

論文 近赤外分光法によるポリマーセメントモルタルの硫酸腐食評価

野並 優二^{*1}・塚越 雅幸^{*2}・上田 隆雄^{*3}

要旨: 微破壊試験手法の1つである近赤外分光法を用いて、地下水構造物に用いられた際に生じる化学的なポリマーセメントモルタルの劣化度の評価手法について検討を行った。試験体は、普通ポルトランドセメントに対してアクリル系ポリマーの混合割合を5~20%として作製した。この試験体を用いて硫酸劣化を想定した促進試験を行い、表層部の吸収スペクトルを近赤外分光法により測定した結果、セメントおよびポリマーの劣化と思われるスペクトルのピークの変化が見られた。さらに、特定のスペクトルの変化量から検量線を作成することで、ポリマーセメントの劣化の進行度合いの推定の可能性が示唆された。

キーワード: ポリマーセメントモルタル, 耐硫酸性, 近赤外分光法, 非破壊試験

1. はじめに

コンクリート構造物の劣化原因は様々あるが、下水道構造物や地下ピット等では硫酸等の化学物質による劣化が多い。このため、比較的耐酸性の強いポリマーセメントを用いた表面仕上げや、断面修復などが適用される場合があるが、このような構造物においても劣化や再劣化が起こることが報告されている。これら構造物の維持管理を適切に行う必要があり、点検・診断技術の重要性が高まっている。これまでに対象物に超音波を当て、その反射波を電圧に変換することで対象物の内部の状態を確認する超音波法や、打撃などにより衝撃弾性波を入力し、発生する振動の波形を解析することで定量的な評価を行う衝撃弾性波法など多くの劣化度判定手法が提案されてきており、劣化事象に応じてこれらを使い分けることで劣化現象を把握が可能であるとされている。しかし、補修範囲や深度の調査には多大の時間と費用がかかることから、迅速で手軽な測定方法が望まれている。

ここでは、非破壊検査手法の1つである近赤外分光分析に着目をした。近赤外分光法はこれまでに医療・食品関連分野²⁾での活用の他に、建設業界においてもコンクリートの劣化の推定、たとえば近赤外反射スペクトルから塩化物イオン濃度の推定や³⁾、中性化の進行予測⁴⁾、ASRの判定等⁵⁾への応用が進められている。さらに、前報での研究⁶⁾では、近赤外分光法によるポリマーセメント中の、ポリマーおよびセメントの各成分量とその分布状況の定量的な評価方法について提案している。

そこで、本研究では近赤外分光法によるポリマーセメントモルタルの硫酸劣化度評価について検討を行う事を目的とした。

2. 実験概要

2.1 使用材料

セメントは普通ポルトランドセメント（密度：3.16 g/cm³）、細骨材は徳島県阿波市市場町産砕砂（密度：2.57 g/cm³）、ポリマーは市販のアクリル酸エステル系エマルジョン（密度：硬化時およそ1.0 g/cm³）を用いた。

2.2 試験体の作製

試験体の調合は表-1に示す通り、水セメント比（重量比）を40%、砂セメント比（重量比；以下S/C）を150%と一定とし、ポリマーセメント比（重量比；以下P/C）を0, 5, 10, 20%とした。これら調合条件にてJIS A 1171に準拠し練り混ぜた。その後、寸法40×40×160 mmに成型後、20±2°C, 80±8%R.H.の環境で2日、20±2°Cの水中で5日、20±2°C, 60±6%R.H.の環境で21日間養生を行い作製した。近赤外分光法および反射電子像による成分変化の評価に用いる試験体は、養生後40×40×40 mmの試験体になるように分割したものをを用いた。

2.3 硫酸劣化試験

JIS 原案「コンクリートの溶液浸せきによる耐薬品性試験方法（案）」に準じて行い、浸漬溶液は5%硫酸溶液を

表-1 ポリマーセメントモルタルの調合

配合名	W/C (%)	S/C (%)	P/C (%)	単位量 (kg/m ³)			
				W	C	S	P
P/C 0	40	150	0	307	769	1153	0
P/C 5			5	296	740	1110	37
P/C 10			10	285	714	1071	71
P/C 20			20	266	666	999	133

*1 徳島大学大学院 知的力学システム工学専攻建設創造システム工学コース (学生会員)

*2 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)

*3 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)

