

論文 コンクリート中の塩化物イオン濃度分布の非破壊測定に対する即発線分析の適用性について

山田 耕大^{*1}・氏家 勲^{*2}・坂根 仁^{*3}・松江 秀明^{*4}

要旨：本研究は即発線分析を利用した非破壊でコンクリート内部の塩化物イオン濃度分布を測定する方法の開発に資するための基礎的な研究である。本研究では所定の塩化物イオン濃度に調整したモルタル板を組み合わせた供試体を用いて、即発線分析で計測されるカルシウムと塩化物イオンの即発線計数比に及ぼすモルタル板の塩化物イオン濃度と位置の影響について検討した。その結果、表面からの深さの影響を考慮した校正曲線を用い、さらに塩化物イオン濃度分布の形状を仮定することにより、モルタル供試体の塩化物イオン濃度をある程度の精度を持って非破壊で推定することができた。

キーワード：中性子、即発線分析、塩化物イオン濃度、非破壊検査

1. はじめに

近年、コンクリート構造物における維持管理技術が大変重要になっており、特に重要な技術としてコンクリート構造物の耐久性診断が挙げられる。耐久性診断は外観上でひび割れなどの変状が確認されるより以前に劣化現象の予兆を把握するところに耐久性診断の意義がある。コンクリート構造物の劣化現象の中で最も関心が高いものは塩害による鉄筋腐食であり、凍害や化学的浸食による劣化現象がコンクリートの変質を伴うのに対し、塩害による劣化は腐食ひび割れが生じるまでは、外観観察のみでは劣化の進行を評価できない。

コンクリート構造物における塩害では、主に外部からコンクリート中へ侵入した塩化物イオンの影響により不動態被膜が破壊され、鋼材の腐食時期が著しく早まる。従って、鋼材が腐食するまでの塩害の進行を評価するには、鉄筋周辺におけるかぶりコンクリート中の塩化物イオン濃度の分布状況を知る必要がある。塩化物イオンの測定については、コア供試体やドリル穿孔屑を採取して、粉末試料の調整を行った後に電位差滴定法などにより塩化物イオン濃度を測定する方法が一般的である。この手法はもっとも確実である反面、試料採取や試験に手間と費用を要し、構造物に損傷を与える上に同じ位置で何度も測定できない。

そこで本研究では、非破壊で試料調整を必要とせず、さらに短時間の測定で分析が可能な即発ガンマ線分析 (Prompt Gamma-ray Analysis : PGA) を、コンクリート中の塩化物イオン濃度分布の測定に適用することを目的として基礎的な検討を行ったものである。本研究では、所定の塩化物イオン濃度に調整したモルタル板を組み

合わせた供試体を用いて、即発ガンマ線計数比と塩化物イオン濃度の関係およびその関係に及ぼすモルタル板の深さ方向に関する位置の影響を調べ、さらにそれらの関係から、異なる塩化物イオン濃度のモルタル板を組み合わせた供試体の塩化物イオン濃度分布が推定できるのかを検討した。

2. 実験概要

(1) 即発ガンマ線分析

即発ガンマ線分析は、熱中性子が対象物に含まれる元素の原子核に捕獲された際に放出される特徴的な高エネルギーガンマ線、つまり即発ガンマ線を、放射線検出器を用いて測定する分析方法である¹⁾。図-1に示すように熱中性子を分析対象物に照射すると、対象物中の豊富に含まれる多様な元素と中性子捕獲反応という核反応を起こし、励起状態となり、安定な原子核に壊変する際に即発ガンマ線が放出される。即発ガンマ線は原子核固有のエネルギーを有しているため、エネルギー弁別

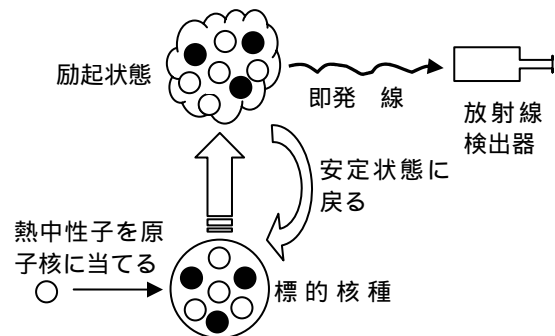


図-1 即発線分析の概念図

*1 愛媛大学大学院 理工学研究科 (正会員)

