

# 論文 近赤外分光法による実構造物の塩害劣化診断方法の検討

山本 晃臣<sup>\*1</sup>・上田 隆雄<sup>\*2</sup>・郡 政人<sup>\*3</sup>・七澤 章<sup>\*4</sup>

**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の推定方法として、筆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。ここで、塩害環境下におけるコンクリート構造物中の塩分濃度は、測定位置による不均一性が指摘されている。このため、本研究では塩分濃度の不均一性の一要因である塩水浸漬期間が異なる供試体を用いて、近赤外分光法による塩化物イオン濃度推定に与える影響を確認した。さらに、実構造物の塩害劣化診断における近赤外分光法の適用方法について検討した。

**キーワード：**近赤外分光法, 塩分濃度分布, 塩化物イオン濃度, 吸光度スペクトル, 差スペクトル法

## 1. はじめに

著者らは、塩害環境下にあるコンクリート構造物の効率的な診断手法の確立を目的として、近赤外分光法による反射型の測定法を用いて、供試体実験や実構造物を対象とした実験により、モルタルおよびコンクリート中に含まれる全塩化物イオン（以降、 $\text{Cl}^-$ と記述する）濃度の推定手法について検討を行ってきた<sup>1)~4)</sup>。その結果、セメント種類（普通ポルトランドセメント、高炉セメント）、細骨材種類、塩分種類（ $\text{NaCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$ ）、および塩分浸透形態（内在塩分供試体、塩水浸漬供試体）が異なる場合においても、ドリル穿孔による穿孔先端面の吸光度スペクトルを測定することで、モルタルおよびコンクリート中に含まれる全  $\text{Cl}^-$ 濃度を精度よく推定することが可能であることを明らかにしている。

しかし、これまでの検討では、モルタルおよびコンクリートの表面から内部への全  $\text{Cl}^-$ 濃度の分布を推定する手法を提案したに過ぎない。小松原ら<sup>5)</sup>の研究では、塩害を受けたコンクリート構造物の  $\text{Cl}^-$ 濃度は、測定位置によって塩分の付着量や侵入性が異なることが示されている。このため、塩害環境下にあるコンクリート構造物を対象とした調査では、環境条件などによって構造物表面の  $\text{Cl}^-$ の浸透が不均一に分布している可能性があり、本研究の推定手法を用いたとしても、構造物表面の  $\text{Cl}^-$ の分布が局在化するような構造物では、効果的な診断を行うことが困難である。

そこで本研究では、まず塩分浸透の不均一性の要因ともなる塩分浸透期間が異なる場合について検討した。これは、既往の研究成果<sup>4)</sup>を継続して、塩水浸漬期間が異なるモルタル供試体の吸光度スペクトルに与える影響を確認し、塩水浸漬期間が異なる条件下においても本手法が適用できることを明らかにするためである。なお、

本論文では上記の実験結果を比較するため、著者らの既往の研究成果<sup>4)</sup>を一部引用している。次に、既往の研究成果<sup>4)</sup>で提案を行った近赤外分光法による面分析法を応用して、塩害環境下にある実構造物の表面付近の全  $\text{Cl}^-$ 濃度分布の把握を試みた。

## 2. 近赤外分光法

近赤外分光法は、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<sup>6)</sup>。近赤外光はエネルギーの低い電磁波を用いるため、試料を損傷することがほとんどなく、様々な状態にある試料の測定に適用することができる。また、装置の自由度が高く、1回の測定が1秒以下の短時間で行えることから、建設分野においても現位置の非破壊診断手法として注目されている<sup>7,8)</sup>。図-1には、著者らが採用している本手法の測定概念を示す。著者らは、表面付近の中性化の影響を小径ドリルにより排除し、穿孔先端面を測定する微破壊検査を採用している。

