

## 論文 近赤外分光イメージングによるコンクリート中の塩分の定量化に関する提案

石川 幸宏<sup>\*1</sup>・金田 尚志<sup>\*2</sup>・魚本 健人<sup>\*3</sup>・矢島 哲司<sup>\*4</sup>

**要旨:** コンクリートの新たな分析手法として, 近赤外分光法による検査手法を提案した。本研究は, コンクリート構造中の鉄筋腐食の主要因である塩害に着目して行った。セメントペーストおよびモルタルに練混ぜ時に塩化物量を混入させ, 混入量の変化による近赤外スペクトル特性の変化を確認した。また, モルタルの骨材を含む断面の平均と骨材を含まないペースト分の比較により骨材の影響を明らかにした。外部から塩化物が侵入した場合, 内部の塩化物量が未知の場合に差スペクトルをもとに塩化物量を推定できることを明らかにした。

**キーワード:** 近赤外分光法, 固定化塩化物, 差スペクトル, 分光画像

### 1. はじめに

近年, メンテナンスフリーから維持管理へとコンクリート構造物の保持の考え方に変化が現れてきている。その結果, コンクリート標準示方書に耐久性照査が取入れられ, コンクリートの耐久性の関心が急速に高まり, 構造物の評価を目的として多くの非破壊・破壊検査手法が用いられようになった。

現在, 各種非破壊検査手法は, コンクリートのひび割れや浮き・剥離等の物理的特性を評価するために用いられている。しかし, 実際のコンクリートの劣化を考えた場合, 劣化の結果生じるコンクリートの化学的変化の情報が得られれば, コンクリート構造物の維持管理をしていくうえで, 非常に有益な情報となる。

従来, コンクリートの化学的情報を得るためには, 構造物からサンプルを採取して各種分析方法が行われている。中性化部の測定には, フェノールフタレイン法が一般的に用いられている。塩分浸透深さの測定には, 電位差滴定法が用いられることが多く, 詳細に測定する場合には, EPMA 法が用いられている。このような化

学分析には, 構造物からサンプルを採取する必要があるとともに, 測定するまでのサンプルの前処理に時間を要するため, サンプル数が多い場合には, 非常に困難になる。

そこで, 本研究では, 成分分析の新たな手法として近赤外分光法を用いたコンクリートの検査手法の提案を行った。

### 2. 近赤外分光法

#### 2.1 近赤外分光法とは

近赤外分光法は, 800–2500nm の波長域における光の吸収あるいは拡散反射, 発光に基づく分光法である。農学や医学の分野では, 成分分析や品質管理などのために導入されている。本手法の特徴は, *in situ* (あるがままの状態) 分析が可能であり, 化学薬品を必要としないため, 従来の手法のような前処理は必要ない。なお, 一回の測定にかかる時間が短いため, サンプルが多い場合にも容易に測定ができる。また多成分同時分析が可能である。筆者らの以前に行った研究により, 塩害, 中性化, 硫酸劣化の劣化因子の検出に適用できることを確認している<sup>1)</sup>。

\*1 芝浦工業大学大学院 工学研究科 建設工学専攻 (正会員)

\*2 東京大学 生産技術研究所 都市基盤安全工学国際研究センター特任助手 博(工) (正会員)

\*3 東京大学 生産技術研究所 都市基盤安全工学国際研究センター教授 工博 (正会員)

\*4 芝浦工業大学 工学部土木工学科教授 工博 (正会員)

## 2.2 近赤外分光イメージング

近赤外分光イメージングとは、任意波長におけるスペクトル情報を抽出し画像化する手法である。これにより、連続的にスペクトル情報が得られるため、任意成分の濃度分布状況をとらえることができる。

## 2.3 近赤外分光法の応用例

図-1 は、近赤外分光イメージングによりメロン断面の糖度分布を画像化したものである。このように普段は肉眼(可視域)で確認することのできないものが分光画像では、成分の濃度が画像の濃淡として表示することができる。この手法により果物の糖度分布を確認している。

## 3. 実験方法

### 3.1 実験および装置の概要

本実験では、セメントペーストおよびモルタル中に塩化物を混入した供試体と海洋曝露供試体の測定を行った。塩化物量とスペクトルとの関係を明らかにするとともに、表面の塩化物の分布を画像化した。海洋曝露したコンクリートにおいては、塩化物の浸透深さを電位差滴定法と近赤外分光法の2手法により塩化物量を測定し比較した。また、表面の塩化物量の分布をEPMA法との比較を行った。

