

非破壊 CT-XRD 連成法を用いたモルタルの変質観察

Investigation of alteration on mortar using non-destructive integrated CT-XRD method

北海道大学大学院工学院
北海道大学大学院工学院
北海道大学大学院工学研究院

○学生員 高橋駿人 (Hayato Takahashi)
非会員 菊池玲子 (Reiko Kikuchi)
正 員 杉山隆文 (Takafumi Sugiyama)

1. 研究背景

核種封じ込め性能を持つコンクリートは放射性核廃棄物処理施設の建設材料として期待される。しかし要求される供用年数は1 万年以上と言われ超長期的な安定性が求められるが、地下水や空気に長期間接触した場合には、セメントペースト部分からイオン移動による溶脱現象が生じ多孔化するため要求性能の低下が予想され、物性評価のためには多くの知見が求められると共に精緻な予測が肝要である。水和物の溶脱に伴う劣化現象の進行は非常に遅いが、ひび割れを通じて水が作用した場合には性能低下の速度が高まると考えられる。防水性や水密性を必要とするコンクリートでは、ひび割れ幅の規準が設定されている一方、ひび割れが水路として為した場合、当初の規準を満たしていてもひび割れ近傍において水和物の溶脱が発生し力学性能を含めた機能低下が見込まれるため、コンクリートの剥離・剥落が生じることも考えられる。このような性能低下による劣化被害を防ぐために、ひび割れ近傍においての変質機構の解明が求められる。

既往の研究において、ひび割れを生じたコンクリートの透水性に関する研究があり、ひび割れ幅が小さければ目詰まりや水和により透水性が減少するという報告がされている¹⁾。これに対し、ひび割れ面の近傍に着目してひび割れ面が発生した硬化体の各種作用を受けた変質機構を直接調べた研究は多く見当たらない。コンクリート構造体の表面と違い、ひび割れ面では水和組織が直接露出するため変質の度合いが大きくなると考えられる。またひび割れによって骨材とセメントペーストの界面の付着強度が低下して組織が脆弱化されることが予想される。そのためコンクリートの水和組織を評価するために幾何学的、化学的の両側面を念頭において観察が求められる。

これらの問題を解決するために、著者らは大型放射光施設の白色 X 線源を用いて CT 撮影から関心領域を決定し、その領域に従って X 線回折測定を経時的に行うことが出来る非破壊 CT-XRD 連成法を開発し、セメント硬化体に対して研究を行ってきた^{2),3),4)}。本論文では、ひび割れを受けて脆弱化したモルタルが CO₂ ガスを受けた前後、通水作用を受けた前後の変質観察を、本手法を用いて行った場合の結果をまとめる。

2. 実験概要

2.1 非破壊 CT-XRD 連成法

本研究による測定は、大型放射光施設 SPring-8 内にある BL28B2 によって行われた。本ビームラインからは白色 X 線が発生され、エネルギーチャンネル毎の回折強度を測定することで角度走査を不要とした X 線回折測定を可能とした。これにより CT 撮影から取得される断面画像から試料内部の関心領域を決定し、その領域に対する X 線回折測定を行うことが出来る。得られた回折 X 線エネルギーと強度は、X 線エネルギーと波長、波長と面間隔の関係式である Bragg の式を用いて、通常

