

論文 非破壊 CT-XRD 連成法を利用した高温を受けたモルタルの変質およびひび割れに関する考察

高橋 駿人*1・三上 拓也*2・杉山 隆文*3

要旨: 本研究は非破壊 CT-XRD 連成法を用いて、高温を受けたモルタルの変質およびひび割れの発生を微視的に観察することを目的とした。XRD測定から、セメント水和物は600°Cで外縁部に Calcite が生成され、800°C以上では Alite, Belite, Ferrite, Lime が生成された。CT測定から、ひび割れ率は800°Cを越えると骨材の膨張に起因するひび割れにより急激に大きくなることが示された。またひび割れの屈曲度の平均値は各最高温度で差はなかった。

キーワード: 高温, 非破壊 CT-XRD 連成法, ひび割れ, 収縮

1. はじめに

トンネル火災などに代表されるように、閉鎖空間でコンクリート構造物が高温に曝される事象は多く観察されている。受熱した場合、細孔中の水分移動やセメント水和物の分解、ひび割れなどが生じる。さらに高温になると骨材にも相変化や熱膨張などによりさらにひび割れが生じ、コンクリート全体の物性の変化が生じるものと考えられ、強度低下などコンクリートの劣化に至る。このような問題から、高温履歴を受けたコンクリートの劣化メカニズムの解明への機運が高まっている¹⁾。

加温過程において、温度に応じたセメント水和物の分解が既知であるため、これを用いてマクロな分析法として示差熱分析などでセメント水和物の定量など化学的分析が以前より行われている^{例えば 2)}。しかしコンクリートが高温に曝された場合にセメント水和物の変化やひび割れの形態に関する微視的な検討は少ない。またモルタル、コンクリートなど骨材を含む場合の検討も、微視的な観点から劣化機構を観察した例は見当たらない。以上の点から高温を受けたコンクリートを非破壊手法により観察することは現象の解明につながると考えられる。

著者らが開発した非破壊 CT-XRD 連成法は、マイクロメートルオーダーで内部を幾何学かつ化学的に観察できる手法である^{3) 4)}。本研究では本手法を用いて、モルタルが高温を受けた際の変質およびひび割れの発生状況に関して観察し、最高温度の影響を考察した。

2. 実験概要

2.1 供試体概要

水セメント比 0.6 のモルタルを使用した。使用したセメントは普通ポルトランドセメント (3.16g/cm³) で、モ

ルタルに使用した細骨材は静内川産の川砂 (2.59g/cm³) で 0.3mm のふるいを通過した分を使用し、骨材体積比 20%になるように計量した。練り混ぜ後、40×40×160mm の型枠に打ち込み、材齢 1 日で脱型後、水中養生を行った。養生約 8 カ月後にダイヤモンドカッターを使用して、非破壊 CT-XRD 連成法の測定用に 2.5mm×2.5mm×5mm の角柱状に加工し、後述の加熱試験を行ったものを供試体とした。

2.2 加熱試験

電気加熱炉を用い、それぞれの最高温度での高温加熱を行なった。温度プログラムを図-1 に示す。炉内の最高温度は 400°C, 600°C, 800°C, 1000°C である。昇温速度と降温速度は 10°C/min とし、最高温度保持時間は 2 時間とした。

加熱前後で質量と長さを測定し変化率を調べた。測定は試料が室温に戻った直後に行い、質量は 0.1mg まで測定可能な電子天秤を用いて測定した。長さは 1μm まで測定可能なマイクロメーターを用いて各辺の中央高さを測定した。

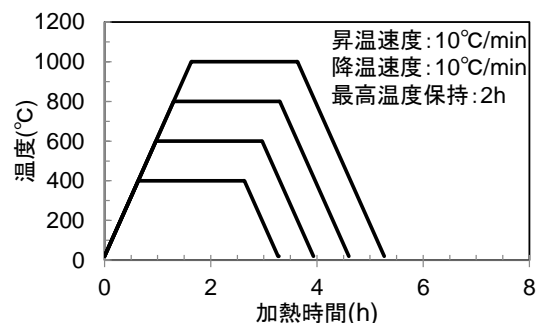


図-1 加熱温度プログラム

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

*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 Ph.D (正会員)

