

# 近赤外分光法によるセメント硬化体中の Cl<sup>-</sup>濃度推定

徳島大学大学院  
フジタ建設コンサルタント  
徳島大学大学院  
徳島大学大学院

学生会員 ○古川智紀  
正会員 郡 政人  
正会員 上田隆雄  
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 Cl<sup>-</sup>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 Cl<sup>-</sup>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 Cl<sup>-</sup>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 Cl<sup>-</sup>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

実験に使用する供試体は  $\phi 150 \times 40$  mm の円盤供試体とした。ペースト供試体は W/C=40%、モルタル供試体は W/C=50% とし Cl<sup>-</sup>量をそれぞれ 0, 2, 4, 8, 15, 20 kg/m<sup>3</sup> となるように NaCl を練り混ぜ時に混入したものを作製した。セメントは普通ポルトランドセメント、細骨材はセメント強さ試験用標準砂を使用した。この供試体を封緘養生 1 カ月後、ペースト、モルタル供試体各要因一体を集塵機能付きのドリルを用いて、所定の位置で  $\phi 20$  mm の削孔を行い、0.15 mm あるいは全通するまで碎いた。その後、電位差滴定法により Cl<sup>-</sup>濃度を測定するとともに、近赤外分光法により得られた波長 2260 nm における差スペクトルと Cl<sup>-</sup>量との相関関係を検討した。残りのペースト、モルタル供試体においては促進中性化環境（促進条件：30°C、相対湿度：60%、CO<sub>2</sub> 濃度：10%）に 2 ヶ月間静置後、中性化の影響を確認するために、まず、表面を 1 mm 程度切削した直後の非中性化部分を計測（0W）、その状態で室内に 1 週間放置した後に同箇所を計測（1W）、さらに 4 週間後も同様に計測（4W）、これらに加えて、促進中性化試験を行った供試体表面を計測（中性化）の各時点において同様に近赤外分光法による測定を行った。

## 3. 粉体試料の吸光度スペクトル

JIS 法に準拠した電位差滴定法により粉体試料中の全 Cl<sup>-</sup>量と可溶性 Cl<sup>-</sup>量を求めた結果を表-1 および表-2 に示す。凡例の P はペースト、M はモルタルを表し、数字を混入した Cl<sup>-</sup>量とした。ペースト粉体試料の吸光度スペクトルを、波長 2300 nm 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 2260 nm 付近の吸光度スペクトルを図-1 に示す。

これによると、含有 Cl<sup>-</sup>量が大きくなると、波長 2260 nm 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 Cl<sup>-</sup>量が 15 kg/m<sup>3</sup> 程度以上の場合にはピーク値の増加がほとんど見られない。

次に、計測した全 Cl<sup>-</sup>量と差スペクトルとの関係を図-2 に示す。Cl<sup>-</sup>量が小さい範囲において直線関係が認められるが、Cl<sup>-</sup>量が 15 kg/m<sup>3</sup> 程度以上の場合には差スペクトルの比例増加は認められない。

表-1 セメントペーストの Cl<sup>-</sup>量 (kg/m<sup>3</sup>)

| 種別                    | P0   | P2   | P4   | P8   | P15   | P20   |
|-----------------------|------|------|------|------|-------|-------|
| 全 Cl <sup>-</sup> 量   | 0.31 | 1.98 | 3.51 | 8.64 | 15.59 | 20.94 |
| 可溶性 Cl <sup>-</sup> 量 | 0.04 | 0.61 | 1.24 | 2.52 | 6.23  | 9.54  |

表-2 モルタルの Cl<sup>-</sup>量 (kg/m<sup>3</sup>)

| 種別                    | M0   | M2   | M4   | M8   | M15   | M20   |
|-----------------------|------|------|------|------|-------|-------|
| 全 Cl <sup>-</sup> 量   | 0.33 | 2.05 | 3.84 | 7.77 | 14.18 | 19.02 |
| 可溶性 Cl <sup>-</sup> 量 | 0.09 | 0.78 | 2.22 | 4.05 | 8.28  | 11.77 |

#### 4. 固定 Cl<sup>-</sup>量と差スペクトルとの関係

含有 Cl<sup>-</sup>量が 15kg/m<sup>3</sup> 程度以上で差スペクトル値が頭打ちになっている点と、セメント中に固定されるフリーデル氏塩は単位セメント量の 0.4% 程度である<sup>1)</sup> と言われていることから近赤外分光法による吸光現象はフリーデル氏塩に反応していると推定した。JIS 法で測定した全 Cl<sup>-</sup>量から、佐々木ら<sup>2)</sup> による検討結果を参考に式(1)を用いて固定 Cl<sup>-</sup>量を算出した。

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

ここに、C<sub>b</sub> : 固定 Cl<sup>-</sup>量 (wt% of powder)

C<sub>f</sub> : 自由 Cl<sup>-</sup>量 (wt% of powder)

