

論文 微視的断面観察による酸劣化したコンクリートの微細構造の評価

岩城 圭介^{*1}・加藤 淳司^{*1}・平間 昭信^{*2}・塩谷 智基^{*3}

要旨：微視的断面観察手法「蛍光エポキシ樹脂含浸法」により、微細ひび割れや硬化体組織の多孔質化といった酸劣化にともなうコンクリート内部の微細構造の評価を試みた。その結果、長期の酸性浸漬試験で生じた通常コンクリートにおける相対動弾性係数の低下は、硬化体組織の多孔質化に起因すると推定された。また、高性能コンクリートは、総じて酸による劣化に対し高い耐久性を有していることが明らかとなった。

キーワード：高性能コンクリート、酸劣化、微細構造、蛍光エポキシ樹脂含浸法

1. はじめに

近年、コンクリート構造物の長寿命化および維持管理費の低減を目的として、高強度でかつ高耐久なコンクリートの実用化に関する多くの研究が行われている。自己充てん型高強度高耐久コンクリート（以下、高性能コンクリート）、に関する研究もそのひとつであり、過酷な条件下での長期耐久性の評価や耐久性能に関する性能照査方法の提案¹⁾などが行われている。

既に著者らは、酸性雨を想定した高性能コンクリートの耐酸性の評価（1年）を行っており、高性能コンクリートの優位性を見出すとともに、通常のコンクリートを含むすべてのケースで酸による劣化が表面的なものであり、内部コンクリートは健全であるとの知見を得た²⁾。しかし、さらに長期（2年）の酸性溶液浸漬を経た通常のコンクリートにおいて、相対動弾性係数の比較的大きな低下がみられた³⁾。相対動弾性係数の低下に寄与する劣化現象としては、内部コンクリートに至る微細ひび割れの発生が予測される。また、酸による浸食では、セメント水和物が可溶性物質に分解され、硬化体組織が多孔質化する劣化現象が知られている。長期の酸性溶液浸漬試験における一部配合で暴露表面から比較的深い領域まで多孔質化し、相対動弾性係数の低下を引き起こした可能性もある。そこで、

本研究では、酸劣化を受けたコンクリート供試体の微細構造をより詳細に評価する目的で、微細ひび割れや多孔質硬化体組織の分布を評価可能と考えられる蛍光エポキシ樹脂含浸法による微視的断面観察^{4),5)}を行った。

2. 蛍光エポキシ樹脂含浸法

2.1 手法の概要

各種劣化要因によりコンクリートの劣化を把握するには、コンクリートの表面のみならず内部に生じている劣化現象をも評価可能な手法の適用が望まれる。コンクリート内部の物理的な劣化現象としては、微細ひび割れの進展、硬化体組織の溶脱・多孔質化などが考えられる。

コンクリートの内部ひび割れを可視化する手法としては、赤インクや蛍光剤をひび割れに注入し、後で割裂あるいは切断し観察する手法が大塚らにより提案されている⁶⁾。また、楠田らは、花崗岩の微小破壊の可視化を目的に、蛍光剤を添加したメチルメタアクリレートを加圧注入し、切断・紫外線照射により観察することで、輝度の差の大きい画像が得られ、数 μm 程度の間隙が観察可能であることを示した⁷⁾。同種の手法として、乾燥収縮ひび割れのコンクリート内部への進展を AE 計測と蛍光エポキシ樹脂含浸法により評価した例⁵⁾がある。この手法は、

*1 飛鳥建設（株）技術研究所 材料研究室 主任（正会員）

*2 飛鳥建設（株）技術研究所 材料研究室 室長（正会員）

*3 飛鳥建設（株）技術研究所 地盤研究室 主任 Ph.D.

