

構造物表面付近の塩化物イオン濃度測定における近赤外分光法の適用性の検討

(株) フジタ建設コンサルタント 正会員 博(工) ○郡 政人
 (株) フジタ建設コンサルタント 山本晃臣
 (財) 鉄道総合技術研究所 飯島 亨
 徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部 博(工) 上田隆雄

1. はじめに

実構造物の鋼材腐食等の劣化状態を詳細に調査する場合、構造物全体の劣化状態を把握して詳細調査位置を適切に選定することが重要である。特に塩害劣化した場合、コンクリート中に侵入した塩化物イオン(Cl⁻)は、構造物の部材や部位等によって濃度が大きく異なる事が報告されている¹⁾。そこで、詳細調査位置選定のスクリーニング用資料を得る方法として、現位置で短時間に比較的簡単に測定が可能な近赤外分光法を用いた塩化物イオン濃度測定手法^{2, 3)}について、塩害劣化した長期暴露PC桁供試体の表面付近を面的に測定することによって、その適用性を検討した。

2. 近赤外分光法

物質は様々な分子で構成されており、各分子にはその分子特有の光を吸収する性質を持っている。近赤外分光法は、その吸光特性を利用して物質に含まれる特定の分子や濃度を検出する技術の一つである。

著者らが行ってきた近赤外分光法によるコンクリート内部の測定例を図-1に示す。

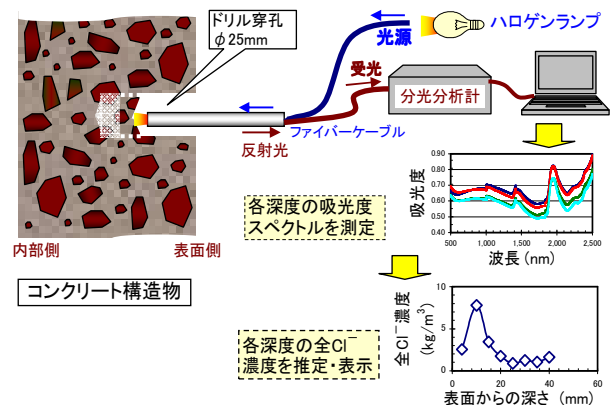


図-1 近赤外分光法の測定概念

3. 測定概要

3.1 対象構造物

対象構造物を図-2に示す。1972年に北陸地方の海岸付近に架設された桁長L=14.14mのPCプレテンT桁で、1997年に撤去されて、現在は関東地方の沿岸部で各種モルタル補修工法等の暴露試験中のものである。

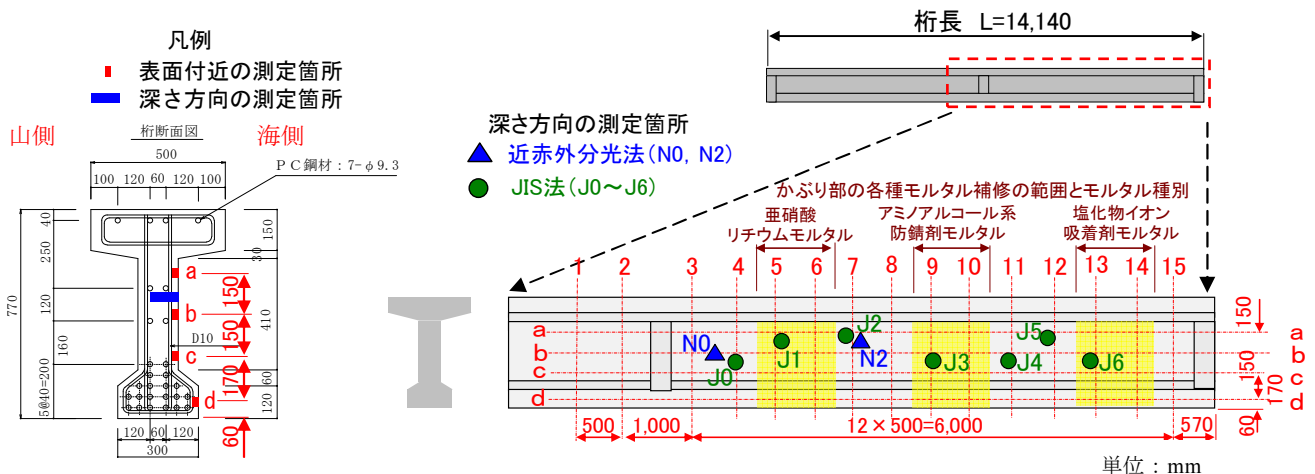


図-2 対象PCプレテン桁と調査位置

3.2 表面付近の面的測定

図-2に示すように、暴露中の桁に対して海側表面付近を鉛直方向に15~17cm間隔 (a~d測線)，水平方向に50cm間隔 (1~15測線) の格子点に対して近赤外分光法による吸光度測定を実施した。測定は(1)無処理状態の表面(記号:S)，(2)グラインダで1mm程度切削した面(記号:K)および(3)ドリルで10mm穿孔した穿孔先端面(記号:D)の3パターンで測定し，表面処理の有無と処理方法について検討した。

