

# 非破壊によるコンクリート構造物の劣化診断技術の研究

## - 近赤外分光法によるコンクリート中塩分濃度測定手法の研究 -

石渡 恭之\* 浅野 俊之\*

### 1. はじめに

高度成長期に大量に建設されたコンクリート構造物は耐用年数切れが迫っている。その対策としては、財政的問題などから、取り壊して新規に建設し直すのではなく、補修による延命が望まれている。茨城県では、そのような社会状況への対応と、メンテナンス分野における企業の技術開発支援のため、産学官連携の“茨城県メンテナンスビジネス研究会”を設立し、コンクリート構造物の劣化診断技術の勉強会や技術開発支援を行なっている。その一環として、コンクリート構造物の劣化原因として問題視されている塩害に注目し、診断手法の検討を行なった。

コンクリート構造物中の鉄筋位置に塩分が存在すると、鉄筋の発錆が促される。そこで、塩害の診断手法として、コンクリート中の塩分濃度の測定が行なわれている。現在の塩分濃度の測定方法としては、コアを採取し、粉碎の後に電位差滴定等の手法で化学分析を行なう方法が一般的である。しかし、コア採取は構造物への破壊を伴うものであり、また化学分析は結果が得られるまでに数日の時間を要するため、より非破壊、微破壊で短時間に結果の得られる手法が望まれている。

コンクリート中の塩分の非破壊・微破壊による測定を試みた例として、電磁波レーダーを使用する方法<sup>1)</sup>、蛍光 X 線を使用する方法<sup>3)</sup>、近赤外分光法を使用する方法<sup>4) 5)</sup>などが提案されている。このうち、電磁波レーダーを使用する方法は基礎研究の段階である。蛍光 X 線を使用する方法は、現場適用可能な装置開発に至っており、コンクリート粉末などの試料採取を行ない現場で測定する運用法の場合には、精度、迅速性が得られ期待がされている。ただし、非破壊で直に実構造物を測定する場合には X 線取り扱いに関する資格や X 線の漏洩を防ぐための準備が必要とされ、取り扱いが難しい一面を有する。近赤外分光法は、未だ現場適用に向けた検討の最中である段階だが、X 線と比較し、取り扱いやすい。そこで、現場での使いやすさから近赤外分光法に注目し、近赤外分光法による塩分濃度測定技術について、その可能性の検討を行なったので報告する。

### 2. 従来の研究

コンクリート中に塩分が混入することにより、近赤外域の吸光度の測定結果にピークが発現することが報告されており、このピークの差スペクトルによりコンクリート中の塩分濃度測定を行なう方法の提案がされている<sup>4) 5)</sup>。コンクリート中の塩化物イオンの存在状態は、空隙水中に存在するものと、セメント水和物に固定されているものとに分けられるが、近赤外分光法

で測定されるピークは、固定化された状態のフリーデル氏塩に由来するものと考えられている。コンクリートは通常、アルカリ性であるが、大気中の二酸化炭素による中性化が進行することにより、フリーデル氏塩として固定されている塩化物イオンの遊離が引き起こされ、ピークの消失が起こることが問題として指摘されている<sup>6)</sup>。なお、中性化に対しては、ケモメトリックスを適用して検量線を求めることによりピーク消失の問題を解決することを試みている例もある<sup>6)</sup>。

本法の運用方法として、金田ら<sup>4) 5)</sup>は、コンクリート表面の塩分分布を 2 次元画像として捉える利用法を考案している。これにより、塩害劣化の進行した部位を簡易に把握することが可能となる。またファイバセンサ型の測定器を使用し、測定器を小孔への挿入して測定することにより、微破壊でコンクリート内部の塩分濃度を測定するアイデアも提案されている<sup>5)</sup>。

以上のように、測定に関する基礎実験や、運用方法の考案は比較的進んでいる技術であるが、フリーデル氏塩の測定から間接的に全塩化物濃度の推定を行なっているため、コンクリート性状の違いや環境要因が、中性化によるピーク消失のような測定値への影響を与える因子となり、確度を左右する要因が存在する可能性がある。よって、各種要因の測定値への影響についての知見を集めることが望まれる。本研究では、現場適用の際に考えられる各種要因が、測定値にどのような影響を与えるかを調査した。

### 3. 実験方法

#### 3.1 実験の概要

本研究では近赤外分光法による塩分濃度測定の現場適用における測定結果への各種影響要因を確認するため、①試料性状の違いの影響、②環境の影響について実験を行なった。①試料性状の違いの影響については配合（水-セメント比）の違いおよび使用するセメント種による違いが測定値に及ぼす影響を、また、②環境の影響については、水への暴露、空気暴露により受ける影響について検討した。

