

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

米山 義広*¹・五十嵐 心一*²

概要：2点相関関数を用いて、電子顕微鏡観察像と汎用的な水和反応モデル CEMHYD3D により再現されたセメント硬化体組織の空間構造の評価を行った。水セメント比 0.25 では、シミュレーションにおいて再現されたセメント粒子および毛細管空隙の空間構造は実組織のそれと概ね一致することが明らかとなった。しかし、高水セメント比では視覚的には類似な構造であっても、シミュレーションと実組織の2点相関関数は大きく相違し、特に毛細管空隙は適切に再現されてはいない。これは比較の対象とする細孔径の範囲と量が本質的に異なるためであり、シミュレーションによって再現された空隙構造の一致性を論ずる場合は、画素寸法依存性に留意することが必要である。

キーワード：反射電子像、シミュレーション、ステレオロジー、2点相関関数、構造距離、空間統計学

1. はじめに

コンクリートの強度や耐久性を事前に予測することができれば、コンクリートの要求性能を満足するような材料設計を効率的に策定することが可能となり、その意義は非常に大きい。一般に、適切な材料選択がなされていれば、骨材は不活性で安定な材料と考えてよいが、セメントペーストの微視的構造は、配合や環境に係る種々の条件によって変化するマトリックス相であって、コンクリートの強度や耐久性に影響を与える最大の要因の一つである。したがって、時系列的に変化していくコンクリート中のセメントペースト相の構造の理解なくしてコンクリートの物性を推定することは困難である。

セメントペースト相の微視的構造を解明しようとするコンクリート材料科学の近年の大きな趨勢に、コンピュータ技術の著しい発展を背景として、その形成をシミュレーションにより仮想的に再現し、その再現された構造の特徴から、事前にコンクリートの物性や耐久性を予測することが世界中で活発に行われている。現在提案されている水和反応モデルとしては、総合的なものから鉱物毎の水和を対象としたものまで非常に多岐にわたり、例えば Van Breugel¹⁾の水和反応モデル HYMOSTRUC では、セメント粒子同士の接触効果を考慮した水和反応のシミュレーションを行うことが可能である。一方、Bentz²⁾の水和反応モデル CEMHYD3D は、グリッド上に区切った空間にセメントの各鉱物と水を配置し、その化学反応

を3次元セル・オートマンの概念を用いてシミュレーションを行うものであり、各鉱物の化学反応を精度よく再現することが可能なようである。また、このモデルはソースプログラムが公開されており、シミュレーションプログラムを自由にダウンロードして使用することができる。我が国においても、1994年に日本コンクリート工学協会に反応モデル解析研究委員会が設置され、当時の研究の動向を総括するとともに、現在までに水和反応や耐久性および破壊などに係る多くのモデルが提案されており^{3),4),5)}、より現実に近い形でセメントの水和反応を再現することが可能となってきている。

しかし、その一方において、シミュレーションにより再現された組織と、実際に観察された組織の一致性を直接定量的に評価した例はほとんどない。一般にシミュレーション結果の妥当性は、水和度や、シミュレーションの過程で計算された発熱量やポロシティなどが、実際のコンクリートに対して測定されたそれらの物性値と一致することにより推し測られている場合がほとんどである。この理由の一つとして、セメント系材料の微視的構造の幾何学的特徴量に対する空間統計学的手法が未だ十分に確立されておらず、複雑でランダムな実際の組織を直接比較するための手段を持ち合わせていないことが挙げられる。これに対して、Tennis⁶⁾らはモザイクパターンによりシミュレートされたセメントペーストの組織と実際の構造との比較を行う際に種々の幾何学的パラメータを導入し、両者の粒子寸法や平均粒子間隔などのパラ

*1 金沢大学大学院院生 自然科学研究科社会基盤工学専攻 (正会員) 〒920-1192 金沢市角間町

*2 金沢大学 大学院自然科学研究科教授 博(工) (正会員) 〒920-1192 金沢市角間町

メータが等しいことによりモデルの妥当性を示している。一方、Bentz⁷⁾はシミュレーションで得られた3次元組織とX線CTにより取得した実際のセメント硬化体組織の構造を比較するのに、空間統計学に基づく2点相関関数を評価尺度として用いている。彼は、CT画像とCEMHYD3Dにより再現された組織の2点相関関数は一致し、シミュレーションは実際の組織を再現しているとしているが、その趣旨はシミュレーションと同じ分解能で取得された画像間の比較であり、また限られた配合、養生条件に対するものである。

以上のように、シミュレーションによる組織の妥当性を論ずるにあたり、単純な視覚的印象や構成相の体積率に代表されるいわゆる一次のステレオロジーパラメータだけでなく、組織そのものの空間構造を直接比較、定量することの重要性が認識されるようになってきているが、実際にはこれを検討した例は非常に少ない。本研究においては、2次のステレオロジーパラメータである2点相関関数を導入し、シミュレーションにより再現された未水和セメント粒子と毛細管空隙の2つの構成相の空間分布に関する2,3の幾何学的特徴と、実際に反射電子像の画像解析により観察されるセメントペーストのそれを定量的に比較し、シミュレーションにより再現された組織の妥当性および比較の意義について検討することを目的とする。

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

セメントは市販の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および0.60のセメントペーストを練混ぜ、直径5cm、高さ10cmの円柱供試体を作製した。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。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℃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⁸⁾

材齢1日、3日、7日、28日、および91日にて厚さ10mm、直径25mm程度の円盤状試料を切り出した。なお、水セメント比が0.60のセメントペーストにおいてはブリーディングの影響を考慮し、試料採取位置が常に一定になるように特に注意を払った⁹⁾。試料採取後、エタノールにて24時間浸漬して内部水分を除去した。その後、真空樹脂含浸装置にて低粘度エポキシ樹脂を含浸させ、エポキシ樹脂の硬化後、表面を耐水研磨紙およびダイヤモンドスラリーを使用して注意深く研磨し、表面に金-パラジウム蒸着を施して、反射電子像観察試料とした。

走査型電子顕微鏡を用い、観察倍率500倍にて無作為

表-1 使用セメントの鉱物組成 (%)

C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	合計
62.2	12.1	9.68	7.42	91.4

