

報告 SPring-8 における X 線 CT 像によるモルタル微細構造の観察

人見 尚^{*1}・三田 芳幸^{*2}・斉藤 裕司^{*3}・竹田 宣典^{*4}

要旨：コンクリート劣化の要因となる物質移行経路の把握を目的として、セメントペースト部の細孔構造を3次的に把握する方法を検討した。本報告では、大型放射光施設 SPring-8 においてモルタル試料に X 線 CT 観察を行い内部の断面を撮影した。得られた断面図の評価のために、コンクリート物性値の一つである細孔径分布に注目し、同じ試料で水銀圧入法により求められた値と、断面図から画像処理で空隙を抽出しその面積から求めた値との比較を行い、傾向的に合致する結果を得た。この結果より断面図から抽出した空隙が水銀圧入法で求めた細孔径分布に近いことを見いだした。

キーワード：X 線 CT, モルタル, セメントペースト, 細孔径分布, 水銀圧入法

1. はじめに

コンクリートは粗骨材、細骨材およびセメントペーストより構成される。セメントペーストは、数ミクロンの空隙である細孔が分布するスポンジ状の構造を持つことが知られている。近年、コンクリートが長期の間に変化し、その品質が劣化することが分かってきた。この劣化の原因は、主にセメントペースト部分の空隙を経路として、有害物質の侵入や、セメントペーストの成分の溶脱にあることが分かってきた。

セメントペーストは多孔質構造をもち、細孔の直径はナノメートル程度から数十 μm で分布しており、水和反応による固化の過程で消費されなかった水分が充填されている。コンクリートの品質変化は、この細孔に存在する水分を経路としたイオンの移動によって引き起こされるとされる。このため、コンクリート品質変化の把握や予測には、コンクリート中の細孔構造の把握が重要となる。

コンクリート内部の細孔構造の視覚的な把握に関する報告はごくわずかである。田中ら¹⁾は、コンクリート試験体の細孔中にガリウムを高圧

で注入し、研磨によって出した断面の EPMA 観察を行い、ガリウムの分布から断面図中の細孔を求めた。Landis ら²⁾は、X 線 CT によって細孔構造の把握を試みた最初の例と思われる。この報告ではモルタル試験体の断面図が示されている。本研究では、配合や劣化状況に応じて様々なコンクリートの細孔構造を3次元データとして収集することを目的として高輝度光科学研究センターの SPring-8 において X 線 CT 撮影を行った。得られたコンクリート断面図の評価のため既知の物性値である細孔系分布を比較した結果についても併せて報告する。

2. X 線 CT 撮影の方法

2.1 SPring-8 の概要

SPring-8 は兵庫県西部の西播磨学園都市に位置する周長約 1.5km の蓄積リングを中心にした大型放射光施設である。加速された電子は蓄積リングで周回運動しており、そのエネルギーが 8 ギガ電子ボルトに相当する。電子は電磁石などで軌道を変えられ円運動しているが、軌道変更の際に接線方向に電磁波を放射する。これが

*1 (株)大林組 技術研究所土木材料研究室 工博 (正会員)

*2 (株)大林組 東京本社原子力本部技術部 工修 (非会員)

*3 工博 (正会員)

*4 (株)大林組 技術研究所土木材料研究室 グループ長 工博 (正会員)

表-1 各元素および材料の光子の質量減衰係数 μ_m (cm²/g)

エネルギー (MeV)	H	C	O	Al	水	コンクリート (密度 2.35)	空気
0.010	0.3854	2.373	5.951	26.22	5.157	26.16	4.969
0.015	0.3764	0.8073	1.8360	7.955	1.579	8.075	1.527
0.020	0.3695	0.4419	0.8653	3.441	0.7505	3.510	0.7220
0.030	0.3570	0.2562	0.3779	1.128	0.3455	1.142	0.3251
0.040	0.3458	0.2076	0.2585	0.5685	0.2502	0.5683	0.2312

放射光と呼ばれ、主にX線が含まれている。実験者はこれを導波管で取り出して利用する。大型放射光で発生しているX線の特徴は、高い平行性と輝度および広い範囲のエネルギーが含まれていることである。本研究では軽元素からなるモルタル観察のため、金属観察を目的とした市販のX線CTの設定より低く、SPring-8以外の施設では実現困難なエネルギーを必要とする。

