

論文 近赤外分光法による PC グラウト中塩化物イオン濃度の推定

溝渕 晃大^{*1}・上田 隆雄^{*2}・山本 晃臣^{*3}・野島 昭二^{*4}

要旨：ポストテンション方式の既設 PC 橋梁において、グラウト充填不良に起因する PC 鋼材の腐食進行や破断事例が報告されており、効果的な対策が急務となっている。PC グラウト再注入等の対策を行うにあたって未充填部分の塩化物イオン濃度の把握が必要となるが、現場における測定手法は確立されていない。そこで本研究では、近赤外光により現場で迅速に PC グラウト中の塩化物イオン濃度を推定する手法の可能性を実験的に検討した。この結果、PC グラウトドリル粉末の吸光度スペクトルから含有する塩化物イオン濃度が推定できるが、硬化体表面のスペクトルは含水状態等の影響により変動することが確認された。

キーワード：PC グラウト、塩化物イオン濃度、近赤外分光法、吸光度スペクトル

1. はじめに

既設ポストテンション PC 橋では、建設当時の PC グラウト材料や施工技術などが原因で発生したグラウトの充填不良が確認されている。グラウト未充填部分には、一般に酸素と水分が存在するだけでなく、凍結防止剤として路面に散布される NaCl が高濃度で溶解した塩水が PC 鋼材定着部から浸入する場合もあり、応力の負荷された PC 鋼材の腐食を促進して破断に至ることもある。

このような場合の補修対策として、充填不良部への PC グラウトの再注入¹⁾が行われているが、凍結防止剤や飛来塩分の影響を受けた PC 橋では、既設グラウト部に高濃度の塩化物イオン（以降、Cl⁻とする）を含有する場合もあり、PC グラウト再注入後に PC 鋼材のマクロセル腐食が発生する可能性もある²⁾。このため、再注入用の PC グラウト材料や再注入工法を適切に選定するために、既設グラウト部の Cl⁻濃度を把握することが必要となる。

未充填部分近傍の PC グラウト中の Cl⁻濃度を測定する場合には、測定に必要な量のグラウト片やドリル粉末等を探取し、JIS A 1154 に準拠した電位差滴定法により求める方法が一般的であるが、シース管内のグラウト未充填部分という非常に狭隘なスペースから効率的に試料を探取することは極めて困難である場合が多い。また、複雑な形状の未充填部分の内部においては、既設グラウト部の場所によって Cl⁻濃度が大きくばらつくことが予想され、局所的な Cl⁻濃度を把握することが必要となる。

一方で著者らは、化学分析を行うことなく、現場で効率的にコンクリート中の Cl⁻濃度を推定する手法として、近赤外分光法を用いた方法を提案している^{3), 4)}。本手法は対象物質に近赤外光を照射し、反射光のスペクトルを測定することで、対象物質が含有する成分に対する特定波長における吸光度から含有物質の濃度が推定できる

手法である。これまで PC グラウトへの適用実績は無いが、コンクリートやモルタルと比較して、骨材の影響が無いことから、本手法によって精度のよい PC グラウト中の Cl⁻濃度推定が期待される。また、本手法では細径のプローブを用いて、プローブ先端部分の局所的 Cl⁻濃度が推定できることから、シース管内のグラウト未充填部分への適用に適している。

そこで本研究では、塩分を初期混入した PC グラウト供試体を作製し、近赤外分光法による PC グラウト中の Cl⁻濃度推定について基礎的検討を行うとともに、シース管内を模擬した鋼材埋設供試体に対して塩水浸漬と乾燥の繰返し試験を実施し、PC グラウトに外部から浸透した Cl⁻を近赤外分光法で検出しながら、鋼材の腐食状況との相関性を検討した。

2. 実験概要

2.1 コンクリート配合および使用材料

本実験で用いた PC グラウトの基本配合を表-1 に示す。本配合は、1980 年頃に実施工で使用されていた配合を参考に設定した。セメントは普通ポルトランドセメント（密度：3.16 g/cm³，比表面積：3460 cm²/g）を用い、リグニンスルホン酸化合物を主成分とする混和剤と、膨張材としてアルミニウム粉末を添加した配合を標準（NA）とした。本研究では、吸光度スペクトルの変化を検討するため、アルミニウム粉末無添加の配合（N）の供試体も併せて作製した。さらに、初期混入 Cl⁻濃度として、セメント量に対する質量%で、0, 0.1, 0.3, 0.6, 1.0, 2.0 の 6 水準でそれぞれ PC グラウトを準備した。

