

論文 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

小池 祐輝^{*1}・五十嵐 心一^{*2}・DANG Giang Hoang^{*1}

要旨: 反射電子像の画像解析法に点過程理論を導入し, 2, 3 の点過程統計量を用いて, セメント硬化体の粗大毛細管空隙構造の空間分布特性を定量評価した。その結果, いずれの水セメント比および材齢においても, 粗大毛細管空隙は凝集性を有する空間分布を形成しており, この傾向は低水セメント比の長期材齢にて顕著に現われることが示された。また, 空隙の凝集範囲の増大傾向から, 硬化体組織の緻密化の過程は水セメント比により大きく異なることが理解され, 点過程統計は水和反応過程の特徴を理解する有効な手段であることが明らかとなった。

キーワード: 反射電子像, 画像解析, ステレオロジー, 粗大毛細管空隙, 点過程統計量, 空間分布特性

1. 序論

セメントの水和反応により形成される毛細管空隙構造は, 使用する材料の特性や水セメント比, あるいは養生条件といった種々の要因により変化し, その特徴が硬化コンクリートの強度や耐久性といった性質に強い影響を与える。この場合, nm から数 100 μm の寸法の毛細管空隙がコンクリートの性能に様に影響を及ぼすのではなく, より大きな毛細管空隙構造が卓越的に影響を及ぼす。したがって, 粗大な毛細管空隙構造に着目してその特徴を明らかにすることは, コンクリートの様々な物性の発現機構や劣化現象を解明する上で重大な意義を有する。

粗大な毛細管空隙構造を評価する手法として, 走査型電子顕微鏡を用いた反射電子像の画像解析法がある。この手法により, 従来定性的な評価のみで論ぜられるに過ぎなかった毛細管空隙構造の形成過程を, 毛細管空隙の面積率や比表面積の変化から論ずることが可能である。しかし, これらのいわゆる 1 次ステレオロジーパラメータでは, Lange ら¹⁾ が指摘するように, 巨視的性能に影響を及ぼす着目相の相関性や分布特性といった空間構造に関する幾何学的特徴を把握することは困難である。一方, 著者ら²⁾ は, 反射電子像の画像解析法に対して, そのような着目相の空間配置を定量的に評価する 2 次ステレオロジーを導入し, 距離を変数とする確率関数を用いて, 粒子過程として, 2 次元断面から 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してきた。さらに, これを比較手段として用い, コンピュータシミュレーションにより仮想再現された微細組織と, 反射電子像観察による実組織は必ずしも一致するものではないことを指摘している³⁾。

一方, そのような空間構造の評価を目的とした 2 次ステレオロジーに基づく手法として, これまで検討してきた粒子過程としての取扱いの他に, 毛細管空隙を点として捉え, その分散性を定量的に把握する点過程の考

えがある。空間統計学における点過程⁴⁾の理論では, 2 次元画像上に無数に散らばる点に着目し, その分布パターンを 2 次ステレオロジー関数で評価する。距離を変数とする関数により, 分散や凝集といった空間配置を簡単に評価することが可能であり, 材料科学のみならず, 林学や医学などで数多く適用されている。しかし, セメント系材料の微視的構造の形成過程をそのような点過程統計量を用いて評価した例は少なく⁵⁾, 簡便な組織評価法として, 十分に確立されていないのが現状である。

本研究においては, セメントペーストの反射電子像観察にて検出できるような粗大毛細管空隙空間構造を 2, 3 の点過程統計量により定量評価する。水セメント比の相違および材齢の進行にともなう粗大毛細管空隙の空間構造の変化を, 点配置の凝集性および規則性の発現として明らかにし, 水和反応過程の特徴と関連付けなが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の配合

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 に従って, 水セメント比が 0.25, 0.40, 0.50 および 0.60 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°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

材齢 1, 7, 28, 91 日にてブリーディングの影響も考慮して常に供試体中央部から試料を切り出し⁶⁾, 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

*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 金沢大学教授 理工学域環境デザイン学類 博 (工) (正会員)