浸透表面からの連続空隙に限ってエポキシ樹脂が充填されるため、表面からの劣化の影響範囲の調査に有効と考えられる。本研究では、酸により劣化した供試体内部の劣化現象の評価に蛍光エポキシ樹脂含浸法を適用した。

2.2 蛍光エポキシ樹脂含浸法の手順

蛍光エポキシ樹脂のコンクリート供試体への真空含浸には、容量約 70 l の真空チャンバーと実効排気速度 60 l/min, 到達圧力 9.3 Pa の真空ポンプを用いた。なお、真空チャンバーには、エポキシ樹脂充填のためのテフロンパイプが貫通して装着されている。蛍光エポキシ樹脂は、補修用の超低粘度エポキシ樹脂（粘度：120 mPa・s at 20°C）に質量比で 0.75% の蛍光染料（黄 1：白 2）を溶解させたものを用いた。

本手法の手順を表-1 に示す。真空のチャンバー内で供試体全面が蛍光エポキシ樹脂に覆われる状態を所定の時間保持し、樹脂をコンクリート内部の欠陥に含浸させる。続いて、供試体に浸透したエポキシ樹脂を硬化させる。このような樹脂硬化過程を経ることで、微細な欠陥がエポキシ樹脂で固定化され、以降の切断・研磨の評価面処理で導入される粗骨材の浮きなどに起因する二次的な欠陥を評価から除外できる。

樹脂の硬化後、ダイヤモンドカッターで供試体を切断し、評価面を研磨する。評価面に紫外線強度 6,000 $\mu\text{w}/\text{cm}^2$ （距離 380 mm）の紫外線探傷灯を用いて、紫外線を照射し、肉眼観察またはデジタル画像取得による観察を行う。

2.3 本手法の実施例

本手法の検証を目的に、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」モルタルの圧縮強さ試験に準

表-1 蛍光エポキシ樹脂含浸法の手順

手 順	経過時間
1 真空チャンバー内容器に供試体設置	—
2 真空ポンプ稼働, チャンバー内の減圧	0-15 min
3 蛍光エポキシ樹脂の充填	15-25 min
4 蛍光エポキシ樹脂の脱気	25-35 min
5 真空ポンプ停止, チャンバー内徐圧	35-40 min
6 真空チャンバー内からの供試体の取出し	—
7 エポキシ樹脂硬化, 供試体切断・研磨	> 2 days

拠して圧縮载荷した供試体（40×40×160 mm）の微細ひび割れの可視化を試みた。蛍光エポキシ樹脂含浸後の供試体切断面を図-1 に示す。写真-1 は、切断面の紫外線照射画像である。緑色を呈する上下の平行線は、供試体表面である。また、図中には、载荷面を示した。写真-1 では、蛍光エポキシ樹脂が浸透した微細なひび割れが高い輝度で画像化されることがわかる。なお、この微細ひび割れを肉眼で確認することは困難であった。写真-2 は、写真-1 中の矢印付近の詳細画像を可視光下でデジタル顕微鏡（500 倍）により取得したものである。この顕

