

論文 塩分浸透形態が近赤外分光法の吸光度スペクトルに与える影響

山本 晃臣*1・上田 隆雄*2・郡 政人*3・七澤 章*4

要旨：塩害劣化したコンクリート構造物中の塩化物イオン濃度の推定手法として、著者らは近赤外分光法によって得られた吸光度スペクトルを用いた手法を検討してきた。これまでの検討では初期混入した内在塩分を含む供試体を用いて検討してきたが、同じ濃度でも外来塩分の場合は吸光度スペクトルが変化する事も考えられる。そこで、本研究では普通ポルトランドセメントと高炉セメント B 種を用いたモルタル供試体を作製し、NaCl および CaCl₂ の 2 種類の塩水浸漬試験を実施した後に、近赤外分光法によって塩化物イオン濃度分布の推定を試みた。この結果、外来塩分の場合も内在塩分と同様に推定できることが分かった。

キーワード：近赤外分光法, 塩分浸透形態, 塩化物イオン濃度, 吸光度スペクトル, 重回帰分析

1. はじめに

近年、コンクリート構造物の早期劣化現象が顕在化するとともに、コンクリート構造物の耐久性や品質に対する社会的関心が高まっており、コンクリート構造物の劣化状態を効率的に検査・診断する技術が強く求められている。塩害環境下にあるコンクリート構造物は、劣化損傷がコンクリート表面に顕在化する前に、表面から鋼材位置までのかぶりコンクリート中の塩化物イオン（以下 Cl⁻ と記述する）の濃度分布を把握した上で、将来の劣化予測に基づいた適切な予防保全対策を講じる必要がある。この Cl⁻ 濃度の測定は、一般に JCI-SC4 や JIS A 1154 に準拠して実施される。この場合、現位置での試料採取に加えて、試験室における薬品の使用を伴う化学分析等に多くの時間と労力が必要となる。これに対して、現位置で比較的簡単に短時間でコンクリート中の Cl⁻ 濃度を推定する手段として、近赤外分光法を用いた手法が注目されている^{1~4)}。

近赤外分光法とは、近赤外領域（波長 800~2,500nm）の光を対象物に照射し、透過あるいは反射光の吸収に基づく分光法である⁵⁾。近赤外光はエネルギーの低い電磁波でありながら、物質を透過しやすい性質を持っている。このため、近赤外分光法は非破壊分析法として化学工業、製薬、医療、農業、食品管理など、きわめて広い分野で利用されている。また、1 回のスキャンが 1 秒以下の短時間で可能であるため、工場のオンライン分析にも応用されはじめている。

本手法の測定概念を図-1 に示す。著者らのこれまでの検討^{3, 4)} では、初期混入した内在塩分を含む供試体を用いてコンクリート中のモルタル部分に近赤外光を照射することで、拡散反射された近赤外光の吸光度スペクトルを利用してコンクリート中の Cl⁻ 濃度が精度よく推

定できることが分かっている。しかし、同じ Cl⁻ 濃度であっても塩化物の種類が異なる場合や外来塩分が侵入した場合は、内在塩分の場合に対して吸光度スペクトルが変化する事も考えられる。そこで、本研究では普通ポルトランドセメントと高炉セメント B 種を用いたモルタル供試体を作製し、NaCl および CaCl₂ の 2 種類の塩水浸漬試験を実施した後に、近赤外分光法による Cl⁻ 濃度の推定と浸透濃度分布の面分析を試みた。

