論文　フライアッシュの混和と中性化が反応性骨材含有コンクリートの近赤外分光スペクトルに与える影響

上田　隆雄[*1]・松田　彩妙[*2]・山本　晃臣[*3]・塚越　雅幸[*4]

要旨：ASR により劣化したコンクリート構造物の診断手法として近赤外分光法を応用した場合，ASR の進行に伴って OH 基に相当する波長 1412 nm の吸光度スペクトルが変化することがわかってきた。これに対して，コンクリート中の $Ca(OH)_2$ 含有量の変化は，コンクリートの中性化やフライアッシュの混和でも発生する。そこで本研究では，これらの要因が吸光度スペクトル特性に与える影響について検討した。この結果，フライアッシュを混和した場合には，波長 1412 nm 付近の吸光度の値が顕著に小さく，ASR と中性化の判別も含めて，コンクリート中深さ方向の差吸光度分布の測定により原因推定が可能であることが分かった。

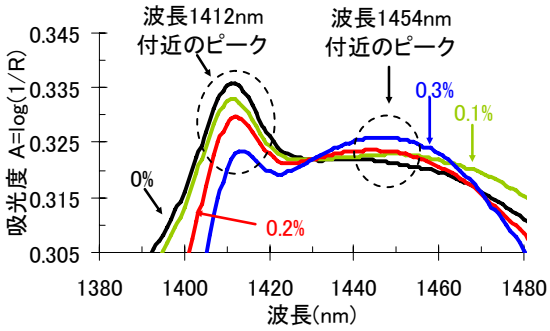
キーワード：近赤外分光法，ASR，フライアッシュ，中性化，細孔溶液，吸光度スペクトル

1. はじめに

近赤外分光法は，近赤外領域（波長 800～2500 nm）の光を対象物に照射したときの，透過あるいは反射光の吸収に基づく分光法である。本手法により得られる吸光度スペクトルの変化を分析することで，対象物中の含有物質濃度が推定可能であり，農学，医学，薬学分野などで広く利用されている。近赤外分光法は現位置で測定可能な非破壊検査手法であり，化学分析を行うことなく短時間で，複数成分に関する情報が得られるという利点を有している。

著者らは既往の検討 [1)]により，近赤外分光法を用いてコンクリート中の塩化物イオン濃度の推定が可能であることを報告している。また，近赤外分光法は多成分同時分析が可能であることから，本手法でこれまで高度な専門的技術が必要であった ASR の検出や，劣化程度の把握が可能となれば，塩害と ASR の複合劣化構造物の診断などに有効な手法となる点に着目し，基礎的検討を行った [2)]。この結果，ASR の進行に伴って OH 基に相当する波長 1412 nm の吸光度が減少するとともに，エトリンガイトに相当する波長 1454 nm の吸光度が増加していることを報告している(**図－１**参照)[2)]。

一方で，波長 1412 nm の吸光度に影響すると考えられる，コンクリート中の $Ca(OH)_2$ 含有量が変化する場合として，コンクリート中にフライアッシュのような混和材を含む場合や，コンクリートが中性化した場合が考えられる [3)]。本手法を実構造物の診断に適用する場合には，吸光度スペクトルの変化が，ASR によるものなのか，上記のようなそれ以外の要因によるものなのかを，的確に判定する必要がある。



図－１　ASR 膨張に伴う吸光度スペクトルの変化 [2)]

そこで本研究では，反応性骨材を含むモルタル供試体およびコンクリート供試体を作製し，これらの供試体がフライアッシュを含む場合や，中性化が進行した場合の近赤外分光法による測定結果から，吸光度スペクトルの変化を測定した。これにより，ASR，フライアッシュ混和，および，中性化がそれぞれ，近赤外分光法による吸光度スペクトルに与える影響について検討した。

2. 実験概要

2.1 コンクリート，モルタル配合と供試体の作製

本研究で用いたモルタルおよびコンクリートの配合をそれぞれ**表－１**および**表－２**に示す。モルタルの配合は，コンクリート配合から粗骨材を除いたものとした。なお，配合記号冒頭の M はモルタル，C はコンクリートを示し，その後の N はフライアッシュ無混和，FA はフライアッシュ混和を表す。