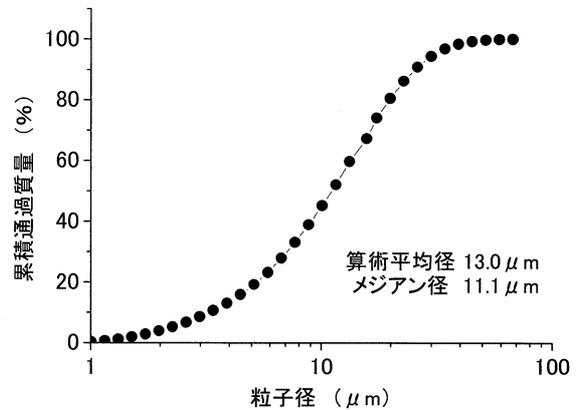


図-1 セメントの粒度分布

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¹⁰⁾。1画像は1148×1000画素からなり、1画素は約0.2μmに相当する。取り込んだ10枚の画像に対して、画像のノイズを除去するために平滑化フィルター処理を施した。画像のグレースケールと着目画素の周囲の8近傍画素の情報から、その画素の閾値を判定していく動的閾値法を用いて¹¹⁾、着目する相の閾値がほぼ目視判断と一致するようにして、未水和セメント粒子および画素寸法以上の粗大毛細管空隙を抽出した2値像を得た。着目相に相当する画素を計数することにより面積率を求め、ステレオロジーの基本であるDolesseの法則¹²⁾に基づき、これを体積率に等しいとした。求められた未水和セメント粒子の体積率と練混ぜ初期のセメントの体積率の差から、式(1)により水和度αを求めた¹³⁾。

$$\alpha = 1 - \frac{VC_{BEI}}{VC_0} \quad (1)$$

ここに、

VC_{BEI}：画像解析による未水和セメント体積率

VC₀：配合時のセメントの体積率

また、空隙を抽出した2値像に対してラベリングを施し、その粗大毛細管空隙と面積の等しい円を求めた。その等価円相当径を算出し、それを小さいものから順に並び換えることにより、累積細孔径分布を求めた¹⁴⁾。

2.3 コンピュータシミュレーション

コンピュータシミュレーションモデルにはオランダのTwente大学がCEMHYD3Dの改良版として開発したCEMHYD3D-UT versionを使用した¹⁵⁾。このバージョンでは水和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、より現実的な水和度が達せられるようになってい

るが、計算のアルゴリズム等の主要な部分は CEMHYD3D と同様である。シミュレーションにおける組織の分解能は $1\mu\text{m}/\text{画素}$ であり、 $100\times 100\times 100\mu\text{m}^3$ 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 次元画像を取り出した。なお、添加物に関する補正を行い、Bogue 式より算出した使用セメントの鉱物組成を表-1 に示す。また、レーザー回折により測定したセメントの粒度分布を図-1 に示す。これらを入力データとし、CEMHYD3D の粒子充填規則に従い、3 次元空間に粒径の大きなものから順にランダムに球状粒子を配置し、 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。また、シミュレーションにおける計算サイクルを実際の材齢に換算する際の換算係数は、 $3.8\times 10^{-3}\text{hour}/\text{cycle}^2$ とした。

2.4 2点相関関数¹⁶⁾

2 点相関関数とは、ある一定の長さの線分をランダムに落としたときにその両端が同一相に載る確率であり、幾何学的特徴の一つである空間配置を評価する確率関数である。今、セメントペースト中の着目相を Y とし、任意の点 \mathbf{x}_i ($i=1,2,\dots,n$) に関して次のような指示関数を定義する。

$$I(\mathbf{x}_i) = \begin{cases} 1 & (\mathbf{x}_i \in Y) \\ 0 & (\mathbf{x}_i \notin Y) \end{cases} \quad (2)$$

$\mathbf{x}_i \in Y$ である確率を $P\{I(\mathbf{x}_i) = 1\}$ と書くと、任意の距離離れた 2 点 $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2$ が同一相に載るということは同時確率 $P\{I(\mathbf{x}_1) = 1, I(\mathbf{x}_2) = 1\}$ で与えられ、2 点相関関数 $S_2^{(Y)}(r)$ は式(3)で定義される。

$$\begin{aligned} S_2^{(Y)}(r) &\equiv \langle I(\mathbf{x}_1)I(\mathbf{x}_2) \rangle \\ &= P\{I(\mathbf{x}_1) = 1, I(\mathbf{x}_2) = 1\} \end{aligned} \quad (3)$$

ここに、 $r = |\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1|$ は 2 点間距離を表し、 $\langle \rangle$ は期待値を意味する。

以上は線分の両端が同一相に載る確率関数であるが、これとは別に、線分全体が同一相に載る確率も求めることができる。これを 2 点間直線経路相関関数 $L_2^{(Y)}(r)$ と呼ぶことにすると、2 点間直線経路相関関数は幾何学的特徴の直線的な連続性を反映する確率関数であり、その定義は式(4)に示すとおりである。

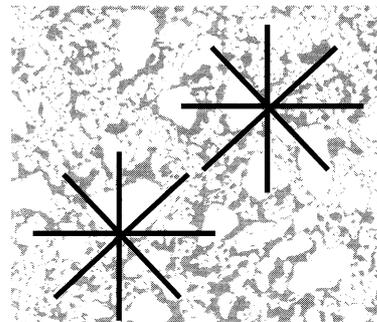
$$\begin{aligned} L_2^{(Y)}(r) &\equiv \langle I(\mathbf{x}_1) \cdots I(\mathbf{x}_j) \cdots I(\mathbf{x}_n) \rangle \\ &= P\{I(\mathbf{x}_1) = 1 \cdots I(\mathbf{x}_j) = 1 \cdots \\ &\quad \cdots I(\mathbf{x}_n) = 1\} \end{aligned} \quad (4)$$

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る。

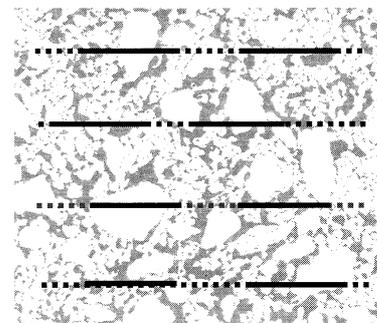
2.5 2点相関関数の計算方法

本研究においては対象材料のランダム性を仮定するステレオロジーに基づき、取得したセメントペーストの放射電子像内の任意の点から 8 方向に所定の長さ r の放射線を引き、その原点と各放射線の端点が同一相に載るか否かを判定する放射線テンプレートを用いた (図-2 (a))¹⁷⁾。1250 個の放射線テンプレートを画像内にランダムに配置し、放射線の長さは画素を単位として 0 から最大 200 画素まで変化させ、画素寸法を乗じて、それぞれの距離に対応する未水和セメント粒子および粗大毛細管空隙の 2 点相関関数を求めた。また、以上の試行において、2 点間の直線経路全体が粗大毛細管空隙に載るか否かを判定することにより、2 点間直線経路相関関数を求めた。

一方、シミュレーションの 1 画像は 100×100 画素と対象領域が非常に狭く、放射線テンプレートを用いた場合、放射線の長さが大きくなると、所定の数の放射線テンプレートを配置することができなくなる。よって、シミュレーションの組織の 2 点相関関数を求める場合には、水平および鉛直方向にそれぞれ複数の平行走査線を引き、その走査線上に所定の長さの線分を配置し、その両端が同一相に載るか否かを判定する走査線テンプレートを使用した (図-2 (b))。水平および鉛直方向に 50 本の走査線を引き、一走査線に対して 50 個の所定長さの線分を均等に分布させ、線分の長さは画素を単位として 0 から最大 50 画素まで変化させて、画素寸法を乗じることにより、



