

論文 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

山川 和輝^{*1}・上田 隆雄^{*2}・郡 政人^{*3}・七澤 章^{*4}

要旨：コンクリート構造物の耐久性や物質移動抵抗性はコンクリートの表層品質に大きく依存している。このような表層品質を現場で検査する手法として、透気試験や透水試験などが提案されているが、コンクリート表層部に要求される多様な特性を評価するという意味では、課題が多いのが現状である。そこで本研究では、新たなコンクリート表層品質評価手法として、近赤外分光法に着目した。配合条件の異なるモルタル供試体を作製し、これらの表面への散水が経時的に吸水される状況を吸光度スペクトルの変化として捉えることで、コンクリートの強度や細孔構造が推定できる可能性が示された。

キーワード：近赤外分光法, モルタル表層, 吸水特性, 細孔構造, 吸光度スペクトル

1. はじめに

コンクリート構造物の性能は環境からの様々な作用を受けながら、経時的に低下していく。このようなコンクリート構造物の劣化現象の多くは、コンクリート表面からの劣化因子の侵入、浸透により発生することから、構造物表層部分のコンクリートの品質は、構造物の耐久性に大きな影響を与えることが指摘されている¹⁾。特に表層コンクリートの物質移動抵抗性は、コンクリートの品質を代表する重要な指標となるものであり、現場で評価可能なくつかの非破壊検査手法が提案されている。

近年、検討が進んでいるコンクリート表層品質検査手法として、透気試験、表面吸水試験、散水試験が挙げられる。透気試験の代表的なものとして、コンクリート表層に設置したチャンバー内を減圧することで透気係数を測定するTorrent法がある²⁾。ここで得られる透気係数は、コンクリートの中性化抵抗性や塩化物イオン浸透抵抗性と相関があることが報告されている¹⁾。林らが提案している表面吸水試験は、低圧力の水をコンクリート表面に作用させて、その吸水挙動からコンクリートの緻密さを間接的に評価できるとしている³⁾。西尾らにより提案されている散水試験は、もっと簡易にコンクリート表面にスプレー散水した時の明度変化や鉛直面に散水した時の水の流下距離から、表層品質が評価できるとしている⁴⁾。これらの手法は、新設構造物の初期点検時にコンクリート品質を簡易に評価するのに適した手法と言えるが、経時的環境作用を受けた既設構造物の点検の場合には、劣化因子の検出などが必要となるため、上述の手法のみでは不十分である。

一方で、著者らは既往の検討⁵⁾により、近赤外領域(波長 800~2500 nm)の光を対象物に照射したときに得られ

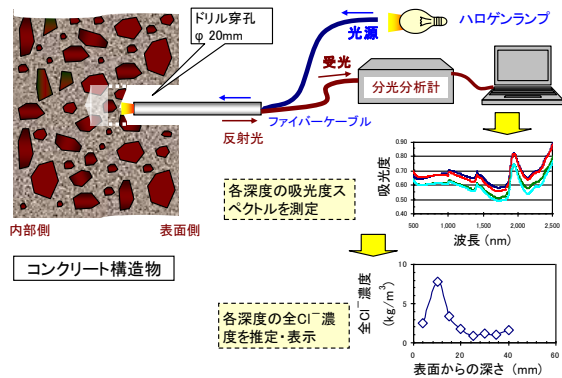


図-1 近赤外分光法によるコンクリート中のCl⁻濃度の測定概要⁵⁾

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を推定する手法である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(図-1参照)⁵⁾。また、コンクリート中のCa(OH)₂含有量変化を吸光度スペクトルの変化として把握することで、ASRや中性化の検出も可能であることを明らかにした⁶⁾。

そこで本研究では、新たな近赤外分光法の応用として、コンクリート表層部分の吸水特性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。さらに、より高度な物性評価を行うため、加熱したモルタルの吸光度スペクトルからセメント水和物含有量の推定も併せて試みた。このような応用が可能となれば、本手法は、新設、既設を問わず、コンクリート構造物の表層品質を総合的に評価できる有力な検査手法となりうるものと考えられる。

