

論文 微破壊による実構造物試料採取と蛍光 X 線分析によるコンクリート構造物内部の塩化物イオン量推定に関する研究

野嶋 潤一郎*1・渡部 瑠依子*2・溝渕 利明*3

要旨：本研究では、蛍光 X 線分析を用いたコンクリート内部の塩化物イオン量の推定手法について着目し、実構造物より採取した粉末試料を用いて、蛍光 X 線分析より得られる塩化物イオン量の推定値と、化学分析より得られる測定値との比較を行うことにより、蛍光 X 線分析の測定精度の向上および各配合条件等が及ぼす影響に関する検討を行った。検討の結果、各現場において蛍光 X 線分析より得られた推定値と測定値に比較的高い相関性を示した。また、蛍光 X 線分析より得られる推定値は骨材量に影響を受けることを確認した。

キーワード：蛍光 X 線分析, 塩化物イオン量, ドリル法, 化学分析, 骨材量

1. はじめに

コンクリート内部の塩化物イオン量の測定方法として、化学分析を実施する場合が多い。現場でコアを採取し、室内試験にて塩化物イオン量の測定を行うものである。室内での分析となるため、現場での推定・評価ができないこと、測定に時間を要すること、コア採取を行うこと、測定箇所が限られてしまうこと、構造物への損傷を与えること等の課題を有している。

そこで、既往の研究¹⁾²⁾において、電磁波レーダ法を用いたコンクリート内部の塩化物イオン量推定手法に関する研究を行っている。この手法は、非破壊試験法の1つである電磁波レーダ法を用いて、塩化物イオン濃度の違いによって鉄筋からの電磁波の反射波形の減衰に差異がみられることに着目し、コンクリート中の塩化物イオン量推定を行う手法である。本手法は、非破壊で広範囲を測定することが可能となる。一方で、この試験法で得られる塩化物イオン量は、コンクリート表面から鉄筋位置までの平均塩化物量であり、コンクリート内部の塩化物イオン量分布を推定することが難しい。したがって、コンクリートの深さ方向の塩化物イオン量を把握することが可能な試験法を併用することで、コンクリート内部における、より精度の高い塩化物イオン量の推定が可能となると考えられている。

そこで、本研究では、携帯型蛍光 X 線分析計を用いて、コンクリート内部の塩化物イオン量の推定について検討を行った。本検査では、微破壊により採取した(以下、ドリル法と称す)粉末試料に対して、蛍光 X 線分析による塩化物イオン量の分析を行い、コンクリート中の深さ方向の塩化物イオン量推定を行う手法である。本手法が確立されれば、従来行っていたコア採取がドリル法による採取となり、損傷範囲を少なく、かつ蛍光 X 線分析を用

いることにより、現場での推定・評価が可能になると考えられる。電磁波レーダ法を用いたコンクリート内部の塩化物イオン量推定法と本手法を組み合わせることにより、従来と比較し損傷範囲を少なく、かつ面的な評価を現場にて評価することが可能となる。

一方で、蛍光 X 線分析より得られる値は、試料に含まれる全元素の中に占める塩素量の割合(PPM 値)であり、実構造物に適応していくためには、塩化物イオン量の実測値(kg/m^3)へ換算していく必要がある。既往の研究^{3),4),5),6),7)}において、蛍光 X 線分析より得られる塩素量(PPM 値)と従来の化学分析より得られる塩化物イオン量の実測値(kg/m^3)との間には高い相関性があることを確認している。ただし、実構造物での検証数が少なく、実構造物に適用可能な推定手法の確立には至っていない。また、既往の研究⁸⁾において、異なる環境で推定値の異なることが確認されており、推定評価の精度を向上していくためには、推定値に影響を与える要因にも検討していく必要がある。

本研究では、実構造物より採取した粉末試料を用いて、蛍光 X 線分析より得られる塩化物イオン量の推定値と、従来用いられてきた化学分析より得られる測定値との比較を行うことにより、蛍光 X 線分析の測定精度の向上および各配合条件等が及ぼす影響に関する検討を行った。

2. 実験概要

2.1 蛍光 X 線分析の検量線に関する検討

本検討では、蛍光 X 線分析による塩化物イオン量の推定式を作成するために、塩化ナトリウムを $0\sim 40\text{kg/m}^3$ 含むセメントペースト片およびモルタル片を作製し、各供試体において化学分析および蛍光 X 線分析を行い、蛍光 X 線分析による塩化物イオン量推定のための検量線の

