

# 報告 近赤外分光イメージングによるコンクリート構造物の塩化物イオン計測システムの開発

岡崎 慎一郎\*1・金崎 浩司\*2・和田 健司\*3・石丸 伊知郎\*4

**要旨**：本稿では、結像型二次元フーリエ分光法技術を用いて、小型で除震不要な近赤外分光システムを試作し、コンクリート表面の全塩化物イオン濃度の二次元イメージングの適用性に関する検討結果について、報告を行うものである。検量線の作成時においては、フリーデル氏塩と思われるピーク波形において、他の物質に由来するものの影響が含まれていたため、波形のピーク分離を行った。また、試験体断面の塩化物イオン濃度における二次元イメージングが、短時間でかつ高精度で行えることを確認した。また、屋外の測定を実施し、概ね問題なく塩化物イオン濃度の二次元イメージングが可能であることを確認した。

**キーワード**：近赤外分光, 二次元イメージング, 塩化物イオン濃度, フリーデル氏塩

## 1. はじめに

我が国においては、高度経済成長期より社会インフラの建設ラッシュとなっており、現在ではそのストックは800兆円を超える。これらの老朽化対策は急務であり、国は「予算の平準化と短縮」、「維持・修繕トータルコストの削減」、「メンテナンスサイクルの構築」の方針を定めた。この方針の遂行には、老朽化する以前の劣化の予兆に関する情報の収集と、予防保全的な対策が前提となる。しかし、現状では5年に1度の近接目視点検と、場合によって実施される打音検査等の非破壊検査がメインであり、劣化の予兆ではなく、劣化した後の情報しか得られない。さらに、我が国では「更新・維持管理費の増加」、「人口減少、経験を有する技術者不足」が問題となっており、上記の5年に1度の近接目視ですら金銭的・人的な問題で達成できていない。つまり、「低コスト」、「簡易・高効率」、「高い計測の信頼性」を有する点検システムが求められている。

地震動や交通荷重による損傷は目視で把握可能であるが、それ以外の経年劣化は主として腐食など化学的劣化によるものであり、劣化の予兆を的確に把握するには、化学的情報の収集が有効である。




近年、金田によるコンクリート表面に固定化されたフリーデル氏塩（以下 F 氏塩）の近赤外ピークの発見と、マルチスペクトル法の適用<sup>1)2)</sup>を契機に、近赤外分光システムによる非破壊でコンクリート表面の塩化物イオンの計測が様々提案されている<sup>3)4)</sup>。

本稿では、近赤外分光システムを試作し、コンクリート表面の全塩化物イオン濃度の二次元イメージングに対する検討結果について、報告を行うものである。

## 2. 近赤外分光システム

### 2.1 従来システムの概要

これまで、近赤外外帯域での分光計測では、検出器の特性上 1,300nm～2,350nm 帯域を二次元でかつ高感度でカバーすることができなかつた。著者の一人である石丸が開発した結像型二次元フーリエ分光法技術により、求められる波長帯域（1,300nm～2,350nm）をカバーできる可能性があることを確認した<sup>5)</sup>。

結像型二次元フーリエ分光法とは、に示すような従来の二次元分光技術のようにハーフミラーを用いず、に示すような光学的フーリエ変換面上に位相可変フィルターと名づけた局所可動ミラーを設置することで、試料観察面内から生じる回折光や散乱光などの物体光に対し、空間的位相差を与える手法である<sup>5)</sup>。ここで、中の桃色と緑色の線は光路の異なる2つの光を示す。これにより、結像状態が変化し、結像強度分布は与えられた空間的位相差に応じて変化することになる。ここで、空間的位相差を連続的に変化させることにより、通常の干渉計と同様のインターフェログラムを取得することができる。このときに生じる干渉現象は、合焦面上のすべての輝点において観測されることから、各点で観測されたインターフェログラムをフーリエ変換することによって二次元分光情報の測定ができる。

