

論文 点過程法を用いたセメント粒子近傍における毛細管空隙構造の不均質ランダム性の評価

山下 総司*1・五十嵐 心一*2

要旨：水セメント比の異なるセメントペーストの反射電子像観察を行い、不均質と考えられる局所的な毛細管空隙構造の変化を点過程法を適用して明らかにした。毛細管空隙構造はセメント粒子に影響を受けて空間構造を形成していく過程が毛細管空隙の点密度の変化として表され、毛細管空隙の分布の共変量としてセメント重心点からの距離を考えると、未反応セメント粒子の残存や緻密な反応生成物の形成を距離の関数として表すことが可能であった。

キーワード：毛細管空隙，空間分布，点過程，最近傍距離分布関数，J 関数

1. 序論

健全なコンクリートを考えた際に、そのコンクリートに要求されるのは必要とされる強度を満足し、有害物質を内部に侵入させないような緻密な構造をコンクリートが持つことである。以上において、コンクリート中の構成相ではセメントペースト相が重要な役割を担っている。強度の条件の満足には、一義的には空隙量が強度と関連することから水セメント比の低減を行えばよい。対して、物質透過性の条件を満足するには単純に空隙量の低減だけでは不十分であり、毛細管空隙同士の連続性や連結性が小さいことが求められる。毛細管空隙構造の評価にはいくつかの方法があり、その代表的な評価方法として水銀圧入法が挙げられるが、小さな空隙の量を過大評価してしまうことに注意を必要とする¹⁾。筆者らは相関関数を用いた画像解析による毛細管空隙の直接評価を提案し、毛細管空隙の二次のステレオロジー上の特徴的な距離が電気伝導特性と良好な相関を持つことを指摘してきた²⁾。

この相関関数を用いた評価法は、画像内に長さの異なる線分をランダム配置し、その両端や線分全体が対象相に載る確率を用いて対象相の構造を評価する。このとき、評価の対象とする相は単一でなくともよく、異相間、例えばセメント粒子と毛細管空隙の相関性を評価することも可能である。しかし、異相間の相関性を評価した場合には、特性値の変動の範囲が大きくなりがちであり³⁾、正負の相関性の判断は可能であるが、定量という点での信頼性は高くはない。

セメントペーストの微視的構造は一般にランダムであると仮定され、これを評価するためのツールとして、確率関数を用いてきた。しかし、実際の構造において毛細管空隙は、本来、水が占めていた空間が反応生成物で充填されることなく残存した領域であることから理解されるように、セメント粒子の存在や充填状況、およびセメ

ント粒子表面からの距離に影響を受けた構造とみなすことができる。さらに、コンクリートの構造上の弱点部とされる遷移帯の存在を認めるならば、結果としては、均質なランダム構造とみなされず、局所的に不均質なランダム構造と考えることが妥当であると考えられる。著者らは、この毛細管空隙構造がセメント粒子や骨材界面からの距離を共変量としてその分布が評価できることを指摘してきた⁴⁾。しかし、着目した特性は最近傍点までの距離であるため、点過程としての基本パラメーターである点密度については評価できてはいなかった。

そこで、本研究においては未水和セメント近傍の毛細管空隙の局所的な不均質性を点密度の変化として特性化するために、点密度を距離を共変量としてその分布を求めた。そして、水セメント比および材齢の進行にともなう点密度の変化とセメント粒子近傍の組織形成を関連付けて論ずることを目的とする。

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。JCAS K-03⁵⁾に従って使用したセメント粒子の風ふり試験を行った。その結果を図-1に示す。JIS R5201に従って水セメント比が 0.40, 0.50, 0.60 のセメントペーストを練り混ぜ、円柱供試体(直径 50mm, 高さ 100mm)を作製した。いずれの供試体も打ち込み後 24 時間にて脱型し、所定材齢まで 20℃の水中養生を行った。また、セメント粒子断面の平均横断長さを計測するために、セメント粒子をエポキシ樹脂に混合しセメント-エポキシ樹脂混合供試体を作製した。