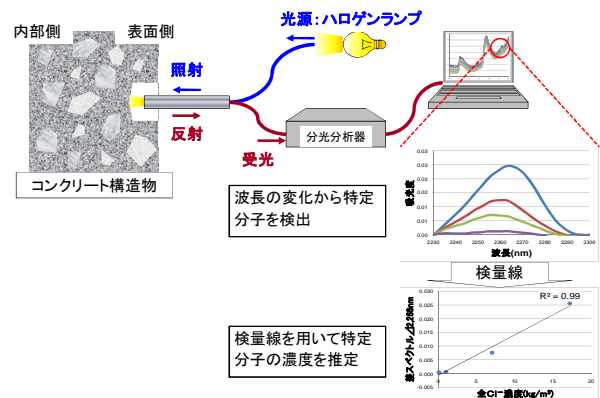


図-1 本手法の測定概念

\*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 事業本部長 博(工) (正会員)

\*4 電気化学工業(株) 無機材料研究部 (正会員)

### 3. 実験概要

#### 3.1 モルタル供試体の作製<sup>4)</sup>

本実験で用いたモルタルの基本配合を表-1に示す。セメントは普通ポルトランドセメント(密度:3.16g/cm<sup>3</sup>, 比表面積:3,260cm<sup>2</sup>/g)および高炉セメントB種(密度:3.05g/cm<sup>3</sup>, 比表面積:3,260cm<sup>2</sup>/g), 細骨材はセメント強さ試験用標準砂(セメント協会, 絶乾密度:2.64g/cm<sup>3</sup>, 吸水率:0.42%)を使用した。

作製した供試体の一覧を表-2に示す。供試体番号にはセメント種類(N or B), 初期混入塩分量(0kg/m<sup>3</sup>), 塩水種類(NaCl or CaCl<sub>2</sub>), 浸漬期間(3ヶ月 or 6ヶ月)を区別する記号を付し, それぞれ同一要因で2体の供試体を作製した。供試体寸法は100×100×200mmの角柱供試体とし, すべての供試体は打設の翌日に脱型した。

表-1 モルタルの基本配合

セメント種類	W/C (%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )		
		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	塩水種類	浸漬期間	本数
N0Na(3)	普通ポルトランドセメント	NaCl	3ヶ月	2
N0Na(6)			6ヶ月	2
N0Ca(3)		CaCl <sub>2</sub>	3ヶ月	2
N0Ca(6)			6ヶ月	2
B0Na(3)	高炉セメントB種	NaCl	3ヶ月	2
B0Na(6)			6ヶ月	2
B0Ca(3)		CaCl <sub>2</sub>	3ヶ月	2
B0Ca(6)			6ヶ月	2

#### (1) 深さ方向測定用供試体

脱型直後から20℃恒温室中で2週間の封緘養生を行った後, 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, 図-2のように塩水浸透面(打設面)を除きエポキシ樹脂を塗布した。エポキシ樹脂塗布後は, 塩水浸透面を湿布で覆った状態で3日間室内に静置した後, 各供試体を10%のNaCl溶液およびCaCl<sub>2</sub>溶液の2種類の塩水に3ヶ月と6ヶ月の期間, 塩水浸漬を行った。

塩水浸漬後は, 同一要因の2体の供試体のうち, 1体は集塵機能付きのハンマードリルを用いて, 図-2のように直径φ25mmのドリルビットにより5箇所の穿孔を行い, 穿孔深さ50mmまで5mm間隔に近赤外分光法に

よる穿孔先端面の吸光度を測定した。また, 穿孔時に10mm間隔でドリル粉末を各供試体から採取した。採取したドリル粉末は, JIS A 1154に準拠した電位差滴定法により全Cl<sup>-</sup>濃度の測定を行った。

