

論文 点過程シミュレーションによる粗大毛細管空隙空間構造の再現

小池 祐輝*1・五十嵐 心一*2

要旨: 反射電子像の画像解析から得られた粗大毛細管空隙重心点パターンに対して、点過程理論に基づく種々の消失および細分化シミュレーションを行い、再現された空間点配置を点過程統計量により定量評価した。その結果、単純な消失過程のみでは粗大毛細管空隙空間構造の形成の特徴を適切に再現できないようであるが、いずれの水セメント比においても、空隙の細分化を考慮して得られた点パターンは、実際の硬化体組織の形成を適切に再現することが示された。このことは、硬化体組織の緻密化に関し、空隙寸法に応じて空隙充填過程が相違することを示している。

キーワード: 反射電子像, 水和反応過程, 粗大毛細管空隙, 空間構造, 点過程, シミュレーション

1. 序論

コンクリートに代表されるセメント系材料は水和反応によって緻密な組織を形成し、強度や耐久性といった所要の性能を発現していく。硬化体組織の緻密化は水和反応過程における水和生成物形成に起因するものであり、これにともなうセメントペースト中の毛細管空隙構造の幾何学的特徴の変化がその性能発現に直接影響する。これらは水セメント比や養生条件によって大きく異なり、乾燥・湿潤といった実環境条件下においては、物質移動抵抗性により大きな影響を与えると考えられる¹⁾²⁾。したがって、空隙構造とは表裏一体の関係にある固体構造の理解も包含するものとして、毛細管空隙構造はコンクリートの性能評価の上で欠かすことのできない重要因子であるといえる。

空隙構造の解明については、これまで水銀圧入法や反射電子像の画像解析法による研究報告が数多くなされている。これらの手法により求められる毛細管空隙量や細孔径分布によって毛細管空隙構造が評価され、コンクリートの物理的性質との関係性が明らかにされている³⁾。しかし、上述の特性値は毛細管空隙に関するステレオロジーの1次パラメータであり、空隙の配置性や相関性といった3次元空間構造の幾何学的特徴に関する情報を持たない。著者らは、そのような空間構造を評価する2次のステレオロジーパラメータによって評価するために、反射電子像の画像解析法に対して空間統計学⁴⁾の導入を試みてきた。その結果、距離を変数とする確率関数の適用により、未水和セメント粒子や毛細管空隙を粒子過程として、さらにはその重心点位置に着目した点過程として2次元断面画像から3次元空間における空間分布特性や幾何学的特徴を定量的に評価できることを示している⁵⁾⁶⁾。一方、水和反応の進行にともなうセメントペースト微細組織の幾何学的特徴の変化は、水和生成物の液相析出や固体相上に生成物が堆積していく造膜といった形成

過程を経ることによりもたらされ⁷⁾⁸⁾、これらの機構もその空間構造の評価において考慮する必要があるといえる。

空隙量や空隙寸法の減少といった毛細管空隙構造の形成を点過程として表わすことを考えた場合、一般には、1つの空隙点を充填・消失させるような充填過程に着目して論ぜられることが多い。その一方で、実際の空隙空間構造形成においては大径の空隙を複数の小径の空隙へと分割させる細分化過程も生じている。また、反射電子像観察にて確認されるような粗大な寸法の毛細管空隙が細分化される場合、分割された空隙によって決定される凝集性や規則性といった空間分布特性が、コンクリートの巨視的性能に深く関わることは十分に予想される。しかし、セメントペーストの組織形成機構に着目して毛細管空隙空間構造の幾何学的特徴を点過程として再現し、シミュレーションを行った例はない。

本研究では、反射電子像の画像解析にて抽出されるような粗大な毛細管空隙空間構造の点パターンに対し、組織形成機構を反映したいくつかの選択的間引き手法(thinning)およびクラスタリング(clustering)を導入してシミュレーションを行い、空間分布を再現し、その妥当性を点過程統計量により評価する。さらに、点過程として再現された水和反応過程におけるセメント系材料の微視的構造形成の特徴を、水セメント比の相違および材齢進行の観点から論ずることを目的とする。

2. 実験および評価法の概要

2.1 使用材料およびセメントペースト配合条件

普通ポルトランドセメント(密度: 3.15g/cm³, 比表面積: 3310cm²/g)を使用し、JIS R 5201に準じて、水セメント比(W/C)が0.25および0.50のセメントペースト供試体(直径50mm, 高さ100mm)を作製した。なお、水セメント比が0.25のセメントペースト供試体においては、ポリカルボン酸系の高性能AE減水剤をセメント質量に

