

論文 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

古川 智紀^{*1}・上田 隆雄^{*2}・郡 政人^{*3}・七澤 章^{*4}

要旨：化学分析を行うことなくコンクリート中の塩化物イオン濃度を推定する手法として近赤外分光法が注目されている。近赤外分光法で検出される塩化物イオンの形態については種々の検討が行われているが、固定された塩化物イオンを測定している可能性が高いことが指摘されている。そこで本研究では、従来から測定が困難であったフリーデル氏塩の含有量を近赤外分光法により推定する手法について検討を行った。この結果、近赤外分光法で得られる指標である差スペクトルの値を用いて、モルタル中のフリーデル氏塩含有量が推定できる可能性が示された。

キーワード：近赤外分光法, 塩化物イオン, フリーデル氏塩, 差スペクトル, XRD 法

1. はじめに

コンクリート構造物の早期劣化現象の中でも塩害は深刻な劣化現象であり、適切な維持管理が不可欠である。塩害環境にある構造物の調査を行う場合、コンクリート中の塩化物イオン（以下 Cl^- とする）濃度の測定は重要な項目であるが、現状では、現場で採取したコンクリートコアやドリル粉末を実験室に持ち帰り、試料の粉碎、薬品の添加などの処理を行った後に電位差滴定法により測定する方法が一般的である。この場合、大きな労力と時間がかかることから、より簡便で短時間に効率よくコンクリート中の Cl^- 濃度を推定する手法として近赤外分光法が注目されている^{1), 2), 3)}。著者らのこれまでの検討結果^{1), 2)}や、石川らの検討結果³⁾によると、近赤外分光法により、モルタルやコンクリート中の Cl^- 濃度を推定することは可能であるが、近赤外分光法での測定結果と直接的に相関が高いのは、全 Cl^- 濃度よりもむしろ固定された Cl^- 濃度であることが指摘されている。

一方、今後の維持管理技術の高度化を考えた場合、コンクリート中における Cl^- の移動予測の高精度化が要求事項の一つとして挙げられる。この際には、セメント水和物による Cl^- の固定化現象も含めたモデル化や評価が一般的となるため、コンクリート中の固定された Cl^- 濃度あるいは自由な Cl^- 濃度の測定が求められる。固定された Cl^- は吸着 Cl^- と固相 Cl^- に分類され、固相 Cl^- は主としてフリーデル氏塩（以下 F 塩とする）として水和物中に取り込まれている⁴⁾。この F 塩を測定する手法としては、XRD 内部標準法や熱分析の DSC 法による方法が報告されている⁵⁾が、高度な技術や多大な労力が必要となるのが現状である。

そこで本研究では、短時間で容易に測定可能な近赤外

分光法を用いて、モルタル中における F 塩の含有量を推定する手法の可能性を検討した。

2. 近赤外分光法の概要

物質は様々な分子で構成されており、各分子にはその分子特有の光を吸収する性質を持っている。その吸光特性を利用して物質に含まれる特定の分子や濃度を検出する技術の 1 つに近赤外分光法がある。

この近赤外分光法の特徴は、エネルギーの低い電磁波を用いるために試料を損傷することがほとんどなく、化学薬品を必要としない無害分析である点にある。また、固体、粉体、液体にかかわらず、前処理や特別な加工を施すことなく、短時間に測定可能である。

このため、近赤外分光法は現場や工場での計測手法として農学・化学・薬品分野において積極的に応用されると共に、計測物への影響がほとんどないことから、医学・食品分野にも導入され、多くの実績を持つ分析法である。

3. 実験概要

3.1 モルタル供試体の作製とドリル粉末の採取

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：3270 cm²/g）、細骨材にはセメントの強さ試験用標準砂（セメント協会）を用いた。モルタルへの初期混入 Cl^- 量は、0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 15, 20 kg/m³ の 8 種類とし、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。

モルタル供試体は 100×100×200 mm の角柱供試体と

*1 徳島大学大学院先端技術科学教育部知的力学システム工学専攻（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 工博（正会員）

