

論文 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

郡 政人^{*1}・古川 智紀^{*2}・上田 隆雄^{*3}・水口 裕之^{*4}

要旨：近年，コンクリート中の塩化物イオンの検出を目的として，近赤外分光法を用いた新しい検査手法が提案されている。この手法を用いれば，化学分析を行うことなく比較的簡単に短時間でコンクリート中の塩化物イオン量の推定が可能であるが，現時点では基礎的データが不足している。そこで，本研究ではセメントペーストおよびモルタルの練混ぜ時に塩化物を混入させた試料を用いて，本手法の適用可能性を確認するとともに，検出された塩化物イオンの形態と中性化の影響に関して考察を加えた。

キーワード：近赤外分光法，塩化物イオン，中性化，吸光度，差スペクトル

1. はじめに

近年，コンクリート構造物の早期劣化現象や耐久性の低下が深刻な問題となっている。このような構造物を適切に維持管理していくためには，劣化状態をより定量的，かつ合理的に調査・診断する方法の確立が必要である。

塩害により劣化したコンクリート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量の測定は，一般に JIS A 1154 に準拠して実施される。この場合，実構造物からサンプルを採取して試験室に持ち帰る必要があり，さらに測定までの前処理および電位差滴定等による測定に多大な手間と時間を要する。これに対して金田ら¹⁾²⁾は，近赤外分光法を用いた近赤外分光イメージングにより現場で短時間にコンクリート中の塩化物イオン濃度を測定する手法を提案している。これによると，特定波長域の吸光特性値である差スペクトル(スペクトル強度の差分値)と塩化物イオン濃度に比例関係が認められている。このように，近赤外分光法によりコンクリート中の塩化物イオン濃度が測定できる可能性は示されているものの，現状では報告例も限られており，実用化するには基礎的データが不足

していると言える。

そこで本研究では，ペーストおよびモルタル供試体を用いて本手法の適用可能性を確認するとともに，検出された塩化物イオンの形態と中性化の影響について検討を行った。

2. 近赤外分光法の概要³⁾

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。こ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一つに近赤外分光法がある。

この近赤外分光法は，エネルギーの低い電磁波を用いるので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公害分析である。また，固体，粉体，液体にかかわらず，in situ（あるがままの状態）で，一度に短時間で多成分の同時分析が可能である。

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，また，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，多くの実績を有する分析法である。

*1 (株)フジタ建設コンサルタント 第二事業部長 (正会員)

*2 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

*3 徳島大学大学院 ソシオテクノサイエンス研究部助教授 工博 (正会員)

*4 徳島大学大学院 ソシオテクノサイエンス研究部教授 工博 (正会員)

3. 実験概要

コンクリートは主にセメントペーストと骨材で構成され、セメントや練混ぜ水に含まれている塩化物や飛来塩化物は骨材には浸透せず、一部がセメント水和物に固定・吸着され、また一部はペースト中の細孔溶液内に自由塩化物イオンとして存在する。そこで、まず、ベースとなるセメントペーストで検討を行い、さらに骨材の影響が確認できるモルタルについて検討した。なお、測定対象は供試体をドリル削孔により採取した粉体と供試体表面の２種類とした。

3.1 供試体の作製

供試体は普通ポルトランドセメントと標準砂を用いて作製し、含有塩化物イオン量の異なる直径 15cm、厚さ 4cm の円盤状供試体とした。

供試体の基本配合は表 - 1 に示す通りとし、含有塩化物イオン量としては、0、2、4、8、15、20kg/m³ の 6 水準を設定した。塩化物イオンは練混ぜ水に塩化ナトリウムを溶解して混入した。

各要因の供試体は 2 体ずつ作製し、20 の恒温温室中で 28 日間の封緘養生を行った。2 体中 1 体は養生直後に近赤外分光測定を実施し、残りの 1 体は養生終了後に促進中性化（促進条件：30℃、相対湿度 60%、CO₂濃度 10%、期間 2 ヶ月）を行った後に測定した。

3.2 測定装置の概要

測定装置は、写真 - 1 に示す ASD 社製の可搬型近赤外分光計を使用した。この分光装置は現場での使用を目的としたものであり、350～2,500nm の広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。

