

論文 非破壊 CT-XRD 連成法を用いた流水によるセメント硬化体ひび割れ近傍の溶脱現象の考察

菊池玲子*1・高橋駿人*2・杉山隆文*3

要旨: 地下構造物やトンネルに用いられ湧水の影響を受けるコンクリートは、炭酸化和水和物の溶脱の複合劣化によって、徐々に変質することがある。ひび割れ部ではこの複合劣化は顕著になると推察されるが明確でない。本研究では非破壊 CT-XRD 連成法を用いて CT 断面画像と XRD 測定結果より、セメント硬化体のひび割れ面が通水作用を受けてどのように変質するかを調べた。また二酸化炭素ガスの影響を受けた時のひび割れ面近傍における変質についても調べた。

キーワード: セメント硬化体, ひび割れ, 非破壊 CT-XRD 連成法, 溶脱現象, CO₂ ガス

1. はじめに

コンクリートは長期に渡り安定しているため補修が容易でない地下構造物やトンネルに用いられるが、ひび割れや湧水の影響を受けて徐々に変質することがある。ひび割れ部では、セメント水和物の溶脱現象や二酸化炭素と接することで炭酸化が生じることが考えられる。しかし、炭酸化を受けたひび割れ部での溶脱は明らかでない。

本研究では、非破壊で供試体内部の変質状況を把握できる非破壊 CT-XRD 連成法^{1),2),3),4)}を用いて、セメント硬化体のひび割れ面が二酸化炭素と接しその後通水作用を受けるとどのように変質するかを調べた。また、通水して排出された水の pH および Ca²⁺濃度測定からも溶脱を考察した。

2. 研究手法

2.1 非破壊 CT-XRD 連成法

本手法は大型放射光施設 SPring-8 の白色 X 線回折ビームライン 28B2 で行った。本手法の手順として、まず X 線 CT を用いて供試体内部の透過像と断面画像を求め、得られた断面画像より X 線回折測定位置を決め、その微小領域に対して測定を行った^{1),2),3),4)}。本手法の特徴は広い波長帯を持った白色 X 線を用いているため角度走査が不要であること、また非破壊であるため同一試料での測定が継続的に可能であることである。実験装置を写真-1 に示す。

(1) CT 測定

供試体に白色 X 線を照射し、通過した X 線を供試体の下流にあるシリコン結晶を用いて最適値になるように単色化し、X 線カメラで透過像を得る。測定の際に供試体を回転させながら X 線を照射しているため、あらゆる方位の X 線透過像を得られる。これらの測定された透過像

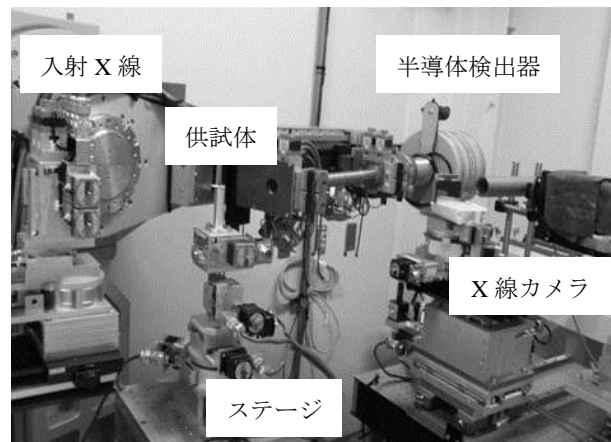


写真-1 実験装置

から供試体の断面画像を再構成する。

(2) X 線回折測定

CT 測定で得られた断面画像から関心領域を決め、その座標に対して X 線回折測定を行う。関心領域のみから X 線回折信号を得るために供試体を乗せたステージの平進移動とスリット操作を実施した^{1),2),3),4)}。スリット操作によって、供試体の上流に設置したスリット (S1) と下流に設置したスリット (S2) と (S3) が見込む領域から X 線回折信号を取得できる。本研究では回折 X 線のエネルギーと回折 X 線強度が得られる。回折 X 線のエネルギーは波長と面間隔の関係である Bragg の関係式を用いて、回折角度へ変換した。

3. 実験概要

3.1 実験手順

実験は、ひび割れを生じた供試体に対して、通水のみタイプ I または炭酸化プラス通水のタイプ II の二通りである (表-1)。

*1 北海道大学大学院 工学院 環境フィールド工学専攻 (学生会員)

