

論文 セメントペーストの反射電子像とシミュレーション組織の比較

五十嵐 心一^{*1}・米山 義広^{*2}・Wei Chen^{*3}・H.J.H. Brouwers^{*4}

要旨：電子顕微鏡観察像と画素演算に基づくシミュレーション CEMHYD3D により再現された組織の幾何学的特徴の比較を行った。実組織とシミュレーションの水和度が一致する場合、視覚的には実際の観察像と類似のシミュレーション組織が得られ、セメント粒子の空間分布状況を把握することが可能である。しかし、シミュレーションによる毛細管空隙構造は画素寸法による影響を受け、粗大な空隙が直線的に連続する確率は再現されるが、その他の空間分布の特徴は、観察された組織とシミュレーションでは大きく異なることが明らかとなった。

キーワード：反射電子像, 2点相関関数, シミュレーション, 構造距離

1. 序論

コンピューター技術の発展にともない、セメントペーストの微視的構造の形成をシミュレーションにより再現し、コンクリートの性能の評価や予測を行おうとする試みが、活発に行われてきた¹⁾。現在では、国内外でいくつかのモデルやシミュレーション方法が提案され^{2),3),4),5)}、微視的な構造の形成に限らず、時系列的な観点からマルチスケールでのコンクリート構造の挙動や耐久性に関するシミュレーションを行うことも可能なようである⁶⁾。

一方において、コンクリートやセメントペーストの実際の微視的な構造をより詳細に解明するための技術も発展し、従来の透過型電子顕微鏡や走査型電子顕微鏡観察を用いたよりミクロなレベルを追究する組織解明にとどまらず、高度な画像解析技術の発展とともに、X線CT⁷⁾や共焦点顕微鏡観察⁸⁾を適用した3次元構造の解明なども行われるようになっていく。

しかし、そのような実際に顕微鏡観察を行うことにより得られた結果と、ある仮定や前提条件のもとに行われたシミュレーション結果を定量的に比較し、シミュレーションにより再現された構造の妥当性を詳細に検討した例は少ない。

著者ら⁹⁾は、2次元画像として得られたセメントペーストの微視的構造に対して、幾何学的特徴のより定量的な評価を行うことを目的として2次のステレオロジーパラメーターを導入してきた。これにより、微視的構造を構成する各構成相の空間分布の幾何学的特徴を、距離と確率の観点から数値的に評価できることを示し、それらが配合の相違や材齢の進行により変化していくことを明らかにした。Bentz¹⁰⁾は、近年、これと同様の方法を用いて、セメントペーストのX線CTにより得られた実際の3次元組織とシミュレーションモデル CEMHYD3D により得られた組織を比較し、シミュレーションにて再現された組織の妥当性を論じている。しかし、その趣旨はほぼ同じ分解能で取得された画像間の比較であり、一般に電子顕微鏡観察などで取得される分解能の高い画像との比較ではない。

本研究においては、反射電子像の画像解析により明らかにされたセメントペーストの材齢の進行にともなう組織変化と、シミュレーションにより再現された組織の特徴を、水和度および2点相関関数を用いて定量的に比較し、シミュレーションにより得られた組織の妥当性について検討することを目的としたものである。

*1 金沢大学 大学院自然科学研究科助教授 博(工) (正会員)

*2 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)

*3 University of Twente, Department of Construction Management & Engineering, Ph.D.

*4 University of Twente, Department of Construction Management & Engineering, Assoc. Prof., Ph.D.

2. 実験概要

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(密度 3.15g/cm^3 , ブレーン値 $=3310\text{cm}^2/\text{g}$)である。JIS R 5201 に従って, 水セメント比が 0.40 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, 真空装置を用いて乾燥を行い, そのまま真空下に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, 電子顕微鏡観察用試料とした。

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。統計的変動を考慮して, 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 $0.22 \times 0.22\mu\text{m}$ である。動的閾値法を用いてセメント粒子およびこの観察倍率にて識別される画素寸法以上の大きさを持つ粗大毛細管空隙に関する二値化を行った。未水セメント粒子の面積率を求め, ステレオロジーの基本法則(Delesse の法則)に基づき, これを体積率に等しいとした。求められた未水セメント体積率と練り混ぜ時のセメントの体積率の比から水饱和度を求めた。