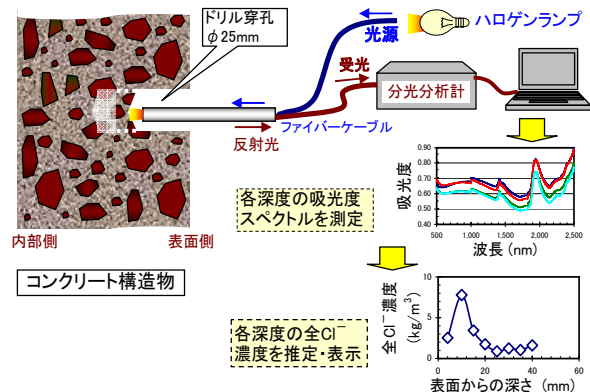


図-1 本手法の測定概念

2. 実験概要

2.1 モルタル供試体の作製

本実験で用いたモルタルの基本配合を表-1 に示す。セメントには普通ポルトランドセメント（密度：3.16 g/cm³，比表面積：3260 cm²/g）および高炉セメント B 種（密度：3.05 g/cm³，比表面積：3800 cm²/g），細骨材は既往の研究^{3, 4)} で使用したセメント強さ試験用標準砂（セメント協会，絶乾密度：2.64 g/cm³，吸水率 0.42%）を使用した。

*1 (株) フジタ建設コンサルタント第二事業部係長 (正会員)

*2 徳島大学大学院 ソシオテクノサイエンス研究部エコシステムデザイン部門准教授 博(工) (正会員)

*3 (株) フジタ建設コンサルタント事業本部本部長 博(工) (正会員)

*4 電気化学工業 (株) 無機材料研究部 (正会員)

表-1 モルタルの基本配合

セメント種類	W/C (%)	単位量(kg/m ³)		
		C	W	S
普通ポルトランド	60	513	308	1,362
高炉セメントB種	60	507	304	1,362

表-2 供試体一覧

供試体番号	セメント種類	混入Cl ⁻ 濃度(kg/m ³)	塩水浸漬	本数
N0	普通ポルトランドセメント	0	—	2
N0Na			NaCl	4
N0Ca			CaCl ₂	4
N4		4	—	2
N15		15	—	2+3(円柱)
B0	高炉セメントB種	0	—	2
B0Na			NaCl	4
B0Ca			CaCl ₂	4
B4		4	—	2
B15		15	—	2+3(円柱)

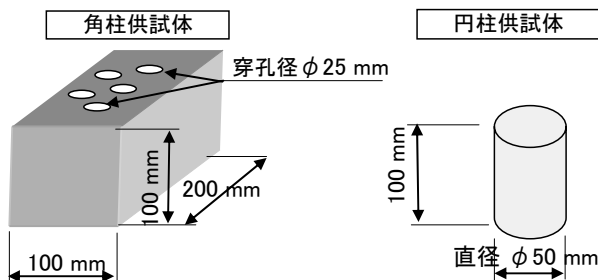


図-2 供試体寸法

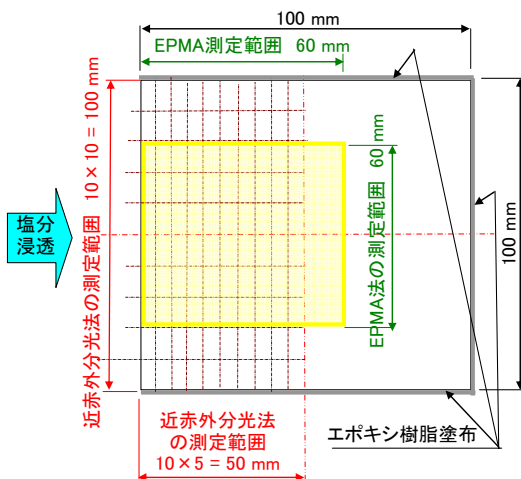


図-3 切断面の測定範囲と測定点

モルタルへの初期混入 Cl⁻量は、0, 4, 15 kg/m³ の 3 水準とし、練混ぜ水に NaCl を溶解して混入した。なお、NaCl を混入した配合については、基本配合の単位細骨材

量から NaCl 混入量を差し引いて調整を行った。

作製した供試体の一覧を表-2 に示す。供試体は図-2 に示す 100×100×200 mm の角柱供試体および直径 50mm×高さ 100mm の円柱供試体とし、すべての供試体は打設の翌日に脱型した。