写真-1 に本実験で用いた装置を示す。光源は、ハロゲンランプ(500W)を使用し、供試体面に光を照射し、その反射光を近赤外分光イメージング器により画像およびスペクトルを取得した。なお、既に筆者らの研究により 2266nm においてセメントペースト中の固定化塩化物を測定できることを確認している<sup>1)</sup>。

### 3.2 配合と供試体

供試体の作製には、普通ポルトランドセメントを使用し、細骨材には大井川産の川砂を使用した。表-1.2.3 に示す配合を基本配合とした。ここでの、骨材率とは、各配合中の骨材が占める体積割合のことを示す。

セメントペースト供試体は、塩化物量が 0.0, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.5, 3.0, 6.0, 9.0, 12.0,

15.0, 20.0kg/m<sup>3</sup> になるように塩化ナトリウムを練混水に溶かして添加した。モルタル供試体は、塩化物量が 0.0, 0.75, 1.5, 3.0, 4.5kg/m<sup>3</sup> になるように添加した。供試体は、Φ50×100mm の円柱と 40×90×160mm で封かん養生を行った。コンクリート供試体は 150×150×530mm の角柱で気中養生を行った後、打設面以外の5面をシールし、3年間海洋環境化に暴露をした供試体を使用した。また測定には、オイルカッターでカットした各供試体の断面を用いた。

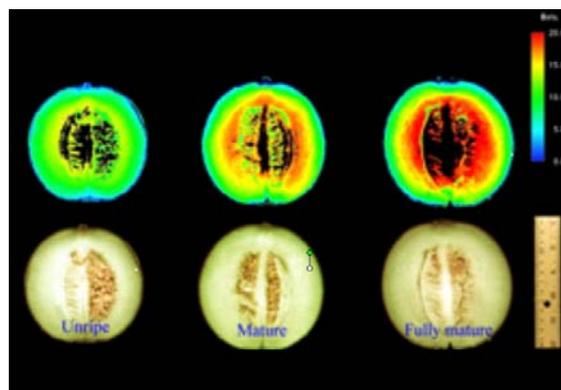


図-1 メロン断面の糖度分布

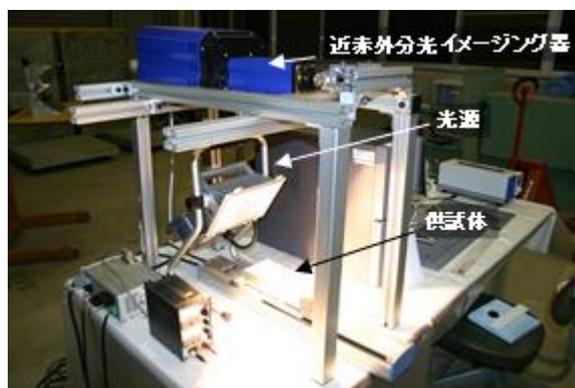


写真-1. 実験装置

表-1. セメントペースト

骨材率 (%)	W/C (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )			
		W	C	S	G
0	40	557	1396	-	-

表-2. モルタル

骨材率 (%)	W/C (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )			
		W	C	S	G
50	40	278	698	1355	-

表-3. コンクリート

骨材率 (%)	W/C (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )			
		W	C	S	G
74	65	165	254	916	935

## 4. 実験結果

### 4.1 差スペクトル

近赤外イメージング分光器によって、**図-2**の分光画像からでは、塩化物量の多少を評価することはできない。取得した分光画像中の各供試体から任意の点(20×20mm)を選択することにより**図-3**のような平均のスペクトルを抽出することができる。

**図-4**に示すように、抽出したスペクトルのピークの前後の波長帯で他成分の影響を受けない2点を結んだ直線との差を差スペクトルとした。差スペクトルは、**式(1)**により算出した。

$$\Delta A_{2266} = A_{2266} - \left( A_a + \frac{A_b - A_a}{\lambda_b - \lambda_a} \times (\lambda_{2266} - \lambda_a) \right) \quad (1)$$

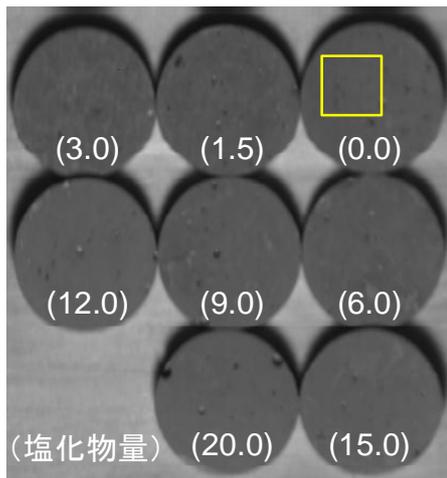


図-2 近赤外分光画像(2266nm)

