

# 論文 昇温脱離装置を用いたコンクリートの化学分析に関する基礎的研究

工藤 高弘\*1・北垣 亮馬\*2

**要旨:** 昇温脱離分析 (TPD/TDS) は短時間で多品種の劣化因子の定量が可能であり, セメント系水和物の分析に用いることで, 中性化, 塩害, アルカリシリカ反応 (ASR) の複合劣化の迅速な診断ができる可能性がある。本研究では, そのための基礎的検討として, (1)コンクリート中の相組成を特定するために劣化コンクリートに含まれる成分の純薬およびその炭酸塩等の合成と TPD/TDS での測定, (2)骨材を含む劣化コンクリートの塩化物量, 炭酸カルシウム量の TPD/TDS での測定と, TG-DTA や電位差滴定法での定量値との比較, (3) ASR の生じたコンクリートを TPD/TDS で測定し独自のスペクトルの抽出を試みた。

**キーワード:** 昇温脱離法, TPD, TDS, TG-DTA, 炭酸化, 中性化, 塩害, アルカリシリカ反応, 劣化診断

## 1. 背景と目的

近年, コンクリート構造物の長寿命化や社会ストックとしての長期利活用が求められているが, そのためには定期的な診断や維持補修が必要不可欠である。一方で予算や人員に制約のある場合が多いことが考えられるため, 既存の手法よりも簡便かつ低コストで行える診断技術が求められている。

コンクリートの劣化性状を化学的に診断する手法として, これまで様々な方法が提案されてきたが, 中性化や塩害といった個別の劣化現象を個別の分析手法によって測定する手法が一般的であり, 1 つのコンクリート構造物に生じている劣化現象を様々な観点から把握するためには多数の分析試験が必要であった。

そこで本研究では, 制御された超高真空環境下で試験体を昇温し, そこから脱離する様々な分子量を持った物質を同時に測定することで, 多品種の劣化因子を同時かつ高速に分析・定量できる昇温脱離分析 (Temperature Programmed Desorption / Thermal Desorption Spectroscopy, TPD/TDS) という手法について, コンクリートで用いられる既存の化学分析手法と比較し, その有効性について検討を行った。この手法は, 既に中桐らによりセメント硬化体においてその妥当性が検証されている<sup>1)</sup>が, 本研究では骨材を含む劣化コンクリートに対して多品種の劣化因子を定量するために, 以下の内容について検討した。

- (1) 主要な水和物を純薬合成し, それらの炭酸塩, フリーデル氏塩, さらに含有されると考えられる水酸化カルシウムおよび塩化ナトリウムを試料として用意し, 同条件で測定成分ごとの TPD/TDS スペクトルを得ることで, TPD/TDS のスペクトルカーブからコンクリート中の相組成を特定するための基礎情報を揃えた。
- (2) 調合の判明している長期屋外暴露試験体から採取した, 採取深さと暴露条件の異なるドリル粉末サン

プルについて, TPD/TDS による評価試験を実施し, 同サンプルについて電位差滴定, TG-DTA による評価試験結果と比較することで TPD/TDS による測定手法の妥当性を検討した。

- (3) コンクリートの主要な劣化要因には中性化と塩害のほかに, アルカリシリカ反応 (ASR) が考えられるが, 実構造物の劣化現象が ASR に起因するものであるかを, より簡便に診断する手法が求められているものと考えられる<sup>2)</sup>。この一方で, TPD/TDS を利用する既存の研究分野においては, シリカ系材料の様々な温度域での脱離スペクトルの報告<sup>3)</sup>があり, これらの知見に基づき, ASR を生じさせた長期屋外暴露コンクリートから採取したドリル粉末サンプルについて, TPD/TDS による評価試験を実施し ASR に起因するスペクトルの抽出を試みた。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験 1: 主要な水和物の純薬等の TPD/TDS スペクトルの取得

#### (1) 純薬等の合成

劣化コンクリートに含有されると考えられる C-S-H, カルシウムアルミネート系水和物, フリーデル氏塩の純薬合成を行い, 真空デシケータで保管した。合成方法は C-S-H は Chen (2004)<sup>4)</sup>, カルシウムアルミネート系水和物は Hartman (2006)<sup>5)</sup>, フリーデル氏塩は C3A 合成まではセメント協会法<sup>6)</sup>に, フリーデル氏塩の合成は Glasser (1999)<sup>7)</sup>によった。純薬の XRD の結果を図-1に示す。また, 含有されると考えられる成分として水酸化カルシウムおよび塩化ナトリウムは特級試薬を用いた。