#### 3.2 試料の作成

近赤外分光法により塩分濃度を測定するとき、測定箇所は粗骨材をよけモルタル部分を測定することとなる。そこで本研究における試料はモルタル試料とした。セメントは、普通ポルトランドセメントまたは高炉セメント（B 種）を使用し、細骨材には JIS 標準砂を使用した。配合は、セメント：砂の重量比を 1：2 とし、水セメント比は 60%（水セメント比の違いを比較する実験では 50%も作成）として設定した。塩分の混入

\* 先端技術部門

は配合する水に塩化ナトリウムを設定濃度になるように溶解することにより行なった。練り混ぜ後は急な乾燥を防ぐため湿布し、7 日間養生した。養生の後、乾式切断機にて切断して試料とし、切断面を測定した。

### 3.3 分析装置

近赤外分光分析には、(株)日立ハイテクノロジーズ社の U-3500 を使用した。硫酸バリウム標準白板を使用し、積分球にて 1000-2500nm の波長範囲をスキャンスピード 120nm/sec にて測定を行なった。

本装置は、図 1 のとおり、固定型の装置である。本研究では基礎検討のために本装置を使用した。現場では可搬型の分光器を使用する必要があり、本研究とは条件が異なってくる可能性があることに注意が必要である。



図 1 測定装置

## 4. 結果と考察

### 4.1 塩分の検出性

図 2 に塩分混入無しおよび混入あり (16kg/m<sup>3</sup>) の普通ポルトランドセメントによるモルタル試料を分光測定した結果を示す。塩分の混入により、2260nm 付近にピークの出現がみられた。また、式 1 による差スペクトルと塩分濃度の関係を図 3 に示す。差スペクトルと塩分濃度の間には相関があり、定量評価が可能と考えられる。ただし、本研究における測定では、低濃度域における検出性が良いとは言えない。コンクリート標準示方書では、発生限界塩化物イオン量を、全塩化物量で 1.2kg/m<sup>3</sup> としている<sup>7)</sup> が、同規準にあわせた判断を行なうためには感度の上昇が課題となると考えられる。

$$\Delta A = A_{2260} - \left[ Aa + \frac{Ab - Aa}{\lambda b - \lambda a} \times (\lambda_{2260} - \lambda a) \right] \quad (式 1)$$

- $\Delta A$  : 差スペクトル
- $A_{2260}$  : 波長 2260nm の吸光度
- $\lambda a, \lambda b$  : 波長 a (2230), 波長 b (2290)
- $Aa, Ab$  : 角波長における吸光度

図 4 に、塩分濃度 16kg/m<sup>3</sup> の同一試料の同地点を 50 回測定した際の差スペクトルのバラつきを示す。最小値 0.0186, 最大値 0.0211, 平均値 0.0198 であり、平均値からの誤差は 7%以内 (最大 6.44%) であった。

