

論文 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

松本 義章*1・上田 隆雄*2・山本 晃臣*3

要旨: 近年, 現位置で簡易にコンクリート中の塩分濃度が推定できる非破壊検査手法として近赤外分光法が注目を集めている。多成分同時分析が可能な本手法で ASR の検出と劣化程度把握が可能であれば, 塩害と ASR の複合劣化構造物の診断などの状況で極めて有効な手法となる。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, ASR の進行に伴う近赤外分光法による吸光度スペクトルの変化を測定した。この結果, ASR 進行に伴い, OH 基に相当する波長 1412nm 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 1454nm の吸光度が増加していることがわかった。

キーワード: 近赤外分光法, ASR, 差吸光度, 吸光度スペクトル, 細孔溶液, アルカリシリカゲル

1. はじめに

コンクリート構造物の早期劣化現象の中でもアルカリ骨材反応は深刻な劣化現象であり, 適切な維持管理が不可欠である。アルカリ骨材反応により劣化したコンクリート構造物に対して, 現状ではアルカリシリカゲルは SEM-EDS による分析や蛍光 X 線分析により元素構成を判定し, 将来の膨張率の程度の予測は残存膨張量試験により行う方法が一般的である。このように, アルカリ骨材反応の判定には長時間, 高度な専門的技術, 高価な装置が必要であるとされている。

一方で, 近年コンクリート構造物の非破壊検査手法として注目を集めている近赤外分光法は, 近赤外領域(波長800~2500 nm)の光を対象物に照射し, 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に結果が得られる。

著者らはこれまでの検討でこの手法により, 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)¹⁾。これに対して, 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 ASR を検出し, 劣化程度が把握できれば, 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可能性がある。

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, ASR の進行に伴って, 近赤外分光法による測定を行い, 吸光度スペクトルの変化を測定した。これにより近赤外分光法による ASR の検出及び劣化程度の把握の可能性について検討した。

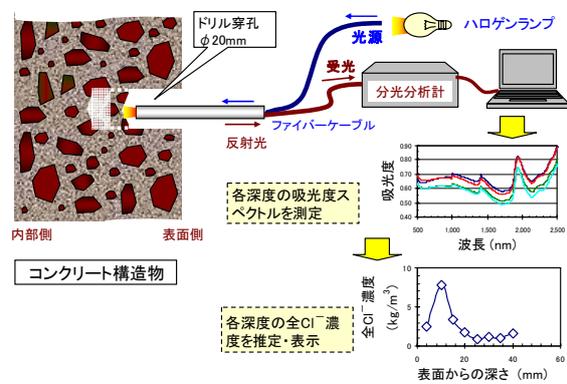


図-1 近赤外分光法によるコンクリート中の Cl⁻濃度の測定概要

2. 実験概要

2.1 コンクリート配合及び使用材料

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。なお, 配合の記号 M はモルタル, N は反応性骨材無し, Cl は NaCl, OH は NaOH の添加を示し, その後に続く数字は細骨材の種類 S1, S2, S3 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/cm³, 比表面積: 3210 cm²/g, R₂O 0.56%)を用いた。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/cm³, 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/cm³, Rc: 135mmol/l, Sc: 778mmol/l)を用い, さらに反応性の高いガラスカレット S3(表乾密度 1.3 g/cm³ Rc: -49mmol/l, Sc: 508mmol/l)も用いた。反応性細骨材 S2 を用いたモルタル配合 MS2 では S1 と S2 を 3:7 の質量

*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コース (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 (正会員)

表－1 モルタルの配合

配合名	W/C (%)	R ₂ O (kg/m ³)	単位量(kg/m ³)					
			W	C	S1	S2	S3	NaCl
MS1	55	10	298	542	1321	—	—	12.8
MS2					401	966	—	
MS3					—	—	670	