2.2 内在塩分供試体

塩水浸漬しない内在塩分供試体は、脱型後 20℃恒温室中で 28 日間封緘養生を行った。角柱供試体は養生終了後、底面側を 1mm 程度切削して剥離剤の影響部分を除去し、集塵機能付きのコンクリート用ハンマードリルを用いて直径 φ25mm のドリルビットにより 5 箇所穿孔を行い、深さ 0~10mm, 10~20mm および 20~30mm のドリル粉末試料を各供試体から 60 g 程度ずつ採取した。採取したドリル粉末を用いて、JIS A 1154 に準拠した電位差滴定法により全 Cl⁻量を測定するとともに、後述する方法で、近赤外分光法による測定を粉体と穿孔先端面について行った。

N15 および B15 の円柱供試体は、脱型後 20℃恒温室中で 28 日間封緘養生後、3 体中の 2 体を用いて細孔溶液高圧抽出を行い、100 倍希釈液を作成し、OH⁻濃度および Cl⁻濃度を測定した。残り 1 体の円柱供試体は、28 日間封緘養生後、割裂させて 5mm 角までハンマーで粉砕し、アセトンを添加して水和停止させたものを用いて水銀圧入法により細孔径分布を求めた。また、5mm 角の試料をさらに 0.15mm ふりを全通させるまで微粉砕し、XRD 内部標準法 (以下 XRD 法とする) 法で既往の研究⁶⁾と同様の方法でフリーデル氏塩 (以下 FCI) 量を測定した。

2.3 塩水浸漬供試体

塩水浸漬を行う角柱供試体は脱型から 2 週間の封緘養生後、室内で 12 時間乾燥させて 100 番研磨紙でコンクリート表面を軽く研磨した後に、塩水浸透面 (打設面) 1 面を除きエポキシ樹脂を塗布した。エポキシ樹脂塗布後は打設面を湿布で覆った状態で 3 日間室内に置いた後、塩水に浸漬した。塩水の種類は 10%NaCl 溶液および 10%CaCl₂ 溶液の 2 種類とし、浸漬期間は 3 ヶ月とした。

3 ヶ月浸漬した同一要因の 2 供試体の内、1 体は乾式カッターで塩水浸透断面が見えるように半分に切断し、その切断面を図-3 に示すように近赤外分光法で深さ方向に 5mm 間隔、その垂直方向に 10mm 間隔として面的に吸光度を測定した。さらにもう半分の切断供試体を用いて土木学会規準(JSCE-G 574-2005)にしたがって 60 × 60mm の範囲に対して EPMA 法による面分析 (加速電圧: 15 kV, 照射電流: 1×10⁻⁷ A, 照射ビーム径: 100 μm φ, 積算時間: 40 msec, 画素数: 300×300pixel, 画素サイズ: 200 μm, 濃度変換方式: EPMA 標準試料を用いた比例法) を行った。残りの 1 体は、塩水浸漬しない

角柱供試体と同様、直径 25mm のドリルで 5 箇所穿孔し、深さ 10mm 間隔で 30mm までの粉末試料を採取し、JIS A 1154 に準拠した電位差滴定法により全 Cl^- 濃度を測定するとともに、近赤外分光法により粉末および深さ 5mm 間隔の穿孔先端面の吸光度測定を行った。

2.4 近赤外分光法の測定方法

近赤外分光法による吸光度の測定は、著者らのこれまでの検討^{3~4)}と同様、ASD 社の可搬型分光装置および Labsphere 社のスペクトロン製白板を用いて、以下の手順で測定した。

- 1) 白板の反射光の強さ $I_s(\lambda)$ を測定
- 2) 試料の反射光の強さ $I(\lambda)$ を測定
- 3) 式(1)により反射率 $R(\lambda)$ を算定し、これを用いて式(2)により吸光度 $A(\lambda)$ を算出

$$R(\lambda) = \{I(\lambda) / I_s(\lambda)\} \quad (1)$$

$$A(\lambda) = \log \{1 / R(\lambda)\} \quad (2)$$

3. 内在塩分供試体

3.1 吸光度特性および差スペクトル

混入 Cl^- 量を 0, 4, 15 kg/m^3 としたモルタル供試体から採取したドリル粉末の吸光度スペクトルを図-4 に示す。これらは波長 2,300nm にベースラインを合わせて図示している。図-4 によると、 Cl^- の混入に伴って波長 2,230nm ~ 2,300nm 付近の吸光度が変化し、波長 2,260nm 付近に吸光度のピークが見られる。この吸光度ピークの大きさはセメント種類によって異なっている。