*1 金沢大学大学院 自然科学研究科社会基盤工学専攻 (正会員)

*2 金沢大学理工学域環境デザイン学類 教授 博(工) (正会員)

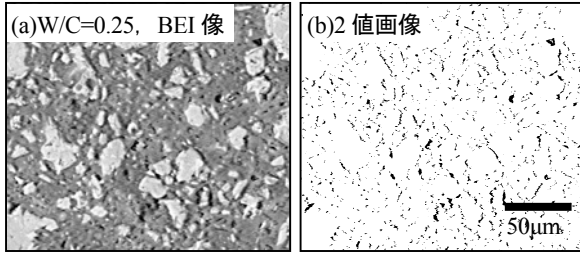


図-1 材齢7日の反射電子像および粗大毛細管空隙2値画像（白：未水和セメント粒子，黒：粗大毛細管空隙）

対して0.5%添加した。打設後24時間にて脱型し，所定材齢まで20℃の水中養生を行った。

2.2 反射電子像観察試料の作製

材齢1, 7, 28, 91日にて供試体中央部から試料片を切り出し，エタノールに24時間浸漬して水分との置換を行った。さらに，t-ブチルアルコールによる置換を行った後，凍結真空乾燥装置を用いて試料内部水の除去を行った。乾燥した試料に対して，真空樹脂含浸装置を用いて低粘度エポキシ樹脂を含浸させた。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観察面を注意深く研磨し，その表面に金-パラジウム蒸着処理を施し，反射電子像観察試料とした。

走査型電子顕微鏡を用いて，作製した試料から観察倍率500倍にて無作為に抽出した試料研磨面の反射電子像10枚を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0.22μm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いた閾値を設定して2値化処理を行い，未水和セメント粒子および径0.22μm以上の毛細管空隙（粗大毛細管空隙）を抽出した2値画像を得た（図-1(b)）。また，画像解析ソフトウェアの機能を用いて粗大毛細管空隙の重心点位置を算出した。この重心点位置の位置ベクトルを x_i として，これを点過程 $X=\{x_i; i=1, \dots, n\}$ とした。

2.3 点過程統計量⁴⁾

(1)点密度

点過程統計量とは，観察視野 W においてランダムに分散している点 $x_i \in X$ に関して，距離を変数としてその分布パターンを定量化し，点の分布特性を評価する確率関数である。その関数の計算において基本となるパラメータとして，単位面積当たりの点の個数を表わす点密度がある。点密度 $\hat{\lambda}$ は式(1)により定義される。

$$\hat{\lambda} = \frac{N(W)}{A(W)} \quad (1)$$

ここに， $A(W)$ は観察視野領域の面積， $N(W)$ は領域内の点の個数である。

(2)K関数

K関数とは，任意の点から半径 r 以内に存在する他の点個数の期待値を表わす。点密度で正規化されているた

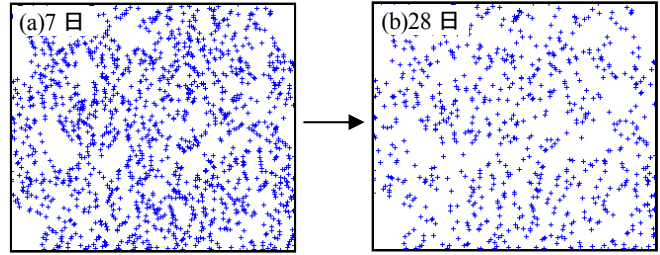


図-2 空隙重心点画像におけるランダム除去の例（W/C=0.25，材齢7日→28日へと除去する場合）

め，点の個数に関わらず凝集性の有無を判定できる。前出の空隙重心点 $x_i \in X$ を中心とする半径 r の2次元球 $b(x_i, r)$ 内に，他の粒子重心点 $x_j \in X (i \neq j)$ が存在するか否かを判定し，K関数 $\hat{K}(r)$ を式(2)により計算した⁹⁾。

$$\hat{K}(r) = \frac{1}{\hat{\lambda}^2} \sum_{i \neq j} \frac{\mathbf{1}(\|x_i - x_j\| \leq r)}{s(\|x_i - x_j\|)} \quad (2)$$

