論文　放射光Ｘ線CTによるセメントペーストの材齢経過に伴う微細構造変化の観察

増田　亜由子[*1]・Michael Angelo B. Promentilla [*2]・杉山　隆文[*3]

要旨：材齢経過に伴う微細構造の変化を把握するため，3 種類のセメントペーストに対して X 線 CT 画像解析を行った。材齢が 2～146 日までの各試験体の画像解析から，全空隙率，連続空隙率を計算し，特に連続空隙率の経時的な低下が顕著であることを明らかにした。また，ランダムウォークシミュレーションを利用して拡散屈曲度を算出した。材齢が経過するにつれて屈曲度は増加した。画像から取得した X 線吸収係数値のヒストグラムを用いて，その理論値と照らし合わせることでセメント水和物の同定を試みた。

キーワード：X 線 CT，セメントペースト，空隙率，ランダムウォークシミュレーション，X 線吸収係数

1. はじめに

超長期安定性が要求される放射性廃棄物処分場においてコンクリート構造物は常時地下水と接する可能性があるため，多孔質構造を持つセメントペースト中の空隙を経路としてカルシウムイオンが失われていく溶脱現象の発生が問題とされている。溶脱を起こしたコンクリートはペースト部の空疎化により劣化し，強度や長期耐久性が低下する。また，溶脱現象に限らず，コンクリート中の溶存元素の拡散現象の評価については、コンクリート構造物の塩害の観点から塩化物イオンを対象に多くの研究が実施されている。これらコンクリート構造物の劣化原因となる物質移動性を把握するために，その経路となるセメントペーストの微細構造には非常に関心が寄せられている。

本研究では，大型放射光施設 SPring-8 における高分解能 X 線 CT を利用して [1)]，異なる組成の 3 種類のセメントペーストに対して画像解析を行い，空隙率および拡散屈曲度を算出することで内部構造を把握することを目的としている。また，普通ポルトランドセメントについて，画像から取得した X 線吸収係数値を用いて水和物の同定を行い，材齢経過に伴う微細構造の変化を観察した。

2. 実験概要

2.1 使用材料と配合

解析に用いた試料は，水結合材比(W/B)=50%の普通ポルトランドセメント(以後 OPC)，ひび割れ低減の観点から近年開発が期待されている，低熱ポルトランドセメントの内割りでフライアッシュ(以下 FA)を 30%置換したもの(以後 LPC＋FA)，放射性廃棄物処分場での使用が検討されている，普通ポルトランドセメントにフライアッシュ（FA）およびシリカフューム(SF)を単位量における割合が OPC:SF:FA=4:2:4 になるように高含有した低アルカリ性セメント(High Fly ash contained Silicafume Cement, 以下 HFSC) [2)]の 3 種である。全てのペーストは，型枠へ打ち込み後封かん養生 24 時間経過で脱型し，試験材齢(2,7,28 および 146 日)までそれぞれ標準養生した後，水和停止のためのアセトン処理を行った。試料の配合および FA と SF の密度および比表面積をそれぞれ**表－1**，**表－2** に示す。なお，試料は損傷しないように慎重に，小型カッタとニッパーを用いて所定の大きさに切断した。

2.2　X 線 CT 画像の撮影方法

X 線 CT 画像の撮影では，約 1mm^3 の試料に X 線を照射し少しずつ角度を変えて撮影し，得られた画像を数値的に合成し回転軸に対して鉛直方向の断面図を得る。発生する放射光は高輝度かつ広範囲のエネルギーを有するためセメントペースト中の細孔構造を高分解能で観

表－1　試料の配合

試料の名称	W/B (%)	単位量(kg/m^3)				
		W	OPC	LPC	SF	FA
OPC	50	588	1176	0	0	0
LPC+FA	50	562	0	787	0	337
HFSC	50	534	427	0	213	427