(a) 放射線テンプレート



(b) 平行走査線テンプレート

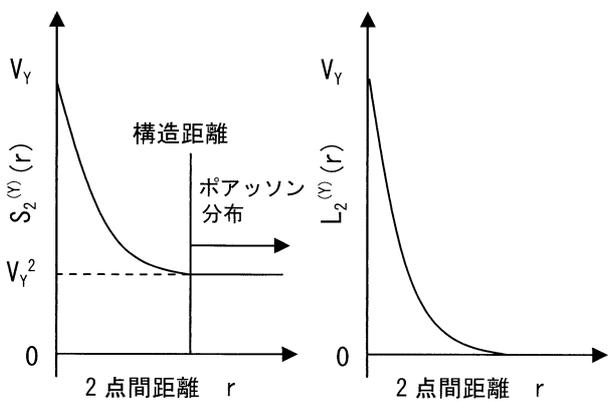
図-2 2点相関関数の計算方法の模式図
(破線：走査線，実線：所定長さの線分)

それぞれの距離に対応する2点相関関数および2点間直線経路相関関数を求めた。なお、放射線テンプレートと走査線テンプレートから得られる2点相関関数に相違はないことを予備的検討において確認した。

2.6 2点相関関数のグラフの特徴¹⁸⁾

図-3(a)は2点相関関数の距離 r にともなう変化を模式的に示したものである。2点相関関数は2点間距離の小さな範囲で大きな値を示し、その後2点間距離の増大とともに関数値は低下していく。このとき、2点間距離 $r=0$ の y 切片の値は長さ0の線分、すなわち点が着目相に載る確率であるため、これは画像内の着目相の面積率(=体積率 V_V)に等しくなる。距離 r が大きくなるにつれて線分の両端がともに同一相に載る確率は低下し、ある距離離れると両者には相関性がなくなり、理論上はランダムに選んだ2点が同一相に載る確率である V_V^2 に収束する。しかし、対象とする構造によっては統計的変動により、収束するまでの距離を明確に決定するのが困難な場合もある¹⁹⁾。そこで本研究においては、関数分布形状にかかわらず、定義に従って V_V^2 と最初に交わる距離をその粒子分布を特徴づける距離(以下、構造距離と称す)とした²⁰⁾。なお、構造距離は基本的に粒子寸法の影響を受けるが、構造距離に至るまでの範囲は、その距離だけ離れた任意の2点を選んだとき、その2点が同一相に載る確率が、完全なランダムな状態(ポアソン分布)よりも高く、凝集傾向の存在を示唆する正の相関を有する範囲である。また、2点相関関数の $r=0$ における勾配は、構成相の比表面積 S_v (対象材料の単位体積当たりに含まれる構成相の表面積)に関する情報を有している。

図-3(b)は2点間直線経路相関関数の距離 r にともなう変化を模式的に示したものである。2点間距離の増大にともなう2点間直線経路相関関数の変化は2点相関関数と類似しているが、その関数の低下割合は2点相関関数よりも大きい。2点間距離が長くなると、定義から明らかのように、その直線経路全体が同一相に載ることは不可能であるので、ある距離離れると関数値は0に収束するようになる。



(a) 2点相関関数 (b) 2点間直線経路相関関数

図-3 2点相関関数のグラフの特徴

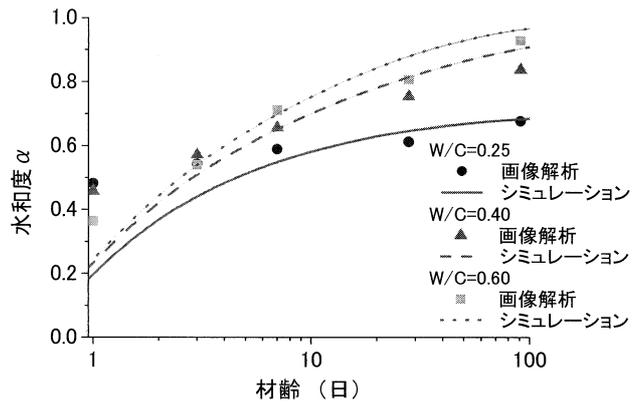


図-4 水和度の比較

3. 結果および考察

3.1 水和度の経時変化

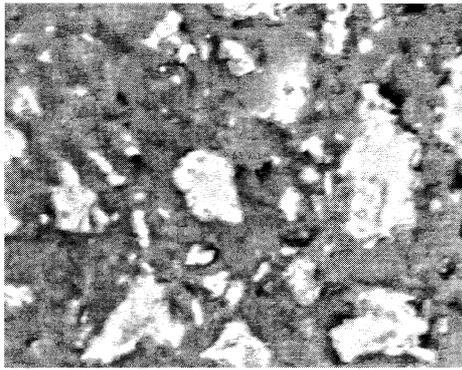
図-4はシミュレーションにより決定された水和度と画像解析により求めた水和度を比較したものである。材齢1日においては、いずれの水セメント比においても反射電子像の未水和セメントから求めた水和度は、シミュレーションのそれよりもかなり大きい。その後は水セメント比によって異なる傾向を示しており、水セメント比0.25ではシミュレーションによる水和度は材齢7日までは実際のセメントペーストの水和度よりも低くなっているが、材齢28日においてシミュレーションの水和度が上回るようになり、材齢91日においては両者の水和度は一致している。一方、水セメント比0.40と0.60では材齢7日では両者はほぼ一致し、その後はシミュレーション水和度の方が高い。しかし、水和反応が収束していく傾向はシミュレーションにおいても再現されており、材齢91日における両者の水和度の差は大きくはなく、本研究にて用いたシミュレーションサイクルから材齢への換算係数はほぼ妥当なものと思われる。

3.2 反射電子像とシミュレーション組織の比較

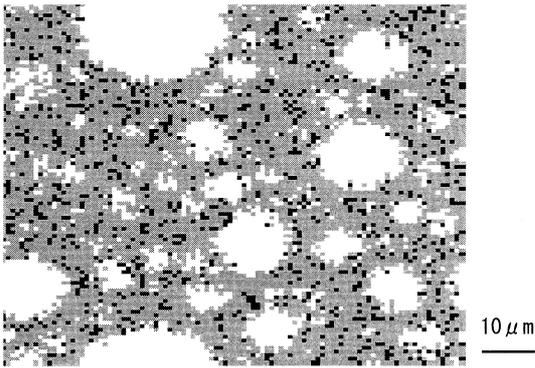
(1) 水セメント比=0.25

図-5は水セメント比0.25におけるシミュレーションと反射電子像の、それぞれ材齢7日の2次元画像を比較したものである。材齢7日においては、水和度が低く計算されたため、シミュレーションの方が未水和セメント粒子の残存数が多く、セメント粒子の径も大きいとの印象を受ける。また、反射電子像では水和度が高いことに応じてセメントゲルが多量に生成され、粗大な毛細管空隙は空間内に離散的に存在している。一方、シミュレーションにおいては、一部に径が数 μm の毛細管空隙が存在しているが、全体としては均一に空隙が分布している。しかし、セメントゲルが連続して平面を埋めつくすような構造は再現されている。

