

論文 毛細管空隙の空間分布特性の定量評価

五十嵐 心一^{*1}・米山 義広^{*2}・渡辺 暁央^{*3}

要旨：セメントペースト中の粗大な毛細管空隙構造の3次元的な空間分布特性を把握するために、領域内の任意の2点およびその2点間経路が、毛細管空隙相に存在する2点相関関数を求めた。その結果、初期材齢にて3次元空隙構造を代表する領域寸法が若干変化するが、その後の変化は小さいことが示された。また材齢の進行にともない空隙の空間分布に不均質性が強く現れ、その傾向は低水セメント比ほど大きい。さらに、低水セメント比では高水セメント比の高々1/2程度の連続性を持つ空隙が3次元空間に存在するに過ぎず、かつ、その存在割合は低いことが相関関数を用いて定量的に示された。

キーワード：2点相関関数，反射電子像，ステレオロジー，毛細管空隙，ランダム分布

1. 序論

セメント系材料の内部組織を定量的に評価し、これから水和反応過程や組織の特徴を論ずることにおいて、1980年代初期にセメント系材料への適用が提案された反射電子像の画像解析法が果たしてきた寄与は非常に大きい¹⁾。著者らも、この画像解析法を用いて、反射電子像の分解能よりも大きく、かつコンクリートの強度特性や物質透過性に重大な影響を及ぼすと考えられる粗大毛細管空隙構造の特徴を明らかにしてきた²⁾。この場合、定量評価の基本則として用いられるのは、対象材料に対して等方性、ランダム、および空間的に均質の仮定を行い、任意の2次元断面に現れた着目相の面積率 (A_A) は3次元空間における体積率 (V_V) に等しいとするステレオロジーの古典的な原則 (Delesse の法則： $A_A=V_V$) であった。これを用いるならば、定量評価の対象とする着目相の形状や寸法に対する仮定を必要とすることなく、2次元断面情報から、非常に簡単に着目相の3次元空間内における総量の定量評価が可能となる。

しかし、その一方において、コンクリートの物性を考える場合、内部組織中のある特徴の総量だけでは決まらず、その他の幾何学的特性が

物性に密接に関係するという事は、これまでも指摘されてきたことである。例えば、物性への最大の影響要因と考えられる毛細管空隙構造においても、その空隙の総量だけでなく、細孔径分布や幾何学的配置、連続性などがコンクリートの物質透過性に深く関係している。

2次元の断面の特徴から、その材料の3次元の幾何学的特徴を定量的に推定することを主眼とするステレオロジーにおいて、空間配置の定量評価は2次のパラメーターを使用することにより可能であり、その評価の基本となる特性値は2点間の相関性である。このことに関して、Lange³⁾は早くからこれを反射電子像の画像解析による毛細管空隙の評価に取り入れることを試みているが、相関性を細孔の分布に関する幾何学的特徴や、それを生じさせた水和反応の特徴に関連付けた考察はなされていない。

本研究は、空間分布特性の把握が、コンクリートの物性との関連において最も重要と考えられる毛細管空隙に関して、2点相関関数による評価を行い、配合および材齢の相違にともなう分布特性の変化を、定量的に評価することを目的とする。さらに、2点間を結ぶ経路全体の相関性を比較し、一般的な画像解析手法で検出される

*1 金沢大学 大学院自然科学研究科助教授 博士 (工学) (正会員)

*2 金沢大学 工学部土木建設工学科 (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)

粗大毛細管空隙構造に関して、その幾何学的特徴と連続性に関わる定量的な考察を行うことを目的とする。

2. 実験方法

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る。また、使用した混和剤は、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤である。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の高性能 AE 減水剤添加量は、セメント質量の 0.5% である。セメントペースト打ち込み後 24 時間にて脱型し、所定材齢まで 20°C の水中養生を行った。

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 時間浸漬して水分との置換を行った。その後、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-パラジウム蒸着を施して、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、試料採取部位を常に一定(供試体高さの中央・中心部)にし、試料採取による変動を最小限するよう特に注意を払った。

