

論文 各種表面含浸材を適用したモルタルの近赤外分光法による評価に関する検討

児玉 昂大^{*1}・上田 隆雄^{*2}・山本 晃臣^{*3}

要旨：コンクリート構造物への劣化因子の侵入抑制やコンクリート中の鉄筋腐食抑制効果が期待できる各種表面含浸材の適用が進んでいる。ただし表面含浸材は塗布後のコンクリートの外観が変化しないため、塗布含浸の範囲や改質状況の把握が困難である。そこで本研究では、非破壊検査手法である近赤外分光法を用いることによる各種表面含浸材を塗布したモルタル表層の改質状況把握を目的として、実験的検討を行った。この結果、表面含浸材を塗布することにより、モルタルの波長 1455 nm 付近の吸光度スペクトルに変化が見られ、シラン系含浸材とけい酸塩系含浸材では吸光度スペクトルの変化の傾向が異なることがわかった。

キーワード：表面含浸材, 近赤外分光法, 吸光度スペクトル, 含浸深さ, 防食効果

1. はじめに

コンクリート構造物の様々な劣化現象に対する予防保全対策として、各種表面含浸材の適用が拡大している。表面含浸材は大きくシラン系含浸材とけい酸塩系含浸材に分類することができ、シラン系含浸材はコンクリート表層部分に吸水防止層を形成することでは水効果が得られるのに対し、けい酸塩系含浸材は、コンクリート表層部分にけい酸カルシウム水和物を反応析出させることで、表層を緻密化させたり、ひび割れを閉塞させる効果が期待できる¹⁾。

このような一般的な表面含浸材に加えて、近年では、高含浸性の腐食抑制型の表面含浸材が開発され、注目されている。一般的な表面含浸材の含浸深さはコンクリート表面から数 mm 程度であるが、腐食抑制型の表面含浸材は、コンクリート中の鉄筋近傍まで浸透して鉄筋周辺に防せい層を形成すると言われている²⁾。

様々な種類の表面含浸材の共通の特徴として、含浸後もコンクリート構造物の外観に変化が無いことが挙げられる。そのため、一般に表面含浸材の含浸深さやコンクリート表層の改質程度を、コンクリート表面のはつ水状況などのみで定量的に確認することは困難であり、現場で簡易に確認する手法の確立が求められている。

一方、著者らはこれまでの検討で、コンクリート中の塩化物イオン（以下 Cl^- とする）濃度³⁾や ASR ゲル⁴⁾、表層の含水率⁵⁾等を検出する手法として、近赤外分光法の活用に関する検討を進めてきた。本手法は、対象とするコンクリートに近赤外光を照射し、得られた吸光度スペクトルからコンクリート中の種々の物質含有量を推定するものあり、現場で短時間に測定が可能である。

そこで本研究では、新たな近赤外分光法の応用として、

各種表面含浸材による表層改質状況評価手法としての可能性をモルタル供試体を用いて検討することとした。本研究では、鉄筋を埋設したモルタル供試体も併せて作製し、表面含浸材によるモルタル中の鉄筋腐食抑制状況と近赤外分光法で得られる吸光度スペクトルとの相関関係も含めて検討することとした。

2. 実験概要

2.1 モルタル配合と使用材料

本実験で用いたモルタルの配合およびスランプ、圧縮強度を表-1に示す。ここに示すように、配合は2種類で、W/Cを40%および55%とし、S/Cは両配合とも2.5となるように配合設計を行った。なお、鉄筋モルタル供試体を作製する場合には、初期混入 Cl^- 量が 8.0 kg/m^3 となるようにあらかじめ NaCl を練混ぜ水に溶解させて混入した。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： $3280 \text{ cm}^2/\text{g}$ ， R_2O ： 0.56% ），細骨材は、徳島県阿波市市場町砕砂（表乾密度： 2.57 g/cm^3 ，F.M.： 2.79 ）を用いた。

使用した含浸材はシランシロキサン系含浸材（以下シラン系とする）、アミノ基を有するシラン系含浸材（以下アミノ・シラン系とする）およびけい酸ナトリウムを主成分とするけい酸塩系含浸材の3種類とした。

アミノ・シラン系含浸材は、アミノ基の効果によって反応速度が遅延されたシラン成分がコンクリート中の鉄筋近傍まで浸透しシリコーン化することで、鉄筋表面に保護層を形成することが期待されている。

