

# 近赤外分光法を用いたコンクリート構造物中の塩化物イオン濃度の現位置推定手法

郡政人\*1 山本晃臣\*2 上田隆雄\*3 水口裕之\*4

## 1. はじめに

近年、コンクリート構造物の早期劣化現象が顕在化してきており、コンクリート構造物の耐久性や品質に対する社会的関心が集まり、コンクリート構造物の劣化状態を効率的に検査・診断する技術が強く求められている。特に塩害劣化は深刻な劣化現象であり、塩害劣化もしくはその可能性のあるコンクリート構造物中の塩化物イオン（以下  $\text{Cl}^-$  と記述）濃度の測定は、一般に JCI-SC4 や JIS A 1154 に準拠して実施される。この場合、現位置での試料採取に加えて、試験室における薬品の使用を伴う化学分析等に多くの時間と労力が必要となる。これに対して、現位置で比較的簡単に短時間でコンクリート中の  $\text{Cl}^-$  濃度を推定する手段として、近赤外分光法を用いた手法が注目されている<sup>1~5)</sup>。

著者らは、これまで近赤外分光法を用いたコンクリート構造物中の  $\text{Cl}^-$  の検出方法および現位置における  $\text{Cl}^-$  濃度の推定方法について研究を進めてきた。本手法の測定概念を図-1 に示すが、本論ではこれらの研究内容とこれらを基に実構造物を測定した結果を報告するものである。

## 2. 近赤外分光法

近赤外分光法とは、近赤外領域（波長 800~2,500nm）の光を対象物に照射し、透過あるいは反射光の吸収に基づく分光法である<sup>6,7)</sup>。近赤外光はエネルギーの低い電磁波でありながら、物質を透過しやすい性質を持っている。このため、近赤外分光法は非破壊、無侵襲の分析法として化学工業、製薬、医療、農業、食品管理など、きわめて広い分野で利用されている。また、1回のスキャンングが1秒以下の短時間で可能であるため、工場のオンライン分析にも応用されはじめている。

コンクリート等の測定対象物を構成する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。近赤外分光法は、その吸光特性を利用して物質に含まれている特定の分子や濃度を検出する技術の一つである。コンクリートの劣化を対象とした場合、セメントペースト部の分子が化学的に変化する炭酸化、塩害、硫酸劣化およびアルカリ骨材反応の検出の可能性が挙げられる。

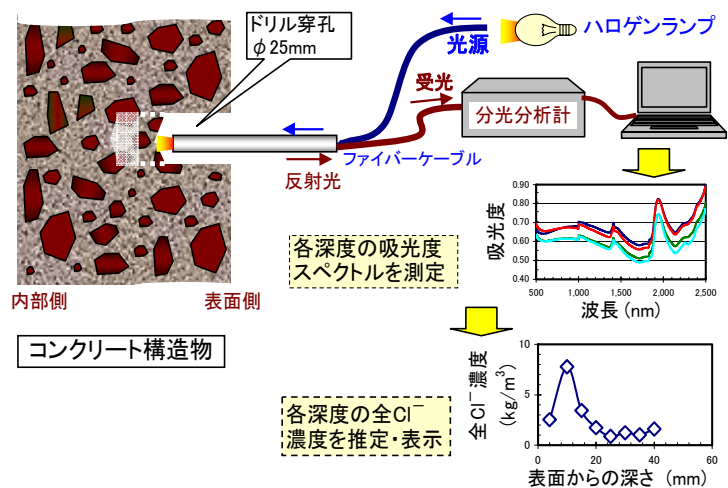


図-1 本手法の測定概念

\*1 (株)フジタ建設コンサルタント 事業本部長 博(工)

\*2 (株)フジタ建設コンサルタント 第2事業部係長

\*3 徳島大学大学院准教授 ソシオテクノサイエンス研究部エコシステムデザイン部門 工博

\*4 徳島大学大学院教授 ソシオテクノサイエンス研究部エコシステムデザイン部門 工博

### 3. 近赤外分光法による全 $\text{Cl}^-$ 濃度の推定方法

#### 3.1 近赤外分光法による $\text{Cl}^-$ の検出

近赤外分光法は一回の測定で多成分の同時分析が可能であるが、その反面、測定対象物が多成分で構成されていると、各成分の吸光度が重なり合ったスペクトルとして測定される。このため、検出物以外の成分が出来る限り影響しない波長域で検出する方法が一般的である。著者らのこれまでの研究<sup>5,8)</sup>によって、近赤外分光法によって検出している  $\text{Cl}^-$  はフリーデル氏塩（以下、FCI と記載）であることを確認している。純合成によって作製した FCI 単体の吸光度スペクトルを図-2 に示す。図-2 には参考として、純合成したモノサルフェート (AFm) 単体および試薬の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と  $\text{CaCO}_3$  の吸光度も示している。図-2 に示すように、FCI の吸光度ピークは波長 1,407nm, 1,962nm および 2,266nm 付近に見られる。これらのピークの中で、波長 1,407nm 付近は水分<sup>7)</sup>および  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と重なり、波長 1,962nm 付近は水分<sup>7)</sup>や AFm の大きな吸光度ピーク域と重なる。これらのことから、FCI の検出は波長 2,266nm 付近の吸光特性を対象とした。

