

## テラヘルツ波を活用したコンクリート材料の評価

前川明弘\*, 森澤 諭\*, 松浦真也\*, 新島聖治\*\*, 庄山昌志\*\*\*

### Evaluation of the Concrete Materials using Terahertz Time Domain Spectroscopy

Akihiro MAEGAWA, Satoshi MORISAWA, Shinya MATSUURA,  
Seiji NIIJIMA and Masashi SHOYAMA

Terahertz (THz) waves are high-frequency electromagnetic waves with wavelengths between 3 mm to 30  $\mu\text{m}$ . THz beams transmitted through materials can be used for material characterization. In this study, two kinds of materials related to concrete were evaluated by terahertz time domain spectroscopy (THz-TDS). As test specimens,  $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$  with carbonation treatment and geopolymer with six different compressive strengths were prepared. According to the test results, it was confirmed that the spectra of  $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$  showed the difference in each carbonation treatment conditions. On the other hand, it was impossible to detect the difference in compressive strength from the geopolymer spectra.

Key words: Terahertz Radiation, Terahertz Time Domain Spectroscopy, Concrete Materials, Carbonation,  $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , Geopolymer, Compressive Strength

#### 1. はじめに

テラヘルツ波（以下、THz 波）の定義は明らかになっていないが、遠赤外線からミリ波の中間領域の周波数 0.1~10THz（波長 3 mm~30  $\mu\text{m}$ ）程度の電磁波であるとされている。これらは未開拓電波領域とも呼ばれているように、THz 波に関する研究開発の歴史は浅い。しかしながら、X 線と比較し安全であり、この領域でしか測定できない化学分析、非破壊検査への応用に期待できるといった理由から、近年、様々な分野への適用が試みられている。既に、プラスチック、セラミックス、木材、衣類などへの透過性が良好であることなどは明らかとなっており、製薬、バイオメディカル、食品、農業などの分野では数多くの報告が行われている<sup>1-7)</sup>。

一方、建設分野における THz 波利用に関する既往の研究によれば、コンクリートの塩害劣化に関する新しい非破壊検査手法を想定した硬化体内部における塩化物イオン濃度の検出<sup>8-10)</sup>、コンクリート内部の欠陥評価<sup>11,12)</sup>、セメント・コンクリート硬化体の含水量評価<sup>13)</sup> などへの試みがあるが、その報告は僅かで測定データも十分に収集できていない状況となっている。

そこで本研究では、これまでにテラヘルツ時間領域分光法（以下、THz-TDS）<sup>14)</sup>によるデータが示されていないコンクリート材料に着目し、新たな測定データを収集するとともに、他の分析手法も併用しながらその有効性などについて検討した。ここでは、対象とする材料として、コンクリートの劣化生成物である  $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ <sup>15,16)</sup> およびジオポリマー<sup>17-19)</sup>の 2 種類を選定した。

$3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$  は、道路路面の凍結防止を目的として散布する塩化物系凍結防止剤 ( $\text{CaCl}_2$ )

---

\* ものづくり研究課  
\*\* 窯業研究室伊賀分室  
\*\*\* 窯業研究室

がセメントと反応することにより生成し、コンクリートに膨張破壊をもたらす主要因と考えられている複塩である。X線回折分析（以下、XRD）を用いればその存在は確認できるが、炭酸化しやすいなど不安定であるため、THz-TDSによりその場計測が可能となれば、新たな劣化診断手法として期待できる。

また、ジオポリマーは、非晶質なケイ酸アルミニウムを主成分とした粉末とアルカリシリカ溶液（水ガラスなど）との脱水縮重合反応により得られる硬化体である。これらは、その製造工程において、地球温暖化の一因とされるCO<sub>2</sub>ガスを大量に排出するセメントを使用せず、フライアッシュなどの産業副産物を有効に活用できることから、近年、国内外において研究開発が活発に進められている材料である。しかしながら、ジオポリマーの生成確認や構造解析については、<sup>29</sup>Si-NMR<sup>20)</sup>、<sup>27</sup>Al-NMR<sup>21)</sup>、XRD<sup>22)</sup>など、様々な分析機器を駆使して検討されてはいるものの、使用材料、配（調）合、養生温度といった製造条件による物性の変化を捕捉する評価手法が確立できていない状況となっている。このような理由により、THz-TDSによる測定を行い、新たなデータを収集するとともに評価手法としての適用性について検討することにした。

