

論文 樹脂塗装されたコンクリート面における塩分濃度分布の近赤外分光法による計測

倉田 孝男*1・塩永 亮介*2・吉田 英二*3・下村 匠*4

要旨: コンクリート構造物の塩害調査におけるスクリーニング技術として、近赤外分光法による表面塩分濃度の把握が有効と考えている。この手法は、短時間で広範囲の濃度分布の2次元イメージングが可能で、塩害劣化しやすい部位の推定やコアサンプリング箇所の決定に活用できる。これまで、本技術の適用条件は、無垢のコンクリート表面としていたが、塩害地域では表面塗装されている場合が多く、塗装面の濃度分布把握が望まれた。そこで本論文では、表面塗装したコンクリート試験体の塩分濃度計測試験を行い、拭き取り法で得られる塩分濃度と相関があることを把握した。さらに、実橋での検証から適用の可能性を見出した。

キーワード: 塩害, 塗装面, 実橋調査, 近赤外分光法

1. はじめに

コンクリート構造物の劣化の原因のひとつに塩害がある。塩害とは、コンクリートに塩分が浸透することによって鋼材腐食を引き起こす劣化現象であり、コンクリートに浸透する塩分は、海岸線近くでは海からの飛来塩分、寒冷地では凍結防止剤や融雪剤などが挙げられる。コンクリート構造物の維持管理の効率化のためには、構造物のどの範囲に塩分が多く付着して、どの部分が劣化しやすいか(しているか)を把握することが重要である。

近赤外分光法はコンクリート表面に近赤外光を照射して、その反射光のスペクトルから塩化物イオン濃度を求めるものである。筆者らは、測定対象面でプローブヘッドを走査するだけで、広範囲の塩分濃度分布を比較的短時間で計測する装置を開発した¹⁾。

現在、塩害地域の橋梁では、その対策として表面を樹脂等の表面保護材で塗装する対策をとることが多い。しかしながらその被覆材も経年劣化により傷やひびが入り、再び塩分の浸透を招く。つまり、塗装の有無に関わらずその構造物の立地・環境条件と構造形式によって、どの部位に塩分が付着しやすく塩害劣化を引き起こしやすいのかを把握することが、効率的な維持管理を目指す上で重要であると考えた。

そこで、本研究では樹脂塗装したコンクリート試験体をつかって、濃度の異なる塩水を表面に塗布または噴霧し、実橋で想定しうる塗装表面の塩化物イオンの状態を再現した。これら試験体の表面塩分濃度を、近赤外分光法と拭き取り法とで測定することで、樹脂塗装面に対する近赤外分光法の適用性や精度を検証した。さらにこの結果を踏まえ、実橋における計測精度の検証も行った。

2. 塩化物イオン濃度計測の原理

2.1 塩化物イオンの近赤外吸収スペクトル

塗装されていないコンクリート表面の近赤外吸収分光による塩化物イオン濃度の計測は、一般には2260nm付近の波長にフリーデル氏塩に起因する吸収を使用している。フリーデル氏塩は、一部の塩化物イオンが、未水和セメント中にあるアルミン酸三石灰と反応し、固定された化合物である²⁾。図-1にフリーデル氏塩と液体水の近赤外吸収スペクトルを示す。2260nm付近の吸収は水の吸収ピークと被らない範囲にあり、フリーデル氏塩の濃度を計測するには適していると考えられる³⁾。一方で、フリーデル氏塩の吸収は2260nm付近以外にも、1403nm付近に吸収があり、筆者らは、1403nmを含む波長領域を使ってコンクリート表面の塩化物イオン濃度を計測している。

一方で、2260nm付近のピークは中性化によりフリーデル氏塩が分解すると消えてしまうのに対し、1403nm近辺の吸収は中性化してフリーデル氏塩が分解してもピークが残ることがわかっている。このピークはフリーデル氏塩から離脱した塩化物イオンに配位した水のOHの吸収によるものと推測している。