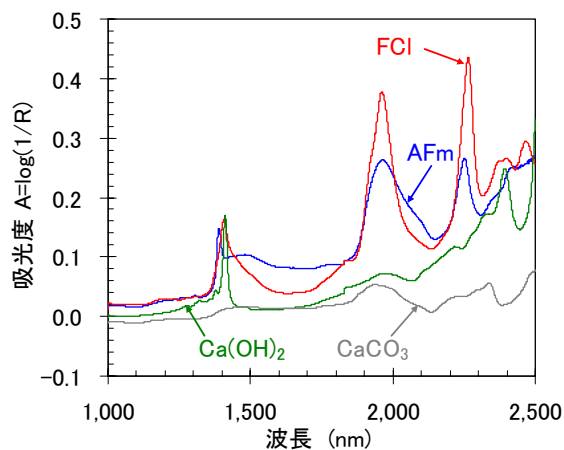


図-2 セメント水和物の吸光度スペクトル

#### 3.2 モルタル供試体の吸光度スペクトル

モルタルに  $\text{Cl}^-$  を混入した供試体試料の吸光度スペクトルを図-3 に示す。図中の数字は混入した  $\text{Cl}^-$  量を示している。これによると、混入  $\text{Cl}^-$  量に伴って波長 2,230 ~ 2,300nm 付近の吸光度が変化し、波長 2,260nm 付近の吸光度ピークが混入  $\text{Cl}^-$  量と共に大きくなっていることが分かる。この吸光度ピークは前述のとおり主に FCI によるものである。

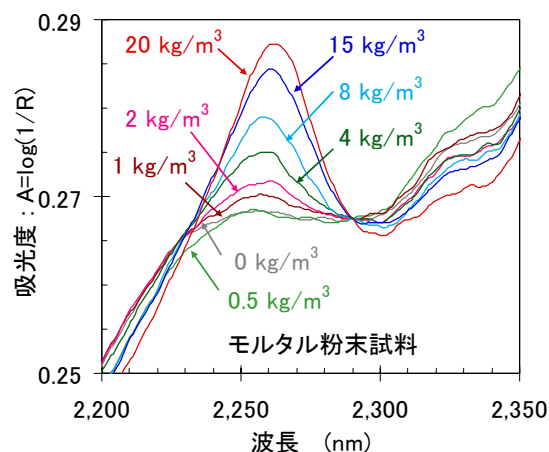


図-3 モルタルの吸光度スペクトル

次に、セメント種類の異なるモルタル供試体の吸光度スペクトルを図-4 に示す。いずれの供試体も  $\text{Cl}^-$  を混入していないが、セメント種類が異なると波長 2,260nm 付近の吸光度が異なっている。特に、高炉セメント B 種を使用した場合、波長 2,250nm 付近に吸光度の小さなピークが見られる。高炉セメント B 種は AFm や FCI の生成の元となる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有量が多い。図-2 で示したように AFm の吸光度ピークは波長 2,252nm 付近に見られ、波長 2,250nm 付近の吸光度ピークは AFm によるものと推察された。

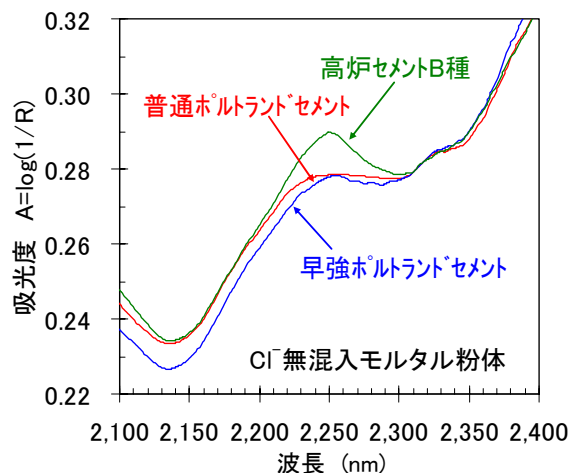


図-4 セメント種類による吸光度スペクトルの変化

#### 3.3 全 $\text{Cl}^-$ 濃度の推定方法

前述したように、 $\text{Cl}^-$  を混入したモルタル供試体の波長 2,260nm 付近の吸光度ピークは FCI と AFm が合成されたものである。このような多成分試料から濃度を推定する場合、近赤外分光法では重回帰分析等の多変量解析による推定方法が一般的に用いられている<sup>6,7)</sup>。