用いた。硫酸は設定濃度を保つように、1週間ごとに交換を行った。浸漬方法は全面浸漬とした。

2.4 圧縮強度試験

圧縮強度試験は JIS A 1172 に準拠し行った。測定時期は、硫酸浸漬なし、浸漬 1 日、3 日 7 日、28 日とした。

2.5 SEM による微細構造観察

ポリマーセメントモルタルでの硫酸劣化により生じる、セメントおよびポリマーの化学的変化を、走査型電子顕微鏡 (SEM : Scanning Electron Microscope) により微細構造を観察した。

観察を行う前に、電気伝導性を与えるために約 10 nm の白金コーティングを行った。観察には反射電子検出器を付属している走査型電子顕微鏡を使用して、倍率 200 倍にて反射電子像 (以下 BEI) の測定を行った^{7, 8)}。加速電圧は 15kV でワーキングディスタンスは 10 mm で行った。また、観察の対象元素としては、ポリマーの構成成分である炭素 (C) 元素、セメント硬化体の主成分と考えられるカルシウム (Ca) 元素と、細骨材の主成分と考えられる珪素 (Si) 元素とした。

BEI では元素番号の違いにより輝度が異なり、元素番号が小さい方が暗く、明るいほど元素番号が大きい。既往の研究⁸⁾より、元素番号とそのコントラストを表す BSE 係数の関係は以下の式 (6) によって表せる。

$$\eta_0 = -0.0254 + 0.016Z - 1.86 \times 10^{-4}Z^2 + 8.3 \times 10^{-7}Z^3 \quad (6)$$

ここで、 η_0 : BSE 係数, Z : 元素番号

これより、Ca 元素の BSE 係数は 0.2268 となり、Si 元素の BSE 係数は 0.2009 となり、C 元素では 0.0641 となる。Ca 元素, Si 元素, C 元素の順で高い値を示しており、このことから元素の判別が可能である。また劣化による成分変化は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ から CaSO_4 と変質することによる輝度の変化で行った。

2.6 近赤外分光法の概要⁹⁾

2.6.1 近赤外分光装置の概要

近赤外分光法による測定方法を写真-1 に示す。測定に用いた装置は 350 から 2500 nm の高波長域をサンプリング間隔 1.4 nm と 2.0 nm で高速スキャンでき、リアルタイム連続波長を表示することが可能である ASD 社製の Field spec pro, 光源受光一体型のリフレクタンスプローブを用いた。白板にはセラミックス製スペクトロン標準反射鏡を使用した。粉体資料の測定を行う際には、専用セル (内径 30 mm × 高さ 13 mm) を用いた。