2.3 コンピューターシミュレーション

コンピューターシミュレーションには, NIST にて開発されそのソースプログラムが公開されている最新版の CEMHYD3D の改良版である CEMHYD3D-UT version を使用した¹¹⁾。このバージョンでは, 反応生成物の化学成分の多様性やシミュレーションにおける計算サイクルと実際の材齢の対応が改善され, より現実的な水と度

表-1 使用セメントの化合物組成(%)

C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	合計
55.3	17.3	9.68	7.42	89.7

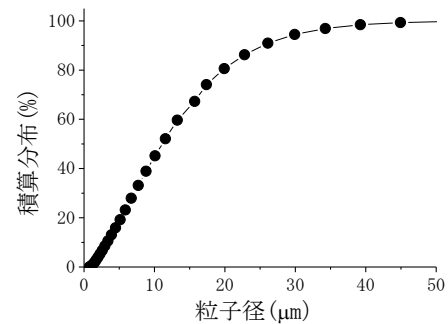


図-1 使用セメントの粒度分布

が達せられるようになっている¹¹⁾。シミュレーションにおける組織の分解能は $1\mu\text{m}$ /画素であり, $100 \times 100 \times 100$ 画素の 3 次元構造のシミュレーションを行った。得られた 3 次元構造から無作為に 10 箇所にて切断し, 2 次元断面像を取り出した。実際のセメントペーストの反射電子像とそれらの切断面の画素マップに対して, セメント粒子と空隙の 2 つの構成相の総量と, その相の空間分布に関する 2,3 の幾何学的特徴の定量比較を行った。なお, 使用したセメントの化合物組成およびレーザー回折により測定した粒度分布は表-1 および図-1 に示すとおりであり, これを入力データとし, 20°C の水中養生という条件の下で, シミュレーションを行った。

2.4.2 点相関関数¹²⁾

セメントペースト中に任意の座標系を考え, 着目相を Y とする。セメントペースト中の任意の点の位置を $\mathbf{x}_i$ ($i=1,2,\dots$) とする。このとき, 次のような指示関数 $I(\mathbf{x}_i)$ を定義する。

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

点 $\mathbf{x}_i$ が相 Y 上にある確率を $P\{I(\mathbf{x}_i)=1\}$ と書くことにする。任意の距離 r 離れたセメントペースト中の 2 点 $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2$ を無作為に選んだとき, それらが同じ相に載るということは, 同時確率 $P\{I(\mathbf{x}_1)=1, I(\mathbf{x}_2)=1\}$ が満たされることであり, これを用いて, 2 点相関関数 $S_2^{(Y)}(r)$ は以下の様に定義される。

$$S_2^{(Y)}(r) \equiv \langle I(x_1)I(x_2) \rangle \\ = P\{I(x_1)=1, I(x_2)=1\} \quad (2)$$

ここに、 $r=|\mathbf{x}_2-\mathbf{x}_1|$ が 2 点間の距離を表し、 $\langle \rangle$ は期待値を意味する。なお、2 点相関関数はその定義上、 y 切片値すなわち $S_2^{(Y)}(0)$ は着目相の体積率(V_Y)を表し、 $r=0$ における関数の勾配は対象相の比表面積（セメントペースト単位体積中の粒子表面積）に比例する。また、 $r \rightarrow \infty$ のとき、2 点と同じ相である確率は全くランダムであり、ポアソン分布に従うようになるので、 $S_2^{(Y)}(r) \rightarrow V_Y^2$ に収束する性質を持つ。関数値が収束値よりも大きな値を示す範囲は、2 点がランダム分布よりも大きな確率で存在することを意味し、以後、これを正の相関距離（構造距離）と称する。

また、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、すなわち長さ r の線分全体がすべて同じ相（粒子）に載る確率も求めた。これを上述の 2 点相関と区別するために、ここでは 2 点間直線経路相関関数 $L_2^{(Y)}(r)$ と呼ぶことにする。

$$L_2^{(Y)}(r) \equiv \langle I(x_1) \cdots I(x_j) \cdots I(x_n) \rangle \\ = P\{I(x_1)=1, \cdots, I(x_j)=1, \cdots, I(x_n)=1\} \quad (3)$$