そこで、AFmとFCIのピーク波長(2,252 nmおよび2,266 nm)における吸光度と、吸光度が変化する範囲(波長2,230 nm~2,300 nm)の4波長における吸光度を説明変数とし、式(1)に示す重回帰分析を用いて全Cl<sup>-</sup>濃度を推定した。普通ポルトランドセメント(MO)、早強ポルトランドセメント(MH)および高炉セメントB種(MB)を用いて作製したモルタル試料の測定結果を用いて重回帰分析を行った結果を図-5に示す。図-5によるとセメントの種類によるバラツキが殆ど見られない。このことから、式(1)の重回帰分析を用いることによりセメント種類に関係なく全Cl<sup>-</sup>濃度の推定が可能であることが分かった。

$$C_{total} = a + b \cdot A_{2,230} + c \cdot A_{2,252} + d \cdot A_{2,266} + e \cdot A_{2,300} \quad (1)$$

ここに、C<sub>total</sub> : 全Cl<sup>-</sup>量 (kg/m<sup>3</sup>)

a,b,c,d,e : 定数

A : 各波長(nm)における吸光度

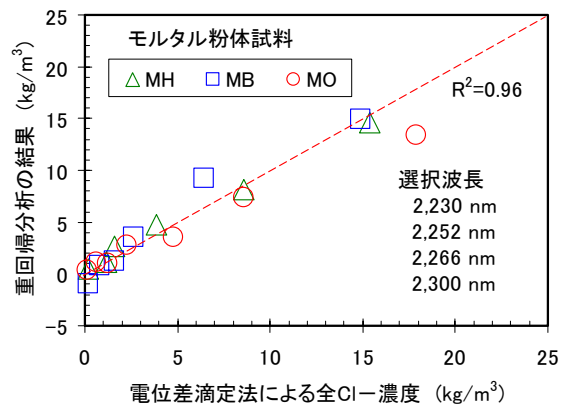


図-5 重回帰分析の結果

### 3.4 小径ドリル穿孔先端面の測定による硬化コンクリート中のCl<sup>-</sup>濃度の推定方法の検討

実構造物のコンクリート中のCl<sup>-</sup>濃度を検出する場合、対象構造物へのダメージを最小とすることが要求される。そこで、図-1に示したように、小径のドリル穿孔先端面の測定によりコンクリート中のCl<sup>-</sup>濃度を検出する方法について検討した。この場合、測定範囲内に骨材が存在すると、その骨材の面積比(厳密には微少な体積比)が大きくなるほど、検出されるCl<sup>-</sup>濃度が少なくなると考えられた。さらに、骨材はその岩組成により様々な吸光特性を示す<sup>11)</sup>ため、仮に波長2,230 nm~2,300 nmの測定波長域内に影響する粗骨材が存在すると、Cl<sup>-</sup>濃度を精度よく推定できない場合が想定された。そこで、粗骨材の影響を取り除く方法として、ドリル穿孔による穿孔先端面のモルタル部のみを測定する方法について検討を行った。

コンクリート供試体に対するCl<sup>-</sup>濃度(Cl<sup>-</sup>con)は、図-6を参考として式(2)で表現できる。また、コンクリート供試体において粗骨材を除いたモルタル部に対するCl<sup>-</sup>濃度(Cl<sup>-</sup>mor)は式(3)で表される。式(2)と式(3)より、両者の関係は式(4)で示される線形関係にある。このため、モルタル部のCl<sup>-</sup>濃度を測定してコンクリート全体としてのCl<sup>-</sup>濃度を理論的に計算することが可能となる。この場合、コンクリート供試体において、穿孔先端面のモルタル部を正確に識別して測定することが重要である。著者らのこれまでの研究<sup>9)</sup>によって、コンクリート供試体とモルタル供試体を用いて検討した結果、コンクリート供試体の穿孔先端面のモルタル部を正確に測定できることを確認している。

$$Cl^{-}con = Cl^{-} / Vc \quad (2)$$

$$Cl^{-}mor = Cl^{-} / (Vc - VG) \quad (3)$$

$$Cl^{-}mor = \alpha \cdot Cl^{-}con \quad (4)$$

ここに、Cl<sup>-</sup>con : コンクリートのCl<sup>-</sup>濃度 (kg/m<sup>3</sup>)

Cl<sup>-</sup>mor : モルタル部のCl<sup>-</sup>濃度 (kg/m<sup>3</sup>)

VC : コンクリートの体積 (m<sup>3</sup>)

VG : コンクリート中の粗骨材の体積 (m<sup>3</sup>)

α : 係数 Vc / (Vc - VG)