2.2 供試体の作製および養生

本研究で作製した供試体は一辺 100 mm の立方体 PC グラウト供試体、および、φ50×100 mm の円柱グラウト

*1 徳島大学大学院 創成科学研究科理工学専攻 社会基盤デザインコース (学生会員)

*2 徳島大学大学院 社会産業理工学研究部社会基盤デザイン系教授 工博 (正会員)

*3 (株)フジタ建設コンサルタント 第二事業部課長 工博 (正会員)

*4 中日本高速技術マーケティング(株)総務企画部長 (正会員)

表-1 PC グラウトの基本配合

W/C (%)	単位水量 (kg/m ³)	単位セメント量 (kg/m ³)	混和剤 (C×%)	アルミ粉末 (C×%)
48	603	1256	0.25	0.007

トの円形断面中心部に丸鋼φ13 mmを1本配したPCシース内模擬供試体(図-1参照)の2種類とした。なおPCシース内模擬供試体は、円柱底面を暴露面とし、丸鋼端部が暴露面からの距離が10 mmとなるように設置するとともに、暴露面に近い端部を長さ10 mmだけ残して、それ以外はすべてエポキシ樹脂を塗布した。これらの供試体を作製する際には、グラウト材打設後、ブリーディングが収束するまで型枠内で適宜グラウトの攪拌を行い、ブリーディングによる供試体内の不均質化を抑制するようにした。打設の翌日に脱型し、20℃恒温室中で所定の期間の封緘養生を実施した。作製した供試体の本数は、立方体供試体は各配合、各Cl⁻濃度ごとに2体ずつ、PCシース内模擬供試体は、Cl⁻無混入の各配合に対して6体ずつとした。

立方体供試体は、28日間または91日間の封緘養生を実施した後に、近赤外分光法による吸光度スペクトルの測定を行った。吸光度スペクトルは、供試体表面部分と、ドリル削孔(φ25 mm)で採取したドリル粉末を用いて実施した。

PCシース内模擬供試体は、14日間の封緘養生終了後、図-1に示した暴露面および相対する円形上面を残した側面部分にエポキシ樹脂を塗布した。この供試体に対して、20℃恒温室中で10%のNaCl溶液への浸漬(浸漬深さは暴露面から20 mm)を4日、その後乾燥(60% R.H.)を3日の7日間を1サイクルとして塩水浸透試験を行いながら、暴露面表面の吸光度スペクトルと鉄筋の電気化学的腐食指標測定を実施した。

2.3 近赤外分光法による吸光度スペクトル測定

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⁾と同様のASD社製の可搬型分光装置(波長域:350~2500 nm, サンプル間隔:1.4 nm)を用いた。測定にあたっては、φ10 mmの光源受光一体型接触型プローブ(以下コンタクトプローブとする)を測定表面に直接接触させて実施し、以下の手順で吸光度の算出を行った。

- 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

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

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

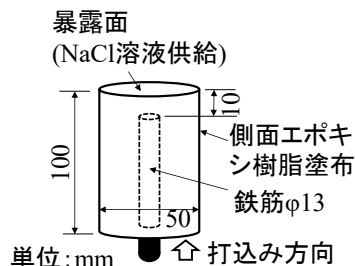


図-1 PCシース内模擬供試体の概要

立方体供試体は、養生終了後に型枠側面を測定面として紙やすりで表面を軽く研磨した後に表面の微粒分をブローで除去し、コンタクトプローブを用いて各面3点の吸光度測定を実施した。さらに、φ25 mmのビットを装着したハンマードリルにより測定面から深さ60 mm程度まで3箇所の穿孔を行い、各供試体に対して20 g以上のドリル粉末を採取した。粉末試料は、金属製の専用セル(外径φ25 mm, 測定面φ10 mm)に充填した上で、コンタクトプローブにより吸光度測定を実施した。