4 分割反射電子検出器を備えた走査型電子顕微鏡を用いて、観察倍率 500 倍にて研磨面の反射電子像をコンピューターに取り込んだ。一試料に対して取り込む画像の数は、画像解析結果の統計的な変動を考慮して、セメントペースト中から無作為に最低 10 箇所以上の画像を取り込んだ。それぞれの像は 1148×1000 画素からなり、1 画素は約 0.22×0.22 μm に相当する。取り込んだ画像に対して、ノイズ除去等の 1 次フィルター処理を行った後、毛細管空隙(粗大毛細管空

隙)を抽出するように、動的閾値法を用い、それが目視判断と一致するようにして二値化を行った。毛細管空隙に相当する画素を計数することにより面積を求め、前述の原則に基づきこれを体積率に等しいとした。また、求められた未水和セメント体積率と練り混ぜ初期のセメントの体積率の比から水和度を求めた²⁾。

2.3 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、毛細管空隙相を Y とする。セメントペースト中の任意の点の位置を 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。

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

点 x_i が相 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_1, x_2 が同じ相である同時確率 $P\{I(x_1)=1, I(x_2)=1\}$ を用いて、2 点相関関数 $S_Y^{(2)}(r)$ は以下の様に定義される⁴⁾。

$$\begin{aligned} S_Y^{(2)}(r) &\equiv \langle I(x_1)I(x_2) \rangle \\ &= P\{I(x_1)=1, I(x_2)=1\} \end{aligned} \quad (2)$$

ここに、 $r=|x_2-x_1|$ が 2 点間の距離を表し、 $\langle \rangle$ は期待値を意味する。

また、この 2 点相関関数を拡張して考えると、任意の距離 r 離れた 2 点だけでなく、その間を結ぶ直線経路がすべて同じ相に載る確率も求めることができる。これを上述の 2 点相関と区別するために、ここでは 2 点間経路相関関数 $L_Y^{(2)}(r)$ と呼ぶことにする。

$$\begin{aligned} L_Y^{(2)}(r) &\equiv \langle I(x_1) \cdots I(x_j) \cdots I(x_n) \rangle \\ &= P\{I(x_1)=1, \dots, I(x_j)=1, \dots, I(x_n)=1\} \end{aligned} \quad (3)$$

ここに、点 x_j は点 x_1 と x_n を結ぶ直線上の点であり ($1 \leq j \leq n; j=1,2,\dots,n$)、このとき、2 点間の距離は $r=|x_n-x_1|$ である。

(2) 計算方法

2点相関関数を求めるアルゴリズムは多数存在し、例えば Lange ら³⁾は細孔に関する2値画像に対して、所定の距離だけ平行移動を行い、原画像と移動後の画像の細孔相の重なり面積から、2点相関関数を計算している。本研究においては、画像操作の簡便性を考慮して、画像内の任意の点を原点として、所定の方向に複数の放射線（テンプレート）を引いたとき、その原点と各放射線の端部が同相上にある確率を求めることにより2点相関関数値を計算した⁴⁾。

図-1に放射線テンプレートによる2点相関関数値の求め方を模式的に示す。図(b)に示すような粗大毛細管空隙（細孔）抽出画像に対して、任意の位置に所定の放射線長さを持ったテンプレートを載せる。このとき、原点と放射線の端部が2点間距離 r に相当し、この両端部が同一相（本研究の場合は粗大毛細管空隙）に載るか否かを判定した。これをすべての放射線方向で判定したのち、改めて別の場所（任意に設定した格子点）に放射線テンプレートを移動し、同じ判定を繰り返した。放射線の長さは、画素を単位として200画素相当長さまで変化させることにした。空隙を抽出した1枚の画像（2値像）に対して、各2点間距離 r に対して総点数が10000点となるまで放射線テンプレートを置く試行を繰り返し、2点関数の値 $S_Y^{(2)}(r)$ を求めた。また、以上の試行において、2点間の直線経路上にあるすべての画素が同一相に入る試行の数を求め、2点間経路相関関数 $L_Y^{(2)}(r)$ を求めた。