図-2は、波長1300~1500nmにおけるフリーデル氏塩、塩分練りこみコンクリート(塩分濃度30 kg/m³)とコンクリート(塩分濃度1 kg/m³)、水酸化カルシウム粉の近赤外吸収スペクトルである。水酸化カルシウム(単体・粉)は1411nmのピークがあり、コンクリートも同じ1411nmにピークがある。一方フリーデル氏塩のピークは1403nmにある。両者ともにOH基のピークで、フリーデル氏塩のピークはOH基のピークが塩化物イオンの作用

*1 (株) I H I 技術基盤センター 物理・化学グループ 主任研究員 (正会員)

*2 (株) I H I 社基盤事業領域 事業推進部 主幹 博士(工学) (正会員)

*3 (国研) 土木研究所 構造物メンテナンス研究センター 研究員 博士(工学) (正会員)

*4 長岡技術科学大学 工学部 環境社会基盤系 社会基盤マネジメント 教授 博士(工学) (正会員)

で短波長方向にシフトしたものと推測される。

水酸化カルシウムが 1411nm の鋭いピークを持つのに
対し、コンクリートの吸収は 1411nm のピークから短波
長側 1380nm にかけてすそ野が残る傾向にある。フリー
デル氏塩の 1403nm にある吸収ピークは塩化物イオンに
関連する吸収と考えられることから、1380nm から
1411nm の範囲の吸収には塩分濃度の情報が含まれると
考え、塗装面における塩分濃度計測の可能性を検討した。

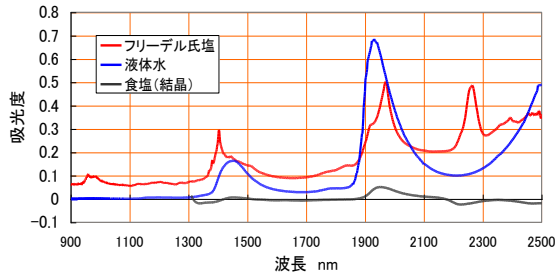


図-1 フリーデル氏塩・液体水の近赤外吸収スペクトル（フリーデル氏塩は反射、水は透過）

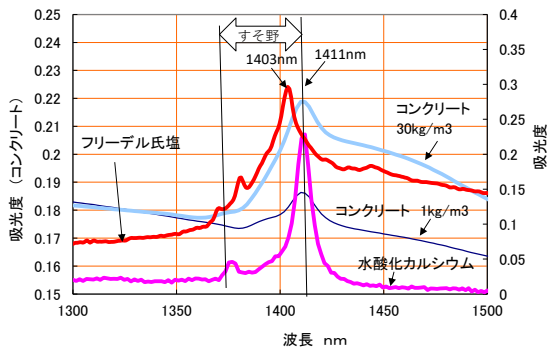


図-2 フリーデル氏塩、水酸化カルシウム、コンクリート（塩分練りこみ 30kg/m³、1kg/m³）、の近赤外吸収スペクトル

2.2 塗装面の塩分付着状況の仮説

1403nm 付近の吸収スペクトルは、塩化物イオンが周辺の水分子に作用して、OH 基に関係する吸収が変化したものと考え、塗装面上に付着した塩分（塩化ナトリウム）の状態を場合分けした。

ここで、塗装面上における塩分の存在形態は、図-3 に示すとおり、A~D の4つの形態のいずれかであると考察した。

A は、塗装のヒビの間に入り込んだイオン化した塩分である。ヒビの中に入っているため、近赤外分光では検出できない。

B は塗装面に付着したイオン化した塩分である。近赤

外分光で検出ができる。

C は水分に溶けた状態で付着している塩分である。水溶液の塩分濃度と水の吸収による影響が考えられる。水層には厚みがあるので、近赤外線が奥まで入らないことを考慮すると、C の状態では全塩分を検知できないと考えられるので、検知範囲の赤枠はC枠の途中までとした。