*1 開発設計コンサルタント 博士(工学) (正会員)

*2 法政大学大学院 デザイン工学研究科 都市環境デザイン工学専攻 修士 (現：日本工営(株)) (正会員)

*3 法政大学 デザイン工学部 都市環境デザイン工学部 教授 博士(工学) (正会員)

表-1 セメントペースト片およびモルタル片の配合

	W/C	S/C	単体量 (kg/m ³)			塩化物混入量(kg/m ³)
			水 W	セメント C	細骨材 S	
セメントペースト片	0.5	0.0	160	320	-	0,1,5,10,15,20,25,30,35,40
モルタル片	0.5	2.0	160	320	640	

作成を行った。作製したセメントペースト片およびモルタル片は、縦×横×高さ=40mm×45mm×30mmの直方体とした。セメントペースト片およびモルタル片の配合を表-1に示す。本研究の使用セメントは、普通ポルトランドセメント(密度 3.16g/cm³、比表面積 3,130cm²/g)、使用細骨材は、大井川水系の陸砂(表乾密度 2.58g/cm³)とした。

セメントペースト片およびモルタル片を用いた、化学分析および蛍光X線分析による塩化物イオン量測定方法を以下に示す。なお、本試験の化学分析には平沼産業株式会社「平沼自動滴定装置 COM-1750」を使用し、蛍光X線分析には OLYMPUS 株式会社「DELTA シリーズハンドヘルド蛍光X線分析計」を使用した。本試験に使用した、蛍光X線分析計を写真-1に示す。本試験において使用した蛍光X線分析計は、エネルギー分散型装置であり、小型かつ軽量化が可能となるため、フィールド調査に適する。なお、1試料の測定時間は2分程度である。



写真-1 ハンドヘルド蛍光X線分析計

- 手順1 固体状のセメントペースト片およびモルタル片の裏表面に直接、蛍光X線分析計を当て、2回ずつ測定を行う。
- 手順2 固体状のセメントペースト片およびモルタル片を粉砕機を用いて粉末状とし、分析専用ケースに入れ、手順1と同様に、蛍光X線分析計にて2回ずつ測定を行う。
- 手順3 手順2に用いた粉末試料に対して、JIS A1154「硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法」に準拠した電位差滴定法を行い、

全塩化物イオン量を求める。

- 手順4 蛍光X線分析より得られる試料に含まれる全元素の中に占める塩素量の割合(以下、Cl値(PPM)と称す)と、電位差滴定法より得られる塩化物イオン量(kg/m³)との比較を行い、蛍光X線分析より得られるCl値(PPM)から塩化物イオン量(kg/m³)への推定式を作成する。

2.2 実構造物調査への適用に向けた検討

現場より採取したコンクリート粉末試料、計567試料(現場I:48試料、現場II:210試料、現場III:309試料)を用いて、化学分析および蛍光X線分析を行い、本試験法の適用性に関する検証を行った。なお各現場の対象構造物は栈橋であり、試料採取位置は塩害の環境条件として最も厳しい飛沫帯に該当する桁およびスラブ下面とした。対象構造物(現場I~現場III)の配合を表-2に示す。なお、対象構造物の配合データより、得ることのできなかった数値は「-」と記載している。コンクリート粉末試料を用いた、塩化物イオン量の推定手順を以下に示す。

- 手順1 ドリルマシンを用いて、現場Iは2cmごと、現場II・現場IIIは、1cmごとにコンクリート粉末試料を採取する。採取時の状況を写真-2に示す。採取時に使用したドリルマシンは吸引式ハンマードリルであり、削孔径は20mmである。

