

論文 自己相似性に基づくマルチスケールの空隙構造の相関性評価

山下 総司*1・五十嵐 心一*2

要旨: 毛細管空隙構造の自己相似性に着目して、広範囲の観察スケールで観察された空隙構造の特徴の相関性を明らかにした。その結果、物質透過性と関連する空隙構造の特徴に関する空間統計量の特徴値が、基本的な画像解析手順にて求められるフラクタル次元と1次のステレオロジーを組み合わせることで容易に求められることが示された。また、低倍率画像における毛細管空隙構造の特徴値は高倍率画像のそれらと良好な相関性を有し、低倍率で取得した空隙の特徴を、物性発現機構の根拠としてきた微視的な構造の特徴を反映した組織とみなせることが明らかとなった。

キーワード: 観察スケール, 毛細管空隙, 空間分布, 点過程, フラクタル次元, 2点相関関数

1. 序論

数ナノメートルからミリメートルオーダーまで極めて広範囲にわたる空隙径分布を持った多孔質材料であるコンクリートでは、空隙構造が強度および耐久性を決定づける。強度に関しては、水セメント比である程度の説明ができることから理解されるように、系全体の空隙率（ポロシティ）を卓越したパラメータとして、強度発現や配合間の強度の差異を論じることができる。これに対して、耐久性を決定づける物質透過性に関しては、空隙量の評価だけでは不十分であることは周知であり、複雑な構造をもった毛細管空隙の連続性や連結性の評価が必要である。従来、水銀圧入法の圧入挙動は連続空隙構造を反映したものであるとの解釈に基づき、圧入曲線から間接的に連続性や連結性を評価してきた¹⁾。しかし、セメント系材料の3次元画像取得技術も普及し始め、その画像分解能も高度化している今日では、画像を用いた連続性や連結性の直接評価が一般化していくと思われる。

著者ら²⁾は以上の空隙の連続性評価に関して、電子顕微鏡観察の反射電子像の解釈に2次のステレオロジー量を用いることを提案し、相関関数で表される特徴的な距離が、電気伝導特性と良好な相関性を持つことを示した。また、著者らは水銀圧入法で評価された空隙構造をパーコレーションの考え方に基いて解釈したとき、水銀圧入法で特性化されるより微細なレベルの空隙構造と反射電子像で特性化される粗大なレベルの空隙構造の特徴が相似的事であることを指摘している³⁾。

異なる観察スケールで観察された幾何学的特徴間に相似性が存在することに関しては、従来毛細管空隙画像のフラクタル次元を取得し、配合や材齢の進行にともなう変化が詳細に論じられてきた^{4,5)}。この場合、ある特定の画像を取得して、その画像にボックスカウント法などを適用して、その画像内の毛細管空隙などの幾何学的特徴

を論じることが多く、換言すれば粗視化のレベルはその画像の範囲内での変化である。しかし、前述の水銀圧入法の結果と反射電子像の結果の相関性は、より広範囲のスケールにわたる自己相似性の存在を示唆する。

加えて、現在では画像取得や画像解析、もしくは画像からの特徴量の評価も一般的な検査業務の一端と違ってよく、コンクリート構造物の一般的な点検レベルでも、既設、新設を問わず、様々な機器を用いて数倍から数十倍程度の低倍率画像が多数取得される。その場合の組織検査は例えば、ASTM C 856⁶⁾などに則って特徴観察が行われるが、基本的には定性的な判断に基づくために、技術者の経験に負うところが大きい。しかし、上述のような観察スケール間での自己相似性の存在とコンクリートの微視的構造がフラクタル性をもつという指摘を考慮すると、数倍から数十倍程度の低倍率画像に表れる組織も、それより微細なレベルの構造と自己相似性を持つことが予想される。低倍率レベルでの組織の特徴が、従来物性や性能発現メカニズムを説明してきた微視的構造と相似性を持つことが明らかにされ、観察スケール間での較正関係を導入することができれば、低倍率画像による組織検査に定量的な判断の根拠を与えることが可能となる。さらには、低倍率における組織観察は、一般に試料調整や表面調整の簡素化されるとともにより広い範囲の特徴が評価できることにもなるので、結果として試料数（標本数）の低減も期待できる。