2.2 反射電子像取得

所定の材齢にてブリー징の影響を考慮して、供試

*1 金沢大学 大学院 自然科学研究科環境デザイン学専攻 修士(工学) (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)

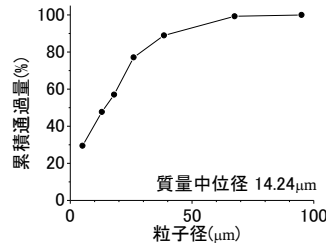


図-1 セメント粒子粒度分布

体中央部より薄板状の試料を切り出し⁶⁾、これをエタノールに24時間浸漬し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、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。樹脂の硬化後、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い、反射電子像観察試料とした。

本研究にて採用した画像解析方法では、計測値の誤差が既往の研究⁷⁾と同レベル内になることを確認し、走査型電子顕微鏡を用いて、1試料に対し無作為に抽出した10箇所(図-2(a))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-2(a))。なお、観察倍率は500倍とした。得られる画像は、1148×1000画素からなり、1画素は観察倍率500倍で約0.22μmに相当する。取得した反射電子像に対し、グレースケールを基に、周囲の8近傍画素の情報を用いて画像の閾値を判定していく動的閾値法⁸⁾を用いて、2値化を行い、分解能以上の大きさの粗大毛細管空隙および未水和セメントを抽出した2値画像を作成した(図-2(b), (c))。また、以上の2値画像から対象相の面積率を取得した。セメント-エポキシ樹脂混合供試体についても同様に反射電子像を取得した。

2.3 画像解析方法

(1) 水和度の算定

セメント粒子の面積率から、面積率が体積率に等しいというモデルベースのステレオロジーの基本則に基づきこれを未水和セメント体積率に等しいとして、次式により水和度 α を求めた。

$$\alpha = 1 - \frac{V_{ct}}{V_{co}} \quad (1)$$

V_{co} は初期(配合上)のセメント体積率、 V_{ct} は反射電子像中の未水和セメント体積率である。

(2) 点過程変換

抽出された毛細管空隙は画像分解能以上の粗大な毛細管空隙であるが、これを以後、毛細管空隙と称す。この毛細管空隙と未水和セメントに関して、画像解析により個数および個々の空隙および未水和セメントの重心位置の座標 $\mathbf{p}_i$ ($i = 1, \dots, n$)、 $\mathbf{c}_j$ ($j = 1, \dots, m$)を求めた。さらに、それらの毛細管空隙粒子と未水和セメントを重心位置で代表させた点過程 $\mathbf{P} = \{\mathbf{p}_i; i = 1, \dots, n\}$ 、点過程 $\mathbf{C} = \{\mathbf{c}_j; j = 1, \dots, m\}$ とみなした(図-2(d))。取得した2値画像の空隙および未水和セメントの個数を用いて、点密度 λ_p (個/μm²)、 λ_c (個/μm²)を求めた。

(3) 平均自由行程の計算

練り混ぜ直後のセメント粒子分布の特性値として式(2)であたえられる平均自由行程 L を計算した。

$$L = \lambda \frac{V_V^\beta}{V_V^\alpha} \quad (2)$$

λ はセメント粒子の平均横断長さ、 V_V^α は配合上のセメントの体積、 V_V^β は配合上の水の体積である。平均横断長さ λ は、セメント-エポキシ樹脂混合供試体を用いて、断面に複数の走査線(トラバース線)を引き、その走査線上に載るセメント粒子横断線(弦長)を計測することで求めた。

2.4 点過程統計量による空間分布の評価⁹⁾

(1) ノンパラメトリック推定

点密度 λ が共変量の影響を受けると考えられるとき、ある地点 $\mathbf{u}$ における点密度 $\lambda(\mathbf{u})$ は共変量値 $Z(\mathbf{u})$ を用いて式(3)のように考えることができる。

$$\lambda(\mathbf{u}) = \rho(Z(\mathbf{u})) \quad (3)$$

$\rho(z)$ は共変量値 z による点密度の変化を平滑化する関数である。

観察領域 W の任意の点 $\mathbf{U}$ における共変量値 $Z(\mathbf{u})$ の累積分布関数として式(4)の空間分布関数が定義できる。

$$\begin{aligned} S(z) &= \frac{1}{|W|} \int_W 1\{Z(\mathbf{u}) \leq z\} d\mathbf{u} \\ &= \frac{|W_z|}{|W|} \quad (W_z = \{\mathbf{u} \in W: Z(\mathbf{u}) \leq z\}) \end{aligned} \quad (4)$$