表－2 コンクリートの配合

配合名	W/C (%)	s/a (%)	R ₂ O (kg/m ³)	単位量(kg/m ³)									
				W	C	S1	S3	G1	G2	NaCl	NaOH	AE減水剤	AE助剤
CINS1	55	48	10	186	338	807	—	871	—	12.8	—	1.3	0.02
CIS1						—	436	458					
CIS3						—	410	436	458				
OHNS1						807	—	871	—	—	12.8		
OHS1						—	436	458					
OHS3						—	410	436	458				

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/cm³，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/cm³，Rc：135mmol/l，Sc：778mmol/l）を，G1：G2 が 5：5 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 R₂O 量が 10.0 kg/m³ 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 または NaOH を添加した。なお、比較用に反応性骨材を含有しない供試体 MS1，CINS1，OHNS1 も併せて作製した。

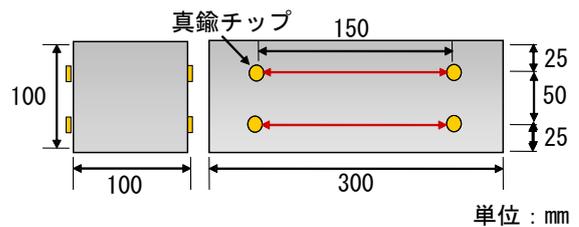
本研究では図－2 に示すように、100×100×300mm の角柱モルタル供試体と角柱コンクリート供試体を各配合4 体ずつ、φ50×100 mm の細孔溶液抽出用に円柱モルタル供試体を各配合9 体（各材齢3 体ずつ、3 材齢）ずつ作製した。全ての供試体は材齢1 日で脱型を行い、封緘養生を20℃ の恒温室中で28 日間行った。

2.2 ASR の促進および各種測定

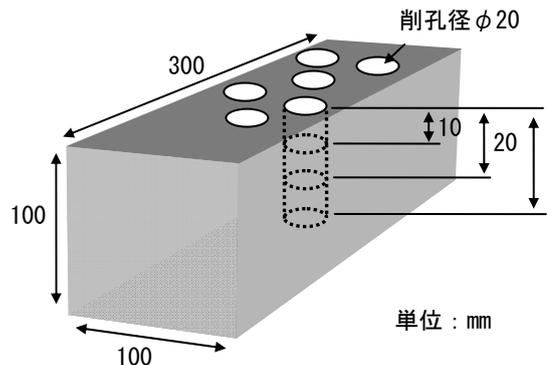
養生の終了した角柱モルタルおよび、角柱コンクリート供試体は、コンタクトゲージ法によるコンクリート膨張量測定用の真鍮プラグを図－2 のように貼り付け後に、促進ASR 環境(40℃，95%R.H.)で保管した。コンクリートの膨張率測定は定期的を実施し、膨張率が0，0.05，0.1，0.2，0.3 および0.4% に達した時点で、同配合の別の角柱供試体に対して図－3 に示すように、集塵機能付きのコンクリート用ハンマードリルを用いて直径φ20mm のドリルビットにより1 体の供試体につき3ヶ所削孔を行った。これにより、表面から深さ0～10mm，10～20mm，20～30mm で得られたドリル粉体各約7g に対して、コンタクトプローブを用いた近赤外分光法による吸光度スペクトルの測定を行った。また、ドリル削孔先端面に対

しては細径プローブを用いて吸光度スペクトルの測定を行った。コンクリートの場合、粗骨材を避けるためデータ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ている。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。

モルタル角柱供試体の膨張率が0，0.1，0.3% に達した際に、促進ASR 環境に保管していた円柱モルタル供試体各配合3 体中2 体を用いて細孔溶液の高压抽出を行った。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た。



図－2 供試体概観図



図－3 角柱供試体のドリル削孔方法

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については、細径プローブをモルタルまたはコンクリート面に直接接触させて実施した。ドリル粉末の測定については、白板および粉体試料を入れた専用セル（内径30mm×高さ13mm、計測内容量約10g）の石英ガラス面に対して、φ20mmの円筒型プローブを直接接触させて実施した。吸光度の算出は以下の手順で行った。

- 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 $R(\lambda)$ を算出し、これを用いて式(2)により吸光度 $A(\lambda)$ を算出