図-6は水セメント比0.25の未水和セメント粒子の2点相関関数を比較したものである。材齢7日では水和度



(a) 材齢 7 日反射電子像



(b) 材齢 7 日シミュレーション

図-5 水セメント比 0.25 の反射電子像とシミュレーション組織の比較 (白色: 未水和セメント粒子, 黒色: 空隙, 灰色: 反応生成物)

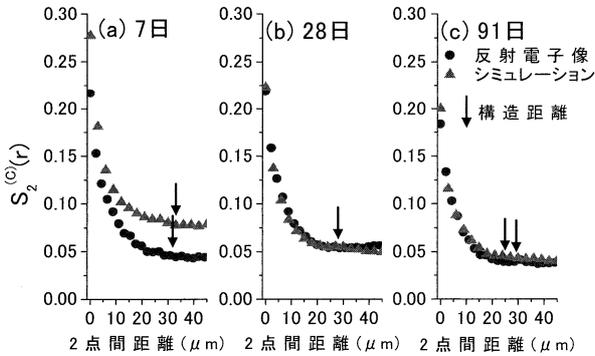


図-6 未水和セメント粒子の 2 点相関関数の比較 (W/C=0.25)

が異なるため、2 点相関関数値の差は明らかであるが、関数値が収束する距離はいずれも $30\mu\text{m}$ 程度であり、両者の構造距離に大きな差は認められない。一方、材齢 28 日では 2 点相関関数および構造距離にも大きな差は認められず、材齢 91 日においても、シミュレーションと反射電子像による未水和セメント粒子の 2 点相関関数はほぼ一致している。すなわち、シミュレーションでは未水和セメント粒子の分散性や、材齢の進行にともなう粒子の縮小が適切に再現されている。水セメント比 0.25 では図-4 に示したように、セメントの水和反応は材齢 7 日以降ほとんど進行しない。そのため、材齢 7 日以降の未水和セメント粒子の構造距離はほとんど変化しないと考

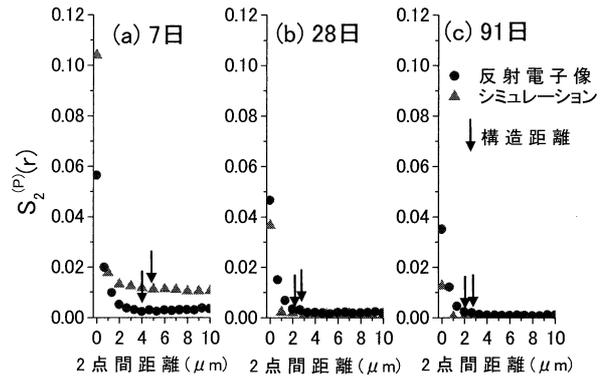


図-7 毛細管空隙の 2 点相関関数の比較 (W/C=0.25)

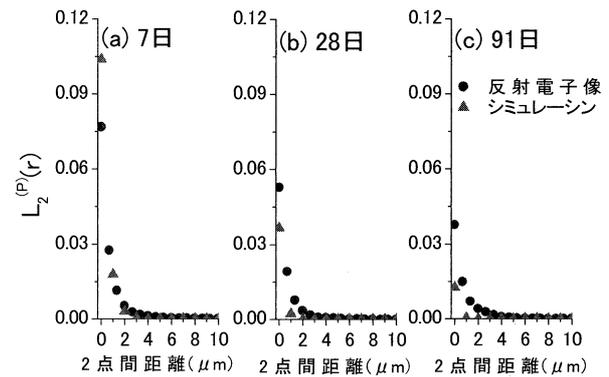


図-8 毛細管空隙の 2 点間直線経路相関関数の比較 (W/C=0.25)

られ、シミュレーションにおいてもその傾向は再現されているようである。

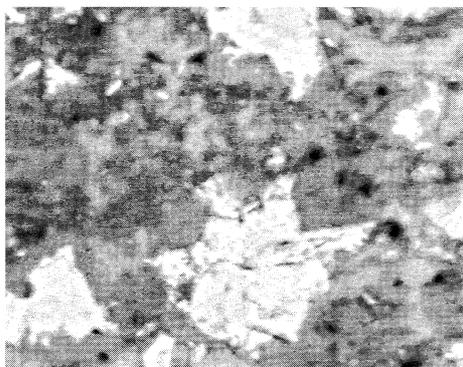
図-7 は画素寸法以上の粗大毛細管空隙の 2 点相関関数を示したものであるが、材齢 7 日では毛細管空隙率に差があるため 2 点相関関数に差が認められる。しかし、反射電子像の構造距離は $4\mu\text{m}$ 程度であるのに対し、シミュレーションのそれは $5\mu\text{m}$ とその差は高々 $1\mu\text{m}$ 程度であり、空隙の体積率に差はあってもその分散を特徴付ける距離には大きな相違はないことがわかる。構造距離は空隙寸法にも強く影響を受けることを考慮すると、反射電子像の粗大毛細管空隙画素とシミュレーションより再現された空隙画素の凝集傾向の範囲は同程度であると推察される。一方、材齢 28 日および材齢 91 日においては y 切片値の空隙量に若干の差は認められるものの、両者の構造距離は $3\mu\text{m}$ 程度とほぼ一致しており、空隙の空間構造に大きな相違は認められない。

図-8 は粗大毛細管空隙の 2 点間直線経路相関関数を示したものである。材齢 7 日では y 切片値の空隙量の差を除いて、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おり、シミュレーションにおいては粗大な空隙の直線的な連続性がある程度再現されていることがわかる。しかし、材齢 28 日以降では最小画素寸法に相当する距離 $r=1\mu\text{m}$ における関数値および最大に連続しうる距離はシミュレーションの方が低く、シミュレーションで再現された空隙の連続性は、実際のそれよ

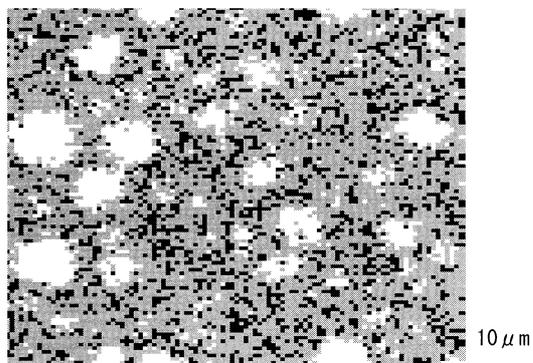
りも低い。これは2画素以上連なった空隙がシミュレーション結果ではほとんど存在しないことによるものである。