2.3 非破壊 CT-XRD 連成法

加熱試験終了後、非破壊 CT-XRD 連成法による測定を行った。本手法は、大型放射光施設 SPring-8 内にある白色 X 線源を有するビームライン 28B2 で行った。高エネルギーかつ高輝度の白色 X 線を使える施設はほとんどないため、厚い試料の任意の位置の鉱物を迅速に同定できることが最大の特長である。したがって、試料と検出器の角度走査が不要であり、データはエネルギー分散型の回折プロファイルとして取得することができる。さらにシリコン結晶を透過し単色化した X 線をカメラで取得するため、濃淡が明確な透過像および再構成した断面画像を取得できる。そのため供試体の断面画像を取得後、任意の関心領域の座標系を設定し、その領域における回折プロファイルを取得できる。実験装置の概要を図-2 に示す。本手法を用いた既往の研究^{3), 4)}と比較して、シリコン単結晶の配置を試料の下流から上流に変更した。これは試料とカメラ間の距離が短くなり、CT 画像の画質の向上を狙ったものである。本研究の測定条件は、CT 測定のエネルギーは 25keV、投影数は 1500 枚、露光時間は 400ms、画素寸法は 2.44 μ m/pixel および 2.44 μ m/slice、全体視野は 1920 \times 1920pixel で行った。また XRD 測定のビームサイズは水平方向 0.05mm \times 高さ方向 0.3mm であり、回折角は $2\theta=10^\circ$ 、照射時間は 300ms で行った。

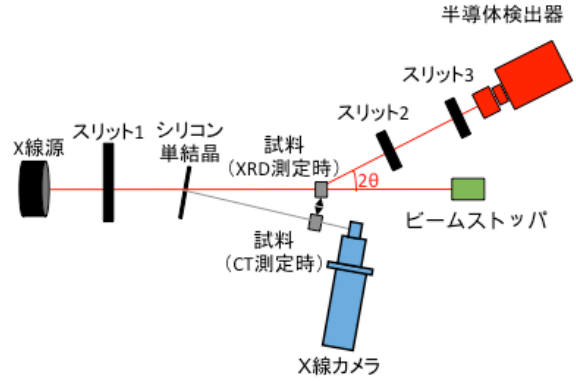


図-2 非破壊 CT-XRD 連成法の装置概要

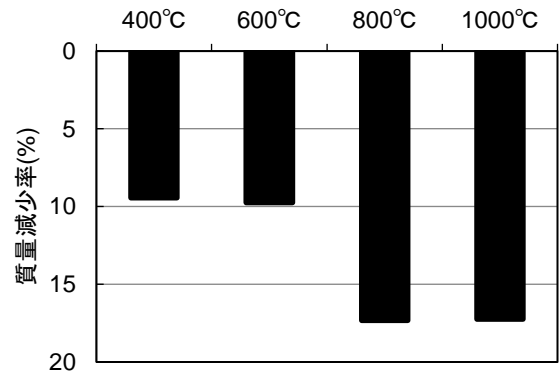


図-3 加熱温度と質量減少率

3. 実験結果

3.1 質量、長さ変化測定

図-3、図-4 に高温履歴による質量、長さそれぞれの減少率の結果を示す。ここで質量と長さ変化は加熱前を基準とし、長さ減少率は各辺の平均を算出している。図-3 に示すように、質量減少率は最高温度が 400°C, 600°C においてはそれぞれ約 10% と同等であり、800°C, 1000°C ではそれぞれ約 17% と同等であった。一方、図-4 に着目すると、400°C, 600°C ではそれぞれ約 1.0% と同等であったが、800°C では 3.8%, 1000°C では 4.7% と 1000°C の場合では長さ減少率が若干高い傾向であった。