W/C は 55%の配合とし，セメントは普通ポルトランドセメント（密度：3.16 g/cm^3，比表面積：3210 cm^2/g，R_2O：

*1 徳島大学大学院　ソシオテクノサイエンス研究部エコシステムデザイン部門教授　工博　(正会員)
*2 日亜化学工業（株）
*3 （株）フジタ建設コンサルタント（正会員）
*4 徳島大学大学院　ソシオテクノサイエンス研究部エコシステムデザイン部門助教　工博　(正会員)

表－１　モルタルの配合

配合名	W/C (%)	R_2O (kg/m^3)	単位量(kg/m^3)					
			W	C	S1	S2	FA	NaCl
MN	55	10	298	542	408	952	－	13.1
MFA				379	412	962	163	14.9

表－２　コンクリートの配合

配合名	W/C (%)	s/a (%)	R_2O (kg/m^3)	単位量(kg/m^3)									
				W	C	S1	S2	G1	G2	FA	NaCl	AE減水剤	AE助剤
CN	55	48	10	178	324	249	581	276	644	－	15.4	0.97	0.02
CFA					227	260	607	288	672	97	16.5	0.68	0.01

表－３　コンクリートのフレッシュ性状と28日強度

配合名	スランプ (cm)	空気量 (%)	28日強度 (N/mm^2)
CN	15.0	5.0	31.6
CFA	15.0	2.3	26.4

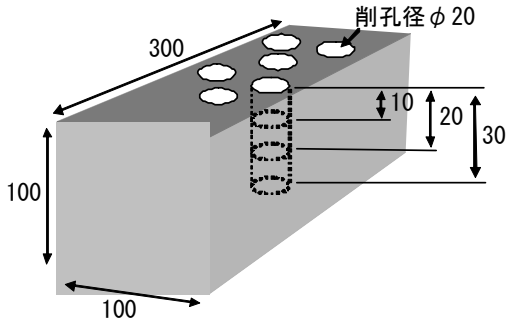
0.56%）を用い，フライアッシュ（密度：2.28 g/cm^3，比表面積：3870 cm^2/g）は，JIS A 6201 で規定されたⅡ種フライアッシュを単位セメント量に対する質量割合（内割）で 30%混和した。また，非反応性細骨材 S1 は鳴門市撫養町産砕砂（表乾密度：2.56 g/cm^3，F.M.：2.79），反応性細骨材 S2 は北海道産安山岩砕砂（表乾密度 2.56 g/cm^3，Rc：135mmol/l，Sc：778mmol/l）を用いた。S1 と S2 は 3：7 の質量割合でペシマム混合した。

コンクリートには，非反応性粗骨材 G1 として鳴門市撫養町産砕石（密度：2.55 g/cm^3，Gmax：15 mm），反応性粗骨材 G2 として北海道産安山岩砕砂（表乾密度 2.68 g/cm^3，Rc：135mmol/l，Sc：778mmol/l）を，G1：G2 が 3：7 の質量割合でペシマム混合となるように用いた。

モルタルおよびコンクリートには，初期含有 R_2O 量が 10.0 kg/m^3 となるように，コンクリートの練混水に溶解した形であらかじめ NaCl を添加した。

表－２に示した２配合のコンクリートについて，フレッシュ性状と標準水中養生を行った円柱コンクリートの 28 日圧縮強度を**表－３**に示す。**表－３**に示されるように，今回の検討では，フライアッシュをセメント代替で混和したため，材齢 28 日の FA 配合のコンクリート圧縮強度は N 配合の 84 ％の大きさとなった。

本研究では，膨張率測定および近赤外分光測定を行う，100×100×300 mmの角柱モルタルおよびコンクリート供試体を作製した。さらに，細孔溶液抽出用にφ50×100 mmの円柱モルタル供試体を作製した。各要因の供試体数は３体ずつとした。全ての供試体は材齢1日で脱型を行い，封緘養生を20℃の恒温室中で28日間行った。