ここに， $\mathbf{1}(\cdot)$ は (\cdot) 内が真であれば1，偽であれば0を与える指示関数である。また， $s(x)$ は式(3)より与えられるエッジ補正係数であり， a, b は観察視野の辺長を表わす。

$$s(x) = ab - x(2a + 2b - x) / \pi \quad (3)$$

$$x = \|x_i - x_j\|$$

2.4 消失シミュレーションの手法⁴⁾

材齢経過後のシミュレーションによる点パターンは，材齢経過前の実画像の空隙重心点位置を原パターンとして，以下に説明する手順により点を除去することで，消失シミュレーションを行った。

(1)ランダム除去（手順(1)）

材齢経過前後の点密度を比較して，点の生存確率 $p(x_i)=p$ 一定を求めた。これより，着目材齢の点パターンに対し，確率 $(1-p)$ で無作為に点を除去した。手順に従って除去を行った例を図-2に示す。

(2)空隙面積をマーク値とした除去（手順(2)）

2値画像として抽出された粗大毛細管空隙の個々の面積を算出し，これを各点のマーク値 $m_a(x_i)$ とした点過程 X を考える。材齢の進行により点密度は減少することから，所定の点密度に達するまで，マーク値の小さい点から順に除去した。

(3)未水和セメント粒子表面までの距離をマーク値とした除去（手順(3)）

粗大毛細管空隙重心点から最近傍の未水和セメント粒子表面までの距離をマーク値 $m_d(x_i)$ として各点に与え，材齢に対応した点密度に達するまでマーク値の小さい点から除去した。

(4)距離と面積の積をマーク値とした除去（手順(4)）

セメントペースト微細組織において，セメント粒子近傍に存在する小面積の空隙ほど消失しやすいと仮定し，

両者の積をマーク値 $m_{ad}(x_i)$ とした点過程 X を考え、その値が小さい点から順に除去した。

2.5 細分化シミュレーションの手法⁴⁾

粗大毛細管空隙相を $P \subset W$ とし、観察視野 W に存在する親点過程 $X = \{x_i; i=1, \dots, n\}$ から、任意の材齢経過後に子点過程 $Y = \{y_i; i=1, \dots, n\}$ を新たに生成すると考える。この場合、生成される子点は元の粗大毛細管空隙相 P のみに存在が可能とした。材齢経過後の点密度に等しくなるよう、空隙相 P にランダムに点を配置した。2.4 と同様に、材齢経過前の重心点位置を基にシミュレーションを行い、材齢経過後の点パターンを取得した。

3. 結果および考察

3.1 粗大毛細管空隙の1次パラメータの変化

図-3 は粗大毛細管空隙率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 W/C においても、材齢の進行にともない空隙率は減少し、セメント硬化体組織は緻密になっていくことがわかる。特に、W/C=0.25 のセメントペーストでは W/C=0.50 のそれに比べて若材齢時から既に空隙率は低く、材齢 91 日になると反射電子像観察で得られるような空隙はわずか 1% 程度しか存在していないことが理解される。

図-4 は粗大毛細管空隙重心点密度の材齢の進行にともなう変化を示したものである。W/C=0.25 のセメントペーストの場合、空隙個数は初期から単調に減少している。一方、W/C=0.50 においては、材齢 28 日まで空隙個数が増加しておりその後はほとんど変化していない。

粗大毛細管空隙率および重心点密度の両者が減少している低 W/C では、空隙が水和生成物によって完全に充填され消失する傾向が顕著に現われている。しかし、高 W/C においては同様の傾向は示されず、硬化体組織全体としては緻密化が進行しながらも、1 つの空隙が部分的な充填により複数に細分化される傾向が強いことを表わしている。したがって、水和反応過程における粗大毛細