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て、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10断面の反射電子像をコンピュータに取り込んだ(図-1(a))。1画像是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く2値化処理を行い、未水和セメント粒子および粗大毛細管空隙(径0.22μm以上)を抽出した2値画像を得た(図-1(b))。対象材料がランダム性、等方性、均質性を有すると仮定して、得られた面積率が体積率に等しいとするDelesseの法則を適用し、残存した未水和セメント粒子の体積率(VC_{BEI})と練混ぜ初期のセメント体積率(VC_0)の差から式(1)より水合度 α_{BEI} を求めた。

$$\alpha_{BEI} = 1 - (VC_{BEI} / VC_0) \quad (1)$$

さらに、画像解析ソフトウェアの機能を用いて、着目相の重心点座標および面積を算出した。この重心点位置の位置ベクトルを \mathbf{x}_i として、これを点過程 $X = \{\mathbf{x}_i; i=1, \dots, n\}$ とした(図-1(c))。

2.3 点過程統計量

(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 $\mathbf{x}_i \in X$ 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 $A(W)$ 当たりの点の個数 $N_p(W)$ を表わす点密度がある。点密度は式(2)により定義される。

$$\hat{\lambda}_p = N_p(W) / A(W) \quad (2)$$

(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め、点の個数に関らず、凝集性の有無を判定できる。前出の空隙重心点 $\mathbf{x}_i \in X$ を中心とする半径 r の2次元球 $b(\mathbf{x}_i, r)$ 内に、他の粒子重心点 $\mathbf{x}_j \in X (i \neq j)$ が存在するか否か

を判定し、K関数 $\hat{K}(r)$ を、式(3)により計算した⁴⁾。

$$\hat{K}(r) = \frac{1}{\hat{\lambda}_p^2} \sum_{i \neq j} \frac{\mathbf{1}(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j| \leq r)}{s(x)} \quad (3)$$

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、エッジ補正係数 $s(x)$ は式(4)にて与えられ、式中の a, b は観察画像領域の辺長を表わす。

$$s(x) = ab - x(2a + 2b - x) / \pi \quad (4)$$

$$x = |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|$$

(3) ペア相関関数

ペア相関関数とは、距離 r 離れた2点を中心とする2つの微小な円を考え、その両方が点過程の点を含む確率を、点密度の自乗値で正規化したものである。各点 \mathbf{x}_i から距離 r 離れた他の点 \mathbf{x}_j の個数を数えて平均化することで求められる。その定義は式(5)で与えられる⁴⁾。

$$\hat{g}(r) = \frac{\sum_{i \neq j} e_h(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j| - r)}{\hat{\lambda}_p^2 \cdot 2\pi r \cdot s(x)} \quad (5)$$

ここに、 $s(x)$ は前出のエッジ補正係数である。また、 $e_h(x)$ は重み付き関数(Epanechnikov kernel)であり、式(6)にて定義される。

$$e_h(x) = \begin{cases} \frac{3}{4h} \left(1 - \frac{x^2}{h^2}\right) & (-h \leq x \leq h) \\ 0 & (\text{それ以外}) \end{cases} \quad (6)$$

$$h = \frac{0.15}{\sqrt{\hat{\lambda}_p}}$$

(4) 最近傍距離関数

最近傍距離関数とは、点過程の点 $\mathbf{x}_i \in X$ から距離 r 離れた位置に最近傍点 $\mathbf{x}_j (i \neq j)$ を見出す確率であり、これを観察視野領域内の点個数に対する累積確率で表わしたものである。全ての点 \mathbf{x}_i の座標を基にして、各点ごとの最近傍距離 s_i を計算し、エッジ効果を考慮したHanisch法を用いて最近傍距離関数 $\hat{G}(r)$ を式(7)により求めた⁴⁾。

$$\hat{G}(r) = \frac{\sum_{i=1}^N \mathbf{1}(s_i \leq r) \cdot \mathbf{1}(s_i \leq b_i) \cdot w(s_i)}{\sum_{i=1}^N \mathbf{1}(s_i \leq b_i) \cdot w(s_i)} \quad (7)$$