*2 愛媛大学大学院 理工学研究科教授 博士(工学) (正会員)

*3 住重試験検査(株)放射線利用技術部 工学博士

*4 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 理学博士

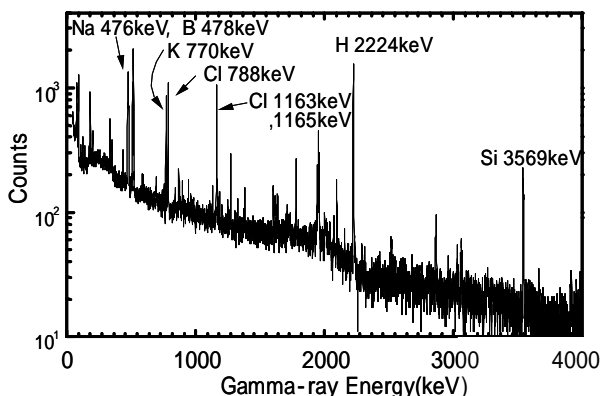


図 - 2 塩化物イオンを含んだコンクリートの即発線スペクトル

測定を行うことによって対象物中の多元素同時測定が可能であり、透過力の大きい中性子を照射してガンマ線を測定するため、試料調整の必要がほとんどない。図 - 2 は塩化物イオンを含んだコンクリートにおける即発ガンマ線のエネルギースペクトルの一例であり、エネルギースペクトル中でのピークの位置とピークの高さから元素を分析することができる。また、特定の元素を内標元素とした内標準法や標準試料を用いた比較法を用いることにより定量分析も可能である。本研究で対象となる塩化物イオンの場合、熱中性子に対する感度が比較的高いため短時間で測定でき、数百 ppm 程度以上で測定が可能である^{2),3)}。

(2) モルタル中の塩化物イオン濃度測定

今回の実験では日本原子力研究開発機構の研究用原子炉 JRR-3 に設置されている即発ガンマ線分析装置を用いて行った。分析装置の体系図を図 - 3 に示す。炉心が

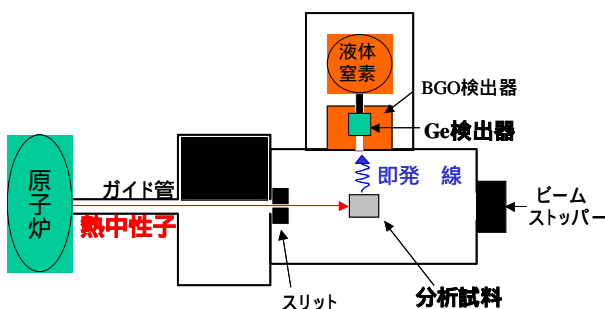


図 - 3 即発線分析システム体系図

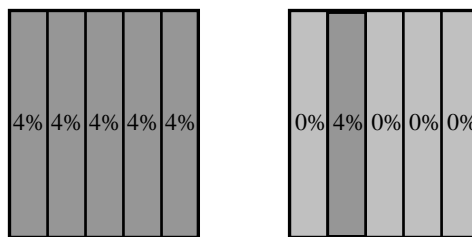


図 - 4 モルタル板を組み合わせた測定供試体の例

らの熱中性子を中性子ガイド管により導くことによって中性子をビーム状で用いることができる。ビーム形状は約 $2.0 \times 2.0 \text{ cm}^2$ であり、中性子束は約 $10^8 \text{ (n/cm}^2/\text{s)}$ である。中性子ビームはスリットにより幅 5.6mm に絞って使用した。中性子ビームの照射により試料から放出される即発ガンマ線を、ビーム入射方向に対して垂直方向に設置された高純度ゲルマニウム (High Purity Germanium : HPGe) 検出器を用いて検出する。なお、将来的には既往の研究のように⁴⁾、オンサイトで実構造物での塩化物イオン濃度の計測に使用できる中性子源と検出器で検討する予定である。

