

コンクリート中塩分濃度・水酸化物イオン計測システムの開発

西浦正展*・中本良徳*・那須清吾*

* 高知工科大学社会システム工学科
〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口 185

要旨：本研究では分光放射計を用いてコンクリート中の水酸化物イオン濃度および塩分濃度塩基の計測方法と濃度を算出するためのモデル式の提案を行った。計測データの分析を行った結果、特定の波長における分光反射率の微分値と水酸化物イオン濃度および塩分濃度が高い相関を示し、分光放射計を用いることで濃度計測が可能であることを確認し、濃度算出モデル式を構築した。

Abstract: Spectrum reflection characteristic of concrete which contain hydroxide ion and chloride ion was investigated for the measurement of their ion density. It was found that at a certain wave length of electro-magnetic wave, 1st differential value of spectral reflectance of either hydroxide ion or chloride ion has a high correlation with their density in concrete. With this result calculative models of ions density from their density were derived.

1. はじめに

道路や空港などの土木及び建築コンクリート構造物(社会資本)の多くは、戦後から現在までの約50年間に整備されたもので、人々の生活の向上に貢献してきた。20世紀は、機能の向上を図るために新しいものを造ることが主体の時代だった。近年は、持続可能な発展のために工事費による環境負荷の低減やライフサイクルコストの削減などが注目されるようになったこともあり、構造物の劣化要因を診断し、如何にして機能を維持していくかに重点が置かれるようになった。

コンクリートは一般的に、耐久性が高いといわれているが、一部のコンクリート構造物において、塩害、中性化、アルカリ骨材反応、凍害など様々な要因による、ひび割れや剥離等の劣化現象が発生している。コンクリートの劣化は、飛来塩分や凍結防止剤などに含まれる成分がコンクリート中の成分と化学反応を起こしたり、材料の品質や施工方法が適切でなかったりした場合に生じる。しかし、塩害や中性化のように建設されたときは問題がなかったとして

も、時間経過とともに外部からの劣化因子の滲入によりコンクリート構造物に被害をもたらすことがある。

塩害や中性化の発生は、コンクリート中の塩化物イオンと水酸化物イオンが大きく起因している。この2つの因子を計測・分析することができれば、コンクリート構造物の劣化診断をすることが可能である。しかし、コンクリート構造物の劣化状況の診断は、個々の因子に対する実験などにより把握しているが時間と手間を要する上、調査費用が高いという問題がある。構造物の劣化状況を迅速かつ低コストで効率よく把握することは、早い段階(劣化発生前と劣化発生後を含む)で状況に応じて適切な材料の選択や補修が行えるようになると考えられる。そこで、効率よくコンクリート構造物の維持管理を行うために、安価で迅速に劣化要因を特定し、劣化状況を診断できるシステムの開発が求められている。

診断システムの開発に必要な塩害や中性化の判定式を構築するためには、因子である「塩化物イオンの濃度」「水酸化物イオンの濃度」

を測定する必要がある。

そこで、本研究では塩害や中性化の因子である「塩化物イオンの濃度」と「水酸化物イオンの濃度」に着目し、分光放射計を用いた塩化物イオン濃度と水酸化物イオン濃度の測定方法、また、塩化物イオン濃度と水酸化物イオン濃度を算出するためのモデル式の提案を行うことを目的としている。

分光反射特性から特性塩化物イオン濃度と特性水酸化物イオン濃度を算出するためのモデル式を構築することが出来れば、安価で迅速に計測を行うことができる診断システムの開発に継げることが出来る。

2. 分光放射計を用いた塩化物イオン濃度と塩基濃度の計測方法

物質は、電磁波（光）を当てると、特有の波長において光を反射・吸収する分光特性を持っている。分光放射計による計測はこの性質を利用し、物体から反射した光をセンサで計測し、光の波長域ごとの分光反射率と物質に含まれる構成成分や濃度の関係を特定することで可能となる。

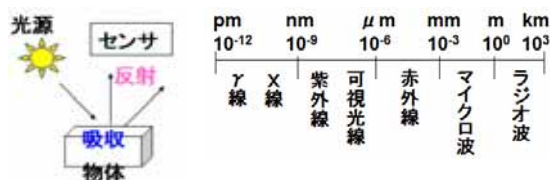


図 2. 1 電磁波の波長域

塩害と中性化の因子である塩化物イオン濃度と水酸化物イオン濃度を算出するために、ハロゲンランプの光をモルタル供試体に当て、分光反射特性を分光放射計で計測した。分光反射率の計測は、反射率と輝度を計測することができる分光放射計を使用した。精度検証・誤差範囲・時間による影響等を把握するために放射輝度による計測を行った。計測対象物の構成成分がどの波長でどれだけ光の反射を示すかを計測し、分析するために白色板の放射輝度と対象物の放射輝度の計測を行った。そして、白色板の放射輝度と計測対象物の比より、分光反射率の算出を行い塩害と中性化の因子の分析を行った。