#### (2) 純薬の炭酸塩の合成

(1)で純薬合成した C-S-H とカルシウムアルミネート系水和物を CO<sub>2</sub>濃度 5.0%, 20°C, 相対湿度 60%に 1 週

\*1 東京大学大学院 工学系研究科 (学生会員)

\*2 東京大学大学院 工学系研究科講師 工博 (正会員)

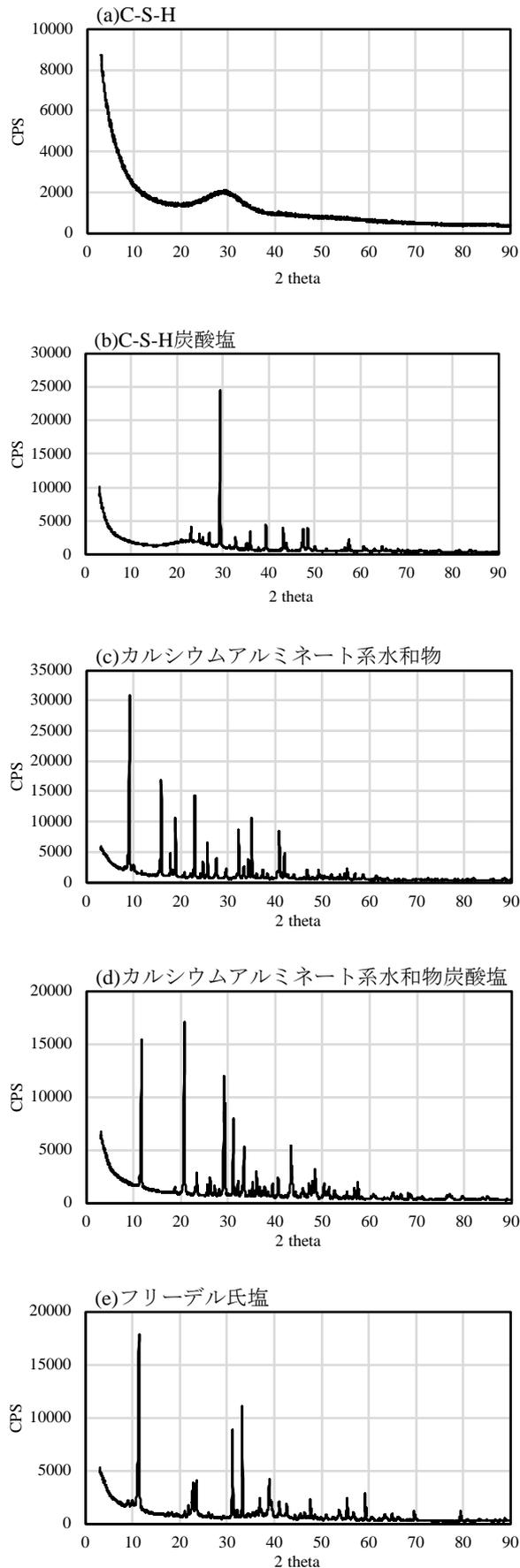


図-1 純薬の XRD の結果

間存置して強制炭酸化を行い、その後、真空デシケーターに保管した。

以上より(1)、(2)で用意された資料の XRD の結果を図-1 に示す。

### (3) TPD/TDS による定量

(1)、(2)で得られたサンプルを、錠剤成型機を用いてφ3mm、質量1 mg程度のチップ状に成型した後 TPD/TDS で測定した。昇温速度を 30 °C/min として 1200°Cまで加熱を行い、1200°Cで 15 分間維持した。