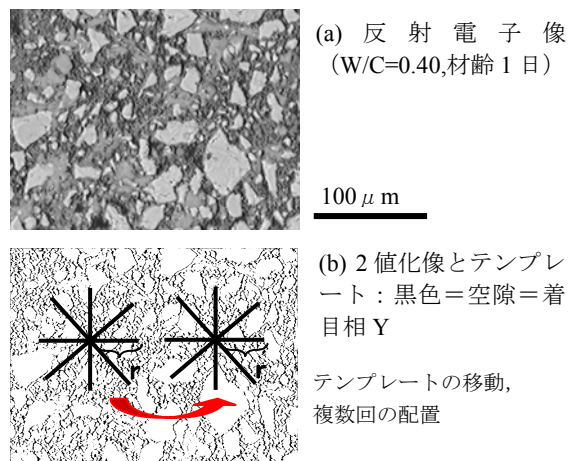


図-1 反射電子像の2値化の例と放射線テンプレート模式図

3. 結果および考察

3.1 毛細管空隙の2点相関関数

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。いずれの2点相関関数値も、2点間距離の小さいところで大きな値を示し、その後2点間距離の増大とともに低下していく。このとき、2点間距離 $r=0$ におけるプロットは、粗大毛細管の空隙率を表すが、その値は、画像解析により直接求めた空隙の体積率（面積率： V_Y ）とほぼ一致していた（例：材齢1, 28日 白抜きプロット）。

材齢1日では水セメント比間の相違が明確であり、水セメント比が大きいほど2点相関関数値は高く、任意の空隙の近傍に空隙の相が存在する確率が高い。材齢1日では水和の進行の程度も高くはないことから、空隙の細分化が十分ではなく、大きな空隙（連続した空隙）が存在