の回折角と X 線の強度の関係式に変換して使用した。図-1 に本手法の概要図を示す。

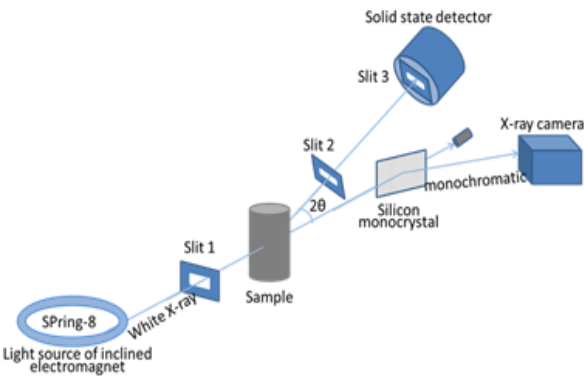


図-1 非破壊 CT-XRD 連成法の概観図⁴⁾

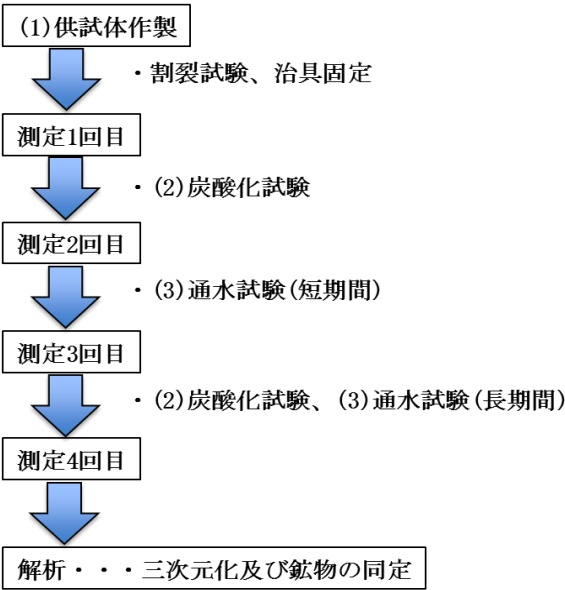


図-2 本研究フロー

表-1 CT 及び XRD 測定条件

	測定回数	1 回目	2 回目	3 回目	4 回目
CT	エネルギー	25keV			
	投影数	1500 枚			
	露光時間	350s	200s		
	画素寸法	X-Y: 7.14μm Z: 5.08μm			
	画素数	767×767pixel	766×768pixel	768×768pixel	
	全体視野	約 5mm			
XRD	ビームサイズ	0.15mm×0.05mm			
	回折角度	10°			
	照射時間	300s			

2.2 実験フロー

本研究は図-1 のフローに従って行った。また各測定における測定条件は表-1 に示す。

(1) 供試体作製

供試体は静内川産の砂を細骨材とし、普通ポルドラントセメントを使用した水セメント比 0.5 のモルタルを使用し、割裂試験によりあらかじめひび割れを導入した。アルミテープで周囲を巻いた後に供試体の上下両端にチューブを接着し、ビームラインのハッチ内の台座設置用治具に固定した。

(2) 炭酸化試験

ひび割れ面の炭酸化の影響を調べるため、濃度 99.9% の CO_2 ガスのスプレー缶から注射器により吸入し、供試体に圧着したチューブの上下交互に注入した。初回測定後は1日 180mL を 24 日間注入し、合計で 4.32L 注入した。また 3 回目測定後は、同じく 1日 180mL を 6 日間、合計で 1.08L 注入した。図-3 に試験の概要図を示す。

(3) 通水試験

炭酸化試験実施後の供試体に圧着したチューブの上下両端に外部チューブを接続し、上端はチュービングポンプのポンプヘッドを介して純水のタンクに、下端は空タンクへの排出用にそれぞれ用いた。通水速度は 300cc/h とし、通水期間は、2 回目の測定後は 4 日の短期間、3 回目の測定後は 3.5 ヶ月の長期間とした。図-4 に試験の概要図を示す。

3. 実験結果及び考察

3.1 CT 測定結果

図-5 に各測定回における供試体上面から約 1.95mm 高さの CT 断面画像及び XRD 測定点を示す。各測定において骨材とセメントペースト部分が明確に判別できる画像が取得できた。また 1 回目と 2 回目を比べてもあまり

