

急速カルシウム溶脱法を用いたセメント硬化体の劣化解析 Analysis on Degradation of Cement Hardenings with Rapid Calcium Leaching

人見 尚
Takashi Hitomi

(株)大林組
Obayashi. Co. Ltd.

カルシウム溶脱によるセメント硬化体の微細組織の変化と鉱物組成の把握を目的として、急速な還元作用を持つ硝酸アンモニウム溶液に普通ポルトランドセメント硬化体を浸漬し、その前後を非破壊 CT-XRD 連成法で観察した。サンプルの大きさを変化させて観察を行った結果、X 線が透過しやすい 1 mm 角材形状のものでは、サンプル周囲から粗化し、ひび割れが発生する傾向や水酸化カルシウムが浸漬後で大きく失われる結果を得た。

キーワード： セメント硬化体、非破壊 CT-XRD 連成観察、カルシウム溶脱

背景と研究目的：

コンクリート構造物の化学作用による劣化の把握方法として、非破壊でコンクリート内部の変化を幾何学的かつ化学的にとらえる、非破壊 CT-XRD 連成法を開発した[1]。しかしながら、変化の生じるコンクリート中のセメント硬化体の観察という観点からは、数 μm の変化を観察するには CT の分解能が粗く、XRD に関してはサンプルの大きさが 5mm 程度になると、サンプル内部での X 線の吸収が特に低エネルギー側で大きく、鉱物の同定には困難が生じるなどの問題を抱えていた。本研究では、CCD カメラを変更し、ピクセルサイズを約 1/3 の $2.4\mu\text{m}$ まで高分解能化し、サンプルサイズもこれまでの 5 mm から、1 mm または 3 mm 程度に縮小したものをを用いた。この変更を行ったうえで、強い還元性を持つ硝酸アンモニウム溶液への浸漬を行い、カルシウム溶脱を人工的に起こしたセメント硬化体の変化を観察し、まず改良後の測定系による観察能力の向上の確認、さらに組織の変化の観察を行った。

実験：

サンプルは、普通ポルトランドセメントセメント (Ordinary Portland Cement : OPC) にイオン交換水を加え、練り混ぜて硬化させた、セメント硬化体である。水セメント比は 0.5 とした。サンプルの材齢は練り混ぜ後 35 日であった。マイクロカッターとワイヤーカッターを用いて、サンプルは、約 1 mm の角柱形状に成型した。

観察は、サンプルを専用治具に固定ののち、まず X 線 CT で撮影を行い、ついで X 線 CT で得られる内部の断面再構成像を用いて、観察位置を定め、マイクロビームを用いて局所 X 線回折によりデータを取得した。X 線 CT の観察条件は、エネルギーが 25 keV、露光時間は 400 ms とした。投影数は 1500 とした。当初、露光時間後のインターバルを 100 ms としていたが、インターバルよりもデータ転送の時間が長いことが判明したため、観察初期の CT 像は鮮明さに欠ける結果となった。後半では、インターバルを 500 ms に変更したところ、鮮明さは大幅に向上した。透過像の画素長は、水平方向と鉛直方向ともに $2.41\mu\text{m}$ として、画素数は水平方向 1920、鉛直方向 1440、視野は水平方向が 4.63 mm、鉛直方向は 3.47 mm であった。ついで BL28B2 の白色光源を用い、回折角は 10° でエネルギー分散型 XRD プロファイルを得た。回折 X 線のエネルギースペクトルの測定には半導体検出器 GLP-16195/10-P を用いた。エネルギーの分解能は、およそ 0.12 keV あった。サンプルは初期値として一回目の観察ののち、3 mol/l の硝酸アンモニウム溶液に 6 時間浸漬した。取り出したのち気中で表乾状態にして、2 回目の観察に供した。

結果および考察：

図 1 に初期状態の OPC 硬化体の断面，図 2 に浸漬後の断面を示す。図中に XRD の観察点も合わせて示した。図 1 の白色の領域は，密度が高い領域を表すと考えられるため，未水和のセメントクリンカーの領域と推定された。ほぼ同じ場所を撮影した図 2 では，全体的に組織は暗い色調に変化しており，劣化が全体に及んでいること，周辺領域においてはひび割れ様の形状変化も見られた。