$|W|$ は観察領域 W の面積であり、 $1\{\dots\}$ は' $\dots$ 'が真のときに

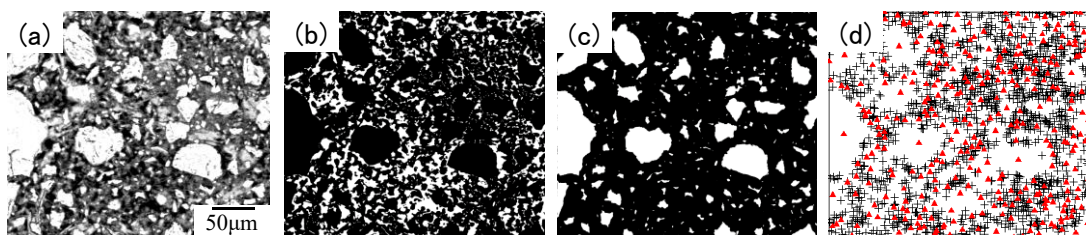


図-2 セメントペースト反射電子像、2値化像および点過程(粗大毛細管空隙と未水和セメント抽出)

△: 未水和セメント重心点, +: 毛細管空隙重心点

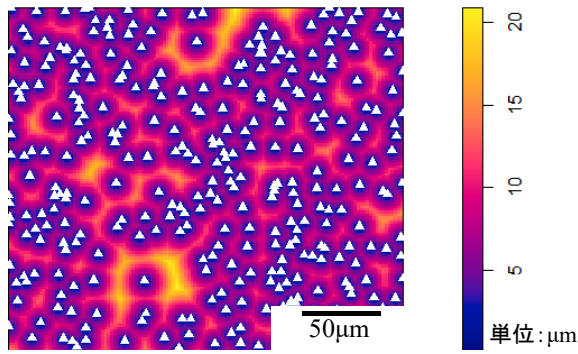


図-3 セメント重心点からの距離
(△:未水和セメント重心点)

1, 偽のときに 0 を表す指示関数, $|W_z|$ は領域 W において共変量値が z 以下となる領域の面積である⁹⁾。

以上の式を用いると, ノンパラメトリック推定によって評価される点密度は式(5)のように表される。

$$\rho(z) = \frac{1}{|W|S'(z)} \sum_i \kappa(Z(x_i) - z) \quad (5)$$

$S'(z)$ は $S(z)$ の微分, x_i は観測された点過程の要素の点, $Z(x_i)$ は点過程の点における共変量の値, κ は 1 次元の平滑化カーネルである⁹⁾。

本研究では, 共変量 $Z(u)$ にセメント重心点からの距離をあたえることで, セメント重心点からの距離の変化に伴う空隙点密度の変化を評価した。セメント重心点からの距離を示す濃度マップの例を図-3 に示す。共変量として, 以上のような距離の濃度マップをあたえることによって, 任意の箇所での距離を求めた⁹⁾。

(2) 最近傍距離分布関数 (G 関数)

点過程 $X = \{x_i; i = 1, \dots, n\}$ に対して最近傍距離分布関数 $G(r)$ を算出した。点過程 X の点 $x_i \in X$ の最近傍点 $x_j \in X$ までの距離 $d_i = \min_{i \neq j} \|x_i - x_j\| = d(x_i, X \setminus x_i)$ と書くこととする。この時, 距離 $r \geq 0$ に関する累積確率関数である最近傍距離分布関数は式(6)のように定義できる。

$$G(r) = \Pr\{d(x_i, X \setminus x_i) \leq r | x_i \in X\} \quad (6)$$

(3) 球状接触分布関数 (F 関数)