表－2　フライアッシュ，シリカフュームの品質

材料	密度 (g/cm^3)	比表面積 (cm^2/g)
FA	2.25	4,070
SF	2.22	200,000

*1 北海道大学大学院　工学研究科　環境機能マテリアル工学研究室　修士課程 2 年　(正会員)
*2 北海道大学大学院　工学研究科　環境機能マテリアル工学研究室　外国人特別研究員，博士(工学)　(正会員)
*3 北海道大学大学院　工学研究科　環境機能マテリアル工学研究室　教授 Ph.D.　(正会員)

察できる。各試料につき合計 1300 枚の断面画像を用意した。断面図の一例を**図－1** に示す。断面図は X 線を吸収する度合いに応じて黒から白の色調で表示される。空気など X 線をほとんど吸収しない物質ほど黒に近い色調で表示され，反対にクリンカー鉱物など X 線の吸収度合いが大きい物質ほど白く明るい色調で表示される。

2.3　立体画像の作製方法

撮影画像は 0.5μm の画素で構成されており，断面図間の距離も 0.5μm である。2 次元平面画像の正方形範囲と同面積かつ同一位置の各断面画像を 3 次元画像の立方体サンプル（以後，VOI）として抽出する(**図－2**)。ここで，解析に用いる VOI は試料全体の特性を表している必要がある。本研究では，その最小値であると考えられる 400^3voxels すなわち $200^3(\mu m)^3$ を解析対象とし [3]，一つの試料につき無作為に 3 つの領域を抽出した。

2.4　空隙率の算出方法

VOI は，立体を格子状に分解した要素(voxel)で構成され，各 voxel は撮影時の 16 ビット画像から変換された 2^8(=256)階調の輝度で表現されている。ここから画像を空隙部分と固体部分とに分離(2 値化)するため，しきい値を定める。しきい値の決定には，0～255 の色調で示された voxel をヒストグラムで表したものとしきい値の変化による空隙率の推移との両グラフを用いて行った [4]。

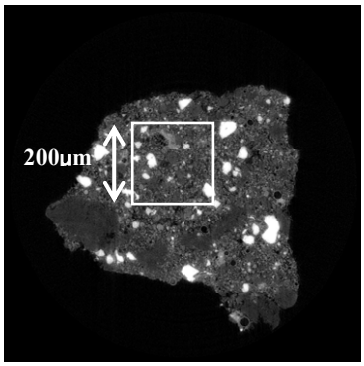
VOI の 2 値化画像について全空隙率を計算し，後述する最大空隙クラスターが全空隙中に占める割合である連結度をその全空隙率に乗じることで連続空隙率を計算した。**図－3** は全空隙を黒および固体部分を白で表した 3 次元画像であり，**図－4** は最大連続空隙を青，その他の空隙を緑，固体部分を赤で示した画像である。

2.5　屈曲度の算出による拡散解析

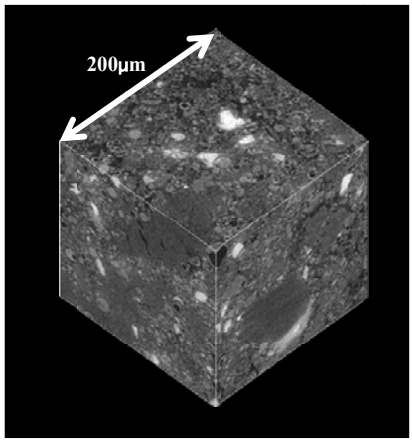
空隙中の物質移動解析には拡散係数など物性値が必要である。本研究では，ランダムウォークシミュレーション（RWS）を利用して，VOI 中の連続空隙における屈曲度を測定した [4),5)]。屈曲度の算出で用いる連続空隙とは，空隙画素同士の連結性を調査し，繋がっている画素をひとかたまり(クラスター)と見なしたときの，VOI の 6 面すべてに通ずる最大空隙クラスターである。

RWS とは，空隙中を移動するイオンなどをウォーカーに見立て，離散格子状に並べた最大空隙クラスター中をウォーカーがランダムに方向を変えながら 1 画素ずつ渡り歩くアルゴリズムである [7]。全ウォーカーの軌跡の平均自乗変位を計算し，その時間微分より自己拡散係数を求める。平均自乗変位は式(1)により計算される。