### (4) TPD/TDS スペクトルにおける各成分のマッピング

劣化コンクリート系試料より採取した粉末を TPD/TDS で測定し、そこで得られた  $M/z=18$  ( $H_2O$ )、 $M/z=44$  ( $CO_2$ )、 $M/z=35$  ( $Cl$ ) の 3 種類の分子ごとのスペクトルに対して、(3)で得られた含有成分のスペクトルのピーク温度や形状を用いることで含有成分の割り当て(マッピング)を行った。ここで、劣化コンクリート系試料として、 $M/z=18$  は表-1 の 2.塩害試験体の採取深さ 25-30mm のコンクリート粉末、 $M/z=44$  は表-1 の 2.塩害試験体の採取深さ 0-5mm のコンクリート粉末を、 $M/z=35$  についてはフリーデル氏塩と自由塩の両方に由来する塩化物を含む劣化コンクリート試料を得られなかったため、普通ポルトランドセメントを  $W/C=50\%$ 、塩化物  $16.51kg/m^3$  になるように調合し材齢 14 日まで 60°C封緘養生後、20°C、相対湿度 60%、 $CO_2$ 5%環境下で材齢 56 日まで促進中性化させたセメント硬化体を用いた。

## 2.2 実験 2: 長期屋外暴露されたコンクリート試験体を用いた定量試験

### (1) 概要

前述した通り、これまでの研究において骨材を含まないセメント硬化体を TPD/TDS で定量した結果と、既存の測定方法に基づく結果はよく一致することが報告されている。

そこで、本実験では骨材を含む劣化供試体に含まれる塩化物量、炭酸カルシウム量を TPD/TDS で測定を行い、電位差滴定、TG-DTA などの既存の化学分析手法から得られる定量値と比較する。

### (2) 長期暴露試験体からのサンプル採取

調査の判明している長期屋外暴露試験体 3 体 (1.アルカリ骨材劣化大型供試体<sup>8)</sup>、2.塩害補修用大型供試体、3.沖繩暴露大型供試体<sup>9)</sup>) から、ドリル法により分析用試料を採取した。採取深さは、それぞれ表層から 5mm ずつ、深さ 30mm まで 6 種類である。採取したドリル粉末は真空デシケーターで保管した。表-1 に長期屋外暴露試験体のコンクリートの調合および概要を示す。1.の調合については、文献中に、単位セメント量、水セメント比、細骨材率、骨材岩種の記述があったため、コンクリートの空気量を 5.0%、セメント密度を  $3.15g/cm^3$ 、輝石安山

岩の密度を 2.6g/cm<sup>3</sup>、硬質砂岩の密度を 2.5g/cm<sup>3</sup>、陸砂の密度を 2.6g/cm<sup>3</sup> として算出した。また、2.の調合については管理者より資料を得た内容、3.については文献の内容をそのまま示している。

### (3) TPD/TDS による定量

(2) で得られたサンプルを、骨材が含まれることを考慮して 5 mg 程度を錠剤成型機でφ3mm のチップ状に成型した後、TPD/TDS で測定した、昇温速度は 30°C/min とし、1200°C まで加熱を行い、1200°C で 15 分間維持した。また、測定によって得られるスペクトルのうち、M/z=44 の脱離量から CO<sub>2</sub> の脱離量の定量を行い、その値から炭酸カルシウム量の定量を、M/z=35 の脱離量から塩化物の脱離量の定量を行った。

### (4) TG-DTA による測定

(2) で得られたサンプルを TG-DTA で測定した。サンプルの重量は 10 mg 程度、昇温速度は 10°C/min とし、1000°C まで加熱を行った。400°C から 800°C の範囲で重量減少が急峻な温度域を CO<sub>2</sub> の脱離とみなして CO<sub>2</sub> の脱離量の定量を行い、その値から炭酸カルシウムの含有率を求めた。

### (5) 電位差滴定による定量

(2) で得られたサンプルを電位差滴定で測定し、含まれる塩分量の定量を行った。

### (6) 炭酸カルシウム量、塩化物量の定量値の比較

(3) から得られた TPD/TDS による測定による定量値と (4)、(5) から得られた TG-DTA、電位差滴定による定量値の比較を行った。

## 2.3 実験 3：ASR に起因する脱離スペクトルの抽出および妥当性の評価

### (1) 概要

コンクリートの劣化現象の 1 つであるアルカリシリカ反応 (ASR) について、ASR 反応性を持つ暴露試験体から採取したドリル粉末サンプルと、ASR 反応性を持たないセメント硬化体をそれぞれ TPD/TDS で測定し比較することで、ASR の発生したサンプルにおいてのみ見られる分子の脱離スペクトルを抽出し、その妥当性を検討した。