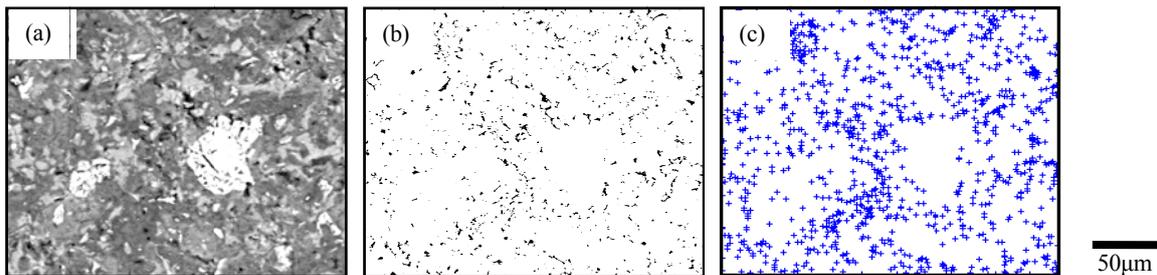


図-1 粗大毛細管空隙の点抽出の例 (W/C=0.40, 材齢91日)
(a) 反射電子像 (b) 粗大毛細管空隙の2値画像 (c) 点抽出結果

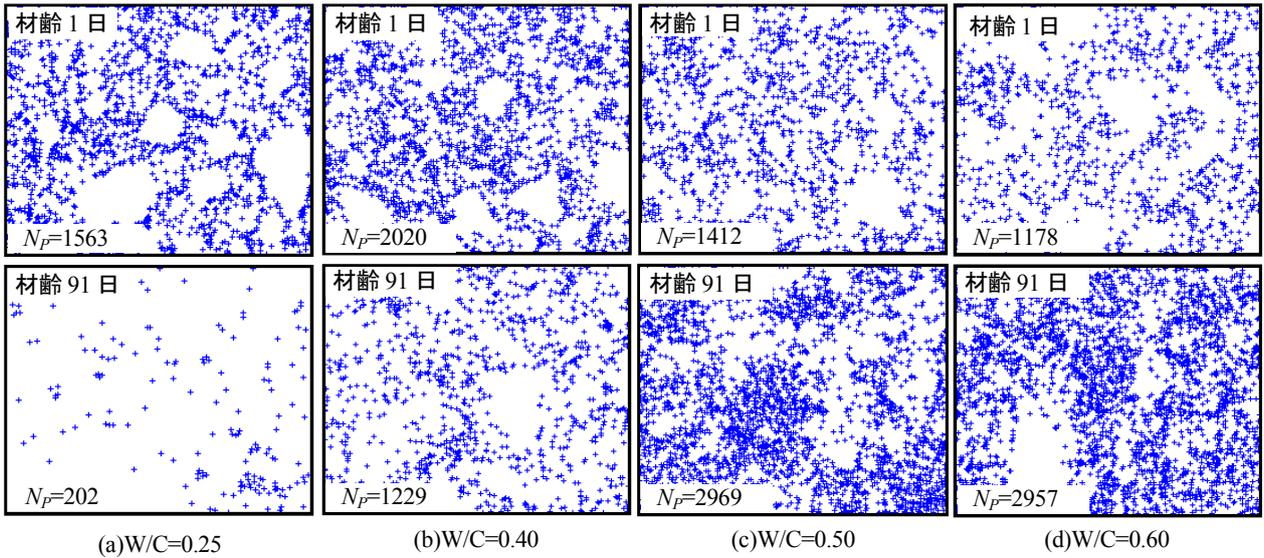


図-2 粗大毛細管空隙粒子重心点の画像

ここに、 b_i は各点 x_i から観察視野領域縁までの最短距離である。また、 $w(s_i)$ はエッジ効果を考慮した重み付き関数であり、観察視野領域 W の面積の逆数で与えられる。