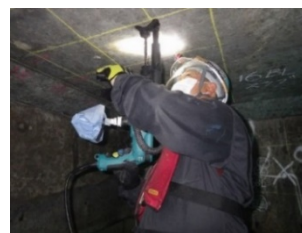


写真-2 コンクリート粉末採取時の状況

- 手順2 採取した試料を分析専用ケースに移し、蛍光X線にて2回ずつ測定を行う。分析専用ケースに

表-2 対象構造物(現場I~現場III)の配合

現場名	粗骨材の最大寸法(mm)	スランブの範囲(cm)	空気量の範囲(%)	水セメント比(W/C)	粗骨材率(%)	単体量(kg/m ³)						
						水	セメント	細骨材		粗骨材		混和剤(減水剤)
								細砂	粗砂	40~20mm	20~5mm	
現場I	-	10~15	4.0±1.0	0.552	44.5	182	330	-	-	-	-	-
現場II	40	10~15	3.0~5.0	0.530	35	171	320	0.305	314	678	555	3.2
現場III	-	10~15	4.0±1.0	0.552	-	176	320	-	-	-	-	-

移した後の測定試料および蛍光X線分析中の状況を写真-3および写真-4に示す。



写真-3 粉末測定試料

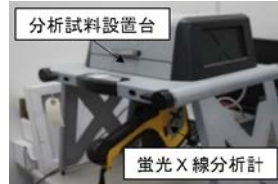


写真-4 分析中の様子

手順3: 手順2に用いた粉末試料に対して、JIS A1154「硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法」に準拠した電位差滴定法を行い、全塩化物イオン量を求める。

手順4: 蛍光X線分析より得られるCl値(PPM)と、電位差滴定法より得られる塩化物イオン量(kg/m³)との比較を行い、各現場における、Cl値(PPM)から塩化物イオン量(kg/m³)への推定式を作成する。

3. 実験結果

3.1 蛍光X線分析の検量線に関する検討

固体状のセメントペースト片およびモルタル片を用いて行った(手順1)蛍光X線分析結果と化学分析結果との関係を図-1~図-3、蛍光X線分析結果一覧を表-3に示す。

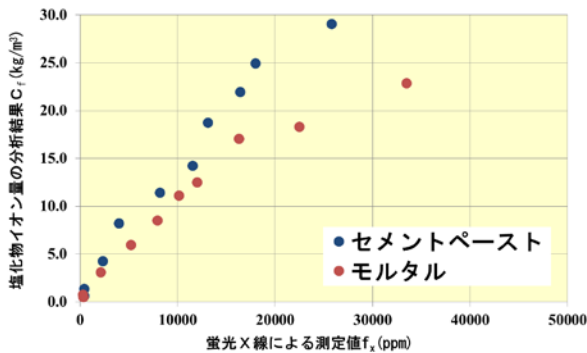


図-1 固体試料の測定結果【表面】

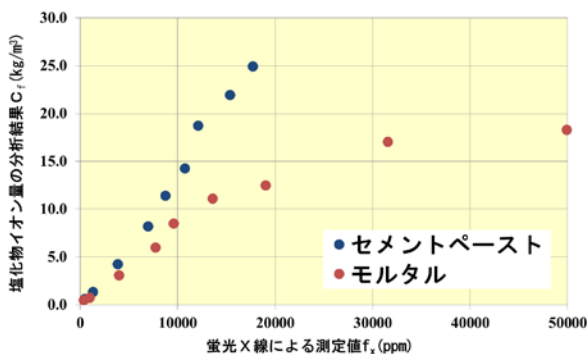


図-2 固体試料の測定結果【裏面】

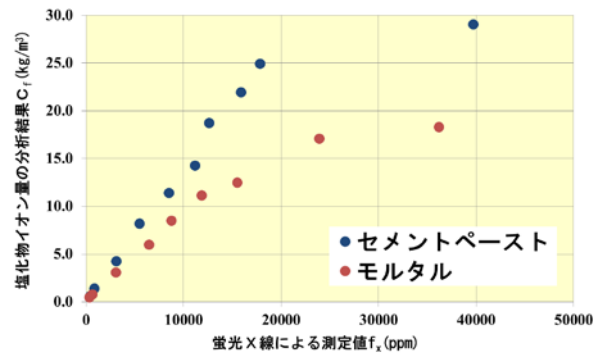


図-3 固体試料の測定結果【表裏平均値】

図-1~図-3から、塩化物イオン量の増加に伴い、蛍光X線分析より得られるCl値(PPM)が増加する傾向にあることは確認できたものの、表-3から、裏表面の測定値の変動係数が0.2~0.5を示す供試体もあり、裏表面の測定値に大きな差異が見られた。これは試料作製時、添加した塩化ナトリウムが養生時に表面へ遊離上昇することが原因であると考えられる。また、測定の際、表裏面どちらの測定においても、測定箇所によって測定値に大きくばらつきが生じることを確認した。セメントペースト片およびモルタル片の蛍光X線分析による測定値(PPM)を比較すると、モルタル片の測定値が、セメントペースト片より大きい値を示した。これは、細骨材の有無による影響であると考えられる。