そこで、式(3)に示す差スペクトルと JIS 法にしたがって測定した全 Cl^- 濃度との関係を図-5 に示す。図-5 によると、高炉セメントを用いた場合の差スペクトルが全体的に大きくなっている。著者らは既往の研究^{3, 6)}により、差スペクトルと直接比例関係を示すのは全 Cl^- 濃度ではなく FCI であることを確認している。FCI はセメント水和物に浸透した Cl^- がモノサルフェート(AFm) と反応して生成される⁷⁾。また、FCI 単体と AFm 単体の吸光度ピークは、それぞれ波長 2,266nm および 2,252nm に見られ³⁾、式(3)による差スペクトルは FCI だけでなく AFm の含有量の影響も受ける。この AFm の生成に影響する Al_2O_3 の成分量は普通セメントより高炉セメントが多いことから、セメント種類によって差スペクトルの値に違い生じたものと推察できる。

$$\Delta A_{2,266} = A_{2,266} - \left(A_a + \frac{A_b - A_a}{\lambda_b - \lambda_a} \times (\lambda_{2,266} - \lambda_a) \right) \quad (3)$$

ここに、 $\Delta A_{2,266}$: 差スペクトル

$A_{2,266}$: 波長 2,266nm の吸光度

λ_a, λ_b : 波長 a(2,230), 波長 b(2,300)

