

蛍光 X 線分析法によるコンクリート構造物塩害状況調査の効率化

国土防災技術(株) 〇尾崎 智香, 氏家 亨
毛利 貴子, 岩田 恭志
篠澤 亮太, 井上 美那

1. 背景

コンクリート構造物は、潮風や凍結防止剤等に含まれる塩分が表面に付着し、さらに内部浸透することで内部鉄筋が腐食して強度低下したり、鉄筋の膨張によりコンクリートのかぶりが破壊されて劣化が加速的に進行するといった「塩害」の危険性を有している¹⁾。

コンクリート構造物の塩害調査は一般的に電位差滴定法（JIS A 1154）により実施されるが、同方法は高精度であるものの分析に時間を要するため、巨大な躯体から 1～数検体程度の調査密度で実施することとなり、補修が必要な箇所の見落としや、緊急的には補修の必要が無い箇所に対して不要な対策を行ってしまうといった危険性を有している。この問題を解決するためには、塩害の状況を把握するために十分な精度を有し、かつ短時間で多量の検体を分析できる調査方法が必要となる¹⁾。我々は「蛍光 X 線分析法」を用いた環境汚染調査を実施しており、同分析法が課題解決の手段になり得ると着目した。

本報では、蛍光 X 線分析法を核として構築した迅速かつ高精度なコンクリート構造物の塩害調査フローについて紹介する。

2. 従来の分析フローと蛍光 X 線分析法による分析フローとの比較

コンクリート中の塩化物イオン濃度測定法として最も一般的なのは電位差滴定法（JIS A 1154）である。電位差滴定法のフローを図 1 に、蛍光 X 線分析法のフローを図 2 に示す。

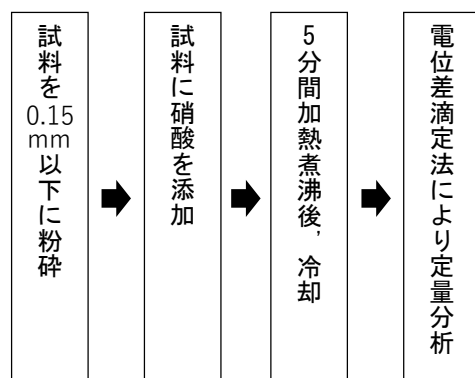


図 1 電位差滴定法フロー

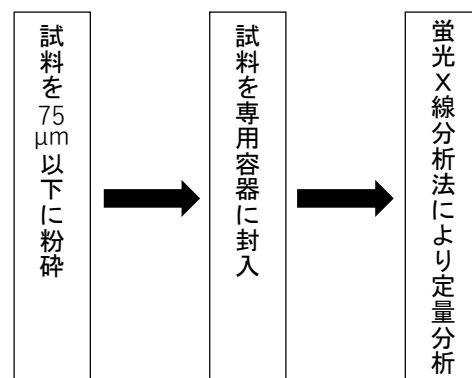


図 2 蛍光 X 線分析法フロー

電位差滴定法は湿式分析のため操作は煩雑で、熟練者が実験室など環境の整った場所で実施する必要がある。なお、粉砕から分析完了まで最低でも 1 時間程度を要する。

蛍光 X 線分析法の場合、試料を粉砕後に専用容器に封入し、そのまま蛍光 X 線分析装置にセットすることで定量値が得られる。分析時間は概ね 3 分間程度で、一度分析条件を設定すれば操作は分析開始ボタンを押下するのみであるため熟練者が従事する必要がなく、試料室にセットして測定する利用方法においては X 線作業主任者の資格も不要である。なお、蛍光 X 線分析で得られるのは塩素原子から放出される塩素の蛍光 X 線であり、直接的に塩化物イオン濃度を得ることはできない。塩化物イオン濃度は、濃度既知の複数試料を測