表-3 蛍光X線分析結果一覧

	塩分量 (kg/m ³)	蛍光X線による測定値(PPM)			
		表	裏	平均	変動係数
セメントペースト片	0	473	494	483	2.2%
	1	459	1378	919	50.0%
	5	2395	3896	3145	23.9%
	10	4027	6992	5510	26.9%
	15	8250	8801	8526	3.2%
	20	11600	10800	11200	3.6%
	25	13150	12150	12650	4.0%
	30	16450	15400	15925	3.3%
	35	18050	17750	17900	0.8%
	40	25850	53700	39775	35.0%
	平均	10070	13136	11603	15.3%
モルタル片	0	367	411	389	5.7%
	1	358	1032	695	48.5%
	5	2184	4013	3098	29.5%
	10	5265	7769	6517	19.2%
	15	7973	9655	8814	9.5%
	20	10187	13650	11919	14.5%
	25	12050	19050	15550	22.5%
	30	16350	31600	23975	31.8%
	35	22550	49950	36250	37.8%
	40	33550	116550	75050	55.3%
	平均	11083	25368	18226	27.4%

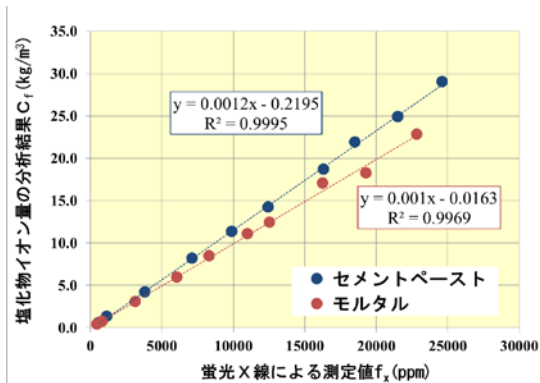


図-4 粉末試料の測定結果

次に、粉末状のセメントペースト片およびモルタル片を用いて、蛍光 X 線分析結果と化学分析結果との比較を行うこととした。粉末状試料の蛍光 X 線分析結果と化学分析結果との関係を図-4、セメントペースト片およびモルタル片より得られた推定式を用いて算出した塩化物イオン量の推定値と実測値との比較を図-5 に示す。

固体状のセメントペースト片およびモルタル片と比較し、蛍光 X 線分析結果と化学分析結果との相関性が高い結果となった。また、図-5 よりセメントペースト片より得られた推定値は、モルタル片より得られた推定値と比較し、同一の測定値に対して大きい結果となっている。これは、細骨材の有無によるものと考えられる。また、塩化物イオン量が多くなる程、その差異は大きくなる傾向を示した。したがって、蛍光 X 線分析より得られる推定値は、骨材の量に大きく影響されると考えられることから、実構造物に本手法を適用するためには、各現場の配合条件を考慮する必要があると思われる。そこで、各現場での配合条件にも着目し、本手法の適用性について検証を行うこととした。

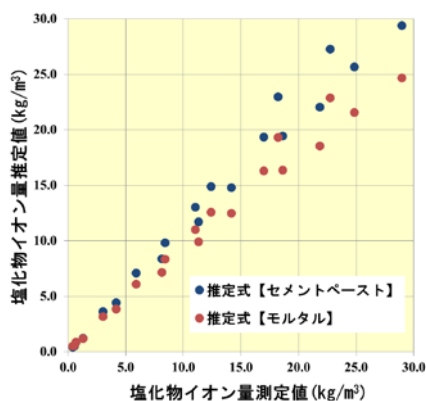


図-5 実測値と推定値との比較

3.2 実構造物調査への適用化に向けた検討

現場より採取したコンクリート粉末試料、計 567 試料 (現場 I : 48 試料, 現場 II : 210 試料, 現場 III : 309 試料) の全試料における蛍光 X 線分析結果と化学分析結果との