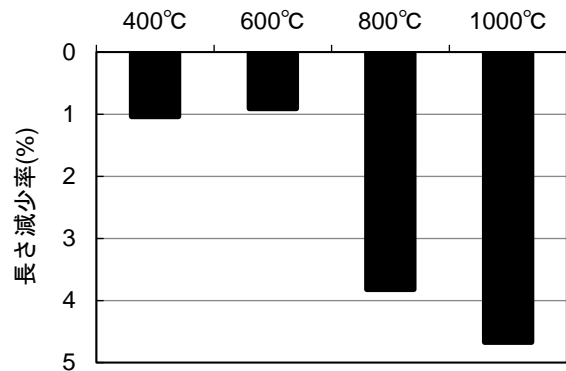


図-4 加熱温度と長さ減少率

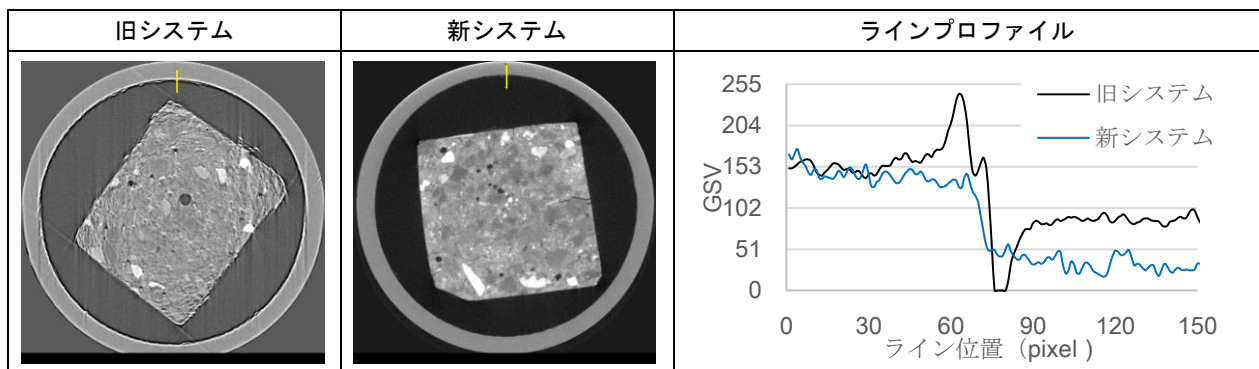


図-5 測定系改良の影響

3.2 CT 測定

(1) 測定系改良の影響

図-5 に測定系の改良による画像への影響を示す。比較すると、旧システムよりもノイズが明らかに低減しており、画像の鮮明度が向上している。また供試体外周に写るアルミ治具部を横断する 150pixel 長の線分（図中黄線）のラインプロファイルを示す。ここで GSV とは画像の濃淡を表す数値であり、値が高いと白色、低いと黒色で表れる。これによると境界部で GSV が急激に上昇や下降するようなノイズがほぼ見られず、アルミ部と空気部の GSV の差も高くなっている。以上より測定系の改良により、CT 画像の画質は向上したといえる。

(2) CT 断面画像

各温度履歴を受けた供試体の中央高さの断面画像を図-6 に示す。また本研究で参照する鉱物を表-1 にまとめる。断面画像からそれぞれ空隙、ひび割れ、クリンカー鉱物、セメントペースト、骨材がそれぞれ視認できる。比較的大きな気泡が確認できるが、これは硬化体の初期に既に存在したエントラップトエアであると考えられる。画像中に白輝色の骨材が確認できるが、これは静内川産の川砂に含まれる Hematite だと考えられ、通常含まれる Quartz より密度が高いためこのように白く画像上に現れる。また次節の XRD 測定結果においても Hematite およ

び Quartz は同定しており、整合しているといえる。最高温度別に見ると 400°C、600°C では外縁部にひび割れが少量見えるが、800°C、1000°C では内部にも多数の微細なひび割れが確認できる。Quartz においては 573°C で低温型 Quartz から高温型 Quartz に可逆的に相転移することが知られており、体積が約 6% 程度膨張することになるので、内部でひび割れが多数発生したと考えられる。