## 2. 実験方法

### 2.1 3CaO・CaCl<sub>2</sub>・15H<sub>2</sub>Oの合成および炭酸化

3CaO・CaCl<sub>2</sub>・15H<sub>2</sub>Oの合成は、著者らがこれまでに実施した手法<sup>23)</sup>を採用し、特級試薬の水酸化カルシウムと塩化カルシウム（無水）を用いて行った。合成では、まず、水酸化カルシウムと塩化カルシウムのモル比が3:1、水/試薬質量比を1となるようビーカーに投入し、マグネチックスターラーを用いて3時間攪拌・混合した。次に、ビーカー上部をパラフィルムで封緘し、20℃の乾燥器内で24時間静置することにより得られたものを3CaO・CaCl<sub>2</sub>・15H<sub>2</sub>Oの試料とした。また、合成した3CaO・CaCl<sub>2</sub>・15H<sub>2</sub>Oは、20℃、15%R.H.、CO<sub>2</sub>ガス濃度3%の環境槽内に27時間静置することにより炭酸化処理を行った。

### 2.2 ジオポリマー硬化体の作製方法

ジオポリマーの粉体材料にはフライアッシュ（以下、FA）を、アルカリシリカ溶液には水ガラス2

号（以下、WG2）と10 mol/lの水酸化ナトリウム水溶液（以下、NH）の混合溶液（質量比WG2:NH=2:1）を用いた。配（調）合は溶液/粉体質量比を40%とし、容量15Lのプラスチック製容器に投入したFA（7500g）およびアルカリシリカ溶液の混合物（3000g）をハンドミキサーにより均一となるまで練り混ぜた。練混ぜ後、ペーストのフレッシュ性状を確認するためにフロー試験（JIS R 5201に準拠）を行い、φ50×100 mmの円柱供試体型枠に打ち込んだ。また、すべての供試体は材齢日まで上面をビニールシートで密閉した。養生方法は、気中養生（20℃）と加温養生（打込み後から27時間までは60℃の恒温室で養生し、それ以降は20℃で材齢まで気中養生）の2種類とした。

### 2.3 分析評価

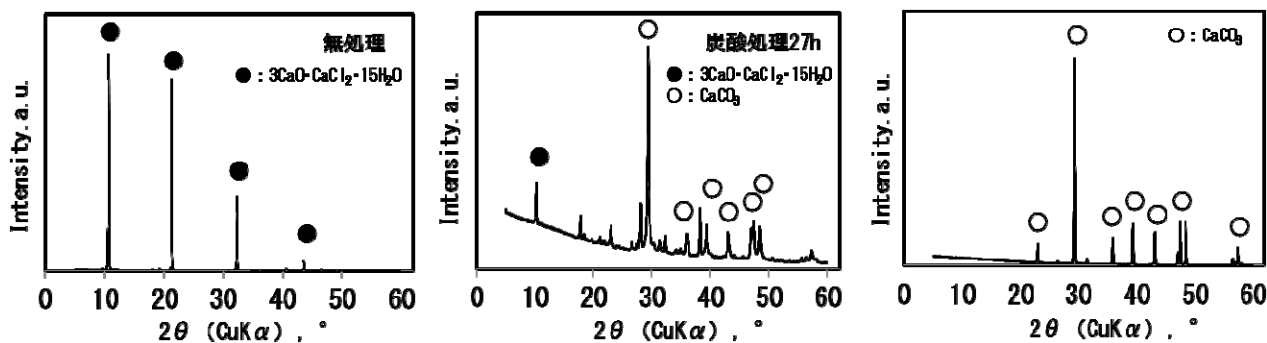
本研究で使用した供試体は、THz-TDSの測定前に含水率測定およびXRDによる定性分析を行い、ジオポリマーについては、材齢7日、28日、105日で圧縮強度試験（JIS A 1108に準拠）を実施した。THz-TDSによる測定では、THz分光イメージング装置（アドバンテスト社製TAS-7400TS）を用い、粉末試料をワッシャー（穴径φ6 mm）に入れ押し固めたものを透過モードにより測定した。測定条件は、試料の厚み0.8 mm、周波数分解能7.6 GHz、積算回数1024回とした。また、材齢105日におけるジオポリマー供試体（φ5 mm、7 mm厚に切断した円板）については、反射モードの測定も行った。なお、測定は全て、アクリルボックス内で乾燥空気をパージしながら実施した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 3CaO・CaCl<sub>2</sub>・15H<sub>2</sub>O

