

非破壊 CT-XRD 連成法を用いた水と接するコンクリートのカルシウムイオン 溶出による変質状況の実験的研究

Consideration of calcium ion leaching of concrete touching the water 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
正員

塘安奈 (Anna Tomo)
譚穎堯 (Yingyao TAN)
杉山隆文 (Takafumi Sugiyama)

1. はじめに

2011年3月11日に発生した東日本大震災による福島第一原子力発電所での事故を受け、この発電所の廃炉プロジェクトが進められているが、事故によって広範囲で高いレベルでの放射線汚染が起きており、廃炉の際には大量の放射性コンクリート廃棄物の発生が予想されている。その中には、水と長期間接しているコンクリートがあり、水和物組織の変質を理解して、汚染物質の侵入の度合いを把握する必要がある。特に、長期にわたりコンクリートが水に触れることでカルシウムイオンが溶出し、空隙が増加することが考えられる¹⁾。空隙の増加は物質移動を容易にして、コンクリートの強度低下につながる。

そこで、本研究では微小な供試体を用いて溶出実験を実施した。従来の方法では長期間を要する溶出実験であるが、微小供試体を採用することで短期間でこれを再現し、マイクロメートルオーダーの分析が可能な非破壊 CT-XRD 連成法²⁾によってコンクリート内部を観察、分析した。これにより、水和物の溶脱による劣化のメカニズムを明らかにすることができると考えた。

2. 実験概要

2.1 溶出試験

供試体の概要を表1に示す。水セメント比を0.5とし、研究用の普通ポルトランドセメントを用いた。本研究では骨材とセメントペースト界面（遷移帯）がカルシウム溶出に及ぼす影響を調べるために、円柱供試体中に1つ石灰石砕砂を配置した。打込みは、アクリル製の円柱型枠を用いて、練り混ぜたセメントペーストを流し込み、その後骨材を供試体の中央に位置するように配置した。ブリーディングの影響を排除するために、セメントペーストを練り混ぜた後に数回練返しを行った。脱型後に28日間の湿潤養生を行った。

表-1 供試体の作製

LCW20	
水セメント比	0.5
供試体寸法	円柱($\phi=3\text{mm}, h=6\text{mm}$)
セメント種類	普通ポルトランドセメント
骨材	石灰石骨材
養生期間	28日

溶出試験は恒温室で行い、供試体を純水10mlに浸漬した。そして、3日目までは毎日、4日目以降は4日ごとにカルシウムイオン濃度を測定した。なお、簡易法であるイオンメータで測定したカルシウムイオン濃度は、誘導結合プラズマ発光分光分析(ICPE-9000ICP)によって補正した。

2.2 非破壊 CT-XRD 連成法

溶出試験開始から28日経過した供試体を大型放射光施設 SPring8 の白色 X 線回析ビームライン 28B2 を用いて非破壊 CT-XRD 連成法を行った。この手法は、先ず X 線 CT によって供試体内部の断面画像を取得し、次に得られた断面画像において関心領域を選定して、これらの領域に対して X 線回析測定を行った。X 線 CT の撮影ではシリコン単結晶を用いて白色光から単色光へ変換して、その際のエネルギーは25keV、解像度は $2.46\mu\text{m}/\text{pixel}$ 、露光時間は400msである。

3. 実験結果

3.1 CT 画像

図-1は、供試体の CT 画像である。この画像は、全1440層中の第780層目である。中央のうすい灰色は骨材である。このように、CT 画像から骨材とセメントペーストを分離抽出することが可能であることがわかった。さらに、供試体円周に沿った表層部は内部よりも濃いグレーであることがわかる。供試体の縁から約0.5mm程度である。そこで、本研究ではカルシウム溶出によって水和物組織が変質した領域であると仮定して、これを溶脱領域と定義した。画素値が比較的小さい領域であり、密度が低下して空隙率が大きくなった可能性が示唆された。また、内部の領域を非溶脱領域と定義して、溶脱領域と区別した。

他の層の CT 断面画像を見ると、骨材とセメントペーストに存在する遷移帯において、溶脱領域と思われる領域が認められた。特に供試体の縁に近接した遷移帯で比較的顕著であった。このことからコンクリートが水と接することで、遷移帯からのカルシウムイオンの溶出が比較的生じやすいことが推察された。

これまでの研究から、コンクリートが長期間水と接することで、まず細孔溶液中のカルシウムイオン濃度の局所平衡からポルトランドライトが溶脱することでカルシウムイオンが供給されると考えられている。次に、主要なケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) の溶脱が生じて、継続的にカルシウムイオンが溶出する。そして、徐々に水和物が分解することで空隙構造にも影響を及ぼし、空隙率が増加する。しかし、この現象には長期間を要し、通常のコンクリート