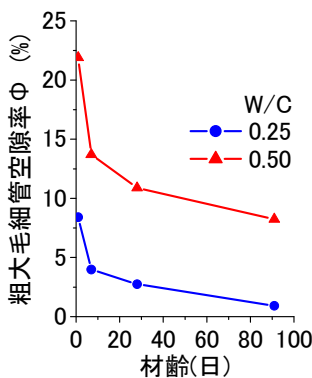


図-3 粗大毛細管空隙率の経時変化

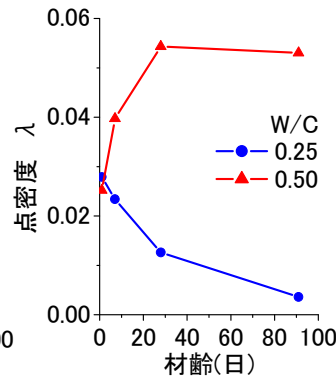


図-4 粗大毛細管空隙重心点密度の経時変化

管空隙空間構造形成が、W/C により大きく相違することは 1 次のステレオロジーパラメータの変化からも明らかといえる。

3.2 消失シミュレーションによる粗大毛細管空隙空間構造の表現および空間分布特性の変化

図-5 および図-6 は、粗大毛細管空隙の重心点位置について 2.4 に示した種々の消失シミュレーションにより得られた点パターンと実際の画像の点パターンを比較した例を示したものである。本研究で適用した消失シミュレーションについて、ランダム除去は水和反応機構や粗大毛細管空隙の幾何学的特徴を考慮しない単純な消失過程を表わす。空隙面積に基づく除去は、硬化体中に存在するより小さい寸法の空隙ほど、水和生成物によって充填されやすい傾向を模擬することを意図している。また、粒子表面までの距離に基づく除去とは、空隙の充填が生じやすい位置としてセメント粒子近傍に存在する空隙から消失していく傾向を模擬している。さらに、上の 2 つのシミュレーション手法を組み合わせることで、より複雑な組織形成機構を消失シミュレーションに反映している。図中の例の場合、材齢 28 日における実画像の空隙重心点位置を原パターンとして点を除去している。また、いずれの W/C においても材齢 91 日の空隙分布を示す図-5(c) ~ (f) および図-6(c) ~ (f) の各点密度は、図-5(b) および図-6(b) に示した実画像の点パターンにおける点密度と等しい。

W/C=0.25 のセメントペーストの場合、シミュレーションにより得られた (c) および (d) の点パターンは、直感的に点が領域全体に広く均質に分布するように見える。また、(e)、(f) の点パターンでは点配置の疎な領域と凝集領域の両者が存在し、特に (e) はその傾向が明瞭に現われている。この点パターンは、(b) に示した実際のペースト硬化体組織から得た点パターンと最も類似した傾向を示しているが、その他の消失シミュレーションの結果は必ずしも実際の組織形成を反映しないようである。一方、W/C=0.50 のセメントペーストにおいては W/C=0.25 の点パターンとは異なり、点密度としては減少しているが、点は領域全体に分散しており、いずれの点パターンもほぼ同様の空間分布を形成しているように見える。

図-7 は実画像および各点消失シミュレーションにより得られた粗大毛細管空隙重心点パターンの K 関数を示したものである。消失シミュレーションは図-4 に示される点密度の減少する材齢間 (図-7(a); 材齢 1→7 日, 図-7(b); 材齢 7→28 日, 図-7(c) および (d); 材齢 28→91 日) のみを対象としている。図中の破線は、完全に点がランダムに分布している 2 次元ポアソン過程に相当する K 関数値を表わしている。いずれの W/C および材齢においても点は完全ランダム分布に比べてやや強い