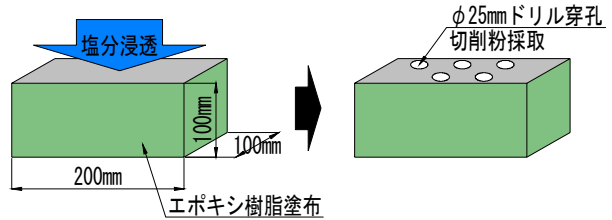


図-2 深さ方向測定用供試体

#### (2) 面分析用供試体

同一要因の2体の供試体のうち, 深さ方向測定に用いていない1体は, 図-3のように乾式カッターで切断を行った。このうち, 片方の切断供試体は, 図-4のように切断面の深さ方向5mm間隔, その直交方向に10mm間隔とする格子点に細径プローブを直接接触させて, 格子点毎に近赤外分光法による吸光度の測定を行った。残り半分の切断供試体は, 土木学会規準(JSCE-G 574-2005)に準じて, 図-4のように60mm×60mmの範囲に対してEPMA法による面分析(加速電圧:15kV, 照射電流:1×10<sup>-7</sup>A, 照射ビーム径:100μmφ, 積算時間:40msec, 画素数:300×300pixel, 画素サイズ:200μm, 濃度変換方式:EPMA標準試料を用いた比例法)を行った。

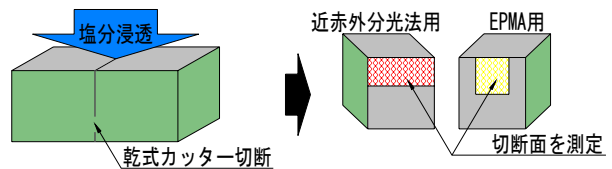


図-3 面分析用供試体

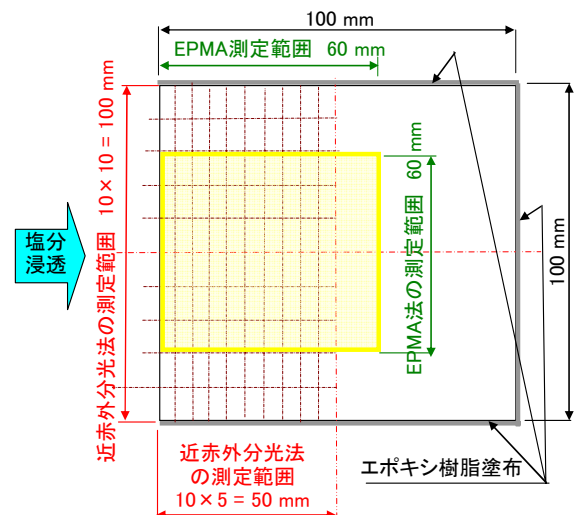


図-4 切断面の各手法による測定範囲

#### 4. 塩水浸漬モルタル供試体の測定結果

##### 4.1 塩分浸透深さ

塩水浸漬期間（3ヶ月、6ヶ月）終了後、浸透面から深さ10mm間隔で採取したドリル粉末を用いて、JIS法に準拠して測定した全Cl<sup>-</sup>濃度分布を図-5および図-6に示す。両図とも各深度での全Cl<sup>-</sup>濃度は、セメントおよび塩水の種類に係わらず、3ヶ月の塩水浸漬期間よりも6ヶ月の塩水浸漬期間の方が高くなっている。また、浸透面からの塩分浸透深さについても同様の傾向を示す。

なお、塩水種類および塩水浸漬期間に係わらず、普通セメントよりも高炉セメントの塩分浸透深さが小さくなっているのは、既往の研究成果<sup>4)</sup>でも示したように、高炉セメントは普通セメントに比べて細孔径が比較的大きな0.1~1μmの細孔量が少ないことから、高炉セメントを用いた供試体ではCl<sup>-</sup>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 近赤外分光測定に与える塩水浸漬期間の影響

近赤外分光法を用いて深さ方向測定用供試体のドリル穿孔先端面の吸光度を測定し、この吸光度から式(1)を用いて差スペクトルを算定した。この式は、筆者らの既往の研究<sup>1),3)</sup>において、波長2,260nm付近の吸光度の変化とフリーデル氏塩（以下、FCIと記述する）の生成量とが相関関係にあることを確認した式である。

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

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(2,300)
- $Aa, Ab$  : 波長a(2,230)の吸光度  
波長b(2,300)の吸光度