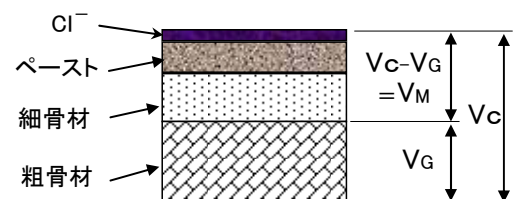


図-6 コンクリートの構成材料

#### 4. 近赤外分光法による実構造物の全 $\text{Cl}^-$ 濃度の推定

##### 4.1 実構造物における本手法の適用

3.4で述べたように、コンクリート供試体に対してドリル穿孔先端面のモルタル部を測定することによって硬化コンクリート中の全  $\text{Cl}^-$  濃度を推定する方法の適用性を確認している。そこで、図-8のフローに示すように、事前調査と本調査の2段階測定により、コンクリート構造物中の全  $\text{Cl}^-$  濃度の推定手法が提案できる。

まず、事前調査において、ドリル穿孔面のモルタル部の近赤外分光測定を行うとともに、ドリル穿孔時に採取した粗骨材を含む粉体を用いて、電位差滴定法等によりコンクリートに対する全  $\text{Cl}^-$  濃度を測定する。

これらを1~2cm間隔で深さ方向に測定し、両測定値から式(4)の係数  $\alpha$  を考慮した式(1)の検量線を作成する。次に、本調査として同構造物の任意位置を穿孔して穿孔面のモルタル部の吸光度を測定し、上記の検量線を用いてコンクリートに対する全  $\text{Cl}^-$  濃度を推定することが可能と考えられる。

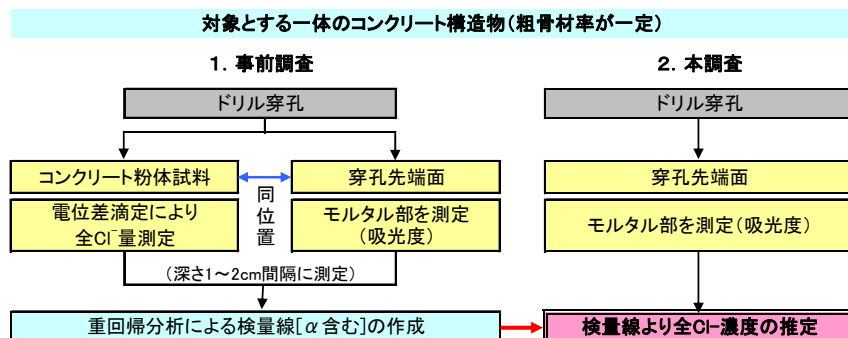


図-8 実構造物中の全  $\text{Cl}^-$  濃度の推定方法

##### 4.2 感潮河川内の橋梁(1)の測定結果

###### (1) 対象橋梁の概要と全 $\text{Cl}^-$ 濃度分布の実測値

本対象橋梁を写真-1に示すが、建設後39年経過した感潮河川内に位置する橋梁であり、中間橋脚を対象として検討を行った。  $\text{Cl}^-$  濃度の調査箇所は海上大気中(記号 S:TP+2.4m)と飛沫帯(記号 W:TP+1.4m)の2箇所とした。構造物表面から1箇所当たり5孔を  $\phi 25\text{mm}$  のドリル穿孔によって深さ2cm間隔で粉末試料を採取し、JIS法にしたがって全  $\text{Cl}^-$  濃度を測定した。JIS法による全  $\text{Cl}^-$  濃度分布の実測値を図-9に示す。なお、中性化深さはS箇所が12mm、W箇所が2mmであった。

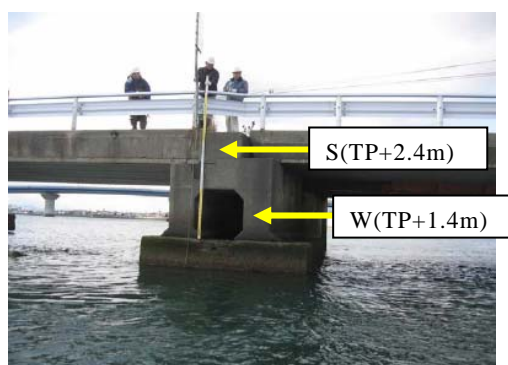


写真-1 対象構造物と調査位置

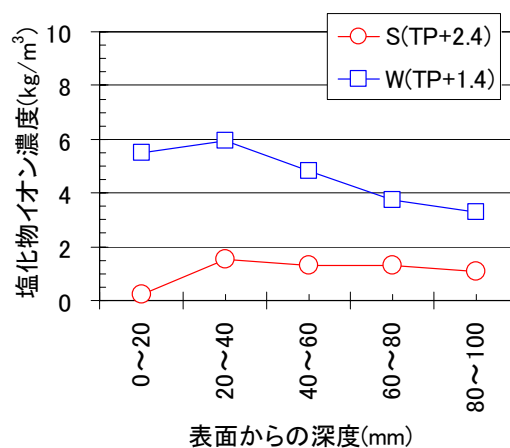


図-9 全  $\text{Cl}^-$  濃度分布の実測値

###### (2) 近赤外分光法による測定

ドリル穿孔による粉末試料採取と同時に、深さ10mm間隔で穿孔先端面のモルタル部の吸光度を測定した。測定は対象深さの5孔の穿孔先端面において各5測定ずつ行い、計25の測定値からモルタル部の測定値を抽