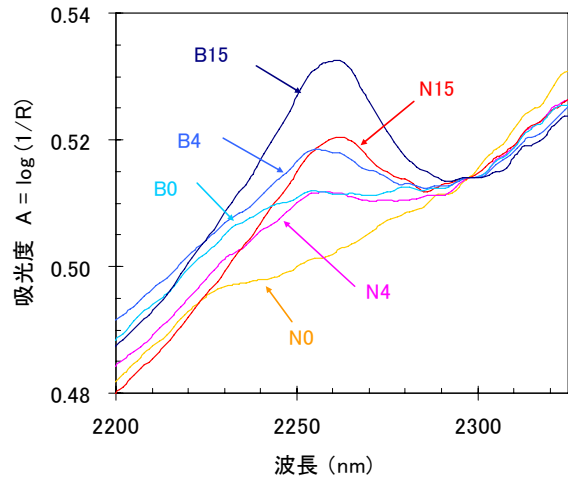


図-4 吸光度スペクトル

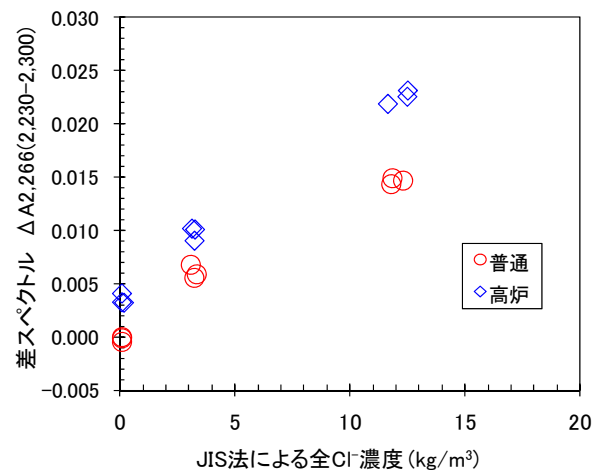


図-5 差スペクトルと全 Cl^- 濃度の関係

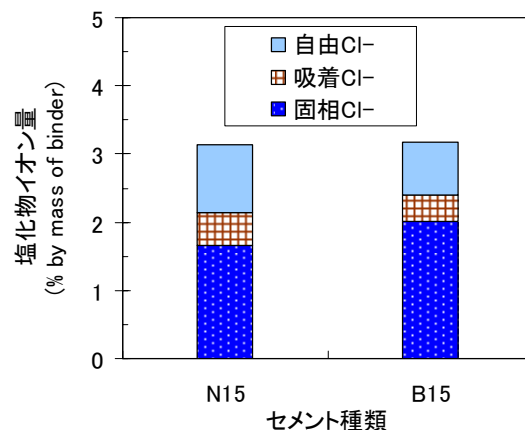


図-6 Cl^- の平衡関係

A_a, A_b : 各波長における吸光度

3.2 固相 Cl^- 量の推定

N15 および B15 供試体における Cl^- 固定化状況について検討した。固相 Cl^- 量は XRD 法で測定した FCI 含有量

から算出し、自由 Cl^- 量は抽出された細孔溶液中の Cl^- 濃度と水銀圧入法で求めたモルタルの細孔量の積として求めた。なお、吸着 Cl^- 量は全 Cl^- 量から固相 Cl^- 量および自由 Cl^- 量を差し引いて求め、これらの Cl^- 量の関係を図-6に示す。全 Cl^- 量に占める固相 Cl^- 量の割合は普通セメントより高炉セメントが大きく、図-5に示した差スペクトルの傾向と一致している。

4 外来塩分供試体

4.1 塩分浸透深さ

深さ 10mm 間隔で採取したドリル粉末を用いて JIS 法にしたがって測定した全 Cl^- 濃度分布を図-7に示す。表面付近の全 Cl^- 濃度はセメントおよび塩分種類に関わらず同程度であるが、10~20mm 位置では普通ポルトランドセメントを用いた場合の濃度が高くなっている。内在塩分対象の N15 および B15 の円柱供試体を用いて求めた細孔径と細孔量の関係を図-8に示す。細孔径が比較的大きい $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の細孔量は B15 が少なく、塩分浸透供試体もこれと同様に Cl^- の浸透経路となる細孔量が少ないと考えられる。また、3.2 で述べたように、高炉セメントは普通セメントに比べて固相 Cl^- の割合が大きく Cl^- の固定化能力が高い。以上の細孔特性と固定化特性の両者によって、高炉セメントを用いた供試体は Cl^- の見掛けの拡散係数が小さくなり、塩分浸透深さが小さくなったものと考えられる。

4.2 塩化物種類および塩分浸透形態の影響

3 ヶ月浸漬した供試体から採取した粉末試料を用いて近赤外分光法によって吸光度を測定し、この吸光度から式(3)を用いて差スペクトルを算定した。この差スペクトルと JIS 法により測定した全 Cl^- 濃度の関係を図-9に示す。図-9には内在塩分試料の測定結果も併せて示している。外来塩分の場合も内在塩分と同様、セメント種類によって両者の関係は異なっている。ただし、塩化物種類による変化は見られない。このことから、近赤外分光法により検出している Cl^- は塩化物種類の影響を受けないものと考えられる。また、内在塩分と外来塩分に着目しても、塩分浸透形態による差異はほとんど見られない。このことから、外来塩分が侵入した場合も内在塩分と同様の扱いで Cl^- 濃度の推定が可能であるものと推定される。

そこで、内在塩分試料と外来塩分試料の全試料に対して全 Cl^- 濃度を求めるため、式(4)に示す重回帰分析を行った。 Cl^- 量の混入により変化する波長範囲として波長 2,230nm 及び 2,300nm、 FCI のピーク波長 2,266nm、 AFm のピーク波長 2,252nm、の 4 波長の吸光度を説明変数とし、図-9と同じ全 Cl^- 濃度を目的変数とした。その結果を図-10および表-4に示す。図-10によると、