炭酸化処理前後の3CaO・CaCl<sub>2</sub>・15H<sub>2</sub>OのXRDパターンを図1に示す。同図には、比較検討用として特級試薬の炭酸カルシウムの結果も記載した。図1(a)より、水酸化カルシウムと塩化カルシウムの合成物（無処理）からは3CaO・CaCl<sub>2</sub>・15H<sub>2</sub>Oの生成が確認でき、図1(b)より、炭酸化処理することにより3CaO・CaCl<sub>2</sub>・15H<sub>2</sub>Oの多くは炭酸カルシウムに変化することが確認できた。また、炭酸化処理時間をさらに増加させると、図1(c)のように全てが炭酸カルシウムのピークに変化した状態となる。

次に、XRDで測定した試料をTHz-TDSで測定したTHz波透過スペクトルを図2に示す。このと



(a)  $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$  合成物 (無処理) (b) 炭酸化処理物 ( $\text{CO}_2$  ガス 3%, 20 °C, 湿度約 15 %, 27 時間処理) (c) 炭酸カルシウム (試薬)

図 1 各サンプルの XRD パターン

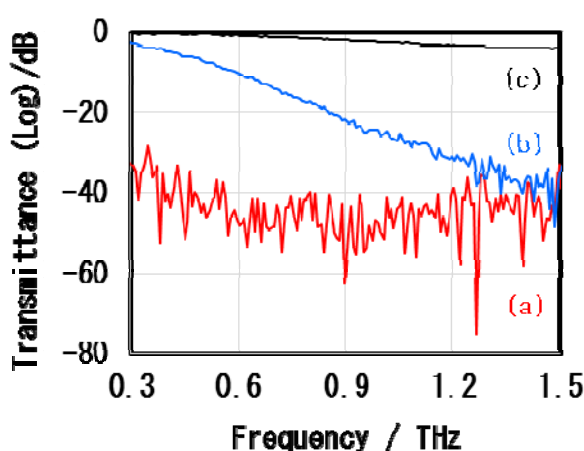


図 2 各サンプルの THz 波透過スペクトル

(a) 無処理・含水率 50.8 %

(b) 炭酸処理 27h・含水率 17.8 %

(c) 炭酸カルシウム・乾燥試薬

き、炭酸化処理前後における  $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$  の含水率は、順に 50.8 %, 17.8 %であった。同図より、全ての試料の THz 波透過スペクトルには特徴的な指紋ピークは出現しなかったものの、例えば、0.9 THz における透過率に着目した場合には、測定値が大きく異なることが確認できた。透過率が異なる数値となった主な要因には、各試料が有する含水率の差や炭酸カルシウムの生成による影響などが考えられる。本実験の範囲では、透過率に差異が生じた原因などの特定には至っていないが、テラヘルツ波をコンクリートの劣化診断に適用できる可能性はあると思われ、今後、さらに詳細な検討を重ねる必要がある。