### (2) サンプルについて

ASR 反応性を持つ暴露試験体として、2.2 節 (2) の 1.ア

ルカリ骨材劣化大型供試体、2.塩害補修用大型供試体から採取したドリル粉末サンプルを用いた。前者は、粗骨材に ASR 反応性を持つ瀬戸内産古銅輝石安山岩を 40% 用いると同時に、セメントのアルカリ量に NaOH と KOH を添加してアルカリ量を調整しており、後者は、粗骨材に ASR 反応性を持つ有明産輝石安山岩を用いており、どちらも ASR を起こしていると考えられる。

また、ASR 反応性を持たないサンプルとして、水セメント比 50% で練り混ぜ、20 度で 28 日間封緘養生したセメント硬化体を用いた。

### (3) 測定方法

アルカリ骨材劣化大型供試体と塩害補修用大型供試体について、ドリル法により分析用試料の採取を行った。採取深さは 2.2 節と同様に 5mm ごとに 6 種類である。採取後のサンプルは真空デシケータで十分な期間保管し、その後、錠剤成型機を用いてφ3mm、コンクリートのドリル粉末サンプルは質量 5 mg 程度、セメント硬化体は質量 1mg 程度のチップ状に成型した後 TPD/TDS で測定した。

### (4) 比較を行う分子量について

アルカリ骨材反応が生じるとゲル状シリカが生成されるものと考えられる。これが TPD/TDS の測定によって加熱されると一部が分解して脱離すると考えられる。ここで、Campostrini らの研究<sup>3)</sup>では、合成したゲル状のシリカを真空中で昇温する際に脱離する分子として H<sub>3</sub>Si-O-SiH<sub>3</sub> (分子量 78) が報告されており、本実験において M/z=78 の分子の脱離量について比較した。

### (5) 比較に際して

本実験では M/z=78 の脱離スペクトルについてコンクリートおよび採取深さの異なる 13 種類のサンプルで比較を行った。その際に、コンクリートのドリル粉末サンプルには骨材成分が含まれるが、セメント硬化体には含まれておらず、前者と後者とでサンプル中に含まれるペースト量に違いがある。そのため、硬化後のコンクリート中に含まれるセメントペーストの割合を、表-1 の配合表から結合水量法<sup>10)</sup>に基づいて求めた 1m<sup>3</sup> 当たりのコンクリートの重量と骨材重量から、セメント硬化体の重量率を求め、同じペースト量に対する脱離量を示すよう規格化して比較した。

表-1 長期屋外暴露試験体の調合

略称	試料名	作製年	W/C	空気量	細骨材率	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )			
		年	(%)	(%)	(%)	水	セメント	細骨材	粗骨材
1.アル骨	アルカリ骨材劣化大型供試体	1987	55	5.0	47	192.5	350	769	867
2.塩害	塩害補修用大型供試体	1993	65	5.0	49	167	257	918	958
3.沖縄	沖縄暴露大型供試体	1993	63.5	4.0	48	172	271	876	961

