

環境の変化が塩化物の赤外スペクトルに与える影響

香川大学大学院 賛助会員 ○榊原洋子 香川大学 非会員 妹尾怜
香川大学 正会員 岡崎慎一郎 香川大学 非会員 和田健司 香川大学 非会員 石丸伊知郎

1. はじめに

我が国における港湾施設の老朽化対策は急務である。施設が老朽化する以前に、劣化の予兆に関する情報の収集と、予防保全的な対策が必要となる。従来のコンクリートの塩害に対する調査は、対象となる箇所に対してコアを採取する方法が主流であるが、この方法では破壊を伴ううえ、調査に手間と費用を要する。したがって、劣化の予兆を、低コストで、簡易かつ高い信頼性を有する点検システムが求められている。

本研究では、現在、様々な分野で利用されている赤外分光法に注目する。赤外分光法は特定の物質の検知に優れており、食品工場や医療現場などで化学的物質の分析の方法として用いられている。2006年には石川・金田ら¹⁾が近赤外域の波長 2,226nm 付近にフリーデル氏塩(以下 F 氏塩)のピークを発見し、建築・土木分野における非破壊による塩害調査の可能性の芽が出てきた。ここで F 氏塩とはコンクリート中に固定された塩化物であり、コンクリートの中性化が発生すると、塩化物イオンとして遊離化し鉄筋を腐食させる要因となり得るものである(図 1)。

ここで前研究²⁾から太陽光由来の光が 2,226nm の帯域における評価を阻害していることが判明したことから、近赤外域では塩害が発生しやすい屋外での計測が困難であることが確認された。この一方で、石丸らにより、低価格で携行性にすぐれた中赤外分光機が開発され、外乱の影響を受けにくい中赤外域における 2 次元計測が可能となっている。

そこで本研究は F 氏塩を検知するイメージングシステムの開発に向けて、F 氏塩単体、および、F 氏塩を含むコンクリートの中赤外域のスペクトルを得ることと、その特徴を確認することを目的とする。

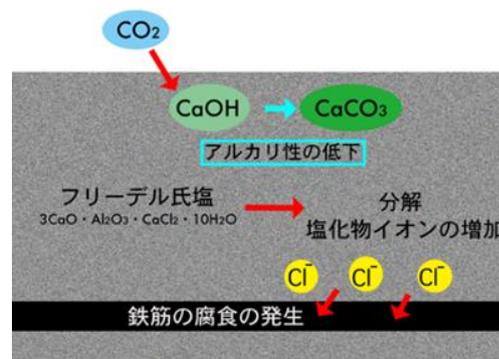


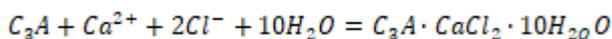
図 1 中性化による F 氏塩の遊離化

2. 赤外分光

赤外分光法とは、赤外域(5-15 μm)の波長域における光の吸収や拡散反射、発光に基づく分光法である。物質に透過・反射した赤外線は照射した赤外線より分子運動の状態遷移に利用されたエネルギーが小さくなり、このエネルギーを吸光度と呼ぶ。縦軸に吸光度、横軸に波長をとることで赤外スペクトルが得られる。

3. サンプル作製

本研究で計測の対象とするものは、F 氏塩とする。純粋な F 氏塩および粉末状の硬化セメント中に生成した F 氏塩とする。F 氏塩とは、外来の塩化物イオンがコンクリート中において、以下の反応を経て生成される。



本研究では、この反応をクリンカ C_3A 中で発生させ、生成された純粋な F 氏塩を抽出したものをを用いた。粉末状の硬化セメントペーストサンプルは、普通ポルトランドセメント、もしくは高炉セメントを用いて、水セメント比を 50%に設定し、塩化ナトリウムを 0, 10kg/m³ 混和したセメントを Φ5×10cm のプラスチックモールドにて作製した。

4. FT-IR 計測

本実験では、FT-IR (フーリエ変換型赤外分光器) を使用して計測を行った。リファレンスには全乾状態にした臭化カリウム (KBr) を使用した。5 つのサンプルを以下の 2 つの条件下で計測を行った。

条件(1): バイエル瓶に試験体を入れ、瓶の蓋を緩めた状態でデシケータ内に静置し、瓶内を二酸化炭素のみで満たした状態にする。1, 3, 6 時間ごとに取り出し、FT-IR で計測を行う。

条件(2)：飽和塩化ナトリウム溶液を放置し、デシケータ内を湿度 75%にし、F 氏塩をバイエル瓶に入れ、瓶の蓋を緩めた状態でデシケータ内に静置し、1, 3, 6 時間ごとに取り出し FT-IR で計測を行う。

5. 実験結果—赤外スペクトルと差スペクトル—

FT-IR 計測によって得られた F 氏塩単体の赤外スペクトルを図 2 に示す。丸で囲まれた箇所で確認されるように、波長 $6\ \mu\text{m}$ と $7\ \mu\text{m}$ 付近に特徴的なピークが見られた。条件(1), (2)ともに $6\ \mu\text{m}$ 付近は時間経過による吸光度の変化はなかったが、 $7\ \mu\text{m}$ 付近のピークは 6 時間後の吸光度が高くなっていた。なお、セメントペーストでも同様の結果が得られた。