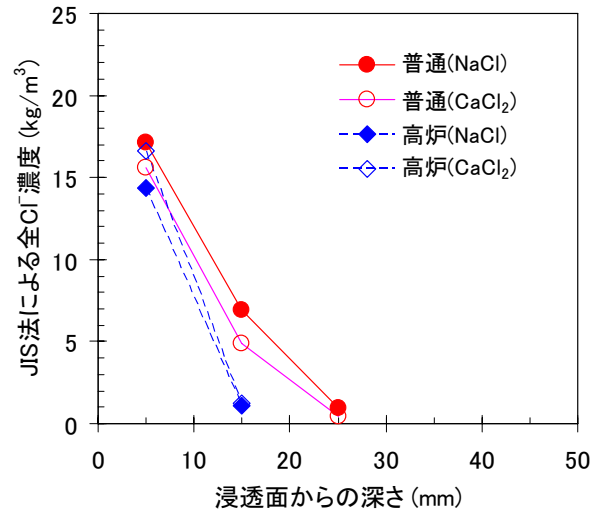


図-7 全 Cl^- 濃度分布

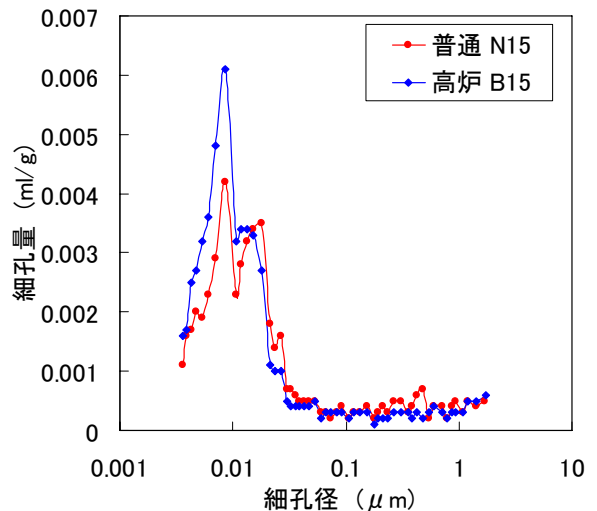


図-8 細孔径と細孔量

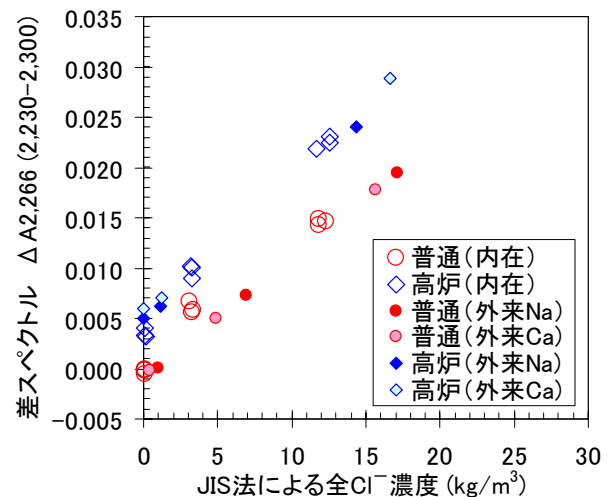


図-9 各試料の差スペクトルと全 Cl^- 濃度の関係

推定値と実測値はよく一致しており、塩分浸透形態が異なる試料を用いた場合であっても従来と同様の重回帰分析を用いることで精度良く全 Cl⁻濃度を推定できることが分かった。なお、穿孔先端面で直接取得した吸光度データを用いた場合も同様の結果となった。

表-4 重回帰分析の結果

試料数	R ²	a 切片	b 2,230	c 2,252	d 2,266	e 2,300
28	0.98	3.89	-1165.9	142.8	680.6	318.1

$$C_{total} = a + b \cdot A_{2,230} + c \cdot A_{2,252} + d \cdot A_{2,266} + e \cdot A_{2,300} \quad (4)$$

ここに、C_{total} : 全Cl⁻濃度 (kg/m³)