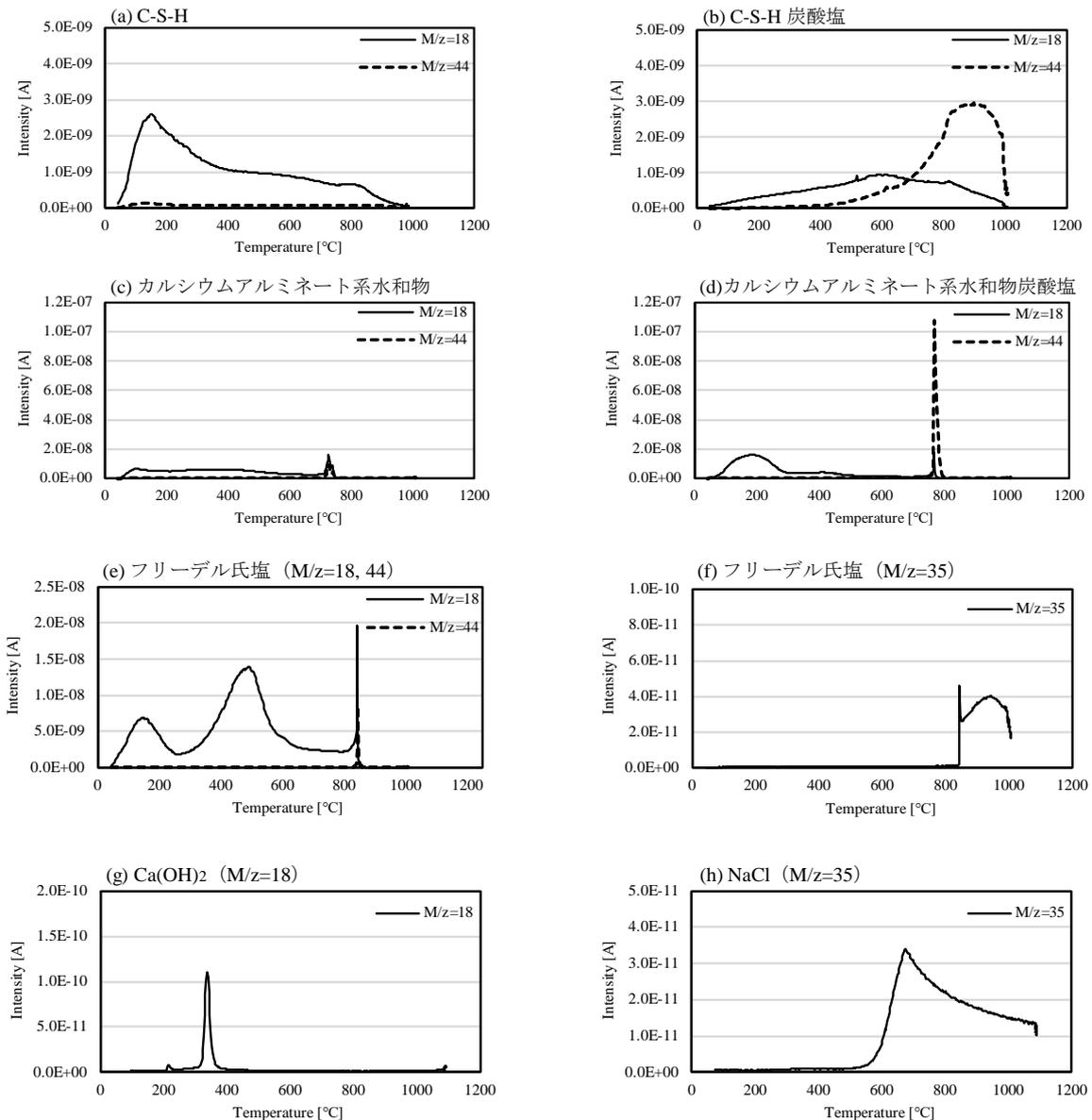


図-2 各純薬，炭酸塩の TDS での測定結果

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 実験 1

##### (1) 各純薬，炭酸塩の TPD/TDS スペクトル

図-2 に各サンプルの TPD/TDS での測定結果を示す。表示している TPD/TDS スペクトルの分子量は、 $M/z=18$  ( $H_2O$ ) と  $M/z=44$  ( $CO_2$ ) の 2 種類で、フリーデル氏塩と塩化ナトリウムは  $M/z=35$  ( $Cl$ ) を表示している。

(a) の C-S-H では  $M/z=44$  はほぼ検出されない。 $M/z=18$  は  $100^\circ C$  から  $200^\circ C$  にかけて幅の広いピークを持ち、全体としてなだらかに脱離しているが、炭酸化後の(b)は、 $M/z=18$  の低温でのピークが消え、 $800^\circ C$  から  $1000^\circ C$  にかけて  $M/z=44$  の幅の広いピークが発生している。

(c) のカルシウムアルミネート系水和物では、 $M/z=44$  は  $700^\circ C$  付近のピーク以外では検出されない。 $M/z=18$  は  $100^\circ C$  に鋭いピーク、 $200^\circ C$  から  $500^\circ C$  にかけて幅の広い

