領域を直接観察して、定量的に評価できるようになった。その結果、練混ぜ過程を経験していない打継ぎ供試体中の界面領域は、実際のコンクリート中のそれとは全く異なることが指摘されるようになり、それまでの遷移帯という考え方の正当性は疑われるようになった。当時遷移帯に関する国際会議も開催され、会議中のディスカッションやその後の RILEM の研究委員会の報告でも、遷移帯の考え方に再考を求める記述となっている。しかし、我が国では遷移帯の存在を再考することなく現在に至っており、なかに

は未だに 1980 年代の認識のままでコンクリートの物性を遷移帯に関連付けて論じている場合も散見される。

2. 研究の目的

本研究においては、コンクリートの物性理解の“便利な概念”としての遷移帯について、空間統計学的手法を用いて再考することを目的としている。遷移帯の存在を帰無仮説的に考えて、セメント粒子充填の点過程統計量による評価および点過程シミュレーションによって、その仮説の有意性について論じる。また、遷移帯概念の一つの大きな根拠とされる遷移帯パーコレーションについて、物質透過性の計測とセメント粒子充填シミュレーションの結果を合わせて考察することによって、従来概念である「連続多孔質層の形成と連結」に対して、実証的にこれを否定しうる可能性に言及する。その結果として、これまで安易に遷移帯の存在に帰着させてきたコンクリートの物性に対して、新たな解釈を見出そうとする動きの契機になることを期待している。

また、コンクリートの内部組織の評価に関して、従来の 1 次のステレオロジーパラメータだけでなく、2 次のパラメータによる評価の有用性およびランダムという現象は、統計学的に処理、考察されるべきであることを強くアピールすることも目的としている。これによって、従来の量だけでなく分布も定量評価対象とする高度な画像評価法、もしくは画像診断法の確立への関心を喚起したい。

3. 研究の方法

(1) 物質透過性の計測とパーコレーション発生に関する検討

所定材齢にて、JSCE-G571 および ASTM C1202 に準じて、硬化後のセメントペースト、モルタルおよびコンクリート供試体の電気伝導率を計測した。また、コンクリート供試体の厚さを変化させて計測を行い、ITZ のパーコレーション発生の有無を検討した。

(2) セメント粒子充填性の評価と分布シミュレーション

各供試体研磨面の反射電子像を取得し、2

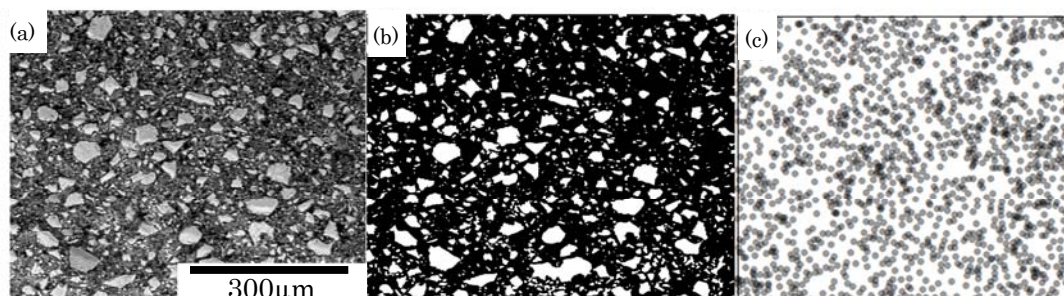


図-2 反射電子像から点過程への変換: (a) 反射電子像 (b) セメント粒子(白色)を抽出した 2 値画像 (c) 点過程

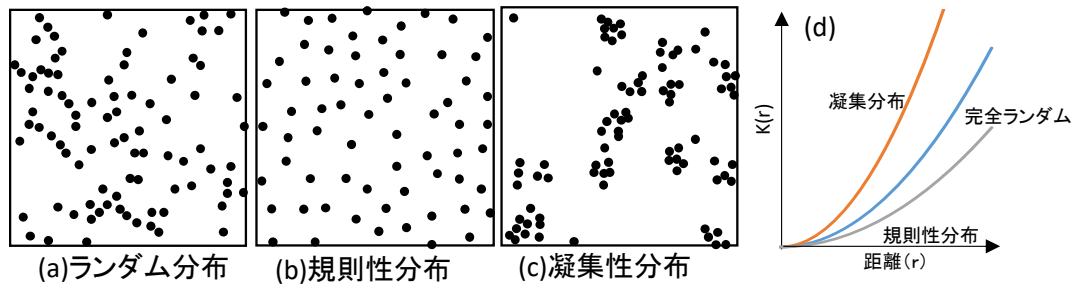


図-3 分布パターン(a)～(c)と対応するK関数(d)