出し、これを平均して対象深さの測定値とした。

参考として、W 箇所の測定結果を図-10 に示す。図-10 には、同じ深さ 50mm 位置での粗骨材部およびモルタル部の吸光度スペクトルを示している。著者らのこれまでの研究<sup>11)</sup>において、コンクリートに使用されている骨材は波長 2,210nm 付近および波長 2,350nm 付近に吸光度ピークが存在することを確認している。この領域に吸光度ピークが存在する測定値は粗骨材を測定しているものとして排除し、残りの測定値を平均してモルタル部の吸光度の測定値とした。

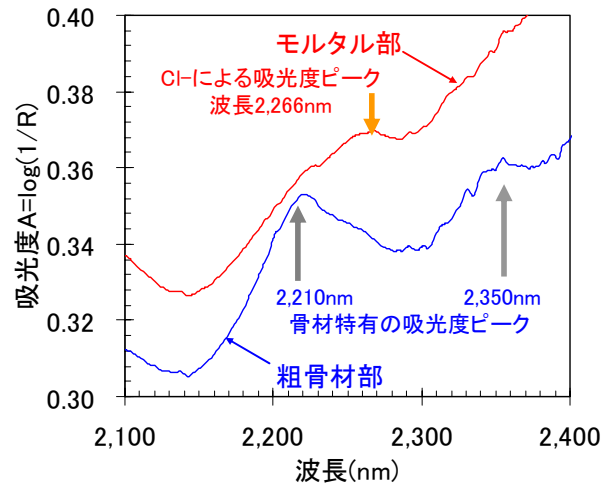


図-10 W 箇所の吸光度スペクトル  
(深度 50mm 位置)

### (3) 重回帰分析による全 Cl<sup>-</sup>濃度の推定

JIS 法に準拠した測定から、10 試料の全 Cl<sup>-</sup>濃度データを取得している。ここで、S 箇所の表層部は中性化が進行しているため、これを排除した 9 試料を用いて図-8 に示す方法で全 Cl<sup>-</sup>濃度を推定した。

式(1)に示す重回帰分析は 4 つの説明変数を用いるため、分析には 5 試料以上のデータが必要となる。そこで、分析用に 5 試料の測定値を用いて検量線を作成し、この検量線を用いて残りの 4 測定の吸光度から全 Cl<sup>-</sup>濃度を推定した。その結果を図-11 および表-1 に示す。推定値と実測値の差は、-0.20~+0.41kg/m<sup>3</sup>となり、ほどよく推定できていると言える。参考として、9 試料の全てを用いて検量線を作成した場合を図-12 および表-1 に示す。この場合の残差は-0.14~+0.21 kg/m<sup>3</sup>であり、精度の良い検量線が作成されている。このように、より多くの試料を用いるほど精度の良い検量線が作成できることが分かった。

表-1 重回帰分析の結果

参照図番号	試料数	R <sup>2</sup>	a 切片	b (2,230)	c (2,252)	d (2,266)	e (2,300)
図-11	5	1.000	4.933	-306.306	48.560	444.590	-193.843
図-12	9	0.996	4.738	-317.321	132.009	463.273	-285.647

