近赤外分光法によるコンクリート構造物の劣化診断に関する研究

Study on Deterioration Diagnose of Concrete Structures by Near-Infrared Spectroscopic Technique.

２０１５年３月

徳島大学大学院　先端技術科学教育部
知的力学システム工学専攻

山　本　　晃　臣
Teruo　YAMAMOTO

目　次

第 1 章 序論 **1**
1.1 研究の背景 1
1.1.1 社会資本ストックの現状 1
1.1.2 劣化診断技術の現状 3
1.2 研究の目的 4
1.3 論文の構成 5
参考文献 7

第 2 章 コンクリート構造物の劣化診断手法 **8**
2.1 はじめに 8
2.2 コンクリート構造物の劣化機構および調査手法 8
2.2.1 塩害 8
2.2.2 アルカリシリカ反応 10
2.2.3 中性化 11
2.2.4 従来の劣化診断手法の問題点 12
2.3 近赤外分光法の原理 13
2.3.1 近赤外分光法の歴史 13
2.3.2 近赤外分光法の特徴 13
2.3.3 分子振動とエネルギー 15
2.4 近赤外スペクトルの測定 22
2.4.1 近赤外分光法を用いた吸光度スペクトルの測定 22
2.4.2 透過率および吸光度 22
2.4.3 拡散反射法 22
2.4.4 測定スペクトルに及ぼす要因 24
2.4.5 測定スペクトルの事前処理 26
2.4.6 測定スペクトルの解析手法 27
2.5 近赤外分光法の利点と既往の研究 33
2.5.1 近赤外分光法の導入による利点 33
2.5.2 近赤外分光法の既往の研究 33
参考文献 34

第 3 章 塩分浸透形態が近赤外分光法の吸光度スペクトルに与える影響 36
3.1 実験概要 36
3.1.1 実験の目的 36
3.1.2 作製供試体 37
3.1.3 吸光度スペクトルの測定方法 41
3.1.4 電位差滴定法（JIS 法）による Cl^-量の測定方法 43
3.1.5 細孔溶液の高圧抽出 44
3.1.6 細孔溶液中のイオン濃度分布 45
3.1.7 水銀圧入法による細孔径分布測定 45
3.1.8 熱分析の測定方法 46
3.1.9 X 線回析測定 47
3.1.10 供試体の電子顕微鏡観察 48
3.1.11 電子プローブマイクロアナライザー写真撮影 48
3.1.12 硝酸銀噴霧法 49
3.2 内在塩分供試体の実験結果および考察 50
3.2.1 吸光度スペクトル 50
3.2.2 重回帰分析による全 Cl^-濃度の推定 54
3.2.3 塩分平衡状態についての検討 55
3.3 外来塩分供試体の実験結果および考察 58
3.3.1 塩分浸透状況 58
3.3.2 DSC 法によるフリーデル氏塩の含有量測定 61
3.3.3 吸光度スペクトル 62
3.3.4 重回帰分析による全 Cl^-濃度の推定 69
3.3.5 EPMA 面分析結果と重回帰分析による推定全 Cl^-濃度分析の比較 71
3.4 内在塩分と外来塩分の比較 76
3.5 まとめ 77
参考文献 78

第 4 章 近赤外分光法によるコンクリート中のアルカリ骨材反応の検出 79
4.1 実験概要 79
4.1.1 実験の目的 79
4.1.2 作製供試体 80
4.1.3 吸光度スペクトルの測定方法 86
4.1.4 モルタルおよびコンクリート膨張率の測定 87
4.1.5 細孔溶液の高圧抽出 87
4.1.6 細孔溶液中のイオン濃度分析 88
4.1.7 示唆熱・熱重量同時分析（TG－DTA）による測定方法 89
4.1.8 アルカリシリカゲルの人工生成と電子顕微鏡観察 89