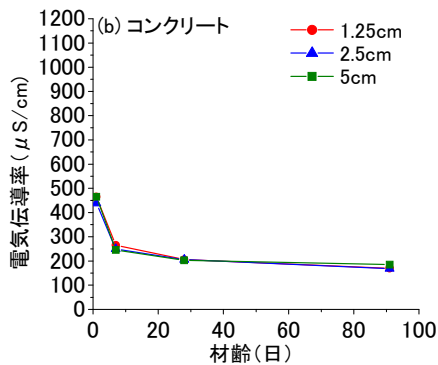
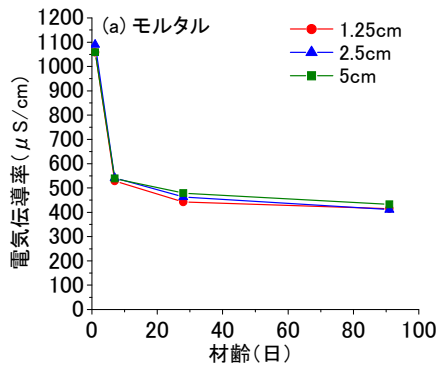


図-4 電気伝導率の変化

値化抽出されたセメント粒子の重心座標を画像解析により求めた。各粒子をその重心位置の点に置き換え、分布を点過程に変換した(図-2)。その点過程に関して点過程統計量(K関数, L関数, G関数)による定量評価を行った。K関数に基づく分布の簡単な解釈の方法を図-3に示す。図に示すように、完全ランダム状態(ポアソン過程)を表す関数に対して、評価対象がその上下どちら側にプロットされるかで、分布状態が簡単に判断できる。

また、コンクリート中のセメントペースト領域に所定数の点をランダムに発生させる2項点過程としてのシミュレーションを行い、そのK関数等の95%信頼区間を求めた。実際のコンクリート中のセメント粒子の空間統計量の関数と、シミュレーションにて求めた信頼区間を比較し、完全ランダム分布からの偏差の有意性について考察した。

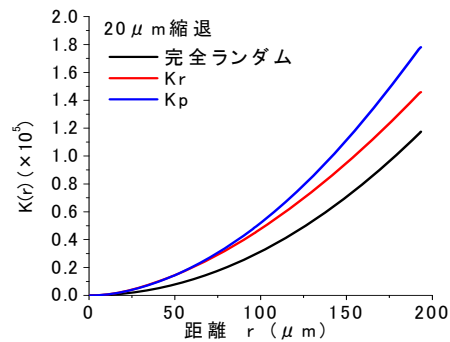


図-5 セメント粒子のK関数

(3) セメント粒子点過程特性値の変化と水和反応進行の対応性の検討

ITZを含めた全領域にてセメント粒子を点に置き換えた空間点過程とみなしたとき、それを特徴づける基本パラメーターは点密度である。しかし、点過程の要素である各点にマーク値として面積を付さない場合、点過程としての取り扱いにおいては、未水和とセメント面積に関する情報、すなわち水和度に関する情報は失われる。これに対して、粒子数に着目することにして、点密度が未水和とセメント量を反映する可能性について、点密度と面積率の対応から検討を行った。なお、この面積率の特異な変化が、ITZの存在を主張するときの根拠とされており、画像解析上重要なパラメーターである。

使用セメントの粒度分布をロジックラムラー式にて近似して、粒径の各階級幅での粒子個数を求めた。水和の進行に応じて粒径を徐々に減少させて、その都度各階級での粒子数を改めて計算し、水和度と粒子数、点密度の対応を検討した。

4. 研究成果

(1) 電気伝導率計測によるITZの確認とランダム分布性の確認

図-4に供試体厚さを変化させて求めた電気伝導率(材齢1日)を示す。供試体厚さ間で伝導率に差は全く求められない。コンクリートの骨材体積率67%と最大骨材寸法25mmを考慮すると、ITZが骨材表面に形成されて

