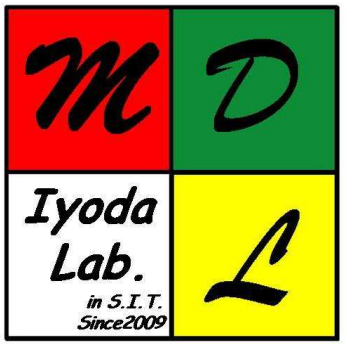
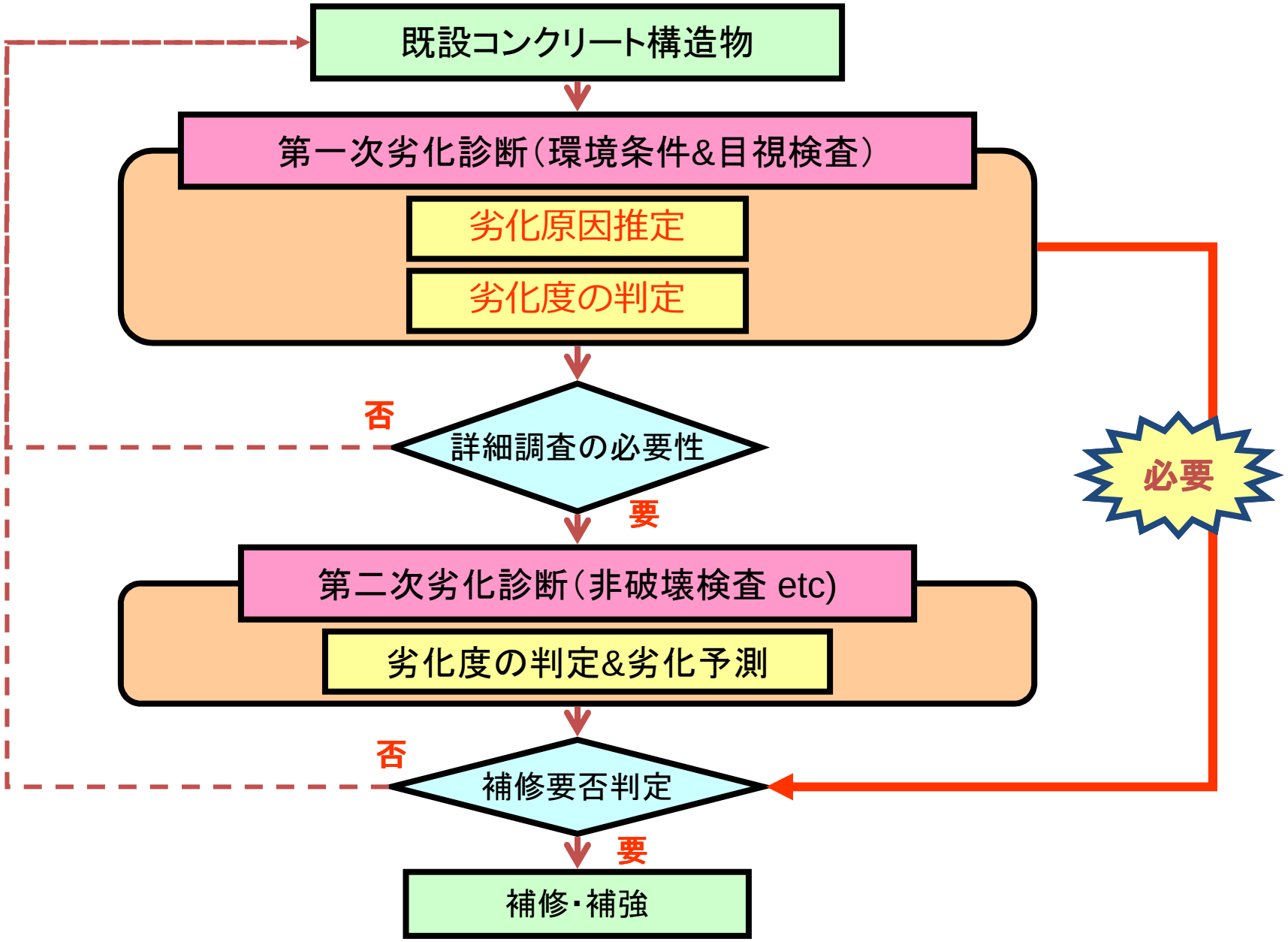
大学院
維持管理工学特論

最新分析技術(1)

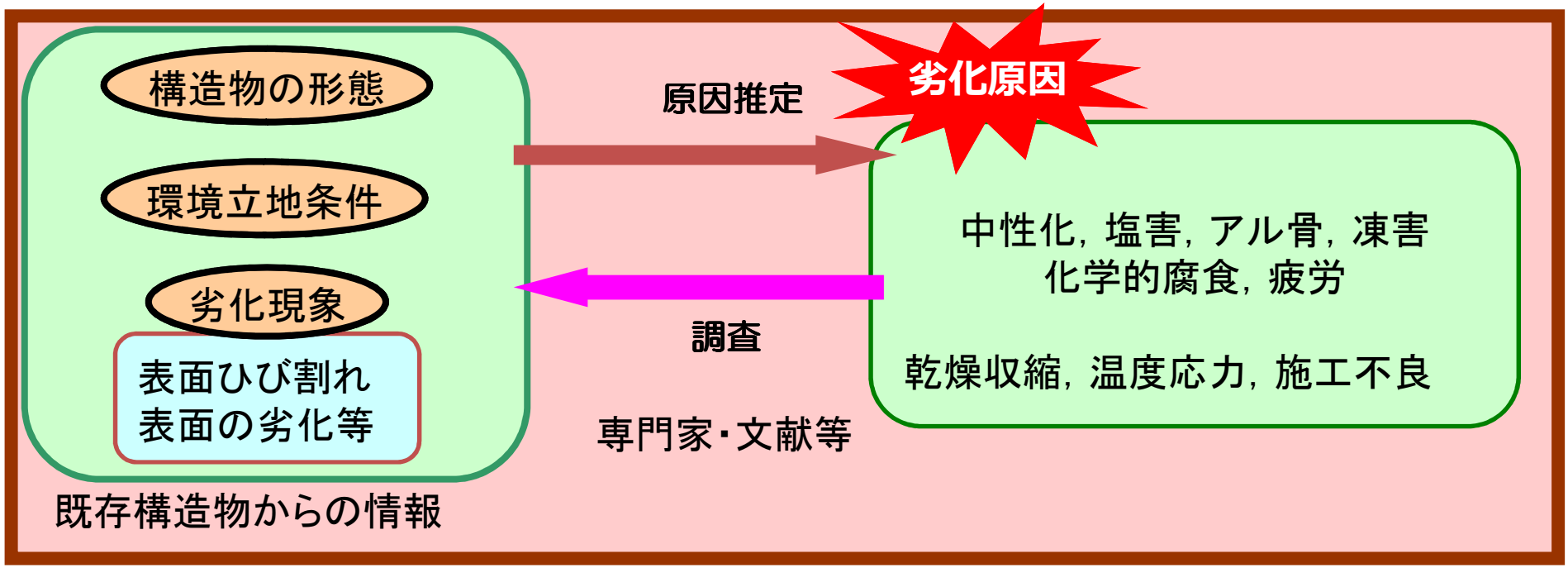
芝浦工業大学　伊代田　岳史



現行の維持管理システム



劣化原因の推定



構造物の形態

土木 or 建築
鉄筋C or 無鉄筋C
温泉・下水道構造物
大断面構造物

環境立地条件

塩害の危険区域
凍害の危険区域
雨水のあたりやすい
交通量が豊富

劣化現象

表面ひび割れ
8種のひび割れに分類
表面の劣化等
9種の劣化を考慮

→ **Visual**的に推定できるよう写真を取り入れた

コンクリートに起こる劣化現象

既設コンクリート構造物

劣化

劣化現象

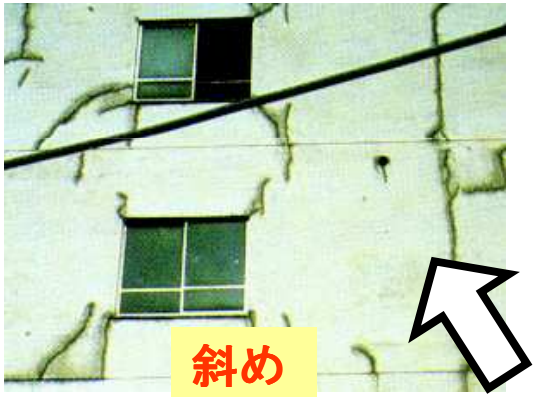
漏水，沈下，変形，すりへり，風化，
ひび割れ，剥落，
錆汁，豆板，骨材露出，白色ゲル
スケーリング，変色，遊離石灰　e.t.c.