図-7 に示すのは各断面画像の輝度のヒストグラムである。400°C および 600°C の供試体ではヒストグラムにおいてほとんど差は見られなかった。また GSV が 55、137 程度でピークが見られたがこれはそれぞれ空気、セメントペーストのピークに該当していると考えられる。また骨材に由来するピークは明確に見られなかった。これは今回使用した骨材が Quartz を主成分とした川砂でありセメントペーストと密度差が少ないことや、骨材の体積比が 20% と少ないことが原因と挙げられる。800°C では、400°C、600°C で見られたセメントペースト由来のピークの幅が高い輝度値側に広がっており、1000°C ではさらに広がっている様子が見られた。次節の XRD 測定結果で考察するように 800°C 以上では Ferrite, Belite, Lime の生成が示唆されており、これらは通常セメント水和物鉱物（例えば Portlandite）より密度が 1.0~1.5 程度高い。したがって 800°C および 1000°C では上記の鉱物の

表-1 本研究で参照する鉱物

鉱物名	略記	密度 (g/cm ³)
Ferrite	C ₄ AF	3.71*
Alite	C ₃ S	3.18
Belite	C ₂ S	3.33*
Lime	C	3.34*
Portlandite	CH	2.25*
Calcite	C	2.71*
Quartz	SiO ₂	2.64*
Hematite	Fe ₂ O ₃	5.30**