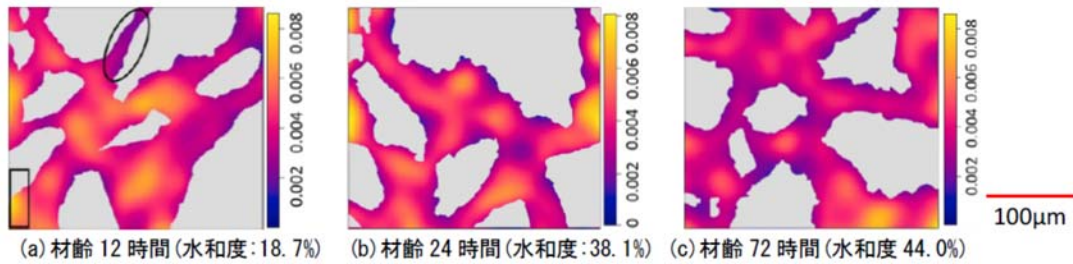


図-6 セメント粒子の点密度濃淡マップ（グレー粒子は骨材）

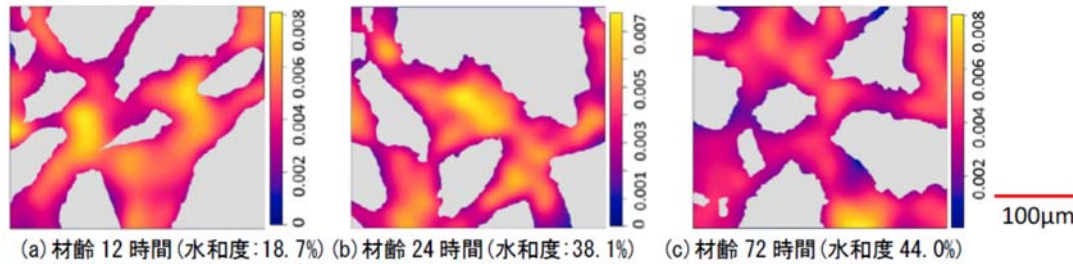


図-7 シミュレーションにより再現したセメント粒子分布

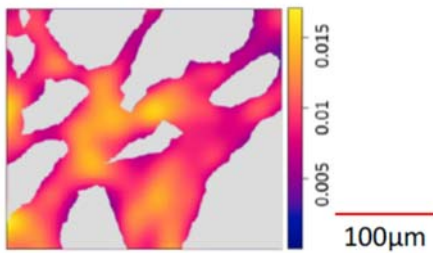


図-8 練り混ぜ直後（水和度 0%）の点密度マップ

いるならば、そのパーコレーションを生じているはずである。特に厚さ 1.25cm の供試体では、従来の考え方に従うならば、確実に両電極面間を連結する経路が存在していなければならない。しかし、材料物性としての一定の電気伝導率が得られるだけで、電気伝導特性では ITZ の存在や連結を示唆するような現象は確認できない。

図-5 に材齢 1 日における ITZ を含めた骨材界面近傍領域におけるセメント粒子分布に関する K 関数を比較して示す。一般に仮定される遷移帯厚さである 20µm の帯状領域を除いたとき、実際のセメント粒子の K 関数 (K_r) は、ランダム分布が確認されたセメントペースト中のセメントの点過程から、単純に骨材領域に存在するセメント粒子を消去した K 関数 (K_p) と短距離範囲にて完全に一致している。さらに、長距離において、実際のセメント粒子はよりランダムに近い分布を示す。これより、ITZ にはセメント粒子が不十分に配置され、界面から離れたセメントペースト領域にてその分だけ凝集性が現れるというような現象は、点過程としては確認

されないことになる。このことは、2 項点過程としてシミュレーションによってセメント粒子を完全にランダム配置した場合と、実際のセメント粒子の分布が一致したことから確認された。すなわち、界面領域が存在することによって、セメント粒子のランダム充填が影響を受けたと考えられるような空間分布の変化傾向は確認されなかった。

(2) より若材齢のセメント粒子分布のシミュレーション

上述のように、水和度が低く残存セメント粒子数の比較的多い材齢 1 日にて、ITZ と界面の影響を受けないバルクセメントペースト領域でセメント粒子の分散性に差はなく、セメント粒子は領域全体にわたってランダムに分布していると見なせる。また、長期材齢になると点密度は減少するが、そのランダム性には変化はなかった。

水和反応の進行にともないセメント粒子を表す点はランダムに消失していくと考えるならば、逆に初期状態はランダムに点を加えるシミュレーションにより再現しようと考えられる。そこで、点密度と水和度の関係を明らかにして、それをもとに初期点密度を推定して初期の充填状態の推定を行うことにした。