2.2 撮影原理

X線CTは、図-1に示すように観察物にX線を照射し、透過したX線のつくる2次元像を回転させながら複数枚撮影し、その画像から数値演算処理により断面図を再構成する観察法である。撮影で得られる生データは、レントゲン写真と同様に厚さ方向の情報が圧縮されている透過像に相当する。画像の再合成法として本報告ではFBP (Filtered Back-Projection)法を用いている。FBP法とは、フーリエ変換を用い得られた画像のX線強度の2次元情報を、位置の関数から強度の関数に変換し (フィルタ演算 (Filtering)), この関数を構成 (逆投影(Back-Projection)) して断面図を得る方法である。

透過したX線は蛍光CCDカメラで受光され、画像として記録される。今回用いたCCDカメラ受光部の大きさすなわち視野は、縦横共に500 μ m四方で、受光の単位となる画素数は、縦横共に1000個四方である。このため1画素辺りの寸法は、0.5 μ m四方となる。

(2) 試料作成

試料は、普通ポルトランドセメントと最大粒径 210 μ m 以下の細骨材からなるモルタルを砕

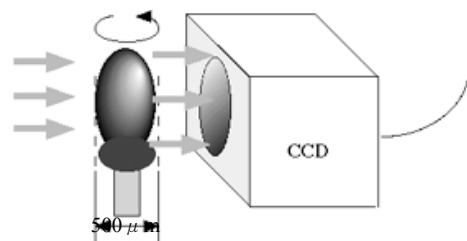


図-1 X線CT撮影の概念図

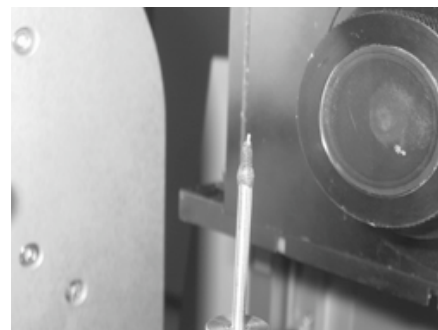


写真-1 治具に固定した試料

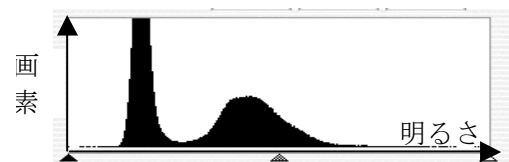


図-2 補正前断面図の輝度分布

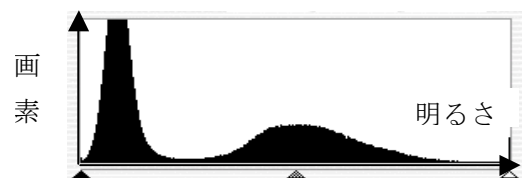


図-3 補正後断面

いたものを用いた。この試料は、齊藤ら³⁾の報告にあるものと同一で、試料の配合に関して3水準、すなわち水セメント比が40, 50および60%のものを用いた。また同条件のモルタルに電気化学的劣化促進試験により人工的にカルシウム成分を溶脱させた試料も用いた。以下、本報告

では、溶脱前の試料を健全試料、溶脱後の試料を変質試料と呼ぶ。材齢は 1200 日以上で水和はほぼ終了したと判断した。

撮影は試料を水平方向に回転させて 180° まで行う。いずれの角度の試料も CCD カメラの視野に収める必要があるために、試料の幅は 500 μm 以下とならなければいけない。

試料作成の手順は以下の通りである。モルタル片を粉砕する。光学顕微鏡で観察して適切と思われる破片を選択し、ガラス製の直径 700 μm の細管の先端に粘土で固定する。細管を真鍮製の治具に固定する。試料には観測時間中に X 線が照射される。粘土の熱変形により試料が傾かないように、試料固定にはバランスを考慮しなければならない。写真-1 に治具に固定後の試料を示す。