(2) 水セメント比=0.40²¹⁾

図-9は水セメント比0.40におけるシミュレーションと反射電子像の、それぞれ材齢7日の2次元画像を比較したものである。材齢7日においては、シミュレーションによって計算された水と度と反射電子像の未水和セメントの体積率から求めた水と度はほぼ一致していたが、シミュレーションの方が未水和セメント粒子同士が近接して残存し、個々の粒子径も小さく、この傾向は全画像において確認された。また、局所的に粗大な空隙が存在



(a) 材齢7日反射電子像



(b) 材齢7日シミュレーション

図-9 水セメント比0.40の反射電子像とシミュレーション組織の比較

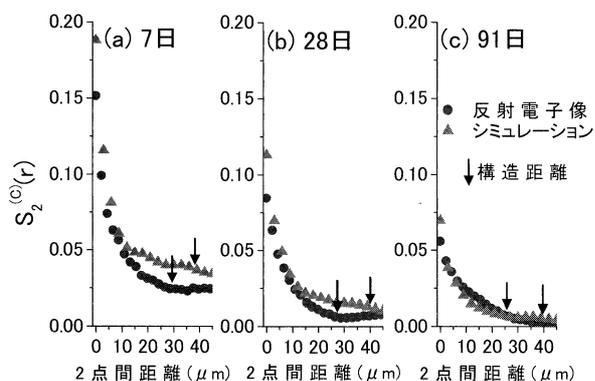


図-10 未水和セメント粒子の2点相関関数の比較 (W/C=0.40)

することも再現されてはいないが、毛細管空隙が分断され、連続したセメントゲル相が生成されているという特徴は両者に認められる。

図-10は水セメント比0.40の未水和セメント粒子の2点相関関数を比較したものであるが、材齢7日ではy切片値と、それにもなう関数の収束値に若干の相違が認められる。また、体積率の自乗値と交わる構造距離もシミュレーションでは40 μm 程度であるのに対し、反射電子像では30 μm 程度と小さく、セメント粒子の3次元構造を特徴づける距離はシミュレーションの方が大きいことがわかる。材齢28日以降では2点相関関数の分布に大きな差は認められなくなるが、構造距離には依然として差が生じており、粒子の幾何学的特徴が相違していることがわかる。反射電子像においては材齢の進行にともなう構造距離は増加しているが、シミュレーションではその傾向は認められず、水和反応の進行によって小さくなったセメント粒子が2次元断面に現れにくくなる微粒子効果が、シミュレーションでは再現されにくいようである。また、前述のように、関数の $r=0$ における勾配は粒子の比表面積に比例するが、その勾配を比較すると、いずれの材齢においてもシミュレーションの方が大きくなっている。これより、シミュレーションの方がセメント粒子が細かくなっていることが推察され、これは視覚的な判断と一致するものである。

図-11は粗大毛細管空隙の2点相関関数を比較したものである。材齢7日では水と度がほぼ一致しているにも関わらずy切片の空隙量に大きな差が生じており、2点相関関数自体に大きな差が認められる。これは、シミュレーションは全毛細管空隙量を対象としているのに対し、反射電子像では分解能以上の粗大な空隙(>0.2 μm)のみを対象としているため、水と度が同程度であっても必ずと空隙量を表すy切片に差が生じ、2点相関関数の分布も異なる。しかし、材齢28日以降では2点相関関数に大きな差は認められないが、構造距離に差が生じており、シミュレーションでは空隙の正の相関が適切に再現されておらず、空隙が凝集して存在する傾向を表しきれないことがわかる。

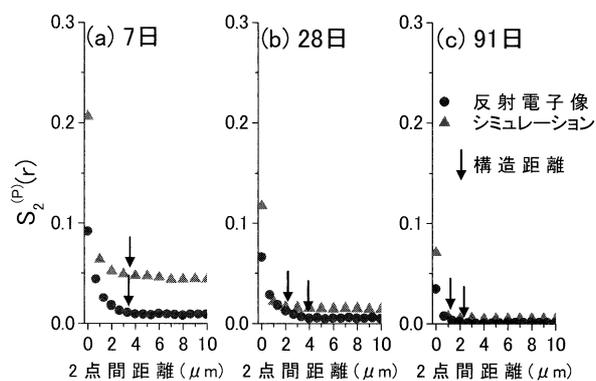


図-11 毛細管空隙の2点相関関数の比較 (W/C=0.40)

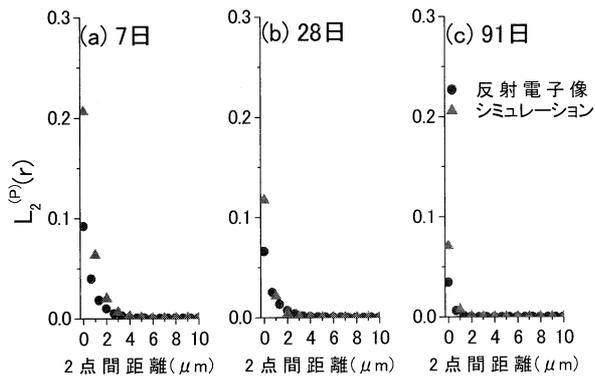


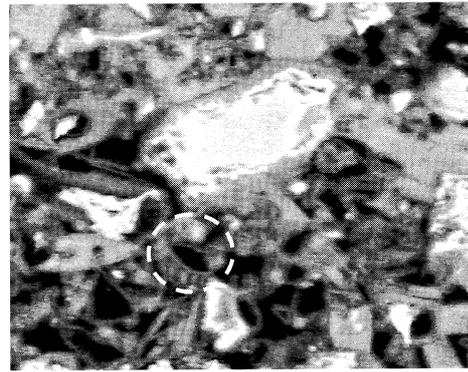
図-12 毛細管空隙の2点間直線経路相関関数の比較
(W/C=0.40)

図-12は粗大毛細管空隙の2点間直線経路相関関数を示したものである。材齢7日ではy切片値の空隙の絶対量に差はあるものの、いずれの材齢においても空隙の直線的な連続性および最大に連続しうる距離はほぼ一致している。シミュレーションと反射電子像では空隙の空間構造に差はあるものの、その中に存在する空隙の最大寸法はほぼ一致しているようである。

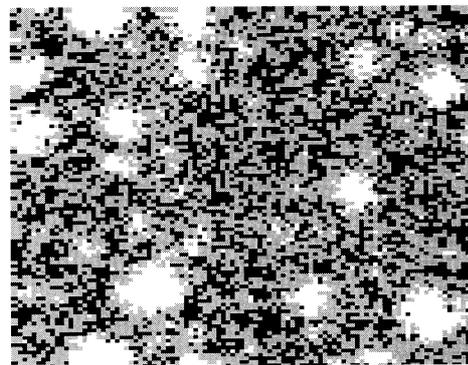
(3) 水セメント比=0.60

図-13は水セメント比0.60におけるシミュレーションと反射電子像の材齢7日と、材齢91日の2次元画像を比較したものである。材齢7日においては、両者の水和度はほぼ一致しており、毛細管空隙が連続する様子も再現されているが、セメント粒子が溶出し、その周囲に反応リムを持つような殻構造を示すハドリー粒子はシミュレーションには現れていない。一方、材齢91日においては、セメント粒子の周りに厚い水和反応生成物が両者の画像において確認できるが、反射電子像において確認される局所的な大きな未水和セメント粒子は、シミュレーションの画像の中には存在していない。しかし、水和反応がかなり進行しているにもかかわらず、依然として大きな毛細管空隙が残存する傾向は類似しているようである。