観察領域 W 内の任意点 $u \notin X$ から点過程 X 内の最近傍点までの距離 r を表す関数として, 球状接触分布関数が式(7)のように定義できる。

$$F(r) = \Pr\{d(u, X) \leq r | u \notin X\} \quad (7)$$

(4) G クロス関数

2 つの異なる点過程 X_A と X_B が観察領域 W に存在するとき, 最近傍距離分布関数の考えを拡張することで点過程 X_A の点から点過程 X_B の最近傍点までの距離 r の累積確率分布関数を定義することができる。これを, G クロス関数と称し, 式(8)のように定義される。

$$G_{AB}(r) = \Pr\{d(u, X_B \setminus u) \leq r | u \in X_A\} \quad (8)$$

本研究では, 未水和セメント(C)と毛細管空隙(P)のセメント-毛細管空隙間の最近傍距離分布関数(G クロス関数)を $G_{CP}(r)$ として定義した。

(5) J クロス関数

式(7)で定義された球状接触分布関数と式(8)で定義された異相間最近傍距離分布関数を用いることで, 点過程 X_A から点過程 X_B 間に存在する空間構造の特徴を表現することができる J クロス関数を式(9)のように定義できる。

$$J_{AB}(r) = \frac{1 - G_{AB}(r)}{1 - F_B(r)} \quad (F_B(r) \neq 1) \quad (9)$$

$F_B(r)$ は点過程 X_B で求めた球状接触分布関数を意味する。

点過程 X_A と点過程 X_B が点過程 X_A からの距離 r において互いに独立であれば, この関数は 1 に収束する。両点過程間に互いが存在できないような反撥性が距離 r においてある場合には, この関数値は 1 よりも大きな値となる。反対に, 距離 r で両点過程間に互いが存在しやすいような凝集性がある場合には, この関数は 1 よりも小さな値をとる。本研究では, 未水和セメント(C)と毛細管空隙(P)のセメント-毛細管空隙間の J クロス関数を $J_{CP}(r)$ として定義した。