(5) マーク付相関関数

点過程理論を応用したマーク付点過程を反映する関数である。画像上に分散している個々の点に対し、空隙面積をその点のマーク値： $m(x)$ として与え、距離に対する空隙面積の相関性を評価する関数である。マーク付相関関数 $\hat{k}_{mm}(r)$ は式(8)により計算される⁴⁾。

$$\hat{k}_{mm}(r) = \frac{\sum_{i \neq j} e_h(|x_i - x_j| - r) \cdot m(x_i) \cdot m(x_j)}{\sum_{i \neq j} e_h(|x_i - x_j| - r)} \quad (8)$$

ここに、 $e_h(x)$ は前出のEpanechnikov kernel関数である。

3. 結果および考察

3.1 水和反応にともなう粗大毛細管空隙量の変化

図-2は、材齢1日および91日における粗大毛細管空隙の粒子重心点位置を示したものである。図中の N_p は粗大毛細管空隙個数を示している。水セメント比が0.40以下のセメントペーストにおいては、材齢1日より材齢91日の方が、点の分布は全体に疎らになっている。材齢の進行にともない反応生成物によって空隙が充填され、粗大毛細管空隙個数が著しく減少していることが視覚的にも理解できる。一方、水セメント比が0.50以上のセメントペーストにおいては、材齢91日における点数は材齢1日に比べて顕著に増加している。水和反応の進行により、粗大毛細管空隙は充填され、消失する一方において、空隙の細分化が低水セメント比の場合よりも顕著に進行し、その結果、点数が増加したと考えられる。一方、点の配置に着目すると、視覚的な印象から、水セメント比が0.40以上のセメントペーストでは、比較的領域全体に

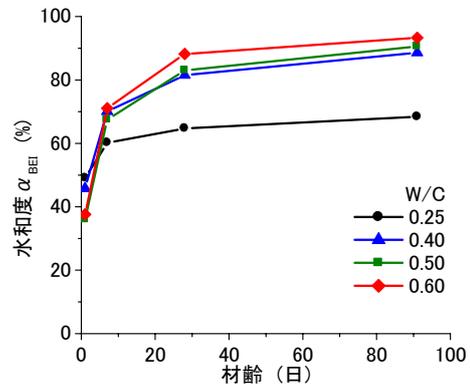


図-3 水和度 α_{BEL} の経時変化

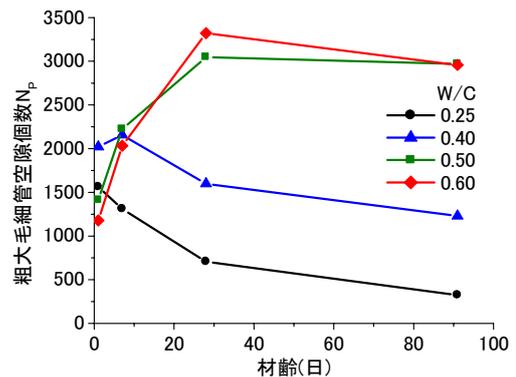


図-4 粗大毛細管空隙個数 N_p の経時変化

点が存在しているのに対し、水セメント比が0.25のセメントペーストでは凝集域が偏在しているように見える。

図-3は、材齢の進行にともなう水和度 α_{BEL} の変化を示したものである。いずれの水セメント比においても、材齢の進行にともない水和度は増大している。一方、その進行の程度は水セメント比によって異なり、水セメント比が0.25のセメントペーストでは、材齢7日以降、水和反応はほとんど進行しない。しかし、水セメント比が