図-7および図-8には、式(1)を用いて、JIS法により測定した全Cl<sup>-</sup>濃度の測定深度と同じ深度において算出した差スペクトルの結果を示す。図-7における差スペクトルの深さ方向の分布は、図-5の全Cl<sup>-</sup>濃度の分布と類似しており、図-8と図-5も同様の関係となっている。さらに、式(1)で算出した差スペクトルとJIS法により測定した全Cl<sup>-</sup>濃度との関係を図-9に示す。図-9では、セメント種類によって両者の関係に違いは見られるが、塩水種類および塩水浸漬期間に係わらず、差スペクトルと全Cl<sup>-</sup>濃度とに高い相関関係が見られる。このことから、塩水浸漬期間が異なった場合においても、同配合であれば差スペクトルを用いて全Cl<sup>-</sup>濃度の推定が可能であると考えられる。

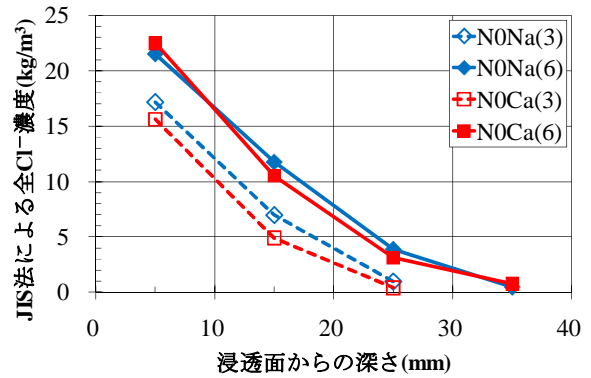


図-5 全Cl<sup>-</sup>濃度分布（普通セメント）

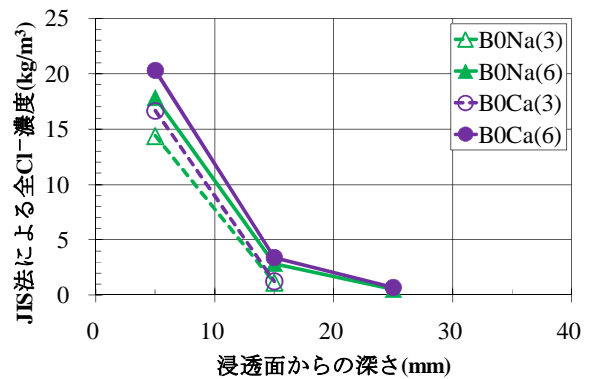


図-6 全Cl<sup>-</sup>濃度分布（高炉セメント）

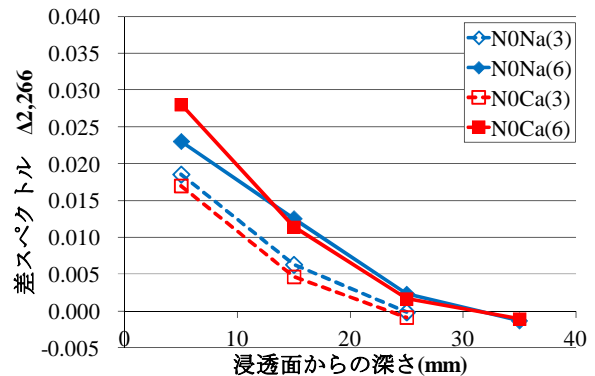


図-7 差スペクトル分布（普通セメント）

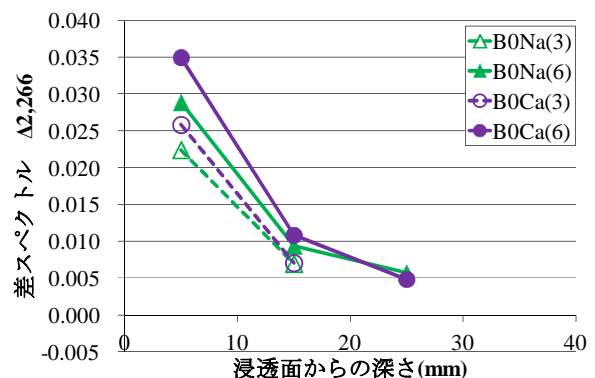


図-8 差スペクトル分布（高炉セメント）

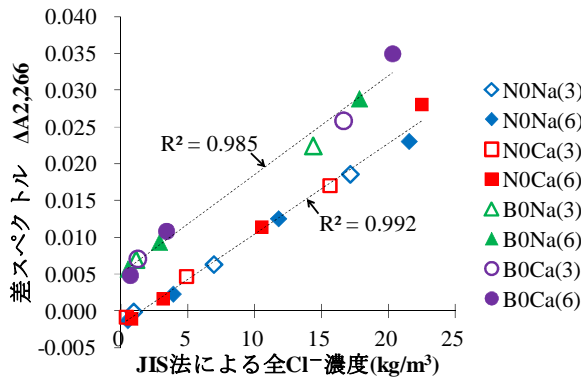


図-9 各試料の差スペクトルと全 Cl<sup>-</sup>濃度の関係

次に、深さ方向測定用供試体のドリル穿孔先端面の吸光度データを用いて、式(2)に示す重回帰分析により全 Cl<sup>-</sup>濃度の推定を行った。