(3) 撮影方法

試料を撮影ステージに固定し、試料が CCD カメラの視野から出ないように回転軸を中心に合わせるために、ステージ位置を調整する。調整終了後に実際の撮影を行う。照射する X 線のエネルギーは、表-1⁽⁴⁾に示す X 線吸収率の関係より、コンクリート構成元素と空気の吸収の差が大きくなるように 15keV と定めた。

撮影枚数は、0° から 180° までの角度で 0.24° 刻みの 750 枚である。これに背景などの撮影等を加え、全部で 903 枚の撮影になる。所要時間は 2 時間弱である。

(4) 再合成方法

断面図再構成には、SPring-8 が独自に無償公開しているソフトウェア群を用いた。これらには、再合成に必要な画像上の中心軸を確認するソフトウェアなどが含まれている。再合成で得られる画像は回転軸に平行な面での断面図となり、16 ビットの Tiff 形式のグレースケールの画像ファイルとして生成される。

2.3 撮影結果

断面図の各画素は、 2^{16} すなわち約 65000 階調の輝度で表現されている。実際の画像と輝度の表現が逆で、空隙が暗い色調で表現されている。

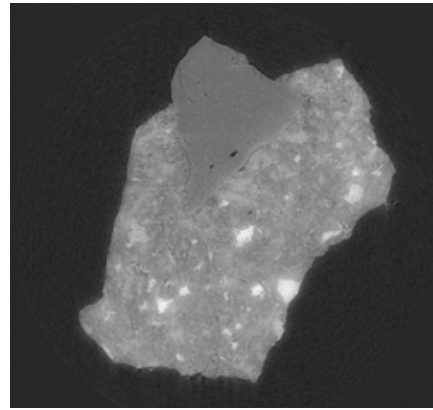


図-4 水セメント比 40%の健全モルタル断面
(調整前)

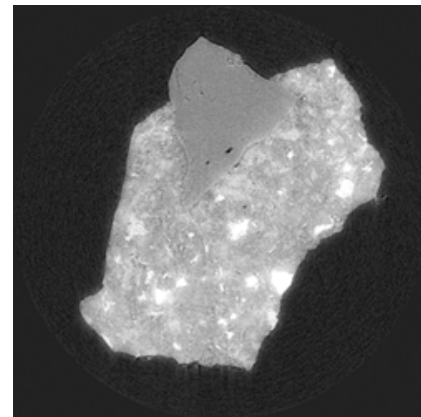


図-5 水セメント比 40%の健全モルタル断面

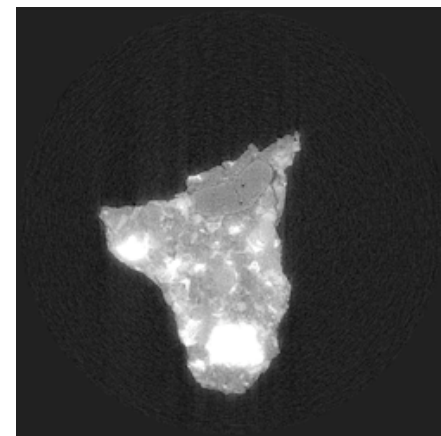


図-6 水セメント比 50%の健全モルタル断面

画像の輝度を横軸、輝度の出現頻度を縦軸としたヒストグラムで、断面図の輝度分布が求められる。図-2 のように加工前の断面図の輝度分布は偏っている。本報告では画像加工ソフト (Adobe 社の Photoshop) を用い、図-3 のように実画像の輝度分布が全領域に広がるように調整した。図-4 に調整前の断面図を示す。調整前の画像では空隙が認識しづらい。