2.2 供試体の作製および養生

本研究で作製した供試体は一辺 100 mm の立方体無筋モルタル供試体、および、一辺 100 mm の立方体モルタ

*1 徳島大学大学院 創成科学研究科理工学専攻 社会基盤デザインコース (学生会員)

*2 徳島大学大学院 社会産業理工学研究部社会基盤デザイン系教授 工博 (正会員)

*3 (株)フジタ建設コンサルタント 第二事業部課長 工博 (正会員)

表-1 モルタルの配合および諸物性

W/C (%)	S/C	単位量 (kg/m ³)			モルタルフロー(mm)	28日圧縮強度(N/mm ²)
		C	W	S		
40	2.5	592	237	1480	108	71.5
55	2.5	543	299	1358	181	54.6

ルに対して型枠側面(暴露面)からのかぶり30mmとなるように丸鋼φ13mmを配した鉄筋モルタル供試体(図-1参照)の2種類とした。なお、モルタルから突出する丸鋼端部はエポキシ樹脂を塗布した。打設の翌日に脱型し、20℃恒温室中で所定の期間の封緘養生を実施した。供試体の本数は、各表面含浸材種類ごとに2体ずつとした。ただし、鉄筋モルタル供試体の場合は、Cl⁻混入モルタルを用いて作製した。

無筋モルタル供試体は、91日間の封緘養生を実施した後、型枠側面1面を暴露面とした残りの面にエポキシ樹脂を塗布し、暴露面の表面含水率が高周波式水分計で約8%になるまで気中保管を行った上で、各種表面含浸材の塗布を実施した。さらに14日間の養生を行いながら、表面含浸材を塗布した供試体表面部分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。なお、塗布後14日間の養生方法は表面含浸材種類によって異なり、シラン系およびアミノ・シラン系表面含浸材を塗布した場合は、20℃、60%R.H.恒温室中で気中保管とし、けい酸塩系表面含浸材を塗布した場合は、供試体を湿布で包み、ジップ付きのビニール袋に入れて20℃恒温室中で保管した。

鉄筋モルタル供試体は、28日間の封緘養生終了後、図-1に示した暴露面以外の部分にエポキシ樹脂を塗布した。この供試体に対して、無筋モルタル供試体と同様の方法で表面含浸材の塗布を行い、14日間の養生を行った。さらに、40℃恒温室中で湿空保管を4日、その後気中乾燥(60% R.H.)を3日の7日間を1サイクルとして16サイクル112日間の鉄筋腐食促進試験を行いながら、鉄筋の電気化学的腐食指標測定を実施した。湿潤期間中は供試体を湿布で包み、ジップ付きのビニール袋に入れて40℃恒温環境で保管した。湿潤期間終了後は供試体を20℃恒温室に移動した翌日に電気化学的鉄筋腐食評価指標の測定を実施した。また、促進試験終了後に供試体のモルタル部分を乾式カッターで切断し、切断断面内において暴露表面から深さ方向の吸光度スペクトル分布を測定した。

2.3 近赤外分光法による吸光度スペクトル測定

近赤外分光法による吸光度の測定は、著者らのこれまでの検討³⁾と同様のASD社製の可搬型分光装置(波長域:350~2500nm, サンプル間隔:1.4nm)を用い

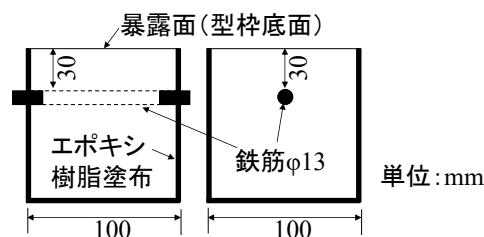


図-1 鉄筋モルタル供試体の概要

た。測定にあたっては、φ10mmの光源受光一体型接触型プローブ(以下コンタクトプローブとする)またはφ6mmの細径プローブをモルタル表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 $I_s(\lambda)$ を測定
- 2) 試料の反射光の強さ $I(\lambda)$ を測定
- 3) 式(1)により反射率 $R(\lambda)$ を算定し、これを用いて式(2)により吸光度 $A(\lambda)$ を算出

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

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

無筋モルタル供試体は、測定面表面を紙やすりで軽く研磨した後表面の微粒分をブロワーで除去し、コンタクトプローブを用いて各面2点の吸光度スペクトル測定を実施した。測定は、含浸材塗布前、塗布後養生3日、7日および14日時点とし、湿布養生を行ったけい酸塩系表面含浸材塗布供試体については、測定前日に湿布から取り出して測定面を乾燥させた。