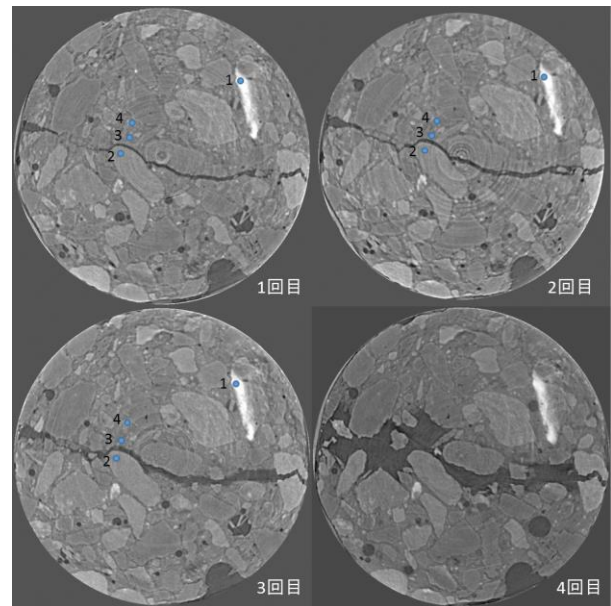


図-5 各測定における断面図及び測定点

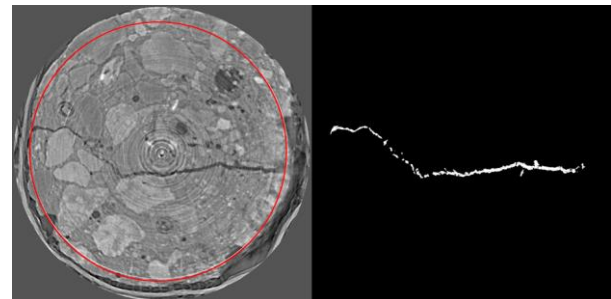


図-6 二値化処理の関心領域及びひび割れ抽出画像例 (本図は 1 回目の 1 層目)

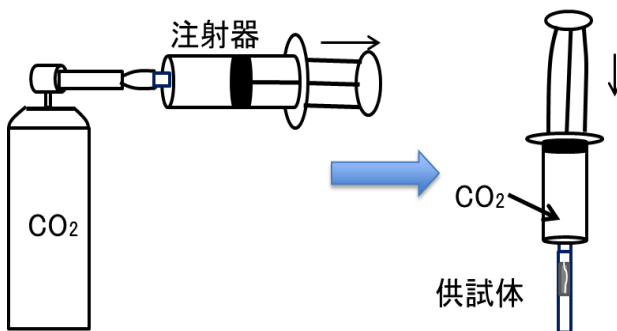


図-3 炭酸化試験

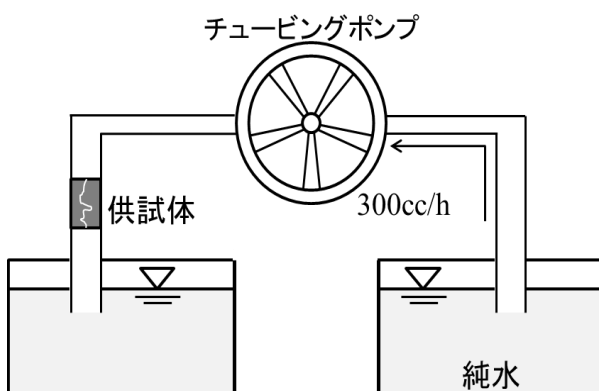


図-4 通水試験

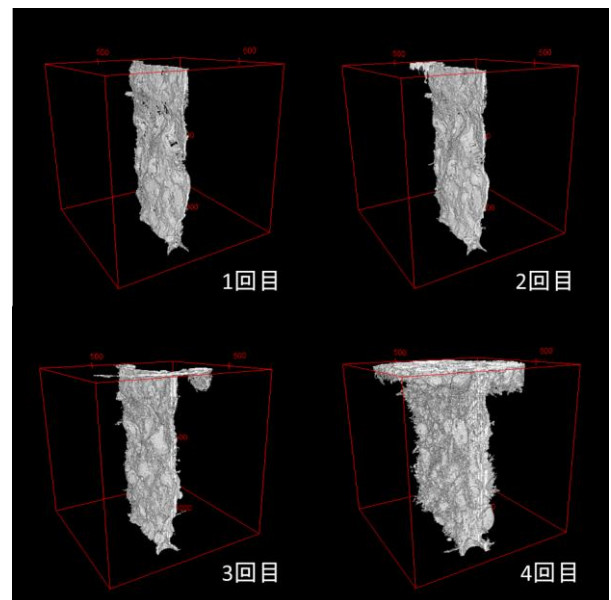


図-7 ひび割れ部の三次元画像

表-2 ひび割れ幅の体積

	体積/Voxel	Voxel 数	体積
1 回目	約 259 μm^3	4,135,707	1.07m m^3
2 回目		5,669,791	1.46m m^3
3 回目		8,606,109	2.22m m^3
4 回目		35,090,937	9.09m m^3