2.6.2 近赤外分光法による測定方法

近赤外分光法での評価に用いる吸光度は以下の方法で算出する。

- 1) 白板の反射光の強さ $I_s(\lambda)$ を測定
- 2) 試料の反射光の $I(\lambda)$ を測定

- 3) 以下の式 (1) を用いて反射率 $R(\lambda)$ を算出し、これから式 (2) を用いて吸光度 $A(\lambda)$ を算出

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

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

また、今回用いるポリマーセメントモルタルのようにポリマー、セメント、細骨材といった複数の材料で構成されている材料の劣化を評価する際には、同じ波長の範

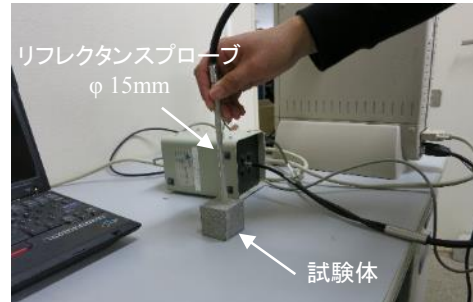


写真-1 近赤外分光法による測定

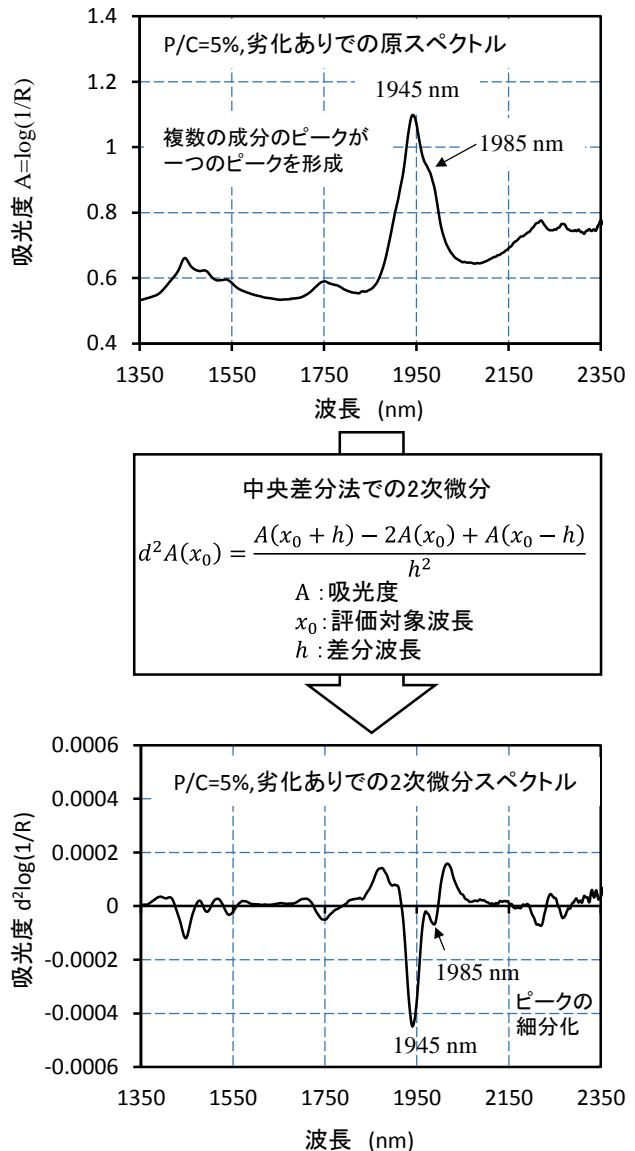


図-1 近赤外分光法による解析方法

囲で、複数の材料の成分が変化することが考えられる。そこで本研究では図-1に示すように解析を行うこととした。近赤外分光法による評価は測定により得られた吸光度スペクトルを±2nmの範囲5点の吸光度を用いて平滑化した原スペクトルおよび平滑化した原スペクトルを中央差分法により2次微分することで原スペクトルの傾きの変化率に変換した2次微分スペクトルにより、ピーク波長域を特定することとした。2次微分スペクトルでは位相が反転するため、成分の光の吸収によるピークは負の値としてあらわされる。また、「2次微分化により3nm程度のピーク位置の変化が生じるが、原スペクトルの平滑化の影響と比較すると小さな値であると考えられるため考慮しないこととした。

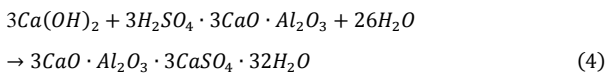
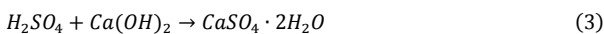
2.6.3 ポリマーセメントモルタルの構成材料評価

ポリマーセメントモルタルの構成材料である、ポリマー、セメント、細骨材それぞれの評価を行うために材料単体での近赤外分光法による測定を行った。またセメントは水和により組成が変化するため、実環境で測定をする際に、セメント単体でのデータを利用することができないと考えられる。そこで、セメントペーストを別途作製し、28日水和後のセメントのピークの測定を行った。また、ポリマーセメントモルタルではポリマー、セメント、細骨材により構成されているため、近赤外分光法による測定結果が複数の材料のピークの和となっていることが考えられる。そこで、P/Cを5%と一定とし、S/Cを75, 150, 300%と変化させたもの、S/Cを150%と一定にし、P/Cを0, 5, 10, 20%と変化させたものを作製し、ポリマーセメントモルタルの成分比率が吸光度に与える影響の評価を行った。

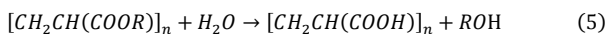
2.6.4 近赤外分光法による硫酸劣化評価

硫酸によるポリマーセメントモルタルの成分であるセメントおよびポリマーは以下の化学式¹⁰⁾で示すように変化すると考えられる。

セメント：



ポリマー：



よって近赤外分光法による評価はセメント成分の評価は $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ で行い、ポリマー成分の評価はRの分離によって評価を行うこととした。

近赤外分光法による測定は、供試体の表層部を行い、測定時期は、表層部では成分変化が早期で起こることが考えられるため、劣化なし、1時間、3時間、6時間、12時間、1日、3日、7日、28日とした。