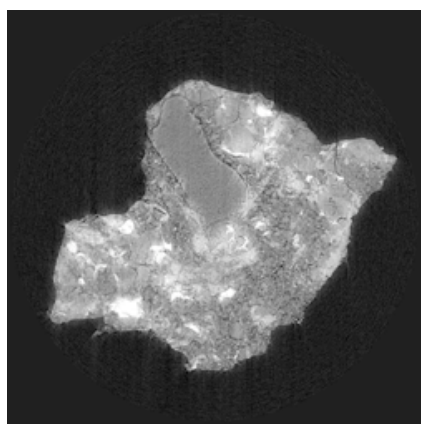


図-7 水セメント比 60%の健全モルタル断面

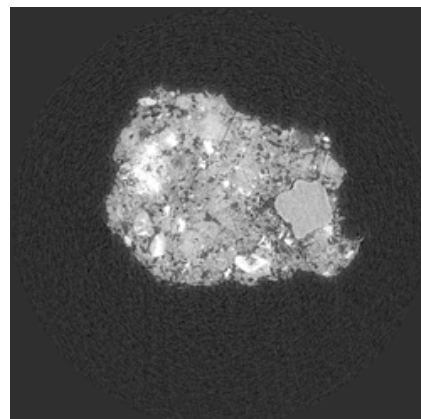


図-9 水セメント比 50%の変質モルタル断面

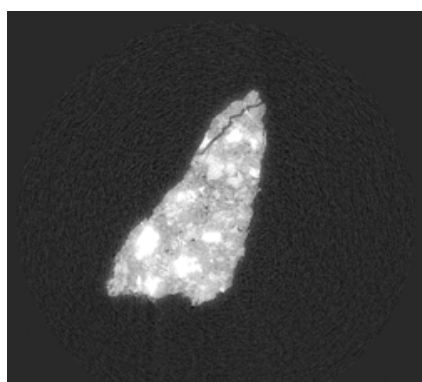


図-8 水セメント比 40%の変質モルタル断面

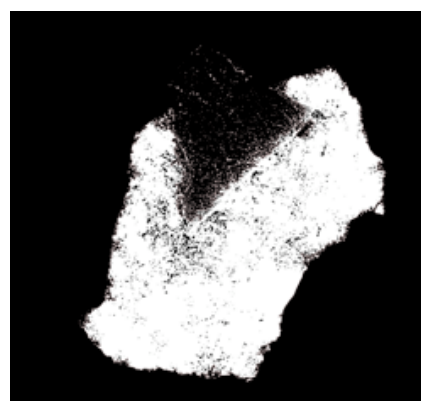


図-10 水セメント比 40%の2値化健全モルタル

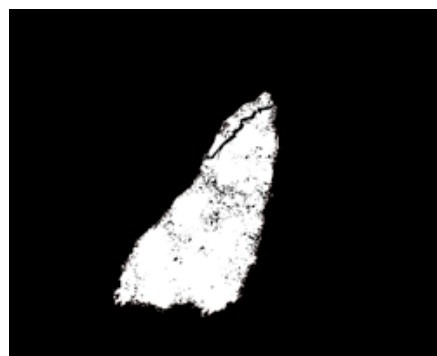


図-11 水セメント比 40%の2値化変質モルタル

図-5 に水セメント比 40%の場合の断面図の例を示す。断面図を詳細観察した結果を以下に示す。空隙は一様分布ではなく、泡の分布のように並ぶ様子が分かる。図-6 および図-7 に、健全試料の水セメント比が 50 および 60%のモルタル例を示す。後者では、細骨材が断面図に入りその周囲に空隙が多く分布している。いずれの試料も、明るい数ミクロンのクリンカー様の密な固体を中心に空隙の少ない領域が分散し、その間に空隙が存在するような構造になっている。水セメント比が上昇するにつれて、空隙が目立つ傾向が確認できる。また、数ミクロン幅の微細なひび割れ様の空隙も確認できる。

また図-8 と図-9 に変質試料の水セメント比 40%と 50%の試料の断面図を示す。60%の試料は撮影中の試料のずれにより取得できていない。健全試料に比べると明らかに空隙の量は大きく、クリンカー様の固体数も減少している。溶脱により消失したこの固体は、未水和の

セメントクリンカーであったと思われる。

2.4 分解能

断面図は縦横一辺が $0.5 \mu\text{m}$ の画素より構成されている。断面図の空隙を判別するためには、最低 3 画素分の連続した色調の異なる部分が必要となる。再合成時に現れる同心円状のノイズなどがあるために、一画素のみの孤立した暗部を空隙と扱うことはできない。このため可能な最小直径は 3 画素分の $1.5 \mu\text{m}$ と判断した。