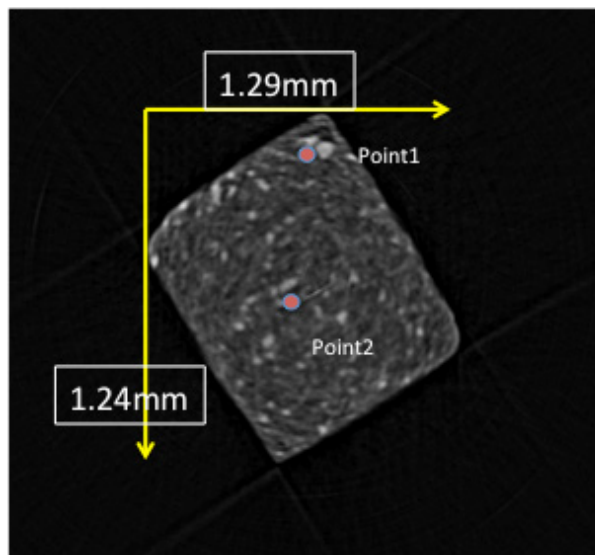


図 1. 浸漬前の OPC 硬化体

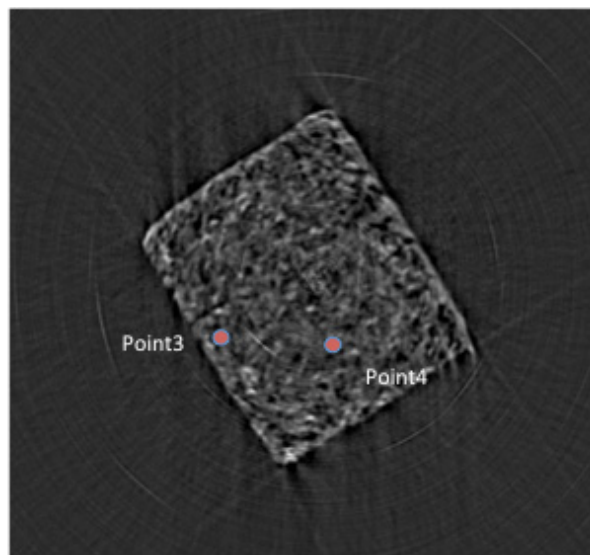


図 2. 浸漬後の OPC 硬化体

図 3 に，測定結果である XRD プロファイルを示す。併せて，ICSD のデータベースより求めた水酸化カルシウム(Portlandite)のピークも示した。Point1 および Point2 では水酸化カルシウムのピークと多くの点で一致し，セメント硬化体特有の成分を含有していることが確認された。しかし，浸漬試験後の Point3 および Point4 では全体のピークが弱く，水酸化カルシウムのピークと数点のみの一致にとどまり，浸漬試験によって水酸化カルシウムが失われたことを示す結果となった。

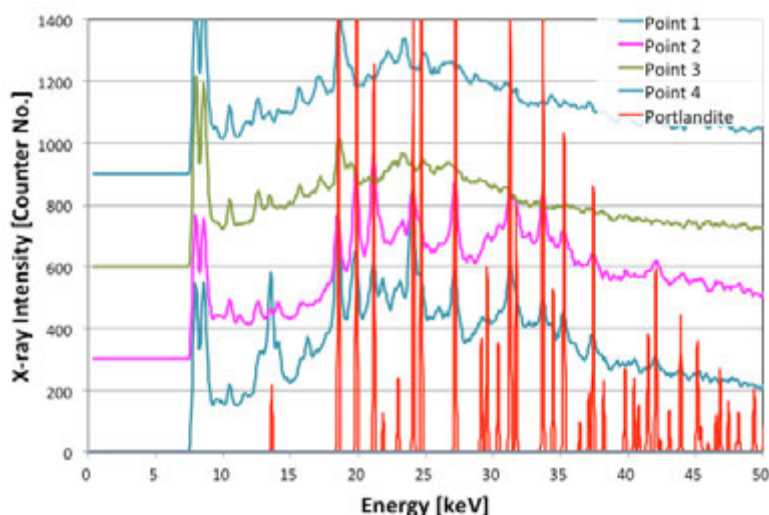


図 3. XRD プロファイルと水酸化カルシウムの比較結果

今後の課題：

観察条件が実験途中で決まったため，再度データの採取を行い，詳細分析を行う。

参考文献：

- [1] 梶原堅太郎、人見尚、杉山隆文：非破壊 CT-XRD 連成測定によるコンクリート内部の鉱物分布評価技術の開発、第 67 回セメント技術大会講演要旨、pp.82-83(2013)。