### 3. 2 ジオポリマー

練り混ぜ直後に行ったジオポリマーペーストの

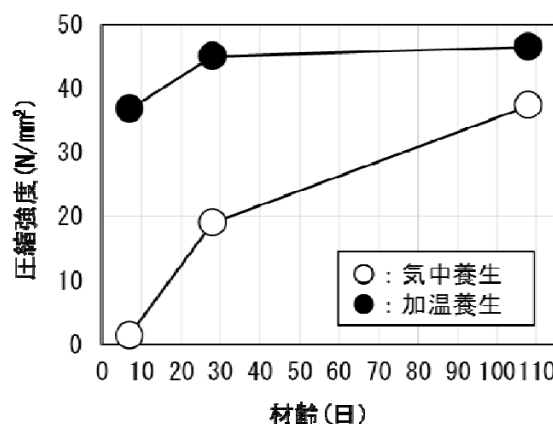


図 3 ジオポリマー硬化体の圧縮強度と材齢との関係

フロー試験からは、その測定値が 246 となり流動性が高いことが確認できた。養生条件を変化させて作製したジオポリマーペースト硬化体の各材齢における圧縮強度を図 3 に、材齢 7 日における硬化体の XRD パターンを図 4 に示す。図 3 より、養生方法によりジオポリマーペースト硬化体の圧縮強度は異なり、特に低材齢ほどその差が大きくなった。一般的に、硬化体の強度差が大きい場合、反応生成物や内部組織の密実度合いなどに差が生じるが、図 4 の結果からは、FA に含有する Mullite ( $\text{Al}_6\text{O}_{13}\text{Si}_2$ ) と Quartz ( $\text{SiO}_2$ ) のピーク以外は確認できず、XRD では強度差を示す明確な情報が得られなかった。これは、強度に寄与するジオポリマーの生成物が非晶質であるためと考えられる。

ジオポリマーペースト硬化体の材齢 7 日における THz 波透過スペクトルを図 5 に、材齢 28 日の結果を図 6 に示す。

両図より、養生条件で比較した場合、気中養生では低強度となる材齢 7 日の硬化体の方が透過率は大きく、加温養生では逆の傾向となったが、その差は僅かなものであった。ジオポリマーペースト硬化体の材齢 105 日における THz 波反射スペクトルを図 7 に示す。同図より、反射モードの測定においても、得られたスペクトルに大きな差は認められず、THz-TDS の測定からはジオポリマー硬化体の物性を示す情報を得る事は出来なかった。

以上の結果より、本研究で作製したジオポリマー硬化体の THz-TDS 測定では、圧縮強度の差を示す情報を得ることができなかつた。ただし、得られた実験結果は、使用材料や配(調)合などが多数あるジオポリマーの製造条件のごく僅か一部であり、今後、数多くのデータを蓄積していくことが望まれる。

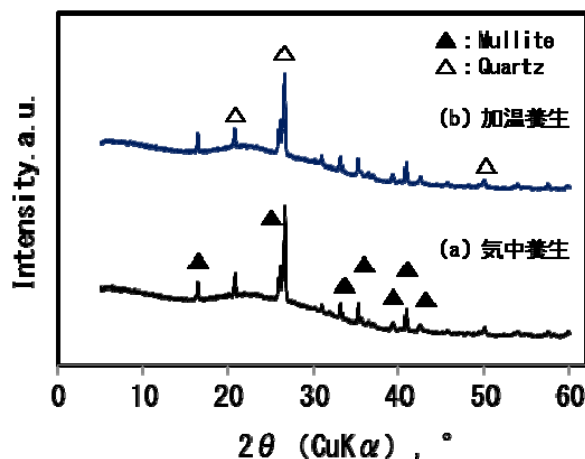


図 4 各養生条件におけるジオポリマー硬化体の XRD パターン(材齢 7 日)