3. 実験結果

3.1 硫酸劣化による外観の変化

硫酸浸漬28日での試験体を写真-2に示す。P/C=0%では、表層部のペーストが離脱し、細骨材が露出していることが確認された。それに対しP/C=5, 10, 20ではペーストの離脱が一部分のみで確認され、P/Cが増加するにつれ外観の変状が少なくなる傾向が見られた。しかし、P/C=20%のものでは内部から劣化が進行していることが確認された。

3.2 硫酸劣化による圧縮強度の変化

劣化なしおよび浸漬1日、3日、7日、28日での圧縮強度を図-2に示す。劣化なしの状態での圧縮強度はP/Cが増加するにつれ低下していくことが確認された。また、浸漬28日での強度はP/C=0, 5, 10%のものではほぼ同等となったことからポリマーを混入させることにより、耐硫酸性が向上することが確認された。しかし、P/C=20%

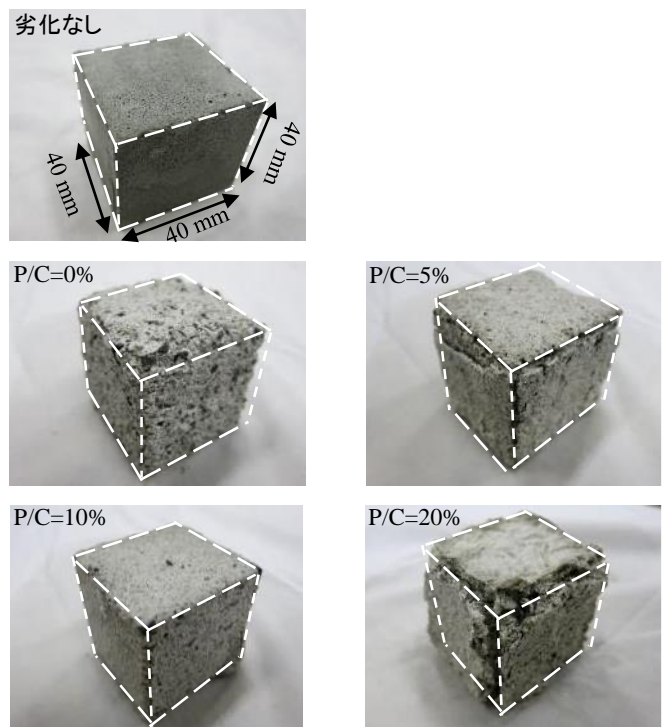


写真-2 硫酸浸漬28日での外観

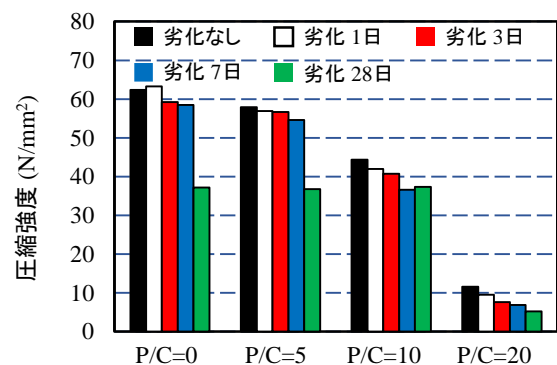


図-2 硫酸劣化による圧縮強度の変化

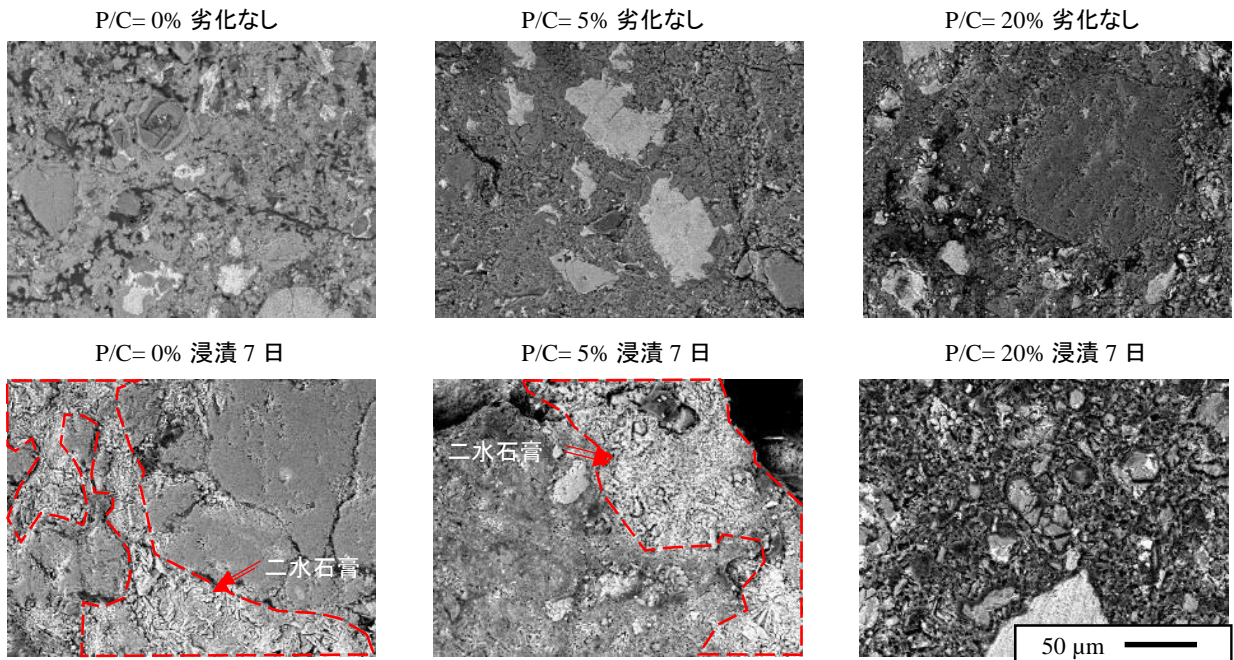


図-3 SEMによる微細構造観察の結果