4.2 ASR の検出に関する実験結果および考察 90
4.2.1 モルタルおよびコンクリート供試体の膨張率の経時変化 90
4.2.2 近赤外分光法による ASR 反応の評価 92
4.2.3 細孔溶液中のイオン濃度分析 101
4.2.4 硬化モルタル中の結合水率および $Ca(OH)_2$ 105
4.2.5 モルタルの電子顕微鏡観察結果 106
4.2.6 人工アルカリシリカゲルの合成と各種測定 108
4.2.7 ASR により劣化した実構造物コアサンプルを用いた測定 110
4.3 中性化の影響が ASR および中性化の検出に与える影響 113
4.3.1 促進中性化による吸光度スペクトルの変化 113
4.3.2 フライアッシュ混和による差吸光度（ΔA1,412nm－1,430nm）分布 116
4.4 まとめ 117
参考文献 118

第 5 章 総合劣化診断システムの提案 119
5.1 はじめに 119
5.2 近赤外分光法を用いた総合劣化診断システムの提案 120
5.2.1 総合劣化診断システムの手順 120
5.2.2 総合劣化診断システムにおける作業手順 124
5.3 まとめ 127
参考文献 128

第 6 章 総合劣化診断システムのコンクリート構造物への適用 129
6.1 はじめに 129
6.2 測定対象構造物の概要 129
6.3 榎瀬樋門 130
6.3.1 対象としたコンクリート構造物 130
6.3.2 1 次診断（スクリーニング） 131
6.3.3 2 次診断（総合劣化診断） 135
6.3.4 総合劣化診断システム適用の評価 140
6.4 法花大橋 141
6.4.1 対象としたコンクリート構造物 141
6.4.2 1 次診断（スクリーニング） 142
6.4.3 2 次診断（総合劣化診断） 147
6.4.4 総合劣化診断システム適用の評価 153
6.5 まとめ 154
参考文献 155

第 7 章 結論 **156**
7.1 結論 156
7.2 今後の課題と展望 158
参考文献 160

謝辞 **161**

第1章 序論

1.1 研究の背景

1.1.1 社会資本ストックの現状

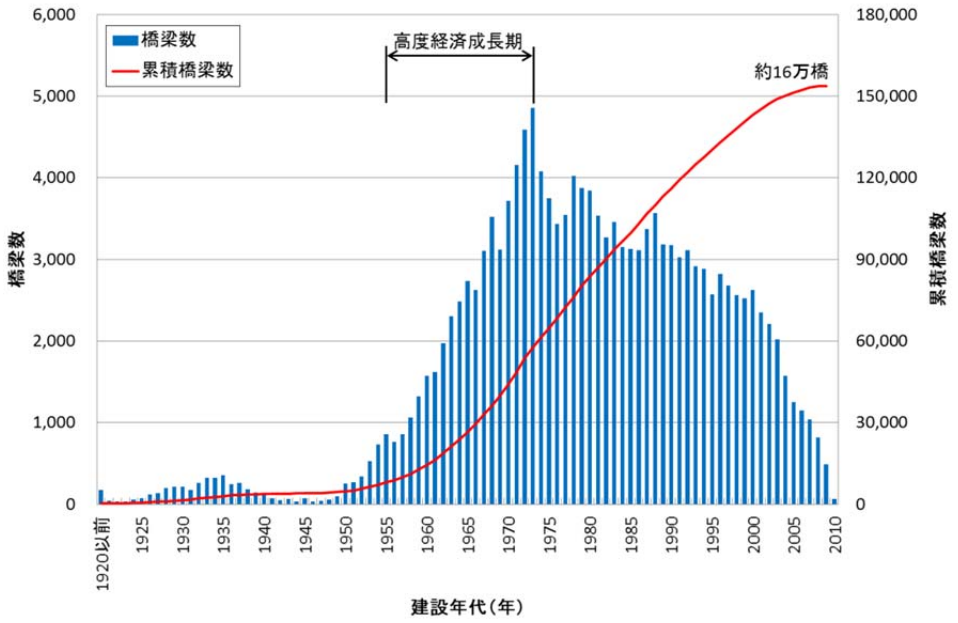
我が国の社会資本整備は，近代国家形成や経済成長を支えるのに重要な役割を担い，どの時代においても国民生活を根底から支えてきたといえる。このような社会資本整備は，時代ごとに多くの国家的事業として実施され，特に，戦後復興期（終戦～1954 年）以降の高度経済成長期（1955 年～1973 年）においては急速な整備が行われてきた。