ここに、点 $\mathbf{x}_j$ は点 $\mathbf{x}_1$ と $\mathbf{x}_n$ を結ぶ直線上の点であり ($1 \leq j \leq n; j=1, 2, \cdots, n$)、このとき、2 点間の距離は $r=|\mathbf{x}_n-\mathbf{x}_1|$ である。

2.5 2 点相関関数の計算方法

本研究においては、画像演算の簡便性を考慮して、画像内の任意の点を原点として、所定の方に複数の放射線を引いたとき、その原点と各放射線の端部が同じ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する、放射線テンプレート法を用いた。図-2 に示すような着目相を抽出した 2 値画像に対して、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、原点と放射線端部の距離が 2 点間距離 r であり、この両端点が同一相に載るかを判定した。これをすべての放射線方向で判定したのち、次の任意の位置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

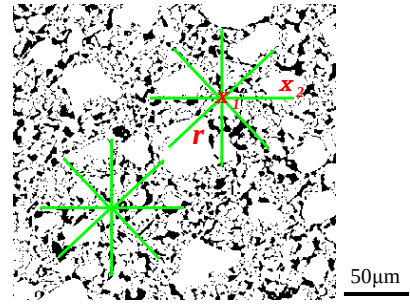


図-2 2 値化像と放射線テンプレート
(黒色：粗大毛細管空隙)

線の長さは、画素を単位として変化させ、反射電子像に関しては 350 画素相当長さまで、シミュレーション画像に関しては 50 画素相当長さまで変化させた。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 点相関関数の値 $S_2^{(Y)}(r)$ および $L_2^{(Y)}(r)$ を求めた。

3. 結果および考察

図-3 は画像解析により求めた水和度とシミュレーションにより決定された水和度を比較したものである。材齢 1 日においては、反射電子像の未水和セメント面積率から求めた水和度は、シミュレーションによる水和度よりもかなり大きい。しかし、材齢 7 日において両者はほぼ一致し、またその後の材齢においても両者の差は大きくはなく、材齢の進行にともない水和進行がほぼ収束していく傾向も再現されている。

図-4 は反射電子像とシミュレーションで、水和度に差の見られる材齢 1 日とそれが一致している材齢 7 日のそれぞれの 2 次元像を比較したものである。材齢 1 日では水和が十分に進行し

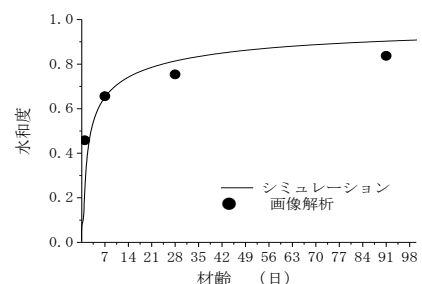


図-3 水和度の比較

ていないため、反射電子像では未水和セメント粒子の周囲に不規則形状の連続した粗大な毛細管空隙が存在する。これらに加えて、大きな Hadley 粒子も多数観察される。一方、水和度がかなり低く計算されたシミュレーション組織では、反応生成物は少なく、毛細管空隙が領域全体にわたる連続相として存在し、明らかに空隙構造の特徴が異なる。一方、材齢 7 日では毛細管空隙が分断され、また連続したセメントゲル相が生成される。このような特徴は反射電子像およびシミュレーションの両者に認められ、シミュレーション組織は、視覚情報に基づいた定性的な観点から見れば、セメントペーストの微視的構造の特徴が再現されているように見える。以下において、両構造の異同を定量的に明らかにしていく。