$$\text{分光反射率} = \frac{\text{計測物の放射輝度}}{\text{白色板の放射輝度}}$$

塩化物イオンと水酸化物イオンを計測するために使用した分光放射計はアメリカの ASD 社 (Analytical Spectral Devices, Inc.) 製の Field Spec PRO である。この分光放射計は、350~2500nm と広い波長域を 0.1 秒で高速スキャンニングでき、連続波長をリアルタイムに表示することができる。

表 3.2 分光放射計の仕様

機種	Field Spec Pro FR
測定波長範囲	350-2500 nm
スペクトル分解能	3nm@700nm 10nm@1400&2100nm
サンプリング間隔	1.4nm@350-1050nm 2nm@1000-2500nm
スキャンニング・タイム	100milliseconds

この分光放射計は、輝度だけでなく反射率も計測することができるが、時間変化や計測し使い続けたときに生じる誤差の原因を調べるために輝度を計測して分析を行った。

また、光源には、計測する 350-2500nm での発光特性が高く、全波長において安定して輝度が計測できるハロゲンランプを光源に選択した。

表 3.3 ハロゲンランプの仕様

機種	ハロゲン投光器
電源	100 v 50Hz/60Hz
消費電力	1000W
質量	6.2kg
コードの長さ	2m

3. 分光放射計による計測方法の提案

分光放射計を用いて分光反射特性から塩化物イオン濃度と水酸化物イオン濃度を算出するための計測方法とモデル式を構築する手順を以下に示す。

- (1) 塩化物イオン濃度と水酸化物イオン濃度を変化させたモルタル供試体を作製。
- (2) 予備実験による計測環境の整備と計測方法の確立。
- (3) 分光放射計を用いて、作製したモルタル供

試体を計測。

(4)分光反射率と塩化物イオン濃度と水酸化物イオン濃度の関係を分析。

(5)分光反射特性から塩化物イオン濃度と水酸化物イオン濃度を算出するためのモデル式の構築。

以上の手順で、モルタル供試体を作製し、本実験に入る前に予備実験を行ったところ、以下の問題が生じた

- (1)モルタルを作製するときのブリーディングによる気泡や濃度のムラ
- (2)計測機器の温度の上昇によるデータの安定性への影響
- (3)暗電流によるデータの安定性への影響
- (4)モルタル表面の凹凸と濃度のムラによるデータへの影響
- (5)光源以外の光の差込や乱反射への影響
- (6)時間依存性の排除

これらの問題点を排除する計測方法と手順を以下に示す。

- (1)計測機器は分光放射計を使用し、光源にはハロゲンランプを使用。
- (2)暗室での計測（光源以外の光や乱反射の影響がない場所）
- (3)ハロゲンランプと分光放射計の電源を実験開始 1 時間前に付けておく。
- (4)計測を開始する毎に暗電流を排除する。
- (5)白色板を計測（計測対象物を変える度に計測）。
- (6)回転台を 90 度ずつまわしながらモルタル供試体の表面を計測。

4 . 分光反射特性から OH-濃度と Cl-濃度を算出するためのモデル式の提案

本章では、分光反射特性から水酸化物イオン濃度を算出するためのモデル式の構築手順について述べる。まず、塩基化合物特有の光を吸収する波長域の特定について述べる。つづいて、水酸化物イオン濃度の異なるモルタル供試体の分光反射特性の把握について述べる。最後に、分光反射特性から水酸化物イオン濃度を算出するためのモデル式について述べる。

また、塩化物イオン濃度を算出するまでの手法は水酸化物イオン濃度を算出するまでと同じ手法を用いる。

4 . 1 水酸化物イオンの分光反射特性の把握

水酸化物イオン濃度を計測するにあたって、水酸化ナトリウムの分光反射特性を文献等で調べたが、水酸化物イオン特有の波長域は不明であった。そのため、水酸化ナトリウムの分光反射特性を把握するために、水酸化ナトリウムの固形物の輝度の計測を直接計測することにした。計測は、計測環境の整備で行った点に注意し、分光放射計を用いて計測を行った。また、水酸化カリウムの固形物の計測も行った。計測は、それぞれ 3 個の固形物を計測した。どちらも 960nm と 1410nm 付近で輝度の変化がみられた。この結果から分光反射率を算出した結果を図 4.1 に示す。