こうした我が国の社会資本は，建設後 30 年～50 年の期間が経過しており，今後急速に老朽化することが懸念されることから，戦略的な維持管理・更新を行うことが喫緊の課題となっている[1.1]～[1.3]。

実際に，2012 年 7 月に大阪・堺市で 40 年以上前に敷設された水道管（ダクタル鋳鉄管）が破裂して 3 万世帯以上が断水した例や，2012 年 12 月に発生した中央自動車道笹子トンネルの天井板崩落事故など，その懸念は現実のものとなってきている。また，平成 23 年 3 月 11 日に発生した東日本大震災では，我が国の観測史上最大規模の地震動と津波により社会資本も著しい被害を受けたため，社会資本が果たすべき役割の重要性も改めて認識されることになった。[1.1]。

こうしたことから，社会資本ストックを正しく把握し，長期間適切に管理していく戦略を描くことがこれまでにもまして強く求められている。

「平成 23 年度道路構造物に関する基本データ集」[1.4]より，数値データを基に作成

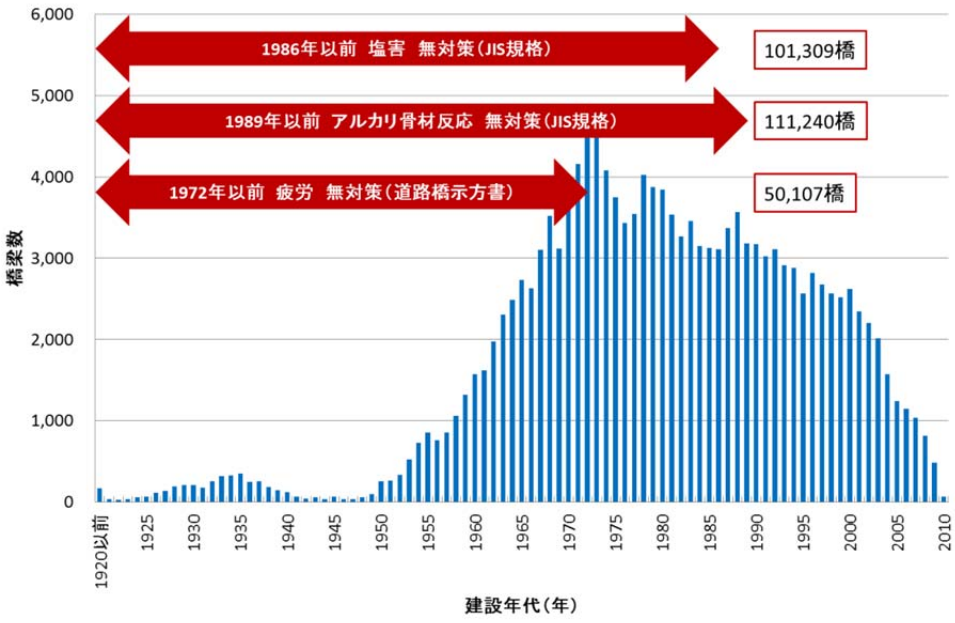


図－1.1 建設年代別橋梁数の推移（橋長 15m 以上の供用中の道路橋）

今後の社会資本の維持管理・更新に関しては，必要な技術・ノウハウを持つ技術者の不足，建設を主体とした社会資本整備の場合とは異なった組織体制の構築・マネジメント能力の向上，厳しい財政状況の下での費用の確保などが課題となっている。特に，多くの社会資本の老朽化が同時に進むなか，適切に維持管理・更新を行っていくためには，社会資本の実態把握をより効率的かつ合理的に調査・診断する方法の確立が必要不可欠である[1.3]。