*3 (株) フジタ建設コンサルタント（正会員）

*4 電気化学工業 (株) 無機材料研究センター（正会員）

表-1 モルタル供試体の基本配合

W/C (%)	単位量 (kg/m ³)		
	W	C	S
50	288	576	1362

し、含有 Cl⁻量の同じ供試体を2体ずつ作製した。すべての供試体は打設の翌日に脱型し、20℃恒温室中で28日間封緘養生を行った。28日間封緘養生した供試体の底面側から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φ20mmのドリルビットにより削孔を行い、粉体試料を各供試体から20g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(3.2参照)およびXRD内部標準法(以下XRD法とする)によるフリーデル氏塩含有量測定(3.4参照)を行った。

3.2 近赤外分光法の測定方法

近赤外分光法によるスペクトルの測定には、ASD社製のField spec pro(写真-1)を用いた。この分光装置は室外でも使用可能であり、350~2,500nmの高波長域をサンプリング間隔1.4nmと2nmで高速スキャンができ、連続波長をリアルタイムで表示可能である。計測にはφ20mmの範囲の平均値を読み取る光源受光一体型のコンタクトプローブ(写真-1)を用い、測定基準となる白板はセラミック製スペクトロン標準反射板を使用した。

実際の測定は、ハロゲン光源以外の日射等の影響を避けるために、白板および粉体試料を入れた専用セル(内径30mm×高さ13mm、計測内容量約10g)の石英ガラス面に対して、プローブを直接接触させて以下の手順で計測した。

- 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

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

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

3.3 フリーデル氏塩の合成と検量線用試料の作製

純物質のF塩は、試薬のCaCO₃とAl₂O₃を用いてC₃Aを焼成し、C₃A:CaCl₂=1:1(モル比)となるように試薬のCaCl₂を添加して水粉体比2で練混ぜ、7日間水とさせることにより合成した⁵⁾ものである。合成後のF塩の電顕観察結果例を写真-2に示す。F塩特有の六角板状結晶構造⁵⁾が明確に示されており、F塩の純物質合成に成功していることが確認された。



写真-1 近赤外分光装置

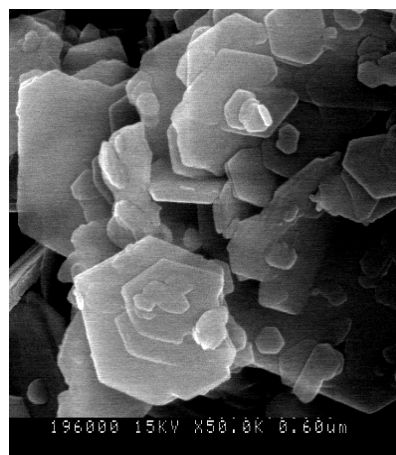


写真-2 合成したF塩の電顕画像(50,000倍)

XRD法および近赤外分光法における測定で用いる検量線を得るために、標準砂と試薬CaCO₃の粉体にF塩の混入量を変化させた「検量線用F塩混入試料」を作製した。検量線用の試料は測定する供試体と密度および化学組成が近いことが望ましいことから、標準砂をモルタル配合通り70%添加した。希釈材にはカルシウム分を供給する目的でCaCO₃を用い、これと合成したF塩を所定量混合した。F塩の混合率は0, 0.1, 0.3, 0.5, 1, 3, 5, 7, 10 wt.%の9種類とし、例えば、検量線のF塩量1%は標準砂:CaCO₃:F塩を質量比で70:29:1となるように混合した。内部標準物質にはα-Al₂O₃を用い、上記の試料に質量比で10%、内割りに添加した。標準砂, CaCO₃, 内部標準物質(α-Al₂O₃)は110℃±2℃で24時間乾燥後、それぞれ微粉砕して用いた。

3.4 X線回折測定

3.3で作成した検量線用F塩混入試料のX線測定において、定量に使用した回折ピークは、F塩:2θ=11.3°, α-Al₂O₃:2θ=52.5°(線源はCuKα=1.54Å)である。これらの回折ピークは標準砂のピークと重ならないこ

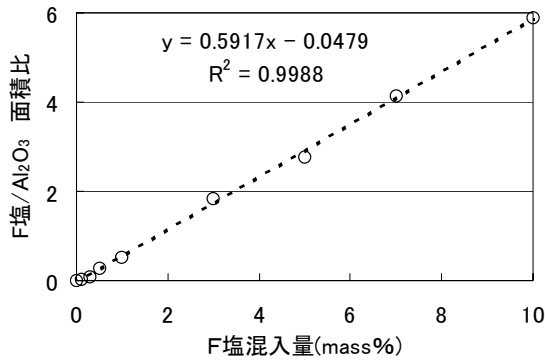


図-1 検量線の作成結果 (XRD 法)