これに対し、拭き取り法では、水に浸したガーゼで拭き取るので、ABCD の状態すべてを検知するものと考えられる。図-4 に両者の検知範囲を図示した。

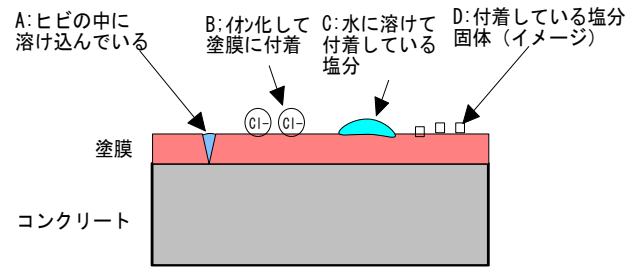


図-3 塗装面に付着した塩化物イオンの状態の仮説

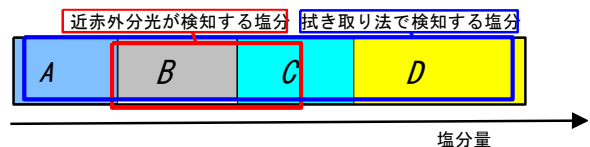


図-4 近赤外分光法と拭き取り法の検知範囲

3. 実験

3.1 試験体の製作

200mm×450mm×40mm のコンクリートの試験体を 14 個製作して、片面に塗装を施した。測定対象予定の橋梁に塗布されているものと同じ種類の塗料を採用し、下塗りは省略し、中塗りを柔軟性エポキシ樹脂塗料、上塗りを柔軟性ポリウレタン樹脂塗料とした。図-5 は型枠内に打設した試験体と、脱枠後に試験体表面へローラーで樹脂塗装している写真である。



図-5 製作中の試験体と塗料の塗布状況

3.2 塩水の塗装面への塗布

塩水は、表-1 に示す要領で目標の表面濃度になるように濃度と容量を調整し、試験体の塗装面になるべく均一になるように塗布した。同じ濃度の試験体を2個ずつ作った。目標の表面濃度は、実測予定の橋梁であらかじめ拭き取り法で計測していた値の範囲に定めた。

仮定したA, B, C, Dの状態について、Bについては、濃度調製をした塩水を塗布後に3日間室内で乾燥させた。Cについては、乾燥後に噴霧器で水滴をつけたものとした。今回の試験は塗装直後であり、表面の傷は無いと考えられるのでAの状態は作れなかったため、ふき取った後のスペクトルで塩分濃度がゼロになることを確認した。Dについては、図-1 から結晶化した食塩単体のスペクトルには吸収がないことが確認されているので、測定は行わなかった。

表-1 塗布塩水の濃度調製

調整塩分濃度	1mlあたり塩分量	塗装面の目標濃度	試験体1枚あたり必要塩分量	試験体1枚に塗る塩水量
%	mg/ml	mg/m ²	mg	ml
0.02	0.2	22	1.5	7.4
0.05	0.5	56	3.8	7.6
0.09	0.9	100	6.8	7.5
0.2	2	222	15	7.5
0.5	5	556	37.5	7.5
0.9	9	1000	67.5	7.5

3.3 近赤外分光法による計測

近赤外線による計測に使用した装置の構成を図-6、装置の写真を図-7 に示す。この装置は、ハロゲンランプから近赤外線をコンクリート表面に照射してその反射光を分光器で分光することで、表面の塩化物イオン濃度を計測する。照射面積は30mm×70mmほどで、ある程度広い面積であり、その範囲の平均濃度が計測される。プローブヘッドにはエンコーダがついた車輪がついており、人力で対象物の表面を走査することで、ライン上の位置と測定値が分かるようになっている。

測定は、塗布のムラも考慮して試験体の表面を1cm間隔で試験体1つに2ライン走査した。1ラインで40点ほどスペクトルが採取できるため、その各点で塩化物イオン濃度を計算した。

この装置は従来、橋梁のコンクリート面の計測に使用しているもので、非塗装のコンクリート表面の塩分濃度に調整されている。そのため、測定される濃度は、単位体積あたりの塩化物イオンの重量であり、単位はkg/m³で示される。