ひび割れ幅に変化はなく、2回目と3回目を比べると短期間の通水でもひび割れ幅に大きく影響していることがわかる。3回目と4回目を比較すると、骨材周辺のセメントペースト部分が通水作用により剥離しひび割れ幅が大きく拡大している。また CT 画像から 1~3 回目の XRD 測定点として、密度が大きく強く白色で示されている部分を Point1、通常の骨材と判断できる点を Point2、セメントペーストと判断できる点をひび割れ側から順に Point3、Point4 と設定して各測定点を経時観察した。また 4 回目の測定において、経時測定していたセメントペースト部分が剥離し XRD による比較が困難になったため XRD 測定結果は本研究においては省略する。

3.2 ひび割れ幅の三次元化

撮影した断面画像からひび割れを三次元化した。空隙とそれ以外の部分に分けて二値化処理を行い、空隙部を白色、それ以外の部分を黒色で表した。その後 Slice プログラム⁴⁾のクラスターラベリング機能により、一番大きな voxel 数のものをひび割れ部とみなし、ひび割れ部のみを抽出した断面画像を取得し、画像処理ソフトウェア ImageJ⁵⁾の 3D Viewer によりひび割れ部の三次元画像を作成した。今回の測定において、供試体の上部がアルミテープと供試体の間の暗色も画素値上では空隙とみなされひび割れと連続していたため、図-6 のように直径 680pixel の正円を関心領域として決定し二値化処理後に関心領域内の空隙を抽出した、図-7 に各測定におけるひび割れ部の三次元画像を示す。1 回目から 2 回目にかけては大きな変化は見られないが、短期間通水させた 3 回目では少しひび割れが拡大していることが見受けられる。長期間通水させた 4 回目においては目立って大きく拡大したことが観察された。また多く接水する供試体上面もひび割れに影響することがわかる。

表-2 にクラスターラベリングによって取得された voxel 数からひび割れの体積を算出した結果を示す。炭酸化試験後の 2 回目においてはガスによる圧力により多少の拡大があるが大きな変化はなく、短期間通水後である 3 回目の測定の方が初期状態よりも体積が約 2 倍になり影響が大きいことがわかる。また長期間通水により、ひび割れが 1 回目と比較して約 9 倍程度拡大したことが明らかになった。これにより供試体全体を通じて脆弱化したセメントペースト部が流水により剥離してひび割れは大きく広がることをわかる。

3.3 XRD 測定結果

図-8 に図-5 で示した各測定点における回折スペクトル($\lambda=1.5406\text{\AA}$)を示し、ICSD に収録されている粉末パターンと比較して鉱物同定をした。回折角度は 2θ で表す。

(1) Point1

白色で密度の大きい骨材部に XRD 測定をした。回折スペクトルは全ての測定において傾向は一致し、回折強度が強く酸化鉄鉱物が含まれていると推定された。また産地である静内川の砂の構成粒子は砂岩、頁岩、チャート、石英、長石であり、チャートには針鉄鉱や赤鉄鉱などの酸化鉄鉱物が含まれていることから赤鉄鉱(hematite)とパターンと比較したところ、全てのピークが一致した。

(2) Point2

ひび割れ近傍の骨材部を測定したところ、2 回目の回折スペクトルにおいて 73° 付近においてピークの相違が生じた。これは断面画像から関心領域を設定する際に誤差が生じてしまい、同骨材内における別鉱物に回折ピークが取得されたためと考えられる。骨材の構成粒子が