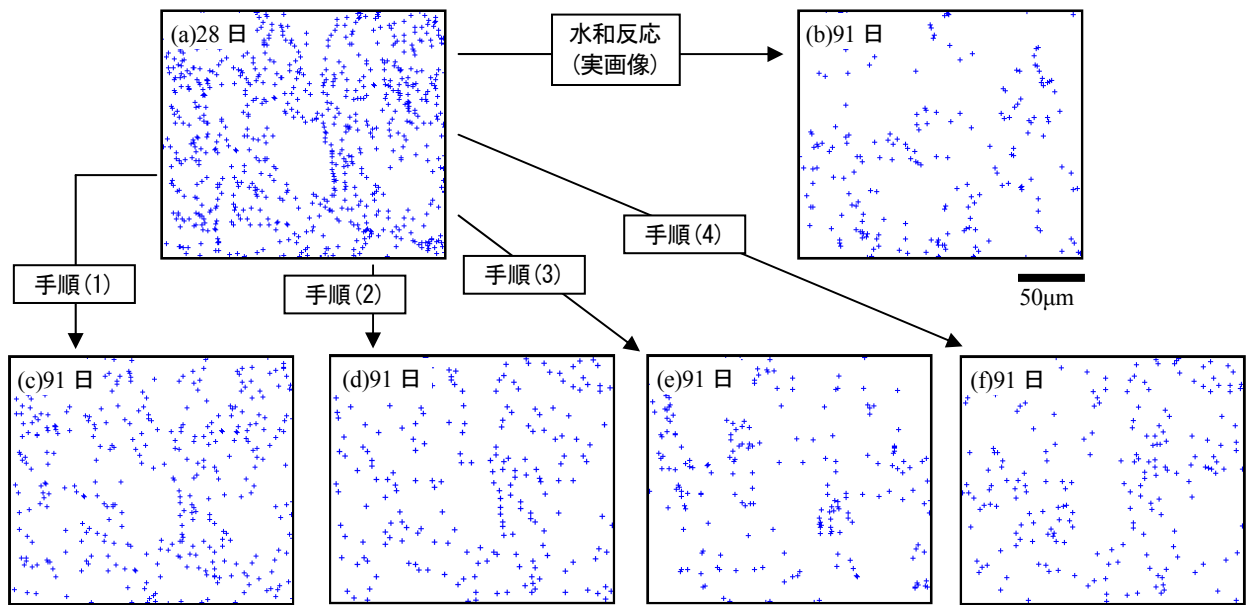


図-5 実画像およびシミュレーション後の粗大毛細管空隙重心点パターン例 (W/C=0.25)

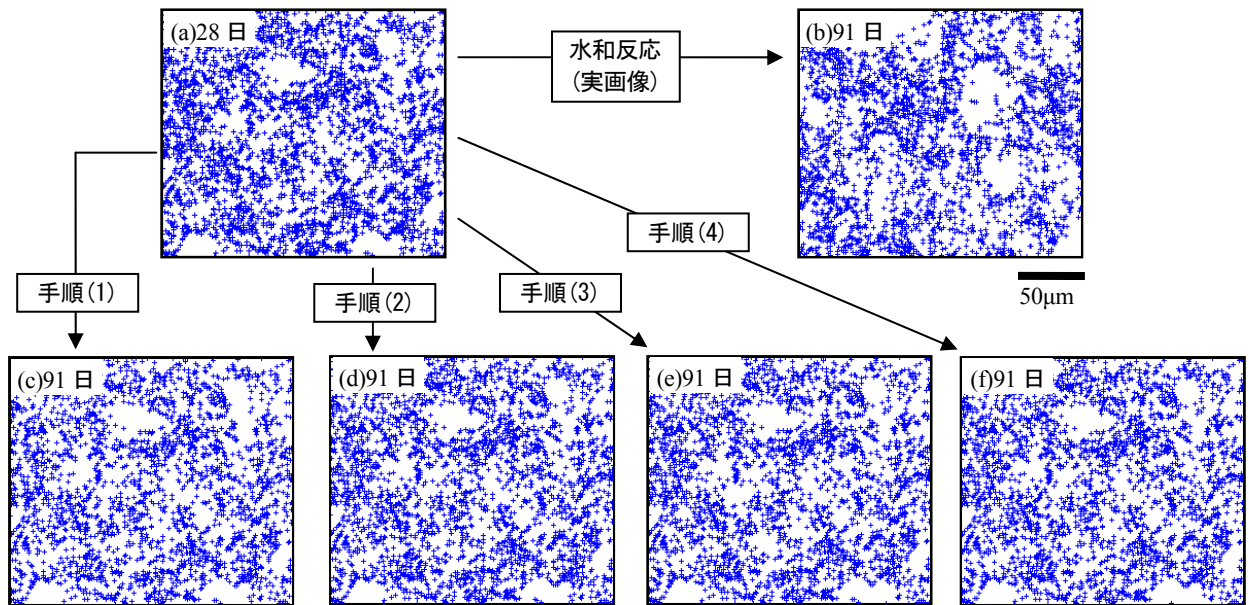


図-6 実画像およびシミュレーション後の粗大毛細管空隙重心点パターン例 (W/C=0.50)

凝集傾向を示しており、 $W/C=0.25$ の実画像では、材齢 91 日における K 関数値に明らかな凝集性が認められる。シミュレーション結果も、材齢 28 日および 91 日においてセメント近傍に存在する毛細管空隙を除去することで点配置はより凝集性を強めているようであるが (図-7(c)), 実画像のそれと一致するまでには至っていない。また、これ以外のシミュレーション結果では、前述のような点配置の強い凝集性を全く再現できておらず、点密度は異なっても若材齢時と同様の空間分布特性となるような空隙空間構造を形成しており、実画像とは大きく異なる。 $W/C=0.50$ のセメントペーストの場合 (図-7(d)), 実画像とシミュレーション結果でその点配置に大きな差はないため、シミュレーションの方法に関わらず