図-6 は若材齢のモルタル中のセメント粒子分布の濃淡マップを示している。骨材粒子間の狭隘部分（楕円囲み部）にて粒子数が少ない部分もあるが、骨材表面に接して高密度領域（四角囲み部）も存在する。図-7 はこれと同じセメントペースト領域にランダムに点を発生させるシミュレーションにより再現した粒子密度の濃淡マップである。図-6 の実際の分布同様、高密度域と低密度域が存在

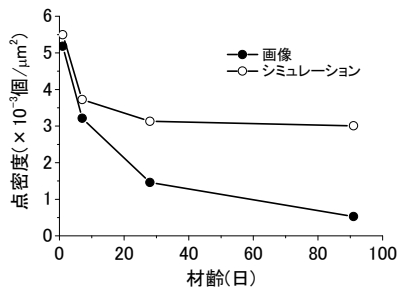


図-9 点密度の実測値とシミュレーション値の比較

し、従来指摘されてきたパッチワーク構造¹⁾がランダム配置にて再現できることを示している。

ランダムシミュレーションによる再現性が確認できたので、材齢 12 時間の未水和セメント粒子分布に点をランダムに加え、練り混ぜ直後を再現した点密度濃淡マップを図-8 に示す。骨材界面付近にて低密度になる部分は離散的に存在し、壁効果による不均質性の導入が、実際に存在しうることを推察される。しかし、セメントペーストマトリックス全体としてみれば、材齢を経た状態よりも濃淡差は小さく、明らかに統計的に均質なランダム状態にあるとみなされる。以上より、ランダム点過程として考えても、セメント粒子が密になる部分と疎になる部分からなるパッチワーク構造は再現され、かつ若材齢期はセメントペースト領域全体で、粒子密度分布に大きな差はないと考えられる。よって、界面領域であってもそこに粒子が存在できないということではなく、微粒子にて相応に充填されていると推察される。また、セメント系材料を 2 相材料 (セメントペーストと骨材) ととらえる従来の考え方を拡張して、界面相を加えた 3 相材料とすべきという考え方に対して、図-6~8 の結果は明らかにこの考え方を支持しない。つまり、他の相と区別できる領域として骨材周囲に一定厚さで存在するという理想的な状態とは、実態は全く異なっている。

(3) 水和反応の進行にともなう点過程特性値の変化

以上の結果より、セメント粒子の分布はランダム過程であって、界面付近にはセメント粒子充填不足を生じて、局所的に水セメント比の高い領域が形成されるとは考えにくい。よって、従来の ITZ の観察はランダムなセメント粒子分布中の、低粒子密度領域を観察し、それを強調して主張していることが考えられる。統計的な観点から言うならば、ランダムな変動の範囲内の現象を観察しているにすぎず、その有意性については再考すべきであると考えられる。また、これまで画像からセメントの水和反応を定量評価することに関しては、単純に面積率 (1 次のステレオロ

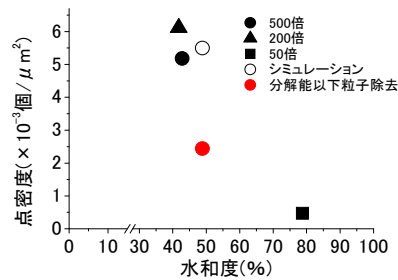


図-10 観察倍率による点密度の相違

ジー量) の変化だけに着目してきたが、本研究の独自の視点である点過程として評価を行うならば、分布という観点から水和反応の進行が評価できることも示している。

さらに、従来 ITZ を同定してきた観察倍率は、ランダムな変動を評価するという観点からいうと、高倍率に過ぎるようにも思われる。そこで、より低倍率にてセメント粒子分布を評価すること (逆に視野が大きくなり、標本数であるセメント粒子数が増す) の妥当性について検討を加えた。この場合も、点過程として水和反応をシミュレーションすることにし、その要点は以下のとおりである。

- ① 初期のセメント粒度分布はロジックラムラー式にしたがう。
- ② セメント中に質量の 5% の石灰石微粉末が含まれ、その反応性は無視できる。
- ③ セメント粒子は球形であるとして、所定の水和度に達するまで粒子径を縮退させる。その都度全粒子個数を求め、個数体積密度を求める。
- ④ ③にて求められる 3 次元の質量分布から平均粒子径 $E[H]$ を求める。単位体積当たりの粒子数 N_V と平均径 $E[H]$ から、2 次元断面に現れる粒子数 N_A を推定する DeHoff 式 (式[1]) を用いて、観察される未水和セメント粒子数を求める。この粒子数と実際に観察された粒子数、すなわち点密度を比較する。

$$N_A = E[H]N_V \quad [1]$$

図-9 にセメント点密度のシミュレーション値と実際の画像中の点密度を比較した結果を示す。材齢 1 日および 7 日の早期材齢において、シミュレーションは実際に観察される粒子数を適切に再現できているようである。これより、同じ手法を用いた前述の練混ぜ直後の粒子分布シミュレーションは妥当なものと考えられる。しかし、より長期材齢ではシミュレーションの再現性はあまりよくない。これはセメント中に含まれる石灰石微粉の個数が極めて多く、水和が進行してセメント粒子が減少すると、相対的に微粉で残存し続ける石灰石粒子個数の影響が現れるためと考えられる。