*2 北海道大学大学院 工学院 環境フィールド工学専攻 (学生会員)

*3 北海道大学大学院 工学研究院 環境フィールド工学部門 (正会員)

表-1 実験手順

タイプ I	タイプ II
供試体作製	供試体作製
非破壊 CT-XRD 連成法②	非破壊 CT-XRD 連成法①
短期間通水試験	炭酸化試験
非破壊 CT-XRD 連成法③	非破壊 CT-XRD 連成法②
通水試験	短期間通水試験
	非破壊 CT-XRD 連成法③
	炭酸化試験
	通水試験

3.2 供試体の作製

供試体は普通ポルトランドセメントを使用し、 $W/C=0.5$ の硬化セメントペーストである。養生後、直径 5mm、高さ 5mm の円柱形に加工し、割裂試験でひび割れを導入した。そしてアルミテープで周囲を巻き供試体の上下端面に CO_2 ガス注入と通水用のチューブを接着した。その後、測定用の台座設置用治具に接着剤で固定した。タイプ I の供試体を OPC50-1、OPC50-2 とし、タイプ II の供試体を OPC50-3、OPC50-4 とする。

3.3 CT 測定・XRD 測定

CT測定条件はエネルギーを 25keV、投影数を 1500 枚、露光時間は 200~300ms とした。画素寸法は 0.00714mm で、画素数は①767×767、②766×768、③768×768 であり、全体視野は全て約 5mm である。次いで XRD 測定条件はビームサイズを水平方向 0.15mm×高さ方向 0.05mm とし、回折角度 (2θ) を 20° とした。照射時間は 5 分とした。①~③は表-1 の①~③に対応する。

3.4 炭酸化試験

ひび割れ面の炭酸化の影響を調べるために、 CO_2 ガスのスプレー缶（濃度 99.9%）から注射器を用いて CO_2 ガスを取り出し、供試体に圧着したチューブの上下端部を通じて CO_2 ガスを注入した。180ml/day で注入期間は 24 日間とし、計 4.32L の CO_2 ガスを注入した。さらに短期間の通水試験後、再び 180ml/day で 7 日間計 1.26L の CO_2 ガスを注入した。実験室内で実施し、特に温度と湿度はコントロールしていない。図-1 に概要を示す。

3.5 通水試験

炭酸化試験を実施した供試体、していない供試体に圧着したチューブの上下端部に外部チューブを接続し、その一端はチュービングポンプヘッドを介して、純水タンクに取り付けた。液速度は 30ml/h とした。また排出水の pH と Ca^{2+} 濃度を測定した。供試体ひび割れ部に通水した排出水は外部チューブを通じて空タンクに排出させ、排出水と純水のそれぞれの値が等しくなり次第、一つのタンクで排出水を循環させた。図-2 に概要を示す。