3.4 拭き取り法

近赤外分光の測定値と比較するため、近赤外分光計測

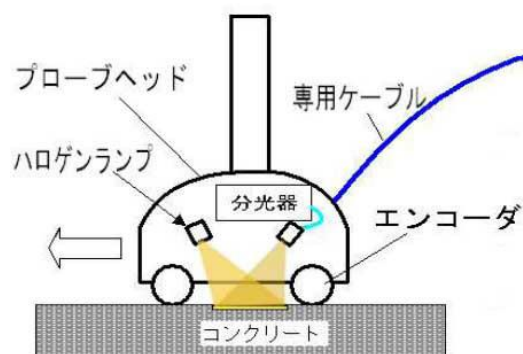


図-6 近赤外分光装置の構成



図-7 近赤外分光装置の写真
コントローラ(左)とプローブヘッド(右)

を実施した。拭き取り法は、日本道路協会による指針⁴⁾に従ったが、試験体の表面が指針に示される50cm×50cmを確保できなかったため、45cm×20cmの範囲で拭き取りを行い、面積比で補正した。塩化物イオン濃度の計測は、イオンメータ(東亜ディーケーケー株式会社製)のHM-42Xを使用した。

拭き取り法の測定値は、1試験体に対し1つである。拭き取り法では、単位面積あたりの塩分濃度がもとめられ、単位はmg/m²で示される。

3.5 計測結果

塩水を塗布したあと3日間乾燥させた試験体の近赤外吸収スペクトルを図-8に示す。図中の1本のスペクトルは同じ目標濃度の試験体の全スペクトルを平均したスペクトルである。濃度の違う7本のスペクトルを同じグラフにプロットした。波長1391nmに塗装面固有と思われる吸収ピークがある。その周辺には特徴的なピークは見つからないが、塩分濃度の高いほうの吸光度が高くなる傾向が確認できる。

図-9は塗装面に横軸には調整した塩水の濃度、縦軸には近赤外分光から出力された表面塩分濃度をプロットしたグラフである。設定濃度と分光分析が相関関係にあり、近赤外分光で塗装面の濃度が計測の可能性が示唆された。

図-10は、近赤外分光法で走査した各ポイントのスペクトルから濃度分布をマップ化したものである。このマップから、塗布した濃度が濃くなるほど高い濃度になることが確認できる。また、各試験体内で濃度ムラも一定範囲に納まっていることが示された。

図-11はガーゼ拭き取り法の測定結果である。目標濃度と値は一致していなかったが、比例関係にあることが確認できたので、今回の試験結果を近赤外分光の検証に使用できるものと判断できる。

図-12は仮説のCの状態を作るため、スプレーで水滴を付着させて濡れた状態の表面にした場合の近赤外吸収スペクトルである。1391nmのピークの右側(長波長部に水の吸収)が確認できる。図-13は近赤外分光法からの出力値である。設定濃度と比例した出力が得られていることが分かる。しかし、図-9と比較して40程度高めの値になった。この結果より、水を付着させると濃度にバイアスが掛かって高めに計測されることが分かった。

図-14は、表面を乾いた布で拭き取った後に測定した近赤外分光の出力値である。ほぼ0であり、検知できていないことが分かった。

以上の結果から、近赤外分光法でコンクリート塗装面で、塩化物イオン濃度の違いで近赤外分光スペクトルが変化することが確認でき、計測可能性があることが分かった。また、水分の影響など、誤差要因も把握できた。

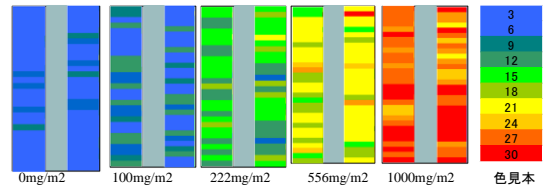


図-10 Bの条件の試験体の濃度分布(近赤外分光の出力)