とを確認して用いた。X線の測定条件は管電圧 40 kV, 管電流 300 mA, サンプリング間隔 0.02 deg, 計数時間 6 秒とした。回折ピークの面積は、回折ピーク付近の積分強度を計算することにより求め、内部標準物質と標準物質との面積比 (標準物質/内部標準物質) から検量線を作成した。図-1 に示すように検量線には明瞭な線形関係が得られている。

モルタル供試体から採取したドリル粉末はディスクミルにより 150 μm 以下の粒度になるまで粉碎した。これに内部標準物質 (α-Al₂O₃) を 10% 内割で添加し、メノウ乳鉢中で十分混合した。なお、定量に用いた試料質量は 2.0 g に統一した。X線の測定は検量線の場合と同一の条件で行い、F 塩と内部標準物質の面積比から、図-1 に示した検量線からモルタル中の F 塩含有量を求めた。

4 近赤外分光法による吸光度スペクトル測定

4.1 モルタル試料の吸光度スペクトル

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-2 に示す。ここでは、既往の検討^{1), 2), 3)}により、モルタルの Cl⁻濃度と相関が高いことが確認されている波長 2,266 nm 付近のスペクトルを波長 2,310nm の吸光度が一致するようにベースライン補正して示している。これより、波長 2,266 nm 付近に吸光度のピークが認められ、このピークの高さは、モルタルに混入した Cl⁻濃度に比例して大きくなっている。この吸光度スペクトルにおける特定波長ピークの高さとモルタル中の Cl⁻濃度との相関関係を定量的に評価するため、式(3)で定義される波長 2,266nm における差スペクトルを求めた。

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

ここに、 $\Delta A_{2,266}$: 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 : 各波長における吸光度

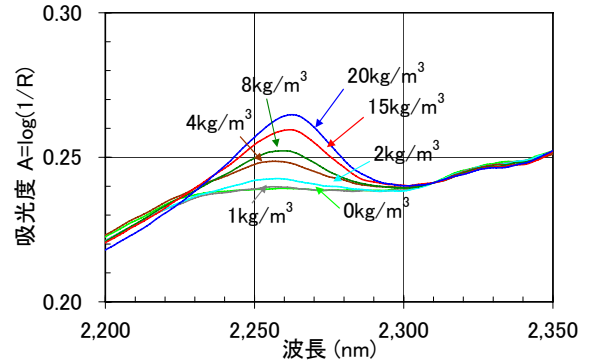


図-2 モルタル試料の吸光度スペクトル

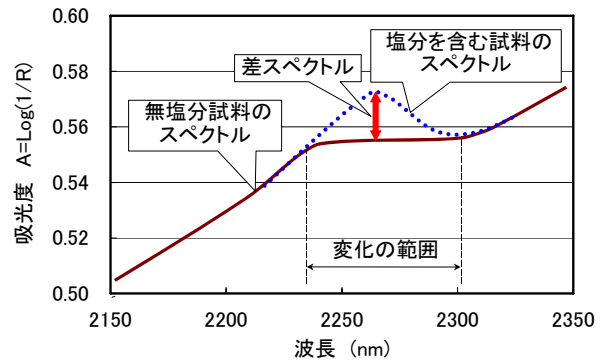


図-3 差スペクトルの概念

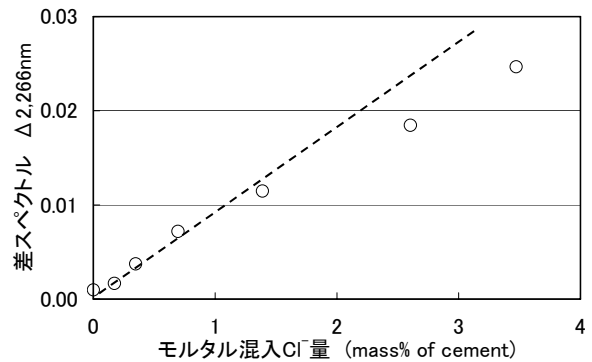


図-4 混入 Cl⁻濃度と差スペクトルとの関係

波長 2,266nm における差スペクトルは、図-3 に示すように、ピークの現れる範囲を特定し、スペクトルのベースラインからの波長 2,266nm における吸光度のピーク高さを求めたものである。