従来の機構において、計測中に本機器が振動を受けると、ミラーが移動して干渉が生じず、分光データが取得できなくなるという欠点を本手法では克服しており、現場での計測にも向いている。さらに、分光ユニットの小型化によって生じる色収差等を含めた結像特性の低下を、内部光学系の専用設計により抑制させることに成功した。

\*1 香川大学 創造工学部 創造工学科 建築・都市環境コース 准教授 博（工）（正会員）

\*2 株式会社 日進機械 営業部

\*3 香川大学 医学部 教授 博（工）

\*4 香川大学 創造工学部 創造工学科 機械システムコース 教授 博（工）

また、カメラの画素位置の相違に起因して生じる光路長の差がもたらす誤差に関して、これを補正する画角補正機能も実装した（図-3）。

その結果、従来より使用していたデモ機では、寸法が386×589×171mmであったものが、小型軽量化の結果、204mm×398mm×141mmとなり、質量はカメラ込みでは約9kgから7.1kgに、分光部のみで6.5kgから2.5kgになり、可搬性を向上させることに成功した（図-4）。

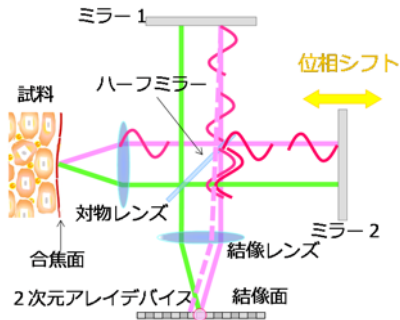


図-1 従来の二次元分光技術

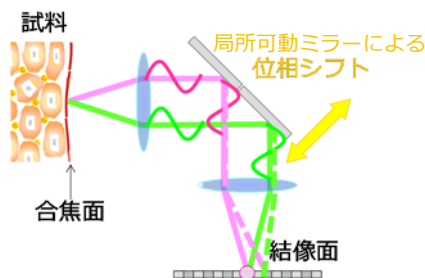


図-2 結像型二次元フーリエ分光法技術

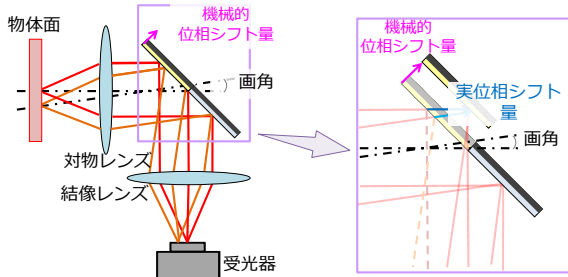


図-3 結像型二次元フーリエ分光法画角補正技術

### 3. 室内計測

#### 3.1 概要

本システムによる計測精度を検証するため、室内計測を行った。計測には種々の塩化物イオン濃度となるように作製したコンクリート試験体を用いた。

#### 3.2 試験体の概要

本報告内での検討では、セメントペースト試験体およびモルタル試験体を作製した。また、セメントには、普通ポルトランドセメントおよび高炉セメントB種を使用した。セメントの特性を表-1に示す。

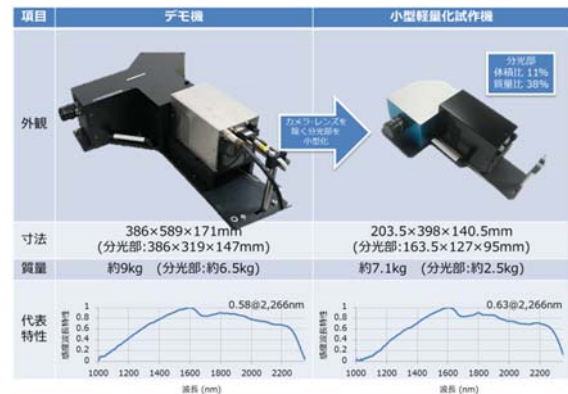


図-4 従来機と開発機の相違

表-1 セメントの特性

セメントの種類	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	MgO (%)	SO <sub>3</sub> (%)	強熱減量 (%)	全アルカリ (%)
OPC	3.15	3310	1.08	2.21	2.11	0.56
BB	3.04	4050	2.88	2.19	1.47	—