測定試料は、 $30 \times 30 \text{ mm}$ 、厚さ 5mm のモルタル板を 5 枚組み合わせた供試体 (厚さ 25mm) である。セメントには普通ポルトランドセメントを、細骨材には砂を使用し、 $W/C=40\%$ 、 $S/C=70\%$ である。モルタル板は塩化物イオンの質量がセメントの質量に対して 2% 間隔で 0wt% ~ 10wt% の 6 種類の濃度となるようにフレッシュモルタル中に塩化ナトリウムを添加して、それぞれ 5 枚ずつ作製した。図 - 4 に測定試料の一例を、表 - 1 には組み合わせの一覧を示す。まず、各々同じ濃度のモルタル板 5 枚からなる均一な濃度の試料供試体を測定した。次に、各濃度において 1 枚と残りの 4 枚は塩化物イオンを含まない 0% のモルタル板を組み合わせて、塩化物イオンを含んだモルタルの位置を一枚ずつずらした試料供試体を測定した。さらに、実際のコンクリート構造物で見られるような塩化物イオン濃度分布に近いように組み合わせた試料供試体を作製し、その塩化物イオン濃度分布の推定を試みた。

本研究では塩化物イオンを定量分析するために内標

表 - 1 測定試料の組み合わせ一覧

均一な試料					位置をずらした試料					比較用の試料				
試料名	位置				試料名	位置				試料名	位置			
試料	2%	2%	2%	2%	試料*-	*%	0%	0%	0%	試料a	10%	8%	6%	4%
試料	4%	4%	4%	4%	試料*-	0%	*%	0%	0%	試料b	10%	6%	4%	2%
試料	6%	6%	6%	6%	試料*-	0%	0%	*%	0%	試料c	10%	4%	2%	0%
試料	8%	8%	8%	8%	試料*-	0%	0%	0%	*%	試料d	2%	10%	8%	6%
試料	10%	10%	10%	10%	試料*-	0%	0%	0%	*%	試料e	6%	8%	6%	4%

*は2,4,6,8,10を表す

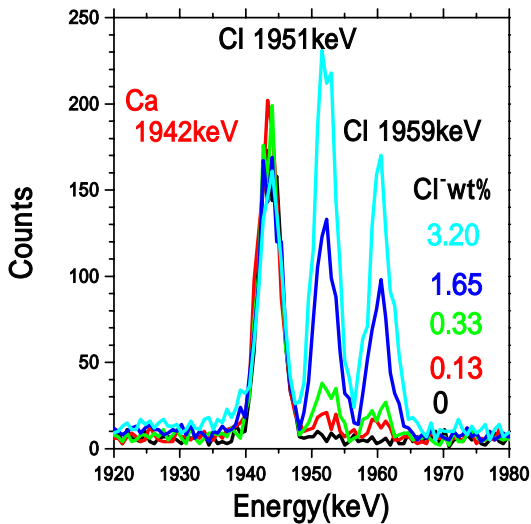


図 - 5 着目したエネルギーでの即発線スペクトル

準法を採用し、セメントに多く含まれているカルシウムを内標元素とし、カルシウムの即発ガンマ線計数に対する塩化物イオンの即発ガンマ線計数の割合（以下、即発ガンマ線計数比 R と呼ぶ）を指標に用いた。測定の際に着目した即発ガンマ線エネルギーの大きさは、塩化物イオンが 1951keV、カルシウムが 1942keV である。これらに着目した理由は、比較的応答度が高く、様々な影響を受けることを考えたときエネルギーの大きさが近いので似たような対応をとるなど、より扱いやすいと考えたからである。図 - 5 は着目したエネルギー周辺の濃度が異なるコンクリートの即発ガンマ線スペクトルを示す。塩化物イオン濃度が高くなるにつれて、エネルギーの大きさ 1951keV と 1959keV の塩化物イオンの計数が増加している。しかしながら、エネルギーの大きさが 1942keV のカルシウムの計数はほとんど変化していない。カルシウムの計数の変化は主に計測に用いた試料に含まれるセメント量の違いによるものである。

図 - 6 はセメント単体、骨材（砂）単体およびコンクリートの即発ガンマ線スペクトルを比較したものを示す。図 - 6 に示す骨材にはカルシウムを含んでいないため、骨材の即発ガンマ線スペクトルにはカルシウムのピークが見られない。従