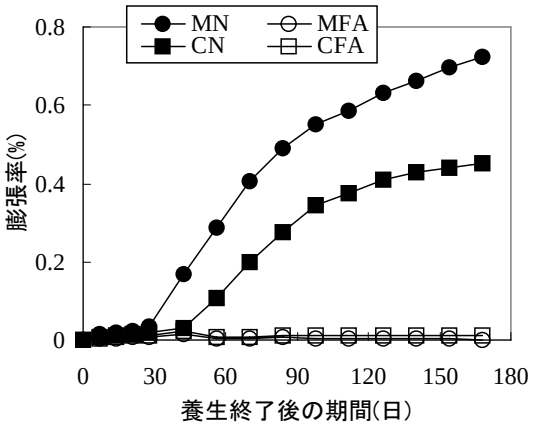


図－２　角柱供試体のドリル削孔方法

2.2　ASR および中性化の促進と各種測定

養生の終了したASR促進用の角柱モルタルおよび，角柱コンクリート供試体は，コンタクトゲージ法によるコンクリートの膨張量測定用の真鍮プラグを貼付けた後に，促進ASR環境(40℃，95％R.H.)で保管した。コンクリートの膨張率測定は定期的に実施し，N配合のコンクリート膨張率が0，0.2および0.4 %に達した時点で，FA配合の供試体とともに，膨張率測定用とは別の角柱供試体に対して**図－２**に示すように，集塵機能つきのコンクリート用ハンマードリルを用いて直径φ20 mmのドリルビットにより１体の供試体につき3ヶ所の削孔を行った。これにより，表面から深さ0，10，20および30 mm位置のドリル削孔先端面に対して，細径プローブを用いて近赤外分光法による吸光度スペクトルの測定を行った。粗骨材の影響を避けるため，測定データの整理を行う際に粗骨材の波長を含むものは省く処理を行い，モルタル部分のスペクトルを得た。各削孔深さにおける吸光度スペクトルは合計15回測定し，粗骨材部分を除いたすべての平均スペクトルを求めた。

N配合のモルタル角柱供試体の膨張率が0，0.4，0.6 ％に達した際に，FA配合の供試体とともに促進ASR環境に保管していた円柱モルタル供試体を用いて細孔溶液の高圧抽出を行った。計画時はコンクリートと同様の膨張



図－３　モルタルおよびコンクリートの膨張率変化

率0.2および0.4%における試験を予定していたが，後述するようにモルタルの膨張速度が非常に速かったため，試験時の膨張率が大きくなった。採取した細孔溶液は100倍希釈液を作成し，OH^-濃度およびCl^-濃度を測定した。OH^-濃度は希塩酸による中和滴定，Cl^-濃度は電位差滴定法により求め，Na^+およびK^+濃度を原子吸光光度計により定量した。

養生の終了した中性化促進用角柱コンクリート供試体は，暴露面として打設面以外の側面１面を除いてエポキシ樹脂を塗布し，促進中性化環境(30℃，60%R.H.，CO_2濃度7%)で保管した。３ヶ月または５ヶ月の促進中性化環境保管後，乾式カッターで暴露面に対して鉛直方向に切断し，フェノールフタレインで中性化深さを測定するとともに，コンクリート暴露表面から深さ5 mmごとの30 mmまでのドリル削孔先端面に対して，近赤外分光法による吸光度スペクトルの測定を行った。

2.3 近赤外分光法による吸光度スペクトルの測定方法

近赤外分光法による吸光度スペクトルの測定には，ASD 社製の Field spec pro を用いた。ドリル削孔先端面の測定は，細径プローブをコンクリート面に直接接触させて実施し，以下の手順で吸光度の算出を行った。

1) 白板の反射光の強さ Is(λ)を測定
2) 試料の反射光の強さ I(λ)を測定
3) 式(1)により反射率 R(λ)を算定し，これを用いて式(2)により吸光度 A(λ)を算出