鉄筋モルタル供試体は、112日間の乾湿繰返しによる鉄筋腐食促進期間終了後の切断面に対して、暴露面表面から深さ3mm、15mmおよび30mm位置における吸光度スペクトルを細径プローブを用いて測定した。ただし、この場合は、測定点の含水状態の影響を排除するために、切断供試体を1分間水道水に浸漬し、表面付着水を拭き取った直後から0、30、60、180、300、450、600秒間気中(20℃、60%R.H.)保管した時点で測定を実施した。

2.4 電気化学的鋼材腐食指標の測定

鉄筋モルタル供試体は、鉄筋腐食促進期間中において、乾湿繰返しの湿潤期間終了後に、乾燥期間に入る前に鋼材の自然電位、分極抵抗とモルタルかぶり部分の電気抵抗を測定した。照合電極としては飽和銀塩化銀電極(Ag/AgCl)、対極にはチタンメッシュ(20×20mm)を用い、供試体暴露面に水道水で湿らせた脱脂綿を介してこれらの電極を接触させた状態で測定を行った。電気化学的測定は、矩形波電流分極法で、高低2周波数(800Hzおよび0.1Hz)の矩形波電流の重畳パルスを印加し、両周波数のインピーダンス値の差から分極抵抗を、高周波数側のインピーダンス値から電気抵抗を求めた。この際の印加電流は100μAで一定とした。