って、即発ガンマ線分析においては試料に含まれる骨材量を調整しなくても、骨材が多い場合にはセメント量が少ないので、カルシウムのピークの計数が減少し、セメント中に含まれる塩化物イオンのピークの計数も減少するので、カルシウムと塩化物イオンの即発ガンマ線計数比で評価すれば、骨材量の影響を排除することができる。ただし、石灰石系の骨材を用いている場合には、塩化物イオンのみのピークで評価することになるが、場所をずらしてデータを多く取得する必要があると考えられる。

3. 実験結果

(1) 塩化物イオン濃度と計数比の関係

図 - 7 は 5 枚のモルタル板から成る供試体の塩化物イオン濃度とそれに含まれる塩化物イオンとカルシウムから放出される即発ガンマ線の計数比の関係を示す。濃度が同じ 5 枚のモルタル板の供試体と 1 枚目のモルタル板のみ塩化物イオンを含む供試体どちらも塩化物イオン濃度が増加するにつれて直線的に増加しており、比例関係にある。従って、この関係を較正曲線として用いれば、即発線分析によってコンクリート中の塩化物イオン濃度を測定することができる。しかしながら、濃度が同じ 5 枚のモルタル板の供試体に関する直線の勾配は 1 枚目のモルタル板のみ塩化物イオンを含む供試体に