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

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

3. 膨張率の変化

モルタルおよびコンクリート供試体の膨張率の経時変化を図-4、図-5および図-6に示す。

これらの図によると、ガラスカレットを用いた供試体MS3、CIS3、OHS3は他の骨材を用いた供試体と比較して大きな膨張を示しているものの、膨張率が0.2%を越えてもひび割れはほとんど観察されなかった。一方で反応性細骨材を用いたMS2、反応性粗骨材を用いたCIS1、OHS1については膨張率が0.1%を越えた付近でひび割れが発生した。ガラスカレットを用いた場合に膨張が顕著に見られたのは、他の骨材に比べ、シリカ成分が多く、また、ガラスカレットからアルカリ溶出が生じる²⁾ため、液相のpHが低下しにくく、長期的に膨張が生じやすかったものと考えられる。ひび割れが生じにくかった理由としては、ガラスカレットを用いたモルタルあるいはコンクリートは強度や剛性が小さいことから、膨張により発生する引張応力が緩和された可能性がある。

NaOH添加供試体はASR単独劣化条件であるが、NaCl添加供試体は、ASRと塩害の複合劣化条件となる。今回の実験結果では、コンクリートの膨張率に関しては、複合劣化条件の方が大きくなった。これは、NaOHを含む供試体で生成されたアルカリシリカゲルの剛性がNaClを添加した場合よりも小さいため、膨張圧が緩和されたことが原因と考えられる³⁾。

4. 細孔溶液中のイオン濃度分析

28日間の封緘養生終了後および膨張率が0.1および0.3%に達した時点で抽出した細孔溶液中の各種イオン濃度を図-7に示す。ただし、MS2、MS3の供試体はそれぞれ0.3%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

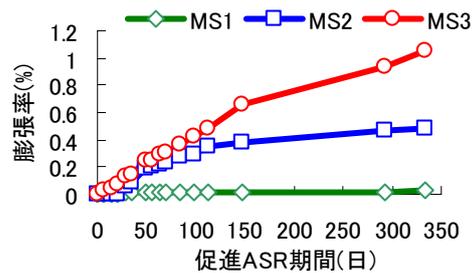


図-4 モルタル供試体の膨張率の経時変化

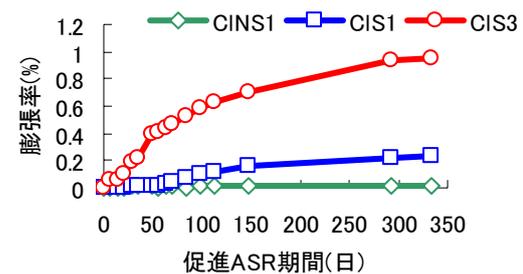


図-5 NaCl添加コンクリート供試体の膨張率の経時変化

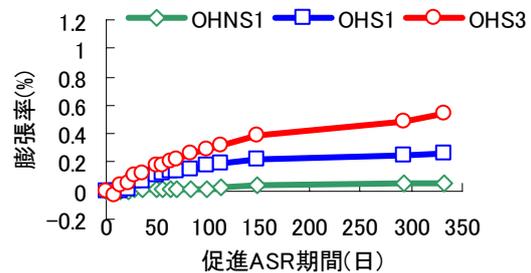


図-6 NaOH混入コンクリート供試体の膨張率の経時変化

の空隙水が混入した可能性がある。

膨張率が0.1%に達した時には、ASRの進行と共に各種イオン濃度が減少している。これは、細孔溶液中のアルカリ成分であるOH⁻、Na⁺、K⁺が消費されることで反応性骨材表面にアルカリシリカゲルを生成するためと考えられる。これに伴って細孔溶液中に新たなOH⁻を供給するため、固相中のCa(OH)₂は分解され、減少するものと考えられる。また、細孔溶液中のCl⁻もASRによる反応性骨材により固定化されたものと推定される。

これに対して、膨張率が0.3%に達した時には、全てのイオン濃度が再び上昇している。これは前述したようにひび割れの影響が顕著になった段階であり、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可能性がある。