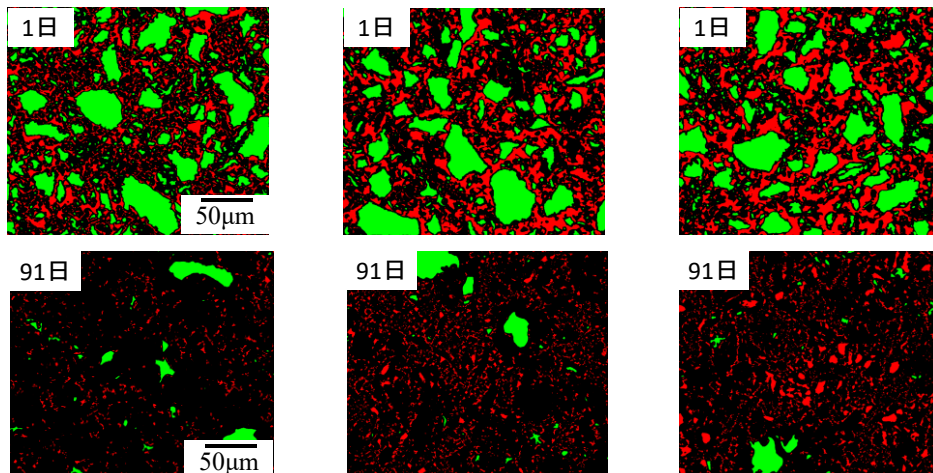


図-4 材齢進行にともなう空隙構造変化 (未水和セメント:緑, 毛細管空隙:赤)
左列:w/c=0.4, 中列:w/c=0.5, 右列:w/c=0.6

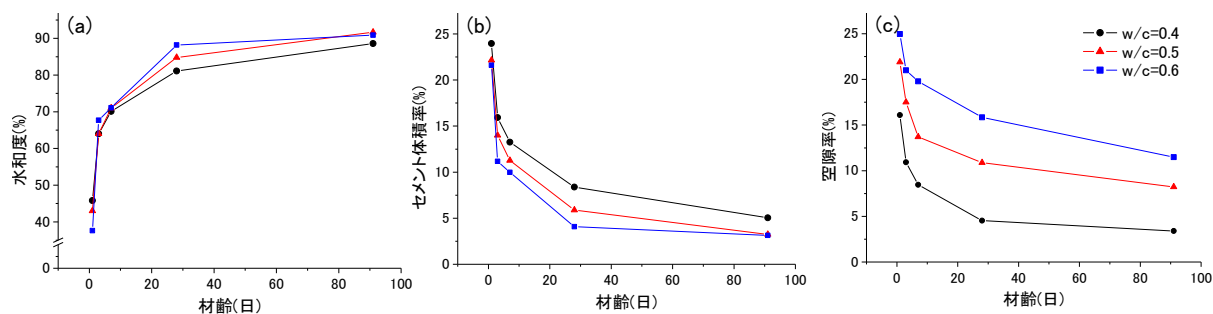


図-5 水和度および空隙率の変化 (a) 水和度, (b) セメント体積率, (c) 空隙率

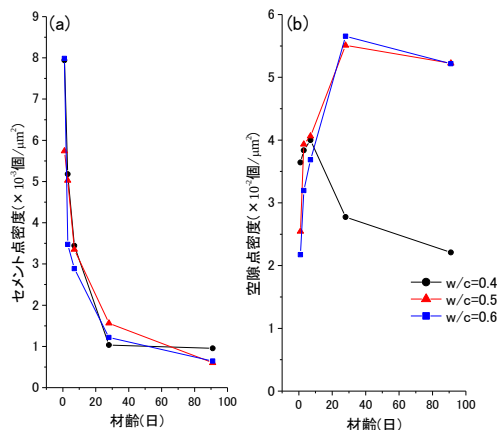


図-6 全体点密度の変化

(a) 未水和セメント, (b) 毛細管空隙

3. 結果および考察

3.1 面積率と点密度の変化

図-4 は各材齢における二値化抽出された未水和セメント相と毛細管空隙相の水セメント比による変化を初期材齢と長期材齢で比較したものである。いずれの水セメント比においても、材齢が進行すると未水和セメント相と毛細管空隙相の量が減少していく様子が明らかである。また、同じ材齢であっても水セメント比が小さい供試体の方が毛細管空隙の寸法が小さくなり、マトリックス全体により均一に分布しているように見える。一方、高水セメント比では、他の水セメント比のものよりも大きな空隙が残存することがわかる。

図-5 は水和度、未水和セメント体積率および空隙率

の変化を示したものである。水和進行とともに未水和セメント体積率および空隙率は小さくなっている。長期材齢において、水和度は水セメント比が 0.5 および 0.6 では 90%程度に到達するが、水セメント比 0.4 の水和度はそれらよりも小さな値となる。

図-6 は未水和セメントおよび毛細管空隙の点密度の変化を表したものである。未水和セメント点密度は材齢の進行により低下している。対して、空隙点密度の変化では、点密度が増加した後に減少する様子が確認できる。空隙率は低下し続けることも考慮すると、セメントペースト中の毛細管空隙構造は初期に空隙間の連続性が低下する細分化過程が顕著となり、続いて、分断された空隙が充填される充填過程が卓越していくようである。また、水セメント比が 0.4 における空隙点密度の変化は、その他の水セメント比の変化傾向と異なり、材齢 7 日から充填過程へと進行しているようである。単位体積当たり存在するセメント粒子数を考えると、水セメント比が低いほどその数が大きく、セメント粒子間距離が小さい。よって、早期の水和進行にともないセメントペースト固体相の骨格構造が形成されやすく、結果として早い材齢から充填過程が進行したものと考えられる。

図-7 は未水和セメントからの距離を共変量として、空隙点密度を表したものである。材齢や水セメント比に関わらず未水和セメント重心点から周囲およそ $5\mu\text{m}$ 程度の距離には毛細管空隙の存在確率が小さい領域が形成されているようであり、材齢 1 日を除いて $5\mu\text{m}$ を超える