3. 断面図からの空隙の抽出

3.1 輝度分布からの考察

細孔構造の立体的な把握のために、断面図から空隙の抽出を試みた。抽出条件を一定にするために断面図の輝度に共通なしきい値を定めた。

図-3 の輝度分布に対し、様々なしきい値を試行した結果、左側に現れる輝度の極大は試料周囲に存在する空気の部分を示し、右側の極大が試料内部の分布を示すことが分かった。モルタル中の空隙の抽出は、試料内部を表す輝度分布の中間でしきい値を定めることにより可能になる。現状ではこのしきい値に関して明確な値を決定するに至っていない。図-3 に示すように輝度分布ではモルタル中の空隙と試料の分布が混合し、一つの広い分布を形成していると考えられる。コンクリートやモルタルの一般的な細孔径分布に示されているように、細孔の直径は本測定での画素の寸法よりも小さい範囲にも多数分布している。画素はあくまでもその領域での空隙や物質を含めた輝度の平均値である。このため、本報告ではしきい値を暫定的に定めた。この決定法は今後の課題とする。

3.2 抽出した断面図

図-10 と図-11 に空隙部分を黒で、物質部分を白で表示するというように 2 色で表示、すなわち 2 値化した水セメント比 40%の健全および変質モルタルの断面図を示す。それぞれ細かい点状に空隙が分散していることが分かる。特に健全モルタルでは空隙のない部分が円状に存在すること、細骨材周囲で空隙量が多いことが見て取れる。また変質モルタルでは、健全のものに比べての空隙量の増加や、微細な亀裂の存在が見て取れる。

4. 細孔径分布による評価

4.1 評価の必要性

X 線 CT 法で得られた断面図より空隙を抽出する過程で、画像を空隙と材料に分類する 2 値化の作業が必要となる。しかし現状ではしきい値が厳密に定められないという未解決の課題が存在し、抽出した空隙が実像かどうかの評価が

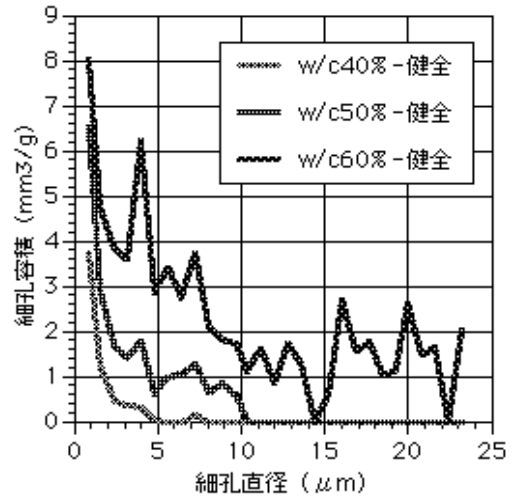


図-12 健全モルタルの細孔径分布の算出結果

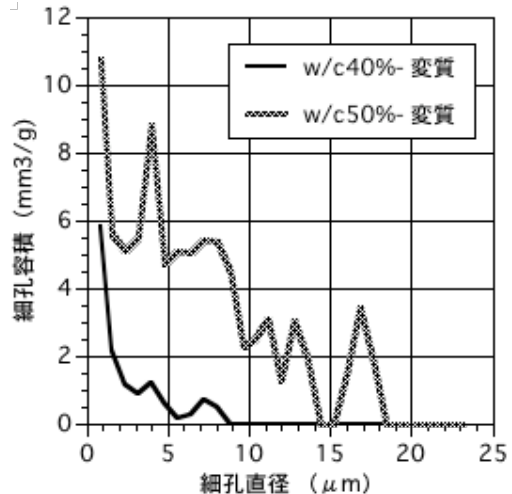


図-13 変質モルタルの細孔径分布の算出結果

必要となる。このため、コンクリート中の空隙を定量的に評価する物性値として、細孔径分布に着目した。本報告では実測値として得られている水銀圧入法による細孔径分布と、断面図より以下に示す方法により求めた細孔径分布と比較した。

4.2 断面図からの算出

断面図より細孔径分布を求めた。算出の手順を以下に示す。

- (1) 2 値化した断面図より画像処理を施し、各画素の輝度を判別し空隙情報をデータとして抽出する。
- (2) 水銀は表面張力が強く球状に侵入すると仮定し、各空隙内部の最大内接円で埋めることにした。厳密な円になる可能性は低いことと画像に混入する空隙中のノイズを排除