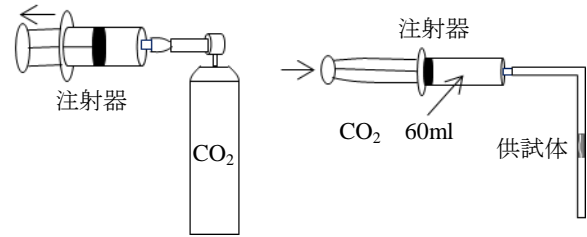


図-1 炭酸化試験の概要

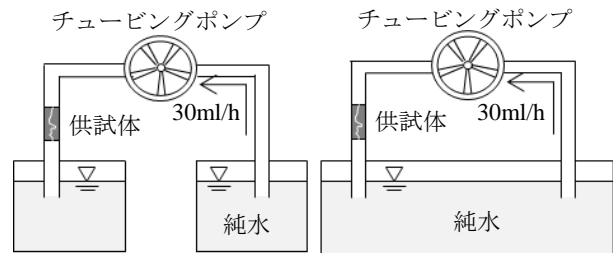


図-2 通水試験の概要

4. 実験結果

4.1 CT 測定結果

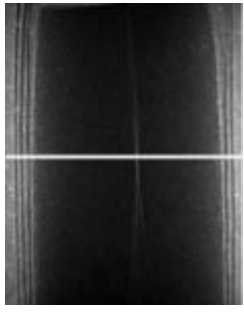
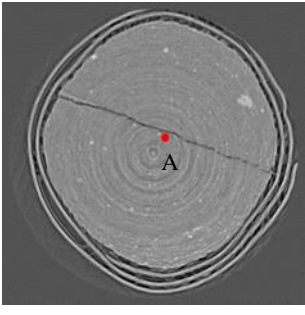
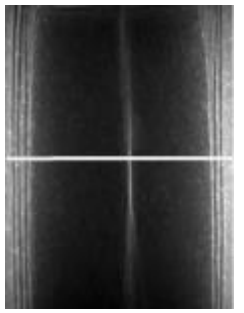
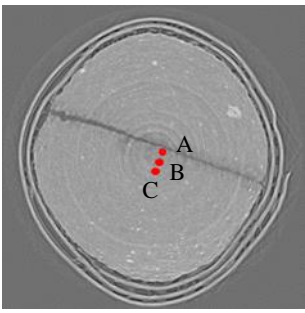
(1) タイプ I（通水試験のみ）

表-2 は通水試験のみを実施した供試体（OPC50-1）の通水試験前後の供試体の高さ方向の透過像、高さが 1.95mm の位置の CT 断面画像である。透過像の白線は CT 断面画像の位置である。透過像よりひび割れが鉛直方向に発生している。通水試験後の透過像からはひび割れ幅が大きくなったことがわかる。通水試験後の断面画像からはひび割れ境界から 0.4mm 程度までが内部の健全な領域と異なっている。これは通水による溶脱によって密度が小さくなり⁵⁾、X 線が吸収されにくくなったためと考えられる。

(2) タイプ II（炭酸化試験と通水試験）

表-3 は炭酸化試験と通水試験を実施した供試体（OPC50-3）の初期値、炭酸化試験後、通水試験後の高さ方向の透過像、高さが 1.95mm の位置の CT 断面画像である。透過像よりひび割れが鉛直方向に発生している。炭酸化試験後の透過像からはひび割れ幅の変化や新たなひび割れは見られないが、通水試験後のひび割れ幅が大きくなったことがわかる。炭酸化試験後の断面画像は初期値と比較して、ひび割れが 0.03mm ほど広がっているが、セメントペースト部分には差が見られない。 CO_2 ガス注入時の圧力によってひび割れ幅が大きくなったと考えられる。炭酸化試験の有無に限らず、通水試験後の断面画像はひび割れ境界から 0.4mm 程度までが内部の健全な領域と異なっており、通水による溶脱が生じたと考えられる。炭酸化試験の実施による溶脱への抑制はなかったと考えられる。

表-2 OPC50-1 の透過像および CT 断面画像

	透過像	CT 断面画像
初期値		
通水試験後		

4.2 XRD 測定結果

(1) タイプ I (通水試験のみ)

表-2 に先述した通水試験のみを実施した供試体 (OPC50-1) の初期値と通水試験後の CT 断面画像に加えて XRD 測定対象点 (赤丸 A~C) を示した。また、図-3 に各測定点の回折スペクトルと ICSD データベースである portlandite との比較を示す。portlandite とピークが一致している箇所を P と示す。ひび割れ近傍の溶脱現象を観察するため、初期値はひび割れ面のすぐ内側の A 点を、通水試験後はひび割れ面から徐々に内部への溶脱が進むと予想して A~C 点を測定箇所として選択した。ひび割れ付近の A 点では通水前で一致していた portlandite のピークは通水後ほとんど認められない。ひび割れから 0.4mm 離れた B 点ではピークは認められるが、回折強度は低下している。0.8mm 離れた C 点では通水前の A 点と同様である。B 点と C 点を比較すると、C 点では 64° 付近に目立つピークがあるが B 点には見られない。これは 4 日間の短期間通水でひび割れ近傍 0.2mm の範囲では portlandite が溶脱し、0.4mm の範囲まで溶脱が進行、それよりひび割れから離れた範囲では溶脱しなかったと考えられる。

(2) タイプ II (炭酸化試験と通水試験)