*Balonis らの数値を参照⁵⁾, **Xu らの数値を参照⁶⁾

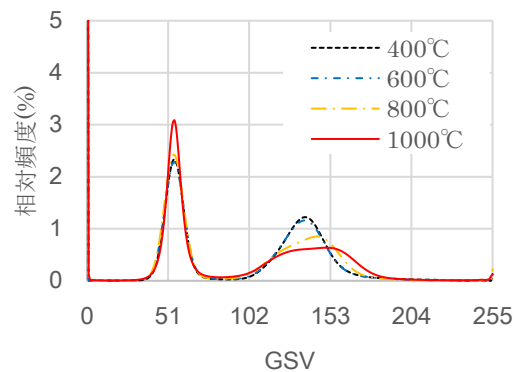


図-7 輝度のヒストグラム

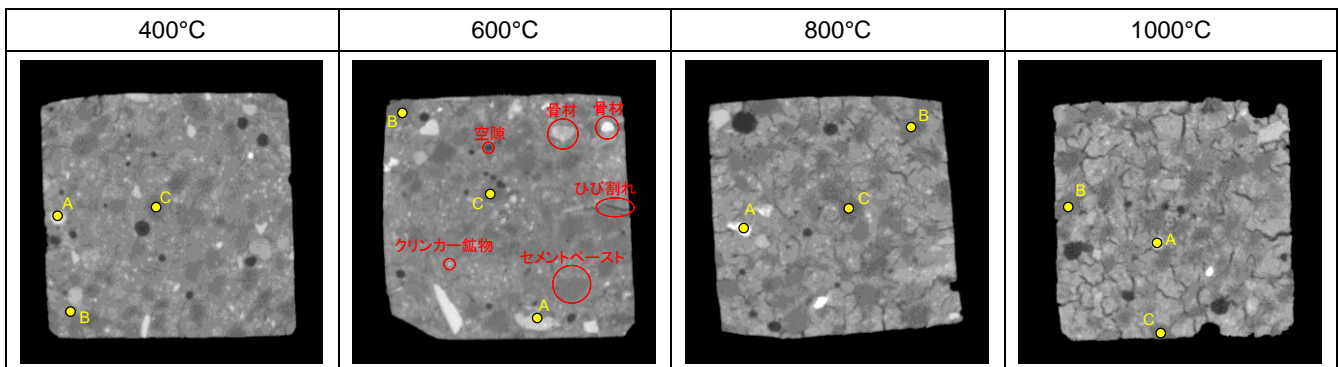


図-6 CT 断面画像および XRD 測定点

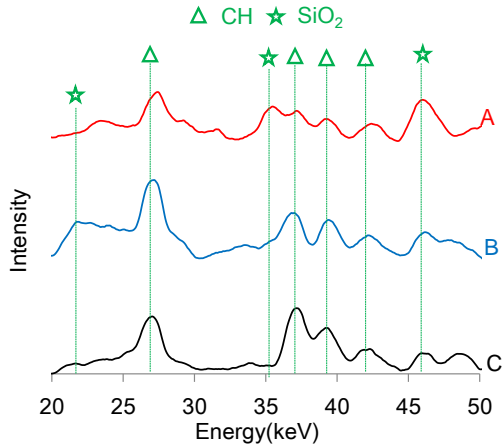


図-8 400°CのXRDプロファイル

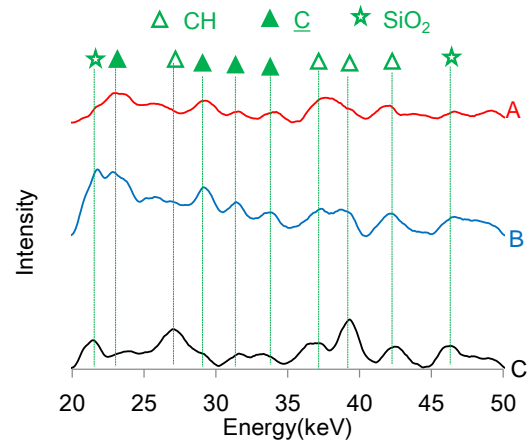


図-9 600°CのXRDプロファイル

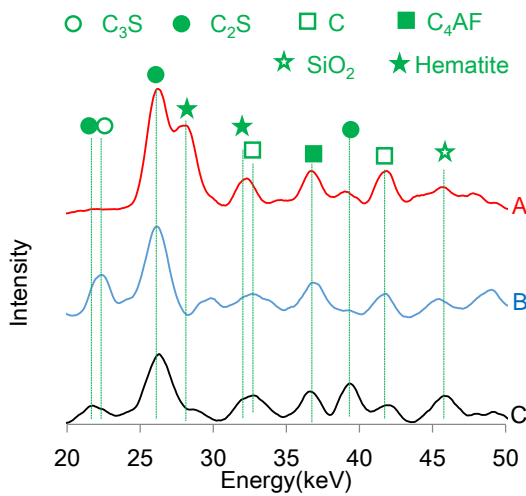


図-10 800°CのXRDプロファイル

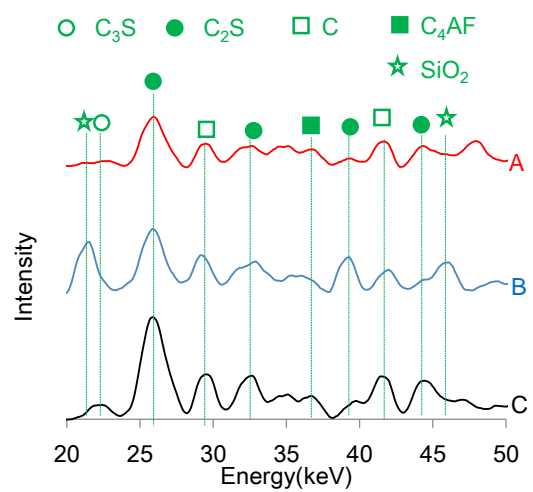


図-11 1000°CのXRDプロファイル

生成にしたがって GSV が高い位置にピークが存在すると推察される。

3.3 XRD 測定

図-6 に示す測定点の XRD プロファイルを以下に示す。測定点は各供試体において、画像上特徴的な領域(骨材など)と判断した位置を1点(A点)と、セメントペーストと判断した位置を2点(B点、C点)とした。800°CにおいてA点は白輝色のものを選んだ。鉱物の同定には、対象鉱物の結晶構造パラメータを基にエネルギーと回折強度の関係を算出した回折プロファイルと、取得した回折プロファイルからバックグラウンドを減算した回折プロファイルの両者を比較して行った。