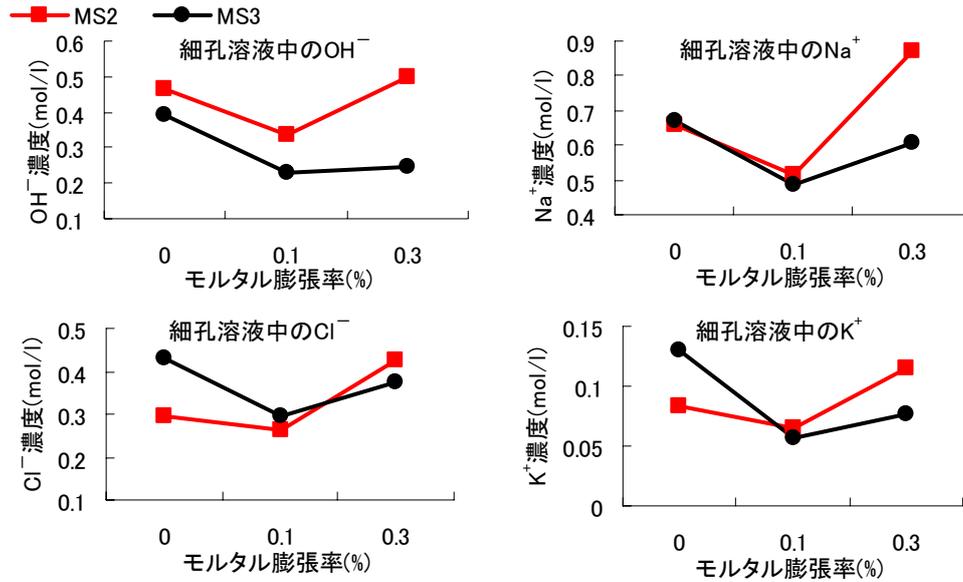


図-7 細孔溶液中の各種イオン濃度

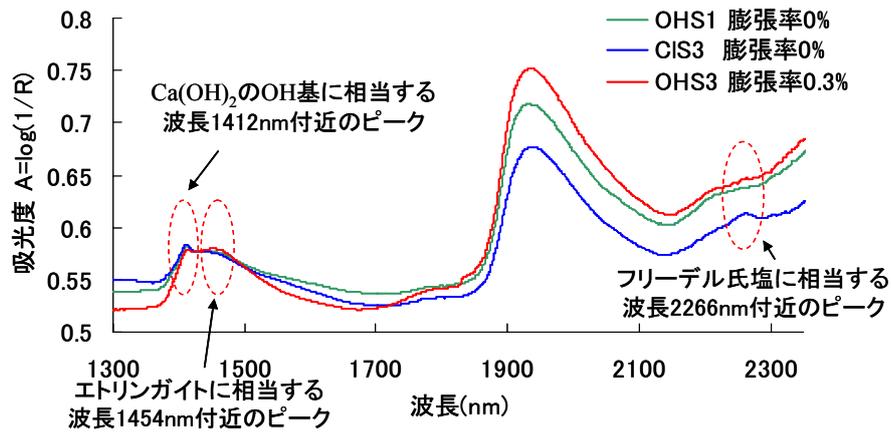


図-8 本研究で着目した吸光度ピーク位置

5. 近赤外分光法による ASR 評価

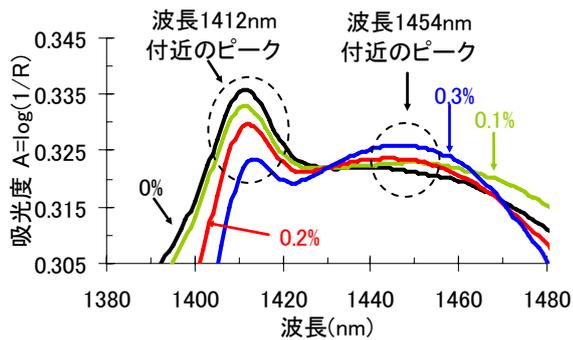
5.1 吸光度スペクトル

本研究で測定された吸光度スペクトルの全体波長域の傾向を図-8に示す。ここに示すように、本研究では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の有するOH基の第1倍音に相当する波長1412nm付近の吸光度ピーク、エトリンガイトに相当する波長1454nm付近の吸光度ピーク、フリーデル氏塩に相当する波長2262nm付近の吸光度ピークの3点に注目した。