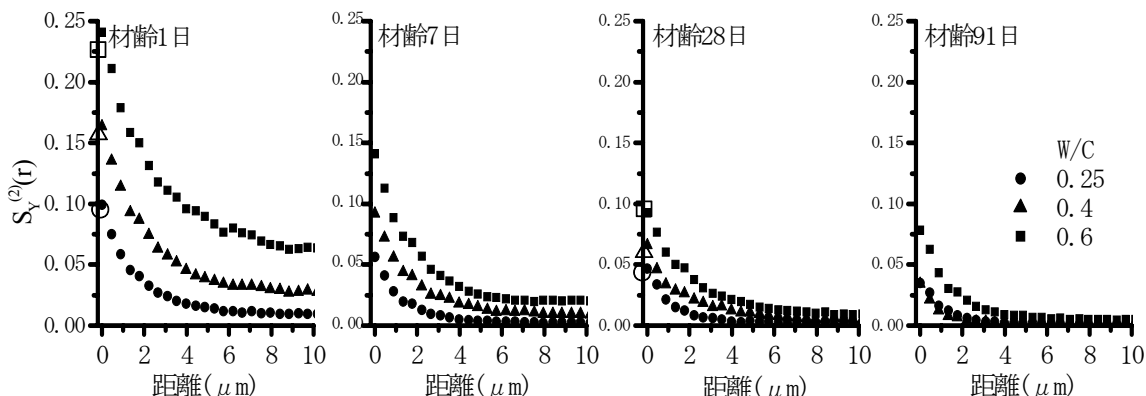


図-2 2点相関関数の材齢の進行にともなう変化（図中白抜きプロット= V_Y ）

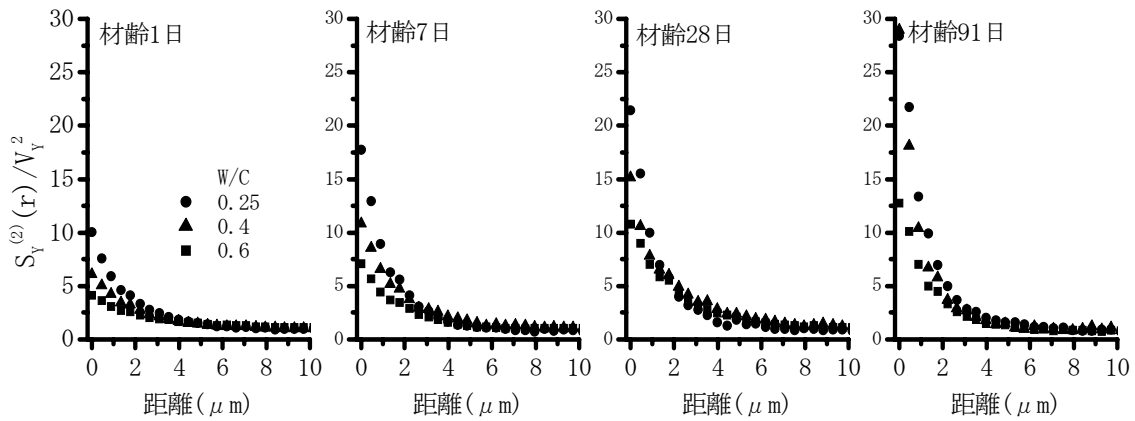


図-3 正規化した2点相関関数の材齢の進行にともなう変化

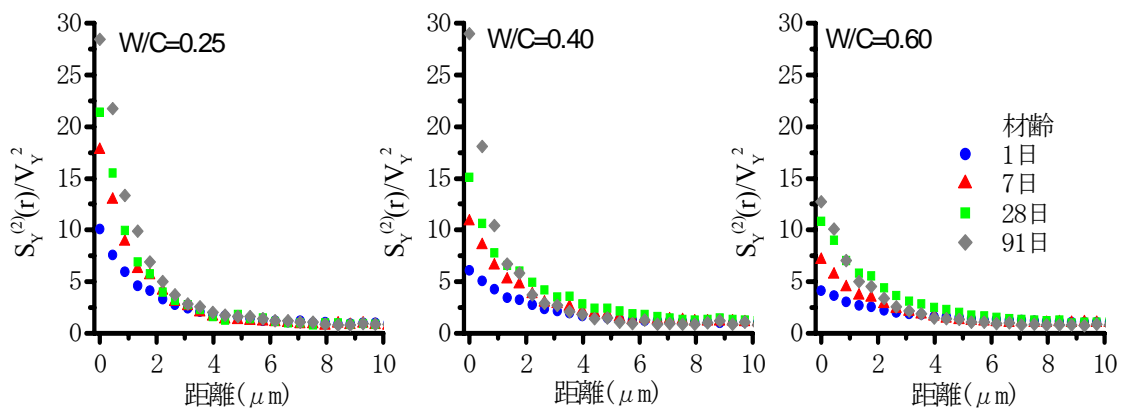


図-4 正規化した2点相関関数の異なる水セメント比間の比較

することを反映していると考えられる。材齢の進行にともない、水セメント比間の2点相関関数の分布の差は小さくなり、材齢91日では水セメント比0.25と0.40の間に、相違はほとんど認められない。

図-3は図-2の2点相関関数を粗大毛細管空隙率の自乗 (V_Y^2) で除すことにより正規化した2点相関関数を示したものである。このプロットにおいて、2点相関関数値が1であることは、2点間に相関性がないことを意味する。すなわち、毛細管空隙はある距離以上離れると、互いの相関性は失われ、空隙の存在は完全にランダム(ポアソン)分布に従うようになること⁵⁾を意味している。また、距離 r の小さいところで2点相関関数値が1より大きい範囲は、正の相関性を有すると判断され、このとき、正の相関を持つ2点間距離は、その着目相の3次元構造の特徴を表す距離(以後、構造距離と称す)とみなすこ

とができる⁵⁾。

図-3より、材齢初期においては、構造距離は材齢1日から7日の間に若干小さくなる傾向が認められ、粗大毛細管空隙構造を代表するような領域寸法が小さくなることを示している。しかし、材齢7日以後の構造距離の変化は小さく、また水セメント比間の相違も小さい。これより、画像解析の対象とした粗大毛細管空隙構造は、材齢7日程度まででほぼその幾何学的特徴(空間分布)が決定され、それ以後は、より微細な空隙への細分化へと、反応生成物による充填が進行していると考えられる。一方、材齢の進行にともない、構造距離内の2点間距離の小さい範囲では、2点間相関関数値は増大していき、その増大の程度は水セメント比が小さいほど大きくなり、より強い相関が現れるようになっていくことがわかる。