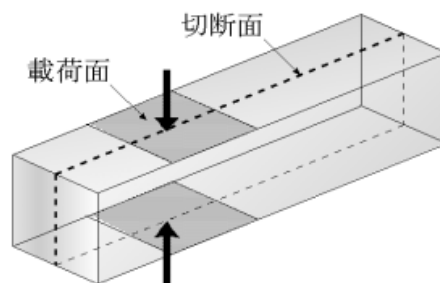


図-1 モルタル供試体の切断面

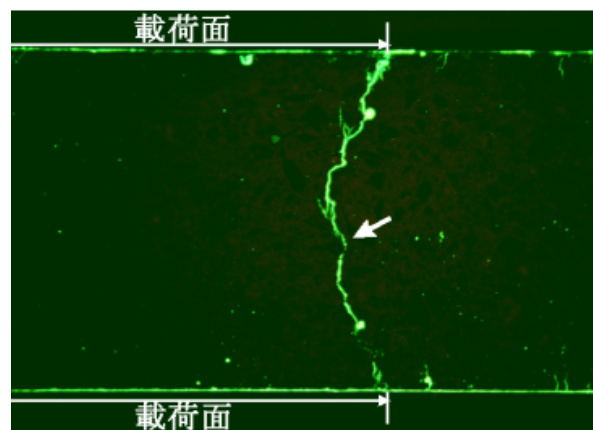


写真-1 モルタル試験体の紫外線照射画像

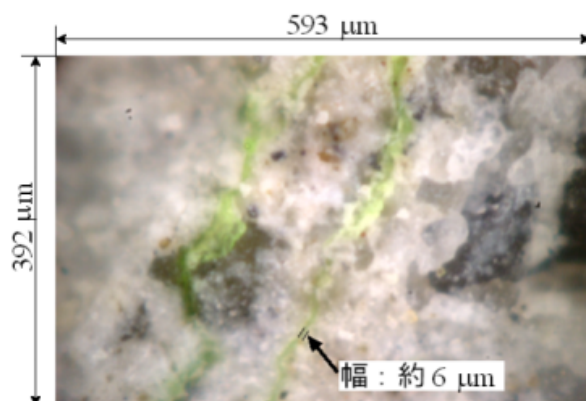


写真-2 樹脂含浸状況（500 倍）

表-2 使用材料

材料種別		材料名・物性	
結合材	セメント	OPC	普通ポルトランドセメント, 密度 3.16 g/cm ³
		LC	低熱ポルトランドセメント, 密度 3.26 g/cm ³
		BL	高強度・高流動コンクリート用高ビーライトセメント, 密度 3.20 g/cm ³
	混和材	FA	フライアッシュ, 密度 2.11 g/cm ³ , 比表面積 3,480 cm ² /g
		BS1	高炉スラグ微粉末, 密度 2.89 g/cm ³ , 比表面積 5,830 cm ² /g
		BS2	高炉スラグ微粉末, 密度 2.89 g/cm ³ , 比表面積 15,000 cm ² /g
	SF	シリカフューム, 密度 2.20 g/cm ³ , 比表面積 200,000 cm ² /g	
細骨材		川砂, 表乾密度 2.54 g/cm ³ , 吸水率 2.70%, 粗粒率 2.61	
粗骨材		硬質砂岩砕石 2005, 表乾密度 2.65 g/cm ³ , 粗粒率 6.52	
混和剤	SP	高性能 AE 減水剤, ポリカルボン酸系	
	WR	AE 減水剤, リグニンスルホン酸系	

表-3 試験配合

配合名	結合材種別	配合強度 (N/mm ²)	目標空気量 (%)	目標スランブフロー (cm)	水結合材比 (%)	細骨材率 (%)	単位量 (kg/m ³)				混和剤* ² (B×%)	
							結合材 B		水	細骨材		粗骨材
							セメント	混和材				
LC-72	LC	72	4.0	60.0	38.6	52.9	427	—	165	891	827	1.00 [SP]
FA-72	OPC+FA				34.9	50.0	378	95	165	809	827	1.25 [SP]
BS-72	OPC+BS1				41.5	52.9	199	199	165	891	827	1.05 [SP]
BL-96	BL	96	3.5	65.0	32.6	52.3	506	—	165	852	811	1.35 [SP]
SF-120	BL+SF	120	3.0		25.7	49.6	578	64	165	750	795	1.50 [SP]
BS-120	BL+BS2				22.0	47.2	675	75	165	681	795	1.75 [SP]
OPC-29	OPC	29	4.5	12.0* ¹	59.9	45.1	267	—	160	813	1034	0.25 [WR]

*1: OPC-29 は, 目標スランブを 12.0 cm とした。*2: 混和剤は, 結合材量に対する添加率と [] 内種類を示した。

顕微鏡画像では, 幅 6 μm 程度のひび割れへの蛍光エポキシ樹脂の浸透が確認された。よって, 本手法により, 少なくとも数 μm オーダーの微細ひび割れを評価可能と考えられる。

3. 酸性溶液浸漬試験の概要^{2), 3)}

3.1 使用材料・試験配合

本試験における使用材料と試験配合を表-2, 表-3 に示す。高性能コンクリートでは, 配合強度を 72, 96, 120 N/mm² とし, 強度に応じて結合材の種類を選定した。配合強度を得る材齢は, 各種混和材の使用や高ビーライト系セメントの使用を考慮して, 材齢 56 日とした。比較用の通常のコンクリート OPC29 では, 配合強度 29 N/mm² を材齢 28 日で得る配合を設定した。