水セメント比は50%とし、モルタル試験体では細骨材の量は、体積比で48%とした。試験体中の塩化物イオン濃度 (kg/m<sup>3</sup>) は、0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 30.0 となるように、塩化ナトリウムを混和したものを、Φ5×10cmのプラスチックモールドを使用して10水準、各3体計30体作製した。打設後材齢7日まで20℃の環境下にて封緘養生を施し、その後は室内に暴露した。試験体名は、セメントの種類と、セメントペーストもしくはモルタル、設定した塩化物イオン濃度を組み合わせたものとし、例えば普通ポルトランドセメントのペースト試験体で塩化物イオン濃度が1kg/m<sup>3</sup>の場合 NP01、高炉セメントのモルタル試験体で、塩化物イオン濃度が30kg/m<sup>3</sup>の場合をBBM30などと表記した。

#### 3.3 室内計測

室内計測は、写真-1に示すシステムにて実施した。リファレンスにはスペクトラロンと呼ばれる素材を用いた反射率99%の標準反射板を、照明にはハロゲンランプを用いた。機器の対物レンズにE社製SWIR高解像度レンズを取り付け、サンプル角0度、サンプルに対する照明角45度で計測を行った。

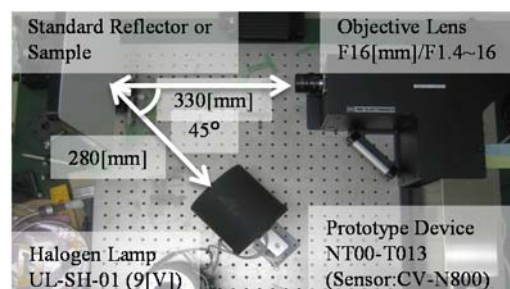


写真-1 室内計測時のセットアップ

### 3.4 計測結果

NP05 試験体を対象に、スペクトルデータを取得したものを図-5 に示す。ここで図の縦軸の吸光度とは、入射光強度に対して透過光の強度の比の対数をとったものである。今回測定対象となる F 氏塩のピークである 2,266nm 付近のデータがばらついており、吸光度を評価するためのベースラインが明確に作成できず、定量評価が難しいことが判明した。これは、光源にハロゲンランプを使用していたためであり、比較的高波長側の 2,200nm 付近以上の領域において高い反射強度が得られていなかったためと考えられる。

そこで、ハロゲンランプの代わりに、高波長側の領域においても反射強度の高い光が得られるスポットヒーターユニットを使用した。この場合の結果を図-6 に示す。高波長側の領域においても反射強度が得られており、各点間のばらつきも少ないため、定量評価が可能である。以降、本ユニットを用いて計測を実施する。

次に、試験体の塩化物イオン濃度と F 氏塩由来の吸収波長帯における吸光度値の関係を図-7 に示す。なお、それぞれの試験体で 16 箇所計測しており、プロットしている。試験体の塩化物イオン濃度が 30kg/m<sup>3</sup> の場合、セメントに固定化される塩化物イオンが飽和したためか、20kg/m<sup>3</sup> の場合と概ね同程度の吸光度値を示した。そこで塩化物イオンが 30kg/m<sup>3</sup> の場合を除いて検量線を作成

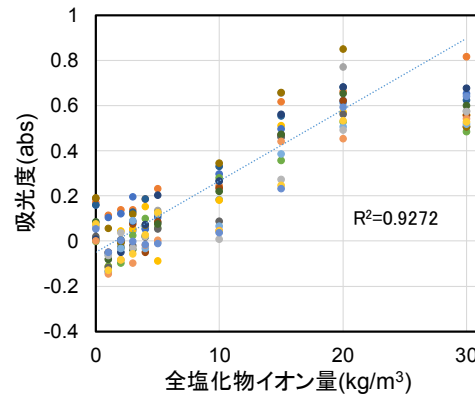


図-7 試験体の全塩化物イオン濃度と吸光度の関係

したものを図中の点線に示す。この決定係数は 0.9272 であった。この検量線により F 氏塩の吸光度のピーク値から全塩化物イオン量を概ね精度よく推定可能と思われる。