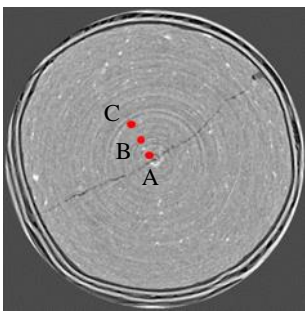

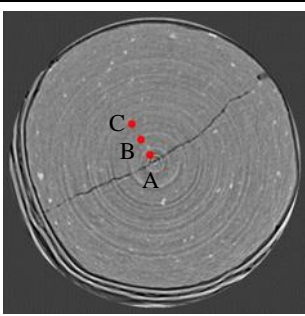

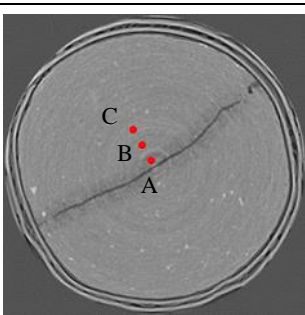
表-3 に、先述した炭酸化試験と通水試験を実施した供試体 (OPC50-3) の初期値と炭酸化試験後、通水試験後の CT 断面画像に加えて XRD 測定対象点 (赤丸 A~C) を示す。また表-4 は、XRD 結果を示している。ひび割れ近傍の炭酸化現象と溶脱現象を観察するため、ひび割れ面から徐々に内部への溶脱が進むと予想してひび割れ面すぐ内側の A 点とひび割れ面から距離をおいた B、C 点を測定箇所として選択した。実験経過による比較とひび割れからの距離による比較を行った。

実験経過による比較では、炭酸化試験前後の A 点で portlandite, alite, larnite, ettringite, calcite の同定を試みた。炭酸化試験前では各鉱物が弱いながらも未水合のセメント鉱物が同定されて、portlandite が同定された。炭酸化試験後は portlandite が同定されたものの、calcite は同定されなかった。当初は炭酸化試験によって CaCO₃ の生成を予想していたが今回の最初に行った CO₂ ガス注入量では変質は生じないことがわかった。CO₂ ガスがひび割れ中に留まらず通気したこと、ひび割れ部が乾燥状態であったことなどが原因と考えられる。

次に通水試験前後の A 点で portlandite に着目すると、通水前に同定されたが通水後は同定されなかった。4 日間の短期間通水でもひび割れ近傍 0.2mm の範囲で portlandite が溶脱したためと考えられる。

ひび割れからの距離による比較でも同様に、炭酸化試験後の A、B、C 点のすべての点において portlandite が同

表-3 OPC50-3 の透過像および CT 断面画像

	透過像	CT 断面画像
初期値		
炭酸化試験後		
通水試験後		

定されたが、calcite は同定されなかった。

通水試験後の A 点と他の二点を比べると、B 点と C 点で同定できた portlandite が A 点では認められなかった。これは、通水試験のみと同様に、炭酸化試験の有無に関わらず、4 日間の短期間通水ではひび割れ近傍 0.2mm の範囲で portlandite が溶脱し、それより離れた範囲では溶脱しなかったためと考えられる。

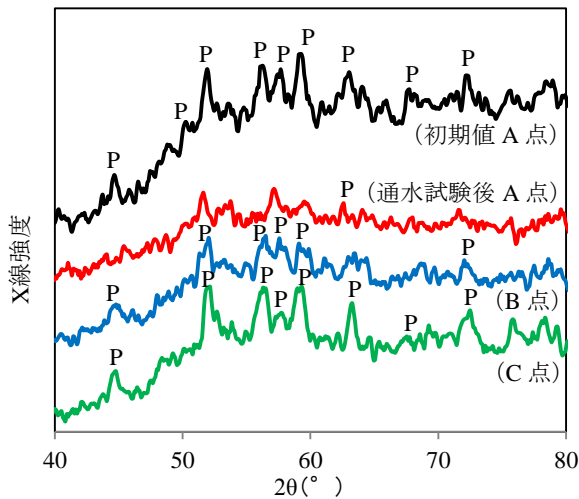


図-3 通水試験前後の回折スペクトル (タイプ I)

(3) タイプ I とタイプ II の比較

図-4 は、炭酸化試験の有無が通水試験後の A 点の変質に及ぼす影響を調べるための回折スペクトルである。炭酸化試験後も calcite の存在が認められなかったことから、どちらも通水前で同定された portlandite が通水によって溶脱していた。これより今回の最初の CO₂ ガス注入では、通水による溶脱を抑制できないと言える。