3.2 試験方法

酸性溶液浸漬試験に用いる酸性溶液は, 硫酸 2: 硝酸 1 の混合溶液とし, pH2, pH3, pH4 の 3 水準の水素イオン濃度とした。浸漬条件は,

常に浸漬する「常時浸漬」, 1 日間の浸漬後 6 日間の乾燥 (20°C, 60% RH) を繰り返す「短期乾燥」, 1 日間の浸漬後 20 日間の乾燥 (20°C, 60% RH) を繰り返す「長期乾燥」の 3 条件とした。酸性溶液の pH 調整は, 硫酸の添加により定期的に行い, 1 ヶ月に 1 回の頻度で溶液を更新した。また, 供試体表面に生じた脆弱層は, 定期的 (常時浸漬: 1 ヶ月毎, 乾湿繰返し: 浸漬する毎) にブラシによる軽微なこすりと水洗により除去した。以上の浸漬を 2 年間継続した。2 年間の浸漬・乾燥サイクルは, 「短期乾燥」で 104 サイクル, 「長期乾燥」で 35 サイクルであった。

浸漬試験を行ったコンクリート供試体の評価試験方法を表-4 に示す。蛍光エポキシ樹脂含浸法による微視的断面観察および中性化深さの測定では, 相対動弾性係数の測定に用いた円柱供試体を用いた。また, 浸漬 1 年では, 細孔径分布および化学分析 (X 線回折, EPMA 分析) を実施済みである²⁾。

表-4 試験方法

試験項目	試験および測定方法
質量測定	φ10×20 cm 供試体の質量を測定した。
動弾性係数	φ10×20 cm 供試体の JIS A 1127 縦振動測定により動弾性係数を算出した。
浸食深さ	φ10×20 cm 供試体の寸法を測定し、半径の減少を浸食深さとした。
中性化深さ	φ10×20 cm 供試体切断面のフェノールフタレイン着色深さを測定した。
微視的断面観察	φ10×20 cm 供試体に蛍光エポキシ樹脂含浸法を適用し、断面を評価した。

4. 実験結果および考察

4.1 質量変化

各浸漬条件の浸漬期間2年経過後の質量減少量を図-2に示す。浸漬条件に関しては、酸性が強いほど、また、酸との接触期間が長い（常時浸漬>短期乾燥>長期乾燥）ほど、大きい質量減少量を示し、中でも常時浸漬 pH3 では、配合間の差異が比較的大きい結果であった。よって、以降の評価は、常時浸漬 pH3 を対象とした。

4.2 相対動弾性係数

相対動弾性係数の経時変化を図-3に示す。浸漬期間1年以内では、配合間の差違が認められなかったが、浸漬1年超で OPC29 の相対動弾性係数の顕著な低下が認められた。一方、常時浸漬 pH3 の表面的な劣化状況は、全配合で粗骨材が露出し、OPC29 で粗骨材が欠損する状況であった³⁾。このため、OPC29 では、図-2に示すように、質量減少量が大きい結果であった。しかし、目視による表面的な劣化現象に配合間の違いは認められなかった。よって、OPC29 の相対動弾性係数の顕著な低下は、コンクリート内部での劣化進行が疑われる結果といえる。

4.3 浸食深さ・中性化深さ

各配合の2年浸漬後の浸食深さと中性化深さを図-4に示す。浸食深さは、配合強度の高い SF120, BS120 で比較的小さい結果であったが、配合間での顕著な差異を生じず、2~4 mm 程度の範囲であった。一方、中性化深さは、配合強度が高いほど小さい傾向を示し、OPC29 で顕著な中性化が確認された。このような中性化深さにおける配合間の差違は、相対動弾性係数の結果と符合するものであった。