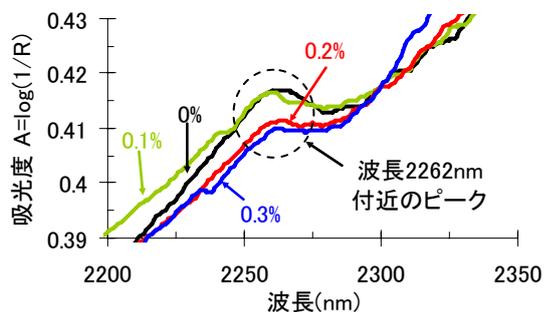
4.で示したように、ASRの進行に伴ってセメント水合生成物である固層の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は分解されていることから、波長1412nm付近の吸光度ピークはASRの進行に伴って減少することが予想される。また、ASRが進行すると、アルカリシリカゲル中にエトリンガイトが新たに生成し分相する可能性が報告⁴⁾されていることや、アルカリシリカゲルが Cl^- の固定化に寄与している可能性を考えると、波長1454nmおよび波長2262nmの吸光度にも変化

が表われる可能性がある。

各膨張率に達した時点で供試体の深さ10mmの削孔先端面で測定された吸光度スペクトルの平均曲線を図-9に示す。これによるとASR膨張の進行に伴って、OH基に相当する波長1412nm付近の吸光度が減少していることが確認できる。また、波長1454nm付近の吸光度は膨張が進行すると増加傾向にあり、波長2262nm付近の吸光度は膨張が進行すると減少する傾向にある。フリーデル氏塩に相当する波長2262nm付近の吸光度ピークが減少するメカニズムの詳細は不明であるが、 NaCl を添加したコンクリート中では、アルカリシリカゲル中に二次的エトリンガイトが生成しやすいとの報告⁵⁾もある。このことから、ASRの進行に伴ってフリーデル氏塩の一部が二次的エトリンガイトに変質した可能性も考えられる。



a) 波長 1412nm および波長 1454nm 付近の吸光度ピーク



b) 波長 2262nm 付近の吸光度ピーク

図-9 MS3(深さ 10mm)の膨張に伴う吸光度スペクトルの変化

5.2 差吸光度および差スペクトルによる評価

5.1 では ASR の進行に伴う吸光度スペクトルの変化を定性的に把握したが、より定量的な指標として、以下に示す差吸光度および差スペクトルを用いて、評価を行う。

波長 1412nm 付近および波長 1454nm 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-10に示すようにほとんど吸光度が変化しない波長 1430nm からの波長 1412nm および波長 1454nm における吸光度差を差吸光度 $\Delta(1412-1430)$ および $\Delta(1454-1430)$ とする。また、著者らがこれまで塩分含有量を推定するために用いた¹⁾波長 2,266nm における差スペクトル(図-11参照)を併せて検討する。モルタル供試体 MS2 および MS3 に関して、表面からの深さごとに削孔先端面で測定した差吸光度($\Delta 1412-1430$)と膨張率との関係を図-12および図-13に示す。なお、これらの図には、すべての深さの平均値およびドリル粉体試料の測定値も併せて示す。これによると、反応性骨材を用いた MS2 よりガラスカレットを用いた MS3 の方が明確な傾向が示されているが、いずれの場合も深さに関わらず、膨張率の増加に伴って、差吸光度 $\Delta(1412-1430)$ は減少している。特に MS2 では、表面付近よりも、アルカリ溶出の少ない内部の方が、差