推定方法は既往の研究成果<sup>4)</sup>と同様に、Cl<sup>-</sup>量の混入により変化する波長範囲として波長2,230nmおよび2,300nm, FClのピーク波長2,266nm, モノサルフェートのピーク波長2,252nmの4波長の吸光度を説明変数とし、JIS法により測定した全 Cl<sup>-</sup>濃度を目的変数とした。普通セメントを用いた供試体の重回帰分析結果を表-3に示し、高炉セメントを用いた供試体の重回帰分析結果を表-4および図-10に示す。図-10では、重回帰分析による推定値と全 Cl<sup>-</sup>濃度の実測値がよく一致しており、この相関関係は、図-9に示した差スペクトルとの相関関係よりも全 Cl<sup>-</sup>濃度の推定精度が向上している。また、普通セメントを用いた供試体の重回帰分析結果についても同様の結果となっている。この結果より、塩水浸漬期間が異なる試料を用いた場合においても、従来と同様の重回帰分析を用いることで精度よく全 Cl<sup>-</sup>濃度を推定できることが分かった。

表-3 重回帰分析結果 (普通セメント)

試料数	R <sup>2</sup>	a 切片	b 2,230	c 2,252	d 2,266	e 2,300
14	0.996	9.53	199.2	41.4	768.7	-1005.0

表-4 重回帰分析結果 (高炉セメント)

試料数	R <sup>2</sup>	a 切片	b 2,230	c 2,252	d 2,266	e 2,300
10	0.994	0.83	652.5	-1932.9	2008.2	-713.5

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

ここに、

$C_{total}$  : 全 Cl<sup>-</sup>濃度(kg/m<sup>3</sup>)

$a, b, c, d, e$  : 切片および定数

$A$  : 各波長(nm)における吸光度

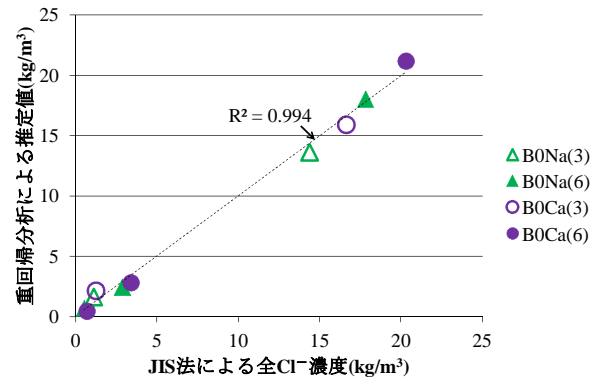


図-10 重回帰分析結果 (高炉セメント)