図-5 は未水和セメント粒子（相：C）の分布に関する 2 点相関関数を比較したものである。材齢 1 日では水和度に大きな差があり、残存セメント量が異なるため、y 切片値と関数の収束値に大きな差がある。しかし、関数値がほぼ収束するまでの正の相関を示す距離（構造距離）は、シミュレーションでは $15\mu\text{m}$ 程度であり、反射電子像では $20\mu\text{m}$ 程度と、大きな差はないようである。さらに、関数の初期勾配を比較すると、シミュレーションの方の勾配が大きく、このことから残存粒子が多いことがわかる。一方、水和度がほぼ一致している材齢 7 日では、2 点相関関数の分布もほぼ一致している。シミュレーションでは理論上の収束値にいたるまで長距離にわたって緩やかに関数が低下する傾向が強く、明確に構造距離は定めにくい。両者の構造距離は近接した値のようである。水和の進行にともない小さなセメント粒子が消失していき、2 次元切断面では微粒子が現れにくいため、構造距離は増大していくと考えられ、いずれの画像にもその傾向は現れているようである。

図-6 は毛細管空隙（相：P）の 2 点相関関数を示したものである。シミュレーションは全毛細管空隙量を反映した空隙構造であり、これに対

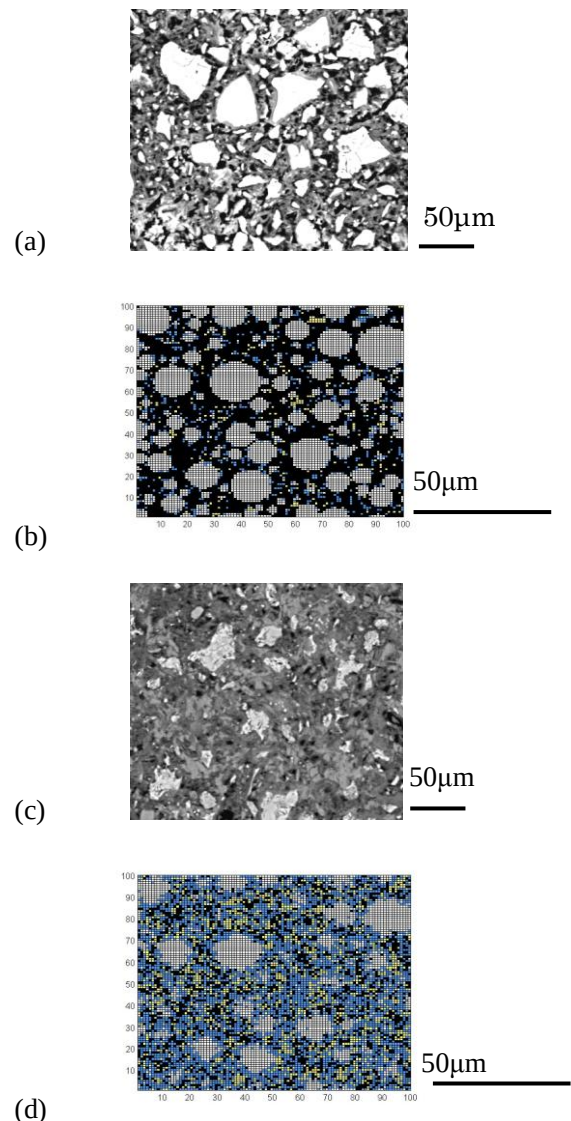


図-4 反射電子像とシミュレーション組織の比較：(a)材齢 1 日反射電子像 (b)材齢 1 日シミュレーション (c)材齢 7 日反射電子像 (d)材齢 7 日シミュレーション（白色：セメント、黒色：空隙 黄色：水酸化カルシウム 水色：セメントゲル）

して、反射電子像では観察倍率に応じた分解能以上の粗大な空隙（ $>0.22\mu\text{m}$ ）のみを対象としている。このため、自ずと空隙量である y 切片値および関数の収束値に差を生じることになり、特に水和度に大きな相違のある材齢 1 日の 2 点相関関数分布は大きく異なる。材齢 7 日においては、両者の差は小さくなるが、初期勾配には画素演算の影響が現れているようであり、1 画素の寸法が大きいシミュレーションの方が急激な低下を示している⁹⁾。毛細管空隙構造は、材齢の進行にともない細分化され、構造距離は減少し