(1) 400°C

図-8 に 400°C の XRD プロファイルを示す。点 A からは SiO₂ のピークが見受けられた。また点 B, 点 C からは Portlandite のピークが複数見受けられ、温度が低く加熱時間も短いため分解は進行していないと考えられる。また数箇所 SiO₂ のピークが見受けられ、関心領域内に骨材が含まれていたと考えられる。

(2) 600°C

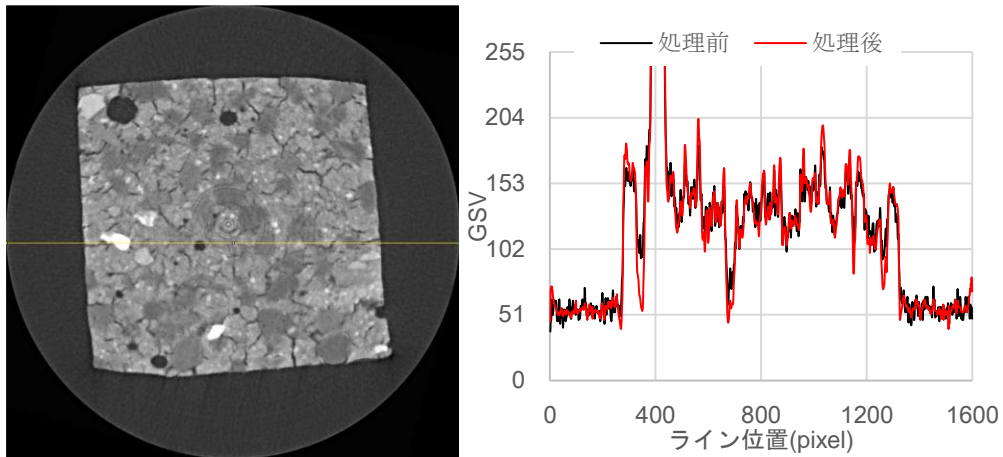
図-9 に 600°C の XRD プロファイルを示す。点 A からは SiO₂ の強いピークは確認できず、点 B と同様に Calcite のピークが複数見受けられた。これは関心領域内にセメントペースト部が多く占められていたからと推察される。中心部に近い点 C は Portlandite のピークと複数一致した。以上より外縁部では Portlandite の分解が進行し Calcite が生成していることが示唆された。

(3) 800°C

図-10 に 800°C の XRD プロファイルを示す。白輝色で示されている点 A からはセメント水和物由来のピークその他、Hematite のピークが明確に存在した。点 B, 点 C では Belite や Lime, Ferrite の他に Alite のピークとも一致する点があった。これは新らの報告⁷⁾にはないが Belite と同様に、水和物の分解により生成した CaO と C-S-H から分解した SiO₂ の一部が反応して生成されると考えられる。