ひび割れ種類

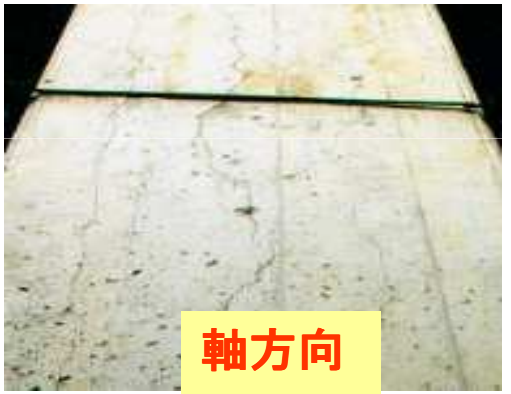
コールドジョイント

鉄筋に沿った

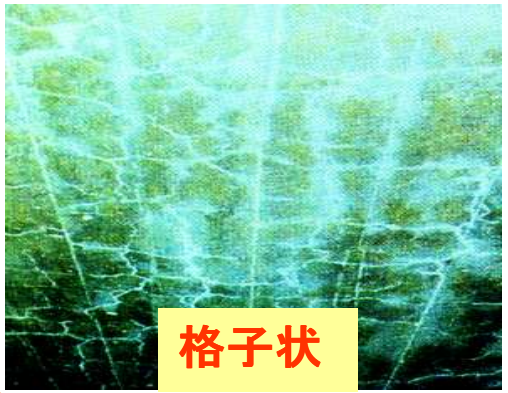
亀甲状



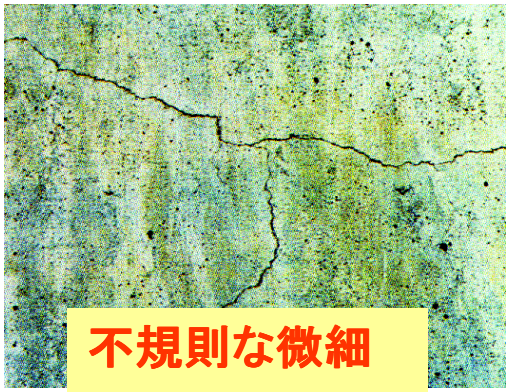
斜め



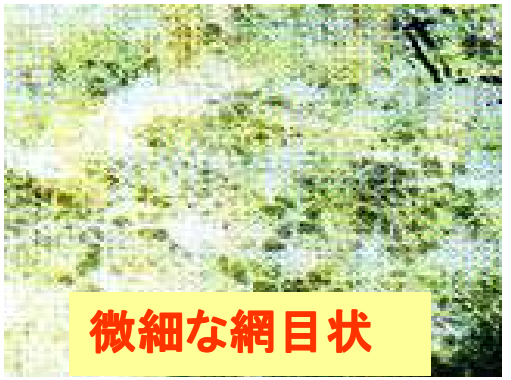
軸方向



格子状

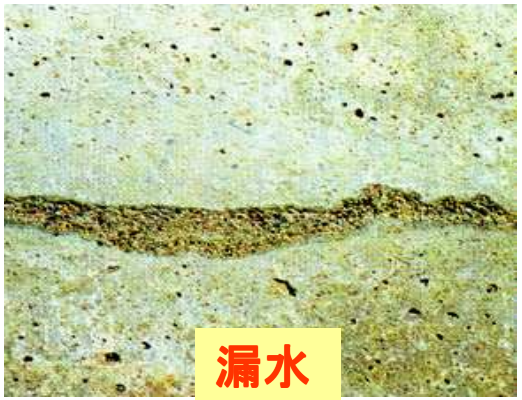


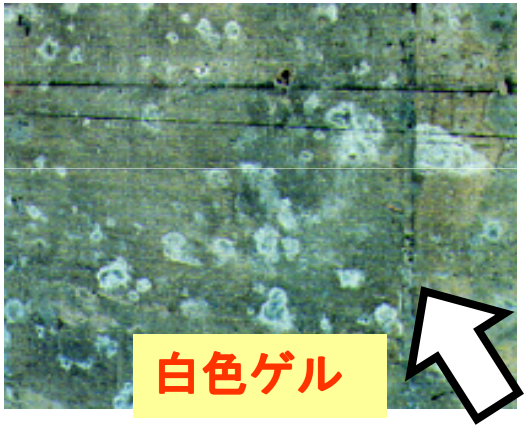
不規則な微細



微細な網目状

表面劣化現象





劣化の原因

- 中性化
- 塩害　　鉄筋の腐食
- 凍結融解
- アルカリ骨材反応
- 化学的侵食
- 乾湿繰返し、温度変化等のひび割れ
- 疲労

非破壊試験による分析

鋼材位置	電磁波レーダ 電磁誘導
鋼材腐食	自然電位 分極抵抗 電気抵抗
ひび割れ幅、位置	目視 デジタルカメラ 赤外線 AE
ひび割れ深さ	弾性波 電磁波レーダ
強度推定	反発硬度

反発硬度

電磁波レーダ

電磁誘導

X線画像

超音波法

赤外線法

コンステック社、コンクリート診断センター　webより

コア採取による詳細分析

鋼材腐食	中性化	フェノール法（噴霧） 熱分析（TG-DTA） XRD、EDX、EPMA分析
	塩害	硝酸銀法（噴霧） 塩化物量 EPMA分析
ASR		コアの残存膨張
強度		コア強度（圧縮、割裂、弾性係数） 配合推定
水和物		SEM 偏光顕微鏡 XRD、化学分析
組織		空隙量 配合推定 XRD、SEM

コアでできる分析

現象	原因	強度	促進膨張	偏光顕微鏡	XRD	熱分析	EPMA	SEM (EDX)	化学分析
硬化不良・ひび割れ等	セメント材料など	○		◎	○		○	○	
鉄筋腐食	塩分						◎		◎
炭酸化	CO_2			○	○	◎	◎	○	○
ASR	骨材	◎	◎	◎	○			◎	
酸性雨	つらら				○	○			◎
硫酸塩	硫酸塩				○			○	

コンクリート構造物の健全度の診断

○ コンクリートの中性化深さ測定
　　フェノールフタレイン法
　　熱分析法

○ 酸素および塩化物イオンの拡散係数試験
　　酸素拡散係数測定方法
　　塩化物イオン拡散係数測定法

○ 硬化体・組織の診断
　　空隙測定（液体置換、水銀圧入、気泡分布測定）
　　高圧抽出による細孔溶液の組織測定
　　コンクリートの配合分析

2007/08

どんなときに、どんな水和物の解析が必要となるのか？

一般的な劣化現象の解明には・・・

(1)建設物件の設計図書による調査
　　建設年代・配合・使用材料の調査　など

(2)構造物の非破壊調査
　　・目視調査
　　・反発硬度、鉄筋位置、かぶり厚さ、鉄筋腐食、
　　ひび割れ検査、はつり部中性化　など

(3)コア採取による劣化調査
　　・強度、中性化深さ、塩分濃度、残存膨張、腐食グレード　など

　　・時には…XRD、スラグ混入の有無、SEM、空隙量

通常の診断・調査で解決できない時に分析を実施

何を調査すべきなのか？

何がわかればよいのか？

使用した材料（セメント、混和材料、骨材、水など）
材料の組み合わせ（各種材料の組み合わせ）
施工方法（ポンプ、養生、バイブレーターなど）
施工時の問題（養生不足、絞め固めなど）