#### 4.3 塩分浸透状況の面分析

面分析用供試体の切断面に対して、図-4のように近赤外分光法を用いて格子点での吸光度を測定した。この吸光度データから、表-3および表-4に示す重回帰分析結果を用いて全 Cl<sup>-</sup>濃度を算出した。この全 Cl<sup>-</sup>濃度から作成したN0Ca試料の60mm×50mm範囲の面的な濃度分布を図-11に示し、同様にB0Ca試料の面的な濃度分布を図-12に示す。ここで両図には、近赤外分光法を用いた面分析結果と比較するため、残りの切断供試体で行ったEPMA法の面分析結果について、近赤外分光法での面分析と同じ範囲のEPMA画像を併せて示している。図-11の近赤外分光法を用いた面分析結果では、Cl<sup>-</sup>の浸透深さは3ヶ月で約10mm、6ヶ月で約20mmとなっており、EPMA画像の結果とよく一致している。また、図-12では、3ヶ月および6ヶ月での塩水浸漬期間の違いによる塩水浸透面付近のCl<sup>-</sup>濃度分布の変化について、近赤外分光法による面分析結果はEPMA画像の結果と同様の傾向を示している。

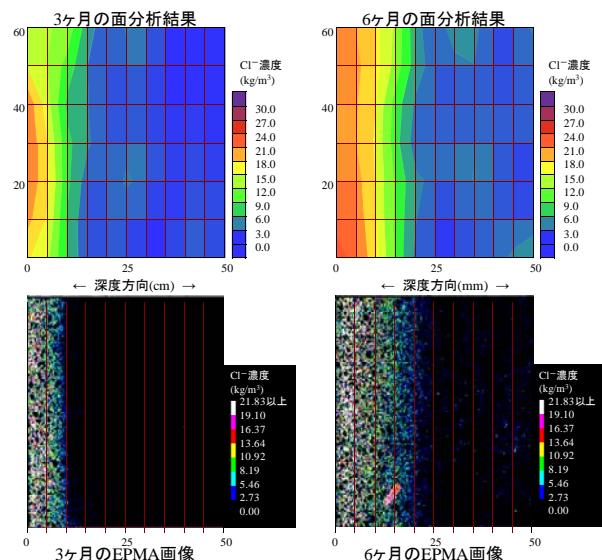


図-11 面分析結果 (普通セメント : N0Ca)

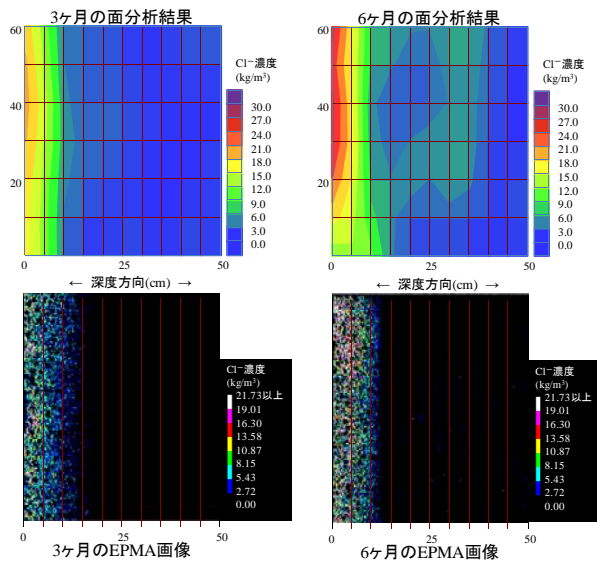


図-12 面分析結果（高炉セメント：B0Ca）

この結果から、既往の研究成果<sup>4)</sup>と同様に近赤外分光法を用いた面分析を行うことで、塩水浸漬期間による塩分濃度分布の変化について、EPMA法による面分析と同様の全 Cl<sup>-</sup>濃度のマッピングが可能となることが分かった。なお、B0Ca 試料の 6 ヶ月の面分析結果に見られる帯状分布は、測定方法や切断面の処理不足による推定精度の低下が考えられるため、今後の課題としたい。