図-4は以上の2点相関関数を水セメント比別

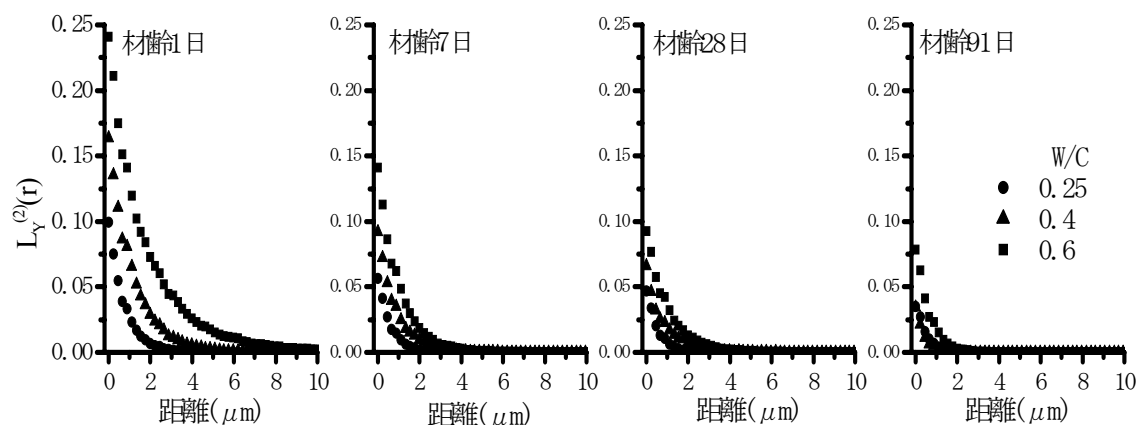


図-5 2点間経路相関関数の材齢の進行にともなう変化

に整理したものである。上述のように、いずれの材齢においても、水セメント比が大きい場合は、2点間距離の小さい正の相関を有する範囲と、相関性を持たない距離の大きいところでは、2点相関関数の差が小さく、一方、低水セメント比では、その差はかなり大きいことが明らかである。すなわち、高水セメント比では、空隙は場所ごとの差が小さく、3次元空間全体に画像解析で抽出されるような粗大空隙が、より均質に分布しているが、低水セメント比では初期に形成された粗大な空隙が充填されることなく局所的に残存し、空隙の空間分布はより不均質であることを示している。

3.2 毛細管空隙の2点間経路相関関数

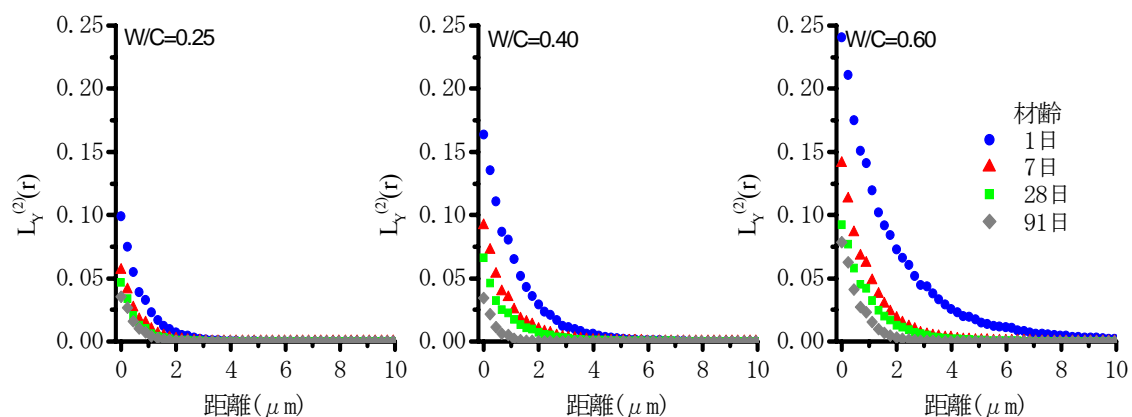
図-5は2点間経路相関関数の材齢の進行にともなう変化を示したものである。2点間距離の増大にともなう2点間経路相関関数値の変化の様子は、図-2に示した2点相関関数と類似している。しかし、2点間経路相関は、距離の増大にともなう関数の低下割合が明らかに大きく、より小さな2点間距離にて収束することがわかる。同一距離に対する2点間経路相関関数の値も、材齢の進行にともない値は小さくなっていき、これと同時に、水セメント比間の相違も小さくなり、材齢91日では水セメント比0.25と0.40の相違はほとんど認められない。