関係を図-6、各現場における蛍光 X 線分析結果と化学分析結果との関係を図-7~図-9 に示す。

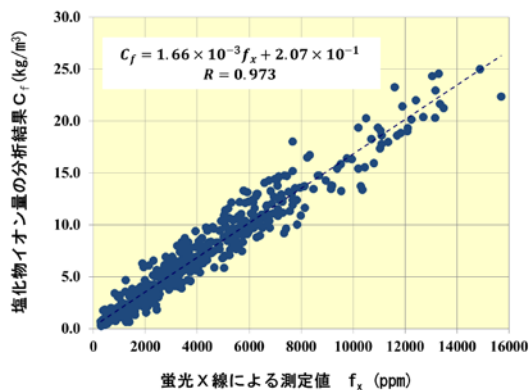


図-6 測定結果【全試料】

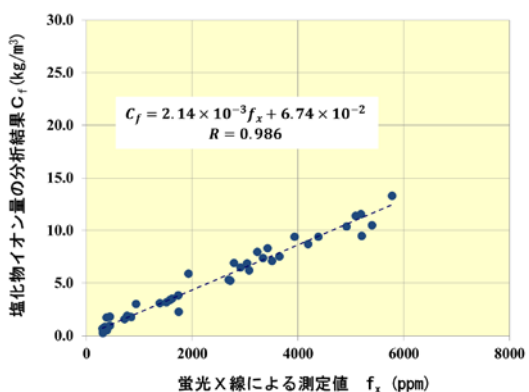


図-7 測定結果【現場 I】

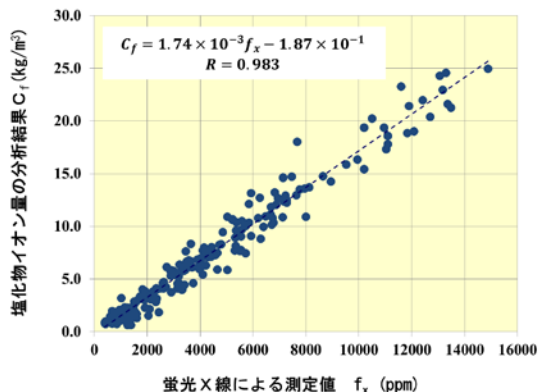


図-8 測定結果【現場 II】

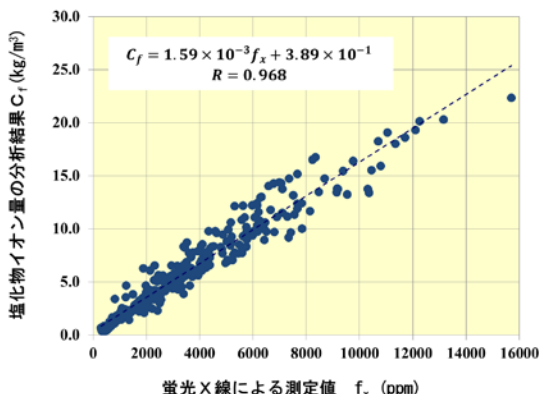


図-9 測定結果【現場 III】

各現場とも、蛍光X線分析より得られるCl値(PPM)と電位差滴定法より得られる塩化物イオン量(kg/m³)に比較的高い相関性があった。また、現場Ⅲのあるブロックにおける、化学分析より得られた深さ方向の塩化物イオン量の測定値と、図-9から得られた全試料の推定式を用いて算出した推定値との比較を図-10に示す。図-10より、塩化物イオン量の測定値が15kg/m³を超える範囲において、測定値と推定値に1.0~2.0kg/m³の差異が見られたものの、全体としては比較的精度良く、評価できていると考えられる。

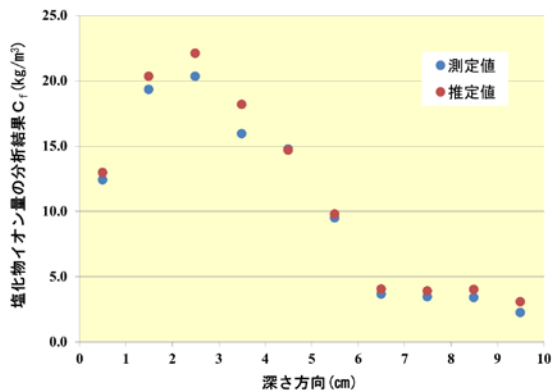


図-10 深さ方向における測定結果(一例)