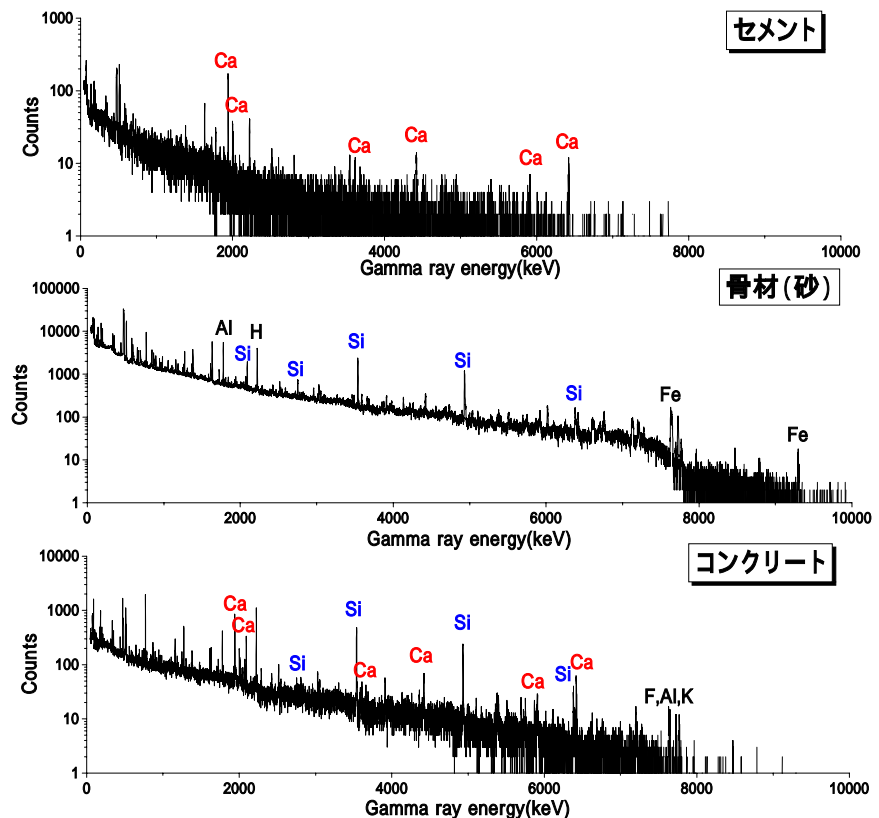


図 - 6 セメント、骨材およびコンクリートの即発線スペクトルの比較

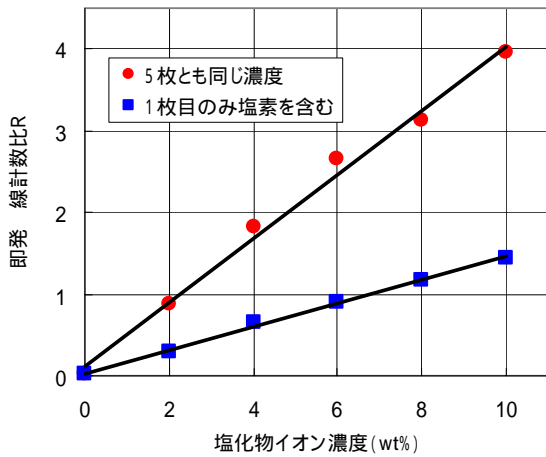


図 - 7 即発ガンマ線計数比と塩化物イオン濃度の関係

関する直線の勾配の約2.8倍で5倍とはなっていない。これはそれぞれのモルタル板の塩化物イオン濃度が同じでも、中性子が照射される表面から深くなるにつれて、発生する即発線計数が小さくなるためである。従って、塩化物イオン濃度を求める較正曲線にこの位置の影響を考慮する必要がある。図 - 8 は塩化物イオンを含むモルタル板1枚と塩化物イオンを含まないモルタル板4枚を組み合わせて、塩化物イオンを含むモルタル板1枚を表面から一枚ずつ移動させて計測した即発ガンマ線計数比の変化を示す。なお、塩化物イオン濃度10%の場合の位置6と7では塩化物イオンを含まないモルタル板を1枚と2枚それぞれ追加している。図からわかるように、塩化物イオンを含むモルタル板を1枚目(表面)から後ろに移動することにより、モルタル板を組み合わせた供試体の即発線計数比は小さくなっている。この減少は中性子の一部が供試体内で吸収および散乱され、透過する中性子の数が減り、発生する即発ガンマ線が減少するためである。そこで、モルタル板5枚が同じ塩化物イオン濃度の試料供試体で計測される即発ガンマ線計数比を、塩化物イオン濃度が等しいモルタル板1枚と塩化物イオンが入っていないモルタル板4枚で構成され、塩化物イオンを含んだモルタル板の位置をずらした5通りの試料供試体の即発ガンマ線計数比で推定できると考えた。図 - 9 は均一な試料供試体の即発ガンマ線計数比と塩化物イオンを含むモルタル板1枚の位置をずらした試料供試体の即発ガンマ線計数比の合計との関係を示す。相関係数は0.9953と高く、両者はよく一致している。すなわち、試料に含まれる塩化物イオン濃度と位置に対応した即発ガンマ線が検出されているということである。従って、即発ガンマ線分析を用いてコンクリート中の塩化物イオン濃度を評価するためには、塩化物イオンが存在する位置を考慮した較正曲線を用いる必要がある。