(4) 1000°C

図-11 に 1000°C の XRD プロファイルを示す。点 A



(a) フィルター処理後の画像

(b) フィルター処理前後のラインプロファイル

図-11 フィルター処理

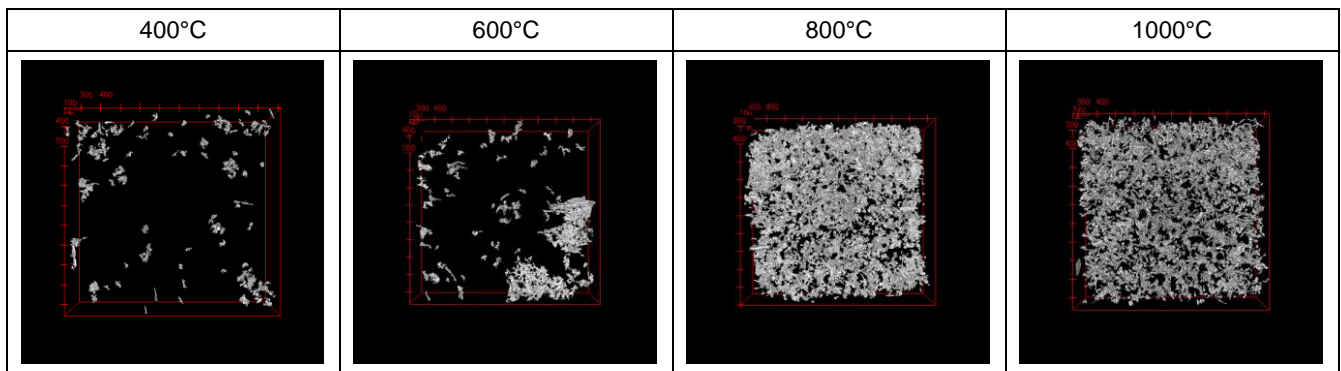


図-12 ひび割れの三次元化画像

において骨材由来のピークはあまり見受けられず、セメント水和物由来のピークと多く一致した。また点 B, 点 C でも 800°C と同様に Belite, Lime, Ferrite, Alite のピークと一致した。また数箇所 SiO₂ のピークとも一致した。

以上より、図-6 で示されたヒストグラムのピーク位置が高輝度方向に移動したのは Belite, Lime, Ferrite, Alite の生成が由来であることが示唆された。これは既往の研究⁸⁾とも整合する。また今回の研究の範囲では全供試体を通じて骨材のピークを明確に把握することができなかった。今後は非破壊 CT-XRD 連成法を用いて骨材単味での測定や粒径による XRD の影響なども検討したい。

3.4 ひび割れ部の三次元化および定量化

(1) 関心領域

今回の画像処理の関心領域は、1600×1600pixel および中央高さを中心とした 300slice とした。

(2) フィルター処理

断面画像から画像処理によりひび割れ部を抽出する。画像処理にはフリーソフトである ImageJ⁹⁾および付属のマクロと slice プログラム¹⁰⁾を用いた。元画像では構成要素の抽出が困難であるため、Sheppard らの方法を参考に anisotropic diffusion filter と unsharp mask sharpening filter

表-2 ひび割れ率および屈曲度

供試体	ひび割れ率	屈曲度	
		最大値	平均値
400°C	0.0011	2.40	1.35
600°C	0.010	2.45	1.26
800°C	0.034	3.35	1.31
1000°C	0.021	3.23	1.35

処理を行った¹¹⁾。図-11 にフィルター処理後の画像、および画像中のひび割れを横断する線分(図中黄線)のラインプロファイルを処理前後に関してそれぞれ示す。これによるとフィルター処理後では、ノイズが低減されているのと、空隙部の輝度値の減少が明確になっているのがわかる。このような処理を行なった画像を基に、ひび割れの抽出を行なった。

(3) ひび割れの抽出および屈曲度の算出

空隙とセメントペースト部の間にしきい値を設け、空隙のみを二値化表示する。しきい値の決定方法は Promentilla らによる断面図の画素を、輝度に応じたヒストグラムについて空気を表す分布とセメントペーストを表す分布の中間の変曲点にしきい値を設置する方法を用

いた¹²⁾。図-12に二値化したひび割れを三次元化した画像を示す。ひび割れは横断面方向から見た図である。これによると400°C、600°Cでは供試体外縁部を中心にひび割れが生じていると考えられ、600°Cの方がひび割れが多数発生している。また800°C、1000°Cでは、断面全体にひび割れが生じているが800°Cの場合の方がより密集している。