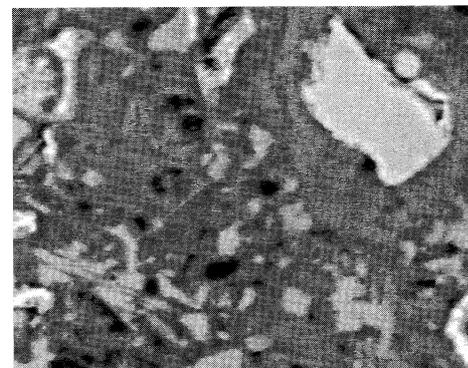
図-14は水セメント比0.60の未水和セメント粒子の2点相関関数を比較したものである。材齢7日では2点相関関数の形状の差は明らかであり、特にその相違はy切片の体積率に加えて、関数の $r=0$ における勾配と構造距離に現れている。視覚的にはシミュレーションによる未水和セメントの分布構造は、実際の組織の特徴が再現されているように見えるが、その構造は大きく相違していることが2点相関関数からわかる。セメント粒子分布の相違は、材齢の進行にともないより顕著に現れ、図-6や図-10に示した低水セメント比の場合とは分布構造の一致の傾向が異なる。また、シミュレーションでは未水和セメント粒子の構造距離は材齢が進行してもほとんど変化していない。一方、反射電子像では低水セメント比の場合と同様、構造距離は増大する傾向を示し、微粒子が消失していくことを反映しているが、シミュレーションではその傾向が現れないようである。



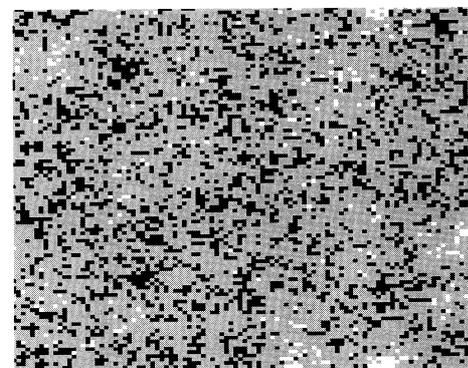
(a) 材齢7日反射電子像 (白丸: ハドリー粒子の例)



(b) 材齢7日シミュレーション



(c) 材齢91日反射電子像



(d) 材齢91日シミュレーション

図-13 水セメント比0.60の反射電子像とシミュレーション組織の比較

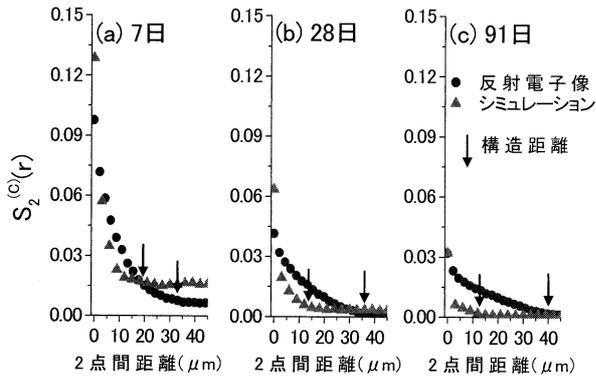


図-14 未水和セメント粒子の2点相関関数の比較 (W/C=0.60)

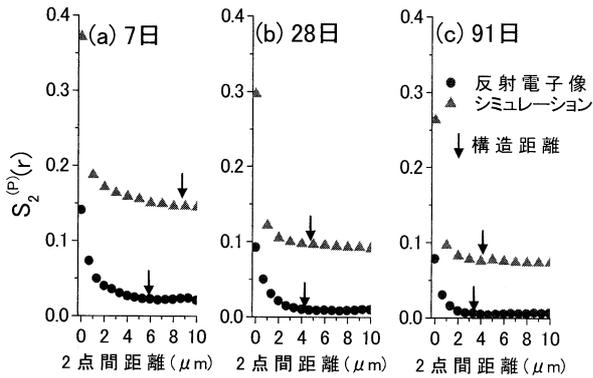


図-15 毛細管空隙の2点相関関数の比較 (W/C=0.60)

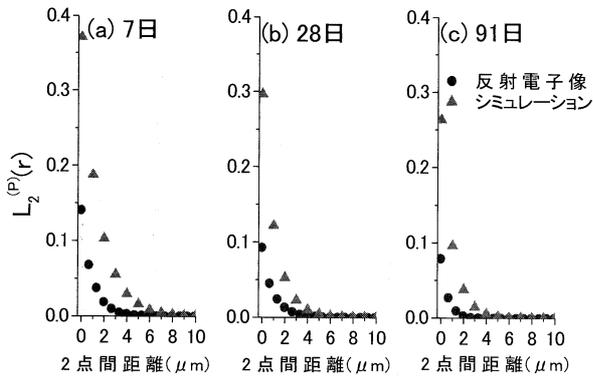


図-16 毛細管空隙の2点間直線経路相関関数の比較 (W/C=0.60)

図-15は粗大毛細管空隙の2点相関関数を示したものであるが、いずれの材齢においても2点相関関数の差は明らかである。これは、前述したようにシミュレーションと反射電子像では対象とする空隙の寸法が異なることによるものであり、水セメント比0.60では長期材齢においてもその影響が顕著に現れている。また、材齢7日から91日における実際の空隙の構造距離の変化は $3\mu\text{m}$ 程度であるのに対し、シミュレーションでは $5\mu\text{m}$ 程度と空隙の3次元構造を特徴付ける距離は大きく変化しており、シミュレーションによる細孔構造の変化は、実際のそれよりも大きいことがわかる。

図-16は粗大毛細管空隙の2点間直線経路相関関数を示したものである。いずれの材齢においても、ある距離だけ直線的に連続する空隙の存在確率はシミュレーションの方がかなり大きい。

3.3 セメントペースト構成相の変化

前述のように、シミュレーションと反射電子像では対象とする空隙径が異なるが、水セメント比によってシミュレーションと反射電子像の空間構造の一致性が異なる。これには、分解能以下の微細な毛細管空隙の存在割合が影響していることが考えられるため、Powersのモデル²²⁾を用いてセメントペースト構成相の推定を行った。図-17は反射電子像より求めた水和度をPowersモデルに代入して算出したセメントペーストの構成相の割合を示したものである¹³⁾。セメント1gが水和すると0.23gの水と結合して水和物の固体相を形成する。化学収縮による体積減少量は結合水体積の0.254倍とし、その水和物固体相とゲル空隙が一体となって水和生成物を構成する。また、水和生成物中のゲル空隙の空隙率は0.28であり、この空隙は水で満たされているものとして、そのゲル水と水和反応に使用された結合水を練混ぜ水から差し引いた残存水を毛細管空隙とする。毛細管空隙の寸法を 3nm ～数 $100\mu\text{m}$ とすれば、画像解析では 3nm ～ $0.2\mu\text{m}$ までの空隙は現れないことになり、これを微細空隙として表し