本研究においては、より広範囲のスケール変化として観察倍率を変化させ、そのときの空隙構造の自己相似性を、空間統計量とフラクタル次元の変化の観点から明らかにする。そして、コンクリートの材料物性に重大な影響を及ぼすと考えられるより微細な空隙構造の特徴の評価手段として、低倍率にて観察、取得できる空隙構造の画像の有用性を示すことを目的とする。

*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 理工学域地球社会基盤学類 教授 博士(工学) (正会員)

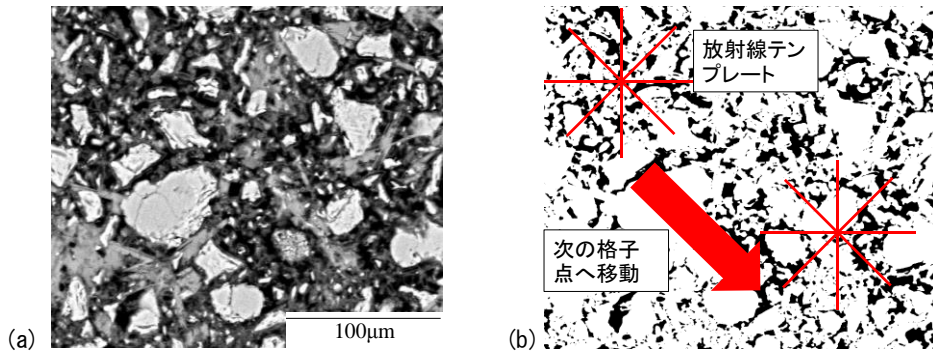


図-1 反射電子像および2値化像(粗大毛細管空隙抽出)の例と放射線テンプレート

2. 実験概要

2.1 使用材料

使用したセメントは普通ポルトランドセメント(密度: 3.15g/cm^3 , 比表面積: $3310\text{cm}^2/\text{g}$)である。JIS R5201に従って水セメント比が 0.50 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。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 反射電子像取得

所定の材齢にてブリージングの影響を考慮して、供試体中央部より薄板状の試料を切り出し、これをエタノールに 24 時間浸漬して水分とエタノールの置換を行った。さらに、エタノールと t-ブチルアルコールの混合割合を変化させた溶媒に試料を浸漬して、エタノールを t-ブチルアルコールに置換した。これを凍結真空乾燥装置に静置して乾燥を行い、真空樹脂含浸装置を用いて低粘度エポキシ樹脂を含浸した。樹脂が硬化した後に表面を耐水研磨紙およびダイヤモンドスラリーを用いて注意深く研磨し、金-パラジウム蒸着を行って、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倍率 500 倍と 100 倍にて無作為に抽出した 10 箇所以上の反射電子像をパーソナルコンピュータに取り込んだ(図-1(a))。1 画像は、 1148×1000 画素からなり、1 画素は観察倍率 500 倍で約 $0.22\mu\text{m}$ 、観察倍率 100 倍で約 $1.1\mu\text{m}$ 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 値化を行い、分解能以上の大きさの粗大毛細管空隙を抽出した 2 値画像を得た(図-1(b))。

2.3 画像解析方法

(1) フラクタル次元

得られた粗大毛細管空隙の 2 値画像に対し、画像解析ソフトウェアに備わる基本機能を用いてボックスカウント法による毛細管空隙のフラクタル次元 D_F を求めた(図-2(a))。フラクタル次元 D_F の定義を以下に示す。

$$D_F = -\frac{\log N(\epsilon)}{\log \epsilon} \quad (1)$$

ここに ϵ はボックス寸法、 $N(\epsilon)$ は寸法 ϵ における被覆ボックス数である。フラクタル次元 D_F は 2 次元画像では $0 \leq D_F \leq 2$ の範囲を持ち、対象の複雑さと広がりを示す特性値とみなせる。フラクタル次元 D_F が 2 に近ければ、定性的には対象とする特徴が面的な複雑さ、広がりを持つことを示し、0 に近ければ点群の分布的な単純さを対象が持っていることを示す。