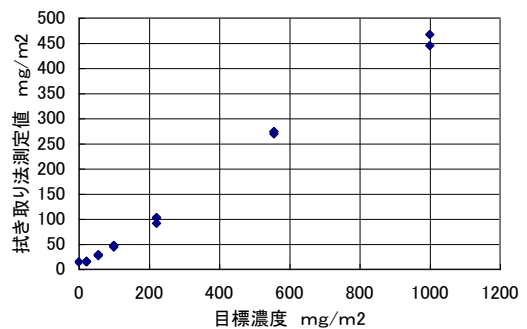


図-11 拭き取り法の結果

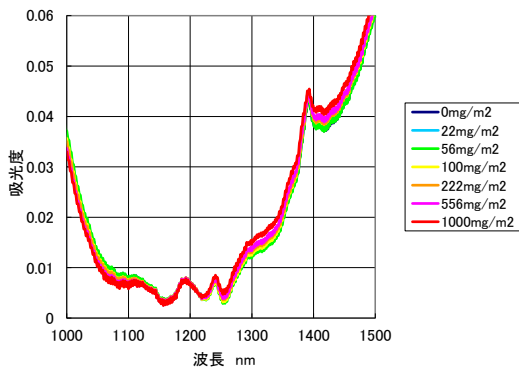


図-8 Bの条件による近赤外吸収スペクトル

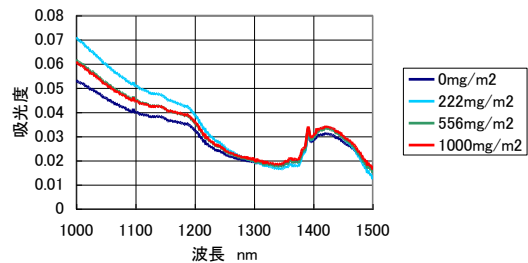


図-12 Cの条件による近赤外吸収スペクトル

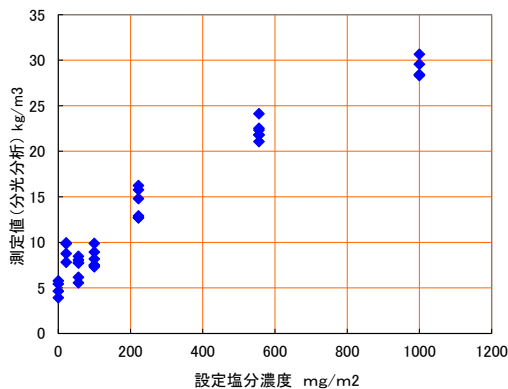


図-9 Bの条件における設定塩分濃度と分光分析の出力値

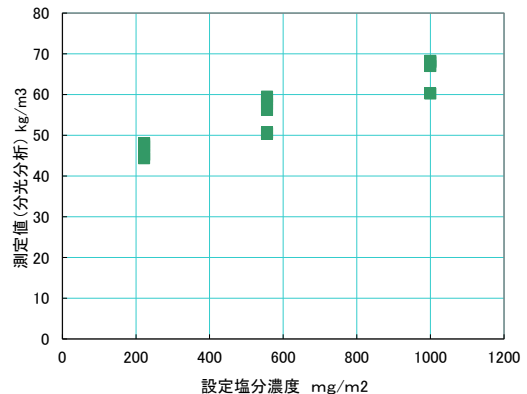


図-13 Cの条件の時の設定塩分濃度と分光分析の出力値

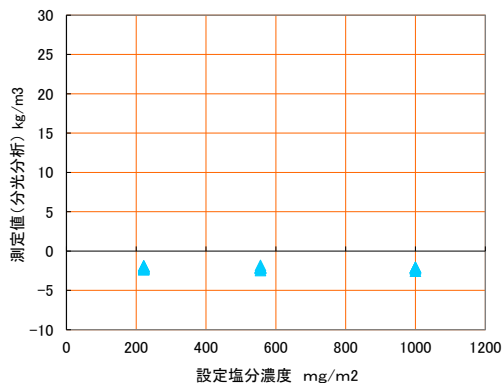


図-14 A の条件の時の設定塩分濃度と分光分析の出力値

4. 実橋計測

4.1 分光分析による計測

対象とした橋梁は、日本海沿岸に位置するコンクリート桁橋で、1975年に竣工、1994年に表面に全面塗装が実施されている。中塗りはエポキシ系、上塗りはウレタン系の樹脂が塗装された。近赤外分光の測定は、図-7に示す装置を用いた。塩分付着状況の確認するため、図-15に示すように測定対象桁を、海側に位置するG1桁、内桁のG2桁、および山側に位置するG6桁とした。G1は走査線が22ライン、G2は23ライン、G6は20ラインで、走査線の全長は約30mであった。また、走査線の間隔は約12cm、スペクトル採取の間隔は5cmピッチとした。全領域の計測にかかった時間は、準備などを含めて5日間であった。計測状況を図-16に示す。