### 3.5 二次元イメージングソフトウェアの利用

本システムの開発に伴い、二次元イメージングソフトウェアも作成した。以下に、BBP0, BBP30, BBM30 試験体を、金属製のすり鉢に入れ、手作業にて金属製のすりこぎにて試験体を概ね粉末状にしたものを測定し、5cm × 5cm 程度の領域に対する測定結果をソフトウェアにより出力した例を図-8~図-10 に示す。

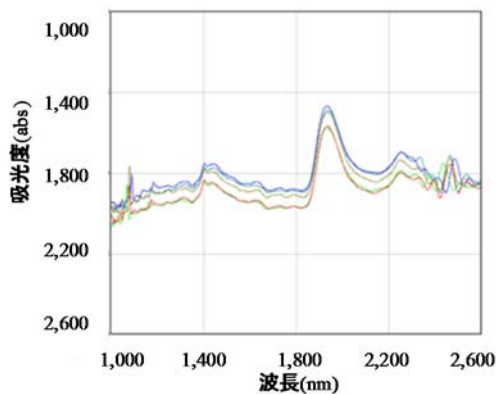


図-5 ハロゲンランプ使用時の吸光度スペクトル

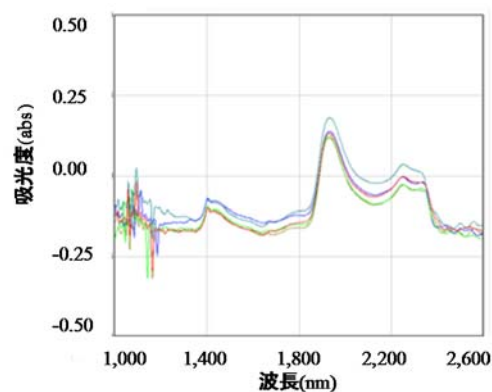


図-6 スポットヒーターユニット使用時のスペクトル

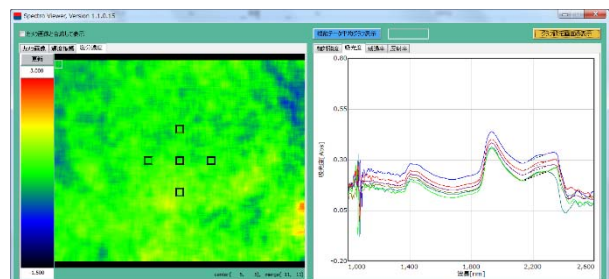


図-8 BBP0 (粉末) ソフトウェアの出力

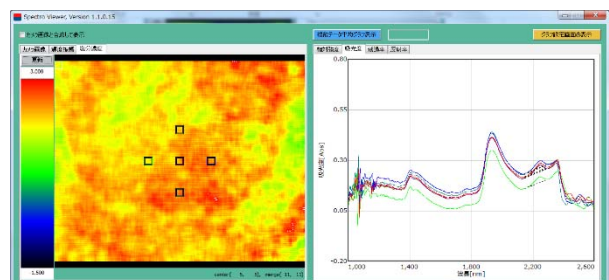


図-9 BBP30 (粉末) ソフトウェアの出力

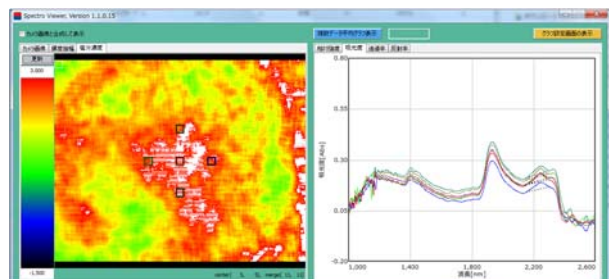


図-10 BBM30 (粉末) 試験体のソフトウェアの出力

出力図の左画像は、二次元イメージングの結果であり、右側は、左画像内の5箇所ターゲットポイントにおける分光スペクトルである。BBP0では、塩化物イオン濃度がほとんど0であるため、ヒートマップでは全体として青くなっている。この一方で、BBP30ではほとんどの箇所がほぼ均一に黄色～赤色となっており、塩化物イオン濃度が高いことが確認できる。また、BBM30試験体の場合、敢えて手作業にて試験体を粉末にしたため、F氏塩が十分すれておらず、ヒートマップ中のターゲットポイント付近に非常に高濃度局部的に高濃度になっている部分と、骨材も十分にすりきれていないため、低濃度な箇所が局部的に生じて全体として色むらが生じており、試験体の性質の相違が、二次元イメージングできており、室内では問題なく計測が行えることを確認できた。