## 5. 実構造物への適用

### 5.1 測定概要

#### (1) 対象構造物

対象とした構造物を図-13に示す。対象橋梁は、建設後74年が経過した感潮河川内に位置する14径間のRCT桁橋であり、このうち、右岸側の水際にあるP10橋脚を対象として検討を行った。測定手順としては、まず、4.3と同様の方法で表面付近の塩分濃度分布を把握し、維持管理における重点箇所を特定した。次に、4.2と同様の方法で深さ方向の塩分濃度分布の測定を行った。

#### (2) 表面付近の塩分濃度分布測定

塩分濃度分布の測定範囲を図-14に示す。測定範囲は上流側の脚柱下端部において、干満帯、飛沫帯、大気中を含む H=2.0m×L=2.5m の範囲を対象とした。測定範囲内では、構造物表面の水平および鉛直方向 50cm 間隔の格子点 30 箇所に対して、近赤外分光法を用いて 5 測定/箇所を面的に測定した。測定した吸光度データは、粗骨材部の測定データを排除し、残りのモルタル部の吸光度データを平均して各箇所の測定値とした。なお、測定前処理として JIS A 1152 に準拠したコンクリートの中性化深さの測定を行い、測定部分の付着物および中性化部の除去を目的として、ドリル穿孔により表面から深さ 10mm（平均中性化深さ 4mm）までを除去した。

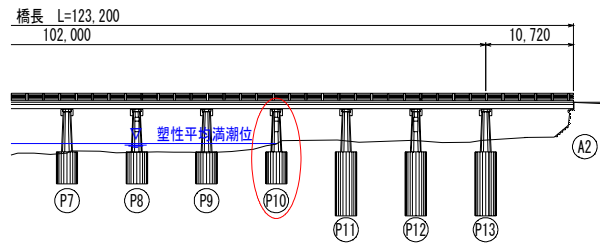


図-13 対象構造物

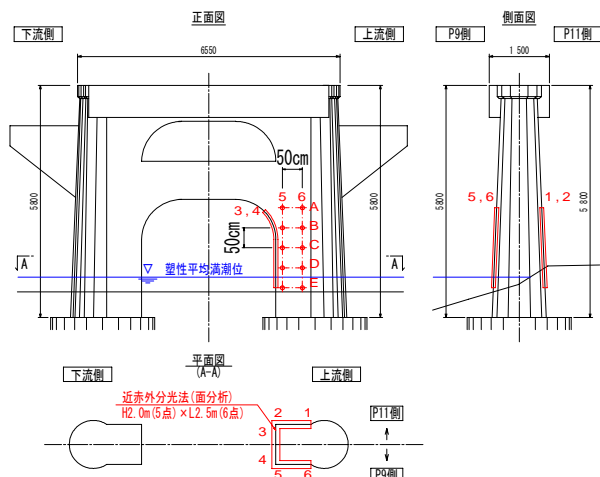


図-14 測定範囲

### (3) 深さ方向の塩分濃度分布の測定

表面付近の塩分濃度分布から、維持管理上の重点箇所を特定し、集塵機能付きの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箇所の穿孔を行い、10mm間隔で深さ100mmまで近赤外分光法による穿孔先端面の吸光度測定を行った。吸光度データは、表面付近の塩分濃度分布測定と同様に、粗骨材部の測定データを排除したものを平均して各箇所の測定値とした。また、穿孔と同時に20mm間隔でドリル粉末を採取し、採取したドリル粉末は、JIS A 1154 に準拠したチオシアン酸水銀(Ⅱ)吸光度法により全 Cl<sup>-</sup>濃度の測定を行った。