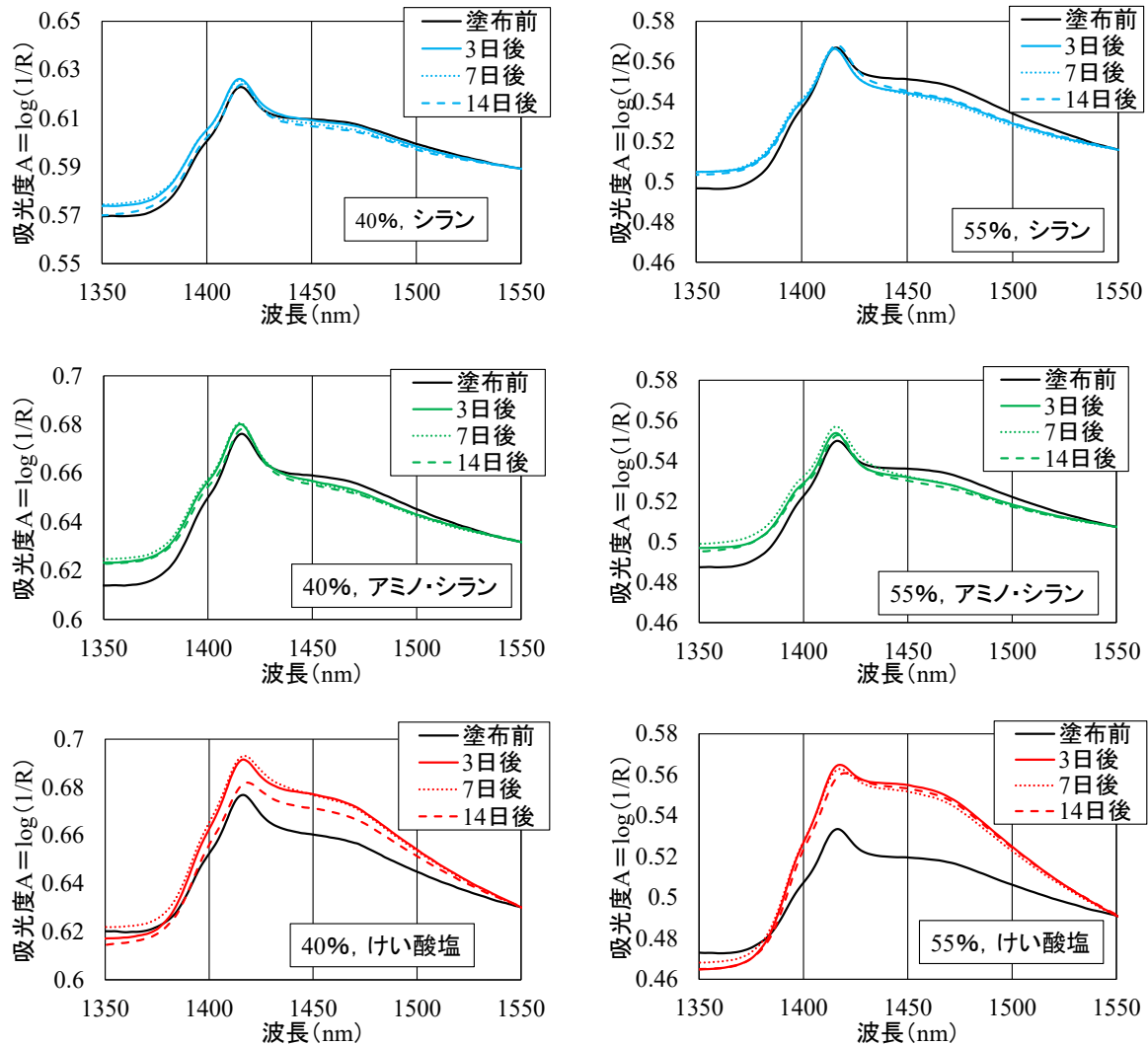


図-2 無筋モルタル供試体表面の吸光度スペクトル

3. 無筋モルタル供試体表面の吸光度スペクトル

材齢 80 日の無筋モルタル供試体に対して各種表面含浸材を塗布した前後の吸光度スペクトルの変化を図-2 に示す。これらは波長 1550 nm にベースラインを合わせて図示している。これによると、モルタルの W/C に関わらず表面含浸材塗布前後で波長 1350 nm から 1550 nm 付近の吸光度スペクトルに変化が認められた。今回の吸光度の測定は波長 350 nm から 2500 nm の広範囲で実施しているが、今回の測定では他の波長域で明確な吸光度スペクトルの変化は確認できなかった。図-2 に示した波長領域の中で、吸光度ピークとして 1412 nm 付近のやや鋭いピークと 1455 nm 付近の緩やかなピークが見られる。

著者らの既往の検討⁴⁾では、波長 1412 nm 付近の吸光度ピークはセメント硬化体中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量との相関が高く、OH 基の第 1 倍音に相当する波を検出していると考えられる。また、モルタル表層の吸水挙動を本手法で検討した結果より、波長 1400 nm から 1500 nm の領域がモルタルの含有する水 (H_2O) と相関性の高い波長領

域であることが報告⁵⁾されている。

図-2 において、シラン系およびアミノ・シラン系含浸材を塗布した場合は、塗布後の気中養生期間中に 1455 nm 付近のピークが減少している。これは、表層に形成されたはっ水層の効果によってモルタルの乾燥が急速に進んだことが原因と考えられる。一方で、けい酸塩系含浸材を塗布した場合は、1400 nm から 1500 nm の H_2O 波長領域全体で吸光度が増加している。これは、湿潤養生によるモルタル空隙中の含水率の上昇と、モルタル表層の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と含浸材が反応して生成した C-S-H ゲル中の H_2O を検出している可能性がある。表面含浸材の塗布による、このような吸光度スペクトルの変化は、モルタルの W/C が大きい方が大きくなっている。

4. 鉄筋モルタル供試体の測定結果

4.1 はっ水層厚さ

表面含浸材塗布後の養生終了後に 40℃湿空と 20℃乾燥の繰返しによる鉄筋腐食促進を 112 日間行った鉄筋モ

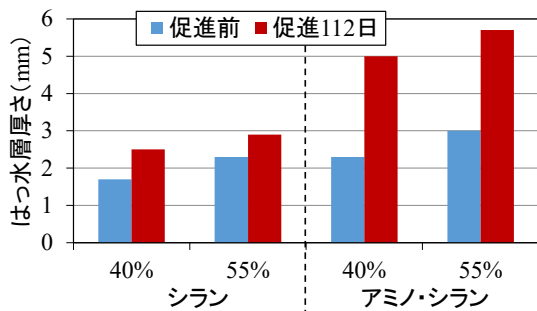


図-3 表面含浸材を塗布した鉄筋モルタル供試体の
はっ水層厚さ

ルタル供試体について、促進前と促進終了後に測定した
はっ水層厚さを図-3 に示す。なお、ここで示したはっ
水層厚さは、「JSCE-K571 表面含浸材の試験方法 (案)
②含浸深さ試験」に従って、シリラン系およびアミノ・シ
ラン系含浸材を塗布した場合のみ測定した。