ピーク、 $700^\circ C$  に鋭いピークが見られるが、炭酸化後の(d)は、 $M/z=18$  は  $100^\circ C$  から  $300^\circ C$  にかけて  $200^\circ C$  をピークとした幅の広い脱離が見られるだけになり、 $800^\circ C$  弱に  $M/z=44$  の鋭いピークが見られるようになっている。

(e) のフリーデル氏塩は、 $M/z=35$  では  $800^\circ C$  以上に幅の広いピークを持つ。コンクリート中での自由塩に相当する(h)NaCl では  $M/z=35$  のピークは  $700^\circ C$  付近にあり、TPD/TDS によってこれらを別のピークとして捉えることができる可能性がある。

(g) の  $Ca(OH)_2$  は  $300^\circ C$  に  $M/z=18$  の鋭いピークを持つ。 $M/z=44$  はほぼ検出されない。

##### (2) TPD/TDS スペクトルにおける各成分のマッピング

(1) で得られた結果から、劣化したコンクリート系試料の TPD/TDS で測定によって得られた  $M/z=18$  ( $H_2O$ )、 $M/z=44$  ( $CO_2$ )、 $M/z=35$  ( $Cl$ ) の 3 種類の分子ごとのスペ

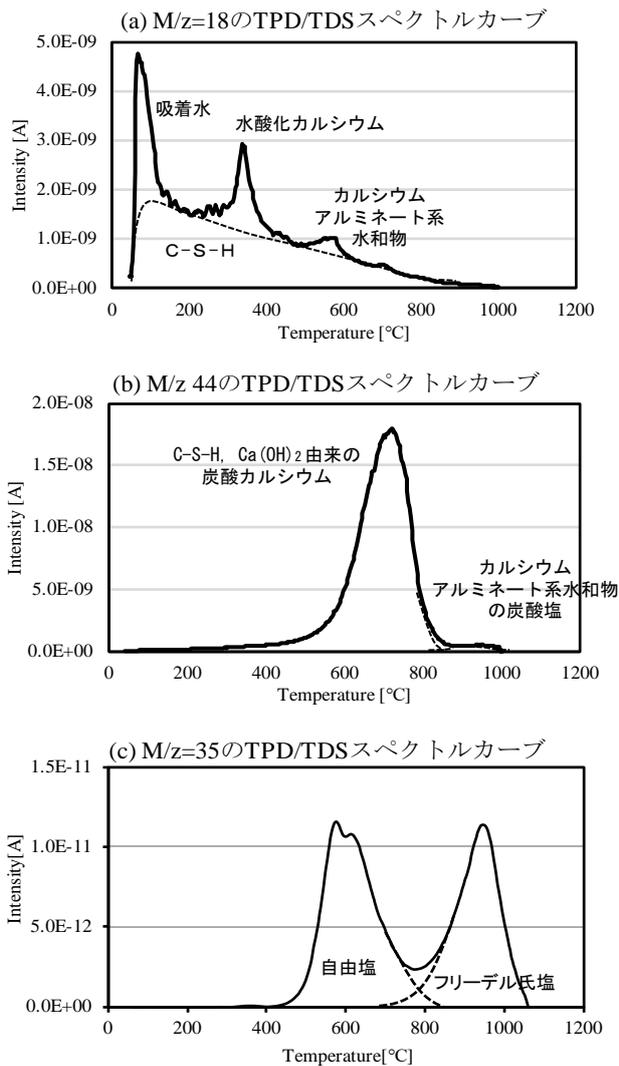


図-3 TPD/TDS スペクトルにおける各成分のマッピング

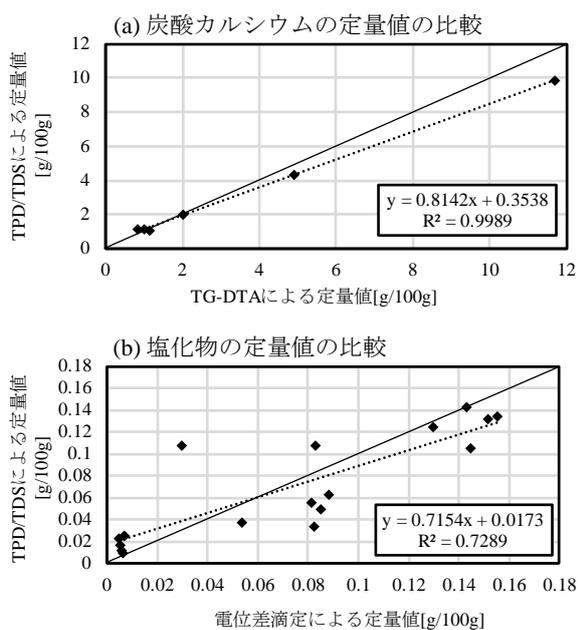


図-4 TPD/TDS と既存の分析手法の定量値の比較

クトルに対して、(1)で得られた含有成分のそれぞれのスペクトルのピーク温度や形状を用いることで、劣化したコンクリート系試料に含まれる成分の割り当て(マッピング)を行った結果を図-3に示す。

(a)M/z=18の脱離には、吸着水、C-S-H、水酸化カルシウム、カルシウムアルミネート系水和物が関わっていると考えられる。C-S-Hは(1)で見たように100℃から200℃あたりの低温領域から1000℃あたり的高温領域まで、全体としてなだらかに脱離し続ける。そのため、図の破線で示したような脱離があると考えられる。そこに、100℃付近では吸着水の、300℃から400℃ではCa(OH)<sub>2</sub>の、500℃と700℃ではカルシウムアルミネート系水和物の脱離が加わることで全体のカーブを形成していると考えられる。