*1 (株)フジタ建設コンサルタント (正会員)

*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教授 工博 (正会員)

*3 (株)フジタ建設コンサルタント 工博 (正会員)

*4 電気化学工業(株) 青海工場セメント特混研究部 (正会員)

2. 実験概要

2.1 モルタル配合と供試体の作製

本研究で用いたモルタルの配合を表-1に示す。ここに示すように、配合は5種類で、W/Cを40%から60%まで5%刻みで用意した。W/Cが50%の配合M50を基準として、S/Cが2.36となるように単位細骨材量を決定し、すべての配合で単位細骨材量およびペースト容積が一定となるように、配合設計を行った。セメントは普通ポルトランドセメント(密度:3.16 g/cm³, 比表面積:3210 cm²/g, R₂O: 0.56%)を用い、細骨材は、JIS R 5201で規定された標準砂(密度:2.64 g/cm³, 吸水率:0.42%)を用いた。

本研究で作製した供試体は、強度試験用のモルタルバー(40×40×160 mm)、表面吸水試験用の角柱モルタル供試体(100×100×200 mm)および、昇温乾燥試験用の円盤モルタル供試体(φ50×10 mm)である。同一要因の供試体は2体ずつ作製し、すべての供試体は、材齢1日で脱型を行い、水中養生を20℃の恒温室中で28日間または91日間行った。さらに、28日間の養生終了後の供試体の半数は、3か月間の促進中性化(CO₂濃度:5%, 20℃, 60%R.H.)を行った。

2.2 表面吸水試験

所定の養生および促進中性化が終了したモルタル角柱供試体を用いて、表面吸水試験を実施した。養生が終了した供試体は、室内において3日間の気中乾燥を行った後、表面への噴霧散水を行った。噴霧散水には、小型のエアブラシを用い、コンプレッサーによる低圧噴霧を行った。噴霧ノズル位置は表面から150 mmで一定とし、水平面に対して5秒間の噴霧を行った。この場合、噴霧量は約2 mlで一定となり、噴霧部分は直径約60 mmの円状となった(写真-1参照)。

測定は、型枠底面および側面に対して行い、それぞれの面に対して、前処理を行わずに噴霧した場合と、表面に汚れが付着したような実構造物での適用を想定し、噴霧散水前にグラインダーで表面を約1 mm研磨切削した場合の2パターンで1サイクルずつ実施した。各面の中の測定位置は極力気泡空隙の少ない場所を選んだ。近赤外分光法による表面吸水状況の測定は、噴霧前と、噴霧直後から、30秒間隔で10分経過するまで合計22回行った。この際、近赤外分光装置の接触型プローブ(φ20 mm)は、10分間測定面に接触させたままの状態を保持した。これは、プローブの位置が微妙にずれることによる吸光度スペクトルのばらつきを小さくするためである。

2.3 昇温乾燥試験

所定の養生が終了したモルタル円盤供試体を用いて、昇温乾燥試験を実施した。測定を行う供試体を電気乾燥炉に入れ、50, 100, 150, 300, 500, 800, 1000℃の7

表-1 モルタルの配合

配合名	W/C (%)	単位量(kg/m ³)		
		C	W	S
M40	40	656	262	1362
M45	45	614	276	1362
M50	50	576	288	1362
M55	55	543	299	1362
M60	60	513	308	1362



写真-1 表面吸水試験における散水噴霧状況

段階で昇温加熱し、各温度で30分間保持した後に、電気炉から取り出し、接触型プローブを供試体表面に直接接触させて近赤外分光法による吸光度スペクトルの測定を行なった。ただし、100℃以降は供試体温度が高いため、電気炉から出した供試体の温度が50℃程度まで下がるまで乾燥状態(R.H.40%以下)にしたデシケータ内で保管した後に、吸光度スペクトルの測定を行った。