3.3 深さ方向の測定

図-2に示す無補修部のN0及びN2の2箇所において，構造物表面からφ25mmのドリルで穿孔しながら，所定深さ位置で近赤外分光法による吸光度測定を行った。1箇所について2孔を穿孔し，1孔当たり5測定，1深度当たり計10測定とし，その平均値を測定値とした。なお，深さ方向の測定間隔は10mmピッチで深さ80mmまでの8深度における測定とした。また，上記の吸光度測定を行ったN0及びN2の2箇所の近傍を含むJ0~J6の7箇所において，φ50mmのコアを採取してJIS法にしたがって深さ20mm間隔の全Cl⁻濃度および中性化深さ測定を実施した。ここで，J0~J6の中性化深さは3~6mmであった。

4. 測定結果

4.1 表面付近の面的測定

無処理状態の表面を測定した吸光度スペクトルを図-3に示す。凡例の数字は鉛直方向測線の数字と水平方向測線の英数字で測定位置を示した。全体的に波長2,280nm付近に小さな吸光度のピークが見られた。これは表面の付着物によるものと考えられる。特に，塩化物イオン吸着剤モルタル部(13b)は，表面塗布材によるものと考えられる波長2,270~2,290nm付近の大きな吸光度ピークが見られた。

これまでの研究^{1,2)}において，近赤外分光法で検出されるCl⁻は全Cl⁻濃度でなく固定化されたCl⁻であることが分かっている。そのため，全Cl⁻濃度がある一定値までの範囲においては，式(1)に示す差スペクトルと比例関係が認められている。ただし，中性化部分は固定Cl⁻の遊離・移動が生じるため，表面付近の中性化部分のCl⁻濃度は不明な点が多く，また，表面より内部側の中性化フロントにCl⁻が濃縮されると言われている。そこで，前述した3パターンの吸光度測定値から差スペクトルを算出し，表面付近のCl⁻濃度について検討した。その結果の一部を図-4に示す。図-4によると，無処理状態の表面を測定した場合は差スペクトルが小さく，表面から10mm深さににおける未中性化部分のドリル穿孔面を測定した場合が最も大きくなった。測定パターンが異なると差スペクトルが異なる理由は，前述した中性化の影響や表面の塗布材等の付着物による影響によるものと推

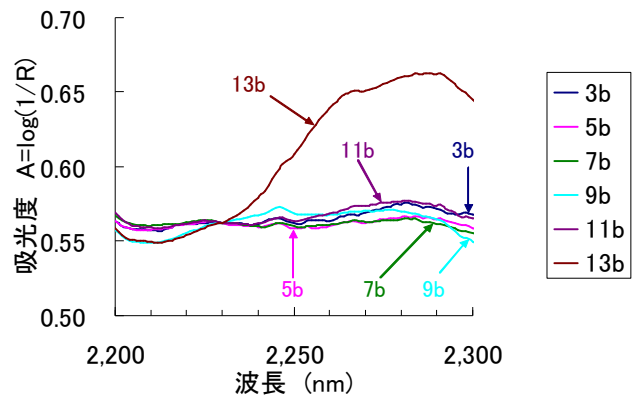


図-3 無処理状態の表面を測定した吸光度スペクトル

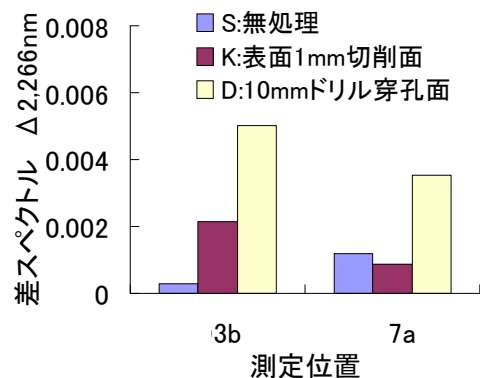


図-4 各測定パターンの差スペクトル

$$\Delta A_{2,266} = A_{2,266} - \left(Aa + \frac{Ab - Aa}{\lambda b - \lambda a} \times (\lambda_{2,266} - \lambda a) \right) \quad (1)$$

ここに， $\Delta A_{2,266}$ ：差スペクトル

$A_{2,266}$ ：波長 2,266nm の吸光度

$\lambda a, \lambda b$ ：波長 a(2,230)，波長 b(2,290)