(2) 点過程変換

抽出された粗大毛細管空隙に関して、画像解析により個数および個々の空隙の重心位置の座標 \mathbf{x}_i ($i = 1, \dots, n$) を求めた。さらに、それらの毛細管空隙粒子を重心位置で代表させた点過程 $X = \{\mathbf{x}_i; i = 1, \dots, n\}$ とみなした。取得した 2 値画像の空隙個数を用いて、粗大毛細管空隙の点密度(個/ μm^2)を求めた。

2.4 2点相関関数

(1) 定義

2 点相関関数とは、ある一定の長さの線分をランダムに落としたときに、その両端が同一相に載る確率であり、空間構造の分布特性を評価する確率関数である。今、セメントペースト中の粗大毛細管空隙を相 P とし、任意の点($\mathbf{u}_i = 1, 2, \dots, n$)に関して次のような指示関数 $I(\mathbf{u}_i)$ を定義する。

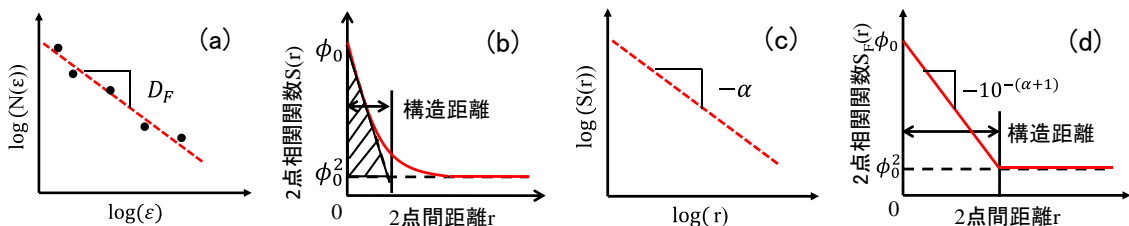


図-2 ボックスカウント法, 2点相関関数およびフラクタル2点相関関数の模式図

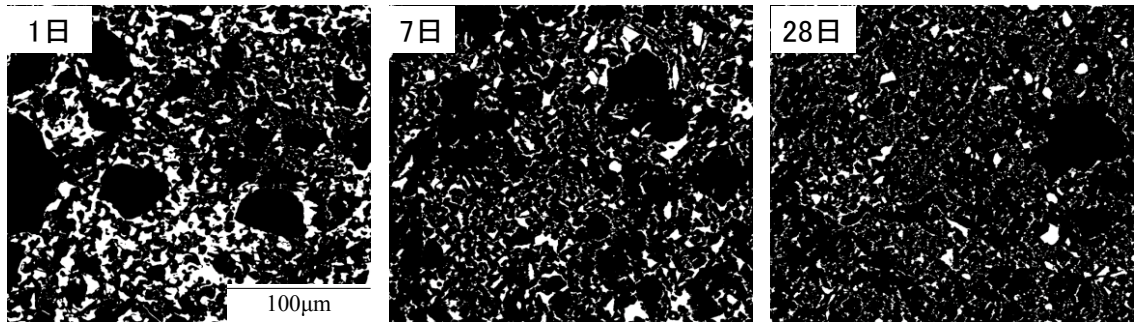


図-3 観察倍率 500 倍における空隙構造の変化

$$I(\mathbf{u}_i) = \begin{cases} 1 & (\mathbf{u}_i \in P) \\ 0 & (\mathbf{u}_i \notin P) \end{cases} \quad (2)$$

$\mathbf{u}_i \in P$ である確率を $P\{I(\mathbf{u}_i)=1\}$ と書くことにすると、任意の長さの線分 r の両端 $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2$ が同一相に載るということは、同時確率 $P\{I(\mathbf{u}_1)=1, I(\mathbf{u}_2)=1\}$ で与えられ、これより 2 点相関関数 $S(r)$ は式(3)で定義される。

$$S(r) = \langle I(\mathbf{u}_1)I(\mathbf{u}_2) \rangle \quad (3)$$

$$= P\{I(\mathbf{u}_1) = 1, I(\mathbf{u}_2) = 1\}$$

ここに、 $r=|\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2|$ であり、 $\langle \rangle$ は期待値を意味する。