### 4.2 分光画像化

塩化物量の分布を表すために、2266nmの差スペクトルを用いて、画像化を行った。

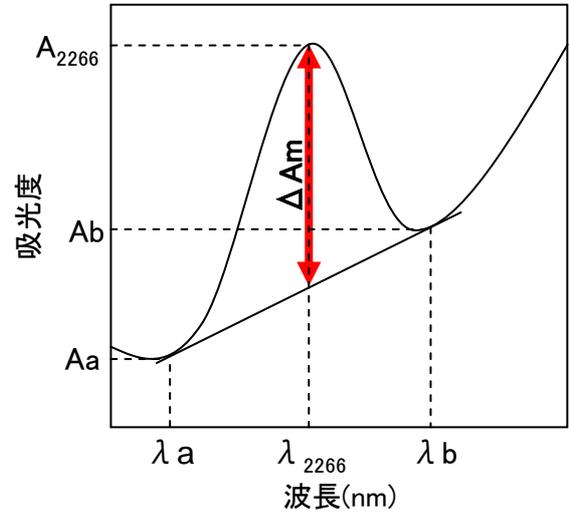


図-4 差スペクトル

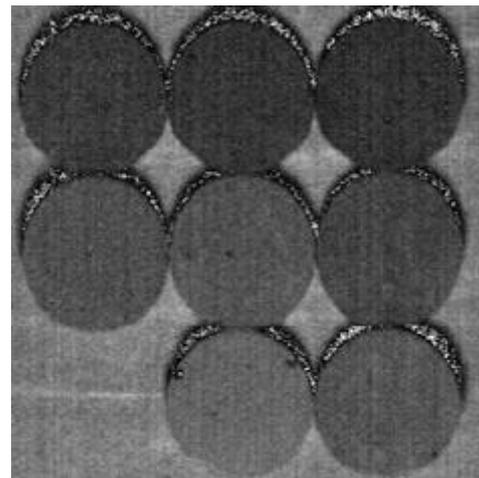


図-5 差スペクトル白黒画像(2266nm)

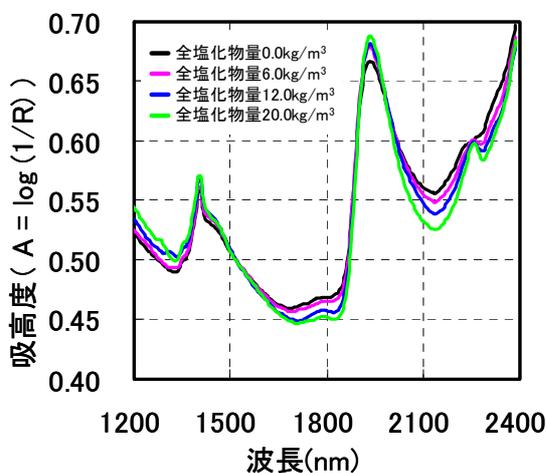


図-3 スペクトル

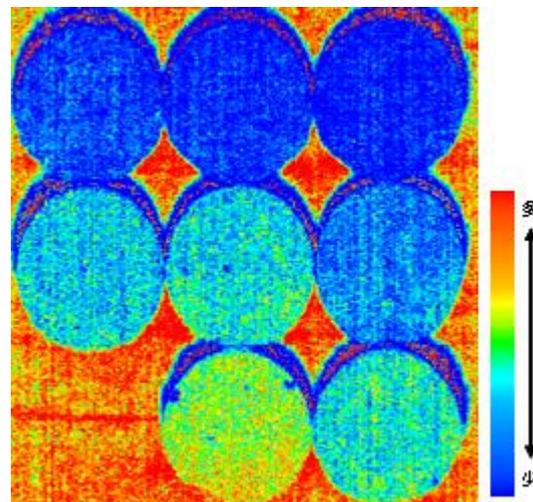


図-6 擬似カラー画像(2266nm)