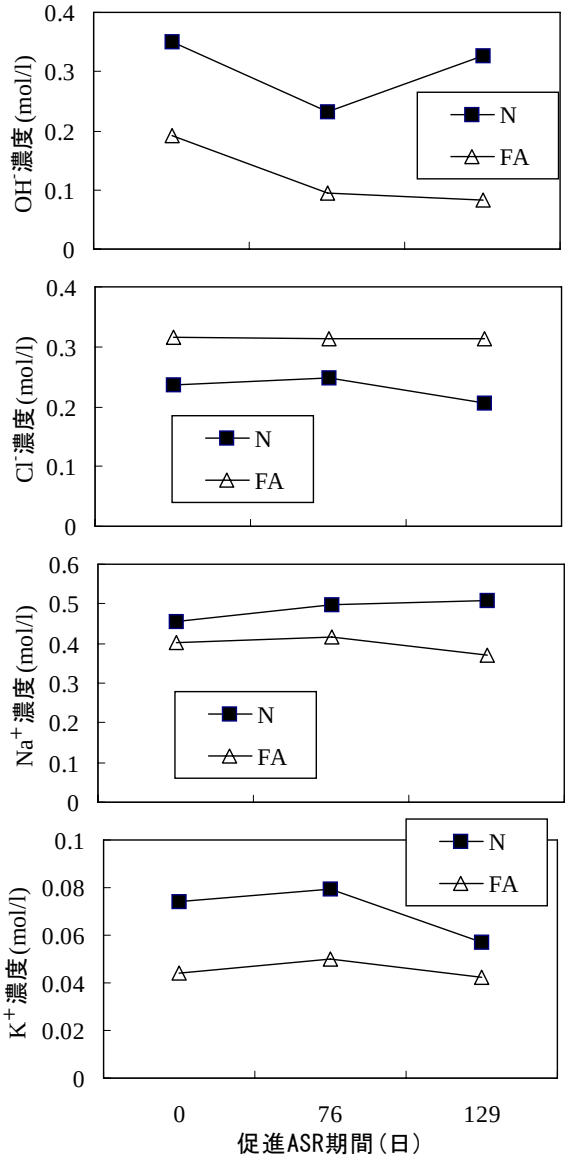
$$R(\lambda) = \{I(\lambda) / Is(\lambda)\} \quad (1)$$

$$A(\lambda) = \log\{1 / R(\lambda)\} \quad (2)$$

3. モルタルおよびコンクリートの膨張率経時変化

モルタルおよびコンクリート供試体の膨張率経時変化を**図－３**に示す。これによると，モルタル，コンクリートともに，N 配合は大きな膨張を示しており，特にモルタル供試体は膨張速度，膨張量ともコンクリートよりも大きくなっている。本実験では，コンクリート供試体作製にあたり，モルタル供試体と同じ反応性細骨材と，同じ岩種の反応性粗骨材を用いているが，適用したペシマム混合がモルタルバーで確認したものであることから，粗骨材に関しては厳密なペシマム混合となっていなかった可能性がある。

一方でフライアッシュを混和した FA 配合は，モルタル，コンクリートともにほとんど膨張しておらず，フライアッシュによる ASR 膨張抑制効果[4)]が有効に発揮されたものと考えられる。



図－４　細孔溶液中の各種イオン濃度

4. 細孔溶液中のイオン濃度分析

N 配合モルタル膨張率が 0, 0.4 および 0.6%に達した，促進 ASR 期間 0, 76 および 129 日時点で抽出した細孔溶液中の各種イオン濃度を**図－４**に示す。ただし，N 配合供試体はそれぞれ 0.6%の膨張率に達した際には，比較

的大きなひび割れが入っており，抽出した細孔溶液中にひび割れ部分の空隙水が混入した可能性がある。

N 配合については，供試体内部で ASR が進行していることから，反応性骨材表面におけるアルカリシリカゲル生成に伴って細孔溶液中のアルカリ成分である OH^-，Na^+，K^+が消費される。これに対して，**図－４**によると OH^-濃度は膨張率 0.4%で一度減少した後に，膨張率 0.6%で再び大きくなっており，Na^+および K^+濃度も顕著な減少は示していない。これは，今回の細孔溶液抽出は膨張がかなり大きくなった時点であったことから，アルカリシリカゲルに一旦取り込まれたアルカリが遊離してひび割れ中の空隙水に混入したものと推定される。