2 点相関関数は、 $r=0$ にて着目相の面積率 (ϕ_0) を表す (図-2 (b))。2 点相関関数は距離の増大とともに減少し理論上は面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) と呼ばれ、2 点の相関性がポアソン分布より大きな正の相関を示す範囲であり、粒子の空間分布を表すパラメーターとなる。2 点相関関数からは、多孔質材料の物質透過性に関するパラメーター λ が定義される (図-2 (b) 斜線部)。その定義は以下の式で与えられる⁸⁾。

$$\lambda = \int_0^\infty [S(r) - \{\phi_0\}^2] dr \quad (4)$$

また、2 点相関関数を両対数表示したときの距離とともに関数値が減少していく直線部の傾き $-\alpha$ と、フラクタル次元 D_F の間には、式(5)で示される関係がある (図-2 (c))。

$$D_F = d - \alpha \quad (5)$$

ここに、 d は空間次元であり本研究においては 2 となる。

(2) 計算方法

本研究においては、2 点相関関数を求めるため、放射

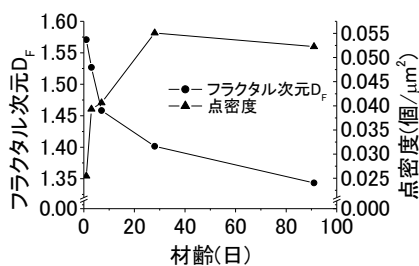


図-4 材齢の進行におけるフラクタル次元および点密度の変化

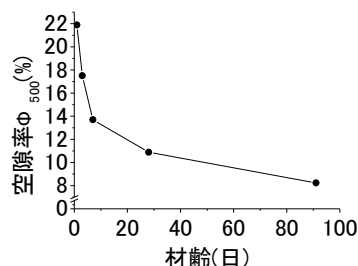


図-5 材齢の進行にともなう空隙率の変化

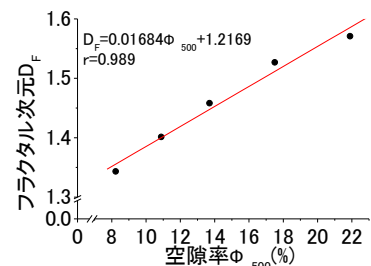


図-6 空隙率とフラクタル次元の対応

線テンプレートを用いた (図-1 (b))。抽出した粗大毛細管空隙の 2 値画像に対し、任意の位置に所定の長さを持ったテンプレートを載せ、原点と各方向の放射線の先端が粗大毛細管空隙上に載るか否かを判定した。この操作を画像上の複数の箇所まで総点数 10000 点となるまで繰り返し行った。放射線の長さは 0 から最大 350 画素まで変化させて、それぞれの距離に対応する 2 点相関関数を求めた。

2.5 フラクタル 2 点相関関数

フラクタル次元 D_F と 2 点相関関数には式(5)で示した関係がある。したがって、単純に画像解析ソフトウェアの基本機能を用いてフラクタル次元 D_F を評価すれば、両対数表示したときの 2 点相関関数の傾き $-\alpha$ が得られることになる。その傾き $-\alpha$ を普通スケール表示したときの 2 点相関関数の勾配に変換し、これと画像解析により求められる空隙率を組み合わせると、2 点相関関数を決定した。これを前述の画像上の試行の繰り返しにより直接求めた 2 点相関関数と区別するために、フラクタル次元より求めた 2 点相関関数 (以後、フラクタル 2 点相関関数 $S_F(r)$, 図-2 (d)) とした。フラクタル 2 点相関関数 $S_F(r)$ は以下のように定義される。

$$S_F(r) = \begin{cases} -10^{-(\alpha+1)}r + \phi_0 & (r < (\phi_0 - \phi_0^2)10^{(\alpha+1)}) \\ \phi_0^2 & (r \geq (\phi_0 - \phi_0^2)10^{(\alpha+1)}) \end{cases} \quad (6)$$

