

溶脱によって生じた硬化セメントペーストのカルシウム濃度勾配のモデル化

Modeling for gradient of calcium concentration caused by calcium leaching in hardened cement paste

北海道科学大学都市環境学科 ○学生員 尾形優弥
北海道科学大学都市環境学科 森 喜敬

Karlsruhe University of Applied Sciences, Department of Civil Engineering Daniel Fröhlich
北海道科学大学都市環境学科 正員 今野克幸

1. まえがき

放射性廃棄物の地層処分では、人口バリアとしてセメント系複合材料が用いられ、それは地下水に接する環境に置かれカルシウム溶脱が生じる可能性がある。そのため、カルシウム溶脱に関して、超長期の耐久性を評価する研究が国内外で散見される。特に、ヨーロッパでは放射性廃棄物の地層処分に岩塩抗が利用されることがあるため、塩化物水溶液によるカルシウム溶脱に関する研究が増えている。塩化物水溶液は、カルシウム溶脱を速めるからであり、著者らも数種類の塩を用いた浸漬試験を行い、それらがカルシウム溶脱を速めることを示した¹⁾²⁾。同様に、寒冷地の道路構造物も塩化物水溶液に曝される。寒冷地では冬季間に凍結防止剤として大量の塩化ナトリウム、塩化カルシウム等が道路に散布される。凍結防止剤の使用量は近年急激に増えており、今後カルシウム溶脱に起因する道路構造物の性能低下が懸念される。以上のような理由で、カルシウム溶脱がコンクリートに与える影響として力学特性の低下について調べるのが重要である。しかしながら、国内外ともにカルシウム溶脱による劣化と力学特性の関係について調べた研究成果は少ない。数少ない研究例として、直径 150mm 程度の円柱および円筒のモルタル供試体にカルシウム溶脱を生じさせ、その後の圧縮強度を調べたものはあるが、劣化域と健全域を平均化した特性を調べたものである³⁾。つまり、カルシウム溶脱によって劣化域に生じるカルシウム濃度の勾配と力学特性の低下を結び付けたものではない。

著者らは、硬化セメントペーストにおける $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および C-S-H の減少量と力学特性低下の関係を調べている⁴⁾。すなわち、カルシウム溶脱を生じた供試体を用いた力学試験を行うとともに、カルシウム溶脱によって生じる濃度勾配と同様に力学特性値に勾配を与えた数値解析を行うものである。そのため、図-1 に示すような濃度勾配のモデル化が必要となる。多くの既往の研究において、カルシウム溶脱による濃度勾配が、拡散則にしたがってシミュレーションされている。そして、シミュレーションとともに比較のためにカルシウム濃度の実測値として線分析によるラインプロファイルが示されている。しかし、EPMA の線分析によって得たラインプロファイルはばらつきが極めて大きく平滑な曲線とはなり得ない。これに対し、著者らは EPMA により測定した Ca 濃度にフィッティングカーブを与え、平滑な曲線でモデル化する。このように、本論では、硬化セメントペーストにおける $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および C-S-H の減少量と力学特性の関係を調べる研究の一部を成

すものとして、溶脱を生じた硬化セメントペーストのカルシウム濃度勾配のモデル化について纏めた。

2. 使用材料と試験方法

普通ポルトランドセメントとイオン交換水を用いて、水セメント比 50% で角柱 (40×40×160mm) を作製した。角柱を材齢 28 日目まで 20°C とした $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の飽和水溶液中で養生し、29 日目から曲げ試験を行うまでは空気に触れないようイオン交換水を含ませたペーパータオルで包みラップを巻いてインキュベータ内で保存した。そして、角柱