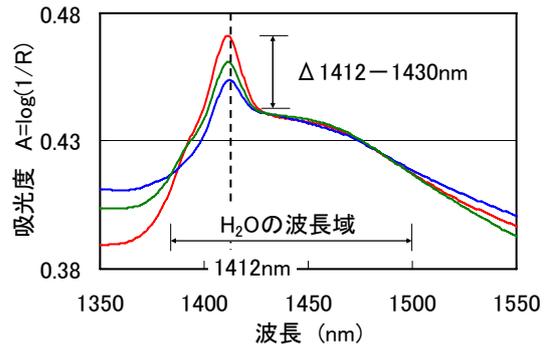


図-10 差吸光度の定義

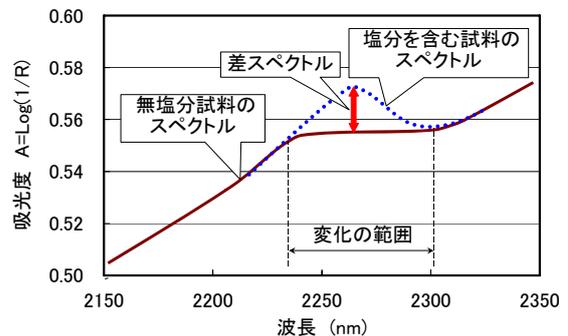


図-11 差スペクトルの概念

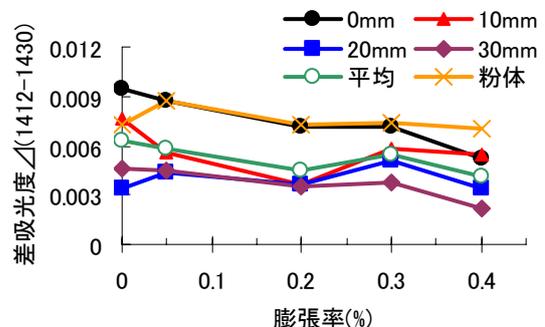


図-12 差吸光度($\Delta 1412-1430$)と膨張率の関係 (MS2)

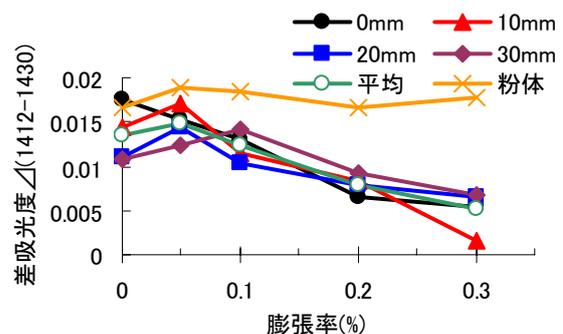


図-13 差吸光度($\Delta 1412-1430$)と膨張率の関係 (MS3)