また、この式に対して式(4)と同様に、パラメーター λ_F を以下の式にて定義した。

$$\lambda_F = \int_0^\infty [S_F(r) - \{\phi_0\}^2] dr \quad (7)$$

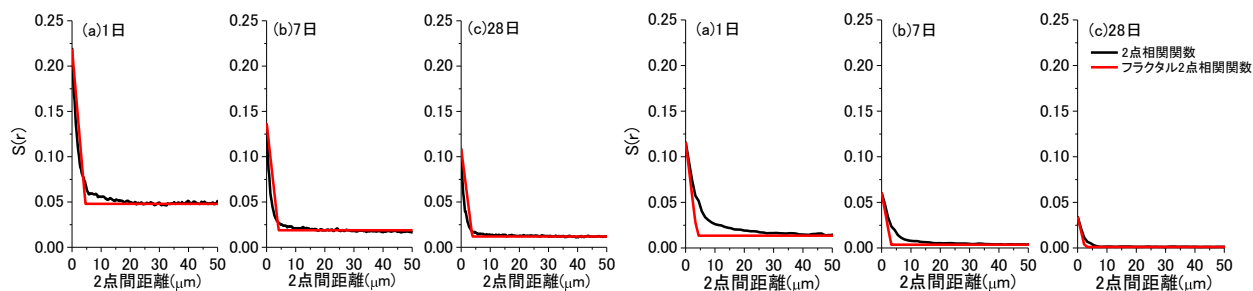


図-7 2点相関関数とフラクタル2点相関関数の比較
(左段 500 倍, 右段 100 倍)

3. 結果および考察

3.1 観察倍率 500 倍における空隙構造の特徴

図-3 は材齢の進行にともなう空隙構造の変化を示したものである。材齢 1 日においては粗大な空隙や不規則形状の空隙が微細な空隙により連結されている部分などが観察される。材齢 7 日においては空隙の面積が減少するとともに、空隙の連続性、連結性が低下していることが目視からも定性的に判断できる。材齢 28 日ではこの傾向がさらに進行して毛細管空隙の細分化が進行し、初期には領域全体をネットワーク状に覆う構造であるのが、長期材齢では空間内に点が分布するように変化している。

図-4 は材齢の進行にともなう毛細管空隙のフラクタル次元 D_F と点密度の変化を示したものである。材齢の進行とともにフラクタル次元は減少し、特に材齢初期における低下割合が大きくなっている。毛細管空隙の空間分布構造が、複雑なものから単純なものに変化していることを意味し、図-3 の定性的な印象と一致する。また、点密度は材齢の進行とともに増大し、材齢 28 日では材齢 1 日の 2 倍以上の密度を示す。材齢初期においては水和反応の進行とともに反応生成物が、それまで連続相状であった毛細管空隙領域を分断する傾向が顕著に現れ、それ以降は反応生成物が毛細管空隙を充填していく傾向が強くなっているためと考えられる。図-5 は材齢の進行にともなう空隙率の変化を表したものである。材齢の進行にともない空隙率が小さくなっており、図-3 の画像から得られる印象とも矛盾しない。また、材齢の進行

にともなう空隙率の変化傾向は、フラクタル次元の変化傾向と類似している。図-6 は実際に毛細管空隙率とフラクタル次元の対応を示したものである。両者の間に極めて強い相関があることは明らかである。

図-7 は毛細管空隙 2 値画像に対して放射線テンプレートにより直接求めた 2 点相関関数と、フラクタル次元から簡便に求めた 2 点相関関数を比較したものである。観察倍率 500 倍においては、フラクタル次元から簡便に求めた 2 点相関関数は、直接画像から求めた 2 点相関関数とよく一致している。観察倍率 100 倍においては、初期の材齢にて両関数間に差が認められるが、材齢の進行とともにその差がなくなる傾向が確認できる。2 点相関関数から求められる構造距離は、毛細管空隙の空間分布を特徴づける重要な特性値である。また、多くの多孔質材料にて、この距離に至るまでの相関関数下の面積 (図-2(b) 斜線部) から定義される様々なパラメーターが、その材料の物質透過性に関係づけられる^{2,8)}。本研究においては、信頼できるフリーソフトウェア (ImageJ) を用いて一連の解析を行い、空隙率計測もフラクタル次元計測も単純にこのソフトウェアの機能によって求めている。簡単な操作だけでこの 2 点相関関数が求められ、それによってランダムな空間分布を持つ毛細管空隙構造が特性化され、それから物質透過性の判断に有用なパラメーターが得られるというのは、空隙構造の評価において有用な手段と思われる。また、フラクタル次元は単純に幾何学的特徴の一特性値として論じられることが多いが、その