図-3 によると、シリラン系含浸材のはっ水層厚さは、2
mm 程度で、W/C が大きい方がやや大きく、112 日間の
乾湿繰返し後は若干大きくなっている。一方で、アミ
ノ・シリラン系含浸材のはっ水層厚さは、促進前は2~3 mm
程度と、シリラン系と同程度であるが、112 日間の乾湿繰
返し期間を経て約 2 倍の値を示している。この原因とし
て、前述したようにアミノ基の効果によって、シリラン成
分がゆっくり反応しながらモルタル内を浸透した可能
性がある。ただし、アミノ・シリラン系を塗布した場合の
最も大きいはっ水層厚さでも 5 mm 程度であり、この試
験方法ではアミノ・シリラン系含浸材がモルタル中を数十
mm 浸透する様子は確認できなかった。

4.2 電気化学的鉄筋腐食モニタリング

乾湿繰返しによる鉄筋腐食促進を 112 日間行った鉄筋
モルタル供試体について、促進前と促進終了後に測定し
た、電気化学的鉄筋腐食指標の測定結果を図-4 に示す。

自然電位に関して、表面含浸材無塗布の場合に促進試
験を行うことで最も卑な電位である -0.25V 程度を示し
ている。ASTM C876-91 の判定基準によると、 $E < -0.23$ V
vs Ag/AgCl が腐食領域なので、 8.0 kg/m^3 の初期混入 Cl^-
によって腐食が進行しているものと推定される。これに
対して、シリラン系およびけい酸塩系含浸材を塗布した場
合には、W/C が 40% の場合にやや電位が貴変しているも
の、W/C が 55% の場合には電位の変化はほとんど見ら
れない。これは、 Cl^- を多量に含有している硬化体に従
来型の表面含浸材を塗布しても鉄筋腐食環境の改善は
難しいことを示している。一方で、アミノ・シリラン系含
浸材を塗布した場合は、他の場合より貴な電位を示して
おり、特に促進試験終了時の電位が顕著に高い。これよ
り、アミノ・シリラン系含浸材は、他の表面含浸材では困
難な、含浸材成分の鉄筋近傍までの浸透により、モルタ

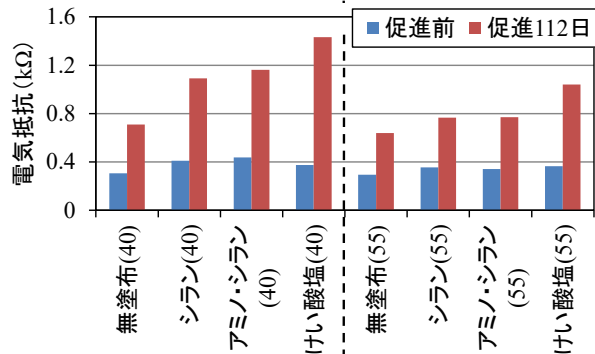
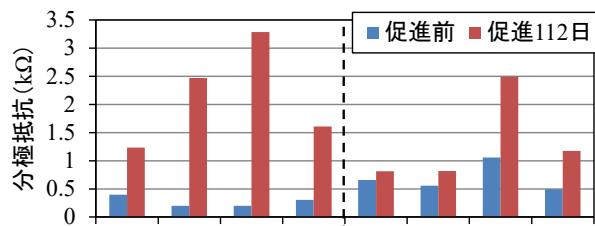
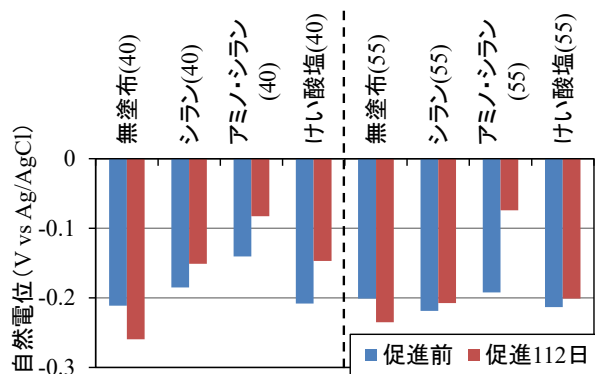