使われた材料、育ってきた環境など異なることが非常に多い

①分析のフローチャートの必要性

②材料の組み合わせで起こりうる不具合推測

③新材料や組み合わせでの対策実施

2007/07

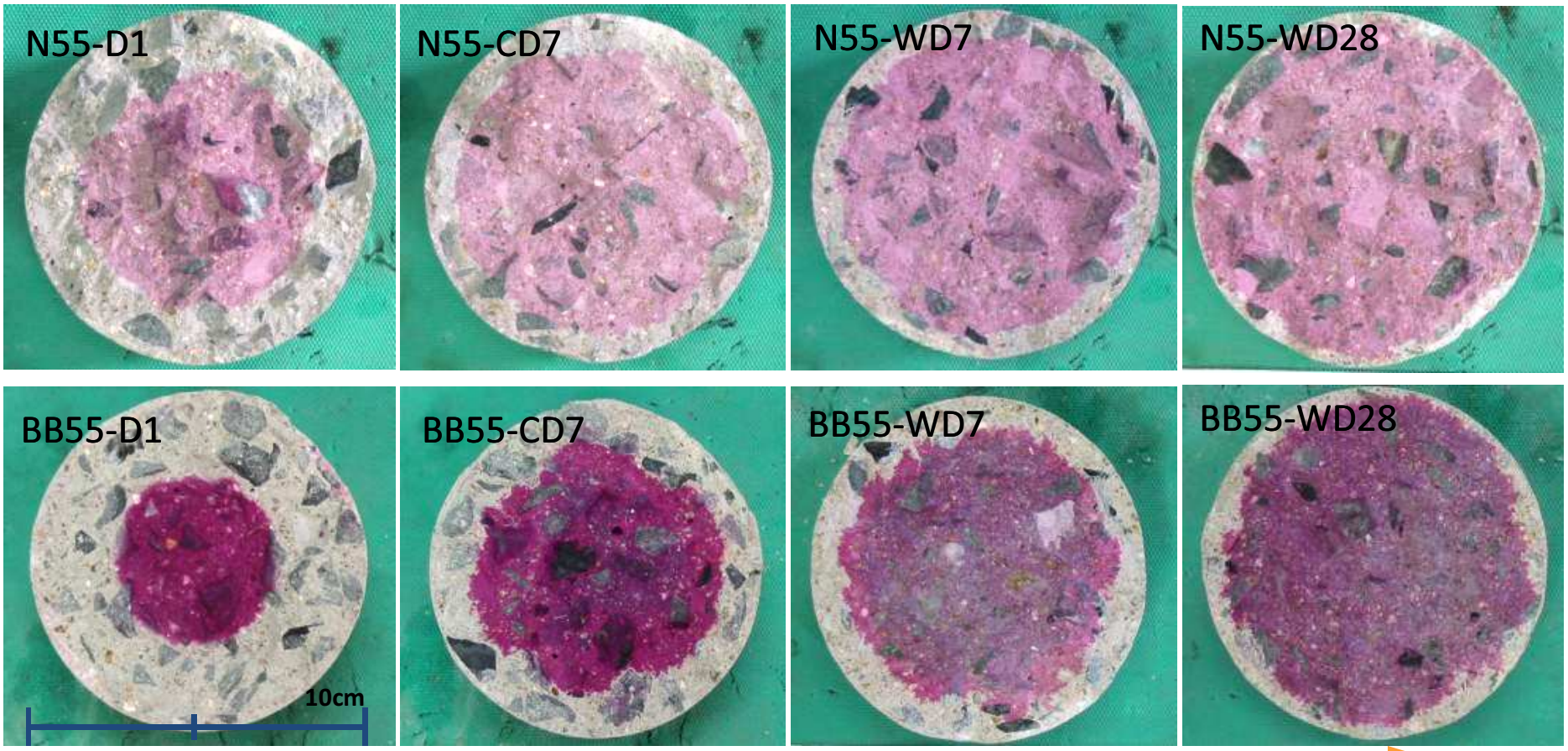
簡易法による診断

中性化：フェノールフタレイン溶液法

塩　害：硝酸銀噴霧法

中性化に与える影響

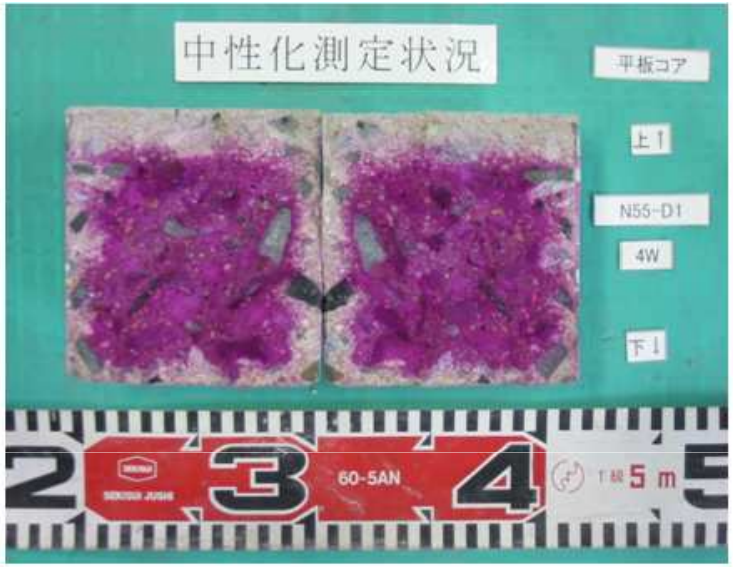
促進期間 2W

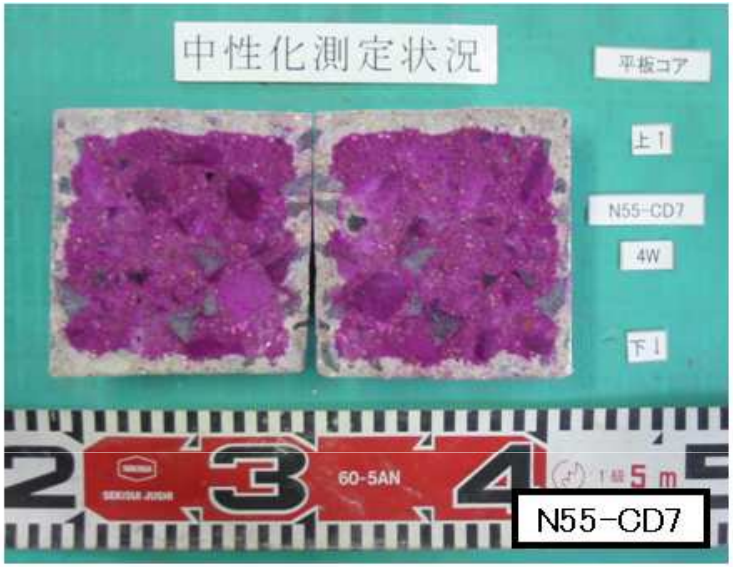


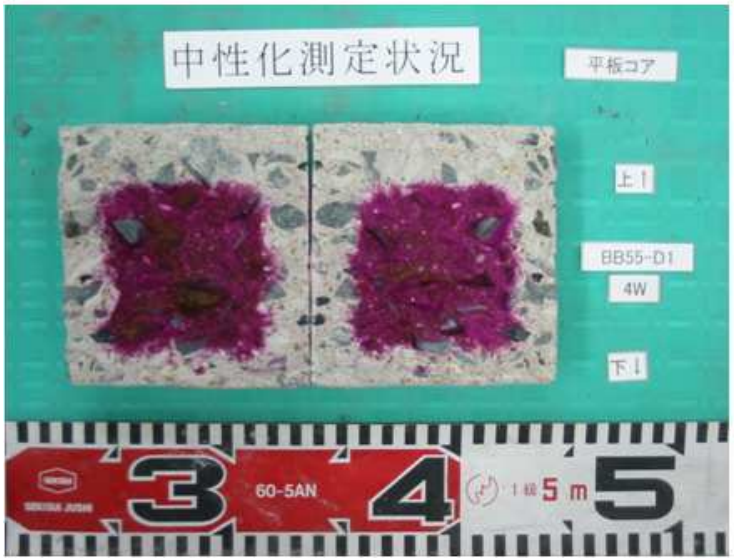
改善

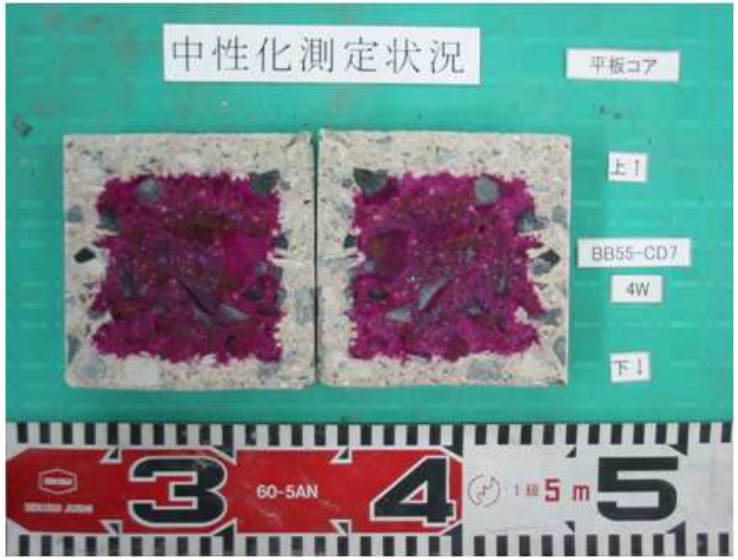
BBはNと比べると中性化深さが深い

中性化抵抗性

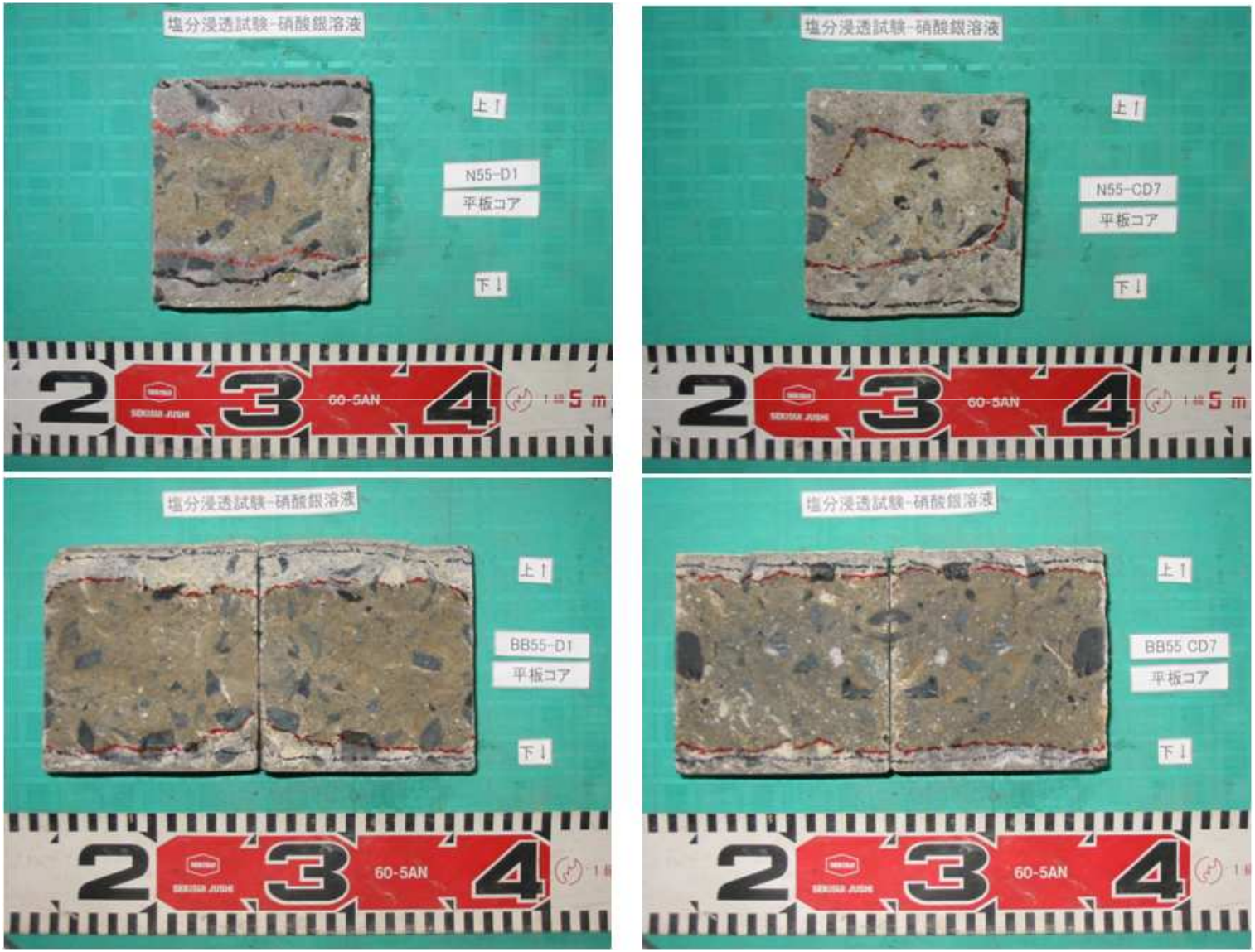

中性化測定状況
平板コア
上↑
N55-D1
4W
下↓
60-5AN


中性化測定状況
平板コア
上↑
N55-CD7
4W
下↓
60-5AN
N55-CD7


中性化測定状況
平板コア
上↑
BB55-D1
4W
下↓
60-5AN


中性化測定状況
平板コア
上↑
BB55-CD7
4W
下↓
60-5AN

塩分抵抗性


塩分浸透試験-硝酸銀溶液
上↑
N55-D1
平板コア
下↓
塩分浸透試験-硝酸銀溶液
上↑
N55-CD7
平板コア
下↓
塩分浸透試験-硝酸銀溶液
上↑
BB55-D1
平板コア
下↓
塩分浸透試験-硝酸銀溶液
上↑
BB55 CD7
平板コア
下↓
60-5AN

各種分析手法

分析により得られるもの/章番号			各種化学分析手法											
			XRD		選択溶解	熱分析			SEM-EDX	EPMA	TMS	NMR	中性子散乱	水銀圧入
			内部標準	リートベルト		強熱減量	TG-DTA	TG-DTS						
			(1)	(2)	(3)	(4)			(5)		(6)		(7)	(8)
材料品質	未反応粉体	セメント化学成分	―	―	―	―	―	―	○	○	―	―		―
		クリンカー鉱物組成	―	○	―	―	―	―	○	○	―	―		―
		混合物の有無	○	○	○	―	△	△	△	△	―	―		―
		混和材の種類	○	○	―	―	―	―	△	△	―	―		―
		混和材添加量	△	○	○	―	―	○	―	―	―	―		―
製造・施工	水和反応度	化学吸着水量（セメント反応度）	―	―	―	○	△	△	―	―	―	―		―
		各鉱物反応度（クリンカー反応度）	○	○	○	―	―	―	△	△	―	―		―
		混和材反応度	△	○	○	―	―	○	△	△	―	―		―
	水和物水和組成	水和物観察	―	―	―	―	―	―	○	△	―	―		―
		水和物の定量	○	○	△	―	○	○	△	○	―	―		―
		生成物のC/S比	△	△	―	―	―	―	―	―	―	○		―
		Si重合度	―	―	―	―	―	―	―	―	○	○		―
		組成比	○	○	―	―	―	―	―	―	―	―		―
	空隙組織	総空隙量	―	―	―	―	―	―	―	―	―	―		○