a, b, c, d, e : 切片および定数

A : 各波長(nm)における吸光度

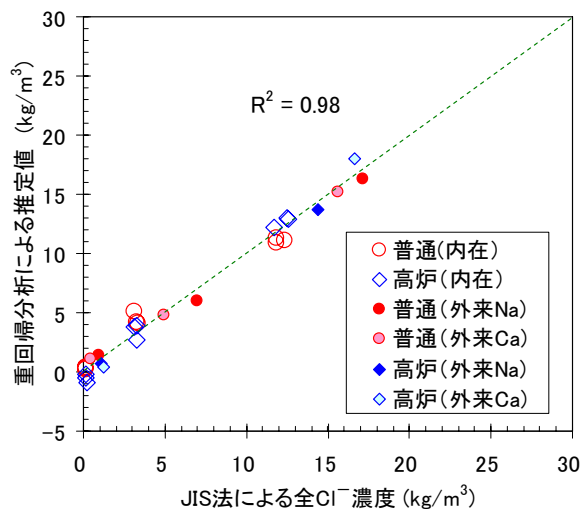


図-10 重回帰分析の結果

5 塩分浸透状況の面分析

図-3に示したように切断面の格子点で測定した吸光度を説明変数、JIS法にしたがって測定した全Cl⁻濃度を目的変数とし、式(4)に示した重回帰分析を行った。ここで、全Cl⁻濃度は深さ10mm間隔で測定しているため、吸光度はその範囲の平均値を用いた。例えば、0~10mmの全Cl⁻濃度に対して、近赤外分光法による深さ0~5mmの10測定および5~10mmの10測定、合計20測定の平均値を対象とした。

次に、重回帰分析で得られたa, b, c, dおよびeを用いて、5mm間隔で測定した吸光度の各測定値から式(4)にしたがって全Cl⁻濃度を算出した。この全Cl⁻濃度から作成したNONa試料の60mm×50mm範囲の面的な濃度分布を図-11に示す。図-11によると、Cl⁻の浸

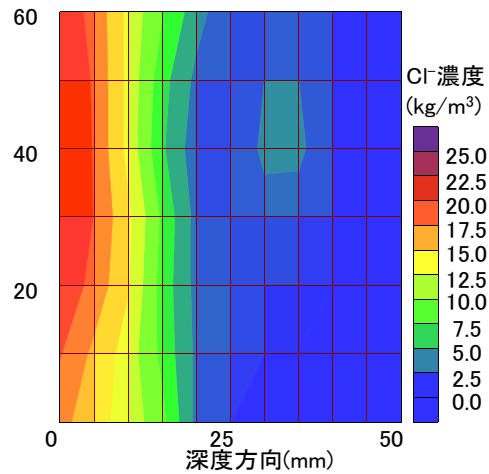


図-11 NONa試料の全Cl⁻濃度分布

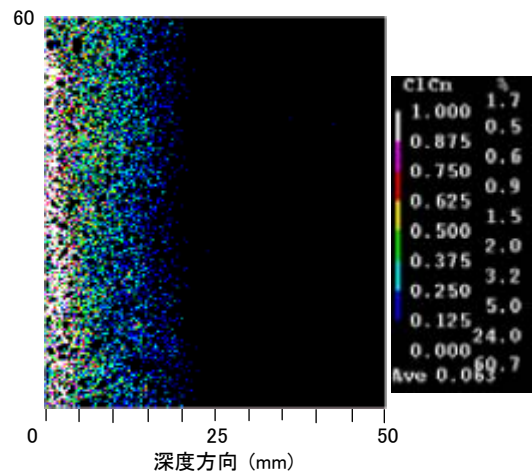


図-12 NONa試料のEPMA画像

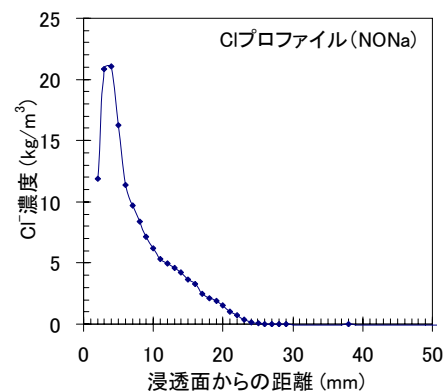


図-13 NONa試料の全Cl⁻濃度分布

透深さは約20mm程度、深さ0~10mm区間の全Cl⁻濃度の平均値は17.5kg/m³程度、深さ10~20mm区間は7.5kg/m³程度であり、図-7の結果とよく一致している。