以上より、本手法を用いてコンクリート構造物内部の深さ方向の塩化物イオン量を十分に把握する的可能性を見出すことができた。一方で、塩害の維持管理において、鋼材の腐食限界塩化物イオン濃度は、一般に1.2~2.4kg/m³といわれており、各現場の結果とも、5kg/m³未満の範囲において、測定値と推定値にばらつきが大きい傾向を示した。また各現場より得られた推定式の傾きに注目すると、現場Ⅰが他現場と比較して、大きくなることが確認された。表-2より、各現場の配合が異なっていることから、配合の違いによる影響を受けるのではないかと推察される。そこで、低濃度領域(0.0~5.0kg/m³)における本手法の適用性に関する検討および、各現場の配合条件が塩化物イオン量の推定値と測定値に及ぼす影響について検討を行った。

4. 測定精度に関する考察

4.1 低濃度領域における本手法の適用性に関する検討

低濃度領域における、塩化物イオン量の推定値と測定値との関係を図-11に示す。低濃度領域においては、推定値と実測値に大きくばらつきが生じる結果となった。化学分析による測定値が2.0kg/m³の試料に対し、蛍光X線分析による推定値の変動係数は、9.43%を示した。

ばらつきが生じた要因の一つに、採取時に使用したドリルマシンの削孔径が20mmと骨材寸法に対して小さ

いため、ドリル採取した際に含まれる骨材量の違いによって大きくばらつきが生じるのではないかと考えられる。よって本手法を用いて、低濃度領域の塩化物イオン量を測定する際には、ドリル採取箇所を増やすこと等の検討を行う必要があると考えられる。

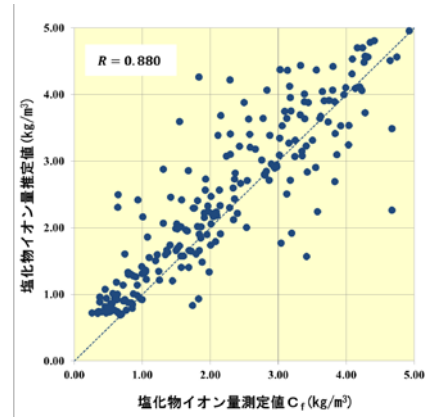


図-11 低濃度領域における測定結果【全試料】

4.2 現場配合条件の違いによる影響に関する検討

3.1 蛍光X線分析の検量線に関する検討より、セメントペースト片より得られた推定式から算出した塩化物イオン量の推定値は、細骨材を含むモルタル片より得られた推定式から算出した塩化物イオン量と比較し、異なる傾向を示すことを確認していた。この結果を踏まえ、3.2 実構造物調査への適用化に向けた検討にて、各現場より得られた推定式に差異が生じる原因は、骨材の影響が大きいのではないかと推察された。そこで全試料のCl値(PPM)に対して、各現場より得られた推定式を適用し、推定式の傾向の違いを確認するためのグラフを図-12に示す。現場Ⅱおよび現場Ⅲの推定式による推定値には、さほど差異が見られず、測定値と推定値に高い相関性を示している。一方で、現場Ⅰの推定式による推定値を確認すると、測定値と差異が確認された。