することを目的として、内接円内に物質を示す画素の若干の混入を許している。

- (3) さらに、まだ埋まっていない空隙部を順次径の小さい内接円で埋める。
- (4) これらの内接円の直径が細孔径に当たる。実際の測定法でも圧力上昇に応じて順次径の小さい細孔に水銀が侵入する。
- (5) 細孔容積に換算するために、侵入する水銀の体積は各細孔の径で換算した。
- (6) 実測定法の試験体体積を模擬するために、断面図の面積と等価な体積の試験体に換算した。

4.3 水銀圧入法による測定値との比較

測定に用いた試験体は前述の通り水銀圧入法での測定値が得られている。個々の断面図固有の性質を排除するためにそれぞれの試料に関し5点の断面図を求め、径ごとに単純平均を施して細孔径分布を求めた。図-12と図-13に健全および溶脱試料で水セメント比40~60%の細孔径分布の算出結果を示す。分解能の制限より1 μ m以上の細孔径に関しての結果である。斉藤らの観察結果は径に関して対数表示のため、厳密な値を読み取ることが困難である。このため本報告ではおおまかな比較を行った。水銀圧入法の結果では、健全試料で細孔径が1 μ m付近の細孔容積が水セメント比40%で0.5[mm³/g]以下、同じく60%で1.0[mm³/g]程度で、これより細孔径の大きな領域では細孔容積は0[mm³/g]である。変質試料では細孔径が1 μ m付近の細孔容積が水セメント比40%で1.5[mm³/g]、同じく50%で2.5[mm³/g]程度で、これより細孔径の大きな領域では3 μ m以下で細孔容積は2.0[mm³/g]程度である。全体の分布は、概して水銀圧入法の結果より大きめであるがほぼ同様の結果を得た。さらに、水セメント比が大きくなるにつれて細孔容積も大きくなる傾向が明確に現れ、これも水銀圧入法の結果と同様となっている。変質試料では、容積の増加と大きな径の細孔が現れる傾向が見て取れ、水銀圧入法の結果に沿った傾向を示してしている。全体的に、

径の小さな部分でのずれが大きい。これは水銀圧入法の結果との精密な比較を含め今後の課題である。

5. まとめ

大型放射光施設 SPring-8 を用いて、モルタル試料の X 線 CT 撮影を行った。得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 現状の分解能は1.5 μ m程度であった。
- (2) 断面図のよりクリンカ様の固体の周囲に空隙が散在する傾向が見られた。
- (3) 細骨材の周囲には空隙が多く存在した。
- (4) 断面図の比較で、水セメント比が大きくなる場合や溶脱させた試料は空隙量の増加の傾向が見られた。
- (5) 断面図の二値化で空隙を抽出し、細孔径分布算出方法を考案した。
- (6) 水銀圧入法で求めた細孔径分布と傾向的に同様の結果を得た。
- (7) 細孔量も水セメント比が大きくなる場合や溶脱の場合に大きく増加する水銀圧入法の結果と同様の傾向を確認した。

本研究は、高輝度光科学研究センター SPring-8 のビームラインを用いた研究の成果です（課題番号 2003A0151-NIL2-np, 2003B0207-NI-np）。ここに銘記し、謝意を表します。

参考文献

- 1) 田中亨二, 胡桃碧青文: セメント硬化体の細孔観察手法の開発, 日本建築学会構造系論文集, Vol.532, pp.87-95, 2000.6
- 2) Landis E.N., Petrell A.L., Nagy E.N.: Examination of pore structure using three-dimensional image analysis of microtomographic data, Concrete Science and engineering, Vol.2, pp.162-169, Dec 2000.
- 3) 斉藤裕司・中根淳・辻幸和・藤原愛: 材料と配合の相違が電気化学的浸透手法によるモルタルの変質性青に及ぼす影響, 土木学会論文集, No.564, Vol.35, pp.155-168, 1997.5.
- 4) 中村尚司: 放射線物理と加速器安全の工学, 地人書館, 第2版, pp.52. 2001.