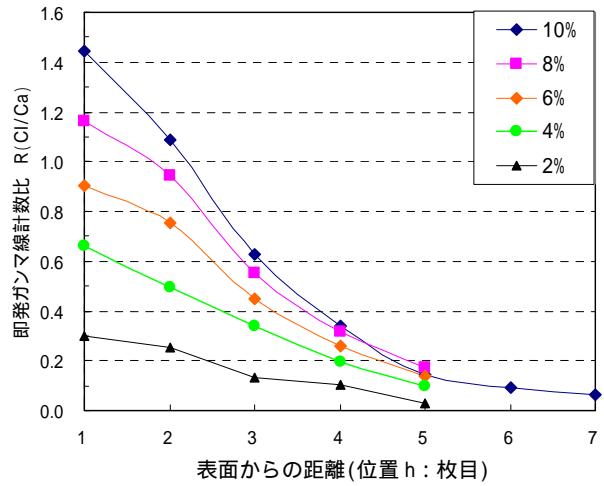


図 - 8 位置(深さ)が即発線計数比に及ぼす影響

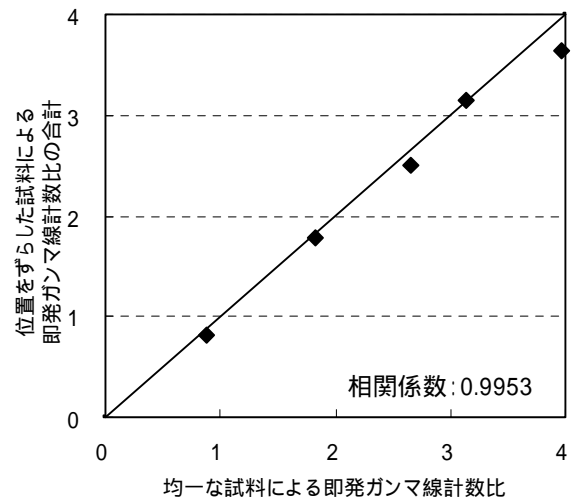


図 - 9 均一な試料の計数比と位置をずらした試料の計数比の合計の比較

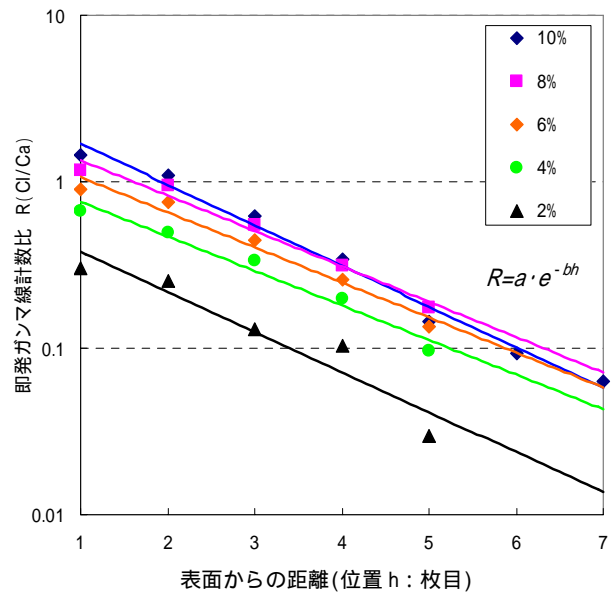


図 - 10 位置(深さ)と対数表示の即発線計数比の関係

(2) 塩化物イオンの位置と計数比の関係および定式化

供試体に含まれる塩化物イオンの表面からの深さ方向（中性子ビーム透過方向）に関する位置に対して即発ガンマ線計数比がどのような挙動を示すかは、図 - 8 に示したとおりで、即発ガンマ線計数比は表面から深い位置になるほど指数関数的に減少していくことがわかる。対象元素の位置が試料の中で表面から深い位置になるにつれて即発ガンマ線計数比が指数関数的に減衰することは、理論的にも説明されており⁵⁾、予備実験でも確認されている。

そこで、図 - 10 は図 - 8 の即発ガンマ線計数比を対数表示したものである。図中の直線は最小二乗法により、次式で回帰した結果である。

$$R = a \cdot e^{-bh} \quad (1)$$

ここで、 R は即発ガンマ線計数比、 h は深さ方向の位置であり、 a と b は回帰係数である。係数 a は深さ方向の位置 $h=0$ （供試体表面）での即発ガンマ線計数比であるので、図 - 7 と同じように係数 a は塩化物イオン濃度に比例する。図 - 11 は塩化物イオンと回帰係数 a の関係を示す。図中の直線は最小二乗法により回帰した結果で、回帰式の y 切片はほぼ 0 に近く、比例関係にあるといえる。なお、原点を通る直線で回帰すると $a=0.290$ である。次に、係数 b に関しては、図 - 10 の結果から、塩化物イオン濃度が 10% と 2% においては少しばらついてはいるが、塩化物イオン濃度によらず回帰直線どうしは平行であると思われる。この点に関してはさらに実験データを蓄積して確認する必要があるが、本論文では直線の勾配、すなわち係数 b は塩化物イオン濃度によらず一定と仮定して、較正曲線に取り入れる。ここでは図 - 10 の結果を平均して 0.51362 とする。以上をまとめて位置の影響を考慮した較正曲線は以下ようになる。

$$R = 0.290C \cdot e^{-0.51362h} \quad (2)$$

ただし、係数 a および係数 b は中性子源、測定装置や測定時間などによって変化するので、測定条件に応じて較正曲線を設定する必要があるが、図 - 10 に示す直線が一本得られれば、係数 a が塩化物イオン濃度に比例することおよび係数 b が一定であることの仮定から、式(2)のような較正曲線を決定することができる。また、式(2)は厚さ 5mm のモルタル板を移動させて得られた式であるので 5mm 間隔で塩化物イオンを評価することとなるが、厚さ 1mm のモルタル板を所定の間隔で移動させて即発ガンマ線分析を行って較正曲線を設定すれば、1mm 間隔での塩化物イオンの評価が可能となる。