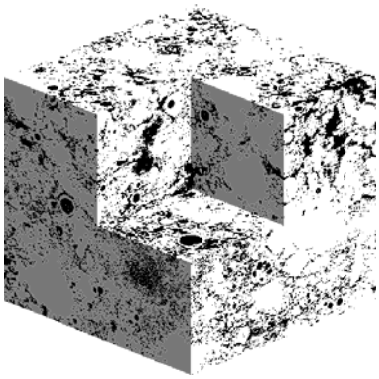
$$\left\langle r(t_D)^2 \right\rangle = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\begin{matrix}[(x_i(t_D)-x_i(0))^2 + \\ (y_i(t_D)-y_i(0))^2 + \\ (z_i(t_D)-z_i(0))^2]\end{matrix} \qquad (1)$$



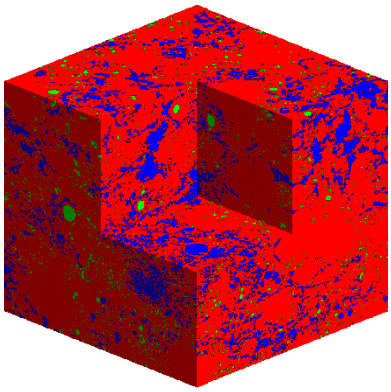
図－1　OPC 材齢 2 日の断面図



図－2　OPC 材齢 2 日の VOI



図－3　3 次元画像における全空隙



図－4　3 次元画像における連続空隙

ここで，n はウォーカーの数を表し，x,y および z は無次元の時間ステップ t_D における i 番目のウォーカーの 3 方向それぞれの位置を示す。〈〉で表される記号は，ランダムウォーカーの始点から終点まで全ての位置の平均を意味している。

また，時間微分による自己拡散係数は式(2)により計算される。

$$D(t_D) = \frac{1}{6}\frac{d\left\langle r(t_D)^2 \right\rangle}{dt_D} \tag{2}$$

したがって，式(3)から拡散屈曲度 τ は，自由空間(空隙率 100%)における自己拡散係数 D_0 と多孔質媒体中の自己拡散係数 D との比より算出される。

$$\tau = \frac{D_0}{D} \tag{3}$$

全ての材料について拡散屈曲度を算出し，材齢経過における値の変化を調査した。

2.6　水和物の同定

OPC について，画像から水和物の分析を試みた。撮影において，X 線が物質中を透過するとき，物質に吸収されて X 線強度は指数関数的に減衰すると考えられる。X 線吸収係数値 μ[1/cm]は，その際の減衰割合を表しており，質量吸収係数と密度との積で計算される値であり，これは物質固有の値となる。

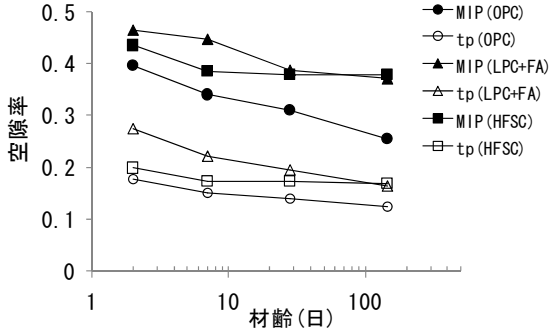
抽出した VOI から X 線吸収係数値データを取得し，各値に対応する画素数のヒストグラムを作製した。ピークが示す X 線吸収係数値と物質が持つ理論値とを照合することで水和物の同定を行った。ここで，SPring-8 の X 線 CT 画像解析結果より得られる X 線吸収係数値は，理論値の 0.7～0.8 倍との報告に基づき，本研究でもこの割合を乗じた値を考慮して，ヒストグラムをガウス分布の重ね合せとして近似(フィッティング)し，各ピーク値がどの成分に該当するか考察した[6]。