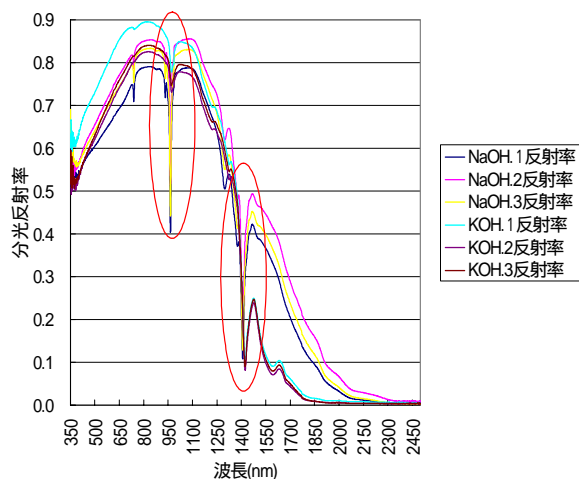


図 4.1 水酸化ナトリウムと水酸化カリウムの分光反射率の比較（各波長の 21 回平均の測定値を累計平均した値）

4 . 2 分光反射率と OH-濃度との関係分析と計測モデルの構築

1410nm（波長）における輝度変化は、水酸化物イオンの存在が、反射率に何らかの影響を及ぼしており、塩基特有の光が吸収される波長域だと考えられる。この波長域を塩基の分光反射特性と考えてモルタル供試体を用いた水酸化物イオン濃度の計測を行うことにした。

モルタル表面の水酸化物イオン濃度の分光特性を把握し、水酸化物イオンの濃度を知るためのモデル式を構築するために分光放射計を用いて暗室で計測を行った。各モルタル供試体と白色板の波長ごとの測定値を累計平均した輝度のグラフを以下に示す(図 4.2 参照)。この結果に基づき、図 4.3 に示す電磁波の波長毎の分光反射特性を算出した。

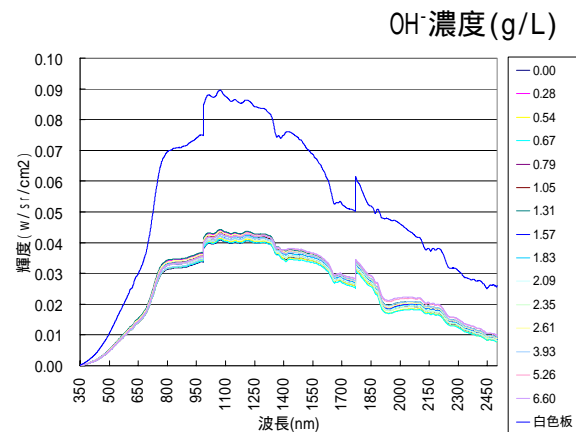


図 4.2 OH-濃度の異なるモルタルと白色板の輝度

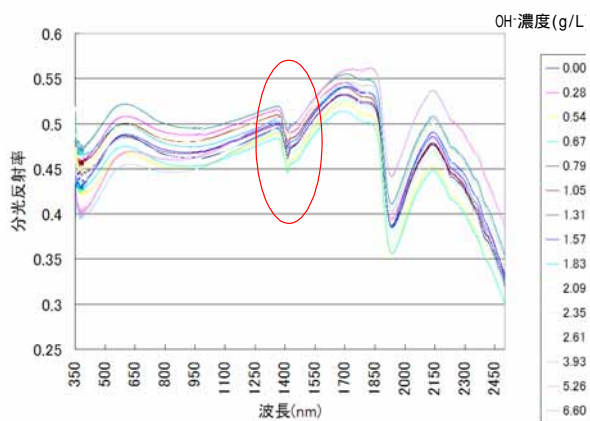
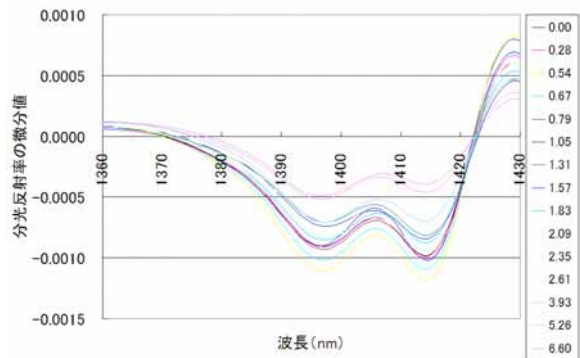


図 4.3 モルタルの分光反射率と波長の関係

分光反射率と塩基濃度の関係について回帰分析を行ったが、高い相関関係が得られなかった。コンクリートの表面の色や気泡等の影響により、本来の値よりも光の反射率が弱くなっていると考えられる。そこで、10nm 間隔で移動勾配(微分)値を算出し、モルタルの表面の色や気泡等の影響を排除した(図 4.4 参照)。