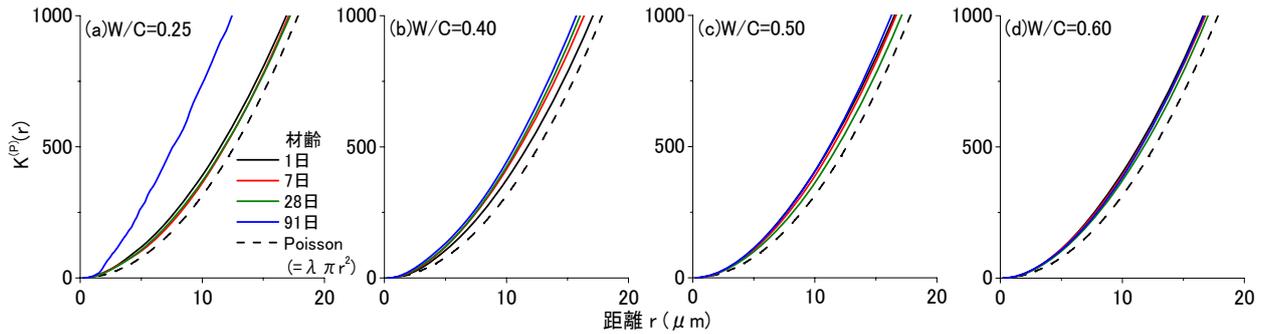


図-5 K関数の経時変化

0.40以上のセメントペーストでは、材齢1日の水和度は低い、材齢の進行にともなう水和度の増加割合は高水セメント比ほど大きい。

図-4は、粗大毛細管空隙個数の材齢の進行にともなう変化を示したものである。水セメント比が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、水セメント比が0.50以上のセメントペーストにおいては、材齢28日まで、粗大毛細管空隙個数は増加する傾向にあるが、その後は若干減少する。3次元構造の2次元断面に現われた空隙個数は、単純な1次のステレオロジーパラメータではない。しかし、図-2からも理解されるように、反応生成物による空隙の充填および細分化を反映すると考えられ、一般の画像解析ソフトウェアに備わる単純な機能を使って、水セメント比によって組織形成過程の特徴に相違があることを容易に理解しうる。

3.2 粗大毛細管空隙の空間分布特性

図-5は、粗大毛細管空隙のK関数の材齢の進行にともなう変化を示したものである。図中のPoissonは、完全ランダム分布である2次元ポアソン過程($K^{(P)}(r) = \hat{\lambda} \pi r^2$)に相当するK関数を示している。いずれの水セメント比および材齢においても、K関数値はポアソン分布に比べて大きい。すなわち、セメントペーストの粗大毛細管空隙は、完全にランダムな空間分布に比べて、ある程度凝集性を有した空間分布を形成しているといえる。このことは、図-2から視覚的に理解できるように、材齢初期においては粗大毛細管空隙は領域全体には均質

に分散せず、未水和セメント粒子相を除いた領域にのみ存在可能であり、それらがセメントの補集合空間に集中的に分布せざるを得ないためと考えられる。このような粗大毛細管空隙の凝集傾向は水セメント比が0.25の材齢91日で特に強く現われている。3.1にて述べたように、水セメント比が0.25のセメントペーストでは空隙個数が他の配合および材齢に比べて少なく、硬化体組織の緻密化が進行することにより補集合空間がより限定されるため、図-2(b)に示すように、点の個数としてはかなり少なく、対応する点密度が低い割には強く凝集が現われやすい。また、材齢の進行にともなうK関数値の変化は小さく、未水和セメントがほとんど残存しない、長期材齢の高水セメント比のセメントペーストにおいても、凝集性が現われている。元のセメント粒子が水和反応により消失しても、その跡には、反射電子像で観察されるような粗大毛細管空隙が存在しないことを示すと考えられる。一方、いずれの水セメント比においても、1~2μmの短い距離の範囲では、K関数値は0であり、他の空隙点が存在しない範囲(ハードコア領域)が存在する。これは、空隙点がこの距離以下に近接して存在する確率が0であり、空隙点相互に反発性が存在することを意味している。

図-6は、粗大毛細管空隙のペア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。図中のPoisson($g^{(P)}(r)=1.0$)は、点が観察領域全体に均質に分散し、いずれの点間距離においても相関性がないことを示しており、関数値がこの値よりも大きい場合は、ポアソン分布より強い正の相関を有している。いずれの水セメント