$\alpha$ ,  $\beta$  : 定数

式(1)により算出した固定 Cl<sup>-</sup>量と差スペクトルとの関係を図-3 に示す。固定 Cl<sup>-</sup>量と差スペクトルとはほどよく相關している。これは固定 Cl<sup>-</sup>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。今回の計測で検出された物質が、固定 Cl<sup>-</sup>に該当するかどうかについては今後さらに詳細な検討が必要である。

#### 5. モルタル供試体の中性化による変化

M20 供試体表面の中性化に伴う吸光度スペクトルの経時変化を図-4 に示す。これによると、時間の経過に伴って波長 2260nm 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。この傾向は他の供試体も同様であった。

#### 6. まとめ

- モルタルやセメントペーストへの Cl<sup>-</sup>の混入量に応じて、波長 2260nm 付近の吸光度が変化した。
- 粉体試料中の全 Cl<sup>-</sup>量と波長 2260nm の差スペクトルとの間には、全 Cl<sup>-</sup>量が 10kg/m<sup>3</sup> 以下で直線関係が認められた。
- 全 Cl<sup>-</sup>量から算出された固定 Cl<sup>-</sup>量と波長 2260nm の差スペクトルとの間には、Cl<sup>-</sup>量に関わらず直線関係が認められた。
- モルタル供試体表面の中性化の進行に伴い、波長 2260nm の吸光度のピーク値は徐々に低下し、完全に中性化が生じると消失した。

#### 参考文献

- A.M.Neville : ネビルのコンクリートバイブル, 技報堂出版, 2004.6
- 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

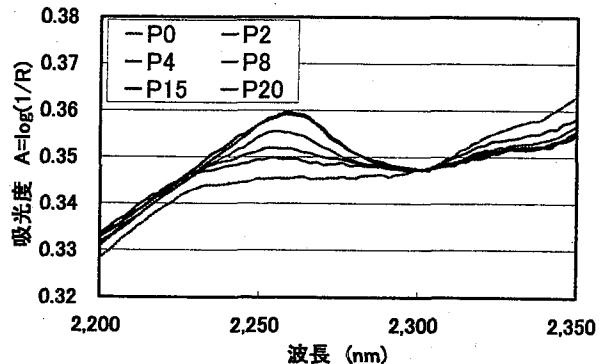


図-1 ペースト粉体の吸光度スペクトル

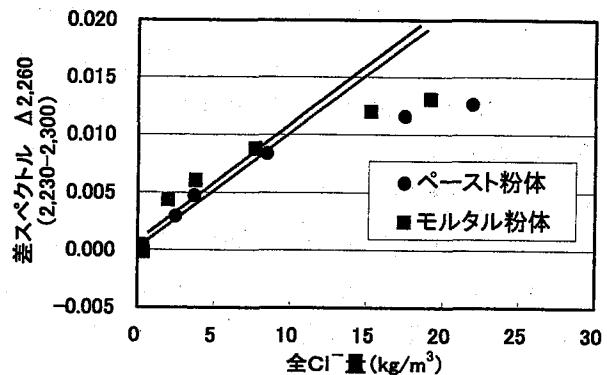


図-2 全 Cl<sup>-</sup>量と差スペクトルの関係

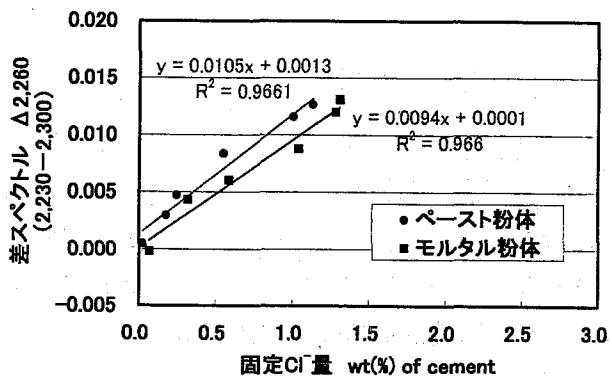


図-3 固定 Cl<sup>-</sup>量と差スペクトルの関係

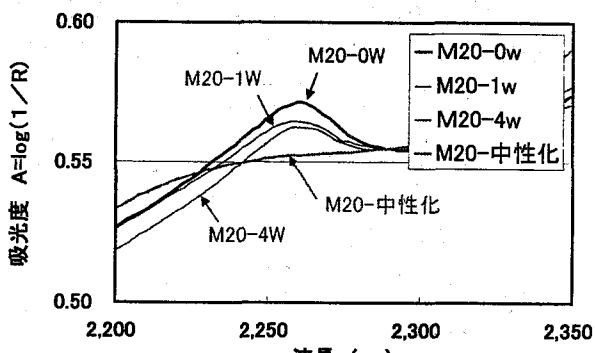


図-4 モルタル表面の中性化による吸光度スペクトルの変化