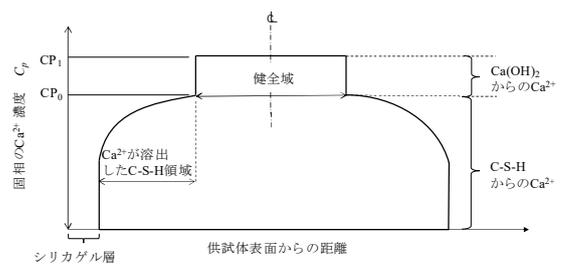


図-1 溶脱による Ca 濃度の勾配

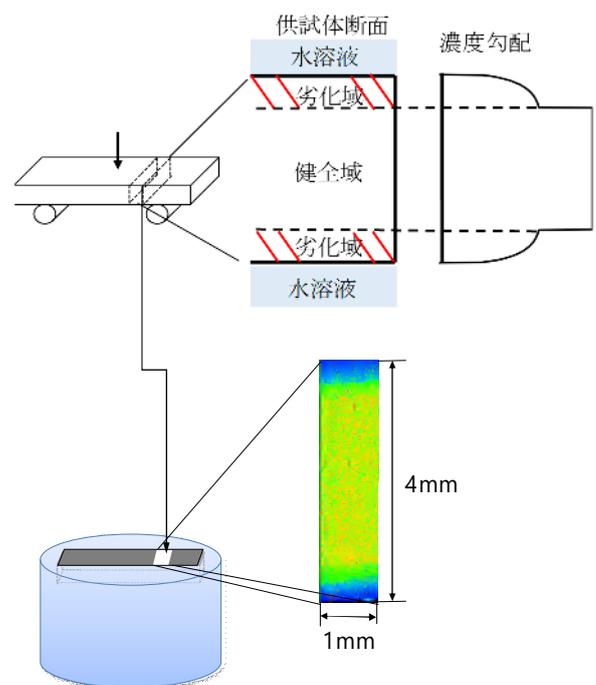


図-2 供試体と EPMA に用いた試料

から幅 30×厚さ 4×長さ 70mm (厚さの精度は±0.05mm) の板状供試体を切り出し浸漬試験を行った。浸漬試験はカルシウム溶脱を促進させるため NH₄NO₃ 水溶液 (2mol/L) を用いた。本論では、NH₄NO₃ 水溶液に浸漬しない供試体 (以降、レファレンス供試体と呼ぶ) と 4 時間浸漬した供試体 (以降、溶脱供試体と呼ぶ) を対象として EPMA による面分析を行った。使用した機器は日本電子 JXA-8230、分析条件は、加速電圧 15kV、照射電流 2×10⁻⁸A、ピクセルサイズとプローブ径はともに 5μm、単位測定時間は 30ms とした。特性 X 線強度から濃度への変換は標準試料を用いた比例法によった。板状供試体を浸漬試験に用いた際には、30×70mm の面のみが水溶液に接するように他の 4 つの面はパラフィンでコーティングされた。EPMA による分析に用いる際には、図-2 に示すように供試体の一部を切り出しエポキシ樹脂で包埋し、分析領域は 1×約 4mm とした。供試体の厚さ約 4mm には個体差があるが、分析領域の幅 1mm は全ての供試体で一定とした。

EPMA の分析方法として、一点ずつ分析領域と条件を定め定量する方法、線分析、そして面分析がある。一点ずつ定量する方法では、測定された電子線強度を濃度に変換する際の精度は高いが、数千点を一度に分析するには時間コストが膨大となり現実的ではない。線分析はプロファイルから取得される数値のばらつきが大きく扱いづらい。面分析では、一度の分析でマッピングデータとプロファイルデータを取得できる。図-3 はレファレンス供試体の面分析の結果で、プロファイルはマッピングデータの赤いライン上で取得したものである。線分析同様、プロファイルはばらつきが大きい、空隙やひび割れにより著しく濃度が低い外れ値をマッピングデータで確認した上で削除できる。また、プロファイルの電子線強度を濃度に変換する際の精度は、一点ずつ定量する場合によく使われる ZAF 法に比べると劣るが、本研究の目的に対しては十分な精度と言える。

3. EPMA の分析結果とカルシウム濃度分布

3. 1 レファレンス供試体

図-4 (a) は、レファレンス供試体の面分析のプロファイルから数値データを取得し、横軸を供試体表面からの距離 (図-3 の上端からの距離)、縦軸をカルシウム濃度として表したものである。分析領域は 1×約 4mm でピクセルサイズが 5μm なので、一つのプロファイル上で約 800 ピクセルの数値データを取得できる。プロファイル数は計算上 200 まで取得できるが時間コストが膨大となり現実的ではないので、プロファイル数が 10, 20, 30, 40 の 4 つのケースで検討した。図-4 (a) はプロファイル数 40 の場合である。また、図-4 (b) は図-4 (a) の横軸の各座標における最大値と最小値をプロットしたもので、平均プロファイルとともに示した。平均プロファイルは、図-3 の分析領域の幅 200 ピクセルの平均値である。図-3 に示されたデータから C_{P0} および C_{P1} (図-1 参照) を決定する方法を以下のように検討した。その際、C_{P1} は C-S-H その他、すなわち、C-S-H や AFm など Ca(OH)₂ 以外の水和物と考えた。