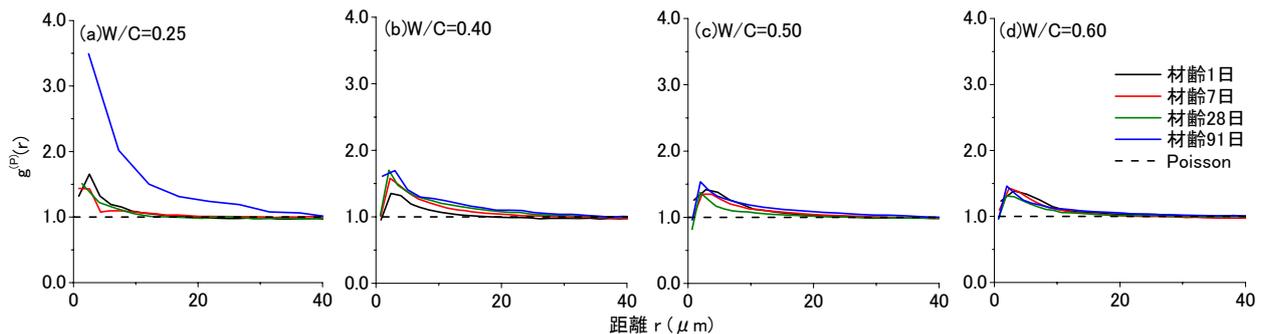


図-6 ペア相関関数の経時変化

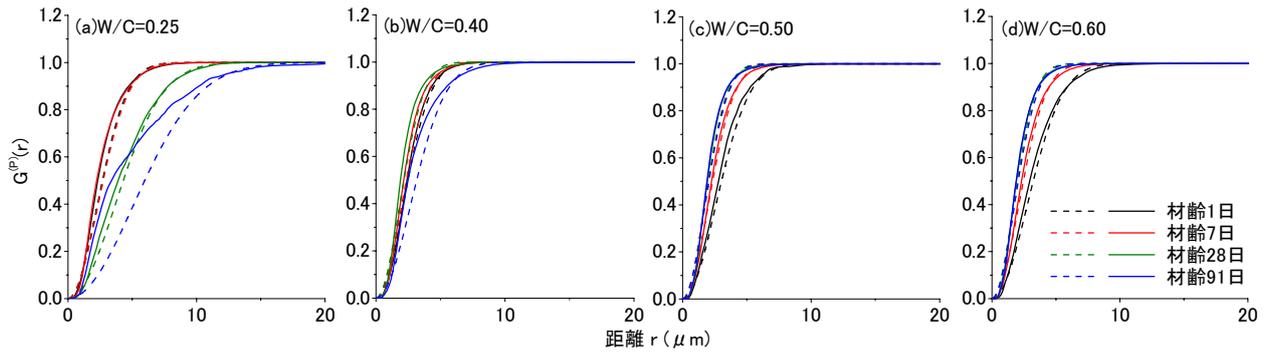


図-7 最近傍距離関数の経時変化

比および材齢においても、距離の短い範囲で関数値は値 1.0 より大きく、正の相関を有した空間構造を形成しており、距離の増大とともに関数値が減少する。すなわち、粗大毛細管空隙同士の間隔が離れるにしたがって相関は弱くなることを表わしている。一方、水セメント比別に見ると、水セメント比が 0.25 のセメントペーストでは、材齢 91 日において関数値の著しい増大が認められる。これは、粗大毛細管空隙が反応生成物により充填されることでその絶対個数は減少しているが、1 個の空隙のすぐ近接には他の空隙が存在する確率が著しく高いことを示唆し、図-5 の著しい凝集傾向と一致する。また、経時的な関数値の変化が小さい水セメント比が 0.40 以上のセメントペーストでは、前述のように粗大毛細管空隙が硬化体組織のある部分にのみ局所的に存在するのではなく、観察視野全体にわたって存在する傾向があるため、強い凝集性は現われない。

一方、いずれの水セメント比においても、距離が 1~3 μm 程度の関数値が最も大きいことがわかる。図-2 および図-5 より明らかなように、粗大毛細管空隙構造は凝集領域を形成するが、いずれの点もその空隙自身の有する寸法よりもより短い距離には存在できないため、点は排他的な分布を示す。このことは、K 関数にて認められたハードコア領域の存在とも対応している。