差スペクトルを使用する場合、測定誤差が直に結果

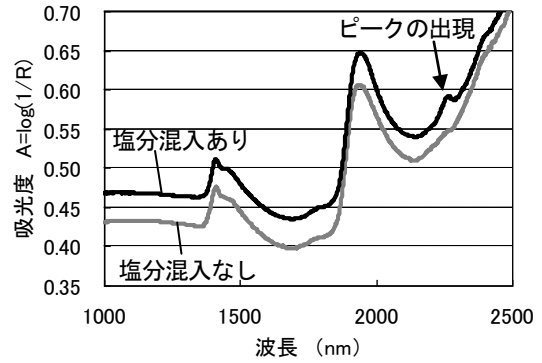


図 2 モルタルの分光測定結果

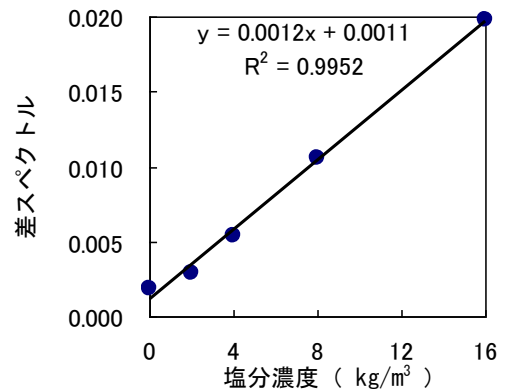


図 3 塩分濃度と差スペクトルの関係

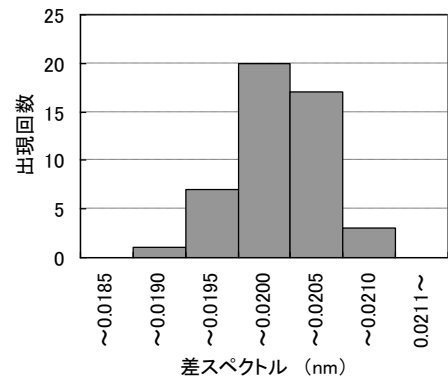


図 4 同一地点測定時の差スペクトル分布

に影響するため、現場運用の際にも、使用装置の測定誤差のばらつきを把握しておくことが望まれる。本研究では、測定回数を 1 回として測定した。よって測定誤差として最大 7%程度の誤差を含む可能性があり、注意を要する。

### 4.2 試料性状の影響

#### 4.2.1 配合の違い

水セメント比 50%および 60%の測定結果を図 5, 6 に示す。塩分濃度は 16kg/m<sup>3</sup>とした。図 5 に示すのピーク形状の観察では顕著な差は見られないが、差スペクトルを計算すると水セメント比が 60%のほうが若干大きくなる傾向がみられた。差に比べ 3 試料測定したばらつきが大きいため有意差の検討のためには更なる実験が必要であるが、水セメント比が測定結果に影響を及ぼす可能性があることが示唆された。

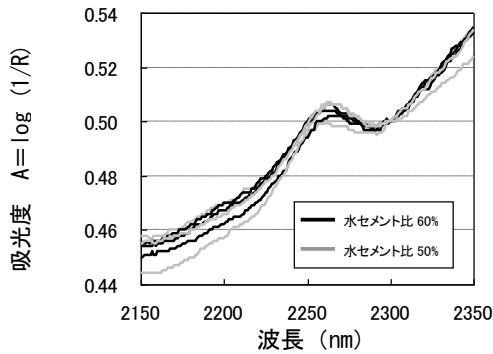


図 5 水セメント比を変えたモルタルの分光測定結果

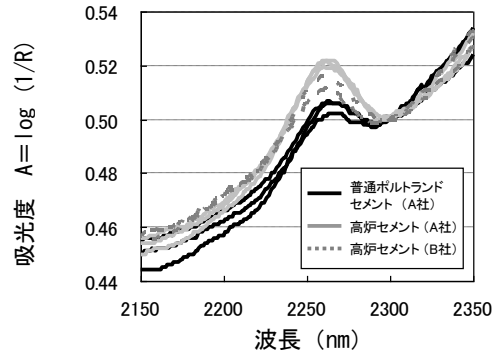


図 7 セメント種を変えたモルタルの分光測定結果

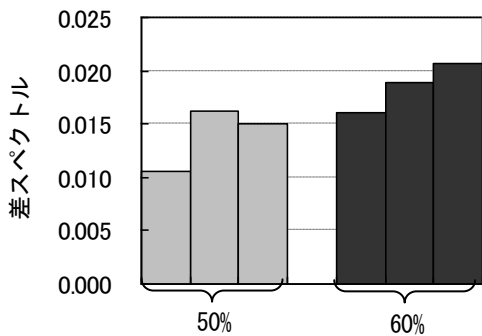


図 6 水セメント比を変えたモルタルの差スペクトル

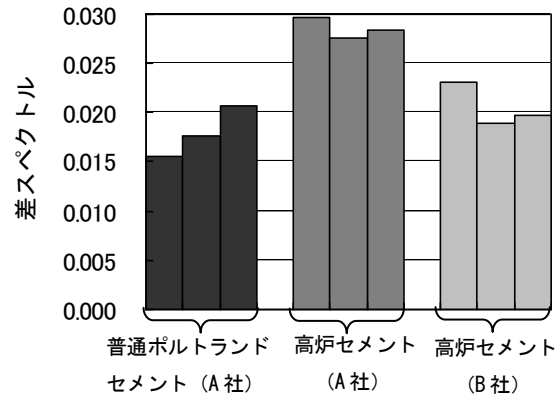


図 8 セメント種を変えたモルタルの差スペクトル

#### 4.2.2 セメント種の違い

普通ポルトランドセメントおよび高炉セメント (B 種) の測定結果を図 7, 8 に示す。なお, 高炉セメントに関しては, 異なる 2 メーカーのセメントについて試料作成, 測定を行なった。塩分濃度は水セメント比の検討と同様に  $16\text{kg/m}^3$  とした。