(3) 塩化物イオン濃度分布が一様でない場合の推定

コンクリート構造物における塩化物イオンの侵入状況の予測はフィックの拡散方程式を基に推定するが、その解の一つである誤差関数による式を利用し、表面濃度

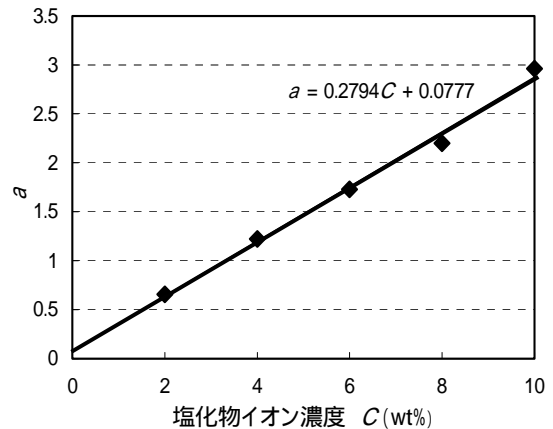


図 - 11 塩化物イオン濃度と係数 a の関係

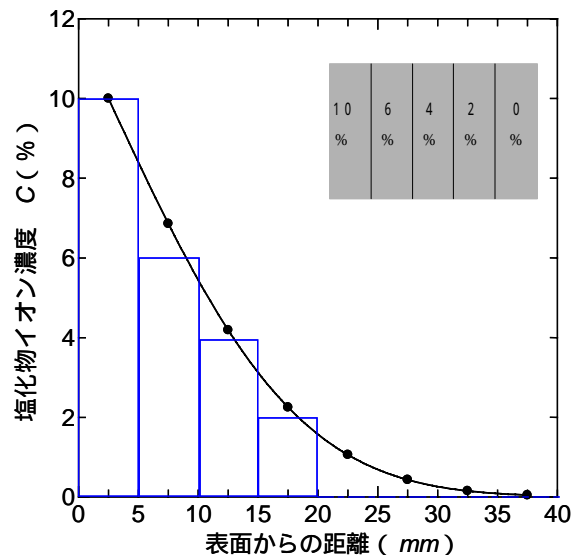


図 - 12 塩化物イオン濃度分布の推定結果（試料 b）

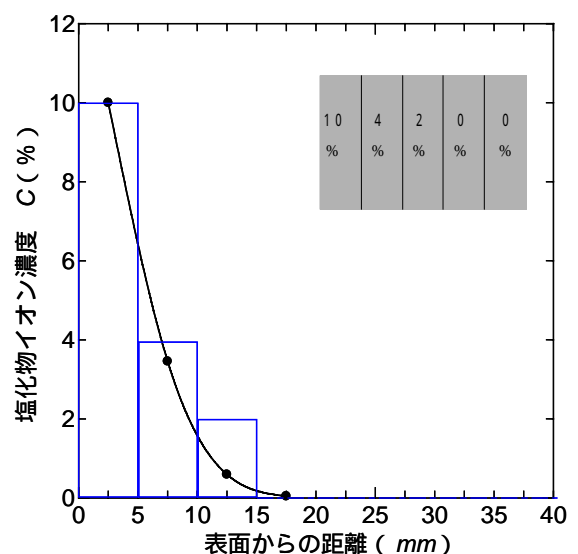


図 - 13 塩化物イオン濃度分布の推定結果（試料 c）

を既知の値とし、塩化物イオン濃度分布の形状を仮定して、式(2)の校正曲線を用いて塩化物イオン濃度分布の推定を行う。

塩化物イオン濃度の推定は以下の手順で行われる。まず、塩化物イオン濃度の分布において、濃度が 0% と見なせる位置(以下、浸透深さと呼ぶ)を仮定する。なお、塩化物イオン濃度が 0% は誤差関数に 2 を入力したときと見なした。そして、濃度が既知の表面部と浸透深さの間の塩化物イオン濃度分布を、誤差関数で仮定する。仮定された濃度分布から、所定の位置の塩化物イオン濃度を求める。得られた塩化物イオン濃度と位置から、式(2)を用いて即発ガンマ線計数比を計算する。それぞれの位置での即発ガンマ線計数比を合計し、実測された即発ガンマ線計数比と比較する。即発ガンマ線計数比の合計が実測値より大きい場合は浸透深さを小さく、実測値より小さい場合は浸透深さを大きくそれぞれ仮定しなおして、計算された即発ガンマ線計数比の合計が実測値と一致するまで繰り返す。