PCシース内模擬供試体は、塩水浸漬後の乾燥期間終了後に、暴露面表面に対してコンタクトプローブを用いて吸光度測定を実施した。

2.4 電気化学的鋼材腐食指標の測定

PCシース内模擬供試体は、塩水浸漬期間終了後に、乾燥期間に入る前に鋼材の自然電位と分極抵抗を測定した。照合電極としては飽和銀塩化銀電極(Ag/AgCl)、対極にはチタンメッシュを用い、供試体暴露面に純水で湿らせた脱脂綿を介してこれらの電極を接触させた状態で測定を行った。分極抵抗は矩形波電流分極法で印加電流10 μA, 周波数800 Hzと0.1 Hzのインピーダンス値の差から求めた。

3. 立方体供試体の吸光度スペクトル

3.1 構成材料単体の吸光度特性および差スペクトル

PCグラウトの各種構成材料単体の吸光度スペクトルの測定結果を図-2に示す。既往の研究⁴⁾より、セメント硬化体中の様々な物質の影響が小さく、Cl⁻濃度との相関が高いのは、フリーデル氏塩(以下FClとする)の波長2260 nm付近における吸光度ピークであることが確認されている。図-2より、アルミニウム粉末の吸光度ピークは見られないが、混和剤はいくつかの吸光度ピークが見られ、特に2260 nm付近の吸光度ピークがFClの検出に用いる吸光度に影響を与える可能性がある。

混入Cl⁻量を変化させた立方体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-3に示す。これらはN配合の吸光度スペクトルを基準として波長2300 nmにおける吸光度を一致させるように各スペクトルを平行

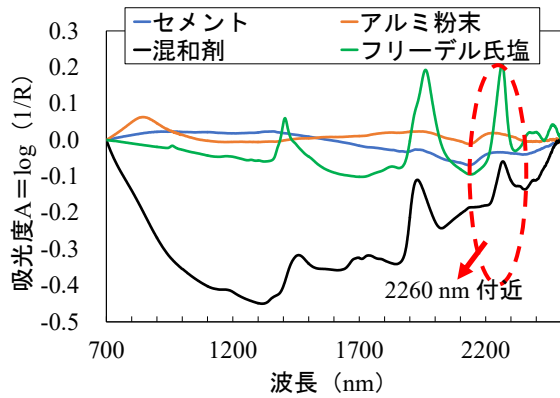


図-2 グラウト材の材料単体の吸光度スペクトル

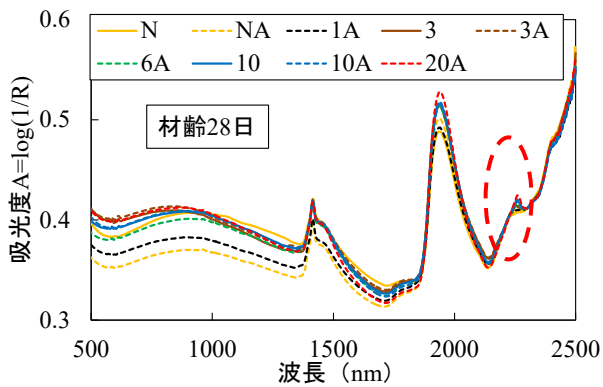


図-3 材齢 28 日のドリル粉末吸光度スペクトル

移動した形で図示している。図に示した供試体名の凡例は、混入 Cl^- 量とアルミニウム粉末混入の有無を示しており、例えば 10A は Cl^- をセメント量に対して 1.0% 混入し、アルミニウム粉末も混入した場合を示している。N と NA は Cl^- 無混入で、NA はアルミニウム粉末を混入している。図-3 によると、 Cl^- の混入に伴って波長 2230 nm~2300 nm 付近の吸光度が変化し、波長 2260 nm 付近に吸光度のピークが見られる。そこで 3.2 では、この吸光度ピークの大きさを式(3)に示す波長 2266 nm における差スペクトルを指標として評価する。著者らのこれまでの検討^{3),5)}より、JIS 法にしたがって測定されたコンクリート中の全 Cl^- 濃度がある限界値より低い場合に、この差スペクトルとの間に線形関係が存在する。前述したように、吸光度スペクトルの変化はセメント硬化体中の FCl 濃度に依存するため、セメント水和物による固定化容量を大きく超える全 Cl^- 濃度の場合には、差スペクトルと全 Cl^- との間の線形関係が成立しなくなる⁵⁾。

$$\Delta A_{2,266} = A_{2,266} \left(Aa + \frac{Ab - Aa}{\lambda b - \lambda a} \times (\lambda_{2,266} - \lambda a) \right) \quad (3)$$