図-4 鉄筋モルタル供試体の電気化学的鉄筋腐食指標

ル中の鉄筋腐食環境が改善されたものと推定される。

値の逆数が鉄筋腐食速度に比例する分極抵抗に関し
て、特に W/C が 40% の場合に、促進試験実施後に測定
値が増大している。これは、40℃の湿潤保管時にセメン
トの水和反応が促進され、緻密な硬化体が形成されたた
めと考えられる。中でも最も大きな分極抵抗を示して
いるのが、アミノ・シリラン系含浸材を塗布した場合で
あり、W/C が 55% の場合でも同様の傾向を示している。
自然電位の結果も併せて考えると、アミノ・シリラン系含
浸材を塗布した場合に、目視で確認可能なはっ水層は、
図-3 に示したように 5 mm 程度であるが、シリラン成分
は、かぶり 30 mm 位置の鉄筋近傍まで浸透し、鉄筋表面
に腐食環境改善や腐食速度抑制に寄与する保護層を形
成したものと推察される。

かぶり部分モルタルの電気抵抗に関しては、W/C に関
わらず、促進試験期間中に増進し、特にけい酸塩系含浸
材を塗布した場合が最も大きくなっている。これより、
けい酸塩系含浸材を塗布した場合には、表層に緻密な反
応層が形成され、表面からの物質浸透抵抗性能はシリ
ラン系含浸材より有利であると推察される。ただし、 Cl^- の

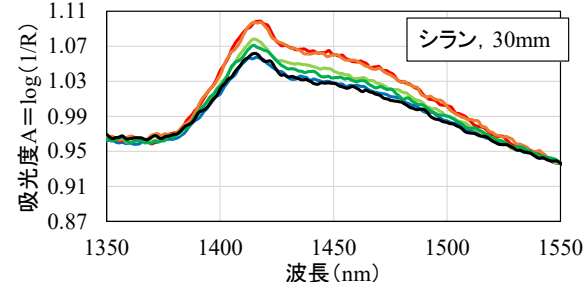
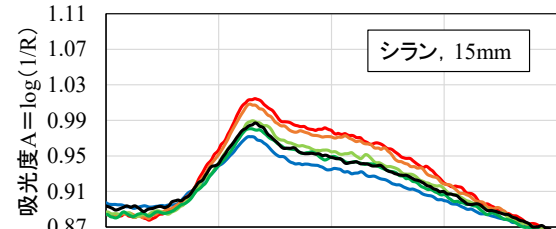
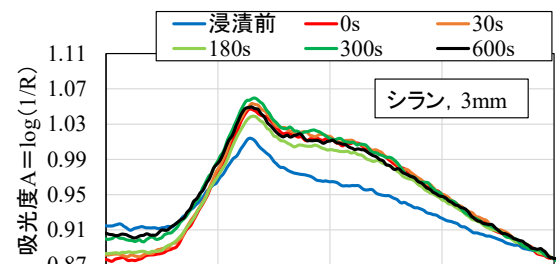
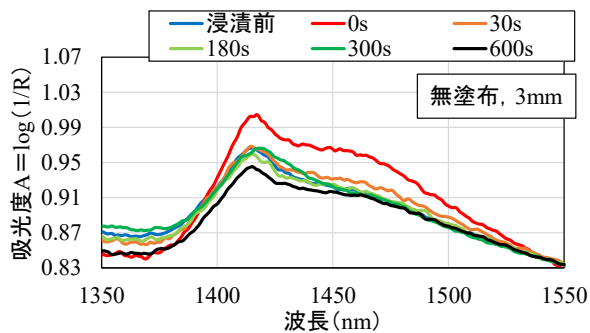


図-5 鉄筋モルタル供試体の切断面への給水後の吸光度スペクトルの経時変化（無塗布，シラン）

ような劣化因子が内在された場合には、鉄筋腐食を抑制する効果は比較的小さいと言える。

4.3 給水を行ったモルタル切断面の吸光度スペクトルの経時変化

乾湿繰返しによる鉄筋腐食促進を112日間行った鉄筋モルタル供試体について、モルタル切断面への給水後の吸光度スペクトルの経時変化を図-5 および図-6 に示す。なお、ここでは、W/Cが40%のモルタル供試体の測定データを示す。図-5の無塗布の供試体の場合には、給水のための浸漬を行った直後(0s)に1400 nmから1500 nmのH₂Oと相関する波長領域の吸光度が大きく上昇し、その後30秒で速やかに浸漬前に近いレベルまで吸光度が低下している。これに対してシラン系含浸材を塗布した場合には、最も表面に近い深さ3 mmで測定した場合は、浸漬を行った直後に吸光度が増大し、その後600秒