図 - 12 および図 - 13 は表 - 1 に示す試料 b および試料 c における塩化物イオン濃度を推定した結果を示す。試料 b に関して浸透深さを 40mm とすると、実測値 2.86 に対して計算値 2.73、試料 c に関して浸透深さを 20mm とすると、実測値 2.22 に対して計算値 2.23 であった。今回の実験で用いた校正曲線は 5mm 間隔であるので、浸透深さの仮定も 5mm 間隔で変更するため、即発ガンマ線計数比の計算値を実測値とほぼ同じ値とすることは難しいが、図からわかるように、推定結果は実測値をある程度の精度で予測していると思われる。なお、図示はしていないが、表 - 1 の試料 d や試料 e のような中性化や雨水の影響によって表面付近の濃度が極端に低くなっているような分布に関しては浸透深さを過大評価することになる。また、内在塩化物イオンが存在する場合には過小評価となる。これらの点に関しては今後検討が必要である。

本研究の推定方法では、表面部の塩化物イオン濃度は既知の値としているが、実構造物の表面のコンクリートを少し削り取り、それを測定すれば表面部の濃度が得られるので、表面部の濃度が既知である推定方法における条件は実構造物での計測において問題が無いと考えられる。今後は浸透深さの仮定が詳細にできるように、モルタル板を薄くして位置の影響を考慮した校正曲線を得る検討を予定している。また、本研究ではモルタル中に多量の塩化物イオンを含んでいるが、これは新たな技術の開発を行う上で、事象を明確に捉えるためである。即発ガンマ線分析は 2. (1) で記述したように通常のコンクリートに含まれる塩化物イオン濃度程度であれば測定可能であるが、提案する手法は現場で計測できる中性

子源および検出器を用いた測定を目指しており、塩化物イオン濃度および深さに関する適用範囲は計測機器の開発と共に検討することを考えている。

4. 結語

本研究の結果をまとめると次のようである。

即発ガンマ線計数比と塩化物イオン濃度は比例関係にあり、即発ガンマ線計数比は測定対象物が表面から深い位置になればなるほど指数関数的に減少する。

塩化物イオン濃度分布を推定するための位置の影響を考慮した即発ガンマ線計数比と塩化物イオン濃度の校正曲線を提案した。

表面の塩化物イオン濃度を既知とし、塩化物イオン濃度分布を仮定することにより、即発ガンマ線分析を用いて非破壊で塩化物イオン濃度分布の推定が可能である。

謝辞：本研究は科学研究費補助金（萌芽的研究，課題番号：19656108，代表者：氏家勲 愛媛大学大学院教授）および平成 19 年度「建設事業に関する技術開発・調査研究」助成事業（社団法人四国建設弘済会）によるものであり、また、文部科学省委託事業の中性子利用技術移転課題の一環として行われた。さらに、本実験の実施において日本原子力研究開発機構の瀬川麻里子氏、関谷祐二氏に多大なご指導・ご協力を頂いた。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 米沢伸四郎：原子炉中性子による即発線分析、分析化学，51，pp.61-96，2002.
- 2) 荒居祐基ほか：コンクリート中の塩化物イオン濃度の測定() - 即発ガンマ線分析の適用 - ，土木学会第 62 回年次学術講演会講演概要集 (CD-ROM)，pp.93-94，2007.9
- 3) 松江秀明，坂根仁：中性子即発ガンマ線分析法を用いたコンクリート防波堤の塩化物イオン濃度の非破壊分析，コンクリートテクノ，Vol.27，No.2，pp.9-12，2008.2
- 4) H.H Saleh and R.A. Livingston: Experimental evaluation of a portable neutron-based gamma-spectroscopy system for chloride measurements in reinforced concrete, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol.244, No.2, pp.397-371, 2000.2
- 5) Glenn F. Knoll (木村逸郎，阪井英次共訳)：放射線ハンドブック (第 3 版)，日刊工業新聞社，2001