### 5.2 測定結果

#### (1) 表面付近の塩分濃度分布

吸光度データから式(1)を用いて差スペクトルを算出し、差スペクトルと JIS 法により測定した全 Cl<sup>-</sup>濃度との相関関係を表した式(3)（以降、差スペクトル法と記述する）を用いて全 Cl<sup>-</sup>濃度分布の推定を行った。その結果を図-15に示す。図-15からは、維持管理上の重点箇所として干満帯に位置する E6 が特定された。

$$\text{全Cl}^- \text{濃度} = \alpha \times \Delta A_{2,266} + \beta \quad (3)$$

ここに、

$\Delta A_{2,266}$  : 差スペクトル

$\alpha, \beta$  : 係数

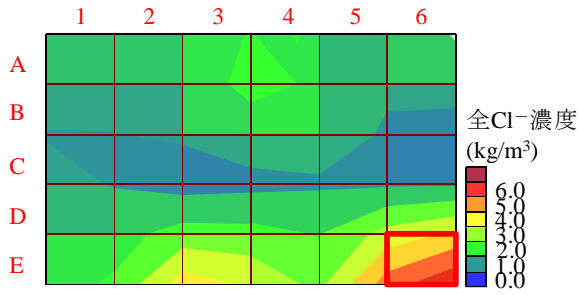


図-15 P10 橋脚の表面付近の塩分濃度分布

(2) 深さ方向の全 Cl<sup>-</sup>濃度分布

図-15 から得られた維持管理上の重点箇所 E6 において、深さ方向に吸光度データを測定した。この吸光度データから、表面付近の塩分濃度分布の測定と同様に差スペクトル法を用いて全 Cl<sup>-</sup>濃度の推定を行った。その結果を JIS 法による全 Cl<sup>-</sup>濃度の結果と併せて図-16 に示す。図-16 によると、両者の深さ方向の全 Cl<sup>-</sup>濃度分布は全体的に一致している。ただし、深さ 30mm の位置では、差スペクトル法による全 Cl<sup>-</sup>濃度の結果が大きい値を示している。これは、JIS 法による測定が 20mm 間隔であるのに対して、近赤外分光法では 10mm 間隔で測定を行っているため、全 Cl<sup>-</sup>濃度の最大値を適切に捉えたものと推察される。

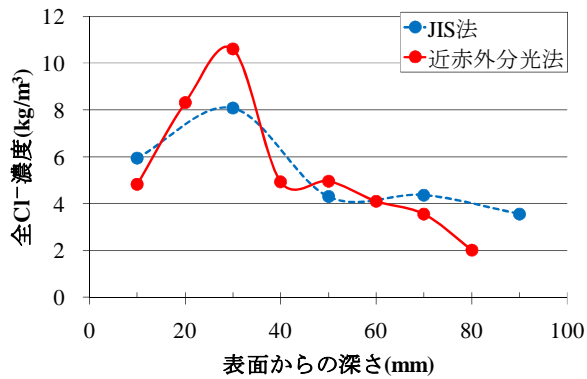


図-16 深さ方向の全 Cl<sup>-</sup>濃度分布

6. まとめ

本研究により、以下の結果が得られた。

- (1) 同一のセメント種類であれば、塩水種類(NaCl, CaCl<sub>2</sub>)や塩水浸漬期間(3ヶ月, 6ヶ月)に係わらず、差スペクトルと JIS 法による全 Cl<sup>-</sup>濃度とに良い相関関係が得られた。
- (2) 同一のセメント種類で重回帰分析を行った結果、差スペクトルと JIS 法による全 Cl<sup>-</sup>濃度との相関関係よりも精度良く全 Cl<sup>-</sup>濃度を推定できた。

- (3) 実構造物を対象として、差スペクトル法を用いて推定した表面付近の全 Cl<sup>-</sup>濃度分布により、維持管理上の重点箇所を特定することができた。
- (4) 上記の重点箇所について、差スペクトル法を用いることで JIS 法と同様の深さ方向に対する全 Cl<sup>-</sup>濃度分布が得られた。

謝辞：本検討における実構造物の測定は、徳島県東部県土整備局発注の業務の一部として実施しました。また、供試体の作製と近赤外分光法の測定では、岡山市の池田成美氏と徳島大学の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) 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
- 2) 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
- 3) 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
- 4) 山本晃臣, 上田隆雄, 郡政人, 七澤章: 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, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.32, No.1, pp.1667-1672, 2010
- 5) 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
- 6) 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
- 7) 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
- 8) 戸田勝哉, 倉田孝男, 喜多達夫, 魚本健人: ケモトリック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