#### 4. 屋外計測による適用性検証

##### 4.1 対象物と測定概要

対象構造物は、かつて四国中央市の沿岸部付近にて供用され、塩害が進行し建替えが行われるために撤去され、国土交通省四国地方整備局四国技術事務所に移設されたPC単純ポステンホール桁橋のうち、比較的塩害を受けていない桁（写真-2、手前側、桁1と呼称）と、塩害を受けてコンクリートのかぶりが剥離しているもの（写真-2、奥側、桁2と呼称）の2種類である。桁長は切り出し前で15.6m、供用年は昭和42年（1967年）であり、供用



写真-2 塩害を受けて撤去されたPC桁



写真-3 測定の様子

51年を経過したものであった。写真-3に、桁1を対象とした測定の様子を示す。なお、測定は夏季に実施した。

##### 4.2 測定結果

図-11および図-12に、それぞれ桁1および桁2における、14.2cm×11.4cmの領域に対する測定結果を示す。桁1におけるヒートマップの結果は、桁2のものと比較して黄～赤色部の面積が大きいことが確認され、塩害の程度と表面塩化物イオンの量の多寡の傾向が概ね一致する傾向であった。また、ターゲットポイントにおける吸光度の平均値は、桁1および桁2それぞれ、0.32、0.41であり、評価値の多寡からも塩害の程度の相違が説明できるものと考えられる。

ここで、屋外試験の妥当性の確認のため、桁表面から削り出して採取したコンクリート粉末に対して、FT-IR（フーリエ変換赤外分光光度計）分析を実施した結果を、図-13に示す。なお、桁2では、2か所より粉末を採取したので、これらを桁2-1および桁2-2と表記した。