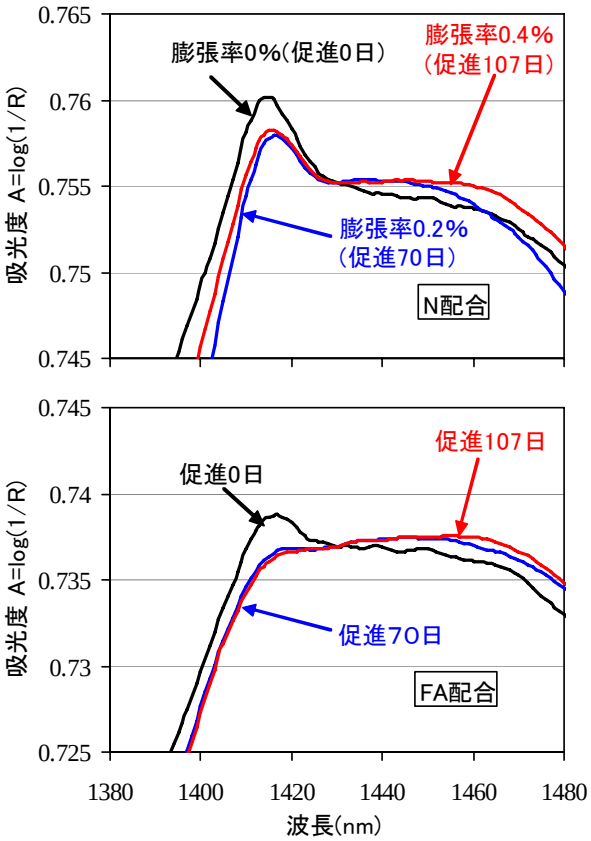
一方，FA 配合については，OH^-，Na^+，K^+のアルカリ濃度がすべて，N 配合よりも小さくなっている。これは，フライアッシュのポゾラン反応によって，$Ca(OH)_2$が消費されるとともに，Na^+や K^+が反応生成物に固定・吸着されたことが原因と考えられ，このような細孔溶液中のアルカリ性低下が前述したような ASR 抑制の主原因と考えられる。また，N 配合よりもセメント量が少ないために Cl^-固定量は低下し，細孔溶液中の Cl^-濃度は N 配合よりも大きくなっている。

5. 近赤外分光法による吸光度スペクトル

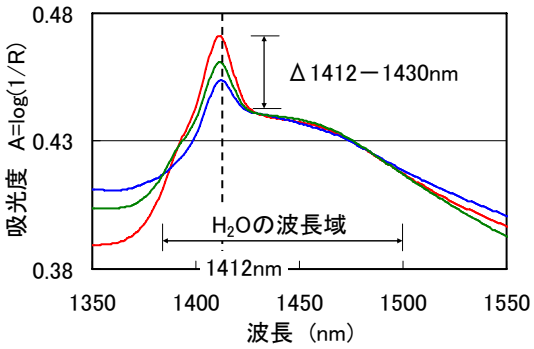
5.1 促進 ASR 供試体

著者らの既往の検討[2)]では，ASRの診断に有効である可能性がある吸光度スペクトルの波長として，エトリンガイトに相当する1454 nmと，フリーデル氏塩に相当する2262 nmも指摘しているが，本研究では，フライアッシュの混和や中性化に特に影響の大きい$Ca(OH)_2$の有するOH基の第 1 倍音に相当する波長1412 nm付近の吸光度ピークに注目した。4.で示したように，ASRの進行に伴って消費された細孔溶液中のOH^-を再度供給するため，セメント水和生成物である固層の$Ca(OH)_2$は分解されることから，波長1412 nm付近の吸光度ピークはASRの進行に伴って減少することが予想される。また，FA配合では，フライアッシュのポゾラン反応により$Ca(OH)_2$が消費されることで同様の吸光度ピーク減少が起こるものと考えられる。