図-5 (a) はプロファイル数 40 の全てのデータに対する Ca 濃度のヒストグラムである。これに対して、コルモゴ

ロフスミルノフ検定により正規分布の適合度を検定したところ有意水準 5% で棄却された。Ca(OH)₂ は C-S-H その他よりも含有量が少なく Ca 濃度が高く現れるので、図-5 (a) のように確率分布の右側の裾が広がった、つまり歪度が正となる分布を示す。本来正規分布を示すべきものに別の化合物が混入して歪んだ確率分布を示す場合、式 1)~3) および図-6 に示す Bi-Gaussian 関数⁵⁾が有効である。

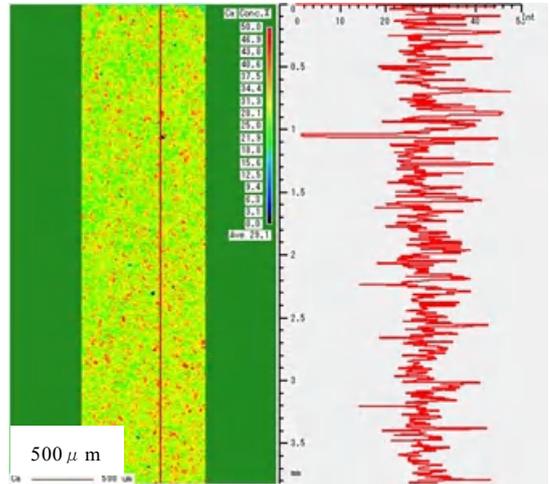
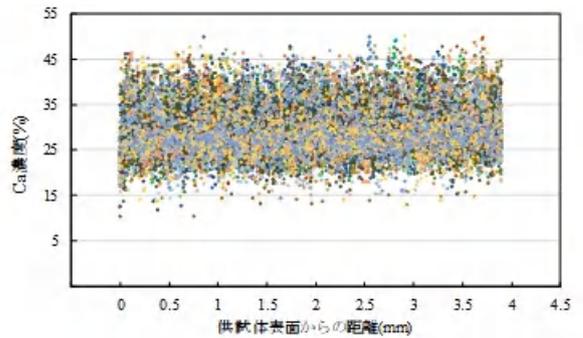
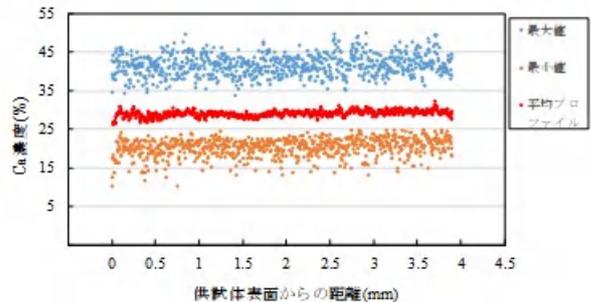


図-3 レファレンス供試体のマッピングデータ



(a) 全データ



(b) 各座標の最大値、最小値と平均プロファイル
図-4 レファレンス供試体のプロファイル数値データ

$$C(z) = \begin{cases} \frac{m_1}{\sqrt{2\pi}\sigma_1} \exp\left[-\frac{(z-z_m)^2}{2\sigma_1^2}\right] & -\infty < z \leq z_m \\ \frac{m_2}{\sqrt{2\pi}\sigma_2} \exp\left[-\frac{(z-z_m)^2}{2\sigma_2^2}\right] & z_m \leq z < +\infty \end{cases} \quad (1)$$

$$\sigma_i = (w_{i/2})_i / 1.177 \quad (2)$$

$$m_i = \sqrt{2\pi}\sigma_i C_m \quad (3)$$

C_m : $C(z)$ の最大値, z_m : $C(z)$ が最大値となる横軸の値

図-5 (a)の実線は、Bi-Gaussian関数でフィッティングした結果である。C-S-Hのみの確率分布を示すことが出来れば、正規分布に近くなると予想され平均値を C_{P1} とすることができる。しかし、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が混在しておりCa濃度が高い部分がそれによるものである。そのため、 C_{P1} の値は平均値より小さいところにあると考えられる。したがって、本研究ではBi-Gaussianフィッティングのピーク値を C_{P1} と仮定した。

図-4 (b)における最大値のみを集めたデータのヒストグラムが図-5 (b)である。それらデータは、主に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に起因するもので、確率分布は正規分布を示した。そして、Caが出現する確率が最も高い値、つまり平均値を C_{P0} と定めた。