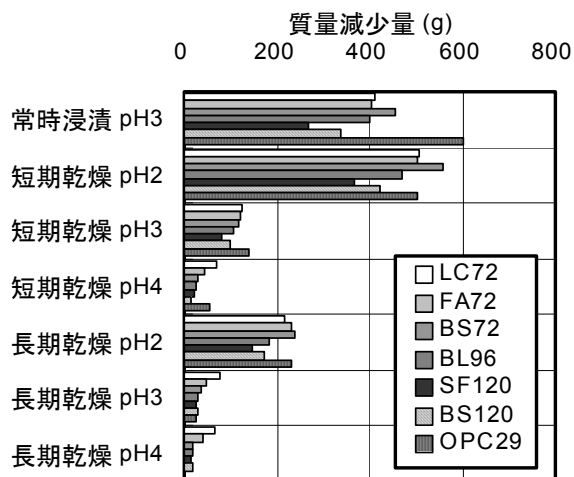


図-2 浸漬条件による質量減少量（2年）

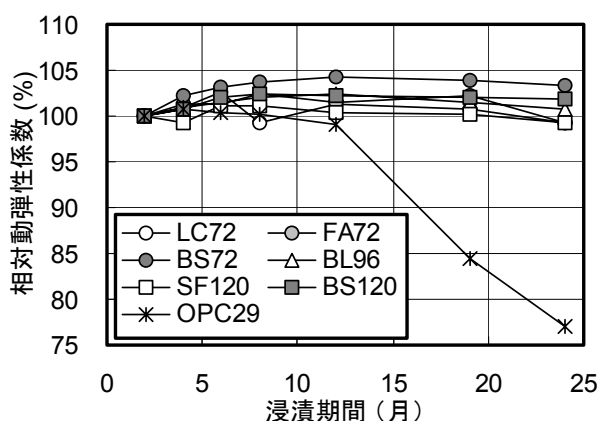


図-3 相対動弾性係数の経時変化（常時浸漬 pH3）

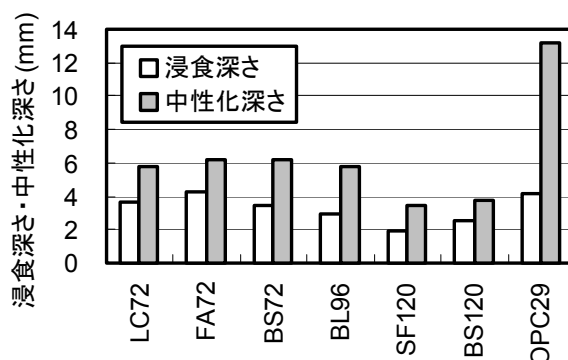


図-4 浸食深さ・中性化深さ（常時浸漬 pH3, 2年）

4.4 微視的断面観察

写真-3に OPC29 の蛍光エポキシ樹脂含浸法による画像を示す。写真-3 右（紫外線照射）の緑色を呈する範囲がエポキシ樹脂の浸透した範囲である。写真-3 左に示す可視光画像と比較すると、エポキシ樹脂の浸透範囲は、骨材を避けたセメントペースト部分のみに供試体表面