2.4 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、可搬型近赤外分光計(波長域:350~2500 nm, サンプリング間隔:1.4 nm)を用いた。光源受光一体型接触型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 $A(\lambda)$ を算出する。

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

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

2.5 細孔径分布測定

所定の養生を終了したモルタル円盤供試体を2 mm角程度まで粉碎した後に、真空中でアセトンに浸漬することによってセメントの水和反応を停止した。水和停止したモルタル片を用いて、水銀圧入法による細孔径分布測定を行った。

3. モルタルの強度と細孔構造の関係

モルタル供試体の材齢28日および91日における圧縮強度を図-2に示す。また、各配合モルタルの材齢28日

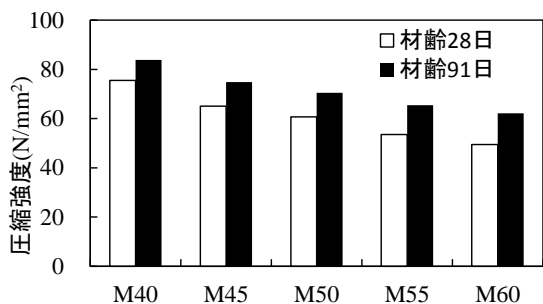


図-2 モルタル供試体の圧縮強度

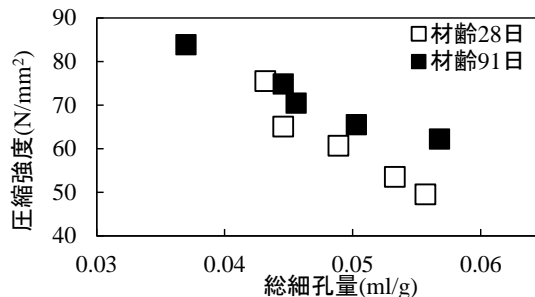


図-4 圧縮強度と総細孔量の関係

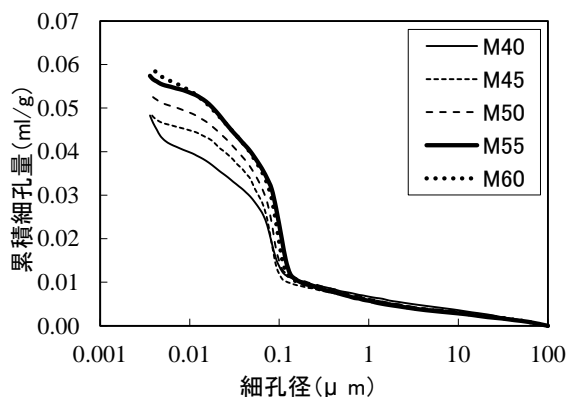


図-3 累積細孔量曲線

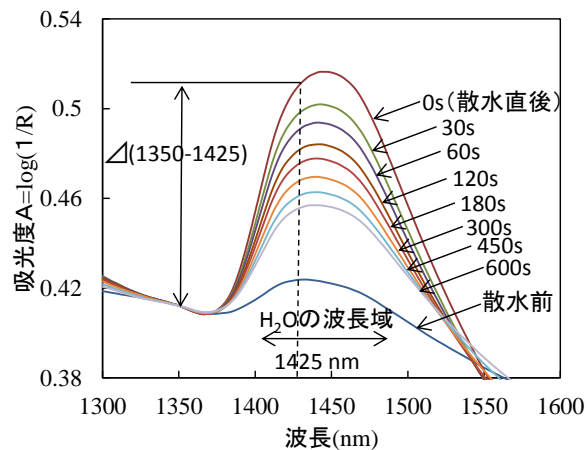


図-5 噴霧散水後の吸光度スペクトルの変化と差吸光度の定義

における累積細孔量曲線を図-3に示す。図-2によると、モルタルの圧縮強度はW/Cが小さいほど大きく、材齢が長いほど大きくなっている。このような強度の違いは、モルタルの細孔構造に起因するものと考えられる。羽原らは、セメント硬化体の圧縮強度と相関が高いのは細孔径 $0.05\mu\text{m}$ 以上の細孔量であると指摘している⁷⁾が、図-2より、本実験条件では、細孔径 $0.01\mu\text{m}$ 以上の細孔量にW/Cによる違いが強く出ているため、細孔径 $0.01\mu\text{m}$ 以上の細孔量を総細孔量として、圧縮強度との相関関係を図-4に示す。