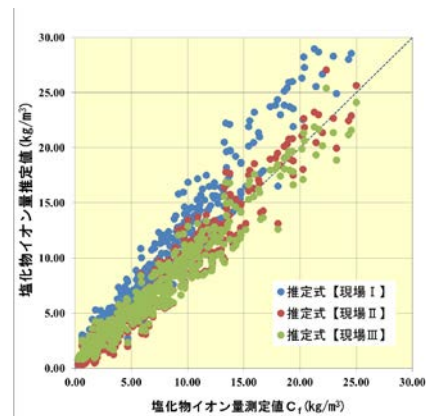


図-12 実測値と推定値との比較

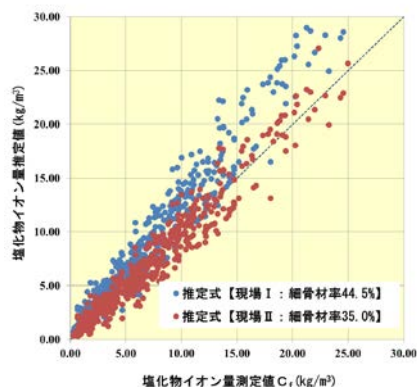


図-13 細骨材率の違いによる推定値の比較

表-2 に示す3現場の配合条件より、水セメント比および細骨材率が、各現場で異なっている。中でも、現場Ⅰおよび現場Ⅱにおいて、細骨材率が異なることから、細骨材率の影響による推定値と測定値との比較を行った。結果を図-13に示す。図-13より、細骨材率が大きい現場Ⅰの推定値は、細骨材率が大きい現場Ⅱの推定値と比較し、測定値よりも大きい傾向を示した。これは、細骨材率の大きい現場Ⅰでは、粗骨材量が現場Ⅱと比較して少なく、ペースト量が多くなるため、過大に推定したのではないかと考えられる。ただし、本検証では、2現場における細骨材率の違いによる検討となったため、今後、異なる配合条件下の現場検証データを蓄積していく必要がある。

5. 結論

本研究は、蛍光 X 線分析を用いたコンクリート内部の塩化物イオン量の推定手法について、実構造物より採取した粉末試料を用いて、蛍光 X 線分析より得られる塩化物イオン量の推定値と、従来用いられてきた化学分析より得られる測定値から、蛍光 X 線分析の推定精度および各現場の配合条件等が及ぼす影響に関する検討を行った。本検討で得られた結果を以下に示す。

- (1) 蛍光 X 線分析を用いてコンクリートコアの塩化物イオン量推定を行う際には、固体ではなく粉砕機等で粉砕した粉末状の試料を用いることで、測定値と推定値に高い相関性があった。
- (2) 粉末状にした、セメントペースト片およびモルタル片それぞれより得られた塩化物イオン量の測定値 (kg/m^3)への推定式には差異が見られた。すなわち、蛍光 X 線分析は、骨材の影響があると考えられた。
- (3) 実現場検証の結果、各現場とも、蛍光 X 線分析より得られる推定値と実測値に高い相関性を確認した。構造物毎の換算式を設定することにより、本手法の

現場での適用性が向上できる。

- (4) 実現場検証において、 5kg/m^3 未満の低濃度領域において、実測値と推定値に誤差を生じる試料が確認された。鋼材腐食がある程度進行していると考えられる構造物において厳密な判断を要する場合は、従来の化学分析を用いて塩化物イオン量測定を行う必要がある。
- (5) 細骨材率が大きい現場Ⅰより得られた推定式は、骨材率が小さい現場Ⅱの推定式と比較して、傾向がことなることが確認された。今後、本手法の現場への汎用性を高めるためには、さらなるデータの蓄積により細骨材率の影響を評価する式を構築する必要があると考える。

参考文献

- 1) 野嶋 潤一郎, 池田 大樹, 内田 真未, 溝渕 利明: 電磁波による塩化物イオン量推定手法を用いた塩害の劣化進行予測に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.1741-1746, 2013.7
- 2) 野嶋 潤一郎, 内田 真未, 新井 淳一, 溝渕 利明: 電磁波を用いたコンクリート中の塩化物イオン量推定技術の精度向上に関する基礎研究, 土木学会論文集 E2(材料・コンクリート構造), Vol.72, No.2, pp.109-125, 2016.5
- 3) 東川 孝治, 曾我部 正道, 井上 裕司, 谷村 幸裕: ドリルを用いた塩分量簡易測定法の実構造物への適用に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.25, No.1, pp.1607-1612, 2003.7
- 4) 金田 尚志, 石川 幸宏, 魚本 健人: ポータブル型蛍光 X 線分析装置を用いたコンクリートの分析, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.1793-1798, 2006.7
- 5) 金田 尚志, 魚本 健人: 塩化物測定用ポータブル型蛍光 X 線分析装置の開発, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.1095-1100, 2007.7
- 6) 渡辺 暁央, 平野 誠志, 青山 實伸: 蛍光 X 線法によるドリル採取試料の塩化物イオン濃度測定, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.1987-1922, 2009.7
- 7) 東田 典雅, 大澤 正三, 細矢 淳: 蛍光 X 線分析装置を用いた塩化物イオン量の測定について, 土木学会第 65 回年次学術講演会, VI-168, pp.335-336, 2010.9
- 8) (社)日本非破壊検査協会: 新コンクリートの非破壊試験, 技報堂出版, pp.237-252, 2010.4