キーワード コンクリート、塩害、塩素、塩化物イオン、電位差滴定法、蛍光 X 線分析法

連絡先 〒105-0001 東京都港区虎ノ門 3 丁目 18 番 5 号 国土防災技術株式会社 事業本部 環境事業部 TEL 03-3432-3546

定することで得られる，塩素の蛍光 X 線強度と塩化物イオン濃度との相関線（検量線）を用いて算出する必要がある²⁾ 点に留意が必要である。

3. 蛍光 X 線分析法による分析フローの課題

分析の簡便性および迅速性という面で蛍光 X 線分析法が大変優れており，コンクリート中塩化物イオン濃度分析にも有用との報告は多くあるが，盲点となっているのがフローの第一段階にある試料の粉碎操作である。電位差滴定法では試料を 0.15 mm 以下に粉碎すれば良いのに対し，蛍光 X 線分析法では 75 μm (0.075 mm) 以下への粉碎が望ましいことが東田ら³⁾ により報告されている。コンクリートを躯体からハンドドリルで採取した場合，粒径は採取時点で概ね 0.5 mm 以下となっており，それを 0.15 mm 以下にするのは乳鉢等を用いることで比較的容易に可能である。しかし，そこからさらに蛍光 X 線分析法で求められる 75 μm 以下まで微粉碎するには大変労力を要し，実際に複数検体について実施したところ 45 分／検体前後の時間を要した。蛍光 X 線分析法の利点の一つである分析の迅速性が粉碎に要する時間で相殺されてしまい，分析作業全体で見した場合，従来法と比較して優位性は失われてしまうこととなる（表 1）。

表 1 工程ごとに要する時間の目安

電位差滴定法		蛍光X線分析法	
操作	必要時間	操作	必要時間
試料を0.15mm以下に粉碎	10 min	試料を75 μm 以下に粉碎	45 min
試料に硝酸を添加，加熱，冷却	40 min	試料を専用容器に封入	1 min
5分間加熱煮沸後，冷却		蛍光X線分析法により定量分析	3 min
電位差滴定法により定量分析	10 min	—	—
Total	60 min	Total	49 min

このような経験を踏まえ，我々は蛍光 X 線分析法が有する迅速性という利点を損なうことなく，試料を 75 μm 以下に調整する手法が見出せていないことこそがコンクリート構造物塩害状況調査における蛍光 X 線分析法適用の最大の課題ととらえ，最適な粉碎方法の検討を行うこととした。

4. 最適な粉碎装置の比較検討

粒子状の岩石等をさらに微粉碎する際に使用する装置としては，自動乳鉢やボールミルが一般的である。

自動乳鉢は，人為的な乳鉢での粉碎を模して乳棒を機械稼働させるもので，手間の削減には有効だが粉碎に要する時間短縮には寄与しない。

ボールミルにはいくつかの種類があるが，基本的には粉碎ジャーに試料とともに球状の粉碎媒体を封入し，激しく往復あるいは自転・公転運動を加えることで粉碎ジャー内壁面と試料，粉碎媒体を衝突させて試料を微粉碎する方式である。コンクリート試料も 10～20 分程度で 75 μm 以下に微粉碎可能で，かつ多くの装置では 2 検体程度同時にセットできることから，粉碎に要する時間は 5～10 分／検体程度に短縮できると考えられる。粉碎ジャーは衝突に耐える強度を有する金属やメノウ製で，粉碎ごとに入念な洗浄が必要となる。洗浄に要する時間は概ね 15～20 分／検体程度であり，むしろ粉碎操作そのものより多くの時間を要する。その結果，粉碎工程全体としては 20 分／検体以上となり，やはり大きな時間短縮にはつながらない。

そこで，立体 8 の字運動粉碎方式の安井器械社製マルチビーズショッカー PM2400TPK に着目した。基本的な部材構成はボールミル式と同様に粉碎ジャーと粉碎媒体から成るが，粉碎ジャーが一般的なボールミルのような往復運動や自転・公転運動ではなく，立体 8 の字に運動することでせん断力を生かした粉碎が可能とな

っている。粉砕ジャーに加わる衝撃が小さいため、強度が小さいポリカーボネート（PC）製粉砕ジャーが選択可能となっている点が大きな特徴である。PC 製の粉砕ジャーは安価で使い捨てのため、洗浄の必要がない³⁾。そのため粉砕工程に要する時間は大幅に短縮可能と考え、詳細に粉砕性能の評価を実施することとした。