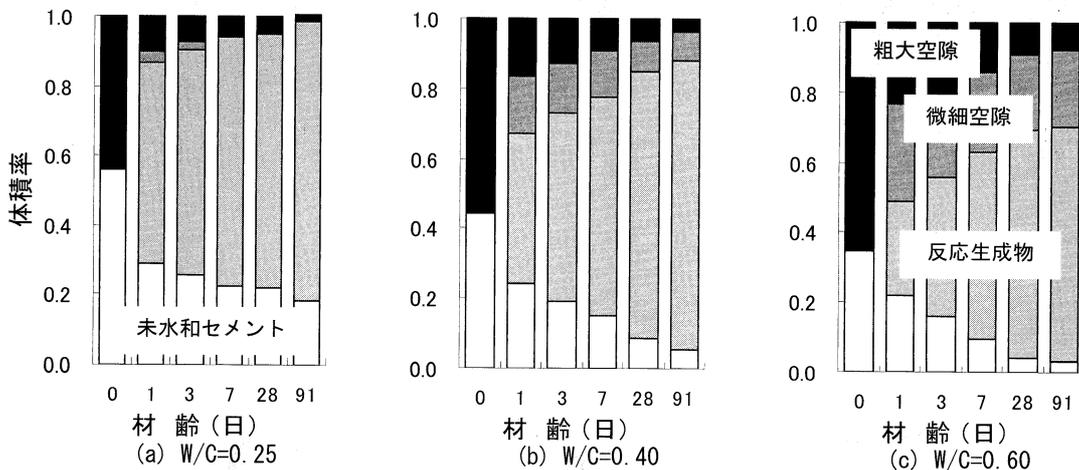


図-17 反射電子像分解能以下の微細空隙を考慮した構成相体積率の材齢の進行にもなう変化

ている。

図-17より、粗大空隙と微細空隙の割合は水セメント比によって大きく異なることがわかる。すなわち、Powersのモデルからは、水セメント比 0.25 では反射電子像にて検出される粗大空隙が毛細管空隙のほぼ全量であって、材齢 28 日以降では反射電子像の分解能以下の微細な空隙はほとんど存在しないことになる。そのため、水セメント比が 0.25 のセメントペーストでは、反射電子像において特性化された空隙構造が自ずと全体の空隙構造を表している。一方、水セメント比 0.40 と 0.60 においては、反射電子像において検出された粗大空隙は全毛細管空隙の一部であって、いずれの材齢においても画像では検出されない微細な空隙がセメントペースト中には多量に存在し、さらにその検出されない微細な空隙の割合は、水セメント比が増大するほど大きいことがわかる。

3.4 シミュレーションモデルの再現性

シミュレーションにより得られたセメントペーストの構造と、実際の反射電子像において観察される組織の特徴は、視覚的には類似の構造をしていても、その空間構造は異なる場合があることが 2 点相関関数により定量的に示された。未水和セメント粒子に関しては、いずれの水セメント比においても材齢の進行にともなって両者の体積率の差はかなり小さくなり、長期材齢ではシミュレーションと実際の水和度は一致する傾向にある。しかし、水セメント比が高いほどその幾何学的特徴が大きく相違しており、ある特定の大きなセメント粒子が残存する傾向を再現することは難しいようである。

一方、毛細管空隙に関しては、前述したように反射電子像の画像解析とシミュレーションでは考慮されている細孔径の範囲が異なるが、水セメント比 0.25 では両者の空隙構造の幾何学的特徴に大きな相違は認められなかった。これは、水セメント比 0.25 では反射電子像の分解能以下の微細な空隙はほとんど存在せず(図-17)、反射電子像において特性化された空隙構造が自ずとセメントペースト全体の空隙構造を表している。一方、シミュレーションでは全空隙量が再現されており、それを $1\mu\text{m}$ の

画素単位で表現している。図-18 は水セメント比 0.25 の累積細孔径分布を示すが、明らかに $1\mu\text{m}$ 以下の空隙は少なく、反射電子像とシミュレーションでは空隙量およびその寸法がほぼ等しい空隙構造が比較されたために、両者の幾何学的特徴は概ね一致したものと考えられる。

しかし、水セメント比 0.40 および 0.60 のように水セメント比が高くなると、画像解析にて検出される空隙は全毛細管空隙の 1/2 以下であり、セメントペースト中には多量の微細な毛細管空隙が存在する。そのため、2 点相関関数にて定量的に評価された空隙構造は、全毛細管空隙構造の一部にすぎない。これに対し、シミュレーションでは水和度に対応して残存した全毛細管空隙が $1\mu\text{m}$ の画素寸法によって表され、 $1\mu\text{m}$ 以下の空隙も $1\mu\text{m}$ 以上の空隙の一部として配置されていることになる¹⁵⁾。したがって、シミュレーションと反射電子像では対象とする空隙量の寸法範囲が異なり、空間配置としても $0.2\mu\text{m}$ 以上の空隙構造と、 $1\mu\text{m}$ 以上の寸法で仮想的に配置された構造を比較していることとなる。よって、両者の空隙量および空間配置が大きく異なるのは当然であり、このことが高水セメント比におけるシミュレーションの再現性の低下に現れていると考えられる。Bentz⁷⁾は、X 線 CT により取得した水セメント比 0.47 の密封養生を行った材齢 137 時間の画像の空隙の 2 点相関関数と、シミュレーション画像のそれはよく一致することを示している。すなわち比較対象の寸法や量が異なると考えられるにも関わらず、そのような一致性が認められるとすれば、そのセメントペースト中には $1\mu\text{m}$ 以下の毛細管空隙がほとんど存在していないことを意味する。セメントペースト中の細孔構造の評価に関しては様々な知見が得られているが、水銀圧入法に代表される既往の測定結果を考慮すると、 $1\mu\text{m}$ 以下の毛細管空隙が存在する可能性は十分に考えられる。少なくとも汎用ソフトである CEMHYD3D によるシミュレーションと実際の反射電子像の空隙構造を比較することや構造の再現性が有意となるのは、限定された場合であることを認識しておくことが重要であると考えられる。