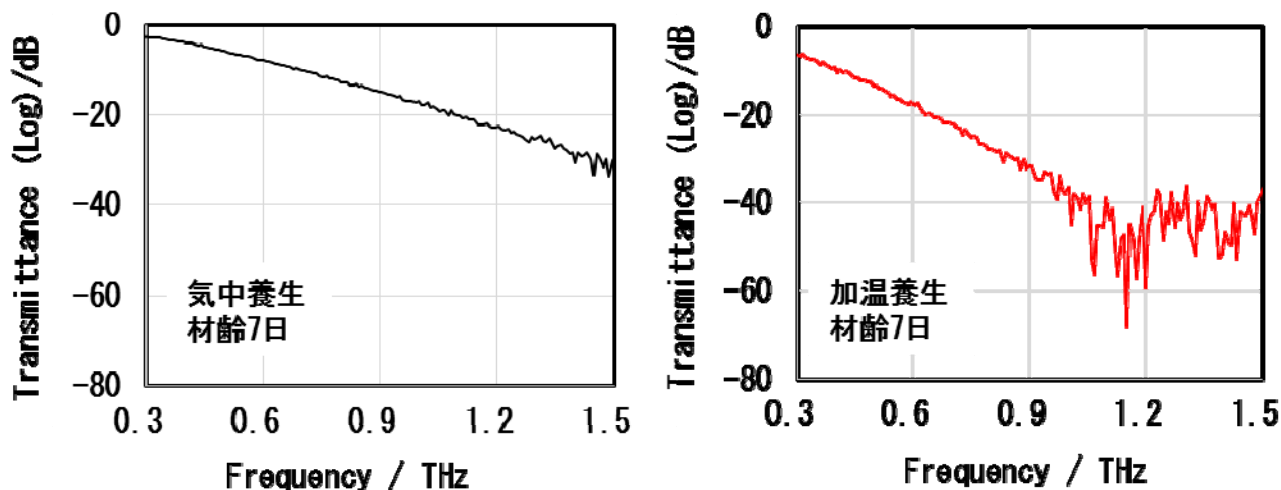


図 5 気中または加温養生を行ったジオポリマーペースト硬化体の THz 波透過スペクトル(材齢 7 日)

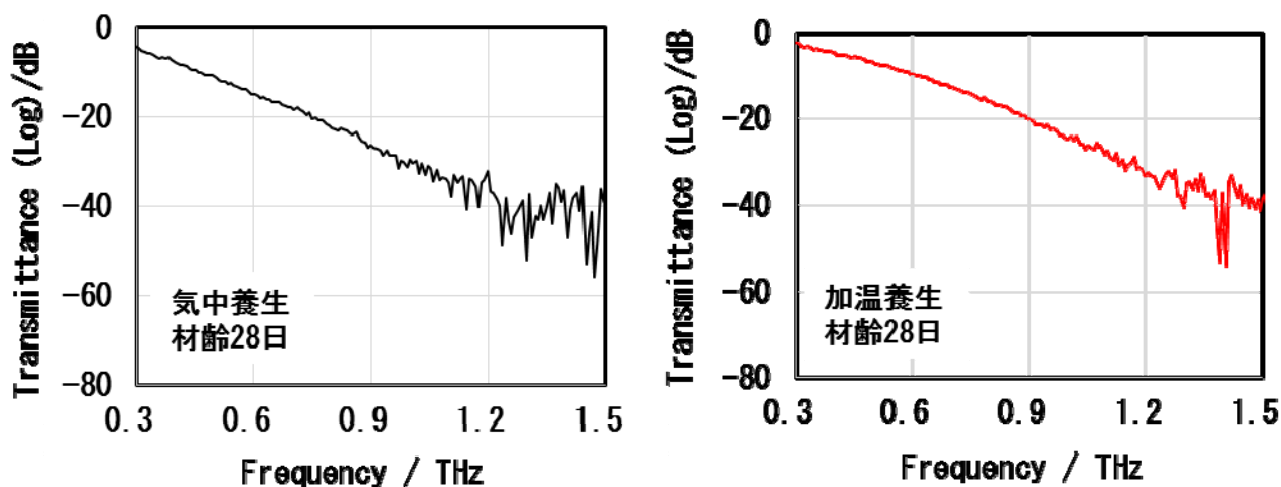


図 6 気中または加温養生を行ったジオポリマーペースト硬化体の THz 波透過スペクトル(材齢 28 日)