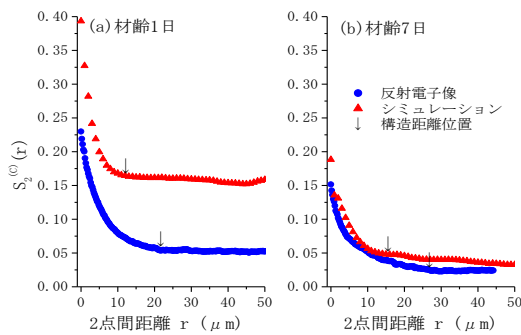


図-5 セメント粒子の2点相関関数の比較

ていくが、その傾向は反射電子像およびシミュレーション組織の両者に現れているようである。

図-7 は毛細管空隙の2点間直線経路相関関数を示したものである。材齢1日のシミュレーションでは水饱和度が低く、図-4(b)に示したように、未水和セメントの周囲には連続した毛細管空隙相が広がっている。このため、小さな距離の範囲では、任意の空隙の周囲にはやはり空隙が存在する確率が高くなり、空隙が直線的に連続しう。よって、相関関数の値は実際の組織のそれよりかなり大きくなっている。また、毛細管空隙が直線的に連続する最大の距離は $15\mu\text{m}$ にも達し、明らかに図-4(a)に示した実際の構造は再現できていない。しかし、材齢7日では全毛細管空隙量を表すシミュレーションと粗大毛細管空隙のみを対象とする反射電子像には、y切片の毛細管空隙の体積率が相違する点を除いて、空隙の直線的な連続性および最大に連続しうる距離がほぼ一致していることになる。この距離は2次元画像上での最大細孔径に関係すると考えられ、シミュレーションにおいては、粗大空隙の径は再現されるようである。

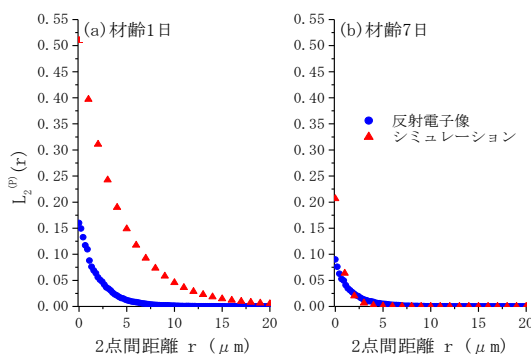


図-7 毛細管空隙の2点間直線経路相関関数の比較

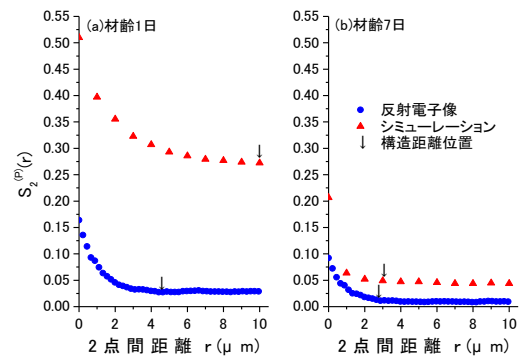


図-6 毛細管空隙の2点相関関数の比較

図-8 は水饱和度が一致している材齢7日の両画像に対して、各構成相の絶対量の相違の影響を除くために、2点が完全にランダムに分布する確率で除すことによって正規化したセメント粒子および毛細管空隙の2点相関関数 $(S_2^{(0)}(r)/N_V^2)$ を示したものである。未水和セメント粒子に関しては構造距離に相違があるものの、全体の関数の傾向は一致する。これに対して、毛細管空隙は2点間距離の小さい範囲での両者の関数分布が大きく異なり、正の相関特性が全く再現されていないことがわかる。

前述のように、毛細管空隙構造に関しては、シミュレーションと反射電子像の画像解析では考慮されている細孔径の範囲が異なる。シミュレーションにおいては、画素寸法以下の空隙の存在を画素寸法以上の空隙に含める形で再現した仮想的な空隙構造である^{10),11)}。したがって、シミュレーションにより得られた結果が、視覚的には実組織と類似の空隙構造であっても、その分布の特徴は異なっており、2点相関関数によりそれが示されたといえる。また、シミュレーションされた組織の空隙は、粗大な毛細