これより、材齢によらず、両者の間には線形関係が見られる。以上より、細孔構造と強い相関のある吸水特性を評価することで、モルタルやコンクリート表層部分の物質移動特性のみならず、圧縮強度などの基本的物性も間接的に評価可能であると言える。

4. 表面吸水試験

4.1 養生終了直後

材齢28日のM50供試体に対して表面吸水試験を実施した際の、散水前から、散水直後(0秒)、30秒、60秒、120秒、180秒、300秒、450秒、600秒後に測定した吸光度スペクトルの一部を図-5に示す。なお、同一要因の供試体間で測定結果のばらつきは小さかったことから、これ以降の実験結果は代表例を示すこととする。

近赤外分光法で測定される吸光度スペクトルの様々

な波長で現れる吸光度ピークは、光の照射対象物が含有する種々の物質濃度に相当するが、水(H_2O)に相当すると考えられる吸光度ピークの一つは波長 1425nm 付近に存在し、図-5に示した $1400\sim 1500\text{nm}$ が水の波長域と考えられる。これによると、モルタル表面の水に相当する吸光度ピークは、散水直後に大きくなり、その後の時間経過とともに徐々に小さくなっていく。これは、モルタル表面に付着した水が時間とともにモルタル内部に吸収される現象を示していると考えられる。このような吸水に伴う波長 1425nm 付近の吸光度ピークの変化を定量的に評価することで、モルタル表層部分の細孔構造およびW/Cや強度に代表されるような表層品質を推定できる可能性がある。このような波長 1425nm 付近の吸光度ピークの変化を定量的に表す指標として、図に示すようにほとんど吸光度が変化しない波長 1350nm からの波長 1425nm における吸光度の差を差吸光度 $\Delta(1350-1425)$ と定義する。

各配合モルタル供試体の型枠底面(B)に対して研磨を行わずに(N)測定した際の、差吸光度 $\Delta(1350-1425)$ の散水後経時変化を図-6に示す。図-6の上図は28日養生、下図は91日養生終了後の測定結果を示している。これによると、いずれの供試体についても散水直後