のものでは劣化なしの状態、圧縮強度がほかの調合に比べ著しく低い値となった。この結果から、内部での微細構造がその他の調合のものとは異なっていたと考えることができ、硫酸による浸漬による外観の変化の違いは、内部の微細構造に違いが生じていたからだと考えられる。ポリマーの混入量の増加による微細構造の変化は、既往の研究¹¹⁾でも確認されており、表層部で早期におけるポリマーの被覆により、内部でのセメントの水和反応が十分に起こらなかったために、微細構造に違いが生じたためであると考えられる。

3.3 SEMによる微細構造観察結果

硫酸劣化なしおよび硫酸浸漬7日での微細構造の観察結果を図-3に示す。P/C=0, 5%のものでは劣化なしでは確認されなかった結晶が浸漬後には観察された。この結晶は、既往の研究¹²⁾で報告されている二水石膏の結晶と同様の構造をしているため、セメントの変質により二水石膏が生成していると考えられる。また、ポリマー混入量の多いP/C=10, 20%のものでは、セメントの変質のみでなく、ポリマーの分解により、ポリマー部分の欠落が確認された。

3.4 材料ごとの吸光度スペクトル

ポリマーセメントモルタルを構成する材料の吸光度を図-4に示す。また、セメントペーストでの測定結果および硫酸によるセメントの変質によって、生成すると考えられる二水石膏の吸光度を図-5に示す。セメント粉末では吸光度にはピークが確認されなかった。しかし、セメントペーストでは1400 nm付近および1950 nm付近でのピークが確認されたこれはセメントの水和によるものであると考えられる。二水石膏は、波長1420 nm, 1750

