

近赤外分光法による PC グラウト中塩化物イオン濃度と 亜硝酸イオン濃度の推定

徳島大学大学院 法人会員 ○溝渕晃大 徳島大学大学院 正会員 上田隆雄
フジタ建設コンサルタント 正会員 山本晃臣 中日本高速技術マーケティング 正会員 野島昭二

1. はじめに

ポストテンション方式の既設 PC 橋梁において、グラウト充填不良に起因する PC 鋼材の腐食進行や破断事例が報告されており、効果的な対策が急務となっている。PC グラウト再注入等の対策を行うにあたって、未充填部分の塩化物イオン（以下、 Cl^- と示す）濃度の把握が必要となるが、現場における測定手法は確立されていない。また、 Cl^- 濃度に応じて防食効果を得るために必要となる防錆材(亜硝酸リチウム)の量も変動する。そこで、本研究では近赤外分光法により現場で迅速に PC グラウト中の Cl^- 濃度と亜硝酸イオン（以下、 NO_2^- と示す）濃度を推定する手法の可能性を実験的に検討した。

2. 実験概要

本実験で用いた PC グラウトの基本配合を表-1に示す。本配合は、1980年頃に実施工で使用されていた配合を参考に設定した。セメントは普通ポルトランドセメント（密度 3.16 g/cm^3 ，比表面積 $3460 \text{ cm}^2/\text{g}$ ）を用い、

表-1 PC グラウトの配合

W/C (%)	単位セメント量 (kg/m^3)	混和剤 ($\text{C} \times \%$)	アルミ粉末 ($\text{C} \times \%$)
48	1256	0.25	0.007

リグニンスルホン酸化合物を主成分とする混和剤と膨張材としてアルミニウム粉末を添加した配合を標準(NA)とした。本研究ではアルミニウム粉末が吸光度スペクトルに与える影響を検討するため、アルミニウム粉末無添加の配合(N)の供試体も併せて作製した。

本研究で作製した供試体は $\Phi 50 \times 100 \text{ mm}$ の円柱グラウトの円柱断面中心部に供試体底面（暴露面）からのかぶりを 10 mm となるように丸鋼 $\Phi 13 \text{ mm}$ を配した PC シース内模擬供試体（図-1 参照）の 2 種類とした。なお、丸鋼はかぶりに近い端部を長さ 10 mm だけ残して、それ以外はすべてエポキシ樹脂を塗布した。PC シース内模擬供試体は 14 日間の封緘養生終了後、図-1 に示した暴露面および相対する円形上面を残した側面部分にエポキシ樹脂を塗布した。この供試体に対して、 20°C 恒温中で 10% の NaCl 溶液への浸漬を 4 日、その後乾燥（ $60\% \text{ R.H.}$ ）を 3 日の 7 日間を 1 サイクルとして塩水促進浸透試験を行いながら、暴露面表面の吸光度スペクトルと鉄筋の電気化学的鋼材腐食指標測定を実施した。また鋼材の自然電位が $-0.24 \text{ V vs Ag/AgCl}$ を下回った時点腐食開始と仮定し、そこから 3 ヶ月間腐食促進後に、この供試体の暴露面表面から 40% の LiNO_2 溶液または水道水を浸透させながら、暴露面表面の吸光度スペクトルと電気化学的腐食指標測定を実施した。近赤外分光法による吸光度の測定は、ASD 社製の可搬型分光装置（波長域： $350 \sim 2500 \text{ nm}$ ，サンプリング間隔： 1.4 nm ）を用いた。測定には、 $\Phi 10 \text{ mm}$ の光源受光一体型接触プローブを測定表面に直接接触させて吸光度スペクトルを測定した。塩分濃度測定は、供試体のかぶりを 5 mm 部分で分割し、粉末にした後に電位差滴定法でかぶり中の Cl^- 濃度分布を測定した。

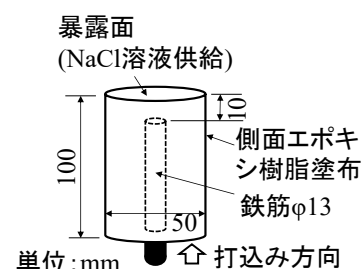


図-1 PC シース内模擬供試体の概要

3. 電気化学的鋼材腐食モニタリング

図-2に塩水浸透促進試験を繰返し実施後に LiNO_2 溶液または水道水で浸透促進させた PC グラウト中の鋼材

の自然電位と分極抵抗の経時変化を示す。凡例として、左側を供試体の配合とし、右側は浸透促進状況を示している。例えば、N は塩水促進期間中を示し、NA-LiNO₂ はアルミニウム粉末混入配合の塩水浸透促進終了後に LiNO₂ 溶液浸透促進試験を行った供試体を示している。またこれらのデータは、供試体 4 均したデータとなっている。塩水浸透促進期間中は、とにおいても自然電位が卑な電位を示している。また塩水浸透促進試験終了後に着目すると、LiNO₂ 溶液浸透促進させたは水道水で浸透促進させた供試体と比較して電位が貴をい。これは、NO₂⁻の効果によって鉄筋が再不動態化しことがわかる。また分極抵抗については、分極抵抗が高く鉄筋腐食速度が小さくなっていることがわかる。