		空隙分布（空隙形態）	―	―	―	―	―	―	―	―	―	―		○

○:測定可能，実施例が多い
△:種類により測定可能，または一般的ではないが可能
―:不可能，または実施例がない

粉末X線回折（XRD）

結晶鉱物を定性ならびに定量分析

セメント製品（粉末）や水和物の分析に用いられる各種機器分析

定性（形態分析、物性分析他）：XRD、顕微鏡観察、分光法、熱分析など
定量：重量法、XRD

定性分析；試料中の成分判定を主眼
定量分析；試料中の特定成分の量あるいは比率の決定を主眼

●定性分析（顕微鏡直接観察）

- 偏光顕微鏡
- SEM（走査電子顕微鏡）＋EDX
- TEM（透過型電子顕微鏡）

●定性・定量分析（X線分析）

- XRD＋Rietveld
- XRF

従来の定量方法

- ボーグ式法
- 反射顕微鏡によるポイントカウント法
- X線回折内部標準法

ボーグ式による定量法

サンプルを溶融させガラスビードを作成し、
蛍光X線分析により化学（成分）分析値を入手

蛍光X線（XRF）によるクリンカーならびにセメント分析結果

	化学成分 (%)							
	ig.loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	MnO
Clinker	0.19	22.21	5.40	2.86	66.39	1.30	0.27	0.17
Cement	1.19	21.32	5.24	2.64	64.97	1.25	0.27	0.11

化学成分 (%)							
SO_3	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Cl	Total	Na_2eq	f-CaO
0.37	0.23	0.33	0.13		99.85	0.45	0.4
2.13	0.23	0.36	0.12	0.011	99.84	0.47	

化学組成を基に計算

$C_3S = 4.07CaO - 7.6SiO_2 - 6.72Al_2O_3 - 1.43Fe_2O_3 - 2.85SO_3$

$C_2S = 2.87SiO_2 - 0.754C_3S$

$C_3A = 2.65Al_2O_3 - 1.69Fe_2O_3$

$C_4AF = 3.04Fe_2O_3$

問題点

微量成分や焼成状態の影響を受ける
クリンカーのみの分析
原料の分析と同義（原料の管理）
→　焼成鉱物の分析ではない

反射顕微鏡ポイントカウント法

クリンカーを樹脂含浸して固化し、研磨して反射顕微鏡により観察・測定する

格子下の鉱物数をカウント

通常5000点程度のカウント

問題点

クリンカーのみの測定
測定時間が数時間にもわたる
個人差が大きい

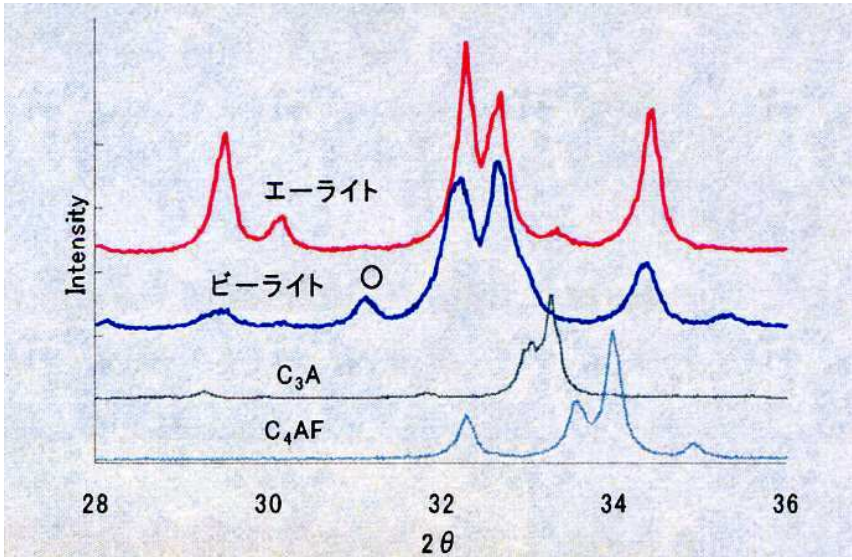
X線回折内部標準法

X線回折(XRD)：結晶にX線を照射すると結晶の面により回折現象がおこり、鉱物の種類を判定できる。

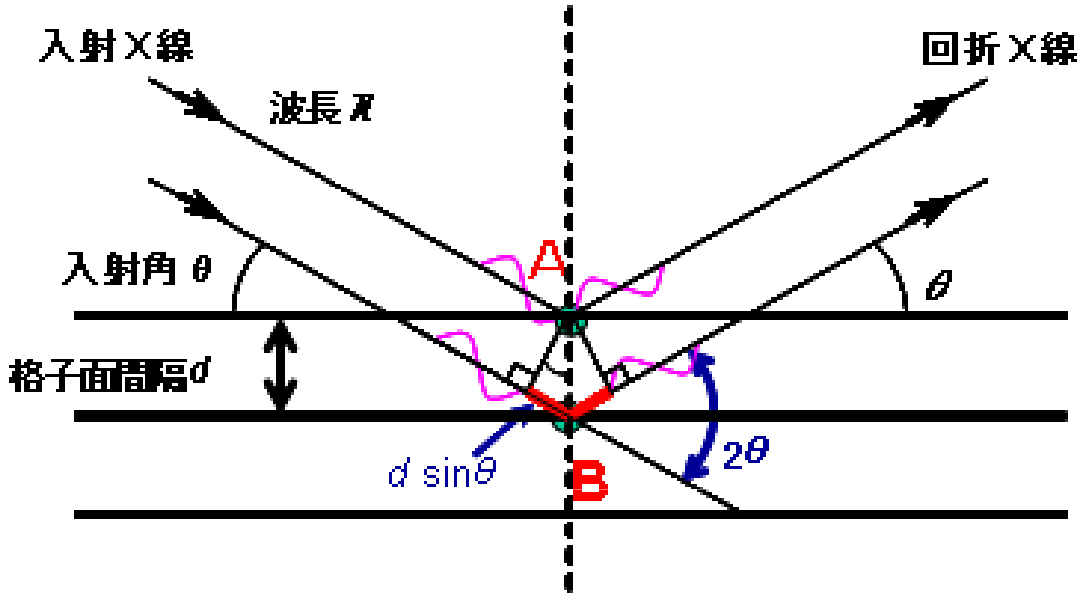
この現象を利用して、適切な標準物質を一定量添加し、それとの強度比を使って検量線を作製することで各鉱物を定量する。