空隙空間構造は再現可能である。また、いずれの W/C においても、図-5 および図-6 の視覚的な印象は図-7 の定量評価にも反映されていると考えられる。

以上の点パターンおよび K 関数の変化から、粗大毛細管空隙空間構造の形成に関わる空隙充填の特徴は W/C によって大きく異なることがわかる。高 W/C の場合、実際の粗大毛細管空隙は未水和セメント粒子の補集合空間にその存在が制限されるにも関わらず、配置性や空隙寸法を考えなくとも空隙空間構造は再現可能であり、点の消失過程はほぼランダム規則に従うと考えてもよいと思われる。しかし、低 W/C では単純なランダム規則に基づく消失過程で空隙空間構造を再現することは困難であり、空隙寸法や未水和セメント粒子と空隙の配置性を考慮し

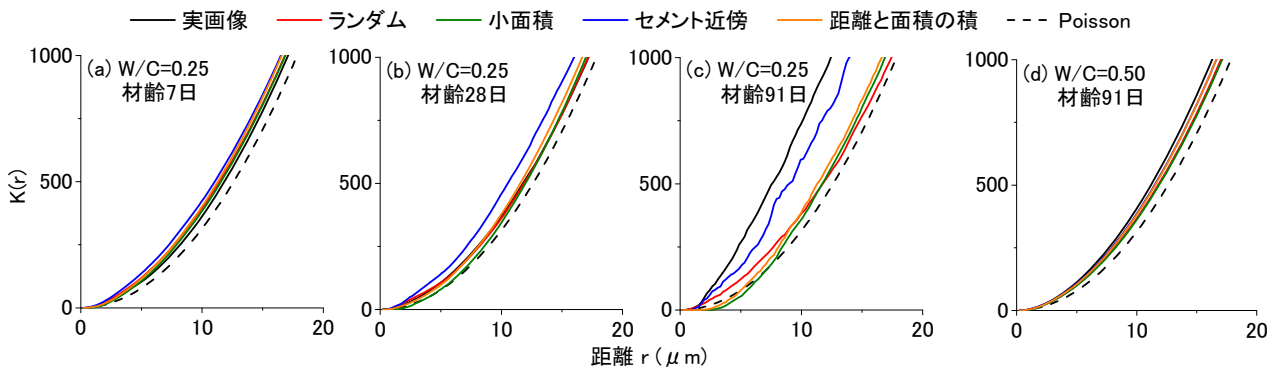


図-7 点密度の減少する材齢間における実画像および消失シミュレーションのK関数の比較

た場合も同様である。特に、距離と面積の積をマーク値としたシミュレーションは、造膜に基づく組織形成の観点から最もありえそうな過程と考えられるが、その結果は大きく相違しており、毛細管空隙の消失過程、すなわち空隙充填のみでは空間構造を適切に再現できない。

3.3 細分化シミュレーションによる粗大毛細管空隙空間構造の表現および空間分布特性の変化

細分化シミュレーションの試行にあたり、全ての粗大毛細管空隙が残存して細分化されるのではなく、ある程度の寸法以下の空隙は完全に消失するものと考えた。表-1 は水和生成物の充填による各材齢間における粗大毛細管空隙の減少量を図-3 に示す空隙率の差として表わしたものである。ここで、水和生成物は硬化体組織中に均一に生成され、水和生成物による充填量はいずれの空隙に対しても等しいと仮定する。したがって、各 W/C における粗大毛細管空隙個数を用いて単位空隙あたりの水和生成物充填量(面積)を計算し、これを 2.4(2) で求めた各空隙面積と比較することにより、完全に消失する空隙面積の閾値を計算した。その結果を表-2 に示す。