(b)のM/z=44では、600℃から800℃までの大きなピークではC-S-HとCa(OH)<sub>2</sub>に由来する炭酸カルシウムが、800℃以上では量は少ないもののカルシウムアルミネート系水和物の炭酸塩が脱離していると考えられる。

(c)のM/z=35では、800℃を境に、800℃以下で自由塩が、800℃以上でフリーデル氏塩が脱離していると考えられる。

純薬とその炭酸化及びフリーデル氏塩をTPD/TDSで測定した結果、それぞれ温度域、M/z値の異なるピークが得られており、TPD/TDSの一度の分析によってコンクリートの複数種類の成分の抽出が可能であると考えられる。

### 3.2 実験2

図-4に、長期暴露試験体のTPD/TDSによる測定によって得られた定量値と、TG-DTAと電位差滴定から得られた定量値の比較した結果を示した。

M/z=44(CO<sub>2</sub>)の脱離量から計算された炭酸カルシウム量の定量値に関しては、高い相関が認められるが、全体的に少し小さめの値が出ている。これは、TG-DTAでは、ある温度範囲での重量の減少量をすべてCO<sub>2</sub>の脱離によるものとみなして、CO<sub>2</sub>の脱離量、CaCO<sub>3</sub>の含有率を計算しているためと考えられる。実際にはその範囲においても、H<sub>2</sub>Oなどの他の分子も脱離しているが、それらもCO<sub>2</sub>の脱離に含めて計算されているため、TG-DTAではMSを用いた測定手法に比べて大きめの値が出やすいことが指摘されている<sup>11)</sup>。

また、Cl(M/z=35)に関しては、ある程度の相関は認められるが、中間部を中心に値にバラつきがある。セメント硬化体の測定では精度よく得られていた<sup>12)</sup>ため、本実験では定量を行う際の標準サンプルとして塩化物量の分かっているセメント硬化体を用いたが、セメント硬化体と骨材を含むコンクリートとで違いがあり、補正の方法などをさらに検討する必要があると考えられる。