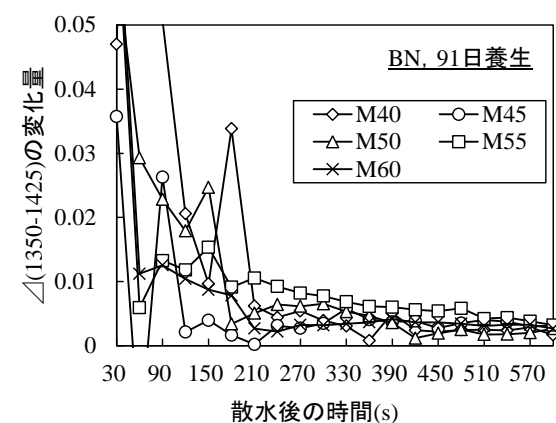
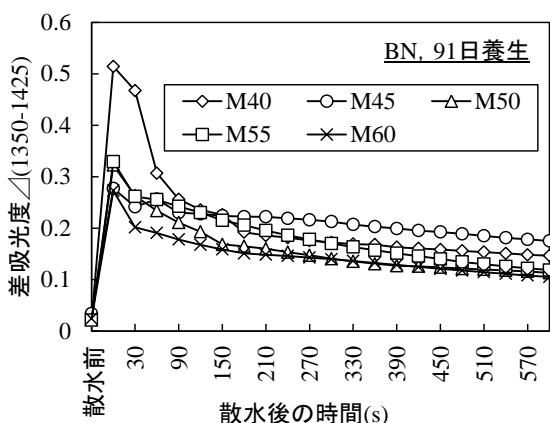
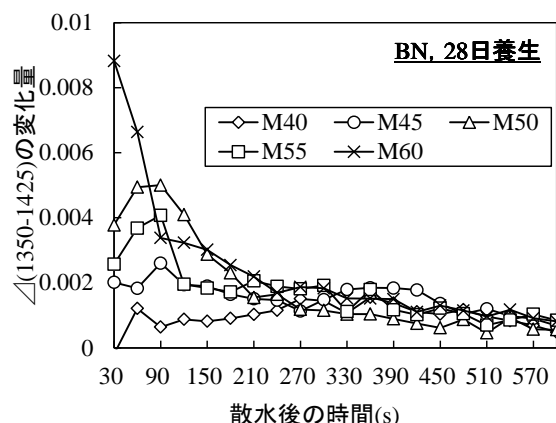
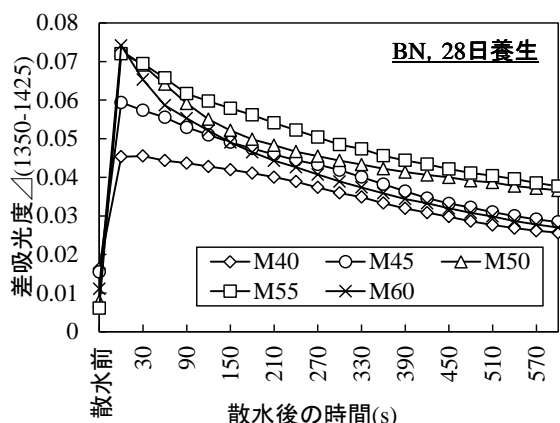


図-6 差吸光度の経時変化

図-7 差吸光度の変化量の経時変化

に差吸光度 $\Delta(1350-1425)$ が上昇し、時間経過とともに小さくなっている。28 日養生の場合には、W/C が小さい方が、散水直後の差吸光度 $\Delta(1350-1425)$ の上昇は小さいものの、散水後の差吸光度 $\Delta(1350-1425)$ の低下も緩やかな傾向を示している。28 日養生では、91 日養生と比較すると養生期間が短いために、特に W/C が小さい場合には表層が乾燥しやすいために散水直後の吸光度ピークが比較的小さくなるが、散水後はモルタル内部の細孔組織が緻密なために、吸水速度が低下するものと考えられる。これに対して、91 日養生の場合には、28 日養生の場合と比較して、全体的に大きな差吸光度 $\Delta(1350-1425)$ の値となっている。これは、十分な養生によって、モルタル表層部分の水密性が向上したことにより、散水直後からしばらくの間、モルタル表面の水が余剰水のような形で滞水したことによるものと考えられる。このような状態では、水分の供給量が過剰であるため、モルタルの表層品質を正確に反映した吸水挙動となっていないものと推定される。

そこで、今回の吸光度スペクトルの測定間隔である 30 秒間における差吸光度 $\Delta(1350-1425)$ の変化量に着目した。表面吸水速度に相当すると考えられる差吸光度の変化量の経時変化を図-7 に示す。これによると、28 日養生の場合には、すべての配合において、散水直後から差

吸光度の変化量は 0.01 を下回っており、モルタル表面からの水の供給と、内部への吸水が、ある程度の速度で平衡している状態であると考えられる。これに対して、91 日養生の場合には、散水直後からしばらくの間は、差吸光度の変化量が大きく、モルタル表面の水の供給が過剰な状態を反映していると考えられる。ただし、散水後 300 秒を経過すると、すべての配合で差吸光度の変化量が 0.01 を下回ることから、28 日養生と同様の水分需給バランスに達していると判断できる。