図－1.2 は，コンクリート構造物の劣化損傷のうち，道路橋における三大損傷が建設当時から潜在的に存在している可能性を示すグラフである。三大損傷とは，塩害，アルカリ骨材反応，疲労を言い，これらを放置することにより劣化が進行した場合，橋梁の安全性に影響を及ぼす可能性のある橋梁の劣化要因である。これらの劣化要因は，中性化など他の劣化要因との相互作用により，単独の劣化には見られない様々な現象を示すことがあり，深刻な事態を招く可能性があるため，早急に対策を行う必要がある。このため，損傷が軽微な段階で予防的に修繕を行うことが重要であるが，現時点においては，大量に建設されたコンクリート構造物を効率的・効果的に劣化診断する手法が確立されていない。

「平成 23 年度道路構造物に関する基本データ集」[1.4]より，数値データを基に作成



図－1.2 三大損傷を含む可能性のある橋梁数（橋長 15m 以上の供用中の道路橋）

1.1.2 劣化診断技術の現状

既設コンクリート構造物の維持管理・更新を行っていくためには，点検，調査，劣化予測および評価，対策の必要性の判定，対策の選定および実施が重要となる。構造物に発生した変状を発見するためには定期的な点検を実施し，構造物に劣化が確認された場合は，その劣化の進行状況および劣化原因を把握するための詳細調査が行われている。さらには，詳細調査の結果を基に劣化の将来予測，構造物の評価および対策の必要性を判定し，対策が必要と判定された場合は，適切な補修・補強工法を選定したうえで対策が実施されている。これら一連の作業において最も重要となるのが，劣化の進行状況および劣化原因を把握するための詳細調査である。詳細調査に用いられる検査手法は，破壊検査と非（微）破壊検査に大別される。

現在，コンクリート構造物の現位置における非破壊検査手法としては，超音波法，打音法，AE 法，電磁波レーダー法，赤外線法，X 線法等が用いられている。しかし，これら提案されている手法は，コンクリートのひび割れ，内部空洞，鉄筋位置などコンクリート表面近辺の物理的情報を得ることはできるが，コンクリートの成分や劣化因子等の化学的情報を得ることはできない[1.5]。

なお，これらの化学的情報を入手するためには，コンクリート構造物の一部を破壊することによって試料を採取し，室内試験によって成分分析を行う必要があるが，塩害やアルカリ骨材反応が複合的に存在する場合には，それぞれの劣化要因に対してコンクリート構造物から試料を採取することにより，コンクリート構造物に大きなダメージを与えるだけでなく，種々の室内試験を実施する必要があることから，非常に多くの労力と時間を要している。

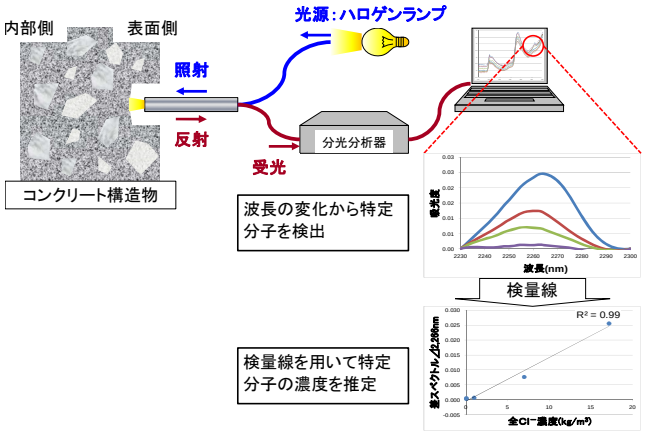
こうしたことから，近年では現位置で効率的・効果的に化学的情報を入手する方法として，可搬型の蛍光 X 線分析装置を用いたコンクリート中の塩化物量測定[1.6]～[1.8]や，近赤外分光法を用いたコンクリートの劣化物質の検出手法に関する研究[1.9]～[1.11]が進められている。特に，近赤外分光法を用いたコンクリートの劣化物質検出では，塩化物濃度のみでなく，中性化や硫酸劣化などの劣化因子についても特定波長におけるスペクトルの変化を捉えることで，劣化物質の検出の可能性が示されている[1.9]～[1.11]。