求めた差スペクトルとモルタルの初期混入 Cl⁻濃度との関係を図-4 に示す。なお、ここで示したモルタル初期混入 Cl⁻濃度は、採取したドリル粉末を用いて電位差滴定法により測定を行った実測値をセメント質量に対する濃度に換算して示している。これによると、Cl⁻濃度が小さい範囲においては両者の間に線形関係が認められるが、濃度が大きい範囲になると、差スペクトルの

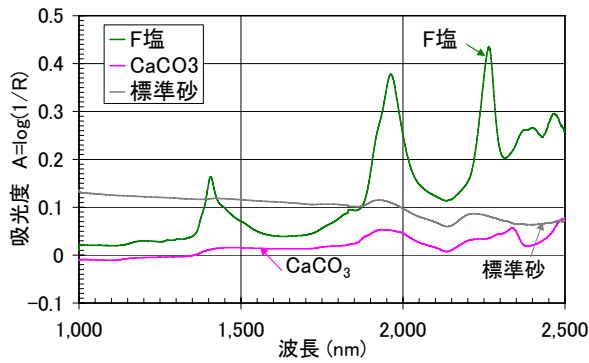


図-5 各物質の吸光度スペクトル

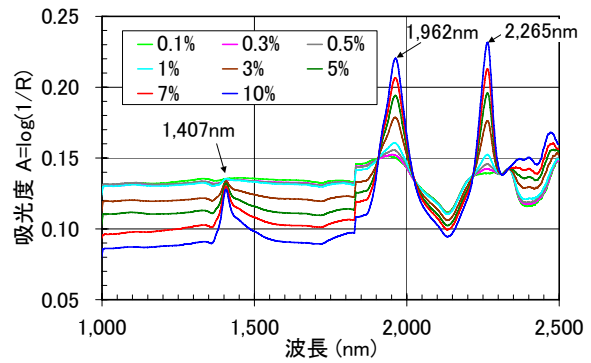


図-6 F 塩混合試料の吸光度スペクトル
(波長：1000～2500 nm 範囲)

増加割合が低下する傾向が認められる。このことから、既往の検討でも指摘されているように、近赤外分光法では、モルタルの含有する全ての Cl^- を検出しておらず、固定された Cl^- のみを検出している可能性が高いと考えられる。

4.2 F 塩混合試料の吸光度スペクトル

近赤外分光法で F 塩を検出している可能性を検証するために、合成した F 塩の混入量を変化させた検量線用試料を用いて近赤外分光法による測定を行った。試料に用いた各物質を独立で測定した結果を図-5 に示す。これによると、F 塩は 4.1 において Cl^- 濃度との相関関係を検討した波長 2,266 nm 付近をはじめとして、比較的大きなスペクトルのピークが 3 つ存在していることが分かる。これに対して、 CaCO_3 、および標準砂にも小さなピークが見られるが、F 塩の波長 2,266 nm 付近のピークに直接的に影響を与えるようなピークは見られない。

F 塩混合試料の吸光度スペクトルの測定結果を図-6 および図-7 に示す。図-6 は測定波長範囲が 1,000～2,500 nm の範囲、図-7 は 2,100～2,400 nm の範囲を示しており、いずれも図-2 と同様のベースライン補正を行っている。図-6 によると、F 塩の混入量に比例して、波長 1,407 nm、1,962 nm、2,265 nm のピークに対応する吸光度が変化していることが分かる。これらのピークの内、波長 1,407 nm のピークは、F 塩 ($\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) の H_2O に関連する水酸基 (OH) の 1 次倍音に対応し、波長 1,962 nm のピークは水分、波長 2265 nm は前述のように塩分に対応するものと考えられる。これらのピークの内、波長 2,265 nm 周辺部分を拡大した図-7 によると、吸光度ピークの高さは F 塩混合試料中の F 塩混入量に比例して大きくなっていることがわかる。

図-7 に示した吸光度スペクトルの変化を定量的に表すための指標として、式(3)を用いて波長 2,266nm における差スペクトルを求めた。この差スペクトルと F 塩混入量の関係を図-8 に示す。図-8 によると、F 塩混入量の増加に伴って差スペクトルも比例関係を保ちなが