ここに、 $\Delta A_{2,266}$: 波長 2266 nm の差スペクトル

$A_{2,266}$: 波長 2266 nm の吸光度

$\lambda a, \lambda b$: 波長 a(2230), 波長 b(2300)

Aa, Ab : 波長 a における吸光度, 波長 b における吸光度

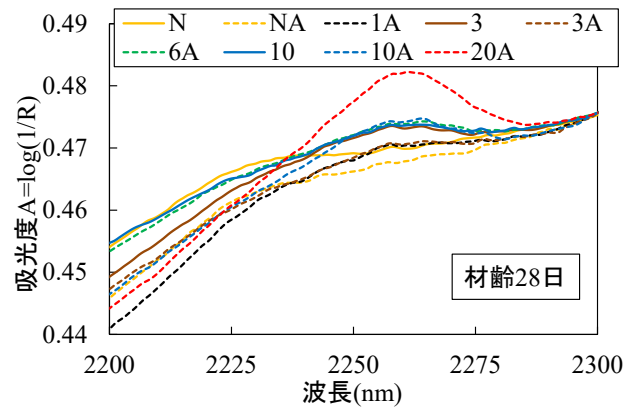


図-4 立方体供試体表面の吸光度スペクトル

3.2 供試体表面の吸光度スペクトルと波長 2266 nm における差スペクトルによる Cl^- 濃度推定

材齢 28 日および 91 日における混入 Cl^- 量を変化させた立方体供試体表面で測定した吸光度スペクトルを図-4に示す。ここでは、波長 2200~2300 nm の吸光度スペクトルに着目し、波長 2300 nm の吸光度を一致させて図示している。図-4 に示した供試体表面のスペクトルは各供試体 3 点の測定を行った平均とし、各点の測定も 3 回行って平均を取っている。材齢 28 日における吸光度スペクトルを見ると、最も混入 Cl^- 濃度の大きい 20A の場合に、従来からコンクリート中の Cl^- 濃度推定に用いてきた波長 2266 nm 付近の明確な吸光度ピークが見られる。また、混入 Cl^- 濃度が比較的大きい、6A, 10, 10A といった供試体の場合も小さな吸光度ピークが見られるが、混入 Cl^- 濃度に応じた明瞭な吸光度ピーク高さの違いをスペクトルから判断することはできない。材齢 91 日になると、材齢 28 日で明確に見られた 20A の吸光度ピークも小さくなり、その他の供試体では吸光度ピークそのものが判別しにくくなっている。

図-4 に示した各吸光度スペクトルに関して、式(3)を適用して算出した波長 2266 nm における差スペクトルと立方体供試体に混入した全 Cl^- 濃度の関係を図-5 に示す。これによると、材齢 28 日の場合には、両者の間に

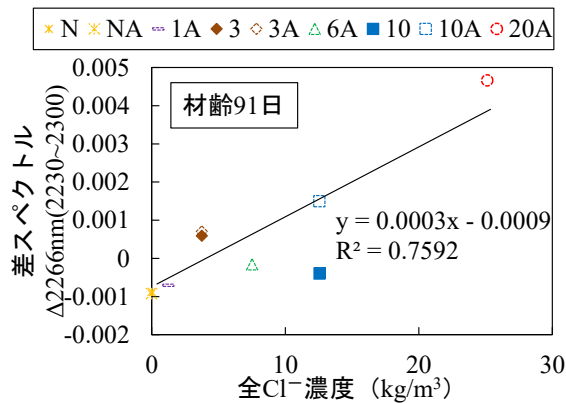
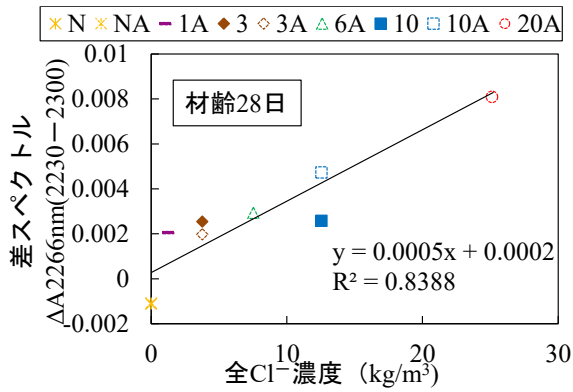