3. 結果および考察

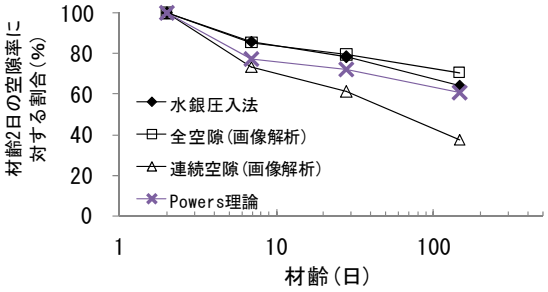
3.1　空隙率の評価

図－5 に示すように，全空隙率（図中の tp(total porosity)）について，水銀圧入法により求めた実験値(図中の MIP)との比較を行った。水銀圧入法で求めた空隙率が画像解析で求めた全空隙率より大きい値を示している。画像解析ではその解像度，水銀圧入法では破壊試験であることなどが影響したと考えられる。試料別の傾向を比べると，水銀圧入法および画像解析ともに各試験材齢において，OPC の空隙率が最も小さい値を示した。次いで HFSC が小さい傾向を示した。

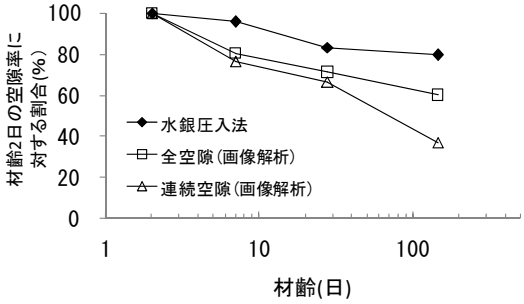
各材料を比較できるよう，それぞれの試料および算出方法に対して，材齢 2 日の空隙率を 100 とした材齢の経過に伴う空隙率の減少割合を**図－6～8** に示す。OPC についてのみ，Powers のモデルに基づく理論値を計算した。



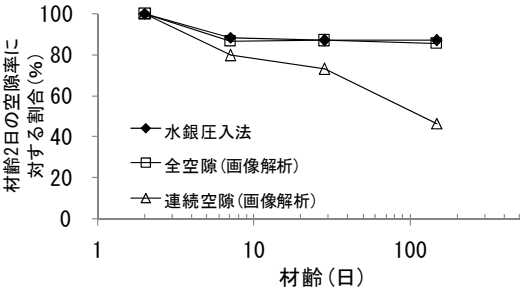
図－5　画像解析と水銀圧入法による空隙率比較



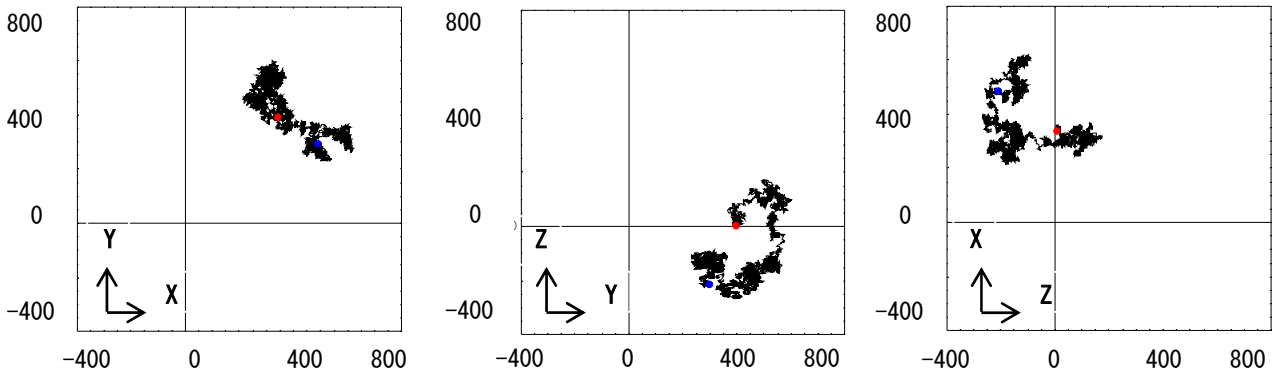
図－6　材齢の経過に伴う空隙率の減少割合(OPC)