近赤外分光計は塗装をしていない状態で調整しており、出力値は kg/m^3 であるが、塗装面の濃度は拭き取り法の mg/m^2 で比較するので、拭き取り法の値で補正を行う必要がある。補正は、測定した面の中で、濃度が高い箇所、中ぐらいの箇所、低い箇所の3点を選択し、その範囲を拭き取って、付着塩分量を算出した。図-17は、該当範囲の分光分析の値（範囲内の複数点の平均値）と拭き取り法の値をプロットしたものである。これにより、分光分析の値から塗装面の塩分付着量（ mg/m^2 ）に変換する式を算出した。

図-18は補正した後の濃度マップである。マップ中に拭き取りの位置が示されている。

4.2 拭き取り法による計測

補正式に用いた箇所とは別に、付着塩分濃度量の多かったG2から7箇所、G1とG6からそれぞれ4箇所ずつ合計15箇所で拭き取り法を実施した。同位置で測定した分光分析の値と比較したグラフが図-19である。図-19の縦軸は、図-17を用いて近赤外線分光法で計測し

た kg/m^3 の値を mg/m^2 に変換して、横軸の拭き取り法の値と対応させた。ばらつきはあるものの決定係数 R^2 が0.94で、拭き取り法の値と相関関係が見られた。測定は5日間で行い、G1側から順番に計測したが、G1の左側と中心部に濃度の段差が確認された。確認したところ、濃度の段差は異なる日に測定した境目の部分であった。原因は、日によって異なる表面水分の付着状況と推測している。このため、全域測定後に実施していた図-17に示す補正を、今後は測定日ごとに実施することを検討している。