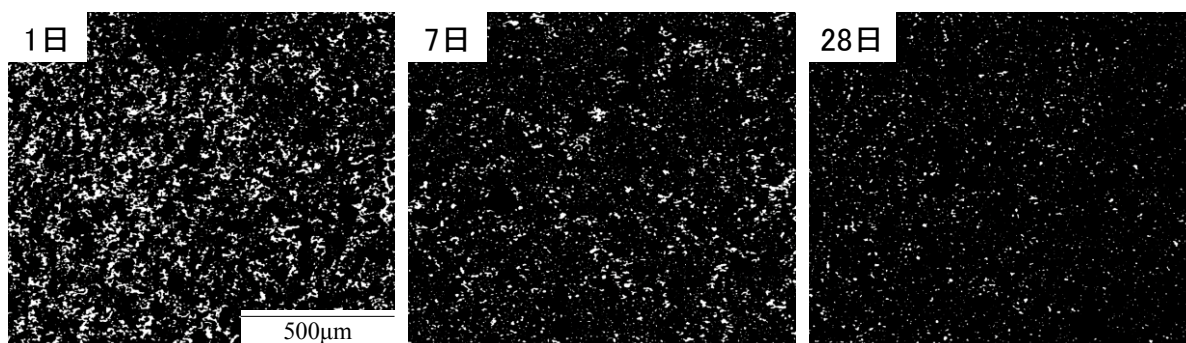


図-8 観察倍率 100 倍における空隙構造の変化

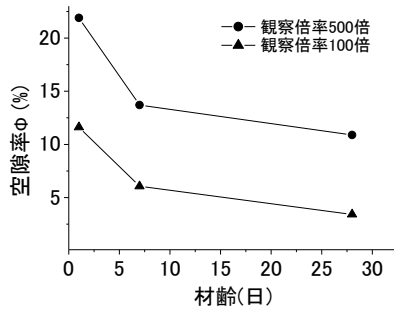


図-9 2つの倍率における空隙率の材齢にともなう変化

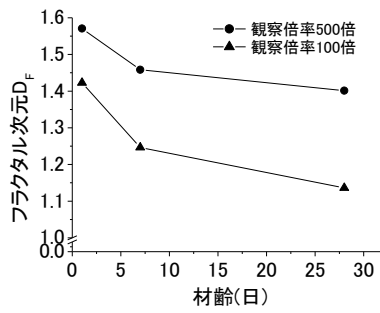


図-10 2つの倍率における空隙率の材齢にともなうフラクタル次元の変化

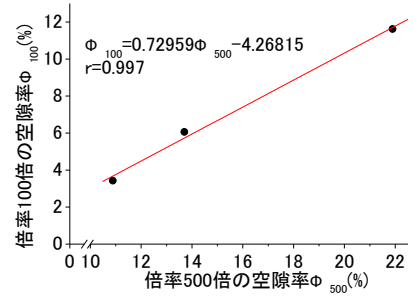


図-11 空隙率の倍率間の対応

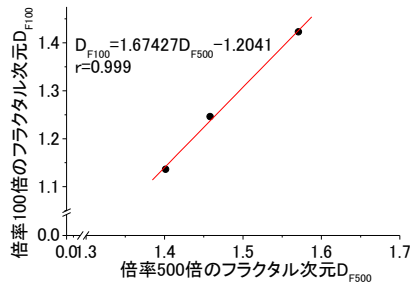


図-12 フラクタル次元の倍率間の対応

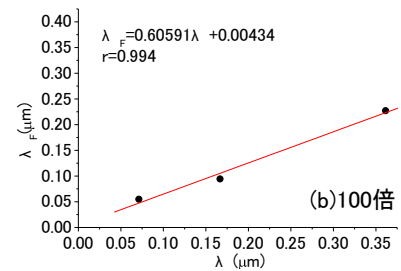
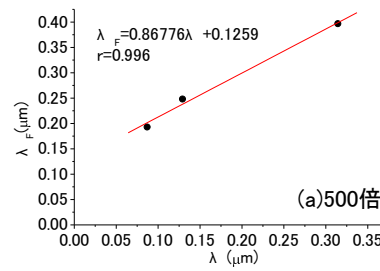