図-5 立方体供試体表面の差スペクトルと全 Cl⁻濃度の関係

コンクリート中の Cl⁻濃度推定に関して既往の検討⁵⁾で見られたような線形関係が認められるものの、決定係数 (R²) は 0.84 と精度は高いとは言えない。さらに材齢 91 日になると両者の相関性はさらに小さくなっている。これらの結果は、立方体供試体表面部分からの Cl⁻の溶出に起因するものと考えられる。各立方体供試体は測定材齢まで湿布で包んだ状態で封緘養生を行ったため、水中養生の場合のような供試体からの顕著な Cl⁻溶出は無いものと考えられるが、湿布に直接接触する供試体表面からはある程度の Cl⁻溶出は避けられない。吸光度スペクトル測定の前には、供試体表面を軽く研磨してはいるものの、Cl⁻溶出の影響を排除することはできず、測定に供した表面部分は、混入 Cl⁻濃度より小さい Cl⁻濃度になっていたものと推察される。ただし、Cl⁻溶出は一樣には進行せず、その程度は供試体間や供試体内の場所ごとにばらつくことから、図-5 に示すようなばらつきが生じたものと考えられる。

PC グラウトのシーす内未充填部分を本手法で実測する状況を考えると、該当部分の Cl⁻濃度は測定場所によって大きくばらつくことが予想される。また、一般にグラウト表面から深さ方向にも濃度分布が生じることも考慮して、今後は局所的な Cl⁻濃度推定値による未充填部分全体としての評価方法の検討を進める必要がある。

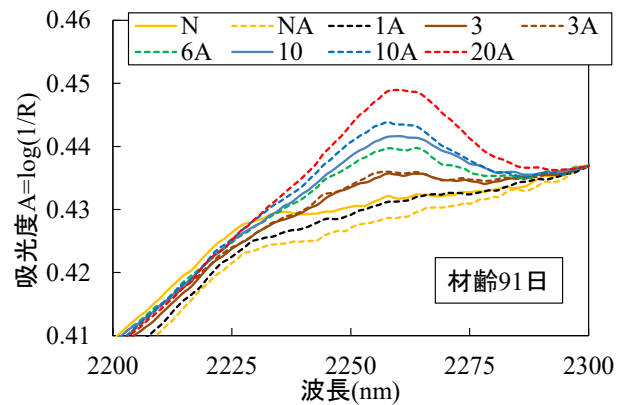
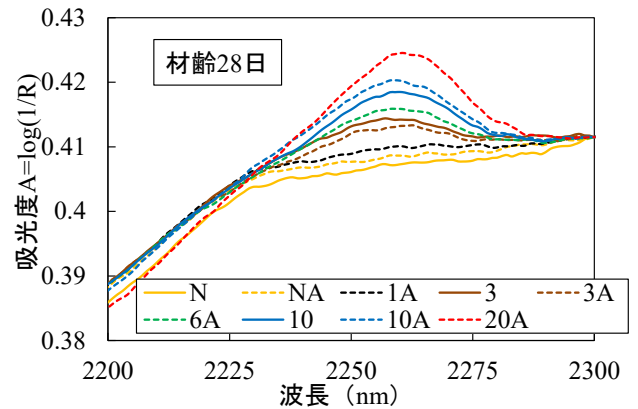