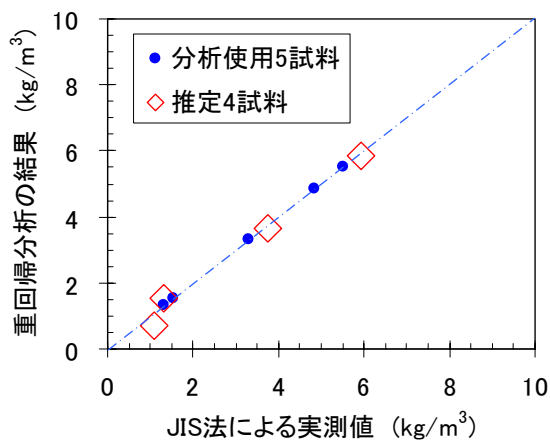


図-11 分析および推定結果

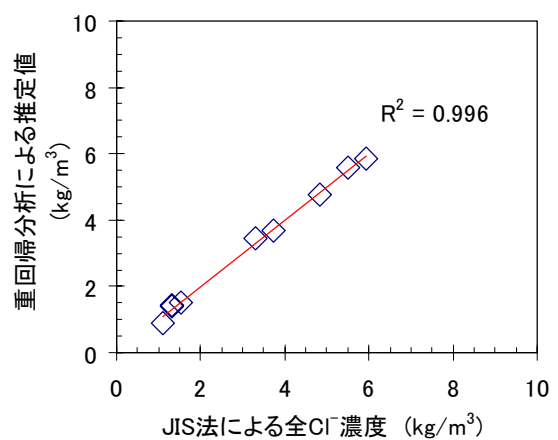


図-12 9 試料による重回帰分析の結果



### 4.3 山地部橋梁(2)の測定結果

対象とした構造物を図-13に示す. 本構造物は建設後30年程度経過した山間部に位置する2径間のPC橋梁で, 冬季には比較的多くの凍結防止剤が散布され, 伸縮装置からの漏水も見られる構造物である. 本検討では, 凍結防止剤の散布により $Cl^-$ の浸透が想定された中間橋脚を対象として, 図-8に示した内容を実施した<sup>10)</sup>.

直径25mmのドリルビットを用いて深さ2cm間隔の試料を深度10cmまで採取し, JIS法により全 $Cl^-$ 濃度を測定した. その結果を図-14に示す. 近赤外分光法による測定は写真-2に示すように, ドリル穿孔時に深さ1cm間隔で深度6cmまで測定した.

BおよびD箇所の2孔における6試料の測定値を用いて検量線を作成し, この検量線を用いて残りの5測定の吸光度から全 $Cl^-$ 濃度を推定した. その結果を図-15および表-2に示す. 推定値と実測値の差は, 1試料を除き $\pm 0.5kg/m^3$ 程度となった. 参考として, 全ての試料を用いて検量線を作成した場合を図-15および表-2に示す. この場合の残差は $-0.44\sim +0.31 kg/m^3$ であり, (1)橋梁と同様, 精度の良い検量線が作成されている.