以上より、本研究では、モルタル表層の吸水特性を表す指標として、差吸光度の変化量が 0.01 以下となつてから 300 秒間（5 分間）の差吸光度の変化量を用いることとする。すなわち、28 日養生の場合には、散水直後から 300 秒間、91 日養生の場合には散水後 300 秒経過時点から 600 秒までの 300 秒間にける差吸光度の変化量を用いることとする。各測定面における 300 秒間の差吸光度変化量とモルタルの W/C の関係を図-8 に示す。図中の凡例において B は型枠底面、S は側面、N は研磨なし、G は研磨ありの測定を示す。これによると、ばらつきはあるものの、養生期間によらず概ね W/C の増加に伴って 300 秒間の差吸光度変化量は大きくなっている。これは、前述したような W/C の増加に伴う細孔量の増加と表面吸水速度の増加の相関関係を表しているものと考えら

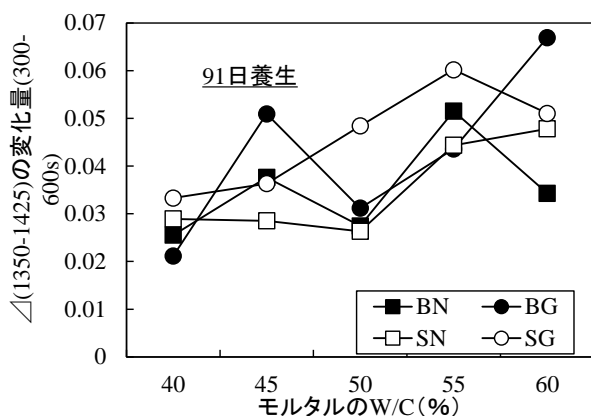
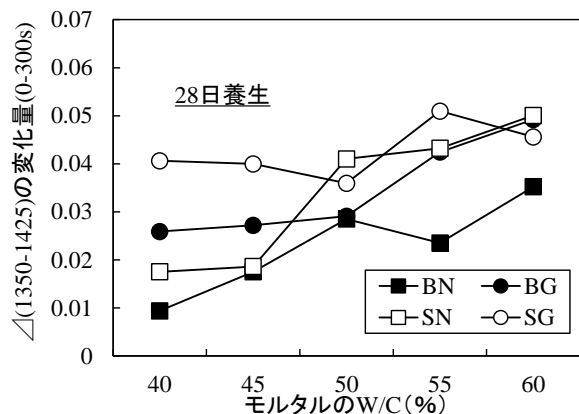


図-8 300秒間の差吸光度変化量の比較

れる。特に 28 日養生の場合には、研磨を行わない場合 (BN, SN) に W/C との強い線形関係が認められるが、これは研磨によって表層部分の細孔組織が乱されることに起因していると考えられる。また、底面よりも側面の方が差吸光度の変化量が大きくなっているのは、ブリーディングの影響で側面にやや疎な細孔組織を持つ部分が形成された可能性が考えられる。これに対して、91 日養生の場合には、測定面の違いや研磨の有無による影響が比較的小さくなっている。これは、水和反応の進行に伴って表層が緻密化し、相対的に測定条件の変化の影響が小さくなったものと推察される。ただし、今回用いた指標によって、モルタルあるいはコンクリートの表層部分の細孔組織や吸水特性の絶対値が評価できるかどうかについては、今後の検証が必要である。

4.2 促進中性化終了後

本手法の実構造物への適用を考えた場合、コンクリート表面部分は中性化していることが考えられる。また、近赤外分光法で得られる吸光度スペクトルは中性化の影響を強く受け、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の OH 基の第一倍音に相当する波長 1412 nm 付近の吸光度ピークの変化によって、中性化の有無を判定できることが報告されている⁶⁾。そこで、表層部分を中性化したモルタル供試体について、4.1 と同様の検討を行った結果を図-9～図-11に示す。