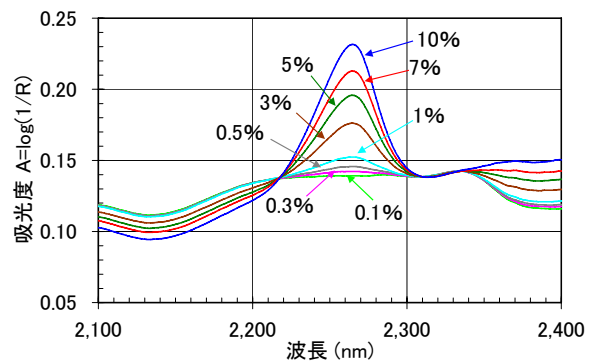


図-7 F 塩混合試料の吸光度スペクトル(波長：2100～2400 nm 範囲)

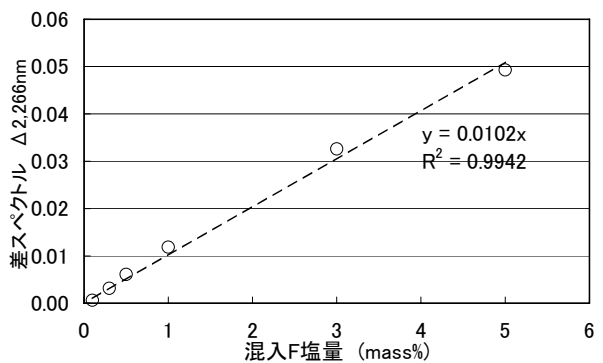


図-8 F 塩混入量と差スペクトルとの関係

ら増加しており、両者の間には原点を通る線形関係が認められる。この図は XRD 法における図-1 に該当するものであり、これにより、近赤外分光法により F 塩含有量を求める際の検量線が得られたことになる。

5. モルタル中における F 塩含有量の評価

モルタルから採取した粉体試料を用いた近赤外分光法による測定結果から得られた、波長 2,266nm における差スペクトルに対して、図-8 に示した線形関係を適用

表-2 モルタル粉体試料中の全 Cl⁻, F 塩含有量および固相 Cl⁻測定結果

混入 (全) Cl ⁻ 量			F 塩含有量および固相 Cl ⁻ 量					
目標	実測 (電位差滴定)		近赤外分光法			XRD 法		
			F 塩	Cl ⁻		F 塩	Cl ⁻	
kg/m ³	kg/m ³	mass% of cement	mass% of mortar	kg/m ³	mass% of cement	mass% of mortar	kg/m ³	mass% of cement
0.5	0.62	0.108	0.150	0.389	0.0675	0.128	0.333	0.0578
1.0	1.20	0.208	0.163	0.423	0.0734	0.175	0.455	0.0790
2.0	2.25	0.391	0.366	0.952	0.165	0.694	1.804	0.313
4.0	4.78	0.830	0.704	1.830	0.318	2.069	5.377	0.934
8.0	8.55	1.484	1.125	2.923	0.507	1.912	4.969	0.863
15.0	17.87	3.102	1.810	4.705	0.817	2.153	5.596	0.971
20.0	23.74	4.122	2.419	6.287	1.091	2.273	5.908	1.026

して、モルタル中の F 塩含有量を求めた。この値と、XRD 法により求めた同じモルタル粉体試料中の F 塩含有量を併せて表-2 に示す。なお、表-2 には、関連するデータを併せて示した。

表の左側には作製したモルタル供試体の初期混入 Cl⁻量の目標値と、ドリル粉末を用いて電位差滴定により測定した実測値を示した。実測値は目標値よりも全体にやや大きい値となっているが、これはブリーディングの影響で Cl⁻が濃縮した可能性が考えられる。既往の研究データとの比較を容易にするために、配合上の単位セメント量から計算したセメントに対する質量%も併記した。

表の右側には近赤外分光法と XRD 法により求めたモルタル中の F 塩含有量 (モルタルに対する質量%) と、F 塩含有量から算出した固相 Cl⁻量を示した。ここで、固相 Cl⁻量の算出方法は以下の通りとした。