図-6 立方体供試体から採取したドリル粉末の吸光度スペクトル

3.3 ドリル粉末の吸光度スペクトルと波長 2266 nm における差スペクトルによる Cl⁻濃度推定

材齢 28 日および 91 日における混入 Cl⁻量を変化させた立方体供試体から採取したドリル粉末で測定した吸光度スペクトルを図-6 に示す。ここに示したスペクトルは、各供試体 1 サンプルに対して 3 回測定を行った平均を示した。これによると、材齢によらず、波長 2266 nm 付近に明確な吸光度のピークが見られ、混入 Cl⁻濃度が大きいほどピーク高さが大きくなっている。ドリル粉末は、立方体供試体の中心部分までのドリル削孔粉を採取していることから、表面部分で問題となる Cl⁻溶出の影響を受けず、混入 Cl⁻濃度が反映された吸光度スペクトルになっているものと考えられる。なお、同じ混入 Cl⁻濃度でアルミニウム粉末添加の影響を見ると、比較的 Cl⁻混入量が大きい”10”でアルミニウム粉末を添加することによって、吸光度スペクトルのピーク高さが若干大きくなっている。PC グラウトにアルミニウム粉末を添加すると、次式(4)に示す反応により水素が発生するとともに Al₂O₃ が生成する。一般にセメントの Al₂O₃ 含有量は近赤外分光法で検出対象となっている FCI 生成に寄与することから、微量ではあるがアルミニウム粉末を添加することで増加した FCI 含有量を検出した可能性がある。

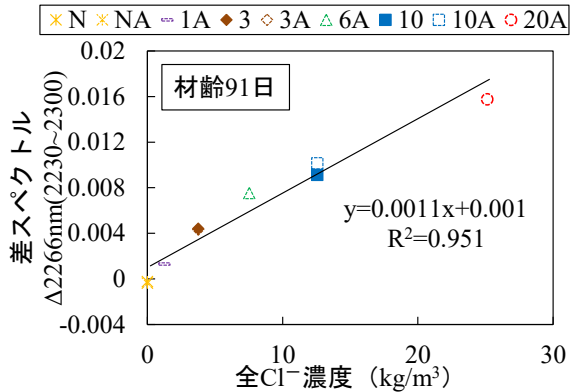
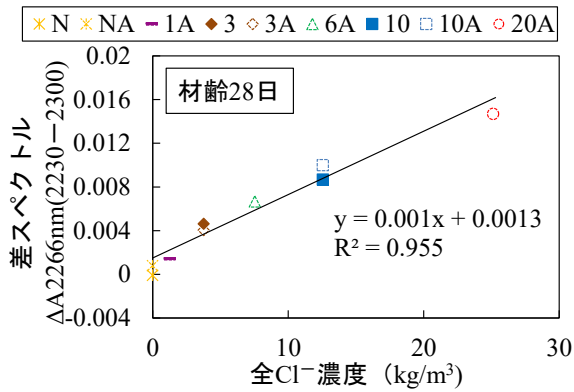


図-7 立方体供試体から採取したドリル粉末の差スペクトルと全 Cl⁻濃度の関係

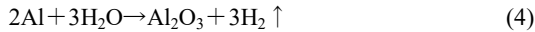


図-6 に示した各吸光度スペクトルに関して、式(3)を適用して算出した波長 2266 nm における差スペクトルと立方体供試体に混入した全 Cl⁻濃度の関係を図-7 に示す。これより、材齢にかかわらず両者の間には良好な線形関係が認められ、決定係数 (R²) も 0.95 と高い精度を示している。なお、図-7 にはアルミニウム粉末添加の有無は考慮せずすべての供試体の値をプロットしているが、両者の線形関係を得るにあたっての影響は小さいものと考えられる。

4. PC シース内模擬供試体の塩水浸漬と乾燥の繰返し

4.1 塩水浸透面の吸光度スペクトルと電気化学的指標による鋼材腐食評価

塩水浸漬と乾燥の繰返しを行った PC シース内模擬供試体暴露面の吸光度スペクトル測定結果を図-8 に示す。それぞれの吸光度スペクトルは、4 点の測定値を平均して示している。これより、PC グラウトの配合条件によらず、塩水浸漬開始後は波長 2266 nm 付近に吸光度のピークが見られる。これは塩水浸漬によって供試体表面に付着した Cl⁻により生成した FCI を検出しているものと考えられる。吸光度ピークの高さは N 配合よりも NA 配合の方が大きく、塩水浸漬期間が長い方が大きく