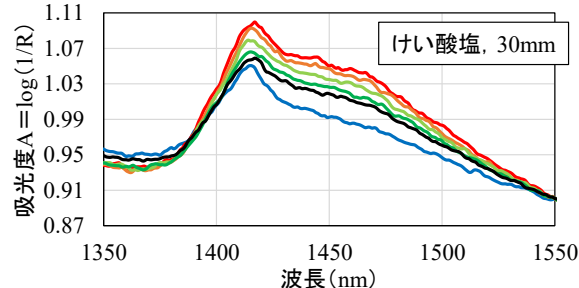
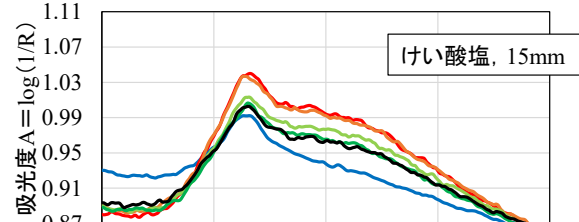
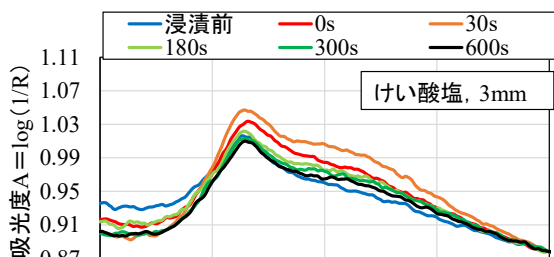
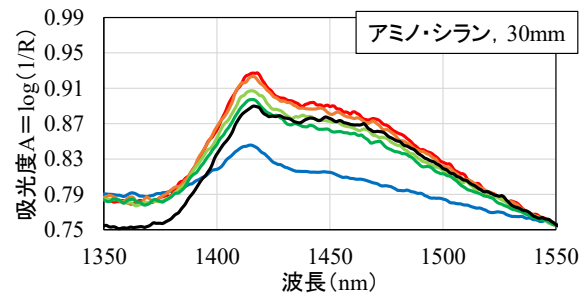
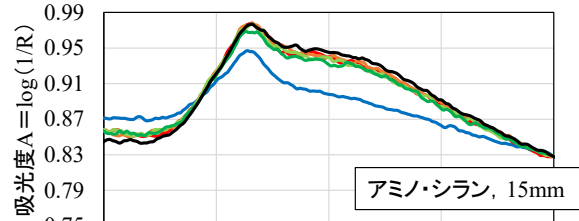
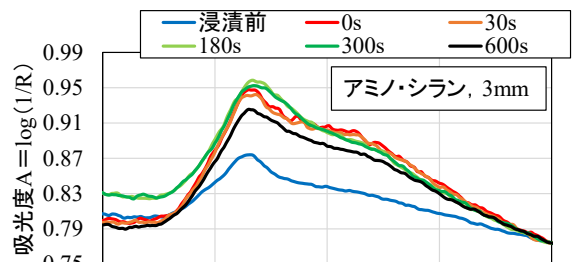


図-6 鉄筋モルタル供試体の切断面への給水後の吸光度スペクトルの経時変化（アミノ・シラン，けい酸塩）

の測定時まで吸光度スペクトルの変化は小さい。これより、モルタル表層部には水層が形成され、水分の内部への浸透を抑制していることがわかる。一方で、深さ15

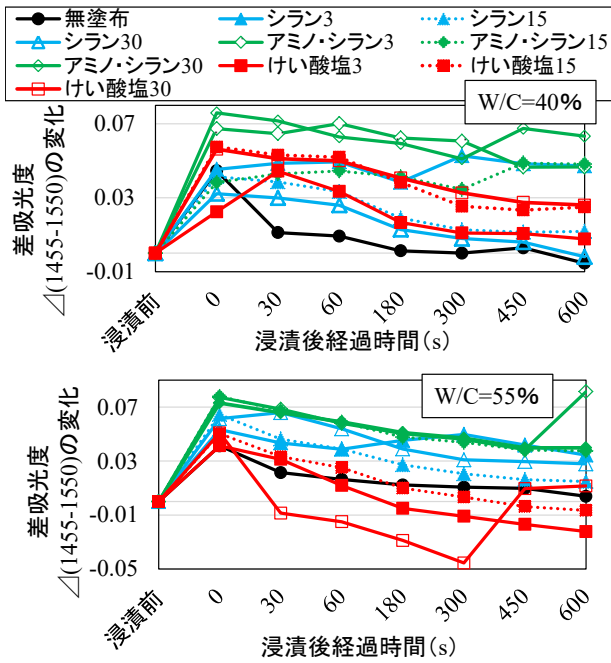


図-7 鉄筋モルタル供試体の切断面への給水後の差吸光度変化量の経時変化

mm や 30 mm で測定した結果を見ると、30 秒までは吸光度の低下は小さいが、その後低下して浸漬前のスペクトルに近づくような無塗布に近い傾向を示しており、はっ水効果は図-3 に示したようにモルタル表層に限定されていると言える。