同メーカーのセメントを比較すると, 普通ポルトランドセメントに比較し高炉セメントはピークが大きくなる傾向が見られた。またメーカーの異なる高炉セメント間においても, ピークの大きさに差がみられた。石田らは高炉スラグの混入により, フリーデル氏塩の生成が促進し固定塩化物量が増大することを指摘している<sup>8)</sup>。近赤外分光法ではフリーデル氏塩として固定化されている塩分を測定していると考えられるが, セメント種により, フリーデル氏塩として固定される塩分と空隙水中に塩化物イオンとして存在する塩分との分配比が変わることにより, 同じ塩分濃度であっても, 測定値に影響が現れると考えられる。

### 4.3 環境要因の与える影響

#### 4.3.1 水への暴露

コンクリート表面が水滴により濡れている状態では, 近赤外分光測定結果がまったく異なるものとなり, 測定が困難であることが報告されている<sup>9)</sup>。本実験では, 水への暴露の後, 乾燥し表面が濡れていない状態に復帰した場合の結果は, 水暴露前と異なるかの確認を行なった。試料表面を霧吹きにて水滴が滴る程度濡らし ( $\phi 70\text{mm}$  に対し約  $5\text{ml}$  程度), 室内にて 1 時間乾燥後に測定を行なった。なお, 1 時間乾燥後試料の外観は目視では水暴露前と同様の乾燥状態であった。

図 9 に水暴露無しおよび水暴露を行なった 2 試料の結果を示す。水暴露無しでは実験時間内での変化がなかったのに対し, 水暴露ありの 2 試料は, 暴露後に差スペクトルが減少する傾向が見られた。水の暴露により測定値に変化を生じる現象がおき, 乾燥後も元の状態には戻らないことが確認された。

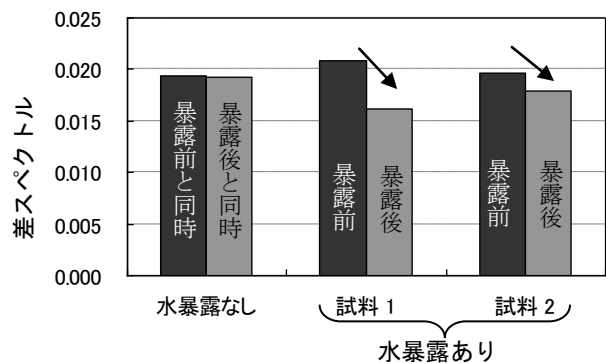


図 9 セメント種を変えたモルタルの差スペクトル

#### 4.3.2 大気への暴露

大気中の炭酸ガスによる中性化により, 近赤外分光測定における  $2260\text{nm}$  付近のピークは消失傾向になることが観察されている<sup>9)</sup>。この中性化による影響が, どの程度の時間スパンで現れるのかを確認することを目的とし, 屋外にて大気暴露を行なった。なお, 暴露時期は 2 月であり, 暴露時, 試料は風雨に対して開放的な条件にて測定面を南向きに設置し, 切断直後および 24 時間おきに分光測定を行なった。

図 10 に測定結果および暴露期間の気象条件 (気温, 湿度, 降水量) を示す。気象条件は試験場所より約  $8\text{km}$

北に位置する水戸地方気象台のデータである。前述の原理により、中性化の進行によりピークが小さくなる可能性が考えられるが、切断後 6 日間は顕著なピーク減少の傾向はみられなかった。中性化によるピーク検出性への影響は、日単位のような短い時間スパンでは小さいと考えられる。よって、現場において、例えばはつり面や小孔における測定をする際には、測定時間レベルでの中性化影響は無視して運用が可能であると考えられる。気象条件としては、気温は零度以下になる場合を含む変動などをしたが、分光測定値への影響はみられなかった。ただし、降雨により顕著なピークの減少が見られ、水暴露実験の結果と同様に、降雨後は元のピークの大きさに戻ることにはなかった。コンクリートが乾燥した状態では、気温や湿度の変化により試料が受ける影響が分光測定値へ与える影響は小さく運用においては無視できる程度であるが、水暴露による影響は大きく、運用においては降雨等の水への暴露へ細心の注意を払う必要があると考えられる。