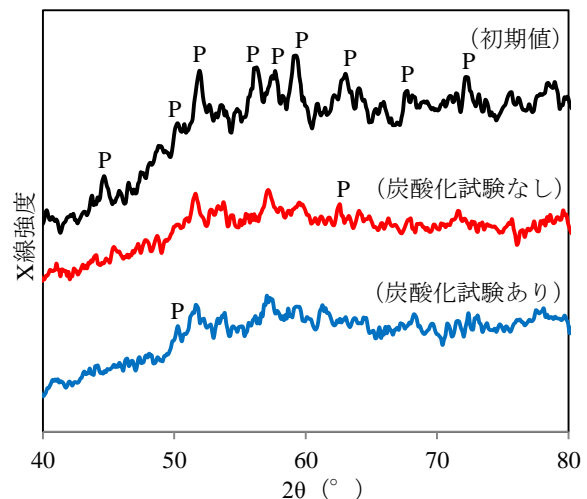


図-4 炭酸化試験の有無を比較した回折スペクトル

表-4 XRD 測定結果

供試体	実験	測定点	portlandite	calcite	alite	larnite	ettringite
OPC50-1	初期値	A	◎	—	△	△	△
		通水試験後	A	△	△	△	—
	炭酸化試験後	B	○	—	—	△	—
		C	◎	—	—	△	△
OPC50-3	初期値	A	◎	—	△	△	△
		B	◎	—	—	△	—
		C	◎	—	△	△	△
	炭酸化試験後	A	◎	—	△	△	—
		B	◎	—	—	—	—
		C	◎	—	—	△	—
	通水試験後	A	△	△	△	△	—
		B	○	—	—	△	△
C		◎	—	—	△	—	

◎ : 強い, ○ : 中間, △ : 弱い, — : 検出されず

portlandite : Ca(OH)₂, calcite : CaCO₃, alite : 3CaO·SiO₂, larnite : 2CaO·SiO₂, ettringite : 3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O

4.3 pH 測定結果

通水試験を実施している間、ひび割れを通して排出される水の pH を測定した。図-5 に、各タイプで用いた二体の供試体の結果について、通水に使用していない純水の経時変化と一緒に測定結果を示す。タイプ I とタイプ II の双方で、通水試験開始後すぐに pH は、10~11 程度の高い値を示し、時間経過に伴い低下し純水の経時変化と同じ pH を示した。純水の pH は循環して通水したことで増加したと考えられる。これは初期の通水によりセメント水和物が溶脱し、時間経過によって溶脱量が少なくなったためだと考えられる。また図中に示した CT-XRD 測定前の短期間通水ではタイプ I とタイプ II の pH の変化に違いが見られない。しかし、短期間通水試験後に再度炭酸化試験と通水試験を実施したタイプ II では、炭酸化試験後の通水において、比較的短期間で純水の pH の経時変化に近づいている。一方、タイプ I では CT-XRD 測定後の炭酸化試験を実施せずに通水させているが、純水の pH の経時変化に近づくまでの時間は、比較的長い。これは短期間通水を実施した後の炭酸化試験によってひび割れ近傍が炭酸化して溶脱が抑制された可能性が考えられる。二回目の炭酸化試験ではひび割れ近傍が適度な湿度であったことが考えられる。また通水試験を実施す

る前には炭酸化が生じず、後には炭酸化が生じた可能性があることから、溶脱によって水和物の炭酸化が促進されたことが考えられる。

4.4 Ca²⁺濃度測定結果

通水試験を実施している間、ひび割れを通して排出される水の Ca²⁺濃度を測定した。図-6 に測定結果を示す。双方のタイプにおいて、通水試験開始後すぐは高い値を示し、その値にはばらつきが見られたが、時間経過によって値は小さくなり、経時変化した純水と同じ傾向を示した。純水を循環して通水することで pH 同様に Ca²⁺濃度が増加したと考えられる。ばらつきが見られたのはひび割れ面を通った排出液の任意の一滴を測定したためであると考えられる。通水試験開始後は溶脱により多くの Ca²⁺が排出され、経時的にその量が少なくなったと考えられる。また、短期間通水試験を実施した後に再度炭酸化試験を実施したタイプ II では、炭酸化試験を実施していない場合に比べて、Ca²⁺濃度の値にばらつきが小さい。しかし、タイプ I では CT-XRD 測定後の通水直後は両供試体ともに、Ca²⁺濃度は 10ppm 近くまで大きな値を示している。これは pH の経時変化から考察したのと同様に、短期間通水を実施した後の炭酸化試験によって CaCO₃が生じて溶脱を抑制した可能性があると考えられる。