1) F 塩含有量の単位の変換

F 塩含有量 (kg/m³)

$$= \text{F 塩含有量 (wt\%)} \times \text{単位モルタル粉体量 (kg/m}^3\text{)}$$

$$\text{単位モルタル粉体量 (kg/m}^3\text{)} = C + W_k + S$$

ここに、C : 単位セメント量 (kg/m³)、W_k : 結合水量 (既往の検討結果⁷⁾を参考に C×0.2 と仮定)、S : 単位細骨材量 (kg/m³)

2) 固相 Cl⁻量 (kg/m³)の算定

固相 Cl⁻量 (kg/m³)

$$= \text{F 塩含有量 (kg/m}^3\text{)} / \text{F 塩の分子量 (561.34)}$$

$$\times \text{Cl の分子量 (35.45} \times 2\text{)}$$

3) 固相 Cl⁻量の単位の変換

固相 Cl⁻量 (wt% of cement)

$$= \text{固相 Cl}^- \text{量 (kg/m}^3\text{)} / C \text{ (kg/m}^3\text{)}$$

表-2 に示した近赤外分光法と XRD 法により求めたモルタル中の F 塩含有量の関係を図-9 に示す。これによると、両者はほぼ同程度の値が得られている部分と、

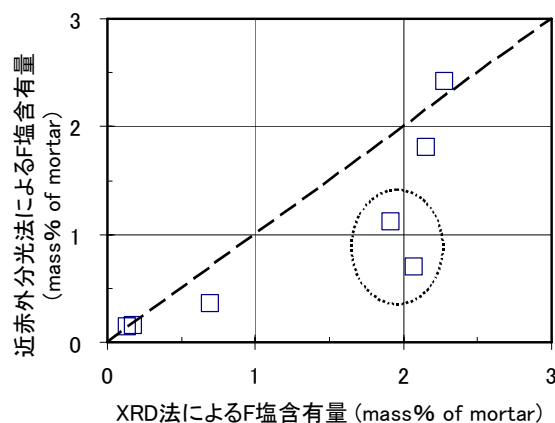


図-9 近赤外分光法により得られた F 塩含有量と XRD 法により得られた F 塩含有量との関係

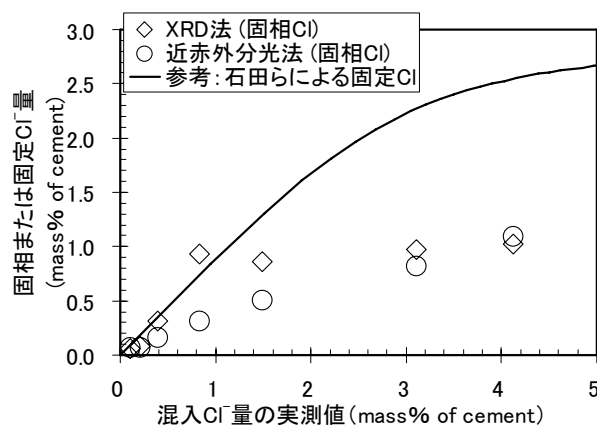


図-10 混入 Cl⁻量と差スペクトルとの関係

図中の丸で囲んだようなやや大きくずれている部分が認められる。これらの関係についてさらに考察を行うために、モルタルに混入した全 Cl⁻量の実測値と、各手法の測定値から算出された固相 Cl⁻量の関係を図-10 に示す。なお、ここではセメントに対する質量%で Cl⁻量

を表すとともに、図中には石田らにより提案された⁸⁾ 固定化された Cl^- 量を表す曲線を示す。固定化された Cl^- とは、F 塩などによる固相 Cl^- と、細孔壁などに吸着される Cl^- を合わせたものである。固定化された Cl^- の曲線の式は以下の通りで、この場合の混入（全） Cl^- 量は $C_b + C_f$ で計算した。