Aa, Ab ：各波長における吸光度

察される。

次に、既往研究で得られた差スペクトルと全 Cl^- 濃度の関係式(2)を用いて全 Cl^- 濃度を推定した結果を図-5に示す。(1)S:表面(無処理)の場合は、13~14の範囲が大きい値を示している。これは塩化物吸着剤を含有した表面塗布材の吸光特性によるものである。(2)K:グラインダ 1mm 切削の場合は、以上の影響が殆ど見られない。これに対して(3)D:ドリル 10mm 穿孔先端面の場合、無補修部の下フランジ部分で大きい値が得られた。

4.2 重回帰分析による表面付近の全 Cl^- 濃度の推定

既往の研究^{1,2)}において、前述の差スペクトルを用いて全 Cl^- 濃度を推定する場合は、セメント種類や細骨材等の材料種別による影響が生じた。この対応として、JIS 法による実測値と吸光度との関係について、重回帰分析を用いてキャリブレーションすることで、全 Cl^- 濃度を精度良く推定できることを確認している。そこで、式(3)に示す重回帰分析を実施した。吸光度の着目波長は、既往の研究と同様、モノサルフェートおよびフリーデル氏塩のピーク波長を示す波長 2,252nm および 2,266nm, Cl^- 混入によって変化する波長域の両端波長の 2,230nm および 2,290nm の 4 波長とした。分析における目的変数は J0 および J2 位置の各深さの JIS 法による全 Cl^- 濃度、説明変数は上記 2 箇所とほぼ同位置の N0 および N2 位置で近赤外分光法により測定した吸光度とした。

重回帰分析で得られた表-1に示す係数(a~e)を用いて、4.1で示した表面の吸光度測定値を式(3)に代入して全 Cl^- 濃度を求めた。その結果を図-6に示す。なお、図-6の(3)には、J0~J6位置における表面から深さ 20mm までの試料を JIS 法により測定した実測値を示している。

(1)S:表面(無処理)の場合、補修部は未補修部より大きい値を示している。これは塗布材等の影響と推察される。

(2)K:グラインダ 1mm 切削の場合、全体的に全 Cl^- 濃度が小さい結果となった。この部分は中性化によって固定塩分が遊離して少なくなった可能性がある。

(3)D:ドリル 10mm 穿孔面の場合、推定値は JIS 法による実測値とほぼ同程度である。深さ 10mm 付近は中性化がほとんど生じていないため、濃度分布を適切に表現できたものと推察される。また、図-5に示す差スペクトル法による推定値と図-6の重回帰分析結果は同様の傾向を示している。ただ

$$\text{全 } \text{Cl}^- \text{濃度} = \alpha \times \Delta A_{2,266} + \beta \quad (2)$$

ここに、 $\Delta A_{2,266}$: 差スペクトル

α, β : 係数

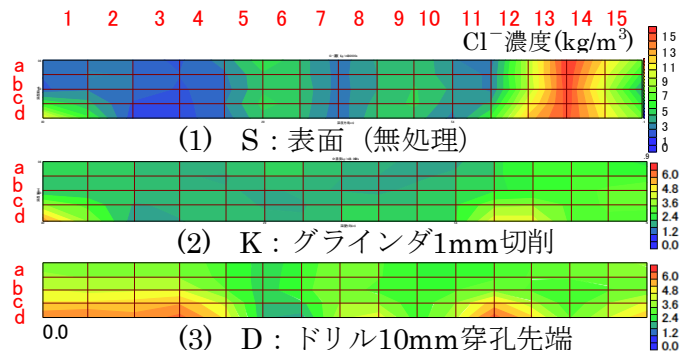


図-5 差スペクトルから推定した全 Cl^- 濃度

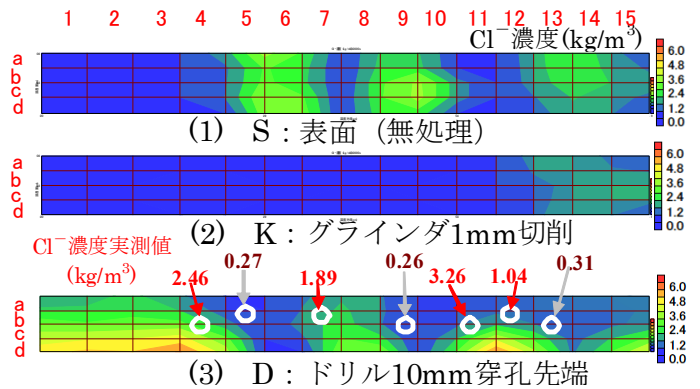


図-6 重回帰分析による全 Cl^- 濃度推定値

$$C_{\text{total}} = a + b \cdot A_{2,230} + c \cdot A_{2,252} + d \cdot A_{2,266} + e \cdot A_{2,290} \quad (3)$$