図-13 パラメーターλとパラメーターλ_Fの対応

空隙空間分布構造のより詳細な特性を与えるパラメーターとして用いられることの意義も大きいと思われる。

3.2 観察倍率 500 倍と 100 倍における空隙構造の対応

図-8 は観察倍率 100 倍にて取得した毛細管空隙構造の材齢の進行にともなう変化を示したものである。図-3 の観察倍率 500 倍の画像に見られる変化に比べて、材齢の初期から毛細管空隙は不連続もしくは点状に分布していて、材齢の進行にともないより点過程としての特徴が顕著に現れるように見える。低倍率であるために画像分解能が小さく、微細な特徴を検出できないことがより離散的な分布となって現れているようである。

図-9 および図-10 はそれぞれ、観察倍率 500 倍および 100 倍にて求められた毛細管空隙率と、フラクタル次元の材齢の進行にともなう変化を比較して示したものである。観察倍率 100 倍の画像から得られた両者の値は、500 倍の画像から得られた両者の値よりもいずれの材齢においても低い値を示している。しかし、材齢の進行にともなう変化の傾向は、倍率に関わらず同様の変化を示している。フラクタル次元の差は前述のように、観察倍率 100 倍では微細な凹凸などの情報を検出できないことを表し、空隙の 2 値画像の目視の印象と一致する。また、倍率間におけるフラクタル次元の差は材齢の進行にともない大きくなっていくようであり、このことも観察倍率 100 倍では、空隙の細分化と充填にともなう細かな特徴の変化を抽出していないことを示す。図-11 および 12 は、それぞれ観察倍率 500 倍と 100 倍の毛細管空隙率と

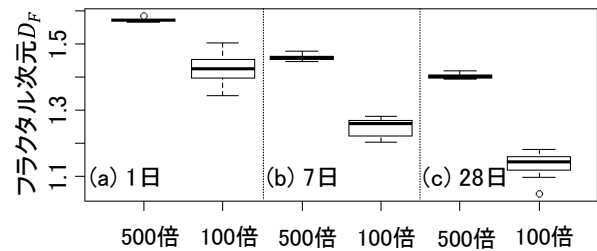


図-14 フラクタル次元の分布の比較

フラクタル次元の対応を示したものである。倍率が異なっても変化の傾向が同様であったことから、空隙率、フラクタル次元ともに両者の間には強い相関性が存在する。このことから、100 倍という比較的低倍率にて、例えば組織が疎である、またはネットワーク組織が十分に発達していないという観察結果が得られたならば、より高倍率の組織観察でも、同様の判断を行えることを示すものと考えられる。

図-13 は倍率間におけるパラメーターλとλ_Fの対応を示したものであり、両者には強い相関があることがわかる。これは、図-7 から得られる印象と一致し、フラクタル 2 点相関関数が 2 点相関関数の構造上の特徴を倍率に変化しても表現できることを示している。

図-14 は材齢 1 日、7 日、28 日における観察倍率 500 倍と 100 倍のフラクタル次元の計測値の分布を、箱ひげ図として示したものである。500 倍と 100 倍では、フラクタル次元の差は 0.2 程度あるが、各材齢において両者の分布範囲に重なる部分はなく、t-検定からもこの差は有意であると判断された。いずれの材齢においても、500 倍に比べて 100 倍のフラクタル次元の計測値が、平均値