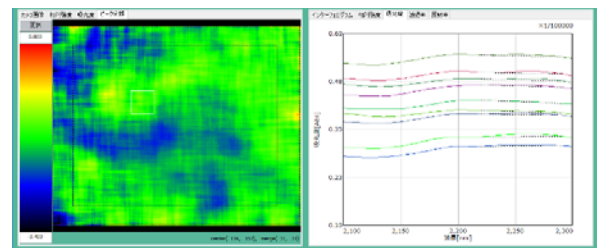


図-11 桁1における測定結果

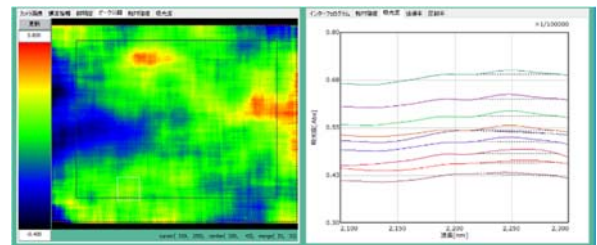


図-12 桁2における測定結果

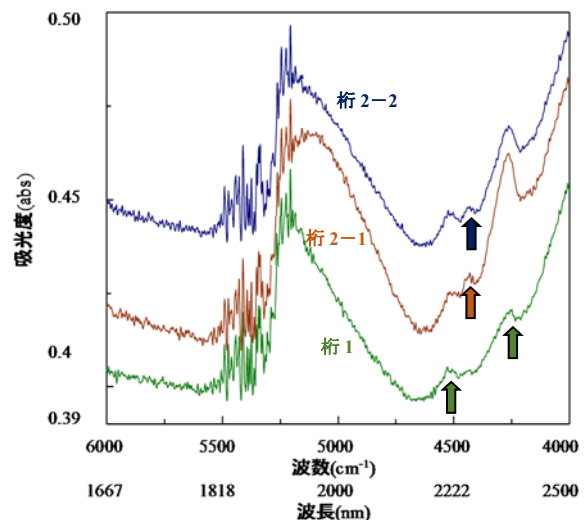


図-13 FT-IRによる計測結果

桁1における、矢印で示す部分に明確なピークが確認できるが、これはF氏塩に由来するものではない。この一方で、桁2-12および桁2-2において、矢印で示す部分においてはF氏塩由来のピークが確認できるため、本報告で構築したシステムの、屋外計測における測定結果は、概ね妥当であったと考えられる。ただし、F氏塩の吸光度のピークの存在によらず、F氏塩のピーク波長より少し短波長側に、別のピークの存在が確認でき、F氏塩の吸光度の結果に干渉していることが確認できる。本システムの評価精度を向上させるため、ピーク分離に関する検討を実施した。

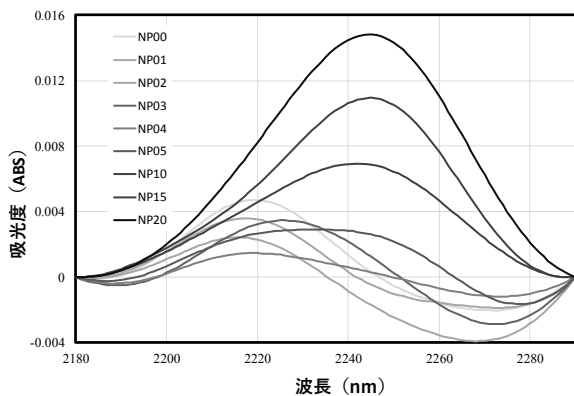


図-14 F氏塩由来のピーク

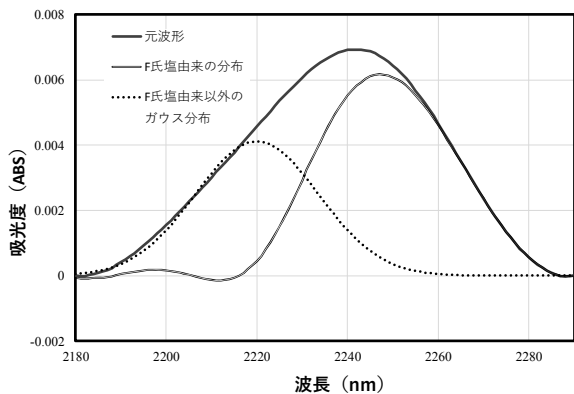


図-15 ピーク波形の分離

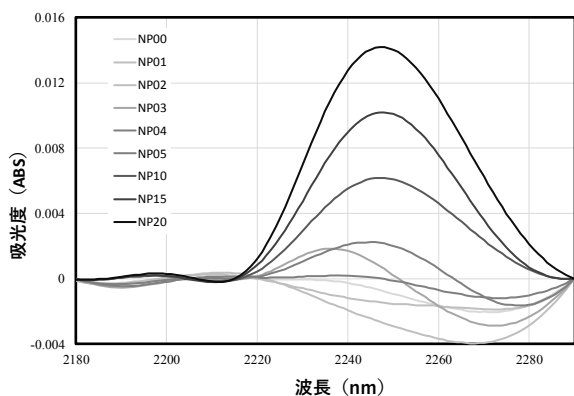


図-16 波形の分離・抽出後のF氏塩由来のピーク

## 5. ピーク分離による評価精度の向上

今一度、室内試験結果であるF氏塩由来の吸光度スペクトルを確認すると、図-14に示すようなピークとなった。なお、本吸光度スペクトルは、2,180nmと2,290nmの吸光度値から作成したベースラインからの差のスペクトルである。測定ケースによりピークをとる波長が異なっていることが確認できる。これは、現在調査中であるが、F氏塩由来のピークではない波形による影響の可能性があると考えている。そこで、F氏塩由来の波形、および、F氏塩由来ではない物質に由来する波形を、ともにガウス関数を仮定して分離することとした。