ここに、 C_{total} : 全 Cl^- 濃度(kg/m^3)

a,b,c,d,e: 定数

A: 各波長(nm)における吸光度

表-1 重回帰分析の結果

R	定数				
	a	b	c	d	e
0.6	0.12	-417.36	761.83	224.17	-567.74

し、差スペクトル法による推定値は全体的に大きい値を示している。これは算定式に用いた過去の試料と本対象物の各種材料が異なっていたためと考えられる。これに対して重回帰分析を行った場合は、材料による影響をある程度排除できたものと推察される。

以上より、(3)D:ドリル 10mm 穿孔面測定法によって表面付近の未中性化部分の全 Cl^- 濃度の面的変化を捉えることができ、これによって劣化ポテンシャルの高い箇所を特定できるものと考えられる。

4.3 深さ方向の測定

図-2に示した J0~J6 位置において JIS 法で測定した深さ方向の全 Cl^- 濃度分布を図-7に示す。無補修部分(J0, J2, J4, J5)は J0 を除くと、深さ 0~20mm の表面付近と内部鋼材位置付近 30~50mm の濃度とはほぼ比例関係にあると言える。本対象桁の中性化深さは 3~6mm 程度と小さく、表面付近の中性化部分が少ないため、このような傾向が得られたものと考えられる。

次に、4.2 で述べた重回帰分析の結果を図-8に示す。J2(N2)に関して見ると、実測値と解析値はほどよく一致しているが、J0(N0)に関しては両者の差が前者より大きい結果となった。この違いの詳細は不明であるが、中性化や骨材の吸光度が影響したものと推察される。

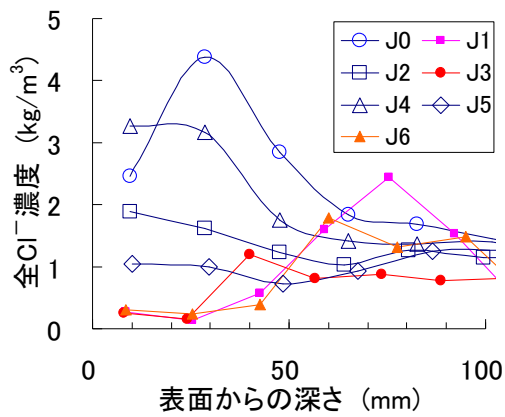


図-7 JIS 法による全 Cl^- 濃度分布

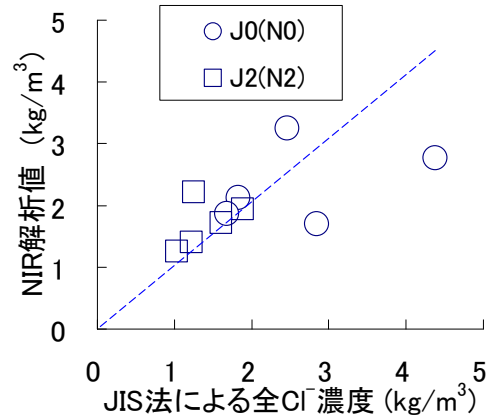


図-8 重回帰分析の結果

5. まとめ

近赤外分光法を用いて全 Cl^- 濃度の推定を試みた検討において、以下の結果が得られた。

- (1) 表面を無処理の状態では測定すると、塗布材などの付着物の影響を受けた。
- (2) 表面からドリルで 10mm 程度穿孔した未中性化部分を測定し、重回帰分析を行うことによって、JIS 法と同様の値が得られた。ただし、差スペクトルを用いて推定した場合も表面付近（深さ 10mm 位置）の濃度の相対評価は行える可能性が認められた。

上記より、近赤外分光法を用いて表面付近の未中性化部分を面的に測定することによって、塩害環境下におけるコンクリート構造物の維持管理における重点箇所を特定できることが分かった。

参考文献

- 1) 小松原健, 渡辺博志, 古賀裕久, 中村英佑: 塩害を受けたコンクリート構造物の塩化物イオン量の分布状況, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.2051-2056, 2006
- 2) 郡政人, 上田隆雄, 水口裕之: 近赤外分光法を用いたセメント硬化体中の塩化物イオン量の推定, Cement Science and Concrete Technology, No.61, pp.189-196, 2008
- 3) M. KOHRI, T. UEDA, H. MIZUGUCHI: Application of a Near-Infrared Spectroscopic Technique to Estimate the Chloride Ion Content in Mortar Deteriorated by Chloride Attack and Carbonation, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.8, No.1, pp.15-25, 2010