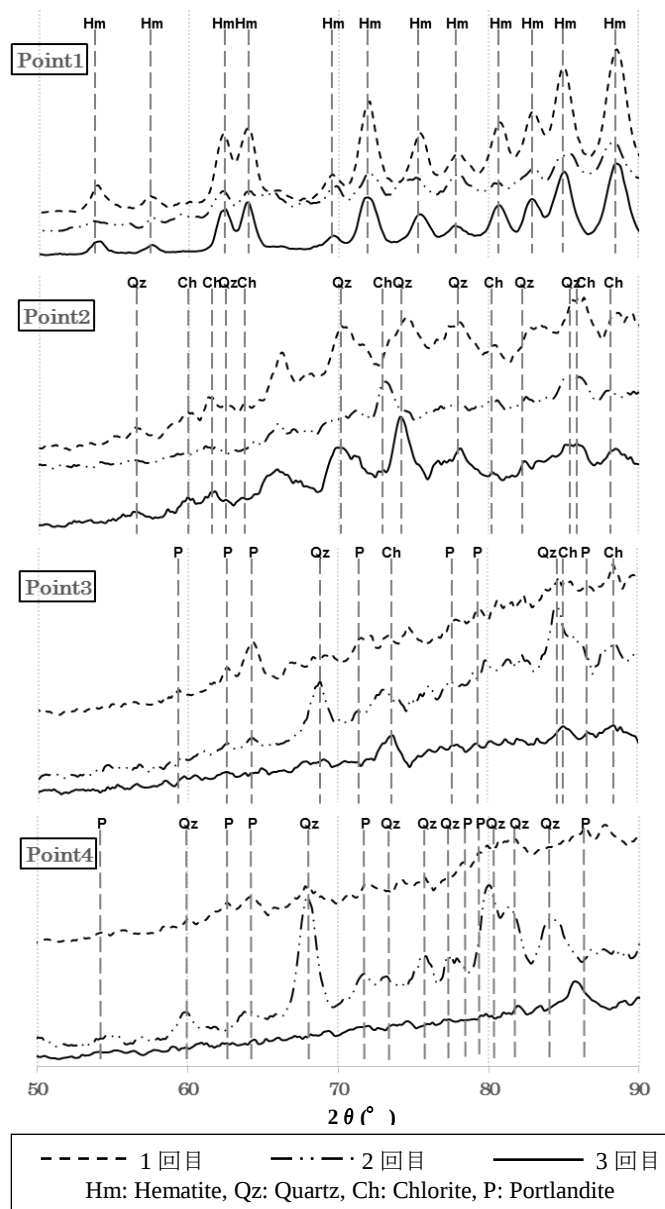


図-8 各測定点における回折スペクトル

らチャートの主成分は石英(Quartz)であるが堆積した環境により共存物質が異なり、緑色の粘土鉱物などが含まれている場合もあることを考慮し、石英、緑泥石(Chlorite)のパターンと比較したところ、多くのピークが一致した。また相違が発生した 1,3 回目における 74° 付近のピークと 2 回目の 73° 付近のピークはそれぞれ石英と緑泥石であると同一とされたため緑色のチャートであると考えられる。

(3) Point3

ひび割れ近傍のセメントペースト部の XRD 測定を行ったところ、1 回目の測定において、 62.5° 、 64° 付近などのピークで、セメント水和物である水酸化カルシウム(Portlandite)のパターンとよく一致した。2 回目の測定においてはセメントペースト部では見受けられない強いピークが 68° 付近などで表れたため石英のパターンと比較したところ一致したため、これは関心領域に骨材の微小粒子が混入したと考えられる。また炭酸化試験による炭酸カルシウムの生成を予想したが一致するピークは存在しなかった。これはひび割れ近傍において水分が不足していたことも一因であると考えられる。また 3 回目

において1回目の測定で見られたピークが消失しているため、通水作用によって水酸化カルシウムが溶脱したと認められる。

(4) Point4

Point3 よりもひび割れ部から距離のあるペースト部である Point4 でも Point3 と同様に、1 回目の測定においての水酸化カルシウムのピークの一致及び3 回目の通水作用によるピークの消失と、骨材由来のピークの混入が見受けられた。骨材由来のピークは石英、緑泥石と一致し、同様にチャート質の骨材である。炭酸化試験後の炭酸カルシウムの生成は認められなかった。