これに対して同浸透面をEPMA法により面分析を行って得たCl分布を図-12に示す。EPMA画像は図-11と比較するために同じ範囲とし、各画素のモルタル

中の全 Cl^- 濃度 (mass%) を色分けしたものである。塩分浸透深さは約 20mm 程度であり、図-11 と同様の濃度分布を示していると言える。

図-13 は「JSCE-G-574-2005 附属書 3 EPMA によるコンクリート濃度分布の作成方法」に準じて深度方向と垂直方向のピクセル濃度データを平均して深度方向にプロットしたものである。なお、深度方向には 5 点 (画素サイズ 200 μm) のピクセル濃度データを平均して 1mm 間隔でプロットしている。これによると、塩分浸透深さは 20mm 程度、全 Cl^- 濃度の最大値は 21 kg/m^3 程度であり、近赤外分光法で得られた図-11 の結果と良く整合している。

図-14 は高炉セメントを用いた B0Na 試料に対して、近赤外分光法および EPMA 法により得た全 Cl^- 濃度分布を示したものである。両者とも塩分浸透深さは 10mm 程度となっており、図-7 に示した塩分浸透濃度深さと整合している。

このように、EPMA 法による面分析と同様に、近赤外分光法によって密な吸光度測定を行うことで、全 Cl^- 濃度のマッピングが可能となることが分かった。

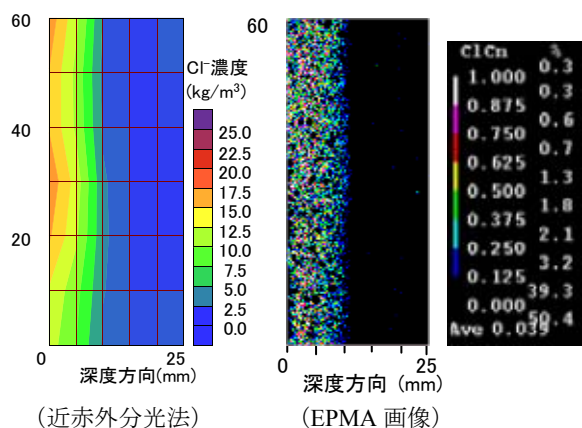


図-14 B0Na 試料の全 Cl^- 濃度分布

6. まとめ

本研究では、表-1 の配合でモルタル供試体を作製し、 NaCl および CaCl_2 の 2 種類の塩水浸漬試験を実施した後、未中性化状態にて近赤外分光法による Cl^- 濃度分布の推定を試みた。これにより以下の結果が得られた。

- (1) NaCl および CaCl_2 の 2 種類の塩水浸漬試験を実施した試料および Cl^- を初期混入した試料を測定した結果、セメント種類が同じであれば差スペクトルと全

Cl^- 濃度の関係は塩化物種類や塩水浸透形態に係われず同じ関係が得られた。

- (2) 吸光度測定値と JIS 法にしたがって測定した実測値を用いて重回帰分析を行った結果、近赤外分光法により測定した吸光度から全 Cl^- 濃度を精度良く推定できた。
- (3) Cl^- 浸透断面に対して、近赤外分光法による吸光度測定を密に行うことで、EPMA 画像と同様の全 Cl^- 濃度マッピングが可能であった。

謝辞：本研究を行うにあたり、徳島大学の水口裕之教授と橋本親典教授に助言を頂きました。供試体の作製と近赤外分光法の測定には徳島大学の池田成美氏と松本義章氏に協力を頂きました。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, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.1865-1870, 2006
- 2) 戸田勝哉, 倉田孝男, 喜多達夫, 魚本健人: ケモメトリックス手法を用いた近赤外領域でのコンクリート診断技術開発, コンクリート工学, Vol.45, No.11, pp.20-26, 2007
- 3) 郡政人, 古川智紀, 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
- 4) Masato KOHRII, Takao UEDA and Hiroyuki 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, 8(1), pp.15-25, 2010
- 5) 尾崎幸洋, 河田聡: 近赤外分光法, 日本分光学会 測定法シリーズ 32, 学会出版センター, 1998
- 6) 古川智紀, 上田隆雄, 郡政人, 七澤章: 近赤外分光法によるモルタル中のフリーデル氏塩含有量の推定, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.1, pp.843-848, 2008
- 7) 平尾宙, Hassan ZIBARA, 高橋晴香, 山田一夫: 塩化物イオンの固定に及ぼすセメント組成の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.855-860, 2004