のまわりに広く分布している。本研究においては、ブリーディングの影響を考慮し試料採取位置に特に注意して、試料採取および反射電子像観察を行っている。また、著者ら⁹⁾は500倍にて観察を行えば、毛細管空隙構造の代表体積要素以上の観察という条件を満足することを指摘している。したがって、より低倍率の観察ではそれ以上の広範囲の領域観察を行うことになるので、統計的な変動は小さくなり、安定した結果を得るための観察領域の条件を満足していることになる¹⁰⁾。しかし、図-14の結果は逆に、より粗視化したスケールにて材料空間内に不均質性が存在することを示している。Diamond¹¹⁾はセメントペースト組織の不均質性に関して、一般的な反射電子像取得レベル(倍率)の空隙構造がパッチワーク構造を持つことを主張しているが、そのようなパッチワーク構造が、より大きなスケールにおいても存在する可能性を示唆するものと思われる。換言すれば、セメントペーストの空隙構造は、ある特定のスケールにて観察された特徴は、一般に指摘されてきたようにフラクタル性を有するが、より大きなスケール変化の範囲では新たな特徴が現れるような多層的な構造を持つと考えられる^{5,12)}。一方、そのような多層的な構造であって、一意的なフラクタル次元で空隙構造を特性化することが適切ではなくても、図-12, 13で示されている通り、より粗視化したレベルの特徴が微細なレベルの特徴と相関性を持つことには変わりはない。よって、低倍率レベルの特徴から外挿的により微細なレベルの微視的構造を推定することは可能であると考えられるが、どの粗視化レベルまで相関性を有し、定量的な推定が可能となるかについては今後の課題である。

4. 結論

毛細管空隙構造の評価にフラクタル次元と空間統計量を導入することで、材齢の進行にともなう空隙構造の変化およびマルチスケール間での組織の相似性を論じた。本研究にて得られた主な結果は以下の通りである。

- (1) 点過程統計量とフラクタル次元を組み合わせることにより、材齢の進行にともなう毛細管空隙構造の変化を、空隙の細分化過程と充填過程の観点から把握することができる。
- (2) 画像解析ソフトウェアの基本機能を用いて得られるフラクタル次元と1次のステレオロジー量から、毛細管空隙の2点相関関数を求めた。その関数は、実際に画像上での線分配置シミュレーションによって直接求めた2点相関関数と一致する。
- (3) 高倍率と低倍率画像から得た毛細管空隙構造のフラクタル次元は一致しない。しかし、両者には強い相関性がある。よって、低倍率で得られた空隙構造

の特徴から、高倍率で得られる空隙構造の特徴を推定することは可能である。

参考文献

- 1) Handbook of analytical techniques in concrete science and technology (Eds. Ramachandran, V.S. and Beaudoin, J.J.), Noyes Publications, Park Ridge, 2001
- 2) 内藤大輔, 五十嵐心一, 柴山舞: セメント硬化体中の毛細管空隙空間構造と電気伝導率の対応, 土木学会論文集 E2(材料・コンクリート構造), Vol.67, No.3, pp.462-473, 2011
- 3) 五十嵐心一, 西川友梨: 水銀圧入法と画像解析法により求めたセメントペーストの毛細管空隙構造の相関性, コンクリート工学論文集 Vol. 24, No. 3, pp.183-191, 2013
- 4) Winslow, D., Bukowski, J.M. and Young, J.F.: The fractal arrangement of hydrated cement paste, Cement and Concrete Research, Vol.25, No.1, pp.147-156, 1995
- 5) Lange, D.A. et al: A fractal approach to understanding cement pore microstructure, Ceramic Transactions, Advances in Cementitious materials (Ed. Mindess, S.), The American Ceramic Society, pp.347-362, 1991
- 6) ASTM C 856-14: Standard Practice for Petrographic Examination of Hardened Concrete, 2014
- 7) 五十嵐心一, 米山義広: 若材齢におけるセメントペーストの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.61, pp.115-122, 2007
- 8) Coker, D. and Torquato, S.: Morphology and physical properties of Fontainebleau sandstone via a tomographic analysis, Journal of Geophysical Research, Vol.101, No.B8, pp.17497-17506, 1996
- 9) 五十嵐心一, 米山義広, 渡辺暁央: 水和反応の進行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
- 10) Kanit, T. et al: Determination of the size of the representative volume element for random composites: statistical and numerical approach, International Journal of Solids and Structures, Vol.40, No.13-14, pp.3647-3679, 2003
- 11) 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
- 12) Gao, Y. et al: Fractal and multifractal analysis on pore structure in cement paste, Construction and Building materials, Vol.69, pp.253-261, 2014