表-2に抽出したひび割れ率および屈曲度の最大値と平均値を示す。ひび割れ率は抽出したひび割れの体積から関心領域内の供試体部の体積で除した値である。屈曲度は独立したひび割れ各々に対して算出し、その最大値と平均値を示している。これによると体積については、800°Cの場合のほうが1000°Cよりもひび割れの体積が大きいことがわかる。図-4で示したように長さ減少率は800°Cよりも1000°Cの場合の方が大きいため、骨材の膨張によって生じたひび割れが、セメントペースト部に起因する収縮がひび割れを閉口させるためだと推察される。また屈曲度は、最大値は800°C、1000°Cでは400°C、600°Cよりも大きく、平均値は各最高温度で大きな差は見られなかった。ひび割れはセメント硬化体および骨材周囲に発生すると考えられるが、800°C、1000°Cでは骨材周囲に発生したひび割れの影響で最大値は大きくなるが、セメント硬化体に発生したひび割れも多いため平均値は同程度であったと考えられる。

4. まとめ

本研究は非破壊CT-XRD連成法を用いて高温を受けたモルタル供試体を測定し、変質とひび割れを最高温度別に観察した。その結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 非破壊CT-XRD連成法の測定系の変更により、鮮明度の高い画像が取得可能となった。
- (2) 600°Cを受けた供試体の外縁部ではPortlanditeが分解しCalciteの生成が、800°C、1000°Cを受けた供試体からは、セメント水和物の分解および合成からBelite, Lime, Ferrite, Aliteの生成が確認された。
- (3) ひび割れ率は800°Cで急激に増大するが、1000°Cではひび割れ量が減少した。極高温にするとセメントペースト部が収縮することにより、ひび割れが閉口することが示唆された。またひび割れの屈曲度の平均値は最高温度による差はほとんどなかった。

謝辞

本研究は、科学研究費補助金（特別研究員奨励費：課題番号17J01145）を受けて実施した成果の一部である。また、「文部科学省英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業 廃炉加速化プログラム」（研究代表者：小崎完）の成果の一部である。また高輝度光科学研究センターの課題研究として実施した（2014B1587, 2015A1680,

2015B1608, 2016A1532, 2017A1009, 2017B1021）。測定や解析の際に人見尚博士（大林組）、梶原堅太郎博士（JASRI）に助言を頂いた。ここに銘記し、謝意を表す。

参考文献

- 1) 高温環境下におけるコンクリートの性能評価に関する研究委員会報告書，日本コンクリート工学会，2017
- 2) Alonso, C. and Fernandez, L. : Dehydration and rehydration process of cement paste exposed to high temperature environments, *Journal of materials science*, Vol.39, pp.3015-3024, 2004.
- 3) Sugiyama, T., Hitomi, T., and Kajiwara., K. : Nondestructive Integrated CT-XRD Method for Research on Hydrated Cement System, *Proceedings of The 4th International Conference on the Durability of Concrete Structures*, pp.298-303, 2014.
- 4) 菊池玲子, 高橋駿人, 杉山隆文 : 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, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.38, No.1, pp.1095-1100, 2016.
- 5) Balonis, M., and Glasser, F. P. : The Density of Cement Phases, *Cement and Concrete Research*, Vol.39, pp.733-739, 2009.
- 6) Xu, Y., Yamazaki, M., and Villars, P. : Inorganic Materials Database for Exploring the Nature Material, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.50, 11RH02, 2011.
- 7) 岡田清 : セラミックス原料鉱物, 内田老鶴圃, pp.70-73, 1990.
- 8) 新大軌, 吉田夏樹, 俵あかり, 高橋周 : 加熱によるセメント硬化体の化学的変化, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.39, No.1, pp.649-654, 2017.
- 9) National Institutes of Health, ImageJ : URL, <https://imagej.nih.gov/ij/> : 2017.
- 10) 中野司, 土山明, 上杉健太郎, 上梶真之, 篠原邦夫 : “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, 2006.
- 11) Sheppard, A. P., Sok, R. M. and Averdunk, H. : Techniques for image enhancement and segmentation of tomographic images of porous materials, *Physica A*, 339(1-2), 145-151, 2004.
- 12) Promentilla, M. A. B., Sugiyama, T, Hitomi, T., Takeda, N. : Characterizing the 3D pore structure of hardened cement paste with synchrotron microtomography, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol.6, No.2, pp.273-286, 2008