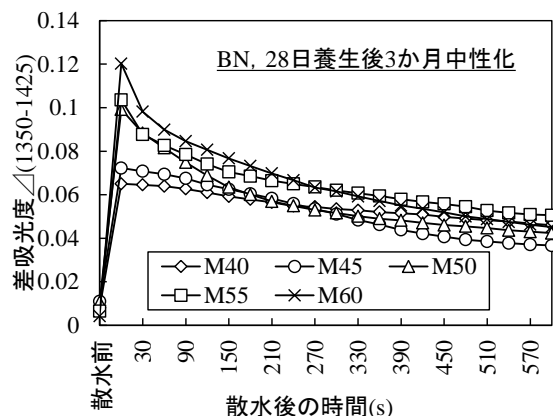


図-9 差吸光度の経時変化 (中性化)

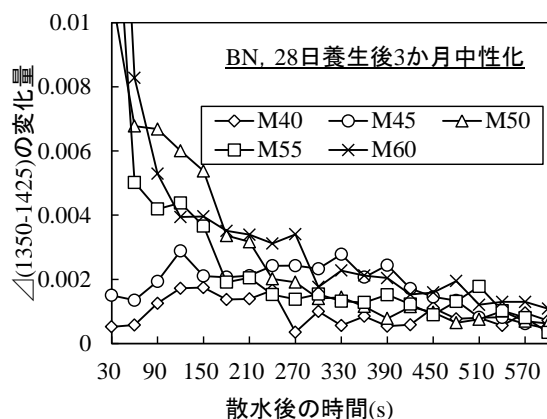


図-10 差吸光度の変化量の経時変化 (中性化)

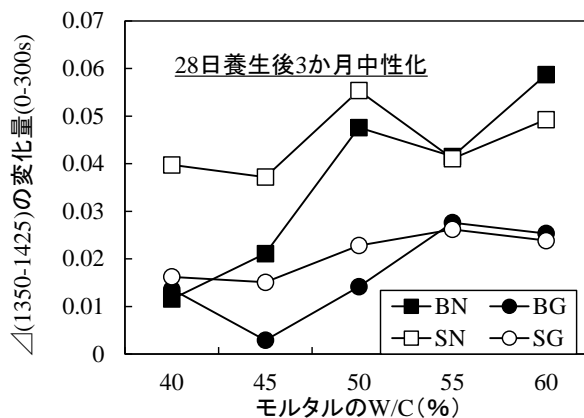


図-11 300秒間の差吸光度変化量の比較 (中性化)

図-9および図-10の傾向は 28 日養生直後の測定結果と同様の傾向を示しており、材齢は長くなっているものの、水中養生期間は 28 日だったため、91 日養生のような表層部分の緻密化は進んでいないものと推定される。また、図-11によると、モルタル W/C の増大とともに差吸光度の変化量も概ね増加する関係が認められるが、全体的な傾向として、測定前の研磨を行った場合に差吸光度の変化量が小さくなっている。佐伯らは促進

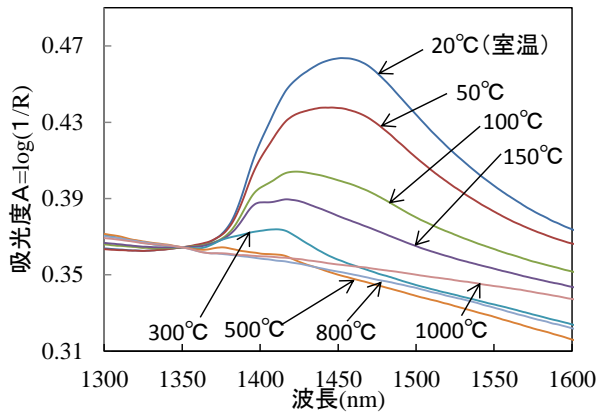


図-1 2 昇温に伴う吸光度スペクトルの変化

中性化を行った場合に、表面付近は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解により細孔組織が粗に、内部では CaCO_3 の生成にしたがって密になることを報告⁸⁾しており、表面の最も中性化の影響を強く受けた部分を研磨することで、吸水速度の低い緻密な層が表れた可能性が考えられる。