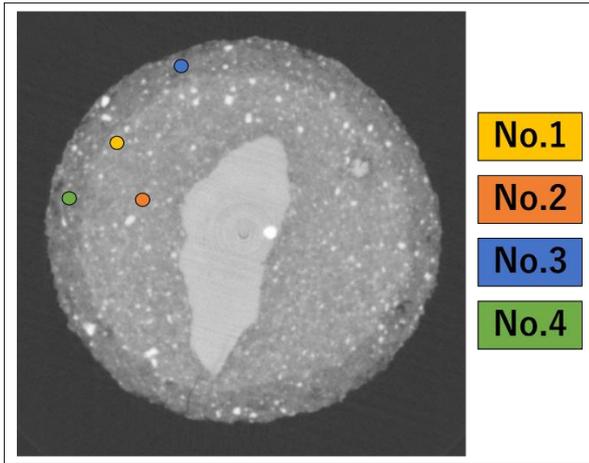


図-1 溶出試験後の X 線 CT 画像 (780 層目) および X 線回析の測定位置

構造物では大きな問題とはならないと考えられる。したがって、セメント水和物の溶脱現象を実験室内で再現するには、通常、実験に要する期間が長期に及ぶことになる。これを解決するために、本研究で採用した非破壊 CT-XRD 連成法では、微小供試体を用いているために、溶脱現象を比較的短期間で再現できる可能性が示された。つまり、カルシウムの溶出フロントが 1 か月の試験期間で得られることがわかった。

3.2. XRD 解析結果

前述したように、CT 画像から画素値の相違に由来する溶脱領域と非溶脱領域を区別した。そこで、各領域でのセメント水和物の同定を試みた。本研究ではポルトランドイトの有無について XRD から解析した。

図-1 の CT 画像から 4 つの関心領域を選定して、XRD 解析を行った。選定した 4 点は、非溶脱領域から No.1 と No.2 の 2 点を、溶脱領域から No.3 と No.4 の 2 点をそれぞれ選定した。

図-2 は、XRD 解析結果である。測定値と比較するために、ポルトランドイトの XRD チャートの理論値も同図に示している。図-2 の結果より、非溶脱領域の XRD チャート (No.1、2) ではポルトランドイトのピークが明確に示されている。このことから、非溶脱領域は主要なセメント水和物の一つであるポルトランドイトの溶脱は生じていないと思われる。一方、溶脱領域の No.3 と 4 では、ポルトランドイトのピークは認められるが、その強度は、No.1、2 と比較して小さい。この理由は、溶脱領域では主にポルトランドイトの溶脱が生じていたためと推察できる。このことから、CT 画像から推定した溶脱領域では、ポルトランドイトの溶脱が生じていることが推察された。

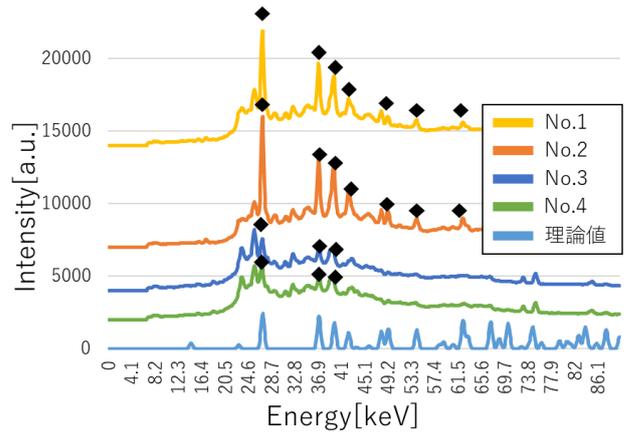


図-2 XRD 解析結果

4. 結論

微小供試体を用いてマイクロメートルオーダーでの分析が可能な CT-XRD 連成法を採用することで、コンクリートからのカルシウムイオンの溶出現象を捉えることができると考えられる。単一骨材を含むセメントペーストの溶出実験を実施して、X 線 CT 法により供試体内部において画素値の違いから溶脱領域と非溶脱領域を区別して定義した。また XRD 解析の結果から、画素値の大きい非溶脱領域は、画素値の小さい溶脱領域よりもポルトランドイトのピークが顕著であり、溶脱領域からポルトランドイトが溶脱していることが推察された。

謝辞

本研究は、科学研究費補助金 (基盤研究 B : 課題番号 21H01402) および文部科学省の「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業 (課題解決型廃炉研究プログラム)」・「溶脱による変質を考慮した汚染コンクリート廃棄物の合理的処理・処分の検討」(令和 2~4 年度)の一部として実施した。また、高輝度光科学研究センター : 課題番号 2021B1025) において大型放射光施設 SPring8 BL28B2 を使用した。ここに銘記し、心より感謝申し上げます。

5. 参考文献

- 1) Kazuko Haga, Shunkichi Sutou, Michihiko Hironaga, Satoru Tanaka, Shinya Nagasaki, Effect of porosity on leaching of Ca from hardened ordinary Portland cement paste, Cement and Concrete Research 35(9), 1764-1775, September 2005.
- 2) T.Sugiyama, T.Hitomi, K.Kajiwara, Nondestructive Integrated CT-XRD Method for research on Hydrated Cement System, 4th International Conference on the Durability of Concrete Structures, pp298-303, West Lafayette, IN, USA, 24-26 July 2014.