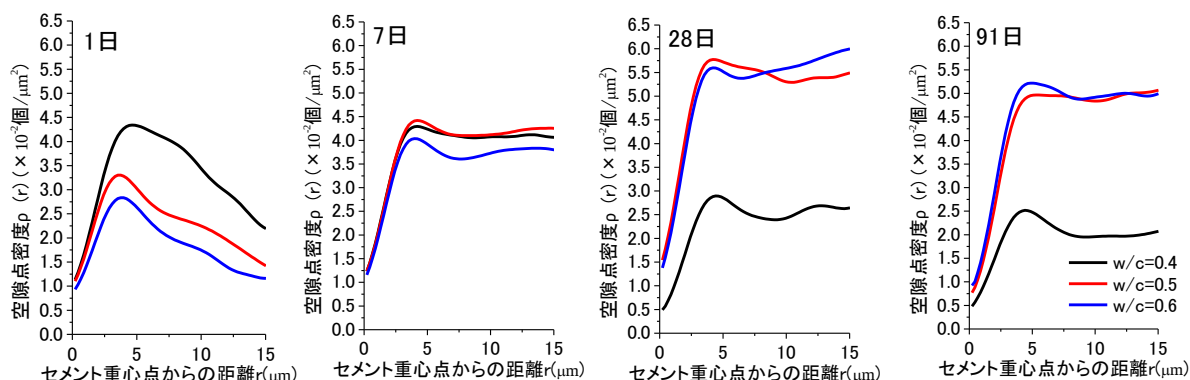


図-7 セメント重心点からの距離に対する空隙点密度の推移

とほぼ一定の値を示す。これより、セメントの存在により影響を受ける領域としては $5\mu\text{m}$ 程度と評価され、これより距離の大きいところがバルクセメントペーストとみなされる。セメント粒子の代表径として質量中位径を用いるならば、その中位径の半径はおよそ $7\mu\text{m}$ である。つまり、平均的にセメント粒子の中心から距離 $7\mu\text{m}$ 程度までは初期のセメント粒子の固体領域であったと推定される。したがって、そのような重心点近傍は毛細管空隙の存在しえない領域となる。このため、空隙点密度は小さくなり、さらに材齢が進行するにつれてそのような未水和セメント粒子が小さくなったとしても緻密な内側生成物の領域が依然として存在するため、以上のような傾向が確認されたと考えられる。一方、材齢1日の空隙点密度の変化は他材齢に比べ特異であり、上述のような内側生成物もしくはセメント固体領域より外部と判断される距離以上では、点密度は距離とともに低下していく。これについては必ずしも明らかではないが、水和度の低い段階において、毛細管空隙は寸法が大きいだけでなく体積率および連続性が大きく複雑な形状を持つため、これを粒子として評価して点で代表させると、その重点ま

表-1 セメント粒子の平均自由行程

水セメント比	平均自由行程(μm)
0.4	7
0.5	9
0.6	11

での距離は大きくなる。このような粒子を重心点とその点までの距離で代表させることは必ずしも適切ではないことを示すものと思われる。したがって、粒子の面積を考慮しない点過程として空間分布を評価する場合、若材齢の点パターンの解析およびその解釈についてはさらなる検討を要する。

表-1 はセメント粒子の平均自由行程を表したものである。これらの値とセメント粒子の代表半径を組み合わせるとセメント粒子中心から他方のセメント粒子表面までの平均的な距離は水セメント比 0.4, 0.5, 0.6 においておよそ $14\mu\text{m}$, $16\mu\text{m}$, $18\mu\text{m}$ である。したがって、これはセメント粒子中心から $14\mu\text{m}$ から $18\mu\text{m}$ 離れると他方のセメント粒子領域に入るということを示している。

3.2 2つの点過程を用いた空間構造評価

図-8 は未水和セメント粒子と毛細管空隙の2つの点過程間に対して求めた G クロス関数を示したものである。两点過程がポアソン分布にしたがい、互いに独立である場合の関数値よりも実際の関数値は下方にプロットされている。これは水セメント比に関わらず、未水和セメント重心点近傍は毛細管空隙に対して排他的な領域であることを示している。以上の空隙に対して特に排他的なセメント重心点近傍の数 μm 程度をハードコア領域とすると、若材齢では未水和セメントの固体領域がその領域に相当すると考えられる。一方、長期材齢においても領域の距離に大きな変化が確認されないことから、水和反応が進行したとしてもその領域は内側生成物が存在す