問題点

各鉱物のオーバーラップが激しいため、定量精度が悪い
（特にビーライトの単独ピークは非常に小さく困難）



XRDの原理

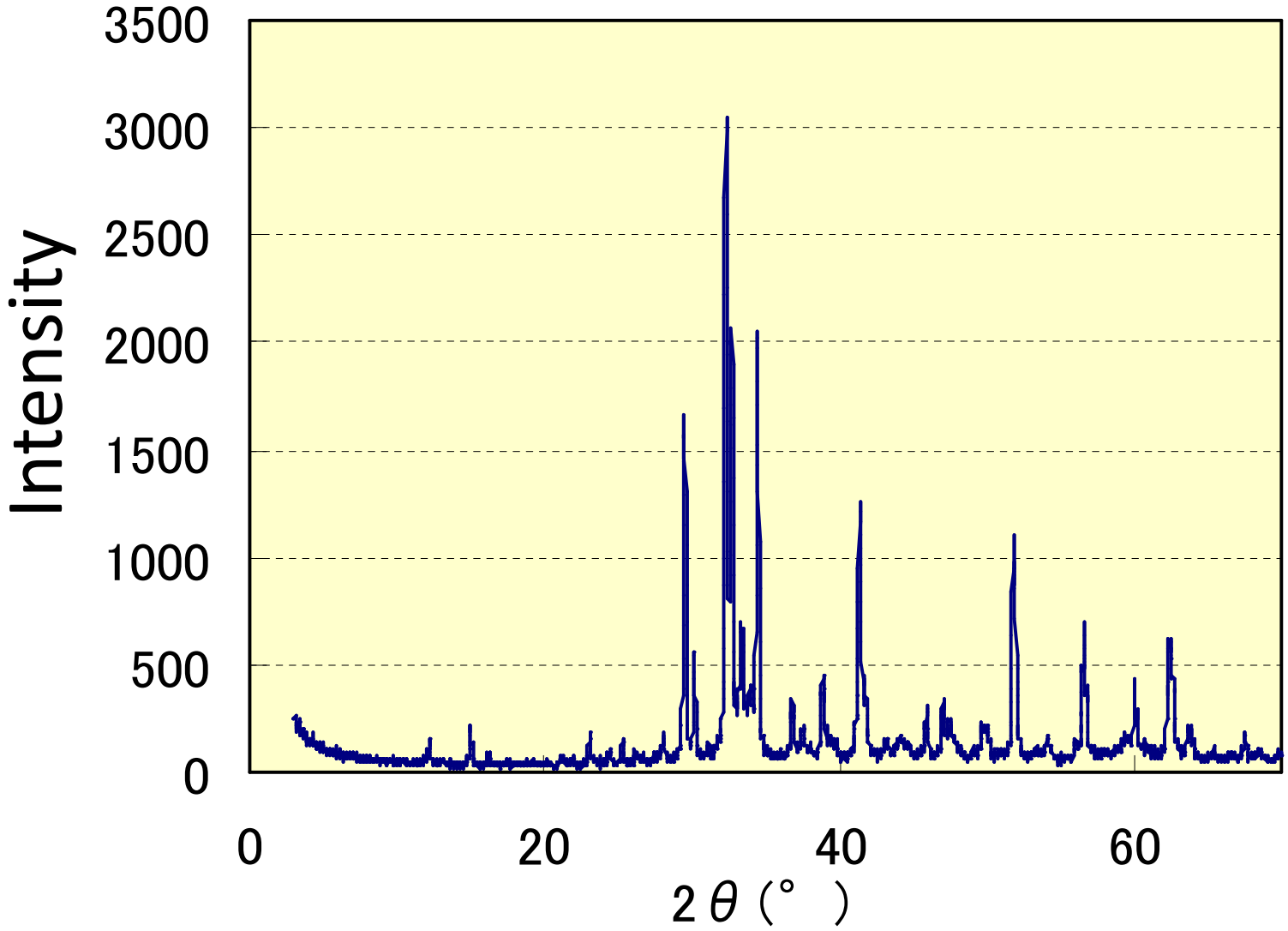


TORAY web

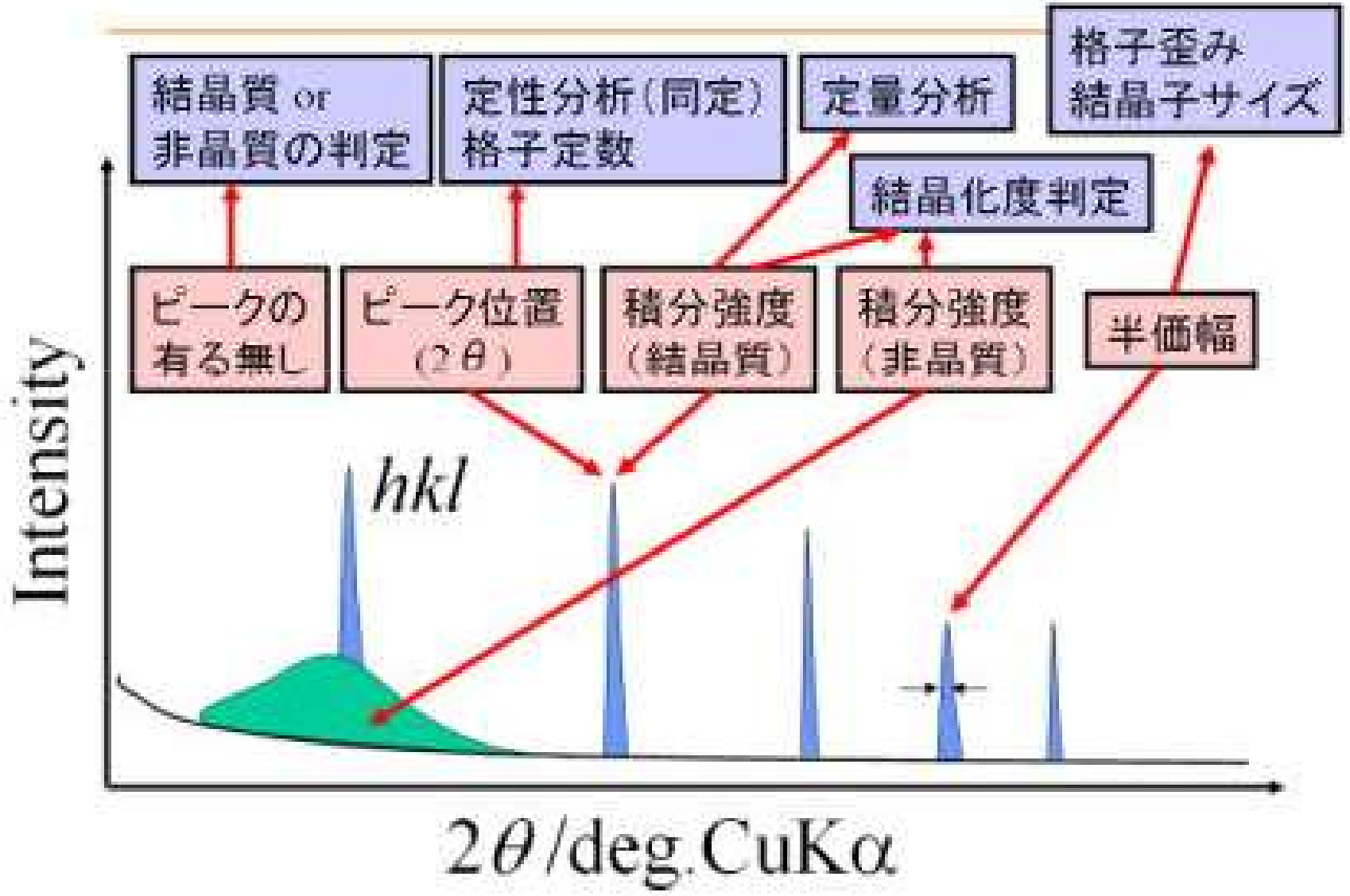
Braggの回折条件： $2d \sin\theta = \lambda$

原子が規則的に並んだ結晶にX線が入射すると、特定の方向で強いX線が観察される回折現象を生じる。それは、A、Bそれぞれの位置で散乱されるX線の光路差が、X線の波長の整数倍になっていると、波の位相が一致するため、波の振幅が大きくなることで説明される。物質はそれぞれに特有な規則性を持つ結晶をつくることから、X線回折では化合物の種類を調べることができる。また、結晶の大きさ(結晶の秩序性)、材料中に存在する結晶の方位の分布状態(結晶配向)、結晶に掛かる残留応力の評価を行うこともできる。