図-5は、図-2の近赤外分光画像の差スペクトル画像である。この画像では、差スペクトルが大きくなる(含まれる塩化物量が多くなる)に従って、白く写る。また、図-6は差スペクトル画像を擬似カラー化したものである。これらの画像は、欠画素の影響やノイズにより写りが不鮮明な点もあるが、濃度差が概ね区別できる。

図-7は、海洋暴露したコンクリートの断面のEPMAでの分析した結果である。暴露面から塩化物が浸透していることが確認できる。図-8は、近赤外イメージング分光器で測定した差分画像を擬似カラー化したものである。EPMAにより分析した図-7同様の結果が得られた。本手法では、EPMAを行う場合のような前処理の必要がなく、1回の測定に要する時間も数秒のため簡易に塩化物の浸透深さを画像化することができる。

### 4.3 検量線の作成

定量分析を行うためには、差スペクトルと塩化物量との関係を明らかにし、検量線を作成する必要がある。そこで、セメントペーストを対象として両者の関係を実験的に検証した。近赤外分光法で得られるスペクトル変化は、固定化塩分によるものである。そこで、式(2)より混入した全塩化物量から固定塩化物量を算出した<sup>2)</sup>。

$$C_{\text{fixed}} = \alpha \cdot C_{\text{total}} \quad (2)$$

$$\alpha = \begin{cases} 1 & C_{\text{total}} \leq 0.1 \\ 1 - 0.35 \cdot (C_{\text{total}} - 0.1)^{0.25} & 0.1 \leq C_{\text{total}} \leq 3.0 \\ 0.543 & 3.0 \leq C_{\text{total}} \end{cases}$$

ここで、 $\alpha$ :固定化係数、 $C_{\text{total}}$ :全塩化物量(wt% of cement)、 $C_{\text{fixed}}$ :固定化塩化物量(wt% of cement)とする。

図-9にセメントペースト中の固定塩化物量と差スペクトルの関係を示す。セメントペースト中の固定塩化物量と差スペクトルの間には高い相関関係があり、式(3)で表すことができる。このように、固定塩化物と差スペクトルの関係が直線で表される理由は、分光分析の解析法で一般的に用いられている「吸光度は物質の濃度に比例する」というランベルト・ベールの法則<sup>3)</sup>

が、成り立っているためだと考えられる。また、この直線式を検量線として、塩化物量の推定に用いることができると考えられる。

$$C_{\text{fixed}} = 0.044 \cdot (\text{差スペクトル}) \quad (3)$$

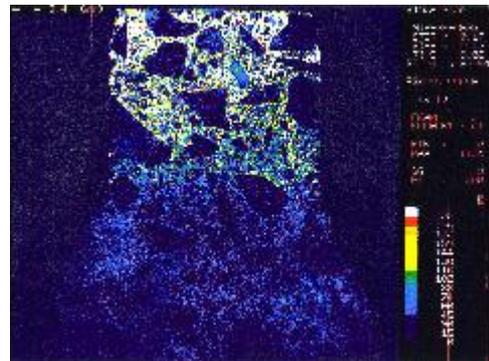


図-7 EPMAによる塩化物の浸透深さの測定

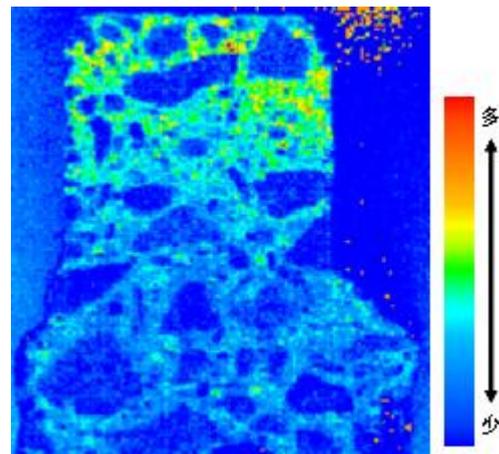


図-8 近赤外イメージング分光器による塩化物の浸透深さの測定

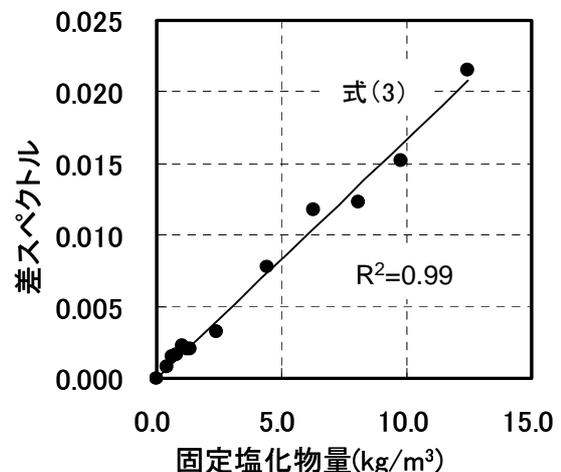


図-9 固定塩化物量と差スペクトルの関係 (セメントペースト)