図-7 は、粗大毛細管空隙の最近傍距離関数の材齢の進行にともなう変化を示したものである。図中の破線は、その材齢における粗大毛細管空隙が完全ランダム分布を

形成する場合の最近傍距離関数を表わす。いずれの水セメント比においても、値が 1.0 になる距離は破線とほぼ一致している。一方、水セメント比が 0.40 以下のセメントペーストでは、距離の短い範囲における関数値はポアソン分布よりも大きく、材齢の進行にともないその差はより顕著になる。しかし、水セメント比が 0.50 以上のセメントペーストでは、関数値と破線との差は低水セメント比に比べて小さい。すなわち、本関数からも水セメント比が低い場合は、任意の空隙近傍における他の空隙の存在確率は完全ランダム分布よりも高く、集中的な空間分布を形成することがわかる。また、高水セメント比における構造の特徴は、図-6 と同様に、空隙の細分化が領域全体にて観察されることに起因すると考えられる。

一方、関数値の収束距離に着目すると、水セメント比が 0.40 以下のセメントペーストにおいては、材齢の進行にともない粗大毛細管空隙が充填され、消失していき、結果として粗大毛細管空隙を含まない固体相部分の連続性が増大する。そのため、材齢の進行にともない近傍の点が少なくなり、収束距離が増大したと考えられる。一方、水セメント比が 0.50 以上のセメントペーストの場合、図-2 に示したように、若材齢時に存在する粗大毛細管空隙が細分化されて空隙個数は増大する。このため微細組織中に残存する空隙の寸法が小さくなり、空隙同士の最近傍距離はより短くなる。このため、最近傍距離関数が収束する距離は材齢の進行にともない減少することになり、図-5 および図-6 から示唆された特徴と同様の特

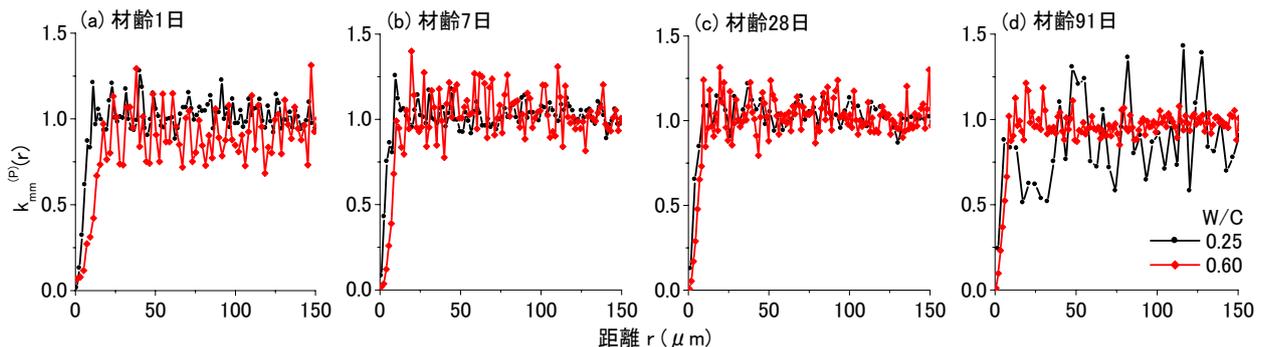


図-8 マーク付相関関数の経時変化

徴を示している。すなわち、図-5, 6, 7 より、セメントの水和反応が進行して毛細管空隙率が減少することに関しては変りはないが、毛細管空隙構造が形成される過程は水セメント比により大きく異なるといえる。