測定には、写真 - 1 および写真 - 2 に示す光源受光一体型のコンタクトプローブを用い、白

板はセラミック製スペクトロン標準反射板を、粉体測定には専用セル（内径 30mm × 内高 13mm、測定容量約 10g）を使用した。（写真 - 3 参照）



写真 - 1 近赤外分光装置



写真 - 2 表面測定状況



写真 - 3 専用セル，白板

表 - 1 基本配合

種 類	W/C (%)	単 位 量 (kg/m ³)		
		W	C	S
ペースト	40	558	1,396	
モルタル	50	288	576	1.362

3.3 測定方法

粉体試料は、供試体の底面側から集塵機能付きのドリルでφ20mmの削孔を行うことで採取した。この粉体試料を専用セルに入れ、ハロゲン光源以外の日射等の影響を避けるために、セル底の石英ガラス面にプローブを接触させて近赤外分光測定を実施した。

供試体表面の測定は、まず表面をグラインダで1mm程度切削し、1つの供試体に対して3箇所プローブを接触させて切削面を測定し、その平均値を測定値とした。

近赤外分光法による測定手順は以下の通りとした。

- 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

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

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

さらに、混入した塩化物イオン量を確認するために、粉体試料を用いて JIS A 1154 に準拠した電位差滴定法により全塩化物イオン量を求めた。

4. 実験結果

金田らの検討^{1), 2)}では、波長 2,260nm 付近の吸光度の2次微分値や、差スペクトルがコンクリート中の塩化物イオン量と高い相関関係を有しているとしている。本研究では、特定波長域の吸光特性と対象成分の濃度が比例関係にあることを利用して、図 - 1 および式(3)に示す吸光度の差スペクトルを用いて塩化物イオン量との関係を検討した。また、JIS A 1154 によるセメントペーストおよびモルタル中の全塩化物イオン量の実測値を表 - 2 および表 - 3 に示す。なお、供試体の記号 P はペースト、M はモルタルを表し、その後に続く数字は混入した塩化物イオン量(kg/m³)を表す。

$$\Delta A_{2,260} = A_{2,260} - \left(A_a + \frac{A_b - A_a}{\lambda_b - \lambda_a} \times (\lambda_{2,260} - \lambda_a) \right) \quad (3)$$

4.1 粉体試料の測定

(1) 粉体試料の吸光度スペクトル

ペースト粉体試料の吸光度スペクトルを図 - 2 に、また、各試料の差スペクトルの変化を比較するために、波長 2,300nm の吸光度を一致させるように平行移動してベースラインを調整した波長 2,260nm 付近の吸光度スペクトルを図 - 3 に示す。これらから、含有塩化物イオン量

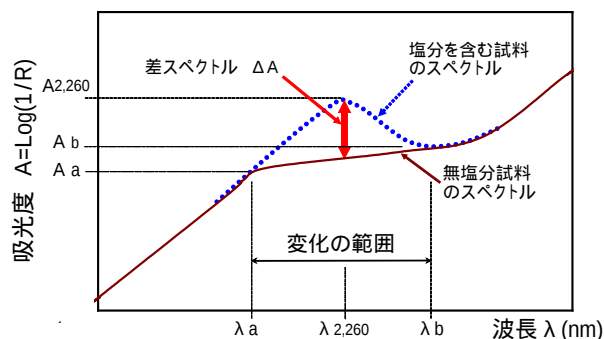


図 - 1 差スペクトルの概念

表 - 2 セメントペーストの塩化物イオン量 (kg/m³)

種別	P0	P2	P4	P8	P15	P20
全塩分	0.31	1.98	3.51	8.64	15.59	20.94

表 - 3 モルタルの塩化物イオン量(kg/m³)

種別	M0	M2	M4	M8	M15	M20
全塩分	0.33	2.05	3.84	7.77	14.18	19.02

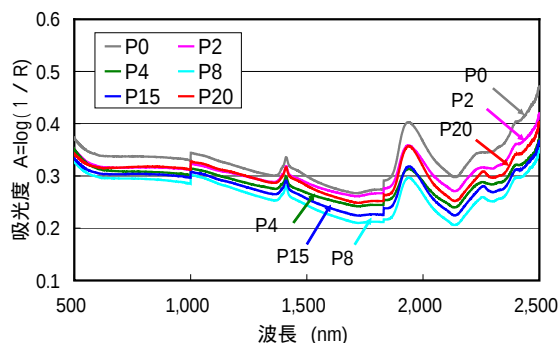


図 - 2 ペースト粉体の吸光度スペクトル(全体)

が大きくなると、波長 2,260nm 付近の吸光度のピーク値が大きくなっていることがわかる。ただし、含有塩化物イオン量が 15kg/m³ 程度以上の場合にはピーク値の増加が小さくなっている。

次に、測定した全塩化物イオン量と差スペクトルとの関係を図 - 4 に示す。全塩化物イオン量が小さい範囲においては両者の間に直線関係が認められるが、塩化物イオン量が大きくなると差スペクトルの増加が小さくなっている。