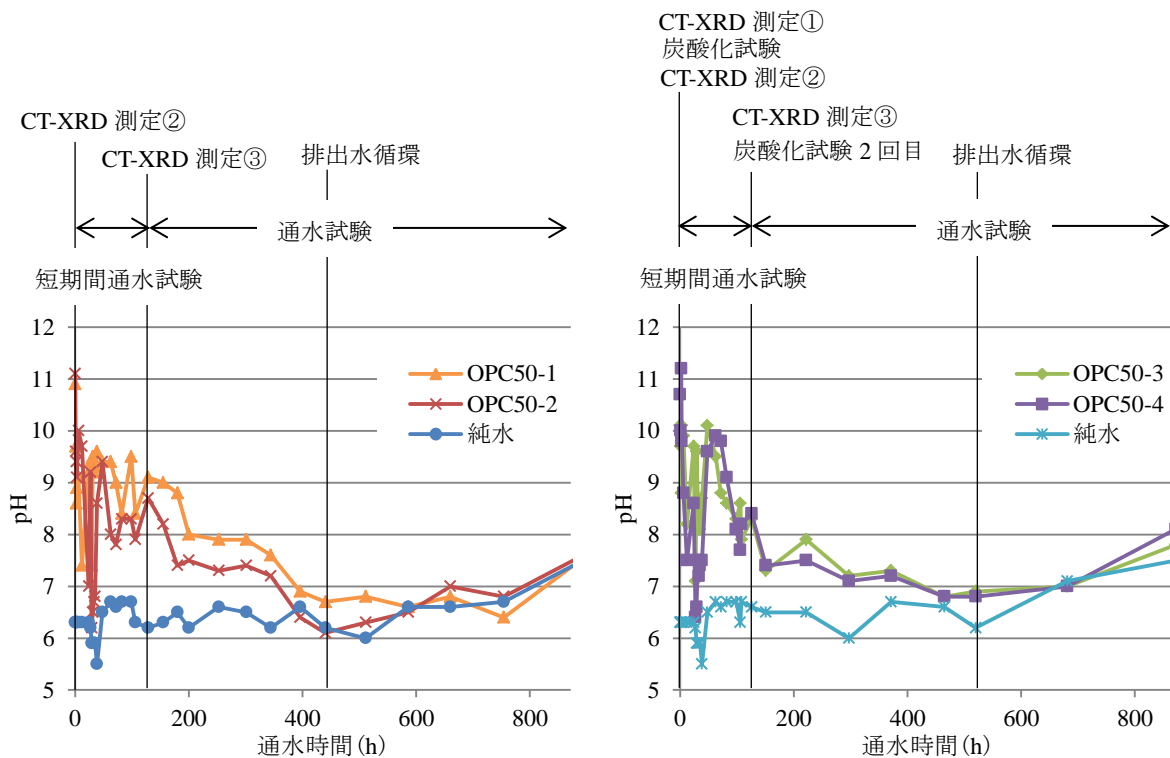


図-5 pH 測定結果 (左 : タイプ I, 右 : タイプ II)