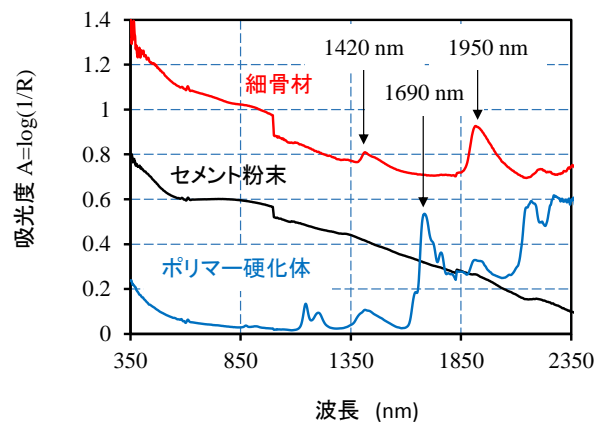


図-4 構成材料の吸光度

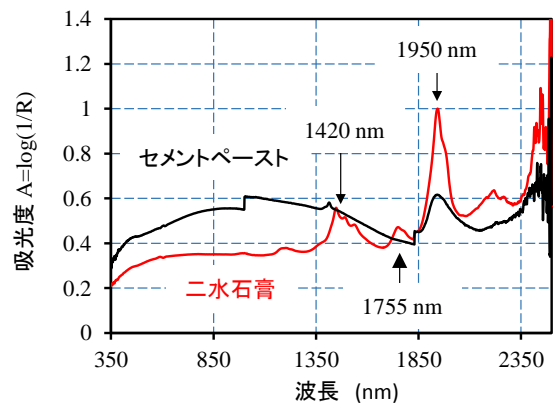


図-5 Ca化合物の吸光度の違い

nm, 1950nm付近および2240 nm付近でピークを示した。また、二水石膏はセメントペーストと比べると、1950 nm付近での吸光度が増加している。吸光度が増加した理由としては、セメント粉末ではピークがなかったのに対して、水和が起こったと考えられるセメントペーストではピークを示したことから、水酸化カルシウムと二水石膏

での OH 基の量が増加することによるものであると考えられる。

砂セメント比を容積で変化させ作製した試験体での原スペクトルを図-6 に示す。砂セメント比が小さなものでは、1400 nm 付近での吸光度が増加するという傾向が見られた。しかし、1950 nm 付近での吸光度は砂セメント比を変化させても、変化が見られなかった。これらのことから、1400 nm 付近の吸光度はセメントの水和による影響が大きいと考えられる。また、ポリマー成分のみがピークを示している波長 1690 nm 付近でのピークは砂セメント比を変化させて作製した試験体では確認することができなかった。この理由としては、ポリマーセメント比が低かったため、セメントおよび細骨材の吸光度が大きな影響を与えるためであると考えられる。また、P/C を変化させ作製した試験体での原スペクトルおよび 2 次微分スペクトルを図-7 に示す。原スペクトルからは全ての調合で確認することができなかったが、2 次微分スペクトルでは P/C=10%、20% の調合では波長 1690 nm 付近でピークが確認された。確認されたピークの成分は、ポリマー量を増加させることで確認することができたことや、図-5 に示したポリマー硬化体の吸光度スペクトルが波長 1690 nm 付近でピークを示していることから、ポリマー成分を示していることが考えられる。

3.5 近赤外分光法による硫酸劣化試験評価の結果

近赤外分光法による硫酸劣化後の試験体での結果の原スペクトルを図-8 に示す。また、吸光度の変化の大きな波長域での原スペクトルおよび 2 次微分スペクトルの一部を図-9 に示す。図-7 では浸漬時間 1 時間で、魚本らの研究¹³⁾で報告されている波長 1755 nm での二水石膏によるピークの発生が確認された。また、二水石膏がピークを示す 1755 nm 以外の波長域である 1420、1950 nm 付近での吸光度は P/C=0% のもので硫酸浸漬 7、28 日のものでは浸漬 1 時間の結果に比べ減少が確認された。こちらの波長域は OH 基のピークを示すことから二水石膏の評価に用いることは困難であると考えられる。このことから、二水石膏の成分量評価に用いるのに適している波長域は波長 1755 nm 付近での吸光度であると考えられる。また、P/C=20% では劣化なしおよび、硫酸浸漬 1 時間のもので、ポリマー成分を示す波長 1690 nm 付近でのピークを確認することができたが、浸漬 7 日のものではピークを確認することができなかった。式(5)に示したように硫酸により、ポリマーの分子鎖が破断しメチル基の量が減少したためであると考えられる。また、硫酸劣化が進行していくにつれポリマーのピークの減少が確認されたのに対して、1755 nm 付近でのピークは確認することができなかった。この傾向は、微細構造観察での結果と同様の傾向であった。