5. 粉砕性能の評価

氏家ら²⁾はハンドドリルで採取したコンクリート粉末試料を PM2400TPK にて回転数 3,000 rpm で 5 分間（1 分稼働毎に 1 分冷却が必要なため総時間は 9 分間）粉砕した結果、試料全量 75 μm 以下を達成できていること、PM2400TPK では同時に 6 検体セットできるので、粉砕時間は 1.5 分間/検体となること、粉砕媒体については洗浄が必要となるものの、2 セット分用意して粉砕機稼働時間中に洗浄を並行実施することで、洗浄による時間のロスほぼ削減されることを示している。

我々はさらに、上記と同条件にて塩化物イオン濃度 0.6 kg/m^3 未満のコンクリートを粉砕機に供し、粉砕前後の試料を蛍光 X 線分析装置（アワーズテック社製 OURSTEX101FA）で測定することで塩素のコンタミネーションの有無を確認した。分析条件は管電圧 6 kV、管電流自動設定、測定時間 120 秒（Live Time）、Dead Time 30 %とした。粉砕前後の蛍光 X 線分析スペクトルを図 4 に示す。

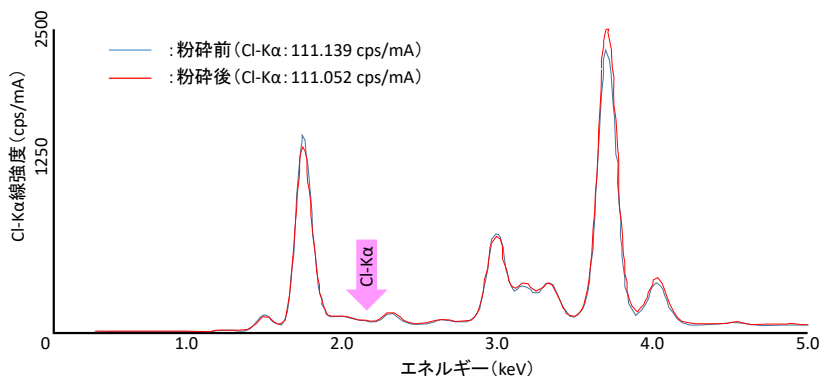


図 4 粉砕前後のコンクリートの蛍光 X 線スペクトル（左：粉砕前，右：粉砕後）

蛍光 X 線分析法における塩素の分析線である Cl-K α 線に有意な強度変化は認められず、分析対象となる塩素によるコンタミネーションは発生していないことが確認された。

6. 塩化物イオン濃度分析用検量線の作成

PM2400TPK にて 75 μm 以下まで微粉砕した試料を用いて作成した検量線と、30 分間メノウ乳鉢により手動で粉砕した試料を用いて作成した検量線を図 5 に示す。なお蛍光 X 線分析装置はアワーズテック社製 OURSTEX101FA を用い、管電圧 6 kV、管電流自動設定、測定時間 120 秒（Live Time）、Dead Time 30 %の条件で Cl-K α 線強度を測定した。