図-8 は、この閾値を超える空隙相を細分化によって新たに生成される空隙の存在可能領域として、細分化シミュレーションを行って得られた粗大毛細管空隙の点パ

ターンである。図中の例は、それぞれ材齢 1 日および 28 日の実画像の原パターンを基にシミュレーションを行っている。W/C=0.25 の場合、材齢 7 日において実画像よりもシミュレーション結果の方が視覚的にはより凝集している印象を受ける。また、材齢 91 日では、実画像とシミュレーション結果に視覚的には大きな相違は見られず、ほぼ同様の点配置を形成しているようである。一方、W/C=0.50 においても低 W/C と同様の傾向が示されており、細分化シミュレーションを適用することで図-4 に示されるような W/C=0.50 における点密度の増大する材齢間も再現可能であり、いずれの材齢においても低 W/C に比べて点は領域全体に広く分散することが確認できる。

図-9 は、実画像および細分化シミュレーションにより得られた粗大毛細管空隙重心点パターンの K 関数を示したものである。いずれの W/C および材齢においても、K 関数値は完全ランダム分布に比べて大きく、シミュレーション結果についても同様の傾向が認められる。W/C=0.25 の場合、図-9(b) に示される材齢の進行にともなう K 関数値の変化は実画像のそれとほぼ等しい。すなわち、シミュレーション結果は実画像の特徴を適切に反映しており、図-8 の画像情報とも矛盾しない。水和反応の進行にともない点密度が増大する W/C=0.50 におい

表-1 粗大毛細管空隙の減少量(%)

| W/C | 0.25 | 0.50 |
|---------|------|------|
| 1日→7日 | 4.4 | 8.2 |
| 7日→28日 | 1.2 | 2.8 |
| 28日→91日 | 1.8 | 2.7 |

表-2 充填される粗大毛細管空隙面積の閾値(μm²)

| W/C | 0.25 | 0.50 |
|---------|------|------|
| 1日→7日 | 1.6 | 3.3 |
| 7日→28日 | 0.5 | 0.9 |
| 28日→91日 | 1.4 | 0.8 |