図-10 に観察倍率による点密度の相違とシ

シミュレーションによって求めた点密度の対応を示す。シミュレーション値は、従来の反射電子像観察にて採用されてきた500倍、およびそれよりも低い200倍の画像中のセメント粒子点密度とほぼ一致する。すなわち、従来セメント面積率が正しく評価され、水和度測定に用いることができるとされる倍率の画像であれば、点密度は面積情報を反映していることを示す。また、本研究にて提案しITZ領域を含めて分布を推定したシミュレーション手法では、高倍率画像との一致性を考える限り、合理的な推定がなされているものと判断される。

(4)まとめ

遷移帯 (ITZ) をセメント粒子数が局所的に少ない領域と考え、2次のステレオロジー評価手法の1つである点過程法を用いて、マトリックス領域内での分布の評価を行った。その結果、従来ITZであるとされてきた領域は、セメント粒子のランダム分布の変動の範囲内の特徴を観察しているようであり、点過程統計量の観点からはITZとしての有意性は認められなかった。また、この手法の妥当性を検証する目的で、水和進行と点密度の対応も明らかにすることができた。

その一方にて、可能な限りの若材齢 (セメントの水和の始発以前のなるべく練混ぜ直後に近い材齢) における界面領域を実際に観察するため、いくつかの試料調整法を試みたが、信頼できる試料作成を行うことができなかった。セメント粒子配置の初期条件は、その後の組織形成に重大な影響を及ぼすと考えられること、および本研究にて石灰石微粉による充填の影響が示唆されていることから、今後は石灰石微粉も含めた微細粒子が界面を充填することに関して明らかにしていく必要がある。この点については、現在の最先端の組織観察手法であるX線CT法などで初期状態が解明されることを期待したい。これによって、コンクリートの組織形成シミュレーションの初期条件が明確になれば、ITZが力学特性や物質透過性に及ぼす影響について新たな知見が得られると確信している。ひいては、新たなセメント系材料開発にシミュレーションの手法を採り入れることに道を拓くことにつながると考えられる。

参考文献：

- 1) Diamond, S.: The patch microstructure in concrete: Evidence that it exists and is not a backscatter SEM artifact, *Cement and concrete Composites*, Vol.28, No.7, pp.606-612, 2006.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 3件)

- (1) 永川彰悟, 五十嵐心一: 水和反応の進行にともなうセメント粒子の点過程特性値の変化, *コンクリート工学年次論文集*,

Vol. 40, No. 1, 2018. (掲載決定) (査読有).

- (2) 吉川峻生, 内藤大輔, 五十嵐心一: 点過程シミュレーションによるセメント粒子初期配置の再現, *コンクリート工学年次論文集*, 査読有, Vol. 39, No. 1, pp. 463-468, 2017. (査読有)
- (3) 吉川峻生, 内藤大輔, 五十嵐心一: 点過程統計量と電気伝導率にみる遷移帯存在の可能性, *コンクリート工学年次論文集*, Vol. 38, No. 1, pp. 669-674, 2016. (査読有)

〔学会発表〕 (計 3件)

- (1) 永川彰悟, 五十嵐心一: 水和反応の進行にともなうセメント粒子点過程特性値の変化 (平成29年度土木学会中部支部研究発表会, 2017. 3. 2 名古屋大学)
- (2) 吉川峻生, 五十嵐心一: モルタル中の未和セメント粒子の空間分布評価 (平成28年度土木学会中部支部研究発表会, 2017. 3. 3 金沢大学)
- (3) 吉川峻生, 五十嵐心一: コンクリート中のセメント粒子のランダム性の評価 (平成27年度土木学会中部支部研究発表会, 2016. 3. 4 豊田工業高等専門学校)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

五十嵐心一 (IGARASHI, Shin-ichi)

金沢大学・理工学研究域環境デザイン学系・教授

研究者番号: 50168100