#### 4.4 骨材の影響

写真-2 を測定に用いたモルタル切断面を、測定結果を図-10 に示す。モルタルの差スペクトルは、切断面を細骨材も含めて選択し平均したスペクトルを用いた。固定塩化物量との関係は、セメントペーストと同様に相関関係があるとともに式(3)で表すことができる。この結果から、骨材を含めて測定をしても試験体全体に含有する塩化物量の推定ができる。また、モルタル切断面のセメントペースト部分の差スペクトルは骨材を極力避けるように5点選択し、その平均のスペクトルを用いた。セメントペースト部分の体積は、表-1、2モルタルの体積の半分であり、試験体当たりの混入塩化物量が同一であるため、セメント中に含まれる固定塩化物量はモルタルの2倍になる。図-10の差スペクトルを同一固定塩化物で比較すると、セメントペースト部分の固定塩化物量は式(3)の約2倍になっていることが分かる。



写真-2 モルタル切断面

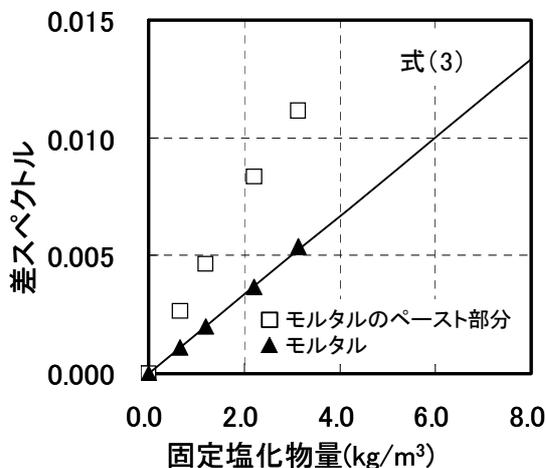


図-10 固定塩化物量と差スペクトルの関係  
(モルタル)

#### 4.5 コンクリートの塩分浸透深さ

図-11 には、コンクリート中の塩化物イオン量を電位差滴定法と近赤外分光法の2手法で推定した結果を示す。電位差滴定法は、試料を1cmごとにスライスし粉碎した後に硝酸銀水溶液で滴定を行った。一方、近赤外分光法は、写真-3に示すように断面の任意深さ位置においてモルタル部分を2点選択し、その平均の差スペクトルを用いた。全塩化物量は、算出した差スペクトルから、固定塩化物量を求め式(2)により塩化物イオン量を逆算した。その結果、どちらの手法でも同様の傾向が得られた。このことから、選択した点のスペクトル特性をもとにコンクリート断面の深さ方向に対して連続的に塩化物量を推定することができた。