5. 昇温乾燥試験

近赤外分光法には、1回の測定で得られる吸光度スペクトルから対象物が含有する様々な物質の含有状況が検出できるという利点がある。表層品質検査で水和物の含有状況が推定できれば、より多角的な品質評価が可能となる。ここでは、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の検出に用いられる波長 1412 nm 付近の吸光度スペクトルに注目した。段階的な昇温後に測定した吸光度スペクトルの変化を図-1 2 に、差吸光度 $\Delta(1350-1412)$ と温度の関係を図-1 3 に示す。

一般に熱分析では、100°Cまでに自由水が消失し、100~300°Cでモノサルフェート等の水和物、400~500°Cで $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の脱水がある。図-1 2によると、波長 1412 nm 付近の明確な吸光度ピークは見られないが、結合水を表すと思われる水のピークが温度上昇とともに大きく減少している。図-1 3より、差吸光度長 $\Delta(1350-1412)$ に配合による明確な違いは見られないことから、今回の実験条件では、モルタル表面は試験開始時に既に中性化しており、モルタル内部の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有状況を表していないものと推定される。ただし、他のセメント水和物の情報が得られる可能性もあることから、今後さらに検討を進めていく予定である。

6. まとめ

本研究結果をまとめると次のようになる。

- (1) モルタル表面に噴霧散水を行った後に、近赤外分光法による吸光度スペクトルの経時変化を測定した結果、モルタル内部への吸水とともに波長 1425 nm 付近の吸光度ピークが減少した。

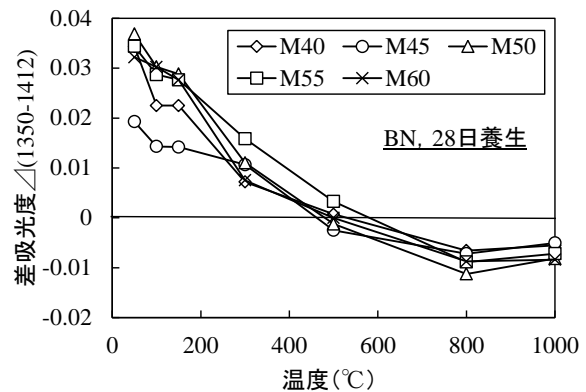


図-1 3 温度と差吸光度 $\Delta(1350-1412)$ の関係

- (2) 表面が中性化した場合も含めて、30秒間の差吸光度 $\Delta(1350-1425)$ の変化量が 0.01 を下回って以降の5分間の差吸光度 $\Delta(1350-1425)$ の変化量によって、モルタル配合間の吸水特性の変化を概ね表現できた。
- (3) モルタル供試体を 1000°Cまで段階的に加熱しながら、吸光度スペクトルの測定を行ったところ、波長 1412 nm 付近の吸光度ピークが昇温に伴い減少したが、配合間の顕著な違いは認められなかった。

参考文献

- 1) 土木学会：構造物表層のコンクリート品質と耐久性検証システム研究小委員会（335委員会）第二期成果報告書、コンクリート技術シリーズ No.97, 2012.
- 2) Concrete Society Working Party: Permeability Testing of Site Concrete- A Review of Methods and Experience, Concrete Society Technical Report, No.31, pp.1-95, 1987.
- 3) 林和彦, 細田暁：コンクリート実構造物に適用できる表面吸水試験方法の開発, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.1769-1774, 2011.
- 4) 西尾壮平, 上田洋, 岸利治：表面色によるコンクリート表層部の物質移動抵抗性の非破壊評価に関する基礎的検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.1751-1756, 2011.
- 5) 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
- 6) 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.
- 7) 羽原俊祐：コンクリートの構造とその物性, わかりやすいセメント科学, セメント協会, 1993.
- 8) 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