3.4 XRD 測定における考察

本手法を用いた骨材に対する XRD 測定を本研究で初めて試みた。その結果、産地などの情報から構成粒子を明らかにした中では骨材に含まれる鉱物を同定することが可能であることが明らかになった。しかし今回のように純物質の石英ではない場合が考えられるため、同一の供試体でも複数の骨材を測定する、同骨材内でも複数点を測定するなどをして骨材鉱物を同定する必要がある。しかし本手法を用いても骨材に含まれる鉱物の同定が可能になったため、今後アルカリ反応鉱物の同定などの利用にも適用性がうかがえる。またセメントペースト部においても、関心領域に骨材が含まれる可能性があるため、セメントペーストと骨材の回折強度の違いなどから適切な判断を行いセメントペースト部に含まれる鉱物の同定をする必要がある。

3.5 実験全体の考察

今回の実験でモルタルに対して通水試験を実施した。既往の研究のひび割れを導入したセメントペーストの通水試験の結果と比較すると、ひび割れ近傍のセメントペースト部で水酸化カルシウムの溶脱が同様に認められているにも関わらず、モルタルの場合の方が、ひび割れ幅が大きく拡大していることが明らかになった。これは溶脱の影響範囲の他に骨材の付着強度や流速などが影響していると考えられる。特に今回の実験で一定速の流速でしか行っていないため、剥離に対してどれほど影響を与えるかはわからない。これらを今後の研究の課題としていきたい。

4. まとめ

本研究では非破壊 CT-XRD 連成法を用いて、ひび割れを導入したモルタルに対して炭酸化試験、通水試験を行った場合での変質観察及び骨材の同定を行った。その結果、CT 画像による三次元解析から炭酸化試験前後に

おけるひび割れ幅の増大は少なく、通水作用によりひび割れ近傍で骨材周辺の脆弱化したセメントペースト部が剥離しひび割れ幅が増大することが明らかになった。これはセメントペースト単体の場合よりも大きい。また XRD 測定における水酸化カルシウムの溶脱が確認されたため、セメントペースト部分が組織的に脆弱化し剥離を促進したと考えられる。この点に関しては、今後は流速などの影響も考慮に入れて研究したい。また産地から構成粒子を確認した上で細骨材の XRD 測定を行ったところ石英以外の鉱物を同定することが出来た。これはアルカリ骨材反応に関する骨材を使用した際にも反応鉱物の同定を可能とし、今後の研究に活用できると考えられる。

謝辞： 本研究は、科学研究費補助金(課題番号 26630200)を受けて実施した研究成果の一部である。また、高輝度光科学研究センターSPRING-8 の課題研究として実施したものである。(課題番号 2014B1010, 2015A1002, BL28B2)。また測定に際して、人見尚博士(大林組)、梶原堅太郎博士(JASRI)に協力していただいたことをここに銘記し、関係各位に謝意を表す。

参考文献

- 1) 日本コンクリート工学協会： コンクリートのひび割れ調査、補修・補強指針、2009
- 2) 池田昇平、杉山隆文、人見尚、梶原堅太郎；通水を受けたひび割れを有するセメント硬化体の変質観察，第 67 回セメント技術大会講演要旨，pp.84-85, 2013
- 3) 原口雄人、杉山隆文、人見尚、梶原堅太郎；非破壊 CT-XRD 連成法によるひび割れを有するセメント硬化体の溶脱現象の観察，第 68 回セメント技術大会講演要旨，pp.166-167, 2014
- 4) T.Sugiyama, T.Hitomi, K.Kajiwarara; Nondestructive Integrated CT-XRD Method for Research on Hydrated Cement System, 4th International Conference on the Durability of Concrete Structures, pp. 298-303, 2014
- 5) 中野司，土山明，上杉健太郎，上相真之，篠原邦 (2006) "Slice" -Softwares for basic 3-D analysis-, Slice Home Page (web), <http://www-bl20.spring8.or.jp/slice/>, 財団法人 高輝度光科学研究センター.
- 6) Rasband, W.S., ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://rsb.info.nih.gov/ij/>, 1997-2009