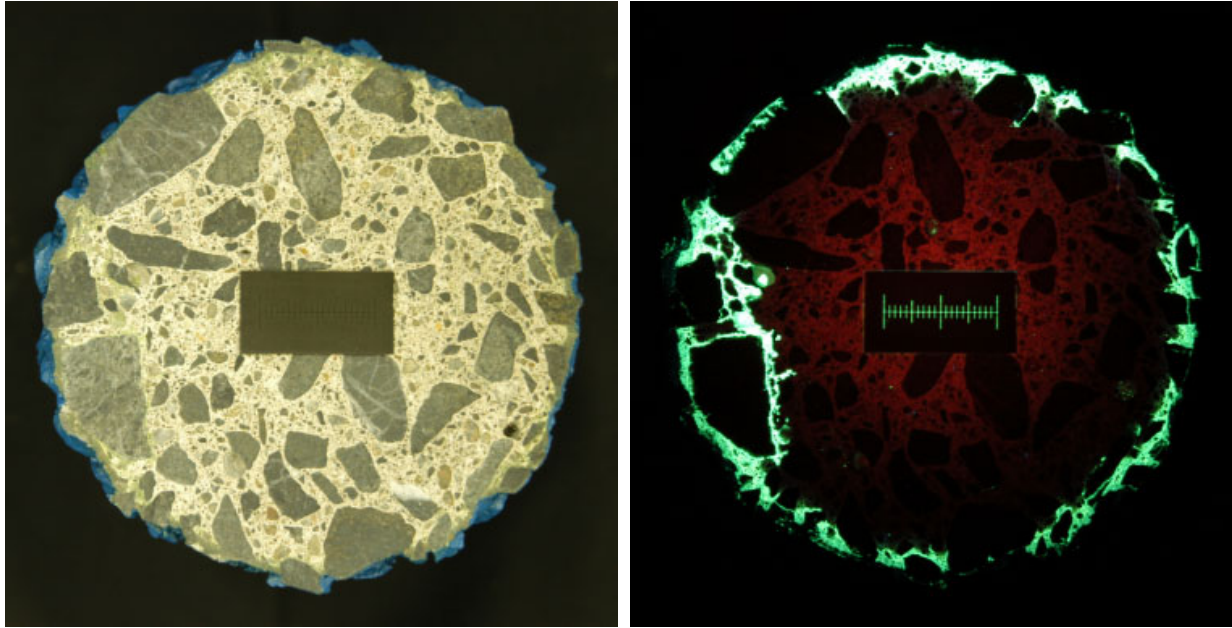


写真-3 蛍光エポキシ樹脂含浸法による画像例（OPC29；左 可視光，右 紫外線照射）

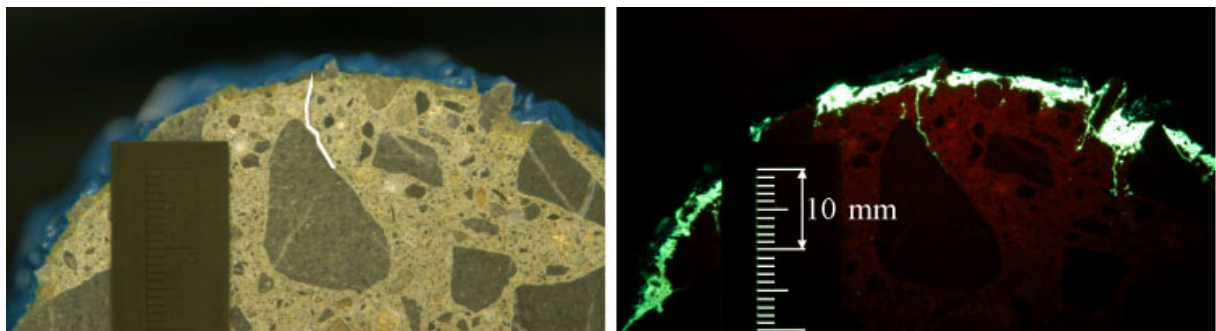


写真-4 微細ひび割れの例（BL96；左 可視光，右 紫外線照射）

の層状に分布していることがわかる。このような高い浸透性を有する層状の範囲は、酸によりセメント水和物が可溶化し、硬化体組織が多孔質化した範囲を示すと考えられる。なお、同様の多孔質層は、OPC29 以外の高性能コンクリートでも確認されたが、比較的層厚の小さいものであり、OPC29 における粗骨材全周囲の多孔質化（写真-3 右の左側）のような状況は、高性能コンクリートでは認められなかった。

一方、微細ひび割れに関しては、各配合で供試体表面からコンクリート内部へ鉛直に伸びるひび割れが確認された。写真-3 右の上側には、多孔質層から骨材界面の遷移帯に沿ったひび割れが確認できる。また、写真-4 に示す BL96 の例では、薄い多孔質層からコンクリート内部に伸びる微細ひび割れが遷移帯に連結している

様子がわかる。しかし、このようなひび割れは、全ての配合で長さ 10 mm 程度以内であり、各断面に数本のひび割れが確認される程度であった。

多孔質層の大きさの配合間における差違を評価するために、1 断面につき 8 箇所の層厚をデジタル画像の画素数から測定した。また、紫外線照射による取得画像を一定のしきい値で二値化し、多孔質面積として白色面積を算出した。

二値化した画像の例を図-5 に示す。また、多孔質層の厚さ・面積の測定結果を中性化層厚さ（中性化深さ－浸食深さ）とあわせて図-6 に示す。多孔質層の厚さ・面積は、OPC29 で他の配合に比べて相当に大きいことが示された。よって、前述の OPC29 における相対動弾性係数の低下は、酸による硬化体組織の多孔質化に起因すると考えられる。また、多孔質層厚さは、