1.2 研究の目的

化学的情報を非（微）破壊検査によって，現位置において比較的簡単に短時間で得られることができれば，大量に建設されたコンクリート構造物を効率的・効果的に劣化診断することが可能となることで，コンクリート構造物の安全性，使用性および耐久性等に関する診断技術の向上をはかり，コンクリート構造物に対する信頼性を高め，社会基盤の整備に寄与することができると考えられる。

そこで本研究では，近赤外分光法の特徴の一つである多成分分析に着目し，コンクリート構造物における塩害，ASR，中性化の劣化因子の定性的・定量的な評価方法に加えて，これらの複合的な劣化に対してもコンクリート構造物を総合的に劣化診断が可能となる手法の確立を目的として研究を行うこととした。近赤外分光法によるコンクリート構造物の劣化診断手法を確立することは，今後急増することが懸念されている高齢化した社会資本ストックの維持管理技術において，極めて有効な選択肢の一つを提供することができると考えている。**図－1.3** には，本研究で用いる近赤外分光法によるコンクリート構造物の測定概要を示し，以下には本研究における検討項目を示す。

- 郡ら[1.12]，[1.13]の既往の研究における塩分濃度推定手法の汎用性を高めるため，内在塩分や外来塩分による塩分浸透形態の違いが，近赤外分光法による吸光度スペクトルに与える影響を確認
- 塩分浸透形態などの違いによる塩分の濃度分布の不均一性を効率的に抽出可能な分析・測定方法の検討
- コンクリート中の ASR および中性化の検出方法と劣化程度の把握
- 実構造物における塩害，ASR，中性化による単独劣化および複合劣化を対象とした総合劣化診断システムの確立
- 近赤外分光法によるコンクリート構造物の総合劣化診断システムの実構造物への適用とその有効性の検証



図－1.3 近赤外分光法によるコンクリート構造物の測定概要

1.3 論文の構成

本論文は，近赤外分光法によるコンクリート構造物の劣化機構の検出および劣化診断に与える影響を評価し，近赤外分光法を用いた総合劣化診断システムの構築に関する一連の研究をまとめたものである

本論文は全 7 章で構成した。全体構成を**図－1.4** に示し，以下に各章の概要を述べる。

〔第 1 章　序論〕

第 1 章では，本研究の背景と目的を述べた。

〔第 2 章　コンクリート構造物の劣化診断手法〕

第 2 章では，従来の調査診断手法について整理し，従来の調査診断手法における問題点を指摘したうえで，近赤外分光法の原理および調査診断手法への導入による利点について示した。

〔第 3 章　塩分浸透形態が近赤外分光法の吸光度スペクトルに与える影響〕

第 3 章では，近赤外分光法を実構造物に適用させた際に問題と考えられる，塩分浸透形態の違いが近赤外分光法の吸光度スペクトルに与える影響を確認するため，内在塩分および外来塩分による塩分の供給方法の違いが吸光度スペクトルに与える影響について検討した。さらには，塩分浸透の不均一性を効率的に確認するためのマッピング処理について併せて検討した。