図 4.4 吸光ピーク付近のモルタルの分光反



射率の微分値の比較

波長 1400nm 付近での分光反射率の微分地(10nm 移動勾配)の結果、水酸化物イオン濃度との相関関係を確認できることから、イオン濃度との関係について分析を行った。

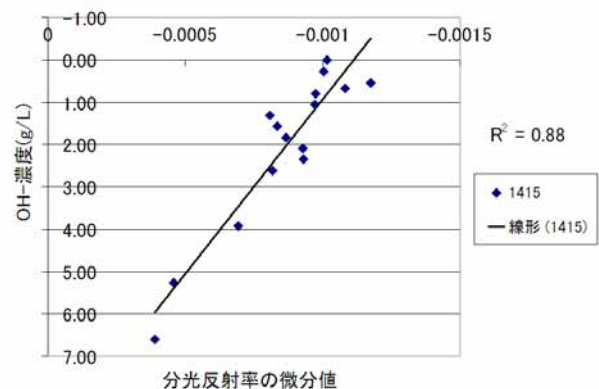


図 4.5 分光反射率の微分値と水酸化物イオン濃度の関係

水酸化物イオン濃度と分光反射率の微分値の高い相関関係がえられた波長 1415nm において回帰分析を行った結果、以下の式が得られた。

$$Y = 8.24 \times 10^3 X + 9.17$$

Y=OH-濃度(g/L) X=分光反射率の微分値

4.3 分光反射率と塩素イオン濃度との関係分析と計測モデルの構築

分光反射特性から Cl-濃度算出までのフローは OH-濃度算出までと同じ解析で行った。その結果以下の図のような波長域で塩化物イオン濃度ごとに特徴的な反応が見られた。そこで今回はこの波長域のモードである、2235nm においてモデルを導出した。

Cl⁻濃度 (g/L)

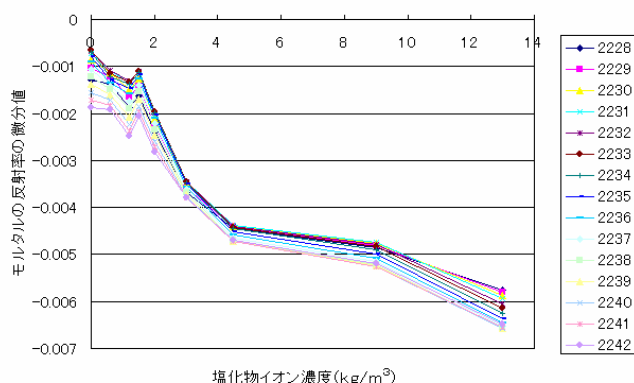


図 4.6 Cl⁻濃度と分光反射率の微分値の関係

また、水酸化物イオン濃度、塩化物イオン濃度とともに実際の構造物から分光反射データと実際の成分データを採取・比較することにより、測定システムとして実用化する予定である。

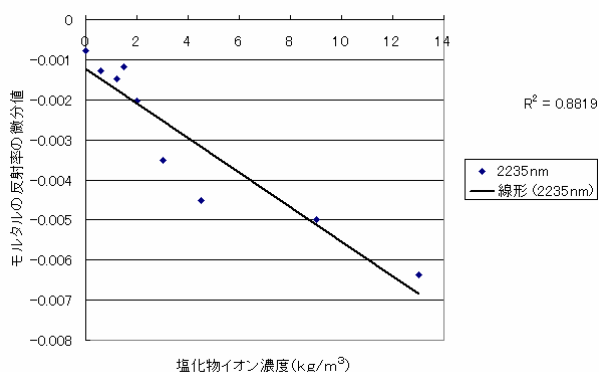


図 4.7 波長 2235nm における Cl⁻濃度とモルタルの反射率の微分値

$$Y = -0.04 \times 10^{-2}X - 0.12^{-2}$$

Y=Cl⁻濃度 (g/L) X=分光反射率の微分値

5 . 今後の課題

以上から分光反射特性から水酸化物イオン濃度と塩化物イオン濃度を算出するためのモデル式の提案を行った。しかし、水酸化物イオン濃度を算出するモデル式において注目した波長 1415nm については、水酸化イオンであると推定されるが、既往研究においてはその結果は示されていない。

今後、水酸化カリウム、水酸化カルシウムといった水酸化物の分光放射計を用い計測することにより OH⁻イオンの分光反射特性を把握することで、確認する予定である。