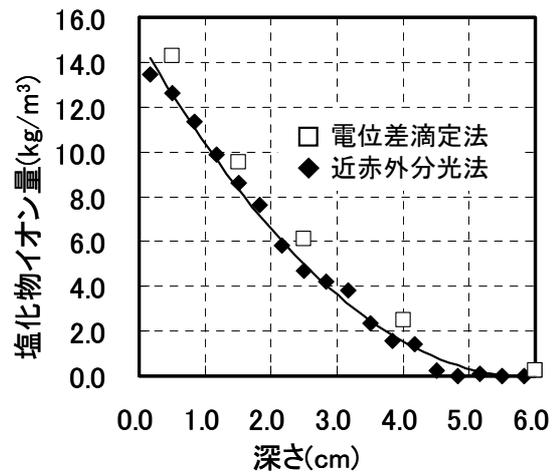


図-11 電位差滴定法と近赤外分光法

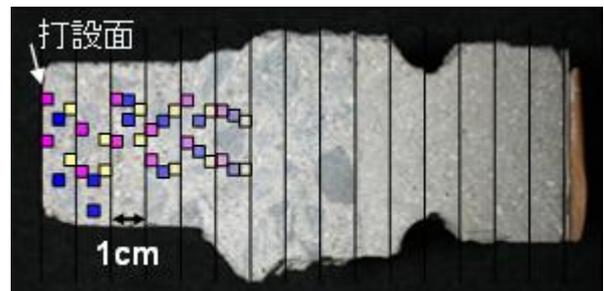


写真-3 コンクリート断面

図-11 の値から、塩分の見掛けの拡散係数  $D$  および表面における塩化物イオン濃度  $C_0$  を算出した。また、鉄筋のかぶりを  $10\text{cm}$  と仮定し、鉄筋位置における塩化物イオン濃度を式(4)<sup>4)</sup> によって推定し、鉄筋位置における塩化物イオン濃度が  $1.2\text{kg/m}^3$  (腐食限界)<sup>5)</sup> に達する時期を表-2 に示す。図-12 に鉄筋位置における塩化物イオン量の経時変化を示す。近赤外分光法により得られた値を用いたほうが塩分の見掛けの拡散係数が小さくなり、鉄筋位置で腐食限界を超える時期が遅いという結果になった。これは、近赤外分光法では、塩化物イオン量を連続的に測定することができ、特に塩化物イオン量が微量な範囲において詳細な情報を得られることによる。つまり、今回の測定結果において電位差測定法よりも塩化物イオン量が  $0.0\text{kg/m}^3$  になる深さが浅く推定されたためだと考えられる。

$$C(x, t) = C_0 \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \quad (4)$$

ここで、 $C(x, t)$  : 深さ  $x(\text{cm})$ 、時刻  $t(\text{年})$  における塩化物イオン濃度( $\text{kg/m}^3$ )、 $\operatorname{erf}$  : 誤差関数とする。

## 5. まとめ

近赤外イメージング分光器を用いて実験を行った結果、以下を確認することができた。

- 1) 分光画像を差スペクトル画像にすることで、表面の塩化物の分布を定性的に評価することができた。
- 2) 固定塩化物量と差スペクトルの間には高い相関があり、その関係を直線関係で表すことができる。この直線を検量線として、塩化物量の推定ができる。
- 3) 骨材を含む、モルタル・コンクリート中の塩化物量の推定ができる。
- 4) 含まれる塩化物量が未知のコンクリートにおいて、差スペクトルをもとに連続的に塩化物イオン量を推定することができた。その結果は、電位差測定法とほぼ同様の値を示している。

表-2 腐食限界の予測時期

	電位差測定法	近赤外分光法
塩分の見掛けの 拡散係数: $D(\text{cm}^2/\text{s})$	$3.97 \times 10^{-8}$	$3.61 \times 10^{-8}$
表面における塩化物 イオン量( $\text{kg/m}^3$ )	16.64	15.61
鉄筋位置での腐食限界 を超える時期(年)	12.5	14.0

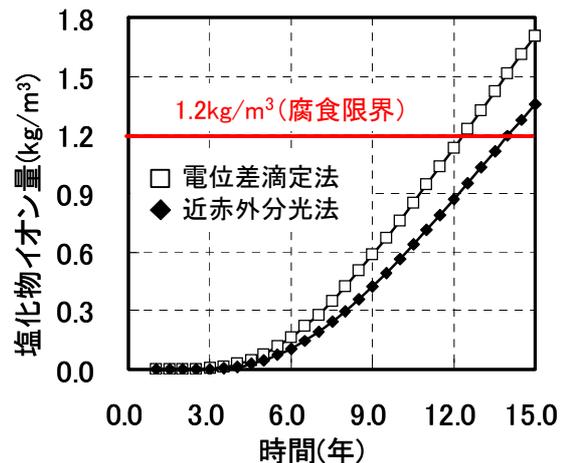


図-12 鉄筋位置での塩化物イオン量

## 謝辞

本研究を行うにあたり、東京大学講師加藤佳孝氏、東京大学生産技術研究所技術専門員星野富夫氏に多大なご協力を頂きました。ここに記して、感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 石川幸宏・金田尚志・魚本健人・矢島哲司：近赤外分光法を用いたコンクリートの劣化因子の検出，土木学会年次学術講演会講演概要集第5部，Vol.59，pp.301～302，2004
- 2) 丸屋剛：コンクリート中の塩化物イオンの移動に関する解析手法の構築，東京大学学位論文，1995
- 3) 尾崎幸洋・河田聡：日本分光学会 測定法シリーズ 近赤外分光法，学会出版センター，1998
- 4) (社)土木学会：コンクリート標準示方書[維持管理編]，99～112 p，2001
- 5) (社)土木学会：コンクリート標準示方書[施工編]，24～28 p，2005