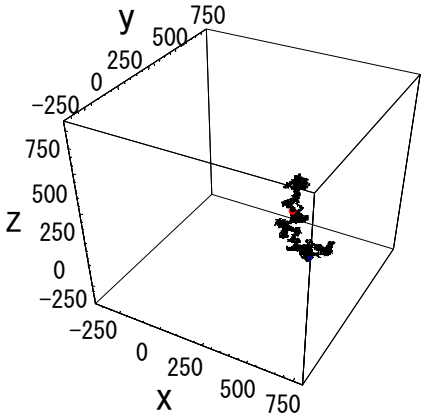
図－7　材齢の経過に伴う空隙率の減少割合(LPC+FA)



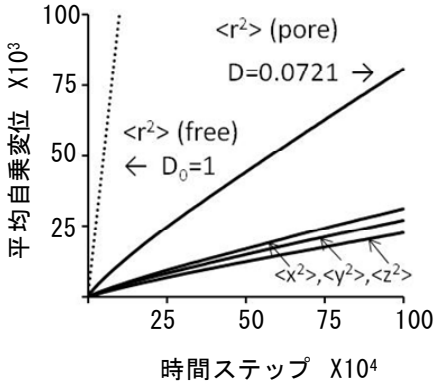
図－8　材齢の経過に伴う空隙率の減少割合(HFSC)



(a) 一つのウォーカーの軌跡：左から順に，z 方向から見た平面図，x 方向から見た平面図，y 方向から見た平面図



(b) 一つのウォーカーの 3 次元軌跡



(c) 拡散屈曲度の解析結果

図－9　ランダムウォークシミュレーションによる解析結果（OPC 材齢 2 日）

すなわち，**図－2** のような VOI 画像から最も白く明るい色調で表現される部分を未水和セメントと判断し，画像より求めた未水和セメント体積率と練混ぜ初期のセメント体積率との差から材齢ごとに水和度αを算出した[8]。水和度 α と水結合材比 W/C を用いて式(4)より毛細管空隙体積率 Φ を計算した[5),9)]。

$$\Phi = (W/C - 0.36\alpha)/(W/C + 0.32) \qquad (4)$$

毛細管空隙体積率 Φ は 2，7，28，146 日の各材齢に対して，それぞれ 0.37，0.28，0.26，0.22 と計算される。

OPC および HFSC においては画像解析による全空隙率と水銀圧入法によるものとの減少割合がほぼ一致した。OPC については Powers の理論より求めた空隙とも似た傾向を示した。このように，本研究の X 線 CT 法で対象とした全空隙についても，水銀圧入法や Powers の理論で対象とした空隙とは異なるものの，材齢経過に伴う変化は既往の手法で得られた減少傾向と似た傾向を示した。

連続空隙については，すべての試料で減少割合が大きくなった。特に材齢が 146 日の場合の連続空隙は，材齢 2 日の 50%以下となった。したがって，材齢経過に伴い，空隙の連続性がより著しく低下しているといえる。

3.2　拡散屈曲度の評価

ランダムウォークシミュレーションを用いた拡散屈曲度の算出方法の一例を**図－9** に示す。**図－9(a)** は x,y および z の 3 平面，**図－9(b)** は 3 次元空間における，最大空隙クラスター(連続空隙)中に放出された 100,000 個のウォーカーのうち，ひとつのウォーカーの軌跡を示したものである。**図－9(c)** の平均自乗変位と時間ステップとの関数において，自由空間(空隙率 100%)のランダムウォークでは，平均自乗変位は傾き 1 の直線になることが分かっている。よって，**図－9(c)** の$\langle r^2 \rangle$における十分大きな時間ステップ，ここでは 1000000 ステップでの傾きは 0.0721 となり，拡散屈曲度はその逆数をとり 13.9 となる。