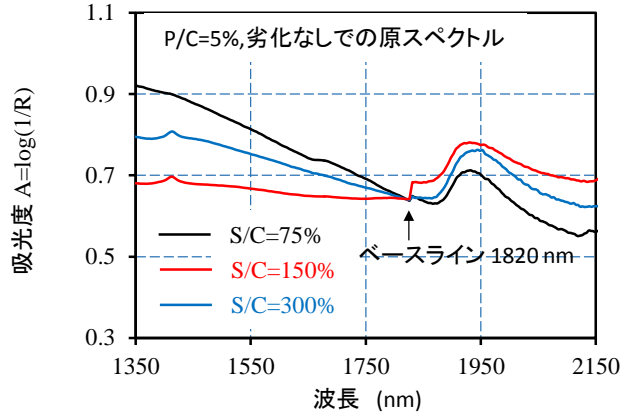


図-6 S/Cの変化による吸光度の違い

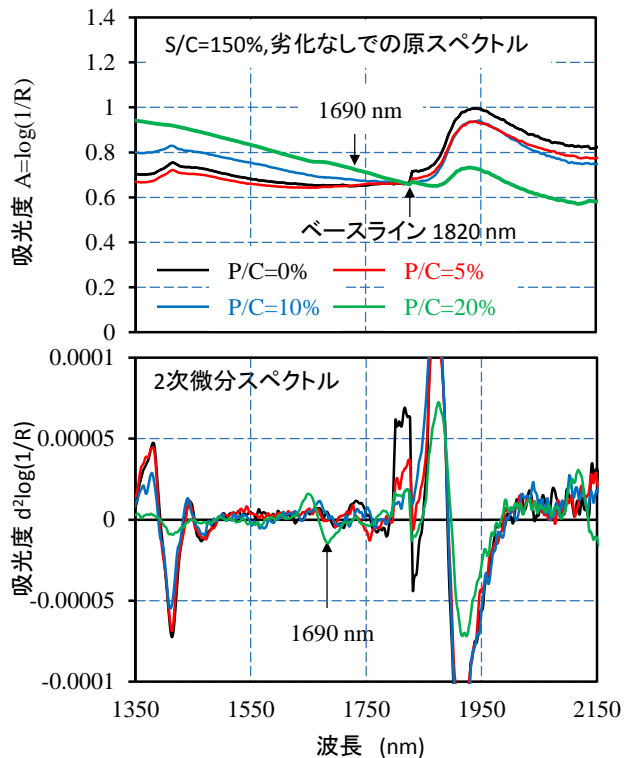


図-7 P/Cの変化による吸光度の違い

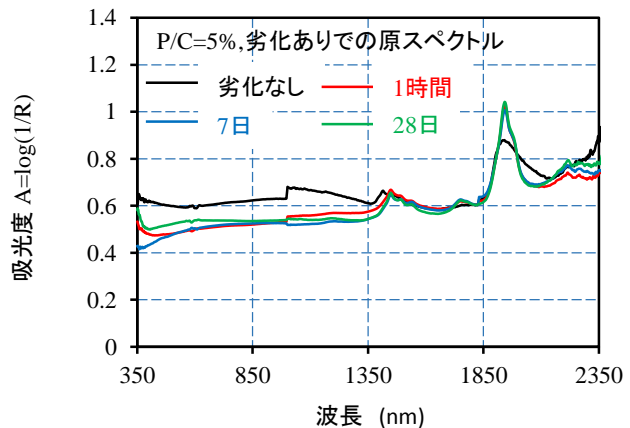


図-8 硫酸劣化によるスペクトルの変化

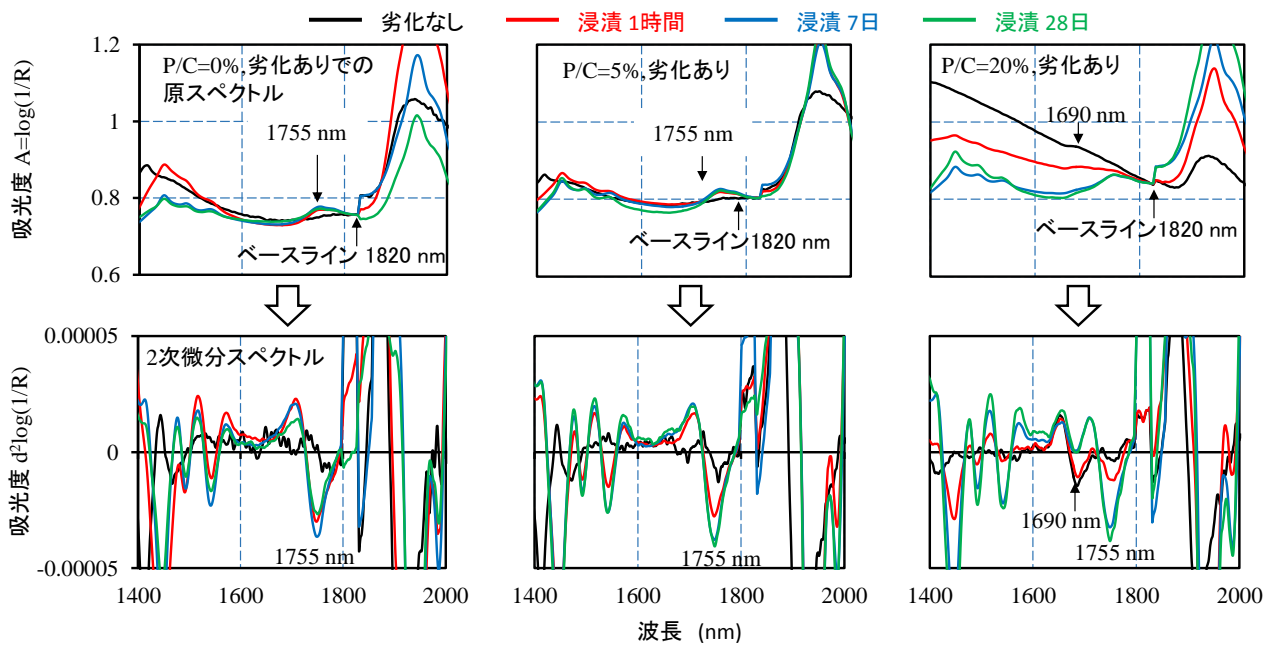


図-9 硫酸劣化によるスペクトルの変化

4. 結論

近赤外分光法によるポリマーセメントモルタルの硫酸劣化の評価の可能性について検討を行うためポリマーセメントモルタルを硫酸浸漬し測定を行った。硫酸劣化により生じる二水石膏の分子式の一部である SO_4 のピークが波長 1755 nm 付近で確認することができた。測定を行った表層部での微細構造を SEM により観察するとセメントの変質による二水石膏の生成を確認することができ、1755 nm 付近での吸光度を測定することで二水石膏を測定することができた。また、ポリマーにおいては波長 1690 nm 付近でのピークが減少するという傾向が一部の調合では確認された。こちらはポリマーを構成するメチル基の破断によるものと考えられ、微細構造を SEM により観察を行うとポリマーの分解が確認された。

参考文献

- 1) 西岡啓介, 渡辺健, 橋本親典, 大津政康: 弾性波法における入力波長と部材寸法の関係が弾性波伝播速度に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.2, pp.655-660, 2007
- 2) 的場輝佳: 近赤外分光法と調理科学非破壊分析法の調理科学への応用, 調理科学, Vol.23, No.4, pp. 341-347, 1990
- 3) 石川幸宏, 金田尚志, 魚本健人, 矢島哲司: 近赤外分光イメージングによるコンクリート中の塩分の定量化に関する提案, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.28, No.1, pp.1865-1870, 2006