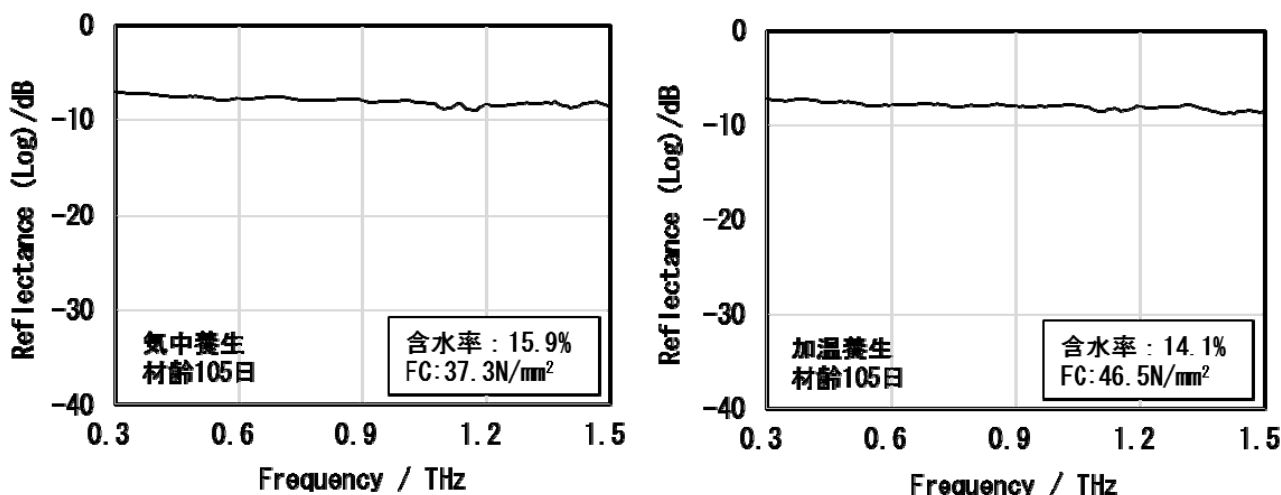


図7 気中または加温養生を行ったジオポリマーペースト硬化体(材齢105日)のTHz波反射スペクトル

#### 4. まとめ

本研究では、これまでにTHz-TDSを用いた評価が行われていないコンクリート材料に着目し、新たな測定データを収集するとともに、その有効性などについて検討した。その結果、コンクリートの劣化生成物である  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  を炭酸化により変化させると、その前後でTHz波透過スペクトルも変化することが明らかとなった。このことから、試料の採取方法や測定条件などに課題は残されているものの、THz-TDSがコンクリートの劣化診断に適用できる可能性のあることが確認できた。一方、フライアッシュを用いたジオポリマーペースト硬化体の測定では、透過および反射スペクトルともに硬化体強度の差を示す明確な測定結果を得ることができなかった。ただし、これらのごく僅かな実験による結果であるため、今後、測定データの蓄積を含め、さらなる検討を要する。

#### 謝辞

本研究の実施にあたり、坪内徹朗氏(三重大学大学院生)には、ジオポリマー硬化体の作製にご協力頂きました。付記して謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) 深澤亮一: “分析・センシングのためにテラヘルツ波技術”. 日刊工業新聞社, (2013)
- 2) 川瀬晃道ほか: “テラフォトンクス光源一波長可変THz波の発生と応用可能性”. 応用物理, 第71巻, 第2号, p167-172 (2002)