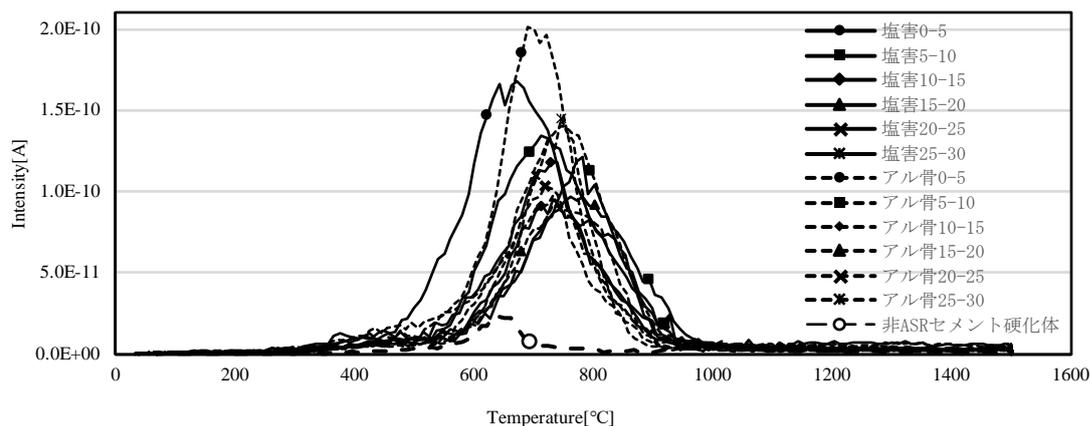


図-5 M/z=78 の TPD/TDS スペクトル

### 3.3 実験 3

図-5 に、M/z=78 の TPD/TDS スペクトルを示す。アルカリシリカ反応に起因する脱離ピークとして M/z=78 を利用できる可能性が指摘される。また、深さ依存性が生じやすい中性化や塩害と比較した場合にも判別しやすくなる可能性が高いように見受けられる。

ただし、今回得られた結果はアルカリシリカ反応による影響が強い試験体での比較であるため、今後アルカリシリカ反応の程度に応じた評価が可能であるのか、より実現場に即した検討が必要であると考えられる。

### 4. 結論

以上から次の結論を得た。

- (1) 合成された純薬を用いることにより劣化コンクリートに含まれる各成分の TPD/TDS スペクトルカーブが得られ、相組成の特定が行われた。
- (2) セメント硬化体においてだけでなく、骨材を含む劣化コンクリートにおいても、CO<sub>2</sub> と Cl の同時定量が概ね可能であるといえる。
- (3) M/z=35 については、電位差滴定と比較すると、中間部で値にバラつきがあり、骨材を含むコンクリートの測定においては、補正の方法などの更なる検討が必要だと考えられる。
- (4) アルカリ骨材反応の迅速診断については、M/z=78 の脱離ピークを利用できる可能性が示された。

### 参考文献

- 1) 中桐卓大, 北垣亮馬, 宮林延良: 昇温脱離法を用いたセメント硬化体の中性化・塩分固定量の分析手法に関する研究. セメント技術大会講演要旨, 314, 2014
- 2) JCIASR 診断の現状とあるべき姿研究委員会編: ASR 診断の現状とあるべき姿研究委員会報告書, 2012.2

- 3) Camprostrini, R. et al. : Pyrolysis study of a hydride-sol-gel silica Part I . Chemical aspects. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol.89, No.2, pp.633-641, 2007
- 4) Jeffrey J. Chen et al. : Solubility and structure of calcium silicate hydrate, Cement and Concrete Research, Vol.34, pp.1499-1519, 2004
- 5) M.R. Hartman and R. Berliner : Investigation of the structure of ettringite by time-of-flight neutron powder diffraction techniques. Cement and Concrete Research, Vol.36, pp.364-370, 2006
- 6) 社団法人セメント協会: セメント化学専門研究委員会報告 C-11 セメント水和物や硬化体の水和停止方法の検討, pp.49,2008.2
- 7) Glasser, F.P., Kindness, A. and Stronach, S.A. : Stability and solubility relationships in AFm phases Part1 I . Chloride, sulfate and hydroxide, Cement and Concrete Research, Vol.29, pp.861-866, 1999
- 8) 高田潤, 中村亨, 立松秀信: 大型供試体によるコンクリート構造物の劣化予測, 鉄道総研報告, Vol.4, No.9, pp.41-47, 1990
- 9) 佐々木孝彦, 飯島亨, 立松秀信, 大城武: 塩分吸着材を用いて補修した供試体の鉄筋腐食性状, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No.1, pp.379-384, 2001
- 10) 井上豪, 五十嵐心一, 川村満紀: 2, 3 の評価法により求めたセメントの水和度の比較. 土木学会第 59 回年次学術講演会, pp.1129-1130, 2004.9
- 11) Chang, J. and Fang, Y. : Quantitative analysis of accelerated carbonation products of the synthetic calcium silicate hydrate(C-S-H) by QXRD and TG/MS. Journal of Thermal Analysis of Calorimetry, Vol.119, No.1, pp.57-62, 2015