- 4) 上田隆雄ほか: 近赤外分光法を用いたセメント硬化体中の塩化物イオンの検出, コンクリート工学論文集, Vol.29, No.2, pp.769-774, 2007

- 5) 松本義章ほか: 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
- 6) 野並優二, 塚越雅幸, 上田隆雄: 近赤外分光法によるポリマーセメント系仕上材料の組成分布評価手法, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.2014-2019, 2014
- 7) Karen L. Scrivener: Backscattered Electron Imaging of Cementitious Microstructures: understanding and quantification, Cement and Concrete Composites, No.26, pp.935-945, 2004
- 8) 胡桃澤清文: 反射電子像及びエネルギー分散型 X 線解析により測定した元素分布像による硬化セメントペーストの観察, 日本建築学会構造系論文集, No.595, pp.9-15, 2005.9
- 9) 尾崎幸洋, 河田聡: 近赤外分光法, 日本分光学会 測定法シリーズ 32, 学会出版センター, 1998
- 10) 豊田えみ子, 坪内健治郎: 塗料・塗装と分析技術表面・局所の分析, 塗料の研究, No. 141, pp. 27-34, 2003
- 11) 伊藤正憲, 加藤佳孝, 魚本健人: 各種環境条件化におけるポリマーセメント系断面修復材の性能評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.1757-1762, 2006
- 12) 堀口至, 福本直, 岩田数典, 市坪誠: PFBC 灰硬化体の耐硫酸性に対する微細構造の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.1855-1860, 2009
- 13) 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, コンクリート工学テクニカルレポート, Vol.44, No.4, pp. 26-32, 2006