各材齢に対する任意に抽出した 3 つの VOI の屈曲度の平均値を**図－10** に示す。いずれの材料においても材齢の経過に伴い，拡散屈曲度は増加傾向を示した。今回の計算では，屈曲度の範囲は 10～100 程度であり，自由空間における拡散と比べると，その逆数である 0.01～0.1 の範囲であった。塩化物イオンの拡散を考えると，自由空間における溶液中の塩化物イオンの拡散係数は，$10^{-9}m^2/s$ であるが，コンクリート中(セメントペースト中)では

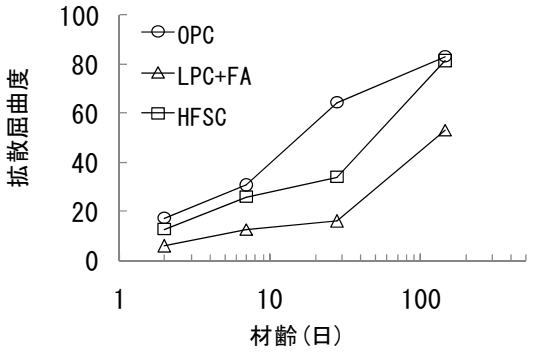
10^{-12}～$10^{-11}m^2/s$ であり，概ねその比と一致するもののまだ差が認められる。ランダムウォークでは 3 次元移動から屈曲度を計算しており，材料の異方性の観点も含めて比較し検証する必要がある。

屈曲度は VOI 中の連続空隙率と関係しているので，連続空隙の割合が多いほど屈曲度は小さくなった。例えば材齢 146 日における連続空隙率は OPC で 0.05，LPC+FA で 0.10，HFSC では 0.09 であったが，このとき屈曲度は試料順に 83，53，81 となった。試料別では，LPC+FA の屈曲度がいずれの材齢でも小さく，OPC および HFSC では材齢 28 日を除いてほぼ等しい値を示した。したがって，物質移動性に関与する空隙構造の緻密化については，OPC および HFSC は同程度であると言える。

3.3 X 線 CT 法による水和物の成分分析

セメントペースト主要構成成分の X 線吸収係数値を**表－3** に，OPC における X 線吸収係数に対応する画素数のヒストグラムを**図－11** に示す。**図－11** より，材齢 2,7 および 28 日では同程度の X 線吸収係数値においてガウス分布のピークを形成した。一方，材齢 146 日ではこれらとは異なる値でピークを示した。材齢 2,7 および 28 日では，人見ら [6]の分析結果で報告があるように，いずれも X 線吸収係数値 10[1/cm]前半に最大ピークを持ち，材齢の経過に伴い 40[1/cm]前後に見られるピークが減少した。**表－3** と照らし合わせると，CSH(*)は X 線吸収係数 19.4[1/cm]であり，補正後の値は 13.6～15.5[1/cm]となる。このため，ヒストグラムにおいて 10[1/cm]前半の最大ピークを形成する物質は反応によって生成したカルシウム比率 1.2 の CSH と推測できる。また，**表－3** から C_2S および C_3S の X 線吸収係数はそれぞれ 56.5 および 53.1[1/cm]であり，補正後の値は 39.6～45.2 および 37.2～42.5[1/cm]である。よって，40[1/cm]前後のピークの減少は C_2S や C_3S などクリンカー鉱物が水和反応により消費されていると推測できる。