図-6 によると、アミノ・シラン系含浸材を塗布した場合は、表面からの深さに関わらず、浸漬による給水後の吸光度スペクトルの変化は比較的小さくなっている。これは、シラン系含浸材を塗布した場合の深さ 3 mm で測定された傾向と似ており、モルタル内部への水分浸透を抑制しているものと思われる。また、シラン系含浸材を塗布した場合と異なり、鉄筋近傍でも同様の効果が認められることから、4.2 において電気化学的指標から推察されたように、シラン成分が鉄筋近傍まで浸透し、水分等の物質移動を抑制するような保護層を形成したものと考えられる。ただし、この保護層は図-3 に示したような目視で確認できるものではなく、本手法ではより詳細な物質移動を検出したものと推察される。

けい酸塩系含浸材を塗布した場合には、シラン系含浸材やシラン・アミノ系含浸材を塗布した場合に見られた吸光度スペクトルの停滞は 30 秒程度までで、その後はゆっくり吸光度が低下している様子が見られる。これはけい酸塩系含浸材を塗布してもはっ水層ほどの強い遮水効果は得られないものの、緻密な C-S-H 層の形成によって、無塗布の場合よりは水分の浸透が抑制されていることを示しているものと思われる。なお、一般にけい酸塩系含浸材の含浸深さもシラン系と同様に数 mm 程度と

言われているが、本検討では、深さ 30 mm の吸光度スペクトル変化も無塗布の場合とは異なる傾向を示していることから、適用条件によっては、けい酸塩系含浸材の影響が比較的深部に及ぶ場合もあると思われる。

図-5 および図-6 に示した吸光度スペクトルの変化を定量的に評価するための指標として、波長 1455 nm における吸光度と 1550 nm における吸光度の差を、差吸光度 $\Delta(1455-1550)$ と定義し、浸漬前の差吸光度 $\Delta(1455-1550)$ からの変化量を図-7 に示す。ここでは、図-5 および図-6 に関して前述したような吸光度スペクトルの変化がより定量的に表現されている。W/C が 55% の場合も 40% の場合と全体的な傾向は同じであるが、一部で差吸光度の変化が不自然に大きい(けい酸塩系の 30 mm など) 場合が見られるため、今後は測定誤差の把握と処理方法等について検討する必要がある。また、今回検出された吸光度スペクトルの変化とモルタルの物理量との関係や、表面含浸材としての保護性能との関係については今後の検討課題としたい。

5. まとめ

本研究結果をまとめると次のようになる。

- (1) 各種表面含浸材を塗布することで、波長 1455 nm 付近の吸光度スペクトルに変化が認められた。
- (2) 高含浸型のアミノ・シラン系含浸材を塗布したモルタル供試体中のかぶり 30 mm で埋設された鉄筋に関して、電気化学的鉄筋腐食指標の測定結果からは顕著な防食効果が認められた。
- (3) 各種表面含浸材を塗布したモルタルの切断面における、給水後の吸光度スペクトルの経時変化から、表面含浸材の浸透深さと水分移動抵抗性能の評価可能性が示された。

参考文献

- 1) 土木学会:コンクリートライブラリー119 表面保護工法設計施工指針(案), 2005.4
- 2) 金光俊徳, 高谷 哲, 府川勝也, 山本貴士:高含浸型シラン系含浸材による防食効果とそのメカニズム, コンクリート工学年次論文集, Vol. 37, No. 1, pp. 913-918, 2015.7
- 3) 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, No. 1, pp. 1667-1672, 2010.7
- 4) 上田隆雄, 松田彩妙, 山本晃生: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, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp. 1816-1821, 2012.
- 5) 山川和輝, 上田隆雄, 郡 政人, 七澤 章:近赤外分光法によるモルタル表層物性の評価に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol. 35, No. 1, pp. 1801-1806, 2013.7