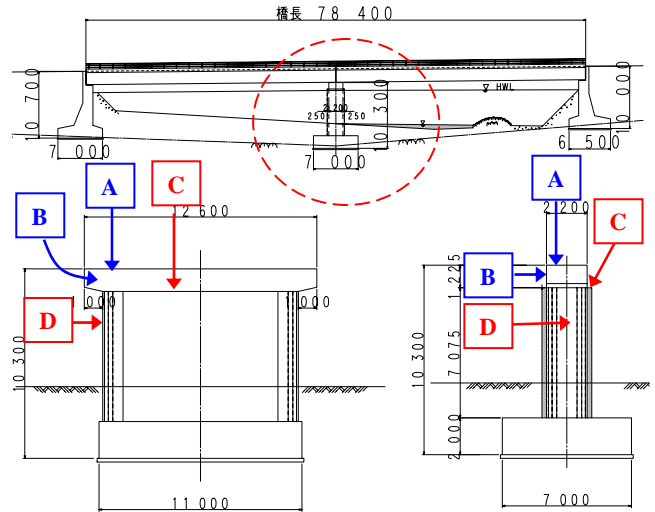


図-13 橋梁一般図と調査位置

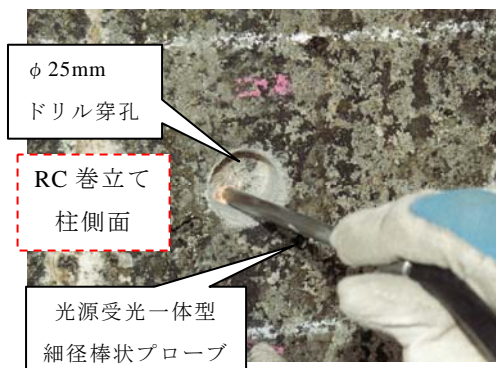


写真-2 近赤外分光法による測定状況

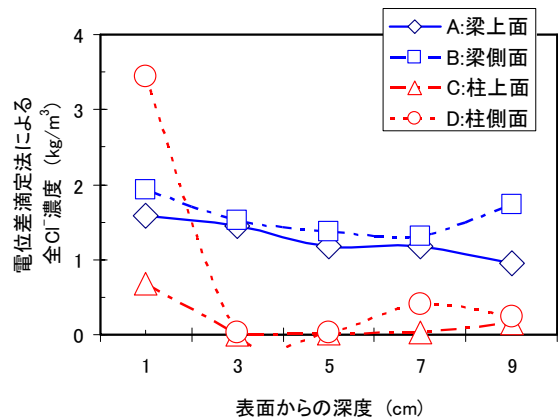


図-14 全 $Cl^-$ 濃度分布の実測値

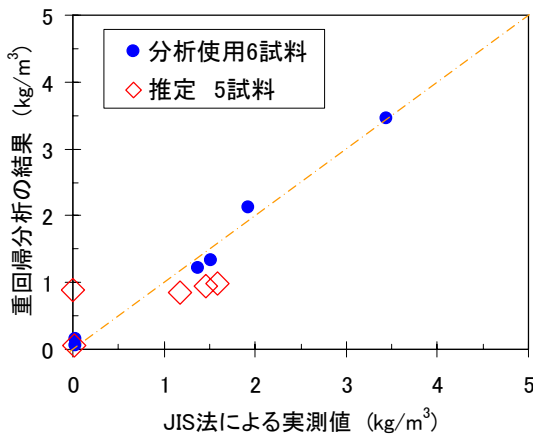


図-15 分析および推定結果

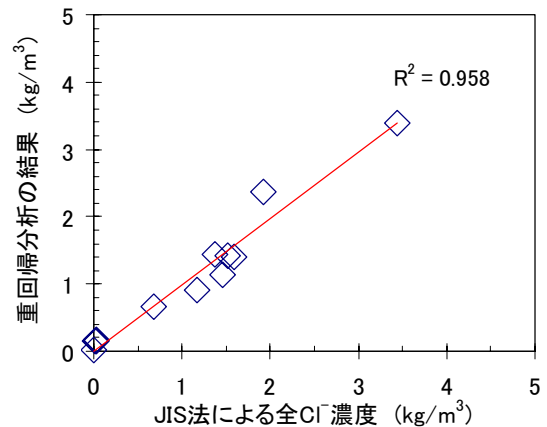


図-16 全試料による重回帰分析の結果

表-2 重回帰分析の結果

参照図 番号	試料数	R <sup>2</sup>	a 切片	b (2,230)	c (2,252)	d (2,266)	e (2,300)
図-15	6	0.986	-1.465	-235.677	835.821	-278.884	-317.585
図-16	11	0.958	-1.013	-248.338	743.466	-168.683	-323.438

#### 4.4 2橋を対象とした重回帰分析

以上の検討では、山地部の橋梁と海洋環境下の橋梁に対して個別に検討してきた。ここでは、2橋の測定結果を併せて重回帰分析を行った。その結果を図-17および表-3に示す。この2つの構造物に使用されているコンクリートは、使用材料である骨材の量や種類などが異なっていると考えられる。本手法における吸光度測定は穿孔先端面のモルタル部を測定しているため、測定値には粗骨材量の影響に加えて細骨材種類の影響も含まれている。細骨材にはCl<sup>-</sup>を検出する波長域に影響を及ぼす鉱物が含まれている場合があり<sup>11)</sup>、これらの影響によって精度が低下したものと推察される。次に、実測値と推定値の差を図-18に示す。これによると、概ね±0.5kg/m<sup>3</sup>の誤差範囲となっており、任意の構造物に対して本手法を用いて全Cl<sup>-</sup>濃度を求めた場合、同程度の誤差で推定できるものと推察される。

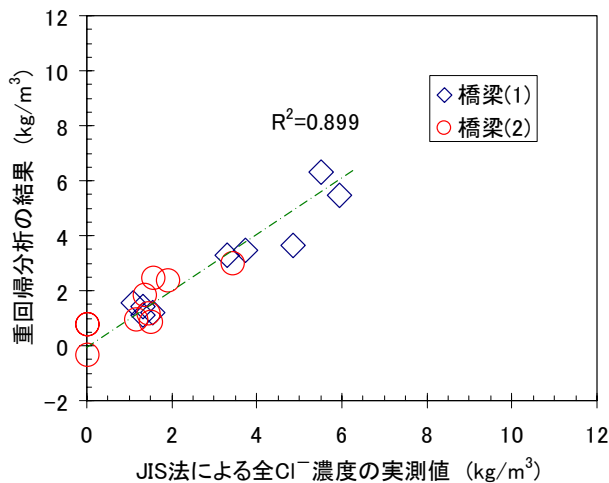


図-17 重回帰分析の結果

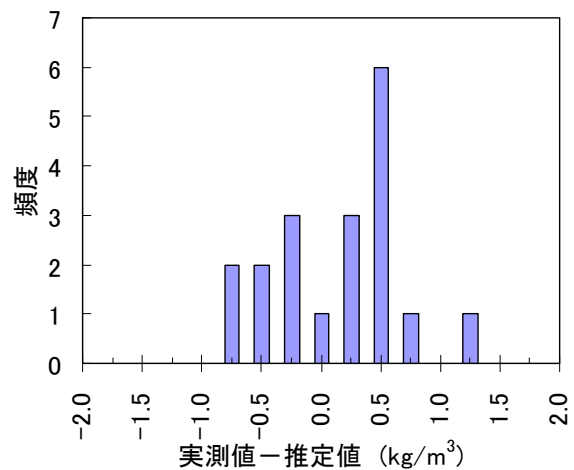


図-18 分析による残差

表-3 重回帰分析の結果

参照図 番号	試料数	R <sup>2</sup>	a 切片	b (2,230)	c (2,252)	d (2,266)	e (2,300)
図-17	20	0.899	3.563	13.470	-376.713	776.960	-413.864