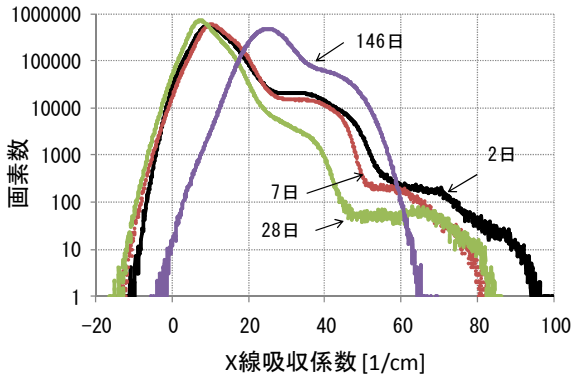
一方，材齢 146 日では 25 および 30[1/cm]付近にピークを持つ結果となった。材齢 146 日において若材齢と同様の値を示すピークでも，水和反応が進行していることから若材齢のものと同じ物質であるとは考え難い。普通ポルトランドセメントの水和反応では種々の形態の CSH が存在し，水酸化カルシウム(CH)も含めた水和物の形成段階が異なる。カルシウム比率 1.5 の CSH(CSH(Ⅰ))およびカルシウム比率 2 の CSH(CSH(Ⅱ))の X 線吸収係数は**表－3** より，それぞれ 23.7 および 35.6[1/cm]であり，補正後の値は 16.6～19.0 および 24.9～28.5[1/cm]である。よって，25[1/cm]付近のピークからは，水和が進むにつれて CSH(Ⅰ)あるいは CSH(Ⅱ)が形成されたと考えられる。同様に**表－3** より，CH の X 線吸収係数は 37.7[1/cm]，補正値 26.4～30.2[1/cm]であり，30[1/cm]付近のピークを作



図－10　材齢経過に伴う拡散屈曲度の増加

表－3　セメントペースト主要構成成分の X 線吸収係数値

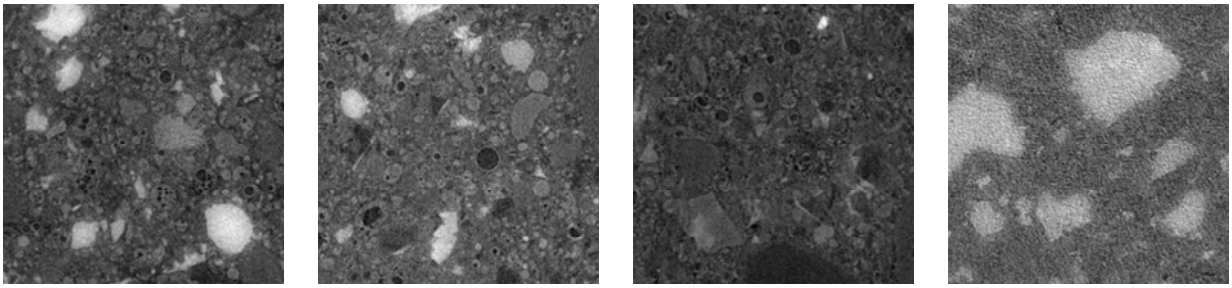
物質	分子式	密度 [g/cm³]	X線吸収係数 [1/cm]
C_2S	$2CaO・SiO_2$	3.28	56.5
C_3S	$3CaO・SiO_2$	3.21	53.1
CH	$Ca(OH)_2$	2.23	37.7
CSH(Ⅰ)	$1.5\ CaO・SiO_2・4H_2O$	2.12	23.7
CSH(Ⅱ)	$2\ CaO・SiO_2・2H_2O$	2.60	35.6
CSH(*)	$1.2CaO・SiO_2・4H_2O$	2.0	19.4
A	Al_2O_3	3.97	20.2
S	SiO_2	2.65	15.4
H	H_2O	1.0	1.7
(空気)	—	—	0



図－11　X 線吸収係数のヒストグラム

るこの物質は，反応に伴い次第に生成した CH であると推測できる。

画像からも水和反応の様子を捉えることができる。OPC に関する各材齢の立方体サンプル VOI の断面図の一例を**図－12** に示す。材齢 2 日では，白く明るい物質が多く存在するが，材齢が経過するにつれ 7 日および 28 日ではこの物質は減少していく。材齢 146 日においては，若材齢とは異なる色調の灰色の物質が比較的明るい色調の物質を取り囲んでいる。このことからも，大きな X 線吸収係数値を持つ未水和クリンカー鉱物が水和反応