全塩化物イオン濃度が10kg/m<sup>3</sup>の試験体を例として、ピーク分離したものを図-15に示す。2つのガウス分布で、ピーク分離できていることが確認できる。また、図-16に示すピーク分離後の吸光度値を用いて、検量線を作成したものを図-17に示す。決定係数は、0.9658となり、精度は大幅に向上した。また、BB系の試験体に対しても同様のピーク分離を実施し、検量線を作成した結果を、図-18に示す。紙面の都合上掲載していないが、決定係数はピーク分離前で0.5494であったが、ピーク分離により0.7474まで上昇した。なお、普通セメントと比較して、決定係数の値は小さい。この理由は調査中である。

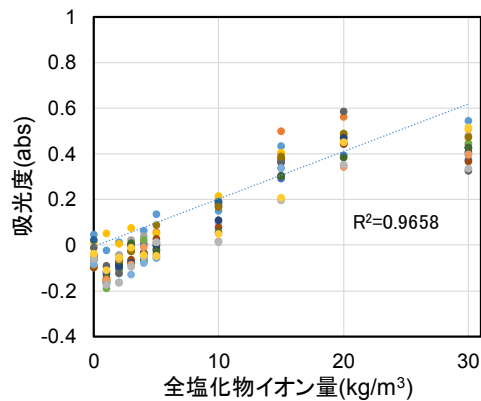


図-17 普通セメント系における検量線

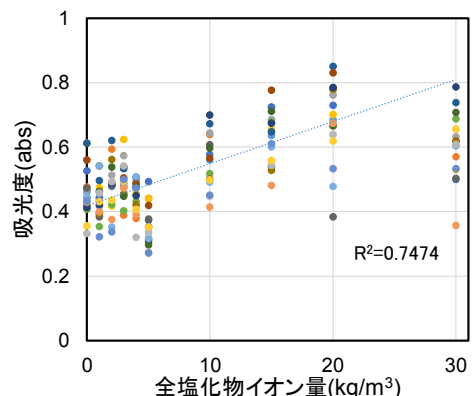


図-18 高炉セメント系における検量線

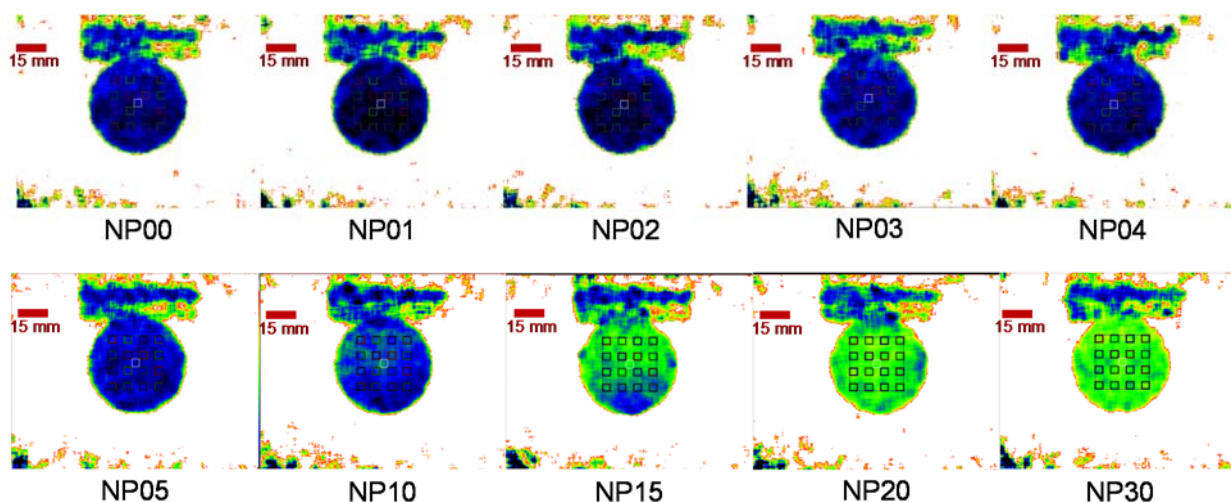


図-19 NP 試験体断面における塩化物の二次元イメージング

また、NP 試験体群の試験体の打ち込み面から 1cm 程度をコンクリートカッターにて乾式で切断し、その切断面を本システムにより計測した結果を図-19 に示す。切断時に生じる熱により、F 氏塩に変質が生じている可能性があるが、設定した塩化物イオン濃度の増加に伴ってヒートマップの色が青、緑、黄とそれぞれの系統色に移行していることが確認でき、本試験体の断面図からも二次元イメージングできていることを確認できた。

本計測において特筆すべき点は、計測時間の短さである。1 ケースの 2 次元イメージング結果が得られるのに必要な時刻は、計測からイメージングに要する時刻を含めて約 60 秒であり、従来の手法よりも非常に短時間である。なお、ここで、本手法において注意すべき点を示しておく。本報告内で対象としたような、屋外で長期間された撤去桁のように、建設後長期間経過している場合、中性化の進行が疑われる場合がある。本システムでは、コンクリート表面の F 氏塩の量から、全塩化物イオン量を推定するものであるが、中性化により F 氏塩は遊離化するため、実際にコンクリート表面に付着した全塩化物イオン量は、本報告で構築したシステムや、FT-IR で確認した結果よりも大きい可能性がある。したがって、中性化による F 氏塩遊離の影響を加味した検量線の作成が今後の課題である。