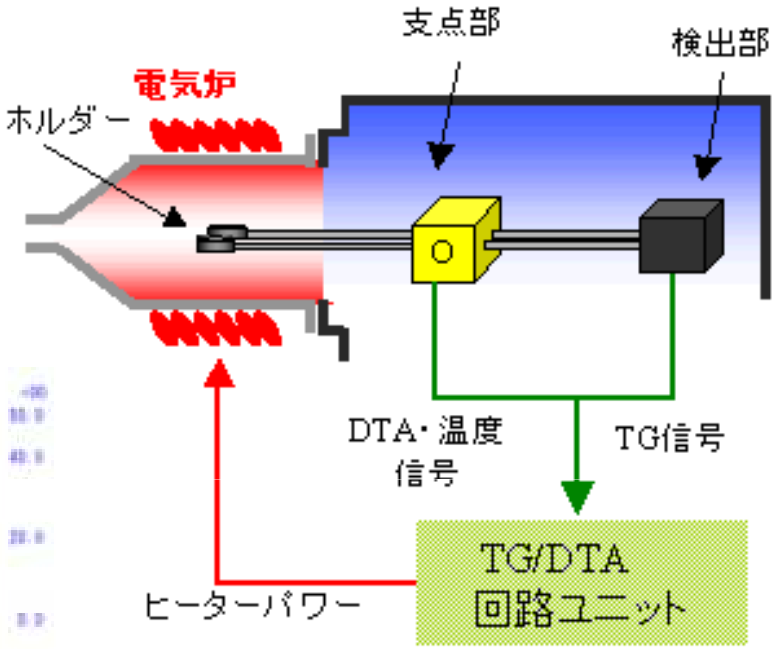
クリンカーの測定例

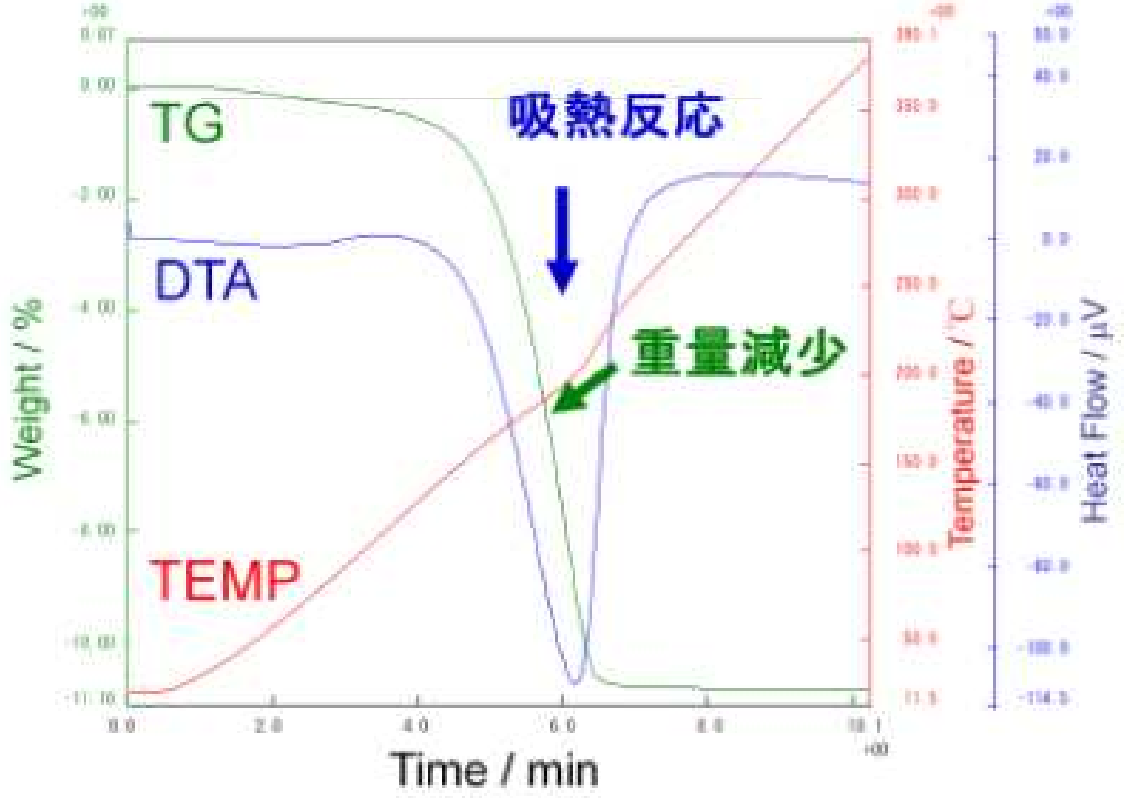


XRDでわかること


結晶質 or
非晶質の判定
定性分析（同定）
格子定数
定量分析
格子歪み
結晶子サイズ
結晶化度判定
ピークの
有る無し
ピーク位置
（2θ）
積分強度
（結晶質）
積分強度
（非晶質）
半価幅
hkl
Intensity
2θ/deg.CuKα

熱分析（TG－DTA）


支点部
検出部
電気炉
ホルダー
DTA・温度
信号
TG信号
TG/DTA
回路ユニット
ヒーターパワー


TG
DTA
TEMP
吸熱反応
重量減少
Weight / %
Temperature / °C
Heat Flow / µV
Time / min

TG(Thermogravimetry:熱重量分析)

試料の温度を変化させたとき，あるいは試料を一定温度で保持したときの質量変化を連続的に測定

試料中の水酸化カルシウム量，
炭酸カルシウム量の定量が可能

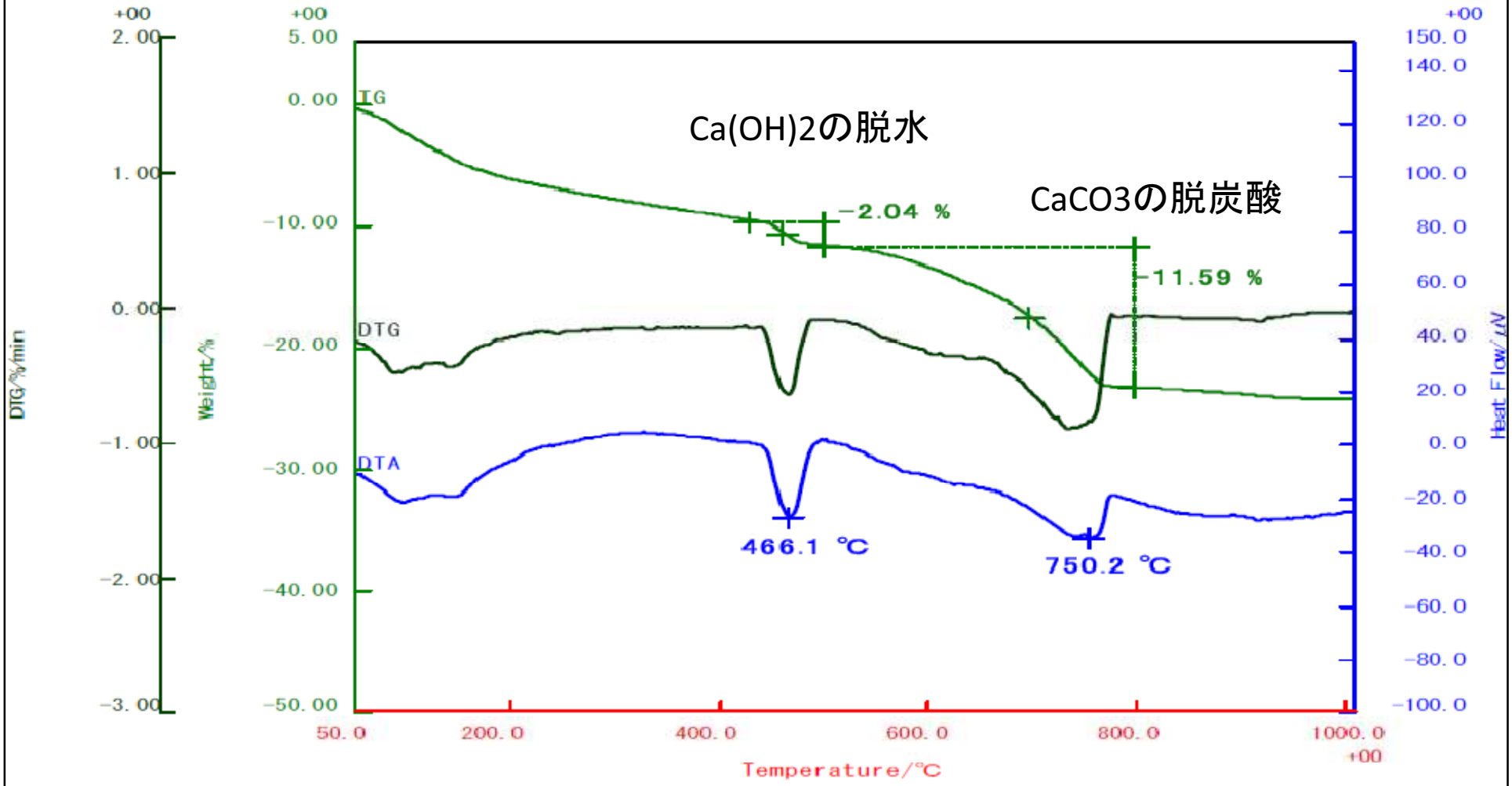
DTA(Differential thermal analysis:示差熱分析)