促進 ASR を行ったコンクリート供試体に関して，N 配合の膨張率が 0，0.2 および 0.4%になった時点における波長 1412 nm 付近の吸光度スペクトル曲線を**図－５**に示す。なお，ここに示した各曲線は，コンクリート表面から 0，10，20，30 mm の各深さで測定したドリル削孔先端面におけるすべての吸光度スペクトルの平均曲線である。これによると N 配合，FA 配合ともに，ASR 促進環境における保管により，波長 1412 nm 付近の吸光度が減少していることが確認できる。ただし，減少の程度は



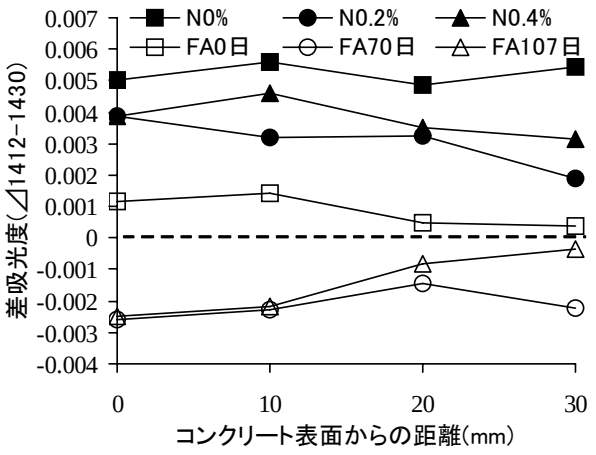
図－５　促進 ASR 供試体の吸光度スペクトル



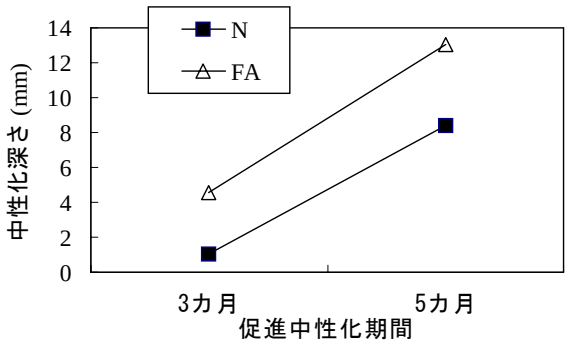
図－６　差吸光度の定義

N 配合よりも FA 配合の方が大きく，FA 配合では N 配合が膨張率 0.2%になった促進 70 日の時点で波長 1412 nm のピークがほぼ消失していることが分かる。

このような波長 1412 nm 付近の吸光度ピークの変化を定量的に表す指標として，**図－６**に示すようにほとんど吸光度が変化しない波長 1430 nm からの波長 1412 nm における吸光度差を差吸光度⊿(1412-1430)とする。促進 ASR 供試体中の差吸光度⊿(1412-1430)分布を**図－７**に示す。**図－７**によると，全体的な傾向として N 配合と FA 配合では差吸光度の値に明確な違いがあり，フライアッシュを混和することで，材齢や ASR の進行によらず小さ