図-6は2点間経路相関関数を、水セメント比別に整理したものである。高水セメント比ほど

関数分布の材齢にともなう変化が明瞭であり、また、いずれの水セメント比においても材齢1日から材齢7日の早期材齢における変化が大きい。低水セメント比の場合、2点間経路相関関数の変化は小さく、材齢7日以後の変化はほとんど認められない。

2点間経路相関関数も3次元構造に関する情報を与え、距離にともなう変化が認められなくなるまでの距離は、着目相Yを3次元粒子分散とみなした場合、構成する粒子寸法に依存した距離になる。より一般的な場合として、本研究の場合のように、対象相の形状に関する仮定を行わないとき、連続した着目相の寸法を定量的に表すので、3次元空間における毛細管空隙の連続性を反映した概略的な指標とみなすことができる。

水セメント比が低いほど、2点間経路相関が収束するまでの距離は小さく、例えば、水セメント比0.25においては、材齢1日にて既に、 $3\mu\text{m}$ 程度以上の連続性を持った空隙が存在する確率はかなり小さく、長期材齢においては、粗大毛細管空隙の連続性は高々 $1\sim 2\mu\text{m}$ で、その割合もかなり低いことがわかる。一方、水セメント比が0.60と高い場合は、材齢1日ではかなりの空隙が連続相として存在するようであり、 $7\sim 8\mu\text{m}$ 程度の連続性を持った空隙も存在している。さらに長期の材齢においても、低水セメント比0.25のセメントペーストの材齢1日における粗



図一六 2点間経路相関関数の異なる水セメント比間の比較

大毛細管空隙と同程度以上の寸法、および連続性を有した空隙を多数含んだ構造であることがわかる。

このことより、材齢が進行しても、前述のように、高水セメント比の場合は、空隙の分布構造がより空間的に均質なまま空隙の細分化が進行するが、本来のセメント量が少なく生成されるセメントゲル量が少ないため、長期材齢においても連続性の高い空隙が多く存在する。一方、低水セメント比では、長期材齢において高水セメント比の約1/2程度の連続性を有した空隙が少ない割合で存在するに過ぎず、全体として毛細管空隙構造が空間内の分布および寸法の分布においてより不連続であるといえる。

4. 結論

本研究にて得られた主な結果は以下の通りである。

- (1) 粗大毛細管空隙構造系を代表する寸法は材齢初期において低下するが、その後の変化は大きくはなく、また水セメント比間の相違も小さい。
- (2) 材齢初期において、粗大毛細管空隙の分布の空間内における不均質性は小さいが、材齢の進行にともない不均質な分布が現れる。
- (3) 高水セメント比ほど毛細管空隙の連続性は大きく、材齢初期には数 μm にも達するが、材齢の進行にともない著しく低下する。

- (4) 水セメント比 0.25 における粗大毛細管空隙は、水セメント比 0.60 に比べて約1/2程度の連続性しかなく、材齢の進行にともなう空隙の連続性の変化も小さい。

参考文献

- 1) 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) Igarashi, S., et al.: Analysis of cement pastes and mortars by a combination of backscatter-based SEM image analysis and calculations based on the Powers model, *Cement and Concrete Composites*, Vol.26, No.8, pp.977-85, 2004
- 3) Lange, D.A., et al.: Image analysis techniques for characterization of pore structure of cement-based materials, *Cement and Concrete Research*, Vol.24, No.5, pp.841-853, 1994
- 4) 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
- 5) Howard, C.V. and Reed, M.G.: Unbiased stereology, *Three-dimensional measurement in microscopy* (2nd Ed.), BIOS Scientific Publishers, Oxon, UK, 2005