試料と基準物質を同一の熱的条件で加熱または冷却し，両者の間に生じる温度差ΔTを温度Tに対してプロットする手法

DTA曲線の形状から，
発熱反応や吸熱反応の区別をすることが可能

Rigaku　webサイトより

水和したセメントの測定例



水銀圧入式ポロシメータ

固体中の細孔の大きさやその容積を測定することで、その固体の物理的形状情報の入手

$$D = -\frac{4\gamma\cos\theta}{P}$$

D:細孔直径
P:加える圧力
γ:水銀の表面張力(480dyne/cm)
θ:水銀の細孔壁面の接触角(140°)

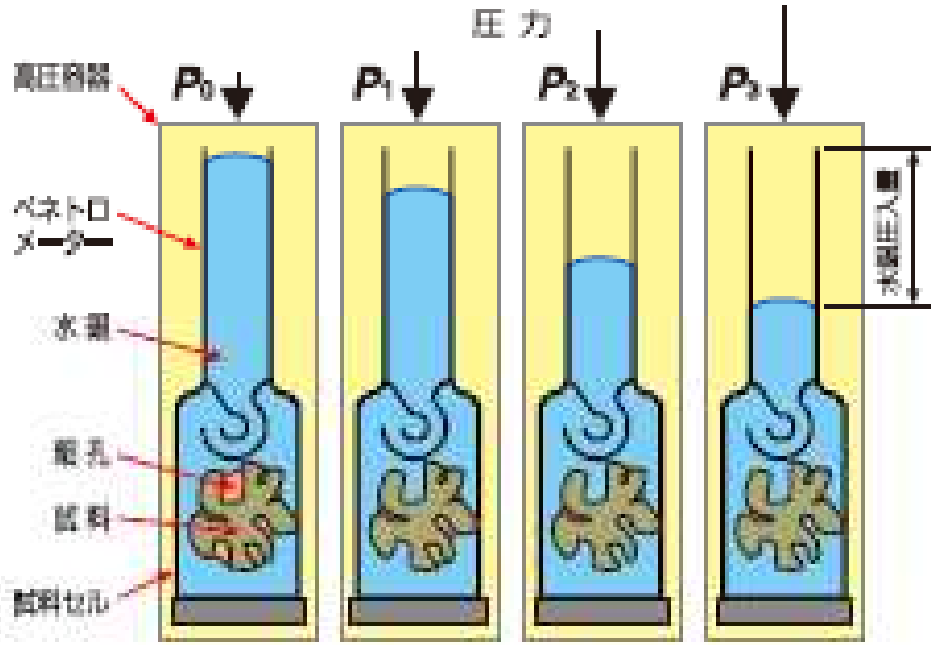
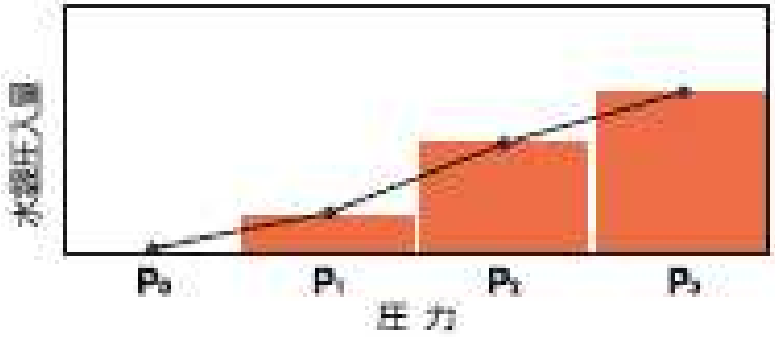
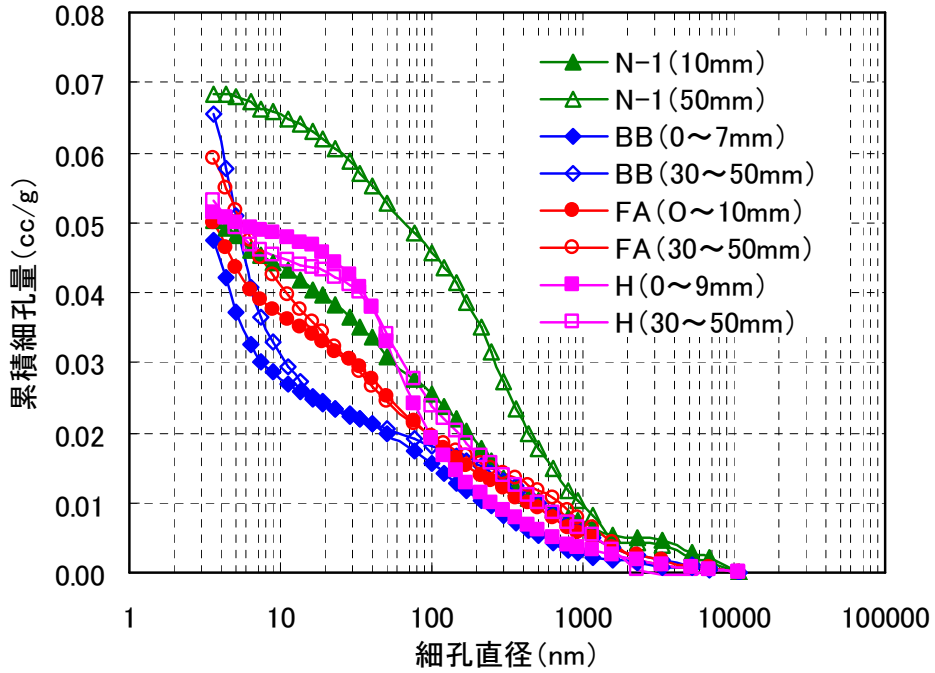


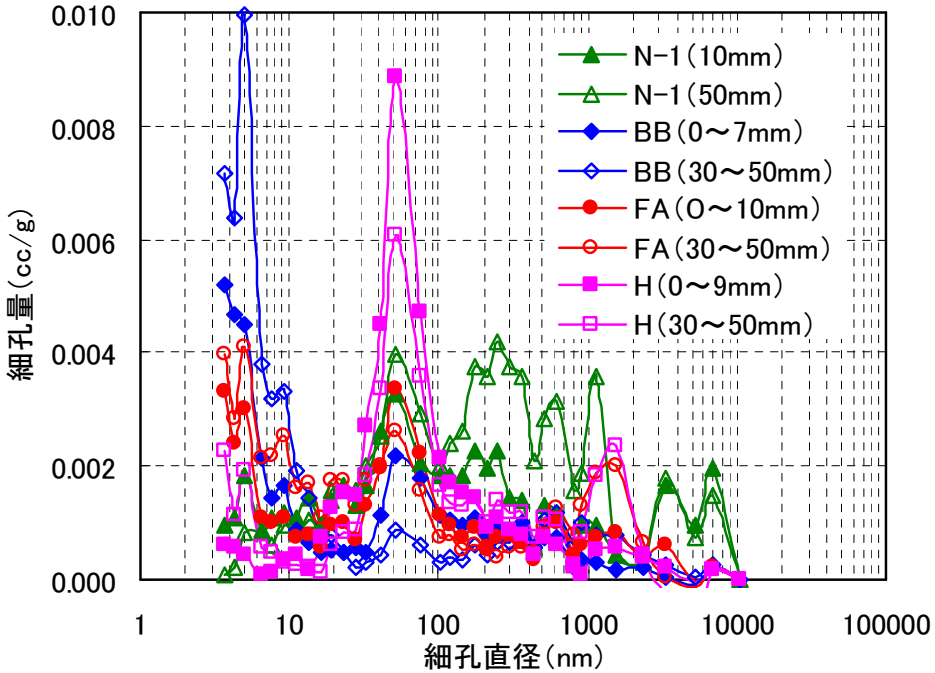
表 3.2.2-2　圧入圧力と細孔直径の関係

P (MPa)	d (μm)	P (MPa)	d (μm)	P (MPa)	d (μm)
0.00249	500	0.1	12.444	10	0.124
0.005	248.887	0.5	2.489	50	0.025
0.01	124.444	1	1.244	100	0.012
0.05	24.889	5	0.249	415	0.003



測定結果の例


累積細孔量(cc/g)
0.08
0.07
0.06
0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0.00
1
10
100
1000
10000
100000
細孔直径(nm)
N-1(10mm)
N-1(50mm)
BB(0～7mm)
BB(30～50mm)
FA(0～10mm)
FA(30～50mm)
H(0～9mm)
H(30～50mm)