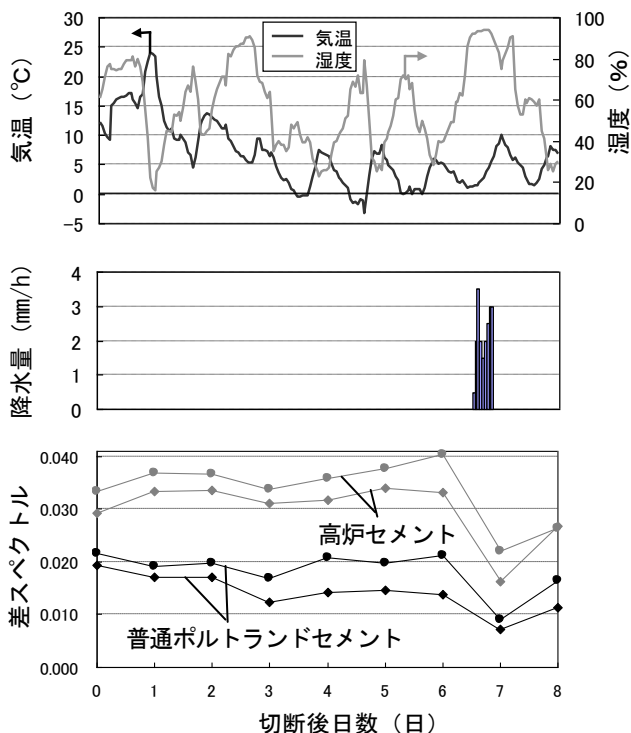


図 10 屋外暴露結果

#### 4.4 運用方法への提案

本研究より、同じ塩分濃度であっても、配合やセメント種などの違いにより、測定結果に影響があらわれることがわかった。コンクリート中の塩分の定量的評価を行なうためには、配合やセメント種などにより、どの程度の影響があらわれるのかについての定量的な知見を収集、整理していく必要があると考えられる。これらの知見の集積により各種コンクリート性状における検量線を求めておくことにより、塩分濃度概算値の推定が可能になると考えられる。

一方で、構造物のコンクリート性状の正確な条件を得ることは難しい場合もあると考えられる。より正確な測定値を得るためには、小径コア採取等により事前

にその構造物に対する検量線を得たうえで同構造物他箇所へ適用し、微破壊測定手法として運用していくことが望ましいと考えられる。

また、はつり面や小孔等への適用においては、測定作業時間における中性化影響は無視できる程度として適用可能であるが、水への暴露により測定値に不可逆的な影響を与えることを考慮し、水への暴露を防ぐように細心の注意を払った運用が必要であることがわかった。

#### 5. まとめ

- ・モルタル試料への塩分混入により、2260nm 付近にピークの出現が見られ、定量可能性が示唆された。
- ・ただし、本研究で使用した装置条件では低濃度域の検出に課題が見出された。
- ・水セメント比の違いが、ピークへの影響を与える可能性が示唆された。
- ・普通ポルトランドセメントと高炉セメント (B 種) の違いによりピークへの顕著な影響 (高炉セメントの方が差スペクトルが大きい傾向) が現れることがわかった。また同じ高炉セメント (B 種) であっても製造メーカーの違いにより影響があることが見られた。
- ・大気中では日単位の時間スパンでは中性化の影響は小さいが、降雨等による水への暴露により不可逆的な影響 (差スペクトルの減少) を受けることがわかった。
- ・以上の知見より、現場適用に際しては、様々な配合、セメント種等の条件による測定結果への影響についての定量的な知見の集積が望ましいこと、コンクリート性状の詳細について不明な対象物への適用には実測定値による検量線作成が望ましいこと、運用においては水への暴露に細心の注意が必要であることがわかった。

#### 6. 参考文献

- 1) 溝渕利明, 横関康祐, 須田久美子: 電力土木, No.322, pp.65-69, 2006.
- 2) 名和豊春, 胡桃沢清文: コンクリート工学, Vol.44, No.5, pp.31-34, 2006.
- 3) 金田尚志, 石川幸宏, 魚本健人: コンクリート工学, Vol.44, No.6, pp.16-23, 2006.
- 4) 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.
- 5) 金田尚志, 魚本健人: セメント・コンクリート, No.693, pp.56-63, 2004.
- 6) 戸田勝哉, 倉田孝男, 喜多達夫, 魚本健人: コンクリート工学, Vol.45, No.11, pp.20-26, 2007.
- 7) 土木学会: コンクリート標準示方書[維持管理編], 2007.
- 8) 石田哲也, 宮原茂禎, 丸屋剛: 土木学会論文集 E, Vol.63, No.1, pp.14-26, 2007.
- 9) 北沢聡之, 山下英俊, 蓮井昭則, 魚本健人: 土木学会第 62 回年次学術講演会後援概要集, pp.59-60, 2007.