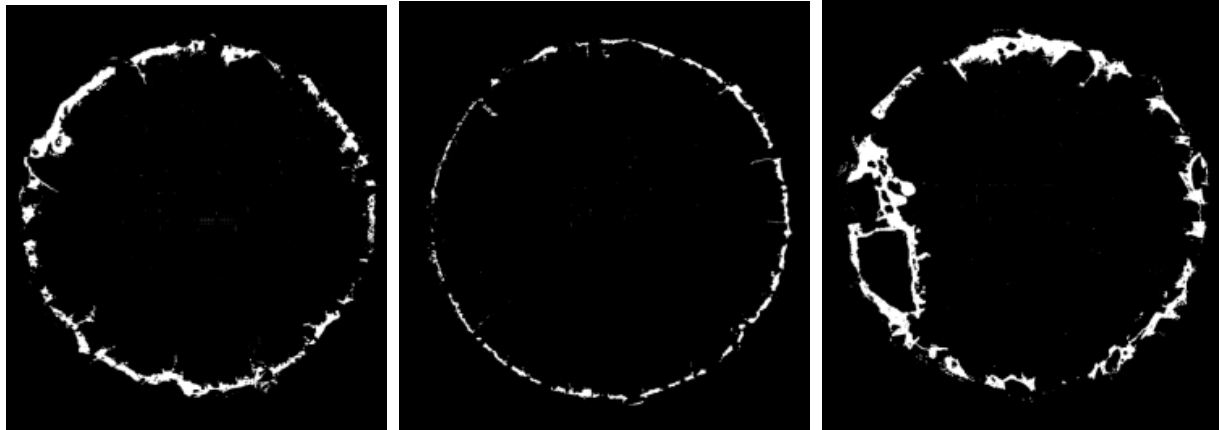


図-5 取得画像の二値化の例（左：FA72，中：BS120，右：OPC29）

中性化層厚さに比べて同等か小さく，多孔質化は中性化を生じた後に生じると考えられる。

さらに，以上の結果は，総じて各種高性能コンクリートの酸による劣化に対する高い耐久性を示すものであった。

5. まとめ

本研究で得られた知見を以下に示す。

- 1) 蛍光エポキシ樹脂含浸法により，微細ひび割れや硬化体組織の多孔質化といったコンクリート内部の微細構造の評価が可能である。
- 2) 酸劣化による相対動弾性係数の低下は，硬化体の多孔質化に起因すると考えられる。
- 3) 高性能コンクリートは，総じて酸による劣化に対し高い耐久性を有している。

なお，本研究は，S.Q.C 構造物開発・普及協会で開催した耐久性試験結果の再評価である。

謝辞：デジタル画像の取得・処理では，飛鳥建設技術研究所熊谷幸樹主任研究員にご協力いただいた。ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 土木学会：自己充てん型高強度高耐久コンクリート構造物設計・指針（案），コンクリートライブラリー105，2001.6
- 2) 槇島修ほか：超高性能コンクリートの耐酸性に関する評価について，コンクリート工学年

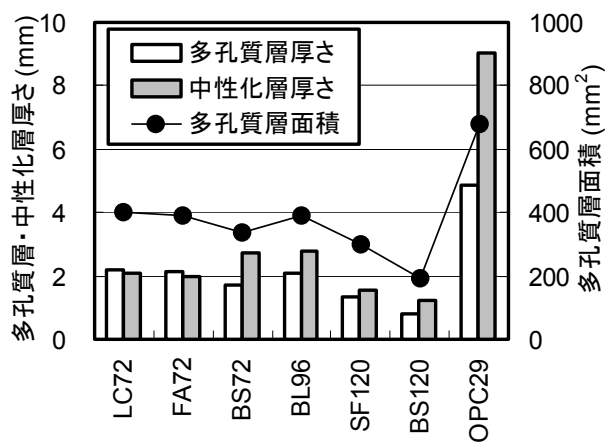


図-6 多孔質層の厚さ・面積
（常時浸漬 pH3，2年）

次論文報告集，Vol.22，No.2，pp.949-954，2000.6

- 3) 加藤淳司ほか：超高性能コンクリートの耐久性に関する研究 その10 長期酸性浸漬試験による酸性雨劣化の評価，日本建築学会大会学術講演梗概集 A-1，pp.313-314，2001.9

4) van Mier, J.G.M.: Fracture Processes of Concrete, CRC Press, 1997.

5) Shiotani, T., et.al.: Temporal and spatial development of drying shrinkage cracking in cement-based materials, Engineering Fracture Mechanics, Vol.70, pp.1509-1525, 2003.

6) 大塚浩司：ひび割れと破壊の力学，コンクリート工学，Vol.37，No.9，pp.18-24，1999.9

7) 楠田啓ほか：花崗岩の風化に伴う微小割れ目の形成と間隙の発達について，土質工学会論文報告集，Vol.32，No.2，pp.169-175，1992.7