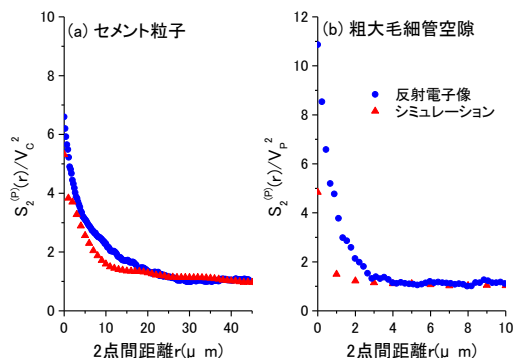


図-8 正規化された2点相関関数の比較（材齢7日）

管空隙としての見かけの特徴も厳密には反映していないことになり、空隙構造の理解においては、画素寸法依存性に留意することが必要である。

4. 結論

本研究にて得られた主な結果を以下に記す。

- (1) 水和度が一致する場合、セメントの分散構造はシミュレーションによりほぼ再現される。
- (2) シミュレーションの毛細管空隙構造は、視覚的には実構造と類似であっても、空間分布の特徴は一致していないことが 2 点相関関数により示された。
- (3) シミュレーションの毛細管空隙の直線的な連続性は、反射電子像の粗大毛細管空隙の連続性とほぼ一致する。
- (4) 画素演算に基づくシミュレーションでは、毛細管空隙体積には画素寸法以下の微細な空隙を含むため、実観察像との一致性を考える際には注意が必要である。

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(2)、課題番号：16560398、研究代表者：五十嵐心一）の交付を受けた。また、本研究は日本学術振興会平成 18 年度特定国派遣（オランダ：対応機関 NWO）研究者としての派遣期間の研究課題として遂行されたものである。ここに記して併せて謝意を表す。

参考文献

- 1) 反応モデル解析研究委員会報告書(I), (II), 日本コンクリート工学協会, 1996
- 2) Van Breugel, K.: Numerical simulation of hydration and microstructural development in hardening cement-based materials (I) theory, Cement and Concrete Research, Vol.25, No.2, pp. 319-331, 1995
- 3) Bentz, D. : Three-Dimensional Computer Simulation of Portland Cement Hydration and Microstructure Development, J. Am. Ceram. Soc. Vol.80, No.1, pp.3-21, 1998
- 4) Navi, P. and Pignat, C.: Three-dimensional characterization of the pore structure of a simulated cement paste, Cement and Concrete Research, Vol.29, No.4, pp.507-514, 1999
- 5) 前川宏一, 岸利治, R.P. Chaube, 石田哲也: セメントの水和発熱・水分移動・細孔組織形成の相互連関に関するシステムダイナミクス, セメントコンクリートの反応モデル解析に関するシンポジウム論文集, 日本コンクリート工学協会, pp.45-52, 1996
- 6) <http://concrete.t.u-tokyo.ac.jp/en/demos/ducom/index.html>
- 7) Garboczi, E.J.: Three-dimensional mathematical analysis of particle shape using X-ray tomography and spherical harmonics: Application to aggregates used in concrete, Cement and Concrete Research, Vol.32, No.10, pp.1621- 1638, 2002
- 8) Head, M.K., Wong, H.S. and Buenfeld, N.R.: Characterization of ‘Hadley’ grains by confocal microscopy, Cement and Concrete Research, Vol. 36, No. 8, pp.1483-1489, 2006
- 9) 五十嵐心一, 米山義広, 渡辺暁央: 毛細管空隙構造の空間分布特性の定量評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.593- 598, 2006
- 10) Bentz, D.P.: Quantitative comparison of real and CEMHYD3D model microstructures using correlation functions, Cement and Concrete Research, Vol.36, No.2, pp.259-263, 2006
- 11) Wei, Chen: Hydration of slag cement, PhD Dissertation, the University of Twente, The Netherlands, 2007
- 12) Torquato, S. and Stell, G.: Microstructure of two-phase random media. I . The n-point probability functions, Journal of Chemical Physics, Vol.77, No.4, pp.2071-2077, 1982