〔第 4 章　近赤外分光法によるコンクリート中のアルカリ骨材反応の検出〕

第 4 章では，反応性骨材を含む供試体や人工生成したアルカリシリカゲルについて，促進 ASR 環境下にて膨張率の測定および吸光度スペクトルの経時変化を測定することで，コンクリート中のアルカリシリカゲルの有無，ASR の検出および劣化程度の把握の可能性について検討した。また，ASR を生じた実構造物のコアサンプルを用いて，電子顕微鏡観察結果を基に近赤外分光法による ASR の検出について検討した。さらに，中性化の検出および劣化程度の把握の可能性について，異なる期間で促進中性化を行った供試体を用いて，中性化による吸光度スペクトル特性の変化について把握を行った。

〔第 5 章　総合劣化診断システムの提案〕

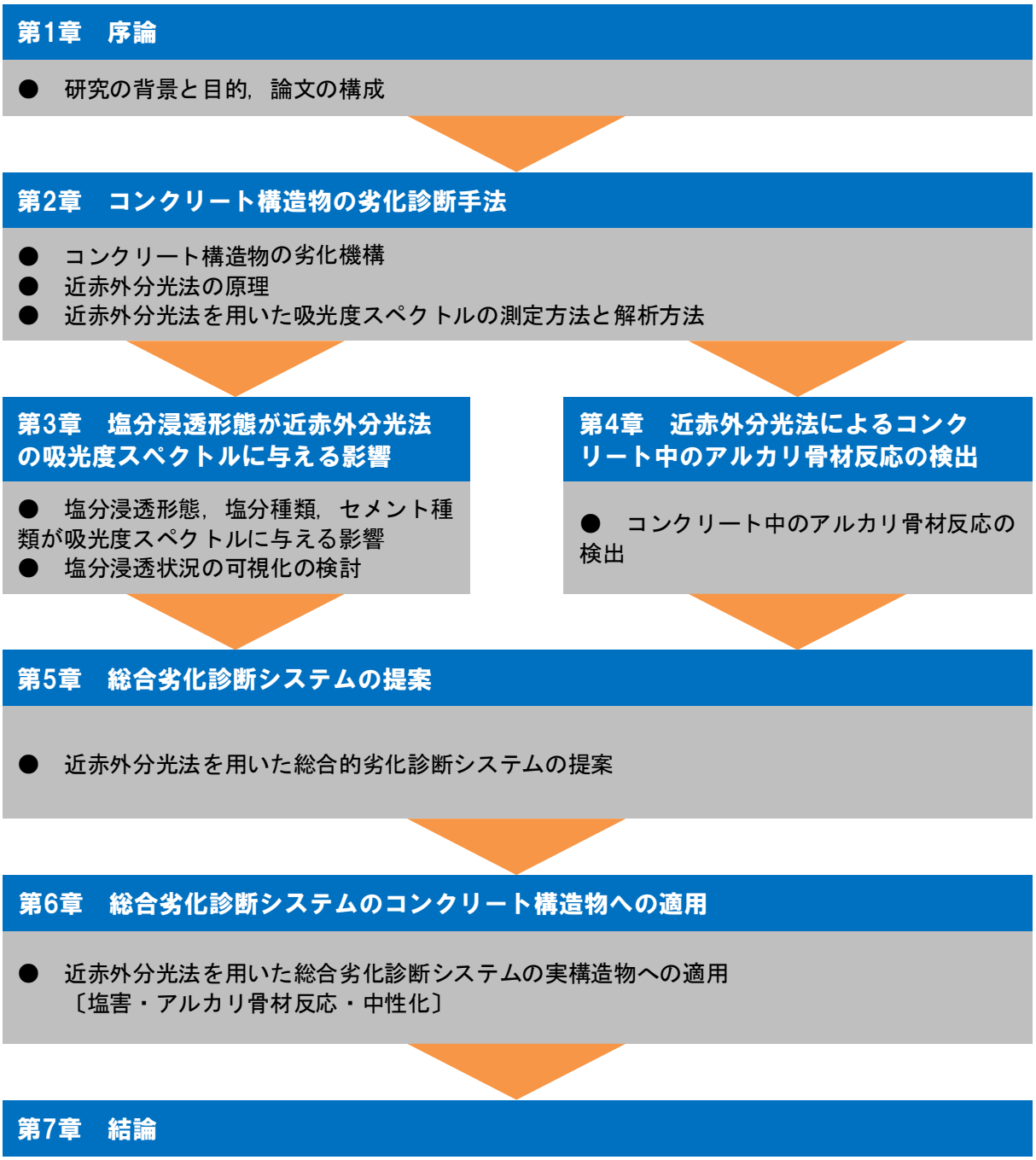
第 5 章では，第 3 章および第 4 章で得られた結果を組み合わせることにより，近赤外分光法の特徴を生かした 1 サンプリング 1 測定による多成分分析によって，コンクリート構造物における塩害，ASR，中性化の単独劣化の診断だけでなく，これらの複合劣化を含めた診断が可能となる総合劣化診断システムを提案した。