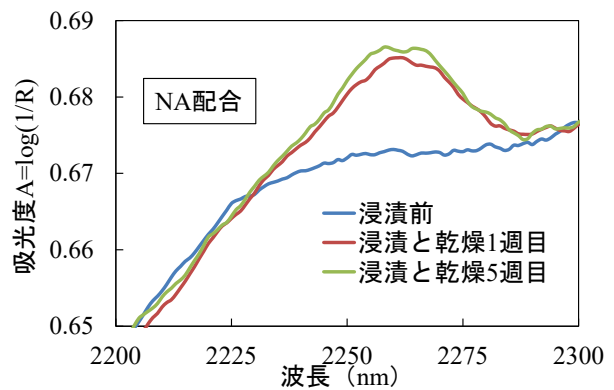
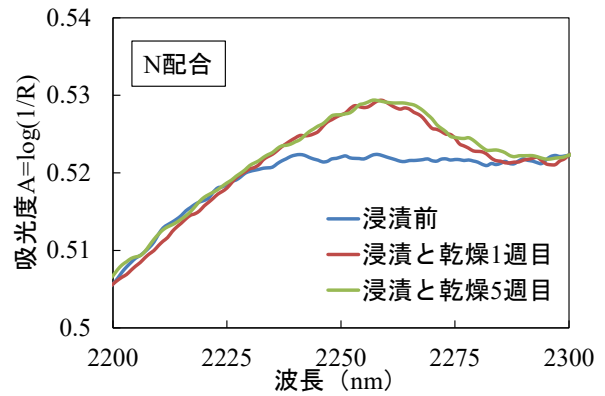


図-8 PC シース内模擬供試体暴露面表面の吸光度スペクトル

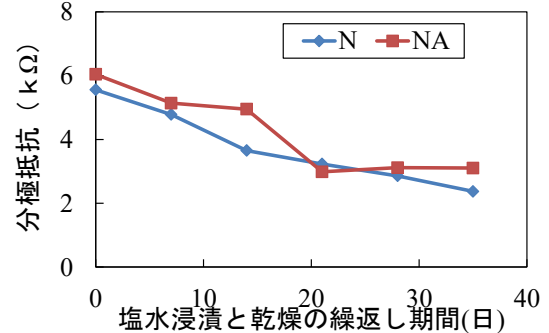
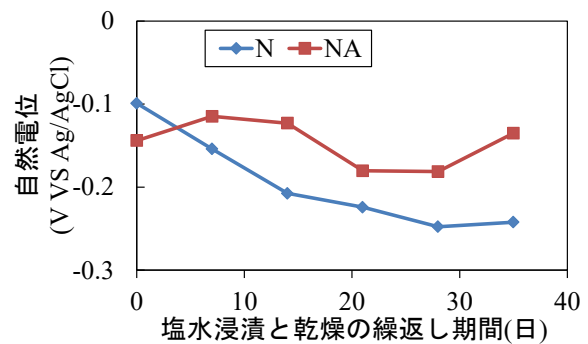