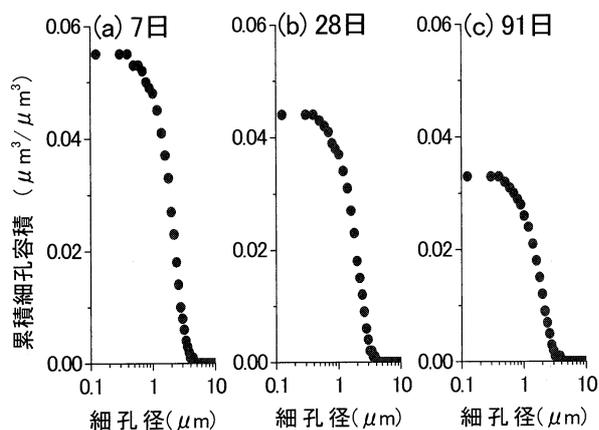


図-18 水セメント比 0.25 の粗大空隙の累積細孔径分布

4. 結論

CEMHYD3D -UT version を用いたシミュレーションに再現されたセメントペーストの幾何学的特徴と、反射電子像の画像解析において観察される実際の組織の特徴の相違を、2 点相関関数を用いて定量的に評価した。本研究にて得られた主な結果をまとめると、以下の通りである。

- (1) いずれの水セメント比においても、若材齢における水和度はシミュレーションの方が低く計算されるが、材齢 7 日以降の水和度の変化の傾向は概ね一致する。

- (2) 低水セメント比の場合、シミュレーションにより再現された未水和セメント粒子の幾何学的特徴は実際の組織と類似している。毛細管空隙に関しても、反射電子像の分解能以下の微細な空隙はほとんど存在していないため、シミュレーションによって再現された空隙の空間構造は実組織と類似しているが、空隙が直線的に連続しうる距離の確率分布は異なり、空隙の最大寸法も異なると考えられる。
- (3) 高水セメント比の場合、シミュレーションにより再現された未水和セメント粒子の幾何学的特徴は実際の組織と異なる。毛細管空隙に関しても、反射電子像にて検出される全空隙中の一部の粗大な空隙とシミュレーションにより再現された全空隙構造を比較しているため、両者の幾何学的特徴は全く異なり、シミュレーションでは空隙構造は上手く再現できていない。
- (4) 画素依存性を持つシミュレーションの結果と電子顕微鏡観察では、比較対象の相の量と範囲が大きく異なる。よって、両者の一致性を論ずる場合は、このことに十分な注意が必要である。

謝辞：本研究を実施するにあたり、日本学術振興会科学研究費補助金（基礎研究C(2)、課題番号：16560398、研究代表者：五十嵐心一）の交付を受けました。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：対応研究機関 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り、本研究を行うにあたり、Twente 大学 J. Brouwers 博士、W. Chen 博士には多大なご尽力、助言を賜りました。ここに記して心より謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 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
- 2) Bentz, D. P. : Three-Dimensional Computer Simulation of Portland Cement Hydration and Microstructure Development, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.80, No.1, pp.3-21, 1997
- 3) 岸利治・前川宏一：ポルトランドセメントの複合水和発熱モデル、土木学会論文集, No.526, V-29, pp.97-109, 1995
- 4) 佐藤達三・佐伯竜彦・久田真・長滝重義：粒度分布を考慮したセメントの水和反応予測に関する研究、セメント・コンクリート論文集, No.53, pp.221-228, 1999
- 5) 渡邊弘子・石川雅美：セメントペーストの細孔構造を予測する水和反応シミュレーションモデルの構築、コンクリート工学年次論文集, Vol.18, No.1, pp.615-620, 1996
- 6) Tennis, P. D., Y Xi, and H. M. Jennings : Mathematical modeling of cement paste microstructure by mosaic pattern. Part II. Application, *J. Mater. Res.*, Vol.12, No.7, pp.1741-1746, 1997
- 7) Bentz, D. P. : Quantitative comparison of real and CEMHYD3D model microstructures using correlation functions, *Cement and Concrete*

- Research*, Vol.36, No.2, pp.259-363, 2006
- 8) Scrivener, K.L. : Backscattered electron imaging of cementitious microstructures : understanding and quantification, *Cement and Concrete Composites*, Vol.26, N o.8, pp.935-945, 2004.
- 9) 石垣俊・五十嵐心一・渡辺暁央：ブリーディングにともなうセメントペーストの組織変化の定量評価、平成17年度土木学会中部支部研究発表会講演概要集, pp.479-480, 2006
- 10) Scrivener, K.L. Patel, H.H. Pratt, P.L. and Parrott, L.J. : Analysis of phases in cement paste using backscattered electron images, methanol adsorption and thermogravimetric analysis, *Material Research Society Symposium Proceedings*, Vol.85, pp.67-76, 1987.
- 11) 高木幹雄・下田陽久：画像解析ハンドブック、東京大学出版会, 2004.
- 12) Russ, J. C. and Dehoff, R. T. : *Practical Stereology*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 2000
- 13) 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, Vol.41, No.2, pp.23-30, 2003
- 14) Diamond, S. and Leeman, M.E. : Pore size distributions in hardened cement paste by SEM image analysis, *Material Research Society Symposium Proceeding*, Vol.370, pp.217-226, 1995.
- 15) Chen, W.: Hydration of slag cement: theory, modelling and application, PhD Dissertation, University of Twente, The Netherlands, 2007
- 16) 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
- 17) Coker, D. A. and Torquato, S. : Extraction of morphological quantities from a digitized medium, *Journal of Applied Physics*, Vol.77, No.12, pp.6087-6099, 1995
- 18) 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
- 19) Mattfeldt, T. and Stoyan, D. : Improved estimation of the pair correlation function of random sets, *Journal of Microscopy*, Vol.200, No.2, pp.158-173, 2000.
- 20) Howard, C. V. and Reed, M. G. : Unbiased stereology, Three-dimensional measurement in microscopy, BIOS Scientific Publishes, Abington 2005
- 21) 五十嵐心一・米山義広・Chen, W.・Brouwers, H. J. H. : セメントペースト反射電子像とシミュレーション組織の比較、コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.687-692, 2007
- 22) Powers, T. C. : The non-evaporable water content of hardened Portland cement paste : its significance for concrete research and its method of determination, *ASTM Bulletin*, No.158, pp.68-76, 1949

(原稿受理年月日：2007年9月10日)

Comparison of Spatial Structure between Simulated and Real Microstructures in Cement Pastes

By Yoshihiro Yoneyama and Shin-ichi Igarashi

Concrete Research and Technology, Vol.19 , No.2 , May. 2008

Synopsis: Microstructure in cement pastes revealed by BSE image analysis was quantitatively compared with a structure simulated by CEMHYD3D. At a water/cement ratio of 0.25, the spatial structures of unhydrated cement particles and coarse capillary pores were sufficiently simulated by the model. At water/cement ratios of 0.40 and 0.60, judging from visual impression, the simulated structures are similar to real ones. However, its geometric features in terms of spatial statistics, especially capillary pores do not agree with the real structure. This discrepancy results from the differences in porosity and pore size to be compared in the two methods. It should be noted that quantitative comparison between real and simulated structures is meaningful only when there are little pore finer than the resolution in each image.

Keywords: BSE Image, Simulation, Stereology, Two-Point Correlation Function, Structure Distance, Spatial Statistics