図－７　促進 ASR 供試体中の差吸光度分布



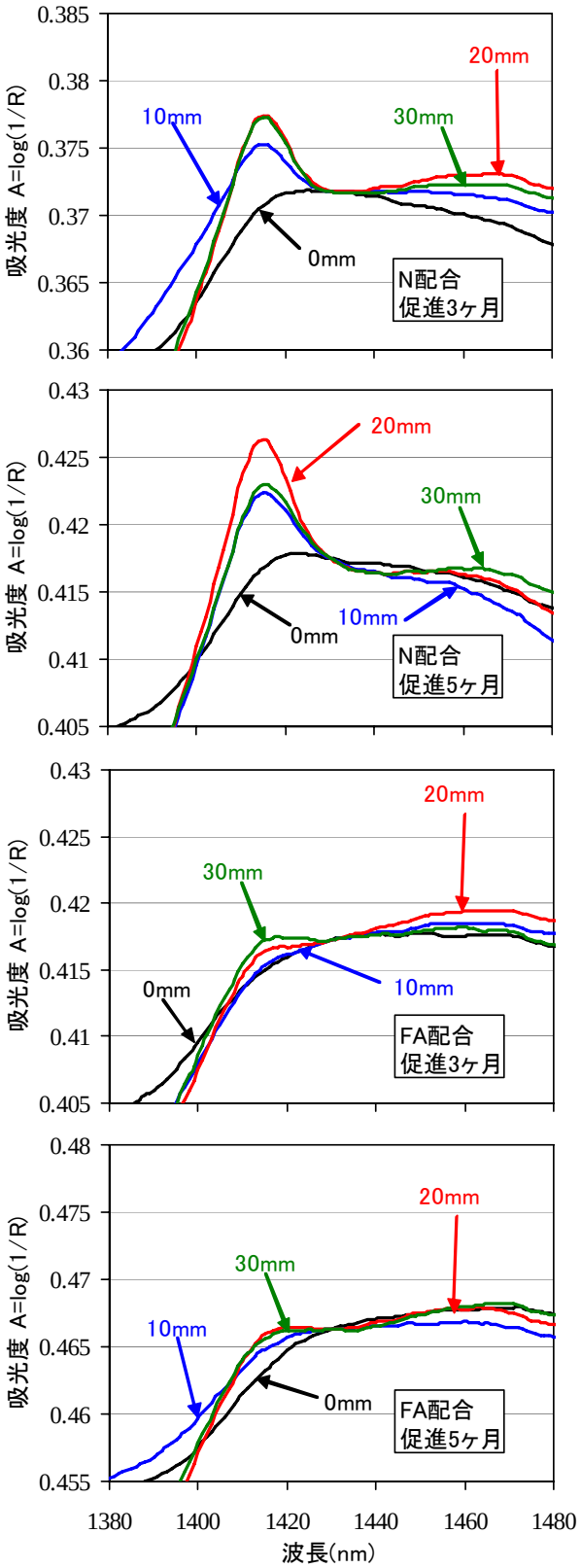
図－８　コンクリートの中性化深さ

な差吸光度を示している。特にポゾラン反応が進行したと考えられる，促進 70 日あるいは 107 日の段階では，FA 配合は全体にマイナスの差吸光度を示しており，波長 1412 nm のピークはほぼ消失していることを表している。また，N 配合では，ASR が進行した場合に，差吸光度が減少しているが，膨張率 0.2%の場合よりも 0.4%の場合の方が若干大きな差吸光度を示している。このような比較的大きな膨張率では，波長 1412 nm の吸光度のみでは，膨張率診断は難しいと思われる。ただし，コンクリート内部方向に向かって差吸光度が減少する傾向を表しており，本手法でコンクリート内部の局部的な ASR の進行を診断できる可能性がある。

5.2 促進中性化供試体

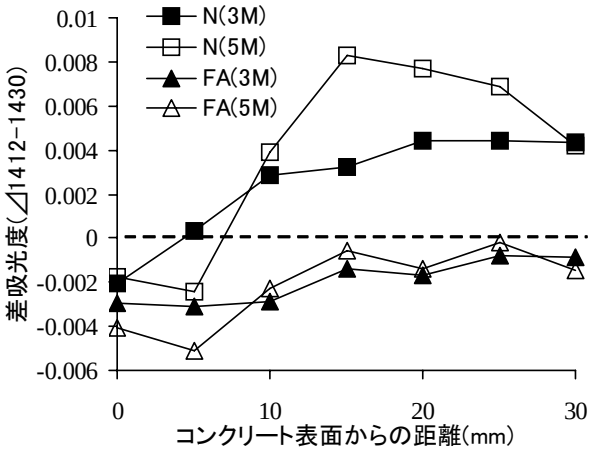
促進中性化を行ったコンクリート供試体に関して，３ヶ月または５ヶ月の促進を行った時点におけるコンクリートの中性化深さを**図－８**，波長 1412 nm 付近のコンクリート表面から 0，10，20，30 mm における平均吸光度スペクトル曲線を**図－９**に示す。また，促進中性化供試体中の差吸光度⊿(1412-1430)分布を**図－１０**に示す。なお，**図－１０**中の凡例で配合記号の後の括弧内は促進中性化期間を表している。

図－８によると，N 配合，FA 配合ともに促進中性化期



図－９　促進中性化供試体の吸光度スペクトル

間に比例して中性化深さが大きくなっているが，既往の知見 [4]にもあるように，フライアッシュを内割り混和した FA 配合では N 配合よりも大きな中性化深さを示している。これは，FA 配合では，単位セメント量が N 配合