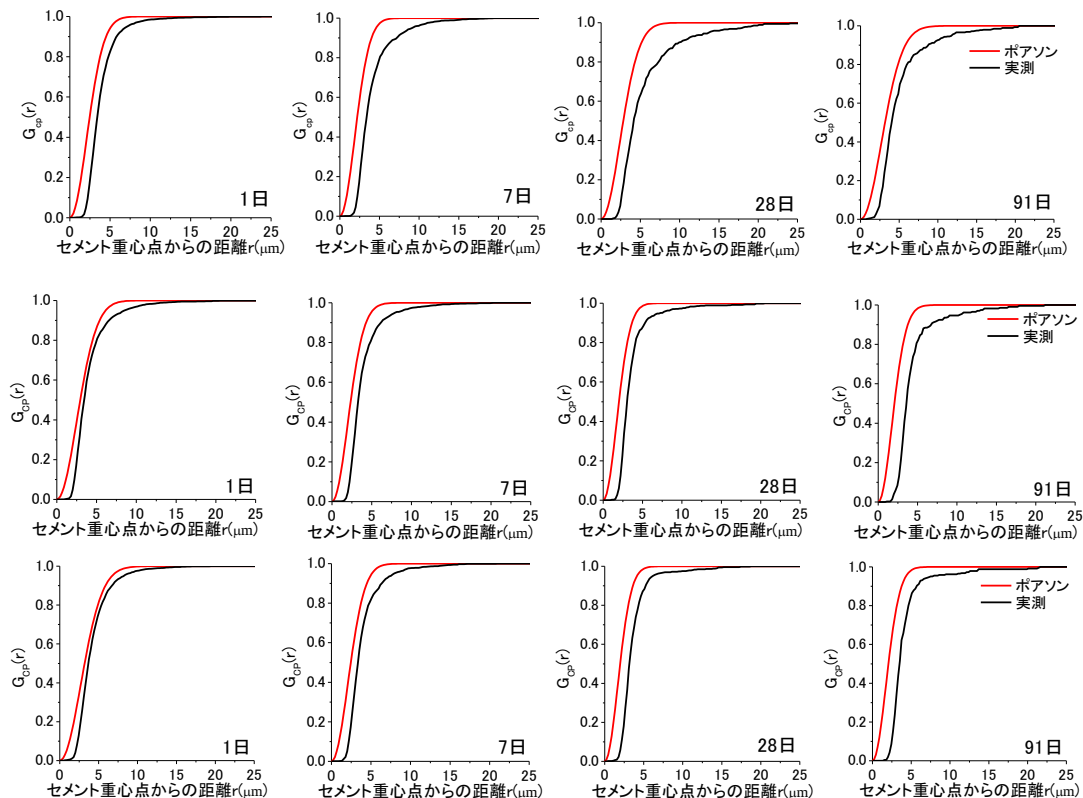


図-8 セメント-空隙間 G クロス関数(上段:w/c=0.4, 中段:w/c=0.5, 下段:w/c=0.6)