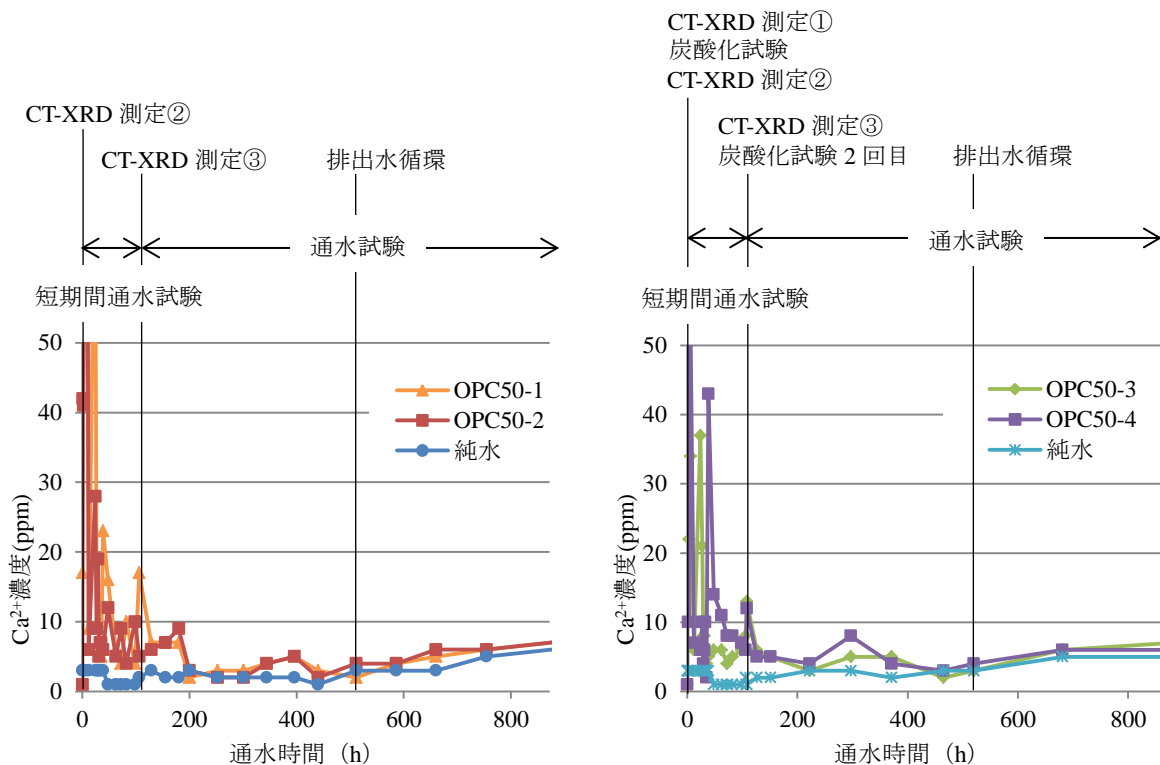


図-6 Ca²⁺濃度測定結果 (左:タイプⅠ, 右:タイプⅡ)

5. まとめ

割裂によるひび割れを有するセメントペーストを用いて炭酸化試験および通水試験を実施し、非破壊CT-XRD連成法と排出水のpH、Ca²⁺濃度測定から溶脱を調べた。本研究から次のことが明らかになった。

- (1) 炭酸化試験の有無に関わらず、4日間の短期間通水でもひび割れ0.2mmの範囲でportlanditeは溶脱した。
- (2) CO₂ガスの影響によって炭酸化が生じて溶脱を抑制すると考えたが、一回目の炭酸化試験ではCO₂ガス注入による溶脱抑制は認められなかった。
- (3) pH測定とCa²⁺濃度測定より、通水試験後の二回目の炭酸化試験では炭酸化試験後で排出液のpHの低下が早く、Ca²⁺濃度も減少し、溶脱抑制の可能性が示唆された。

謝辞: 本研究は、科学研究費補助金(課題番号 26289133, 26630200)を受けて実施した研究成果の一部です。また、本研究は高輝度光科学研究センターの課題研究として実施しました(2012A1146, 2012B1282, 2013B1511, 2013B1594, 2014A1512, 2014A1559, 2014B1010, 2015A1002, 2015A1709)。測定や解析の際に人見尚博士(大林組)、梶原堅太郎博士(JASRI)、Kuri C. Jhutan(University of Chittagong)に協力していただきました。

ここに銘記し謝意を表します。

参考文献

- 1) 人見尚, 梶原堅太郎, 杉山隆文: 非破壊CT-XRD連成観察によるモルタル内部の化学成分微細観察, 第67回セメント技術大会講演要旨, pp.80-81, 2013
- 2) 池田昇平, 杉山隆文, 人見尚, 梶原堅太郎: 非破壊CT-XRD連成法による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, 2014.5
- 4) 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, pp.298-303, West Lafayette, IN, USA, 24-26 July 2014. (doi:10.5703/1288284315415)
- 5) Kazuko Haga, Shunkichi Sutou, Michihiko Hironaga, Satoru Tanaka, Shinya Nagasaki: Effects of porosity on leaching of Ca from hardened ordinary Portland cement paste, Cement and Concrete Research 35, pp.1764-1775, 2005