(2) 固定塩化物イオン量と差スペクトル

コンクリート中に浸透した塩化物イオン（全塩化物イオン）は、細孔溶液中に存在する自由塩化物イオンと、水和生成物に固定されている固定塩化物イオンとに分かれて、ある平衡関係のもとに存在する。さらに固定塩化物イオンは、フリーデル氏塩などの水和生成物と結合している固相塩化物イオンと、C-S-H などの水和物に吸着している吸着塩化物イオンとに分けられる。

石川ら²⁾は、近赤外分光法による差スペクトルは全塩化物イオン量よりも、むしろ固定塩化物イオン量との相関が高いことを報告している。本研究においても図 - 4 に示したように全塩化物イオン量が大きい場合に差スペクトルの頭打ち現象が見られたために、固定塩化物イオン量と差スペクトルとの関係について検討を行うこととした。固定塩化物イオン量は JIS A 1154 で計測した全塩化物イオン量から、丸屋ら⁴⁾により提案された式(4)、および佐々木ら⁵⁾により提案された式(5)を用いて算出した。なお、式(5)の近似式の定数は掲載されていないため、普通ポルトランドセメントを用いたモルタル（水セメント比 55%）の関係図からトレースして用いた。

$$C_{\text{fixed}} = \alpha \cdot C_{\text{total}} \quad (4)$$

$$\alpha = \begin{cases} 1 & C_{\text{total}} \leq 0.1 \\ 1 - 0.35 \cdot (C_{\text{total}} - 0.1)^{0.25} & 0.1 < C_{\text{total}} < 3.0 \\ 0.543 & C_{\text{total}} \geq 3.0 \end{cases}$$

ここで、 α ：固定化係数

C_{total} ：全塩化物量(wt% of cement)

C_{fixed} ：固定塩化物量(wt% of cement)

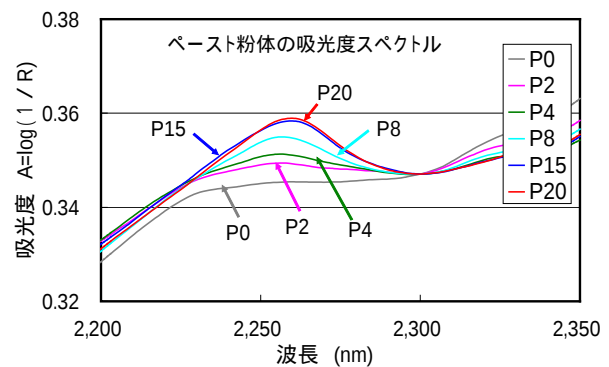


図 - 3 パースト粉体の吸光度スペクトル
(波長 2,266nm 付近)