## 6. 結論

本報告では、近赤外分光システムを試作し、コンクリート表面の全塩化物イオン濃度の二次元イメージングの適用性に関する検討を行った。以下に、結論を示す。

- (1) 結像型二次元フーリエ分光法技術を用いて、小型で除震不要な分光器を開発した。
- (2) F 氏塩と思われるピーク波形において、F 氏塩ではな

い波形も含まれていたため、波形のピーク分離を行い、F 氏塩の波形のみを取り出した。その結果、検量線の決定係数が大きく増加した。

- (3) 試験体断面の塩化物イオン濃度の二次元イメージングが、短時間でかつ高精度で行えることを確認した。
- (4) 屋外の測定においても概ね問題なく塩化物イオン濃度の二次元イメージングが可能であることを確認した。

## 謝辞

本研究は公益財団法人市村清新技術財団第 99 回新技術開発助成の援助により実施された。ここに謝意を記す。

## 参考文献

- 1) 金田尚志：マルチスペクトル法によるコンクリートの劣化物質検出手法の開発，東京大学学位論文，2004
- 2) 金田尚志，石川幸宏，魚本健人：近赤外分光法のコンクリート調査への応用，コンクリート工学，Vol.43，No.3，pp.37-44，2005
- 3) 戸田勝哉，中村善彦，倉田孝男：分光分析法を用いたコンクリート劣化診断システムの開発，IHI 技報，Vol.52，No.1，pp.53-58，2012
- 4) 中島良光，白根勇二，末永怜士，半谷一晴，先村律雄：近赤外線分光分析を用いたコンクリート表面塩化物イオン量の調査システムの開発と RC 構造物の維持管理への適用，前田技術研究所報，Vol.57，p.6，2016
- 5) Y.Inoue, I.Ishimaru et al. "Variable phase - contrast fluorescence spectrometry for fluorescently stained cells", Applied Physics Letters, 89, 121103, 2006