本試験の結果を踏まえた塩害予防保全を行うための調査手順の検討も行っている⁵⁾。



図-15 対象橋梁



図-16 近赤外分光法による計測

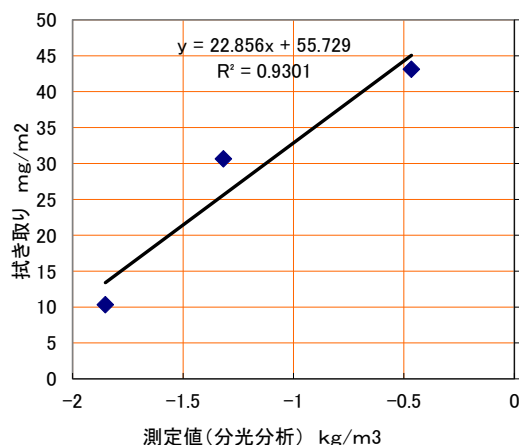


図-17 分光分析の測定値と拭き取り法の値

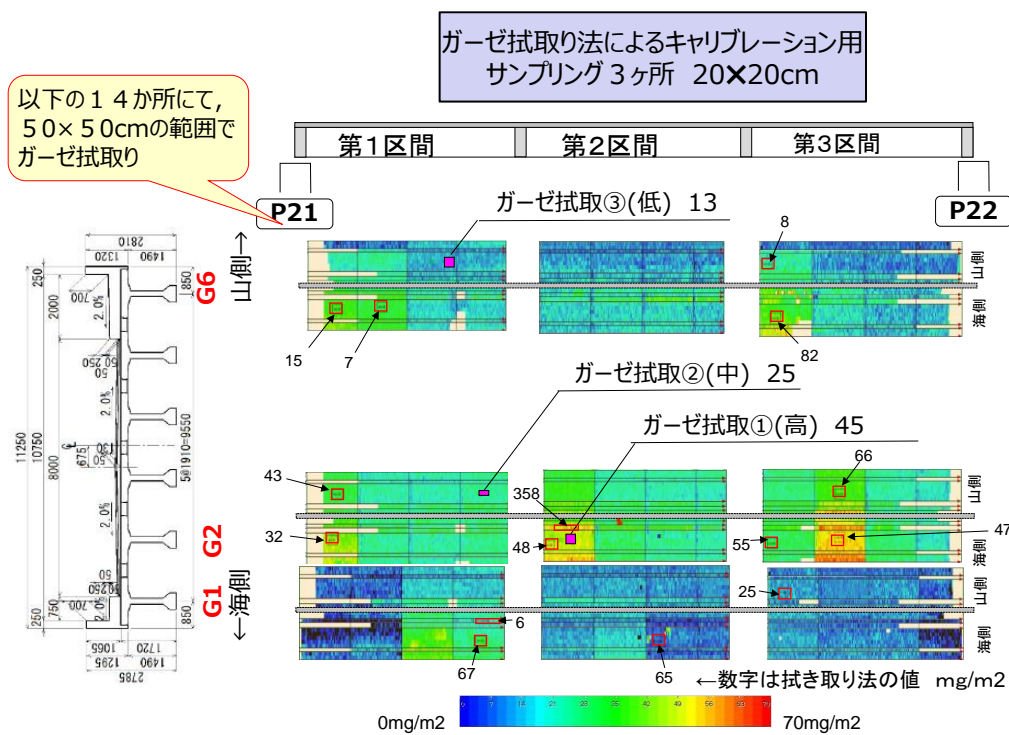


図-18 橋梁の塩分濃度マップ

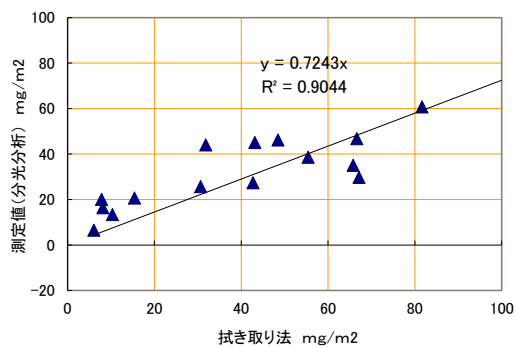


図-19 拭き取り法との比較

5. まとめ

今回の一連の室内試験での評価および実橋における検証によって得られた知見を以下に示す。

- (1) 樹脂塗装されたコンクリート面において、塩化物イオン濃度と近赤外分光の出力値には相関があったことから、近赤外分光法で計測可能であることが示唆された。
- (2) 仮定した「(B)イオン化して塗膜に付着」と「(C)水に溶けて付着」の状態であれば、近赤外分光法で計測できる可能性がある。
- (3) 樹脂塗装された実橋計測において、近赤外分光法で塩分濃度分布を把握することができた。

- (4) 測定日によっては、測定濃度のベースが変わる現象が一部確認された。日により表面の水分付着状況が異なるためと推測しており、測定日ごとの補正を検討している。

参考文献

- 1) 倉田孝男, 塩永 亮介: 近赤外分光分析法を活用したコンクリートの劣化診断, 日本赤外線学会誌, Vol.32, No.1, pp.20-25, 2022
- 2) Ing.haBil.Jochen Stark,Dipl.-Ing.Bernd Wicht, 監訳 杉山隆文: コンクリートの耐久性 改定版 2018 年第一版, 技報堂出版株式会社, pp218, 2018
- 3) 古川 智紀, 上田 隆雄, 郡 政人, 七澤 章, : 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.1, 2008
- 4) 日本道路協会: 道路橋示方書・同解説Ⅲ編コンクリート橋・コンクリート部材編, pp.183-187, 2017.11
- 5) 佐藤純弥, 吉田英二, 櫻庭浩, 石田雅博, 倉田孝男: 塩害を受けた実橋に対する予防保全手法の提案を目的とした簡易的な非破壊塩分量調査, アップグレード論文報告集, Vol.22, 2022