3.3 空隙寸法と空間分布の関係

図-8 は、上述のように粗大毛細管空隙空間構造の形成の特徴が大きく異なる水セメント比が0.25および0.60のセメントペーストにおける、粗大毛細管空隙のマーク付相関関数の代表例の材齢の進行にともなう変化を示したものである。いずれの水セメント比においても、25 μm 程度までの距離の短い範囲の関数値は1.0よりも小さく、近接する空隙の寸法が平均的な空隙径よりは小さいことを表わしている。水セメント比が0.60のセメントペーストでは、材齢1日における関数値の変動が最も大きく、材齢28日程度まで、観察視野全体にわたって関数値は10 μm 程度の間隔で正と負の相関を繰り返す傾向が見られる。しかし、材齢の進行にともないその変動は徐々に小さくなり、材齢91日における関数値の大きな変動は15~50 μm 程度の距離の小さい範囲に現われるだけである。このような関数変化は、早期材齢時においては、観察視野全体において、細分化された空隙と比較的大きな寸法のまま残存する空隙が近接して存在する傾向があり、また、大きな寸法の空隙同士が近接しないことを示す。長期材齢においては、粗大毛細管空隙の細分化が進行して、空隙はより微細な寸法を有し、さらにはどの距離でも平均空隙面積に近い均一な寸法の粗大毛細管空隙が分布するようになることを示している。

一方、水セメント比が0.25のセメントペーストの場合、材齢1日から材齢28日までの関数分布はほぼ同様であり、関数分布に大きな変動は見られない。しかし、材齢91日において関数値は大きく上下に変動するようになり、さらに、関数値が1.0を大きく下回る範囲は50 μm 程度の距離まで増大している。すなわち、粗大毛細管空隙構造は、50 μm 程度の範囲までは平均空隙面積よりも小さな空隙しか存在しないが、長距離では径の大きな空隙が点在し、その大きな空隙間には小さな空隙が存在するという秩序的な空間分布が形成されている。したがって、図-6(a)および図-7(a)にて示される、短い距離の範囲に生じる空隙構造の強い凝集性は、小さい寸法の空隙により特徴付けられると考えられる。また、この結果も、材齢の進行にともなう空隙率の減少傾向において、水セメント比に対応して、空間構造の形成の特徴が異なることを示し、点過程統計量を用いることにより空隙の細分化の過程を具体的に理解しうることを示す。

4. 結論

点過程統計をセメントペーストの微視的構造へと適用し、水和反応の進行にともなう粗大毛細管空隙空間構造

の空間分布特性を定量評価した。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は、いずれの水セメント比においても凝集性を有する空間分布を形成する。特に、水セメント比が0.25においては、凝集範囲が材齢の進行にともない拡大しており、その強い凝集性は、比較的小さい寸法の存在が特徴付けている。
- (2) 材齢の進行にともなう粗大毛細管空隙の最近傍距離の変化は、水セメント比によって大きく異なり、水セメント比が0.40以下の場合には距離が増大するが、水セメント比が0.50以上では、空隙同士はより近接するようになる。
- (3) 粗大毛細管空隙は、若材齢時においては大きな寸法の空隙と微細な空隙が近接して分散する。材齢の進行にともない、低水セメント比では寸法がより不均質となり、高水セメント比では平均空隙面積に近い均一な寸法を有する空間分布を形成する。
- (4) 点過程統計量の導入により、小距離において、粗大毛細管空隙構造にはハードコア領域が存在することが示された。
- (5) 点過程統計量は、粗大毛細管空隙構造を説明する有意なパラメータであり、特に、水セメント比に応じて毛細管空隙の細分化と凝集性の特徴が異なることが示された。

参考文献

- 1) Lange, D. A., Jennings, H. M. and Shah, S. P.: Image analysis techniques for characterization of pore structure of cement-based materials, *Cement and Concrete Research*, Vol. 24, No.5, pp. 841-853, 1994
- 2) 五十嵐心一, 米山義広, 渡辺暁央: 水和反応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.
- 3) 米山義広, 五十嵐心一: シミュレーションにより再現された組織と電子顕微鏡観察像の空間構造の比較, *コンクリート工学論文集*, Vol.19, No.2, pp.35-44, 2008
- 4) Stoyan, D., Kendall, W. S. and Mecke, J.: *STOCHASTIC GEOMETRY and its APPLICATIONS*, 2nd ed. JOHN WILEY & SONA Ltd, 1995
- 5) Petrov, I. and Schlegel, E.: Application of automatic image analysis for the investigation of autoclaved aerated concrete structure, *Cement and Concrete Research*, Vol.24, No.5, pp.830-840, 1994
- 6) 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