図-9 PC シース内模擬供試体中鋼材の自然電位および分極抵抗経時変化

なっている。これより、内部に浸透していく Cl⁻をグラウト表面において本手法で検出できることがわかる。

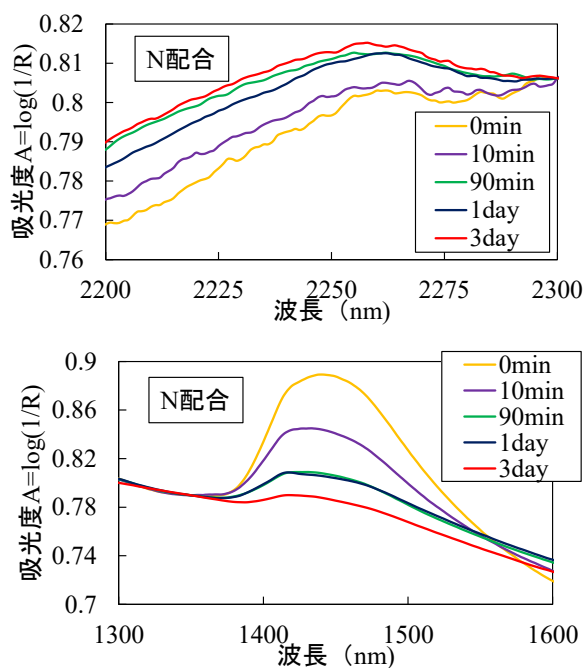


図-10 塩水浸漬終了後の時間経過に伴う吸光度スペクトルの変化

塩水浸漬と乾燥の繰返しを行った PC シース内模擬供試体中鋼材の自然電位および分極抵抗経時変化を図-9に示す。これによると、特に N 配合では、塩水浸漬と乾燥の繰返しに伴って、徐々に自然電位と分極抵抗が低下していることから、PC グラウト中の鋼材腐食が進行しているものと推定される。一方、NA 配合は自然電位、分極抵抗ともに N 配合と比べると時間経過に伴う低下は緩やかであり、前述したような FCI の生成量増加によって Cl⁻ の浸透が抑制されている可能性がある。PC グラウト表面部分の吸光度スペクトルの測定結果を用いた、内部の鋼材腐食状況の推定可能性については、今後さらに検討を進める予定である。

4.2 塩水浸透面の含水状況が吸光度スペクトルに与える影響

5 週目の塩水浸漬期間終了後の N 配合供試体について、吸光度スペクトル経時変化を図-10 に示す。塩水浸漬終了直後（図中の 0 min）の供試体の表面は湿潤状態であり、その後の気中保管時間の経過とともに表面は乾燥していく。図-10 上図によると、Cl⁻ 濃度に対応する 2266 nm 付近の吸光度は時間の経過とともに大きくなる傾向を示している。ただし、塩水浸漬終了後 90 分経過以降の吸光度スペクトルの変化は比較的小さい。

著者らは過去の検討⁹⁾において、モルタル表層の吸水特性を近赤外分光法によって測定された、波長 1425 nm における吸光度の変化によって評価可能であることを報告している。今回の PC グラウト供試体に関しても、図-10 下図に示したように、塩水浸漬終了直後は波長

1425 nm 付近に大きな吸光度ピークが形成され、その後の時間経過とともに、ピーク高さは減少している。このように PC グラウトの含水状態の変化が吸光度スペクトルに影響を与えることから、現場での測定にあたっては、測定箇所含水状態への配慮が必要と考えられる。この点に関しては今後の検討課題としたい。

5. まとめ

本研究結果をまとめると次のようになる。

- (1) 供試体から採取したドリル粉末を用いて、PC グラウトに初期混入した Cl⁻ 濃度を精度よく推定することができた。
- (2) アルミニウム粉末が添加されることによって、同じ Cl⁻ 濃度を有するグラウト材の吸光度が若干増加する傾向を示した。
- (3) グラウト材表面から Cl⁻ が浸透する場合でも、吸光度スペクトルの測定によって、表面における Cl⁻ 濃度を推定することができ、測定部分近傍の鋼材腐食状況を推定できる可能性が示された。

謝辞：

本研究を遂行するに当たり、(一社)日本建設機械施工協会 施工技術総合研究所 渡邊 晋也氏およびオリエンタル白石(株) 渡瀬 博氏から適切なご助言をいただいた。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 森川英典, 美濃智広, 鴨谷知繁: PC グラウト再注入工法-PC 鋼線の腐食・破断特性とその補修方法, プレストレストコンクリート, Vol. 60, No. 6, pp. 54-59, 2018.11
- 2) 宮永憲一, 青木圭一, 横山貴士, 渡邊晋也: PC グラウト再注入による鋼材腐食の影響検討, プレストレストコンクリートの発展に関するシンポジウム論文集, Vol. 23, pp. 451-456, 2014.10
- 3) 山本晃臣, 上田隆雄, 郡 政人, 七澤 章: 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, コンクリート工学年次論文集, Vol. 34, No. 1, pp. 1744-1749, 2012.7
- 4) 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
- 5) 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, セメント・コンクリート論文集, No. 61, pp. 189-196, 2008.12
- 6) 山川和輝, 上田隆雄, 郡 政人, 七澤 章: 近赤外分光法によるモルタル表層物性の評価に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol. 35, No. 1, pp. 1801-1806, 2013.7