4. PC グラウトのかぶり部分の全 Cl⁻ 濃度と差スペクトル係

図-3 に塩水浸透促進試験後に LiNO₂ 浸透させた供試体の全 Cl⁻ 濃度と差スペクトル(次式 1 参照)の関係を示す。しては、左側に配合名を示し、数字はかぶり部分の平均 Cl⁻ 濃度を示している。例えば、N 0-5 mm 部分では普通かぶり 0-5 mm 部分の全 Cl⁻ 濃度分布を示している。こさ方向 0-5 mm と 5-10 mm を比較すると深くなるほど差スペクトルは大きくなっていることがわかる。これは塩水浸透促進試験後に LiNO₂ 溶液を浸透させているため表面部分での塩分が溶出したことによって内部の方が Cl⁻ 濃度が大きくなっている。

$$\Delta A_{2,266} = A_{2,266} - \left(Aa + \frac{Ab - Aa}{\lambda b - \lambda a} \times (\lambda_{2,266} - \lambda a) \right) \quad (1)$$

5. NO₂⁻ 濃度のピーク

図-4 に塩水浸透促進試験後の粉末の吸光度スペクトルと塩水浸透促進試験終了後、LiNO₂ 溶液と水道水で浸透させた供試体のかぶり 0-10 mm 部分の粉末の吸光度スペクトルを示す。これらのデータはかぶり部分 6 点の平均を示している。既往の研究より NO₂⁻ の 355nm 付近極大吸収を有することから 550 nm で吸光度を調整した。LiNO₂ 浸透促進させた供試体に着目すると、水道水浸透と塩水浸透促進させた供試体と比較して 355 nm 付近にピーク強度が見受けられる。既往の研究より補修効果を得るために必要となる NO₂⁻ 濃度は次式(2)のように示される。今後、吸光度スペクトルから NO₂⁻ 濃度が推定できれば、近赤外分光法で PC グラウト中の [Cl⁻]/[NO₂⁻] の推定が可能となる。

$$[Cl^-]/[NO_2^-] < 1.25 \quad (2)$$

参考文献

(1) 浜口博, 黒田六郎, 遠藤信也: 紫外線吸収を利用する硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの同時定量, JAPAN ANALYST, vol.7, pp409-415, 1958

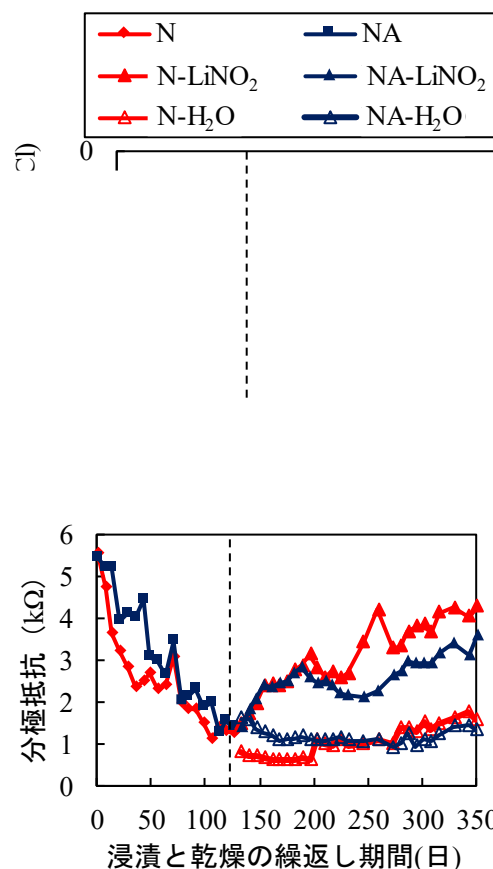


図-2 自然電位と分極抵抗の経時変化

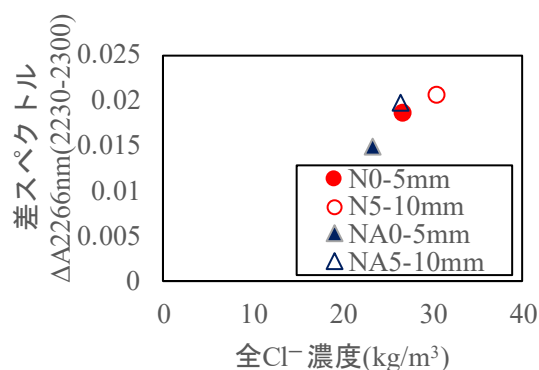


図-3 PC グラウトのかぶり部分の全 Cl⁻ 濃度分布と差スペクトルの関係

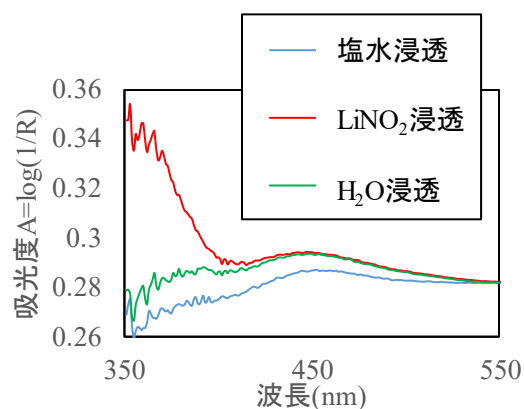


図-4 塩水浸透試験から LiNO₂ 浸透と水道水で浸透させたかぶり 0-10mm 部分の粉末の吸光度スペクトル