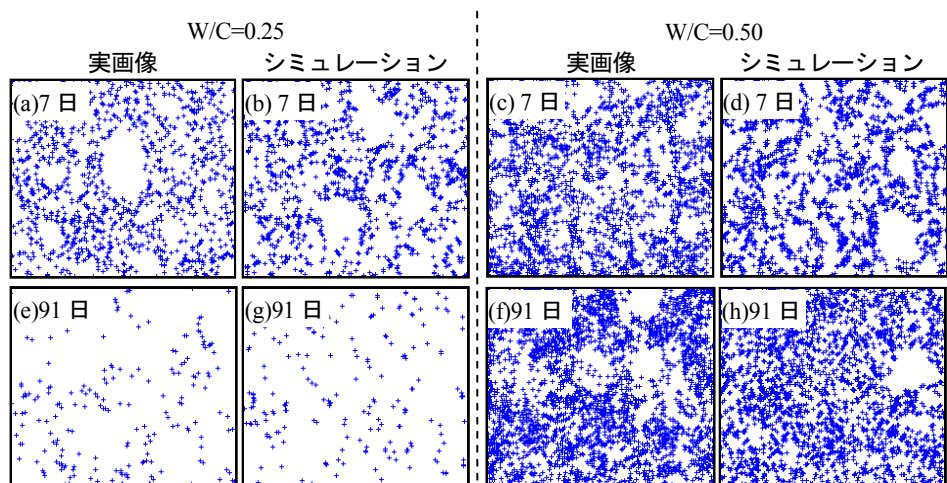


図-8 実画像および細分化シミュレーション後の粗大毛細管空隙点パターン 100μm

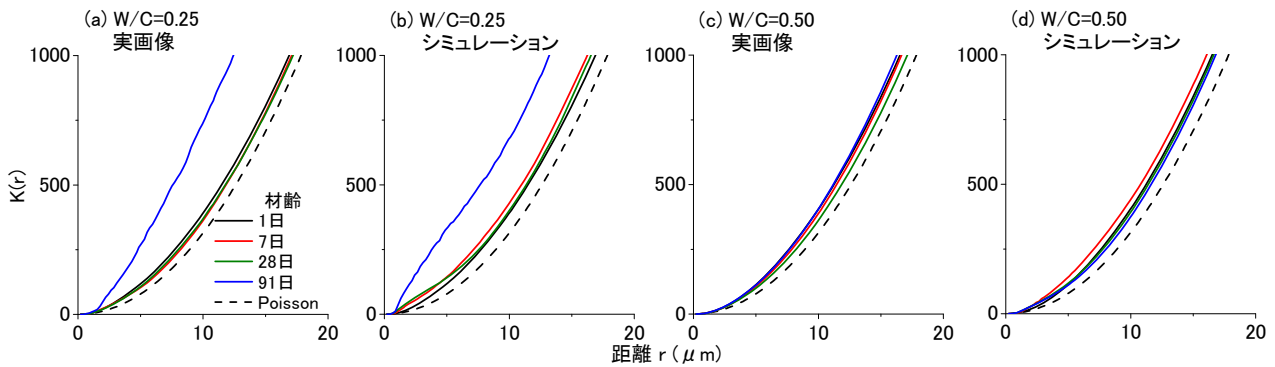


図-9 実画像および細分化シミュレーション結果によるK関数の経時変化

てもこの傾向は同様であり、ゆえに細分化シミュレーションの適用は実際の硬化体組織における空隙空間構造を再現しうると考えてよいようである。

表-2 の閾値を用いて点の配置可能な領域を限定したにも関わらず、水和反応の進行にともなう空隙空間構造の変化がシミュレーションにより再現されることから、小さい寸法の空隙は水和生成物によって充填され、その一方で大きな寸法の空隙は複数に細分化される水和反応過程の特徴はいずれのW/Cも同様に再現されている。特に、単純な消失過程ではその点パターンが再現されない低W/Cにおいては、若材齢時から点密度は低下するため強い充填傾向が示唆されるが、大きな寸法の空隙は必ずしも充填されずに複数個に細分化され、これが材齢91日まで残存するために、著しい凝集構造の形成をもたらしたものと推察される。

4. 結論

点過程理論の導入による消失および細分化シミュレーションを行い、その空間分布特性を表わすK関数値の比較によりシミュレーションの妥当性を判定した。本研究にて得られた主な結果は以下のとおりである。

- (1) いずれのW/Cにおいても、空隙の細分化過程を模擬することにより、点過程として実組織における粗大毛細管空隙空間構造の形成を再現可能である。
- (2) 径の小さな空隙は水和生成物により充填され、径の大きな空隙は完全には消失されずに複数個に細分化される組織形成過程の特徴は、W/Cによって大きく相違しない。
- (3) 低W/Cにおける粗大毛細管空隙構造の強い凝集性は、単純な点の消失だけではなく細分化による空間構造の形成に強く依存する。
- (4) 高W/Cにおける粗大毛細管空隙は領域全体に広く存在可能であり、水和反応の進行にともなう点密度の変化やその幾何学的特徴を考慮しなくとも、シミュレーションにより実組織と同一の空間構造を再現できる。

謝辞：

本研究を行うにあたり、日本学術振興会科学研究費補助金（基盤研究C，課題番号：21560482，研究代表者：五十嵐心一）の交付を受けた。ここに記し謝意を表す。

参考文献

- 1) 小林一輔，出頭圭三：各種セメント系材料の酸素の拡散性状に関する研究，コンクリート工学，Vol.24，No.12，pp.91-106，1986
- 2) 青野義道，松下文明，柴田純夫，濱幸雄：乾湿繰返しによるセメントペーストの細孔構造の変化，コンクリート工学年次論文集，Vol.28，No.1，2006
- 3) 内川浩：混合セメントの水和および構造形成に及ぼす混和剤の効果（その4），セメント・コンクリート，No.488，pp.33-48，1987
- 4) Stoyan, D., Kendall, W. S. and Mecke, J.: STOCHASTIC GEOMETRY and APPLICATIONS, 2nd ed., JOHN WILEY & SONS Ltd, 1995
- 5) 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
- 6) 小池祐輝，五十嵐心一，Dang, G. H.：点過程統計量による粗大毛細管空隙空間構造の定量評価，コンクリート工学年次論文集，Vol.31，No.1，pp.721-726，2009
- 7) Regourd, H., Hornain, H. and Mortureux, B.: Evidence of calcium silicoaluminates in hydrated mixtures of tricalcium silicate and tricalcium aluminate, Cement and Concrete Research, Vol.6, No.6, pp.733-740, 1976
- 8) Kapranov, V. V.: Mechanisms of hydration of binders, Cement and Concrete Research, Vol.5, No.1, pp.15-24, 1975
- 9) Ohser, J. and Stoyan, D.: On the second-order and orientation analysis of planar stationary point processes, Biometrical Journal, Vol.23, No.6, pp.523-533, 1981