材齢 2 日　　材齢 7 日　　材齢 28 日　　材齢 146 日

図－12　各材齢における VOI 断面の X 線 CT 画像（OPC）

に伴い徐々に消費され，CSH や CH などセメント水和物に変化していくことが確認できる。

LPC+FA および HFSC については，FA や SF が含まれるため OPC より水和物組織を構成する成分が複雑に存在していると推察できる。特に，Al_2O_3 や SiO_2 など各物質の X 線吸収係数値が非常に近いことからこれらの差別化には，ポゾラン材料と各物質の水和反応も考慮した水和物同定についても合わせて考察することが必要である。

4. 結論

本研究では，異なるセメントペーストに対して，大型放射光施設 SPring-8 における X 線 CT 画像解析を行い，材齢の経過に伴う微細構造の変化を観察した。得られた知見を以下にまとめる。

(1) X 線 CT 法による画像解析の結果，材齢にかかわらず, OPC の空隙率が最も小さく, 次に HFSC であり，LPC＋FA が最も大きい傾向を示した。

(2) いずれの材料においても材齢の経過に伴い，空隙率は減少したが，材齢が 146 日になると連続空隙率の低下が著しくなった。

(3) 拡散屈曲度は，各材齢で LPC+FA が小さく，材齢が 146 日になると OPC と HFSC の屈曲度は同程度の値であった。

(4) X 線吸収係数のヒストグラムを用いて，各水和物の理論値と照らし合わせることで水和物を同定し，材齢の変化に伴う水和反応の様子を示した画像との関連を説明した。

謝辞　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(課題番号 : 2007A1951)。また，科学研究費補助金(萌芽研究，課題番号 : 19656106，代表 : 杉山隆文)を受けて実施した。試料準備ならびに X 線 CT 撮影および水銀圧入試験に関して，人見 尚氏((株)大林組技術研究所)にご協力をいただいた。ここに明記し謝意を表する。

参考文献

1) 人見尚，三田芳幸，斉藤裕司，竹田宣典：SPring-8 における X 線 CT 像によるモルタル微細構造の観察, コンクリート工学年次論文集， Vol.26， No.1，pp.645-650，2004

2) Hitomi T., Takeda N., Iriya K.：Evaluation of Cement Hydrate Leaching of Highly flyash Containing Silica‐Fume Cement，4th International Conference on Construction Materials，pp785-792，Aug.2009

3) 増田亜由子, Promentilla M.A.B., 杉山隆文, 人見 尚 : セメントペーストの X 線 CT 画像における REV 解析，第 62 回セメント技術大会講演要旨，pp.24-25, 2008

4) Promentilla M.A.B., Sugiyama T., Hitomi T., Takeda N. : Characterizing the 3D Pore Structure of Hardened Cement Paste with Synchrotron Microtomography, Journal of Advanced Concrete Technology，Vol.6 ，No.2, pp.273-286， 2008

5) Promentilla M.A.B., Sugiyama T., Hitomi T., Takeda N. : Quantification of tortuosity in hardened cement pastes using synchrotron-based X-ray computed microtomograpy, Cement and Concrete Research, Vol.39, pp.548-557，2009

6) 人見 尚，竹田宣典 : X 線 CT によるセメント水和物の分析, 土木学会第 63 回年次学術講演会, pp.757-758, 2008.9

7) 中島善人：X 線 CT で岩石中の空隙をイメージングする，地学雑誌，Vol.114，No.6(1003)，2005.

8) 五十嵐心一，渡辺暁央，川村満紀：反射電子像の画像解析によるセメントの水和度の推定と強度に関する一考察，コンクリート工学論文集，第 14 巻第 2 号，pp.23-29, 2003.

9) D.P. Bentz, et al. : Limestone Fillers Conserve Cement: An Analysis Based on Powers' Model, Concrete International, Vol. 31(11),pp. 41-46, 2009.