以上、図-4および図-5はプロファイル数40の場合であるが、プロファイル数とBi-Gaussianフィッティングのピーク値の関係を図-7に示す。プロファイル数が増えると一定の値に近づくが、プロファイル数10の場合と20の場合の差が大きく、それに比べプロファイル数20以降は差が小さい。EPMAによる分析後のデータ取得にかかる時間コストを考慮して、Ca溶脱した供試体についてはプロファイル数を30とすることにした。

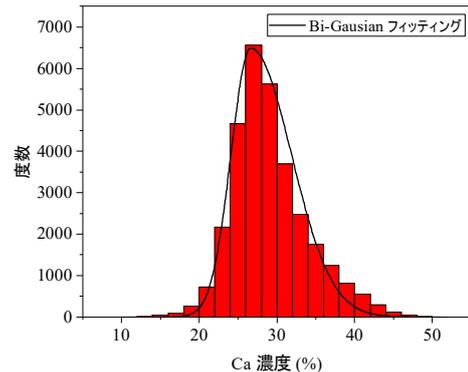
3.2 溶脱供試体

Ca溶脱を生じた供試体についてEPMAの面分析を行い、30本のプロファイルを取得した。そのデータを用いたCa濃度勾配のモデル化について述べる。図-8は、図-4 (b)と同様に横軸の各座標における最大値と最小値のプロット、そして平均プロファイルを示したものである。まず、平均プロファイルが概ね水平線を示す部分を健全域とする。健全域の範囲内にある最大値のデータの確率分布が正規分布を示すことを確認して、その平均値を C_{P0} とする。次に健全域の範囲内の全てのデータをBi-Gaussian関数でフィッティングし、そのピーク値を C_{P1} とする。劣化域において、理論上は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は全て溶脱しているが、実測値においては $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の存在を示唆するCa濃度の高い数値(図-8参照)がある。ただし、図-9から分かるように劣化域における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量は僅かである。したがって、劣化域における平均プロファイルはC-S-Hその他によるCa濃度の平均的な値を示していると考えられる。本研究では劣化域の平均プロファイルを式4)によりフィッティングし濃度勾配をモデル化した。その結果、健全域における C_{P1} を示すラインと劣化域のデータをフィッティングした曲線

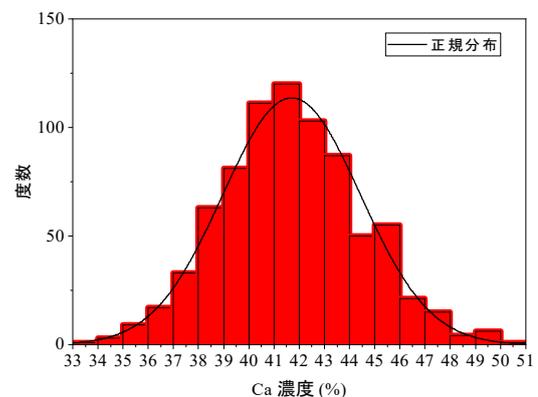
にずれが生じる。そのため、式4)の a を固定値とし b と c を変数として、 C_{P1} を示すラインの端点と劣化域のフィッティング曲線の端点を一致させた。図-10は濃度勾配のモデル化の例で、健全域の C_{P0} および C_{P1} を示すラインと劣化域の濃度勾配を赤線で示した。