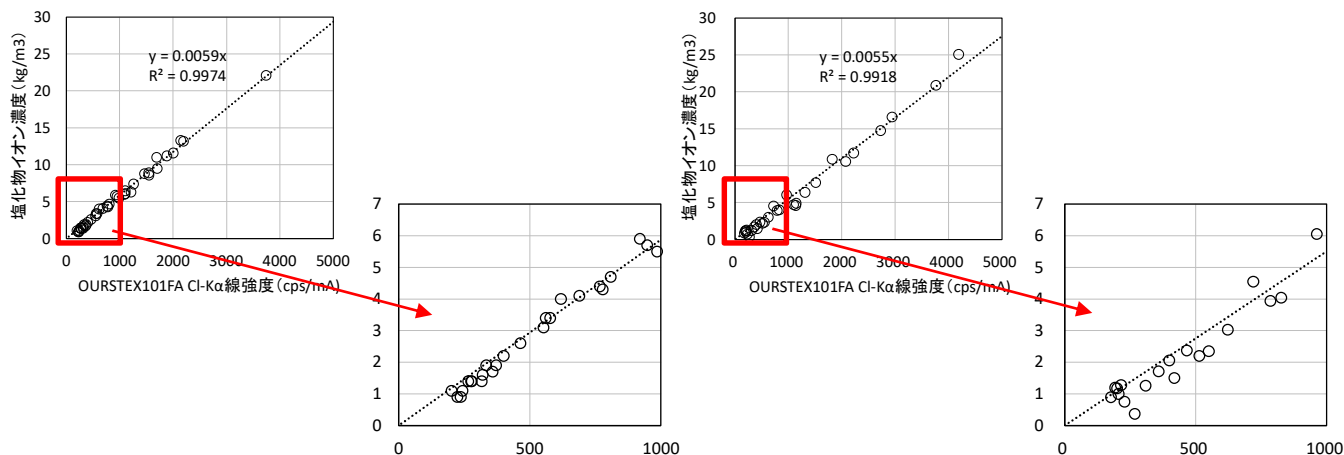


図 5 塩化物イオン濃度分析用検量線（左：PM2400TPK 粉砕，右：手動粉砕）

広い濃度レンジで見ればどちらも近似線の決定係数 R^2 は 0.99 以上であり、相関性は極めて良好であるが、低濃度域を拡大すると 75 μm 以下まで微粉碎した試料の方がバラツキが小さい。PM2400TPK による粉碎が、手動での粉碎に比べ時間および分析精度の両面で優れた結果に結びつくことが示されている。

7. 蛍光 X 線分析法による効率的なコンクリート構造物塩害状況調査フローの確立と今後の展開

表 1 で示した工程ごとに要する時間の目安について、蛍光 X 線分析法で使い捨て容器が使用可能な立体 8 の字運動方式の粉碎機を用いた場合には表 2 の通りとなる。

表 2 工程ごとに要する時間の目安（再考）

電位差滴定法		蛍光X線分析法（PC粉碎ジャー導入）	
操作	必要時間	操作	必要時間
試料を0.15mm以下に粉碎	10 min	試料を75 μm 以下に粉碎	1.5 min
試料に硝酸を添加，加熱，冷却	40 min	試料を専用容器に封入	1 min
5分間加熱煮沸後，冷却		蛍光X線分析法により定量分析	3 min
電位差滴定法により定量分析	10 min	—	—
Total	60 min	Total	5.5 min

蛍光 X 線分析法での分析時間は電位差滴定法の 1/10 以下に低減した。使い捨て容器が使用可能な粉碎機を採用することで、これまでもコンクリート構造物の迅速な塩害状況調査方法として有力視されてきた蛍光 X 線分析法が実用的に運用可能となる調査フローを確立できた。

今後さらに重要度が増すと考えられるインフラメンテナンスの現場において、ここで確立した調査フローが有効に活用され、インフラの長寿命化およびメンテナンスコスト低下の一助となれば幸いである。

参考文献

- ・金田尚志・石川幸宏・魚本健人，ポータブル型蛍光 X 線分析装置を用いたコンクリートの分析，コンクリート工学年次論文集，Vol.28，No.1，p.1793-1798，2006
- ・金田尚志・魚本健人，塩化物測定用ポータブル型蛍光 X 線分析装置の開発，コンクリート工学年次論文集，Vol.29，No.1，p.1095-1100，2007
- ・中井泉（編著），蛍光 X 線分析の実際，p.1-242，朝倉書店，2005
- ・永井宏樹，高感度ポータブル蛍光 X 線分析装置の開発，日本工業出版「検査技術」，第 13 巻，第 3 号，p.71-75，2008
- ・日本工業規格，硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法，JIS A 1154，2012
- ・東川孝治・曾我部正道・井上裕司・谷村幸裕，ドリルを用いた塩分量簡易測定法の実構造物への適用に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.25，No.1，p.1607-1612，2003

引用文献

- 1) 氏家亨・岩田恭志・篠澤亮太・毛利貴子，コンクリート中塩分濃度の迅速診断サービス，総合土木技術誌 土木施工，7 月号，p.8，2020
- 2) 氏家亨・黒川正美，蛍光 X 線分析法のコンクリート構造物塩害状況調査への適用可能性，月刊技術士，12 月号，2020（掲載予定）
- 3) 東田典雅・大澤正三・細矢淳，蛍光 X 線分析装置を用いた塩化物イオン量の測定について，土木学会第 65 回年次学術講演会，VI-168，p.335-336，2010