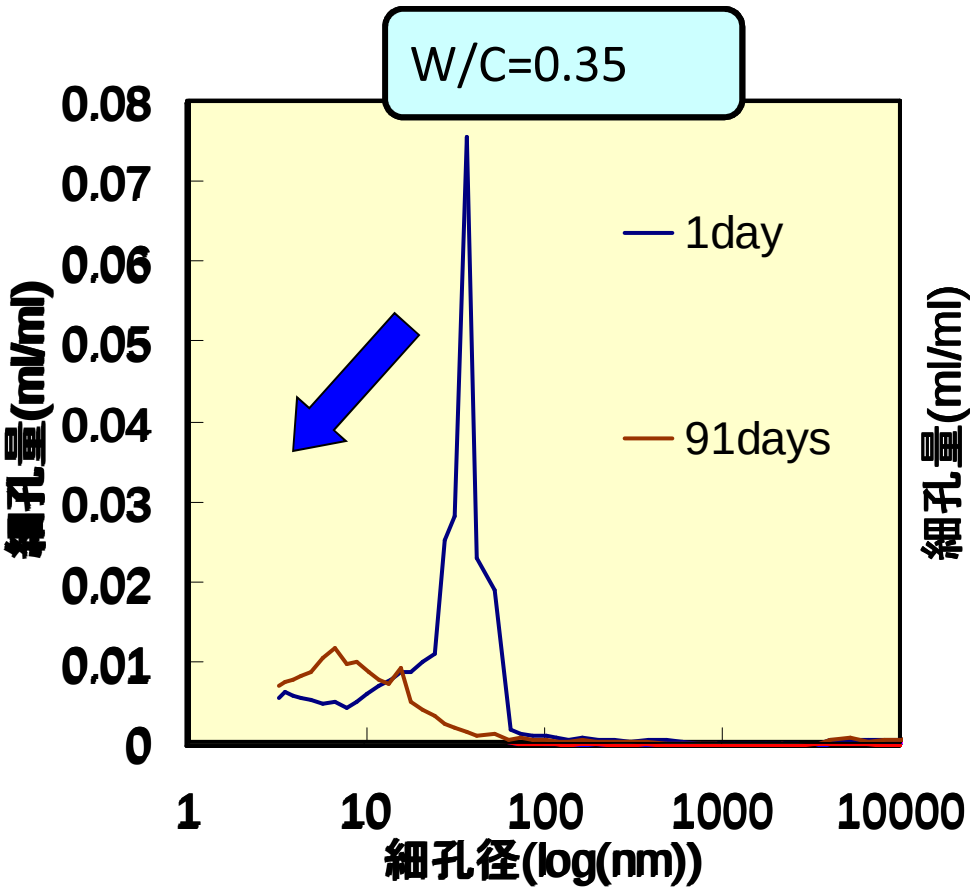

細孔量(cc/g)
0.010
0.008
0.006
0.004
0.002
0.000
1
10
100
1000
10000
100000
細孔直径(nm)
N-1(10mm)
N-1(50mm)
BB(0～7mm)
BB(30～50mm)
FA(0～10mm)
FA(30～50mm)
H(0～9mm)
H(30～50mm)

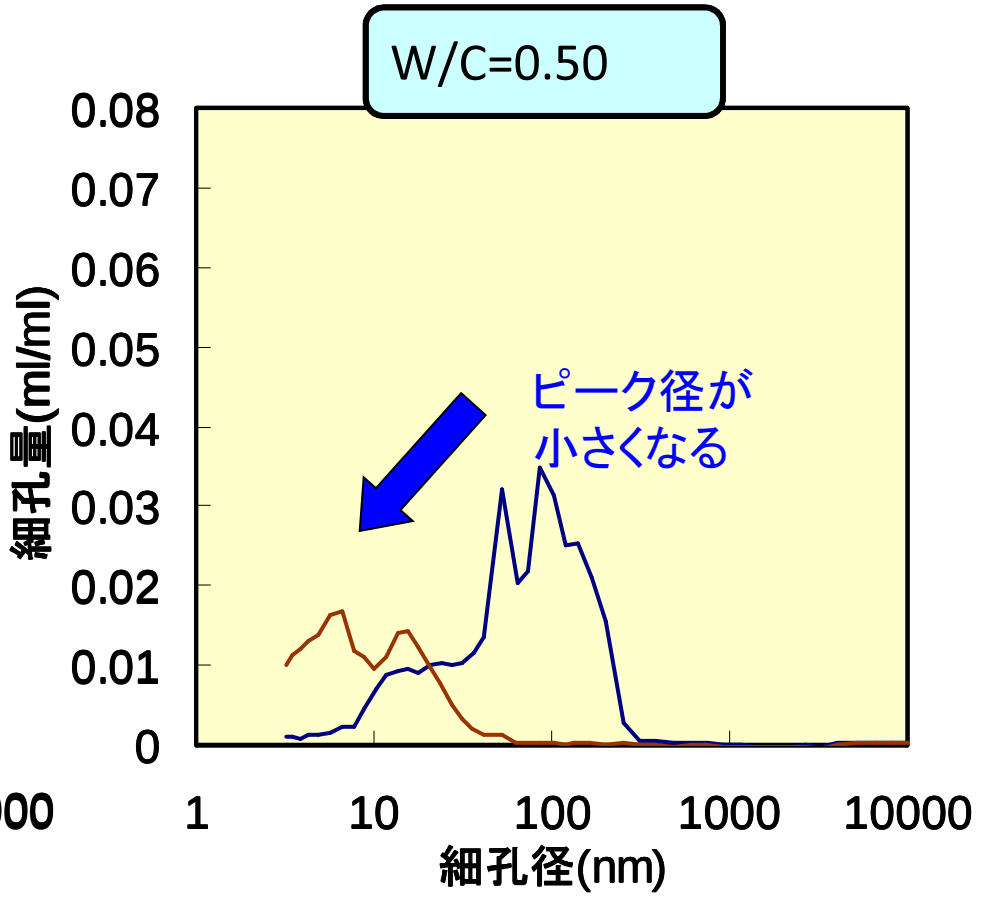
実験結果：　内部組織構造

a) W/C

水銀圧入式ポロシメータ使用

W（水中養生）





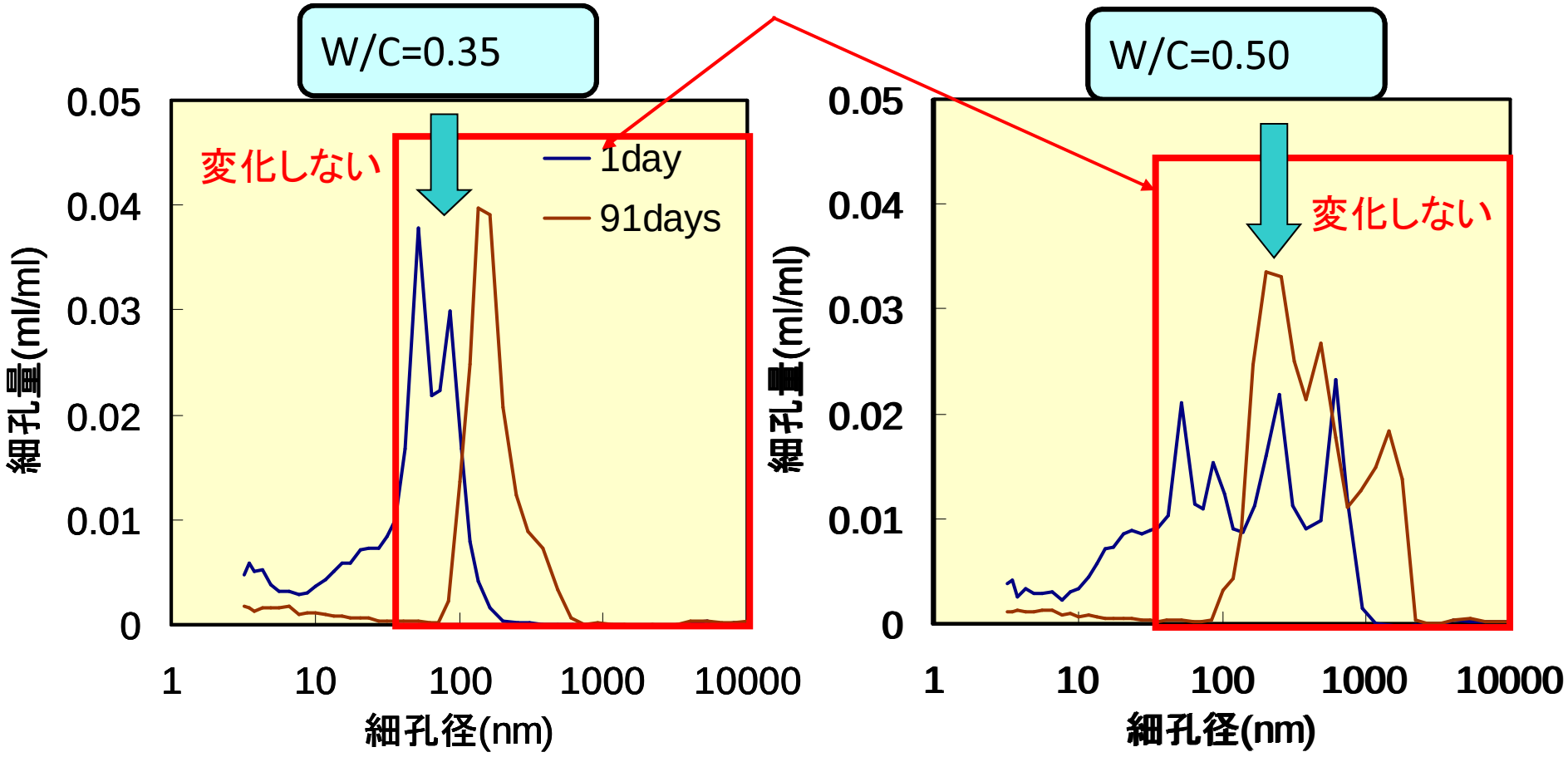
a) W/C

RH50%（連続乾燥）

強度や耐久性に影響を与える空隙径

50nm～100nm　以上

多量の空隙が残存



ピーク径は材齢が経過しても変化しない