

近赤外分光法によるセメント硬化体中の $\text{Cl}^-$ 濃度の推定

徳島大学大学院 学生会員 ○古川智紀  
 フジタ建設コンサルタント 正会員 郡 政人  
 徳島大学大学院 正会員 上田隆雄  
 徳島大学大学院 フェロー会員 水口裕之

## 1. はじめに

近年、社会問題となっているコンクリート構造物の早期劣化現象の中でも塩害あるいは中性化によるコンクリート中の鉄筋腐食は深刻な劣化現象といえる。塩害により劣化したコンクリート構造物の詳細点検項目として、コンクリート中の $\text{Cl}^-$ 濃度分布が測定されるが、現在一般的に適用される電位差滴定法(JIS法)は結果を得るために、多大な時間や労力が必要となる。そこで、本研究では現場で短時間にコンクリート中の $\text{Cl}^-$ 濃度を推定する手法として近赤外分光法に着目し、あらかじめ $\text{Cl}^-$ を混入したセメントペーストおよびモルタル供試体に対して本手法を適用することで、コンクリート中の $\text{Cl}^-$ 濃度推定精度向上のための基礎的データを得ることを試みた。

## 2. 実験概要

表-1 供試体の種類と略記

Step	形状	寸法	硬化体	セメント種類	W/C	混入 $\text{Cl}^-$ 量( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
1	円盤状	直径15cm×厚さ4cm	ペースト:P	普通:0	40	0, 2, 4, 8, 15, 20
			モルタル:M	普通:0	50	0, 2, 4, 8, 15, 20
2	角柱	10×10×20cm	モルタル:M	普通:0	40, 60	0, 2, 8
	円柱	直径5cm×高さ10cm		早強:H, 高炉:B	50	0, 1, 2, 4, 8, 15

供試体表示例 MO60-8 (M:硬化体, 0:セメント種類, 60:水セメント比, 8:混入 $\text{Cl}^-$ 量)

本研究では、表-1に示す供試体を作製し、集塵機能付きのドリルでφ20mmの削孔を行い、0.15mmふるいを全通するまで砕いた。その後、

電位差滴定法により $\text{Cl}^-$ 濃度を測定するとともに、近赤外分光法により同試料を測定した。なお、円柱供試体は封緘養生を1ヶ月間行いながら経時的に表面測定を行った。

## 3. 実験結果

3.1  $\text{Cl}^-$ 混入による吸光度の変化

コンクリート中に浸透した $\text{Cl}^-$ は、細孔溶液中に存在する自由 $\text{Cl}^-$ と水和生成物に固定されている固定 $\text{Cl}^-$ 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 $\text{Cl}^-$ は、フリーデル氏塩(以降F塩と記述)等として水和生成物と結合している固相 $\text{Cl}^-$ と、C-S-H等の水和物に吸着している吸着 $\text{Cl}^-$ とに分けられる。このF塩は浸透した $\text{Cl}^-$ がモノサルフェート(以降AFmと記述)と反応して生成される。

図-1に $\text{Cl}^-$ 混入の有無によるモルタル試料の吸光度の変化を示す。参考のため、AFmとF塩の吸光度も示した。 $\text{Cl}^-$ の混入によりAFmがF塩に変化したため波長2,260nm付近の吸光度が増加していることが確認できる。

次に、MO60-8円柱供試体表面における打設後の経時測定を行った結果を図-2に示す。凡例の数字は打設後の日数を示しており、水和とともに波長2,260nm付近の吸光度が増加している。 $\text{Cl}^-$ はセメント水和生成物に固定されることから、波長2,260nm付近の吸光度の変化は固定 $\text{Cl}^-$ によるものと考えられる。

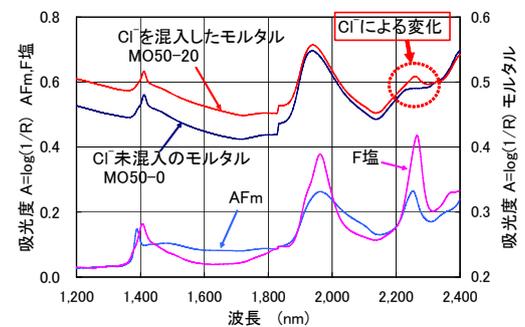
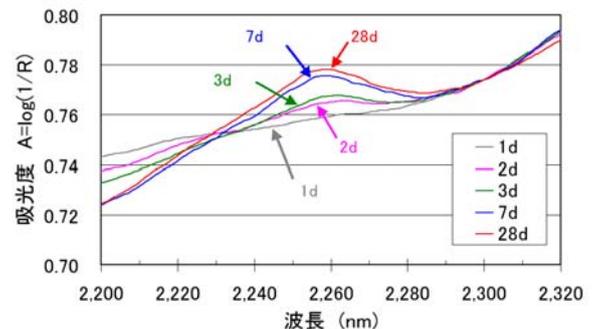
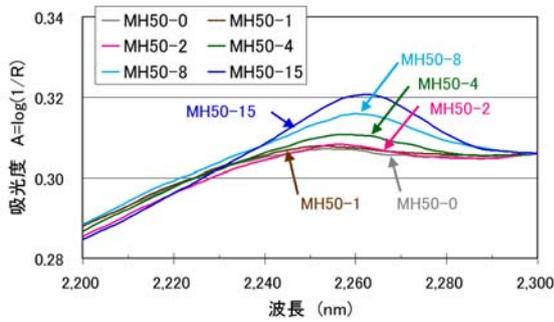
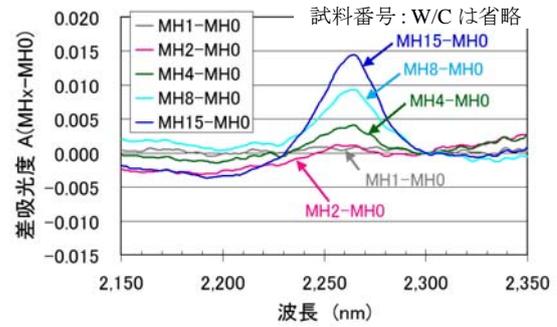
図-1  $\text{Cl}^-$ 混入による吸光度の変化