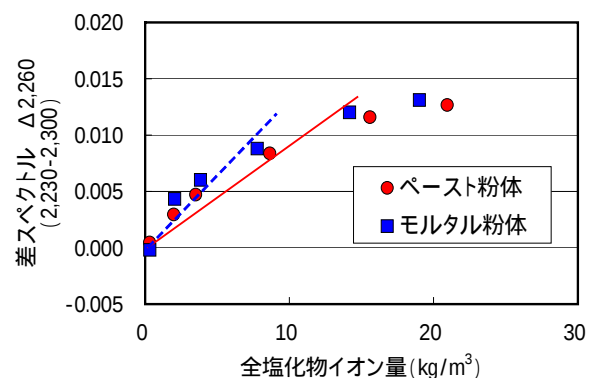


図 - 4 全塩化物イオン量と差スペクトルの関係

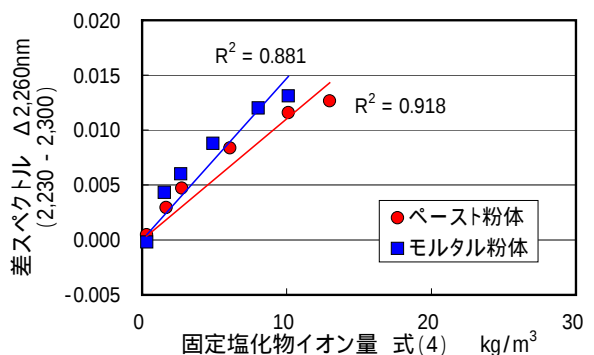


図 - 5 式(4)による固定塩化物イオン量と
差スペクトルとの関係

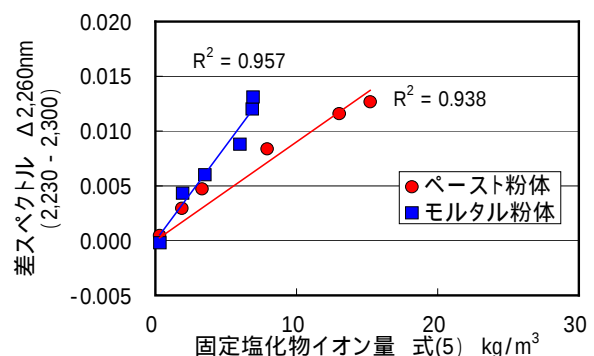


図 - 6 式(5)による固定塩化物イオン量と
差スペクトルとの関係

$$C_b = \frac{\alpha C_f}{1 + \beta C_f} \quad (5)$$

ここに、 C_b ：固定塩化物イオン量(wt% of powder)

C_f ：自由塩化物イオン量(wt% of powder)

α ， β ：定数

式(4)により算出した固定塩化物イオン量と差スペクトルとの関係を図 - 5 に、式(5)により算出した固定塩化物イオン量と差スペクトルとの関係を図 - 6 に示す。ペースト粉体およびモルタル粉体とも、固定塩化物イオン量と差スペクトルとはほどよく相関しており、特に、式(5)による場合の相関係数が大きい。これは、式(4)が全塩化物イオン量の増加とともに固定塩化物イオン量が増大するようなモデル化が行われているのに対して、式(5)は固定塩化物イオン量が一定値に収束するようなモデル化がなされているためである。

今回の測定で検出された物質が固定塩化物イオンに該当する場合、固定塩化物イオン量と差スペクトルの関係は、ペースト粉体とモルタル粉体とも同一の関係式となる。検出物質が吸着塩化物イオンを含まない固相塩化物イオンに該当する場合には同一の関係式とならない可能性もあり、今後これらの検討が必要である。

4.2 供試体表面の測定

セメントペースト供試体表面の吸光度スペクトルを図 - 7 に、モルタル供試体表面の吸光度スペクトルを図 - 8 に示す。ドリル粉体試料と同様、両者とも塩化物イオン量に比例して波長 2,260nm 付近のピーク値が大きくなっていき、やはり塩化物イオン量が大きくなるとピーク値は頭打ちとなっている。

セメントペーストおよびモルタル供試体表面の測定により求めた差スペクトルと全塩化物イオン量との関係を、粉体試料の測定結果と合わせて図 - 9 に示す。供試体表面の測定によると、全塩化物イオン量がモルタルでは 8kg/m³ 程度以下、セメントペーストでは 15 kg/m³ 程度以下の

範囲においては、全塩化物イオン量と差スペクトルとの間に直線関係が見られるが、それ以上になると塩化物イオン量が増加しても差スペクトルはほぼ横ばいとなり、粉体試料と同様の傾向を示した。

ここで、含有塩化物イオン量が同じ供試体において、表面計測から得られた差スペクトルは、粉体試料による差スペクトルより大きい値を示している。粉体試料は硬化体を一度粉末化した