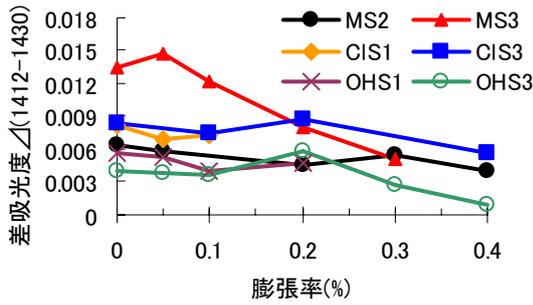


図-1 4 差吸光度(Δ1412-1430)と膨張率の深さ平均の関係

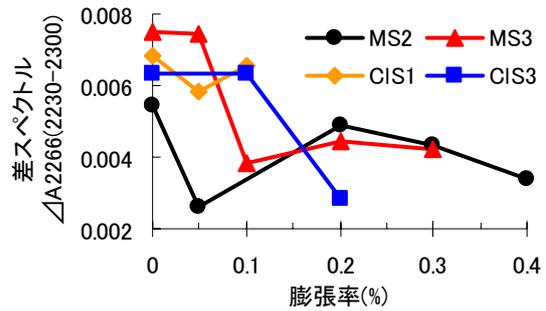


図-1 6 差スペクトルΔ2266(2230-2300)と膨張率の深さ平均の関係

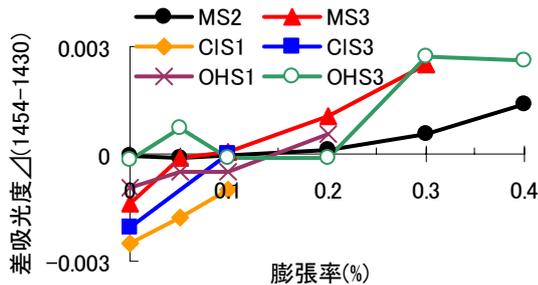


図-1 5 差吸光度(Δ1454-1430)と膨張率の深さ平均の関係

吸光度 $\Delta(1412-1430)$ の減少が大きい傾向にある。また、ドリル粉体試料の場合には、差吸光度の変化が小さくなっている。これは、塩分の場合と違って、ASRの場合はゲル付近を測定するため、粉末状にしてしまうと、影響が希薄化して、検出しにくくなるものと考えられる。コンクリート供試体のケースも含めて、深さごとのデータをすべて平均して得られた差吸光度 $\Delta(1412-1430)$ と膨張率との関係を図-1 4に示す。これによると、コンクリートの場合で概ねモルタルと同様の傾向を示していると言える。

同様に各供試体の差吸光度 $\Delta(1454-1430)$ と膨張率との関係を図-1 5、差スペクトル $\Delta 2262(2230-2300)$ と膨張率との関係を図-1 6に示す。図-1 5によると、差吸光度 $\Delta(1454-1430)$ は、特に膨張率が0.1%以下の比較的小さい場合に、図-1 4に示した差吸光度 $\Delta(1412-1430)$ よりも敏感に反応しているようである。既往の報告⁴⁾からエトリングはASRがかなり進んだ場合に見られやすいようであるが、本検討では、波長1454nm付近の吸光度変化によって膨張初期においてASRの判定可能性が示されたと言える。

図-1 6はいずれもNaClを添加した場合であるが、全体的な傾向として、前述のように、ASRの進行に伴って、差スペクトル $\Delta 2262(2230-2300)$ の値は減少傾向にある。塩害とASRの複合劣化コンクリートでは、このような波長2262nmの変化に注目すべきであると考えられる。ただし、本研究の範囲内では、まだ十分なデータが得ら

れているとは言えず、今後、適切な測定方法、データ処理方法も含めて、さらに検討を進める必要がある。

7. まとめ

本研究結果をまとめると次のようになる。

- (1) 反応性骨材を含有するモルタルおよびコンクリートに対して、近赤外分光法による吸光度スペクトルを測定した結果、ASRの進行に伴って、波長1412nm付近の吸光度が減少し、波長1454nm付近の吸光度が増加し、波長2262nm付近の吸光度が減少した。
- (2) 差吸光度 $\Delta(1412-1430)$ 、 $\Delta(1454-1430)$ および差スペクトル $\Delta 2262(2230-2300)$ を用いて、吸光度スペクトルの変化を定量的に把握することができた。
- (3) 差吸光度 $\Delta(1454-1430)$ によって、膨張率が0.1%以下の初期のASRを検出できる可能性が示された。

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, No.1, pp.1667-1672, 2010
- 2) 山戸博晃, 鳥居和之, 岸田年弘, 吉田遼二: ガラス破碎砂の化学組成とアルカリシリカ反応性, コンクリート工学年次論文集, Vol.27, No.1, pp.1429-1434, 2005
- 3) 二村誠二, 福島正人: 塩素イオンがアルカリシリカ反応に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.12, No.1, pp.789-794, 1990
- 4) 佐々木孝彦, 松田芳範, 鶴田孝司, 上原元樹: アルカリシリカ反応生成物の組成変化, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, 第6巻, pp.153-158, 2006.10
- 5) 竹内勝信, 川村満紀, 杉山彰徳: NaCl溶液に浸漬した反応性骨材含有モルタルの膨張機構, コンクリート工学年次論文報告集 Vol.15, No.1, pp.917-922, 1993