#### 5. まとめ

近赤外分光法を用いて実構造物を測定した結果、コンクリートの全Cl<sup>-</sup>濃度を精度良く推定できることが分かった。近赤外分光法は一回の測定で複数の劣化因子が検出できることが大きな特徴の一つである。そこで、今後は図-19に示すように、中性化、アルカリ骨材反応および化学的浸食などと、塩害との複合劣化事例において、多因子の同時診断の可能性も検討する予定である。Cl<sup>-</sup>濃度分布の将来予測については、本研究における全Cl<sup>-</sup>濃度の推定手法により見掛けの拡散係数を用いた予測が可能である。これに対して、近赤外分光法によってFCI、吸着Cl<sup>-</sup>、遊離Cl<sup>-</sup>の分離が可能となれば、図-20に示すように、固定Cl<sup>-</sup>と自由Cl<sup>-</sup>イオンの平衡状態を表すモデルに実効拡散係数を用いて、Cl<sup>-</sup>の遊離・移動・固定を考慮したCl<sup>-</sup>の浸透予測の高

精度化に繋がることを期待できる。

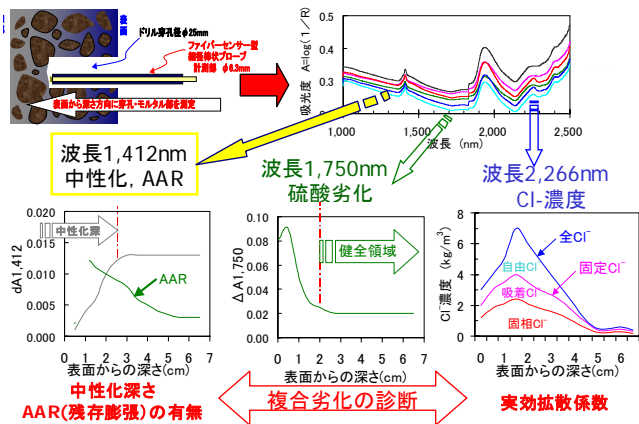


図-19 多成分の同時分析

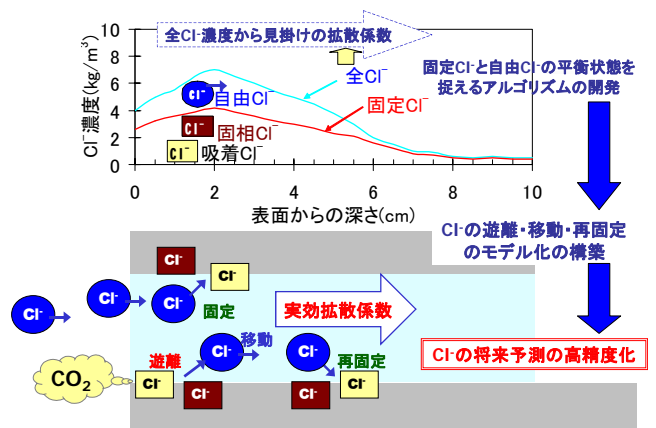


図-20 Cl<sup>-</sup>濃度の将来予測の高精度化

参考文献

- 1) 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集, Vol.28, No.1, pp.1865-1870, 2006
- 2) 北沢聡之, 山下英俊, 蓮井昭則, 魚本健人: 近赤外分光法を用いたコンクリート表面の塩化物イオン濃度推定に関する研究(その2) 適用性について, 土木学会第62回年次学術講演会, pp.59-60, 2007
- 3) 戸田勝哉, 倉田孝男, 喜多達夫, 魚本健人: ケモメトリックス手法を用いた近赤外領域でのコンクリート診断技術開発, コンクリート工学, Vol.45, No.11, pp.20-26, 2007
- 4) 郡政人, 古川智紀, 上田隆雄, 水口裕之: 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.2, pp.769-774, 2007
- 5) 郡政人, 古川智紀, 上田隆雄, 水口裕之: 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量の推定, Cement Science and Concrete Technology, No.61, pp.189-196, 2008
- 6) 岩本睦夫, 河野澄夫, 魚住純: 近赤外分光法入門, 幸書房, 1994
- 7) 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
- 8) 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, pp.843-848, 2008.7
- 9) 郡政人, 古川智紀, 上田隆雄, 水口裕之: 近赤外分光法を用いたコンクリート中の塩化物イオン濃度の推定手法に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.2, pp.745-750, 2008
- 10) 山本晃臣, 郡政人, 古川智紀, 上田隆雄, 水口裕之: 近赤外分光法による塩化物イオン濃度の推定手法に関する検討, 土木学会第63回年次学術講演会, pp.317-318, 2008
- 11) 郡政人, 立川亮, 上田隆雄, 水口裕之: 細骨材種類が近赤外分光法によるモルタル中の塩化物イオン濃度推定に与える影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.1975-1980, 2009