図-2 吸光度の経時変化

キーワード 近赤外分光法、フリーデル氏塩、吸光度、差スペクトル

連絡先〒770-8506 徳島市南常三島町 徳島大学大学院建設システム工学研究室 TEL:088-656-2153 FAX:088-656-7351

図-3 Cl<sup>-</sup>混入量による吸光度の変化図-4 Cl<sup>-</sup>混入量による差吸光度

### 3.2 Cl<sup>-</sup>混入量の推定

早強セメントを使用したモルタル供試体の吸光度スペクトルを図-3に示す。試料番号の末尾の数字は混入したCl<sup>-</sup>量(kg/m<sup>3</sup>)を示しており、Cl<sup>-</sup>量の増加に伴って波長2,260nm付近の吸光度が増加していることがわかる。次に、Cl<sup>-</sup>混入の影響を見やすくするために図-3と同じ一連の試料を用いて、Cl<sup>-</sup>未混入試料の吸光度と各混入試料との吸光度差を計算した結果を図-4に示す。Cl<sup>-</sup>の混入により吸光度が変化する波長は、2,230nm~2,300nm付近の範囲であり、そのピークが2,260nm付近であることがわかる。

ランベルト-ベール則において、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から、式(1)と図-5に示す吸光度の差スペクトルを用いてCl<sup>-</sup>量との関係を検討した。

$$\Delta A_{2,260} = A_{2,260} - \left( A_a + \frac{A_b - A_a}{\lambda_b - \lambda_a} \times (\lambda_{2,260} - \lambda_a) \right) \quad (1)$$

各種供試体の全Cl<sup>-</sup>量と差スペクトル $\Delta A_{2,260}$ との関係を図-6に示す。普通セメントを用いたペーストとモルタルは、ほぼ同一の関係式となり骨材の有無による影響は少ないと考えられる。しかしながら、セメントの種類が異なると関係式も異なっている。これはF塩の生成に影響する酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の成分量が異なるためと考えられる。一方、全体的に見ると全Cl<sup>-</sup>量の増加に伴って差スペクトルの増加が小さくなっている。これは前述のとおり、今回の測定で検出された物質が固定Cl<sup>-</sup>と考えられるためである。この固定Cl<sup>-</sup>については、固相Cl<sup>-</sup>であるF塩の検出が確認できたものの、吸着Cl<sup>-</sup>の影響が未確認である。今後、この確認を行うとともに、全Cl<sup>-</sup>量を推定するために、これらCl<sup>-</sup>の各形態の平衡関係を含めた検討が必要である。

### 4. まとめ

本研究で得られた結果をまとめると以下のとおりである。

- 1) セメント硬化体を近赤外分光法により測定した結果、Cl<sup>-</sup>を混入すると波長2,230nm~2,300nm付近の吸光度スペクトルが変化し、波長2,260nm付近にピークが表れた。
- 2) 普通セメントを用いたペーストとモルタルにおいて、全Cl<sup>-</sup>量と差スペクトルの関係はほぼ同一であった。
- 3) 使用するセメントの種類により全Cl<sup>-</sup>量と差スペクトルの関係は異なる関係となった。

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, 2006. 4

謝辞: 本研究を行うにあたり、純合成したフリーデル氏塩とモノサルフェート水和物を電気化学工業(株)の七澤章氏より提供して頂きました。ここに記して感謝の意を表します。

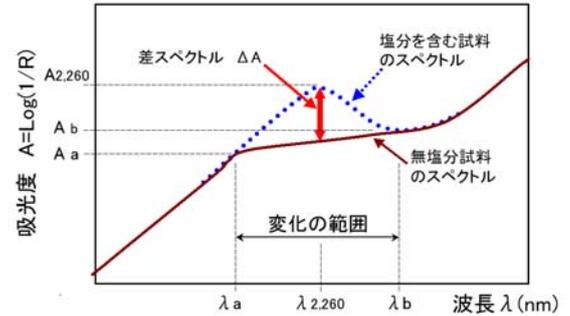
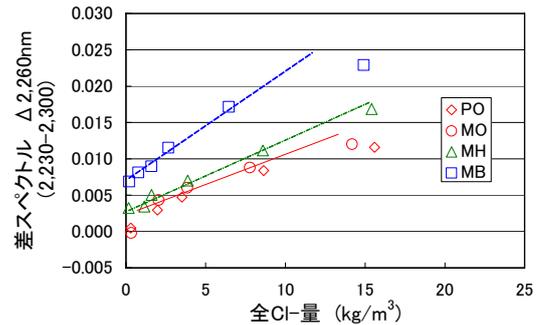


図-5 差スペクトルの概念

図-6 全Cl<sup>-</sup>量と差スペクトルの関係