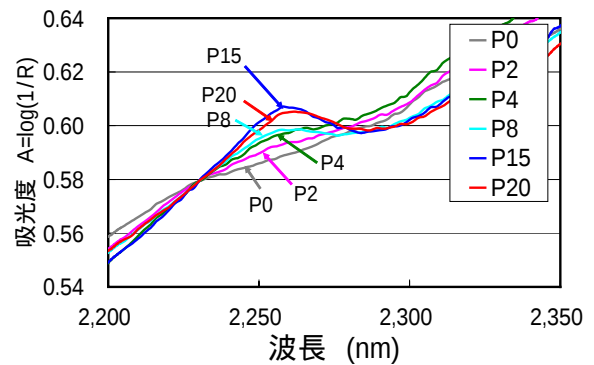


図 - 7 ペースト表面の吸光度スペクトル

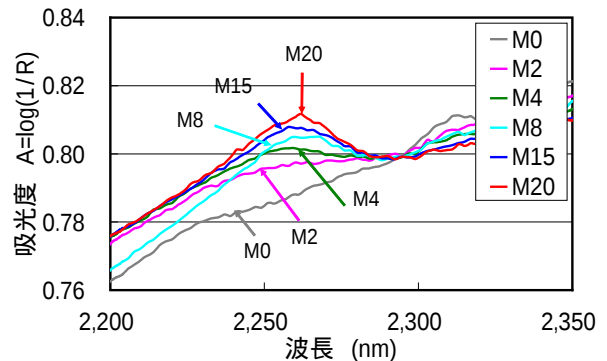


図 - 8 モルタル表面の吸光度スペクトル

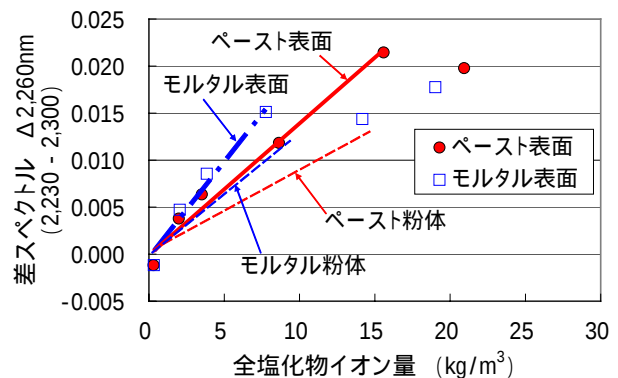


図 - 9 全塩化物イオン量と差スペクトルの関係
(表面計測)

後に測定用セルに詰めて測定しているため、硬化体表面そのものよりも単位面積（体積）当たりの塩化物イオン含有量が減少していることが原因と考えられる。

4.3 モルタル供試体の中性化による変化

封緘養生終了後のモルタル供試体(M20)について、中性化の影響を確認するために測定した吸光度スペクトルの経時変化を図 - 10 に示す。まず表面をグラインダで 1mm 程度切削した直後の非中性化部分を測定(図中、M20 - 0W)し、その状態で室内に 1 週間放置した後に同箇所を測定(M20 - 1W)した。さらに 4 週間後も同様に測定(M20 - 4W)した。加えて、促進中性化試験を行った供試体表面を測定(M20 - 中性化)した。

これによると、時間の経過に伴って波長 2,260nm 付近のピーク値が小さくなり、中性化後にはピークが消失した。このような傾向は他の供試体においても認められた。

前述したように、本手法が固定塩化物イオンを検出していると仮定すると、中性化により固定塩化物イオンが遊離したために吸光度スペクトルに表れなかった可能性がある。この点については、中性化と遊離率の関係を定量化して補正する等の検討が必要である。

5. まとめ

本研究は、塩化物を混入したセメントペーストおよびモルタル供試体を対象として近赤外分光法による測定を実施した。得られた結果をまとめると以下のとおりである。

- 1) ドリル削孔による粉体試料を用いて含有塩化物イオン量と波長 2,260nm における差スペクトルとの関係を検討した結果、全塩化物イオン量が 10kg/m³ 程度までは直線関係が認められた。
- 2) 供試体表面を直接測定した結果、粉体試料と同様の測定結果が得られた。
- 3) モルタル供試体表面を経時的に測定した結果、波長 2,260nm 付近の吸光度のピーク値は中性化の進行とともに徐々に低下し、完全に中性化が生じると消失した。

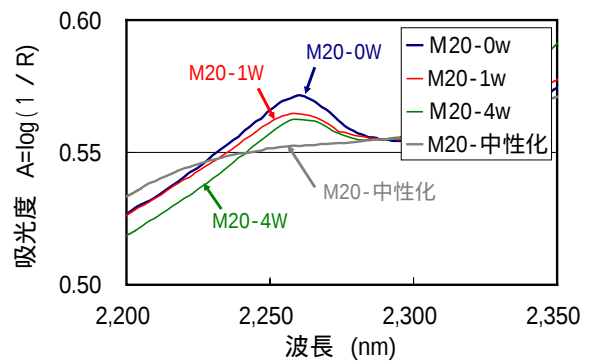


図 - 10 中性化による吸光度スペクトルの変化

謝辞：本研究を行うにあたり、徳島大学の橋本親典教授、渡邊健先生に助言を頂きました。また、近赤外分光法の測定においてはフジタ建設コンサルタントの山本晃臣氏に協力を頂きました。ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 金田尚志，石川幸宏，魚本健人：近赤外分光イメージングによるコンクリートの分析，コンクリート工学，Vol.44，No.4，pp.26-32，2006.4
- 2) 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
- 3) 尾崎幸洋，河田聡：近赤外分光法，日本分光学会 測定法シリーズ 32，学会出版センター，1998
- 4) 丸屋剛，Somnuk TANGTERMSIRIKUL，松岡康訓：コンクリート表層部における塩化物イオンの移動に関するモデル化，土木学会論文集，No.585 / V-38，pp.79-95，1998.2
- 5) 佐々木謙二，佐伯竜彦：混和材を用いたセメント硬化体における塩化物イオン固定性状，コンクリート工学年次論文集，Vol.27，No.1，pp.691-696，2005