$$C_b = \frac{\alpha \cdot C_f}{1 + 4.0 \cdot C_f} \quad (4)$$

ここに、 $\alpha = 11.8$ （普通ポルトランドセメントの場合）

C_b ：固定化塩素量（結合材質量%）

C_f ：自由塩化物量（結合材質量%）

図-10によると、近赤外分光法による固相 Cl^- 量は混入 Cl^- 量の増加とともに徐々に大きくなるような傾向を示しているのに対して、XRD 法による固相 Cl^- 量は、混入 Cl^- 量が 1.0%程度までは混入 Cl^- のほぼすべて固相 Cl^- となっているが、ここで頭打ちとなり、それ以降は混入 Cl^- 量が増加しても固相 Cl^- 量の増加は小さくなっている。図中に示した固定化された Cl^- の曲線との関係で考えると、近赤外分光法の場合は、混入 Cl^- 量が小さい範囲では固相 Cl^- と吸着 Cl^- がほぼ一定の割合で増加し、混入 Cl^- 量が大きくなると、吸着 Cl^- の割合が大きくなっている。これに対して、XRD 法の場合には、混入 Cl^- 量が 1.0%程度までは固相 Cl^- の測定値が固定化 Cl^- の曲線上にほぼ乗っており、F 塩の形成による固相 Cl^- の生成が吸着に先行して起こり、混入 Cl^- 量が固相 Cl^- の生成可能量を超えると、その後の固定化 Cl^- はほとんどが吸着 Cl^- となっている。

2つの手法により求められた固相 Cl^- 量を比較すると、混入 Cl^- 量が 0.5%未満の小さい範囲および 3%を超えるような大きい範囲では、両測定による固相 Cl^- 量の値はかなり近くなっているが、全体的に、XRD 法による固相 Cl^- 量の方が大きい値を示しており、特に、混入 Cl^- 量が 0.8%および 1.5%の場合には値のずれが大きくなっている。宮原らは、各種セメントを用いたモルタル供試体を塩水中に浸せきした後に、モルタル中の固相 Cl^- 量を XRD 法により測定している⁵⁾。この結果のグラフによると、普通ポルトランドセメントを用いた材齢 28 日のモルタルの場合で、全 Cl^- 量がセメント質量に対して約 1%から 4%まで変化しても、固相の Cl^- 量は約 1%で大きな変化は見られない。このような傾向は本実験における XRD 法による測定結果と定量的に一致している。また、宮原らは 1~3%程度の比較的濃度の低い NaCl 溶液に浸せきしたモルタルに対して XRD 法を適用すると、F 塩の回折ピークの近傍に Kuzel 氏塩のピークが観察されるこ

とを指摘している。2つのピークは分離できるため、XRD 法では Kuzel 氏塩の影響は無いとしているが、近赤外分光法と XRD 法の測定結果の違いがこの Kuzel 氏塩に起因している可能性も考えられる。この点については今後さらに詳細な検討を進める予定である。

6. まとめ

本研究結果をまとめると次のようになる。

- (1) 混入 Cl^- 量を変化させたモルタル供試体から採取したドリル粉末に対して近赤外分光法による測定を行った結果、混入 Cl^- 量の増加に伴って波長 2,266 nm における差スペクトル値は増大したが、線形関係は得られなかった。
- (2) 合成した F 塩の混入量を変化させた試料に対して、近赤外分光法による測定を行った結果、混入 Cl^- 量と波長 2,266 nm における差スペクトル値との間に線形関係が認められた。
- (3) 混入 Cl^- 量が異なるモルタル粉末中の F 塩含有量を近赤外分光法および XRD 法により測定した結果、両手法による測定値は概ね一致したが、混入 Cl^- 量がセメント質量に対して 0.8~1.5%程度では、固相 Cl^- 量の測定値に比較的大きな違いが見られた。

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の検出, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.29, No.2, pp.769-774, 2007.7
- 2) 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, 2008 (印刷中)
- 3) 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報告集, Vol.28, No.1, pp.1865-1870, 2006.7
- 4) 平尾宙: セメントによる塩化物イオン固定に関する研究, コンクリート工学, Vol.42, No.11, pp.55-61, 2004.11
- 5) 宮原茂禎, 丸屋剛, 石田哲也: モルタル中の固相塩化物の定量方法に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.893-898, 2006.7
- 6) (社)セメント協会: セメント硬化体研究委員会報告書, pp.292-301, 2001.5
- 7) 丸屋剛, 松岡康訓: 液相および固相の分析による結合材の耐久性評価に関する研究, 土木学会論文集, No.478/V-21, pp.41-50, 1993.
- 8) 石田哲也, Ho Thi LanAnh: 非線形固定化モデルと濃縮依存型拡散則の練成による塩分浸透解析, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.875-880, 2006.7