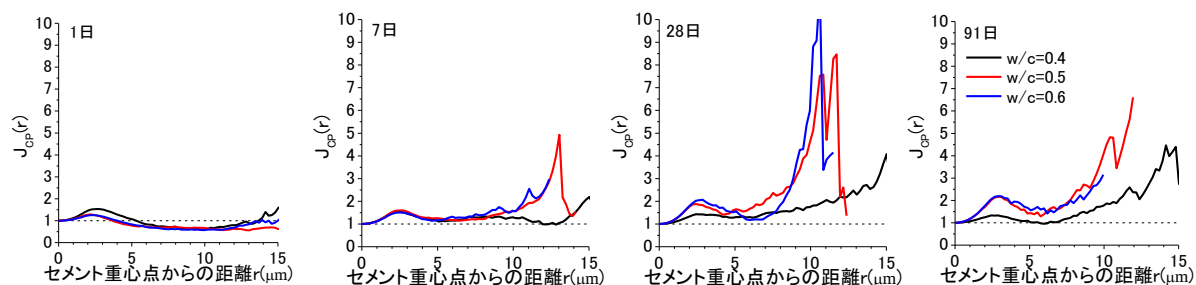


図-9 セメント-空隙間Jクロス関数

る密な領域として残存している可能性が高いことを示唆し、これは点密度の分布と矛盾しない。

図-9 は未水和セメント粒子と毛細管空隙の两点過程におけるJクロス関数を示したものである。いずれの材齢においても两点過程の相互の影響がない場合に確認される関数値である1よりも3~5 μm 程度の距離までは実測値が大きいことから、以上の距離において两点過程には反撥性があることが確認され、この距離はセメント粒子の質量中位半径と大きく相違しない。また、このことは上述の点密度や最近傍距離分布関数から確認された反撥性を示す距離とも矛盾しない。材齢1日において、毛細管空隙が存在しやすい領域が5 μm 以降の距離で確認されるが、それ以降の材齢においてそのような傾向は確認されない。以上のことは材齢1日から7日までの水和反応進行により、毛細管空隙の存在しやすい領域が(正の相関領域)が消失していくことを示唆している。加えて、材齢1日では、水セメント比による関数形状の変化は大きな差が確認されないが、それ以降の材齢では0.4のJクロス関数はそれ以外の水セメント比の関数とは分布が大きく異なる。概して、水セメント比0.4においては関数の分布の変化が小さく、7日以降の分布に大きな差異は認められない。このことは、水和進行による毛細管空隙の変化過程とも一致し、低水セメント比では本研究の観察倍率で同定される粗大毛細管空隙構造の変化が小さいことがJクロス関数の分布にも表されたと考えられる。

4. 結論

セメントペースト中の毛細管空隙の空間構造をセメント粒子からの距離に影響を受ける不均質ポアソン分布であるとみなし、その距離を共変量として点密度の変化を距離の関数として評価した。また、セメント粒子と毛細管空隙を2つの異なる空間点過程とみなし、それらの相互の関係をGクロス関数とJクロス関数を用いることで評価した。本研究で得られた成果は以下の通りである。

- (1) セメント重心点からの距離を共変量とすることでセメント重心点近傍の不均質性を表せた。
- (2) 点密度の変化より、セメント重心点近傍には緻密な領域が存在することが示された。

- (3) 点密度の変化は未水和セメントと毛細管空隙に関するGクロス関数およびJクロス関数と矛盾しない。
- (4) 局所的な不均質性を示す領域はおおよそセメント粒子寸法と同程度である。
- (5) 材齢1日の毛細管空隙空間分布を点過程とすることの課題点が示された。

参考文献

- 1) Diamond, S.: Mercury porosimetry: An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials, *Cement and Concrete Research*, Vol.30, No.10, pp.1517-1525, 2000
- 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) Howard, C. V. and Reed, M. G.: *Unbiased Stereology: three dimensional measurement in microscopy*, BIOS Scientific Publishers, 2005
- 4) 山下総司, 五十嵐心一: 毛細管空隙空間分布のセメントおよび骨材粒子表面からの距離への依存性, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.42, No.1, pp.383-388, 2020
- 5) セメント協会: JCAS K-03-2005 エアジェット式ふるい装置によるセメントの粉末度試験方法, 2005
- 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
- 7) Wong, H. S., Head, M. k., and Buenfeld, N. R.: Pore segmentation of cement-based materials from backscattered electron images, *Cement and Concrete Research*, Vol.36, No.6, pp.1083-1090, 2006
- 8) 高木幹雄, 下田陽久: 新編 画像解析ハンドブック, 東京大学出版会, 2004
- 9) Baddeley, A., Rubak, E., and Turner, R.: *Spatial Point Patterns: Methodology and applications with R*, Chapman and Hall/CRC, 2015