図－１０　促進中性化供試体中の差吸光度分布

よりも少ないことで $Ca(OH)_2$ 生成量が少ないことと，フライアッシュのポゾラン反応で $Ca(OH)_2$ がさらに消費されることによる。

図－９によると，同じ促進中性化をおこなっても，吸光度スペクトルの形状は大きく異なり，N 配合は表面から中性化の影響を受けていないコンクリート内部へ深さが大きくなると，徐々に吸光度ピークが大きくなっていることが明確に分かるが, FA 配合は全体的に吸光度ピークが判別しにくくなっている。これは，**図－５**にも示したように，中性化した供試体表面のみならず，供試体内部においてもポゾラン反応の影響で $Ca(OH)_2$ 含有量が低下していることが原因と考えられる。

図－１０では，**図－９**では判別しにくかった波長 1412 nm 付近の吸光度ピークの変化が定量的に表現されている。N 配合では，中性化部分である表層位置のみが，マイナスの差吸光度を示しているが，未中性化と判定された中性化フロント部分においても，コンクリート深部と比較して小さな差吸光度を示している領域が見られる。これは，フェノールフタレインでは判定できない炭酸化領域 [5]を検出している可能性がある。また，N 配合で 5 ヶ月の中性化促進を行った場合に，中性化部分の内部で差吸光度が大きくなっている領域が見られる。現時点では，その理由は不明であるが，コンクリートの炭酸化に伴い，Cl^-や Na^+などの様々なイオンが，コンクリート中を移動，濃縮することが知られており [6]，そのような現象に起因している可能性がある。FA 配合に関しては，未中性化部分も含めてマイナスの差吸光度で分布しているが，コンクリート表層の中性化部分では，特に小さな差吸光度を示しており，フライアッシュを混和した場合でも，ある程度の精度で中性化部分の判定は可能であると考えられる。

以上より，**図－７**や**図－９**に示したように，コンクリート中の差吸光度分布を測定することで，ASR，中性化と，フライアッシュ混和の影響を判別することは可能であると考えられる。

7. まとめ

本研究結果をまとめると次のようになる。

(1) 本研究で作製したフライアッシュ内割混和モルタルおよびコンクリートは，無混和の場合よりも，細孔溶液のアルカリ性が低下し，ASR による膨張は抑制され，中性化は促進された。

(2) フライアッシュを混和した場合の差吸光度⊿(1412-1430)は，無混和の場合よりも小さく，フライアッシュのポゾラン反応が進行する材齢ではマイナスの値を示した。

(3) コンクリート中の ASR の進行および，中性化の進行に伴って差吸光度⊿(1412-1430)の値は低下したが，コンクリート表面から深さ方向の差吸光度分布を測定することで，差吸光度低下の原因は推定できることがわかった。

謝辞

本研究に用いたフライアッシュは四国電力（株）からご提供いただきました。また，細孔溶液の化学分析は電気化学工業（株）七澤章氏にご協力いただきました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

1) 山本晃臣，郡政人，上田隆雄，七澤章：塩分浸透形態が近赤外分光法の吸光度スペクトルに与える影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.32，No1，pp.1667-1672，2010

2) 松本義章，上田隆雄，山本晃生：近赤外分光法による ASR 劣化コンクリートの診断に関する検討, コンクリート工学年次論文集，Vol.33，No.1，pp. 1787-1792，2011.7

3) 金田尚志，石川幸宏，魚本健人：近赤外分光イメージングによるコンクリートの分析，コンクリート工学，Vol. 44，No. 4，pp. 26-32，2006.4

4) 土木学会：コンクリートライブラリー132　循環型社会に適合したフライアッシュコンクリートの最新利用技術，2009.12

5) 佐伯竜彦，大賀宏行，長滝重義：中性化によるコンクリートの微細組織の変化，土木学会論文集 No.420/V-13，pp. 33-42，1990.8

6) 小林一輔：コンクリートの炭酸化に関する研究，土木学会論文集 No.433/V-15，pp. 1-14，1991.8