波長 $7\ \mu\text{m}$ 付近のピークにおける差スペクトル ΔAh を、サンプルごとに算出した。図 3 に F 氏塩単体の結果を、図 4 に条件(1)下における粉末状硬化セメントペーストサンプルの結果を、図 5 に条件(2)の結果を示す。F 氏塩単体での差スペクトルは、二酸化炭素との反応は 1 時間以内で飽和状態に至っており、水蒸気との反応は徐々に進行していた。いずれの場合においても、二酸化炭素および水蒸気による影響を受けることが確認できた。また、セメントペースト試験体では、条件(1)では、塩化物イオンを含む試験体において、二酸化炭素の吸収による差スペクトルの変化は大きく、時間経過に伴い増加している。対して条件(2)では、4 試験体すべてで時間経過に伴う差スペクトルの変化が小さく、塩化物イオンの有無による違いは確認できなかった。セメントペースト硬化体では湿度環境下にて水分が凝縮しており、十分な水分供給がなされたためと考えられる。

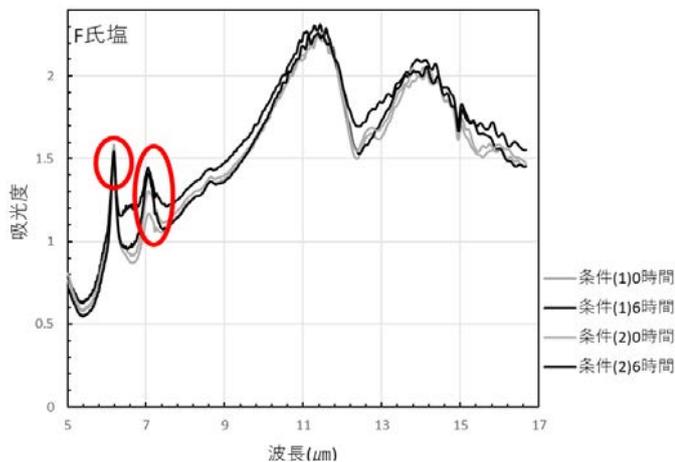


図 2 F 氏塩の赤外スペクトル

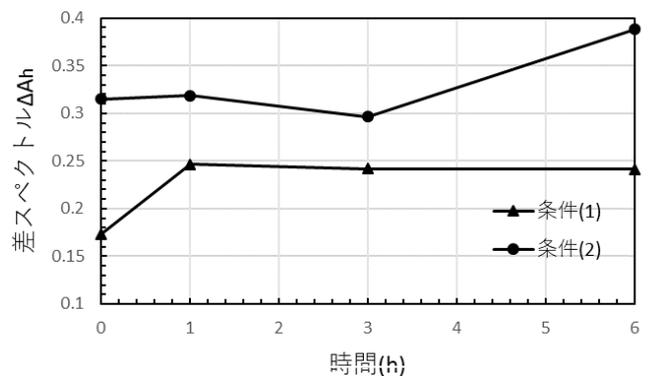


図 3 F 氏塩の時間経過と差スペクトルの関係

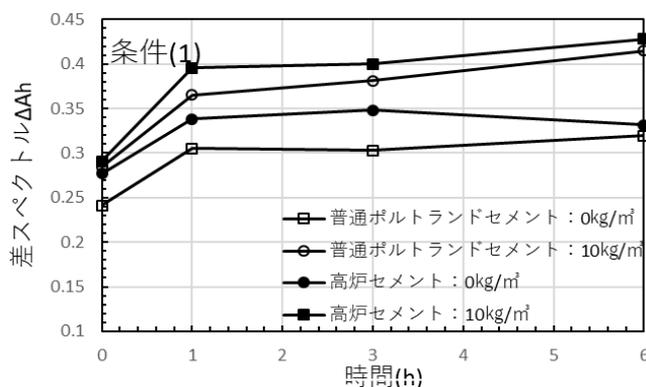


図 4 条件(1)のセメントペーストの時間経過と差スペクトルの関係

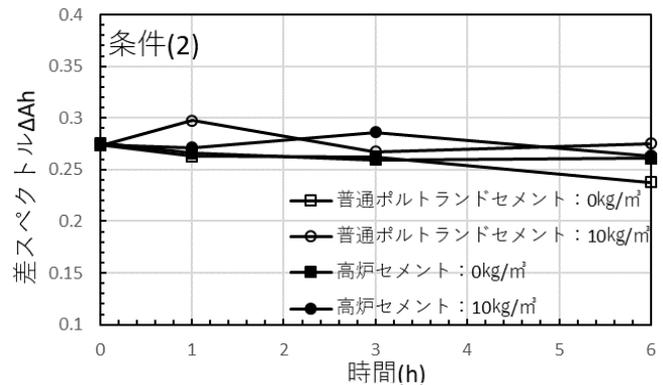


図 5 条件(2)のセメントペーストの時間経過と差スペクトルの関係

6. 結論

- (1) F 氏塩の赤外スペクトルにおいて、 $6\ \mu\text{m}$ 、 $7\ \mu\text{m}$ 付近に特徴的なピークがあることを確認した。
- (2) 波長 $7\ \mu\text{m}$ 付近の赤外スペクトルピークは、条件(1)において塩化物イオンの有無による時間経過に伴う差スペクトルの変化の違いが顕著に見られたため F 氏塩固有のものと考えられる。
- (3) 二酸化炭素の吸収が F 氏塩のスペクトルに与える影響が大きい。この影響をキャンセルする必要がある。