$$C_p = a + bx^c \quad (4)$$

C_p : カルシウム濃度, x : 供試体表面からの距離(mm)
 a, b, c : 変数



(a) 全データのヒストグラムと Bi-Gaussian フィッティング



(b) 最大値のヒストグラム

図-5 レファレンス供試体の Ca 濃度のヒストグラム

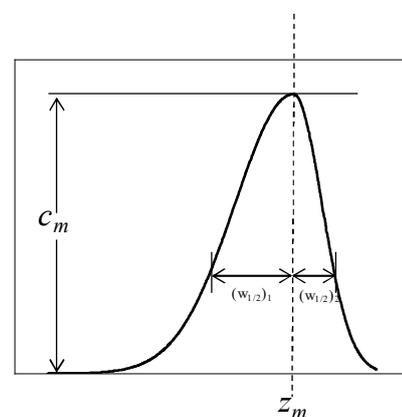


図-6 Bi-Gaussian 関数

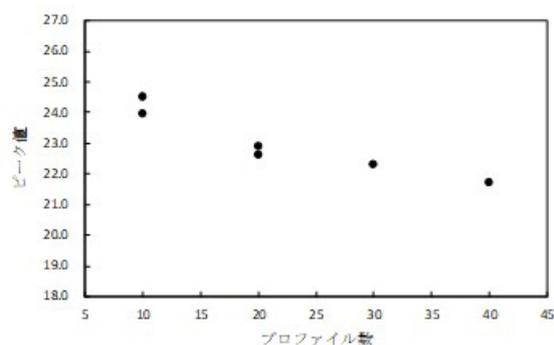


図-7 プロファイル数とBi-Gaussian フィッティングのピーク値の関係

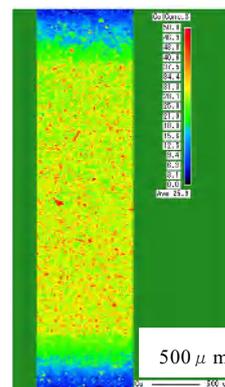


図-9 溶脱供試体のマッピングデータ

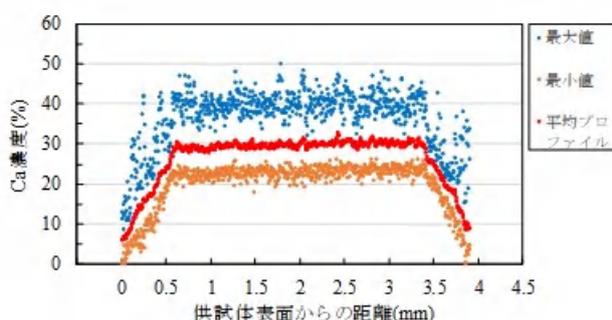


図-8 レファレンス供試体のプロファイル数値データ (各座標の最大値, 最小値と平均プロファイル)

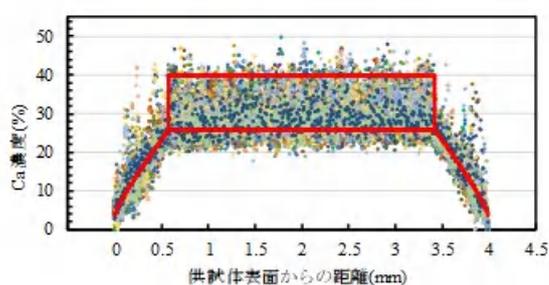


図-10 Ca 濃度勾配のモデル化の結果

4. まとめ

著者らは、カルシウム溶脱を生じた硬化セメントペーストの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および C-S-H の減少量と力学特性の関係を調べている。そのため、カルシウム溶脱を生じた硬化セメントペーストにおけるカルシウム濃度勾配が必要となる。EPMA による分析結果に統計的な処理を加えて、カルシウムの濃度勾配を平滑な曲線で表すことができた。これは、著者らの研究の一部であると同時に、別の成果としても捉えられる。すなわち、カルシウム濃度勾配をマッピングデータではなく、数値データとして分かりやすく示すことができた。既往の様々な研究で示されている EPMA によるカルシウム濃度勾配はばらつきが大きく、健全域と劣化域の区別が難しい場合もあり、場合によってはその区別を判断するのに主観が作用すると思われる。本論で示したモデル化によれば健全域と劣化域の区別が明確で劣化域の濃度勾配も理解しやすいものと考えられる。

謝辞：

本研究は、JSPS 科研費 16K06446 の助成により進められた研究成果の一部です。EPMA の測定試料の作製には、北海道科学大学 4 年生樋渡祐成君の助力を得た。ここに感謝の意を表す。

参考文献

1) Katsuyuki Konno, Matthias Schwotzer, Jonas

Kaltenbach and Andreas Gerdes: Degradation of hardened cement paste in salt solution with different temperatures and concentrations, Proceedings of the 19th International Conference on building materials, No.2, pp.51-57, Weimar Germany, September, 2015

- 2) 今野克幸, Matthias Schwotzer, Jonas Kaltenbach and Andreas Gerdes : 凍結防止剤による硬化セメントペーストのカルシウム溶脱の促進作用, セメント・コンクリート論文集, Vol.69, No.1, pp.440-447, 2016. 凍害と耐久性設計研究委員会: 凍害と耐久性設計研究委員会報告書、日本コンクリート工学協会北海道支部, pp.66-119、2008
- 3) F.Agostini et.al. : Experimental study of accelerated leaching on hollow cylinders of mortar, Cement and concrete research, Vol.37, pp.71-78, 2007
- 4) 今野克幸, 佐藤靖彦: 骨材がカルシウム溶脱を生じたコンクリートの力学的特性に与える影響についての基礎的研究, 第 69 回セメント技術大会講演要旨 2015, pp.298-299, 2015
- 5) T.S.Buys and K.de Clerk : Bi-Gaussian fitting of skewed peaks, Analytical chemistry, Vo..44, No.7, pp.1273-1275, 1972