- 3) 宮本欽生ほか: “新しいプロセスによるセラミック電磁波機能材料の開発”. 材料, 55巻, 11号, p1051-1055 (2006)
- 4) 森田康之: “テラヘルツ波を用いたフレキシブルパッケージに生じる微小欠陥の実時間検出”. 日本機械学会論文集C編, 71巻, 706号, p1999-2005 (2005)
- 5) 佐藤周作: “テラヘルツ波解析技術と食品応用への可能性”. 農業食料工学会誌, 第76巻, 第2号, p117-122 (2014)
- 6) 川瀬晃道ほか: “テラヘルツ分光イメージングによる試薬の成分解析”. 電気学会論文誌C(電子・情報・システム部門誌), 124巻, 7号, p1339-1344 (2004)
- 7) 保科宏道: “ケモメトリクスを用いたテラヘルツ分光イメージデータ解析と肝癌組織への適用”. 分光研究, 第56巻, 第5号, p207-213 (2007)
- 8) 市川聖芳ほか: “テラヘルツ波によるモルタル内部の塩化物イオン濃度検出について”. 土木学会第64回年次学術講演会, p361-362 (2009)
- 9) 立神久雄ほか: “電磁波を用いた全反射測定によるコンクリート中の塩化物含有量の検出技術”. 土木学会第67回年次学術講演会, p501-502 (2012)
- 10) Saroj R. Tripathi et al.: “Measurement of chloride ion concentration in concrete structures using terahertz time domain

- spectroscopy (THz-TDS) ” . Corrosion science, 62, p5-10 (2012)
- 11) Yutaka Oyama et al. : “ Sub-terahertz imaging of defects in building blocks ” . NDT&E International, 42, p28-33 (2009)
  - 12) 小山裕ほか: “新たな超高周波電磁波を用いた道路構造物欠陥診断の研究開発”. 道路政策の質の向上に資する技術研究開発成果報告レポート No.22-4 (2014)
  - 13) 丸山一平ほか: “テラヘルツ波を用いたセメント硬化体の含水率測定に関する基礎研究”. 日本建築学会構造系論文集, 第 75 巻, 第 652 号, p1073-1079 (2010)
  - 14) 阪井清美 : “テラヘルツ時間領域分光法”. 分光研究, 50[6], p261-273 (2001)
  - 15) S. Monosi et al. : “Research on  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  identified in concretes damaged by  $\text{CaCl}_2$  attack”. *il Cemento*, Vol.87, No.1, p3-8 (1990)
  - 16) 久我龍一郎ほか: “コンクリートの塩化カルシウム劣化関連物質である  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  の合成とその基礎物性”. *Cement Science and Concrete Technology*, No.65, p420-426 (2011)
  - 17) Joseph DAVIOVITS : “ GEOPOLYMER CHEMISTRY AND APPLICATIONS 4<sup>th</sup> edition ”. Institut GÉOPOLYMÈR, (2015)
  - 18) John L. Provis et al. : “GEOPOLYMERS Structure, processing, properties and industrial applications ” . WOODHEAD PUBLISHING IN MATERIALS, (2009)
  - 19) 日本コンクリート工学会: “建設分野へのジオポリマー技術の適用に関する研究員会報告書”. (2017)
  - 20) Zihui Peng et al. : “Microstructural and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectroscopic evaluations of alkali cationic effects on fly ash activation ”. *Cement & Concrete Composites*, 57, p34-43 (2015)
  - 21) Martina Urbanova et al. : “Factor analysis of  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra for identifying nanocrystalline phases in amorphous geopolymers ”. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 51, p734-742 (2013)
  - 22) 上原元樹: “ジオポリマー法による環境負荷低減コンクリートの開発”. 鉄道総研報告, Vol.22, No.4 (2008)
  - 23) 内田寿久ほか: “塩化カルシウム水溶液によるポーラスコンクリートの劣化に関する研究, 日本建築学会構造系論文集, 第 79 巻, 第 706 号, p1709-1715 (2014)
- (本研究は、法人県民税の超過課税を財源として  
おります.)