〔第 6 章　総合劣化診断システムのコンクリート構造物への適用〕

第 6 章では，実際のコンクリート構造物を対象として，近赤外分光法を用いた総合劣化診断システムの有効性について検証を行い，現時点での評価および今後の課題について考察した。

〔第 7 章　結論〕

第 7 章では，各章で得られた知見を基に本研究における研究成果を総括し，近赤外分光法を用いた総合劣化診断システムの今後の課題について整理した。


第1章　序論
● 研究の背景と目的，論文の構成
第2章　コンクリート構造物の劣化診断手法
● コンクリート構造物の劣化機構
● 近赤外分光法の原理
● 近赤外分光法を用いた吸光度スペクトルの測定方法と解析方法
第3章　塩分浸透形態が近赤外分光法の吸光度スペクトルに与える影響
● 塩分浸透形態，塩分種類，セメント種類が吸光度スペクトルに与える影響
● 塩分浸透状況の可視化の検討
第4章　近赤外分光法によるコンクリート中のアルカリ骨材反応の検出
● コンクリート中のアルカリ骨材反応の検出
第5章　総合劣化診断システムの提案
● 近赤外分光法を用いた総合的劣化診断システムの提案
第6章　総合劣化診断システムのコンクリート構造物への適用
● 近赤外分光法を用いた総合劣化診断システムの実構造物への適用
〔塩害・アルカリ骨材反応・中性化〕
第7章　結論

図－1.4 本論文の構成

参考文献

[1.1] 内閣府政策統括官（経済社会システム担当）：日本の社会資本 2012，内閣府，2012.11

[1.2] 社会資本整備審議会・交通政策審議会：今後の社会資本の維持管理・更新のあり方について（中間とりまとめ），国土交通省，2013.3

[1.3] 公益社団法人　土木学会　社会インフラ維持管理・更新検討タスクフォース：社会インフラ維持管理・更新の重点課題に対する土木学会の取組み戦略，公益社団法人　土木学会，2013.7

[1.4] 玉越隆史，大久保雅憲，横井芳輝：平成 23 年度道路構造物に関する基本データ集，国土技術政策総合研究所資料，No.693，2012.9

[1.5] 公益社団法人　日本コンクリート工学会 : コンクリート診断技術'13［基礎編］, 2013.2

[1.6] 金田尚志，石川幸宏，魚本健人：エネルギー分散型ポータブル蛍光 X 線分析装置によるコンクリートのオンサイト分析，コンクリート工学，Vol.44 No.6，pp.16-23，2006

[1.7] 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報告集，Vol.28，No.1，pp.1793-1798，2006

[1.8] 金田尚志，佐藤登，船越博行，魚本健人：ポータブル型蛍光 X 線分析装置によるコンクリートの塩化物量の測定，土木学会年次学術講演会講演概要集第 5 部，Vol.61，pp.993-994，2006

[1.9] 金田尚志：マルチスペクトル法によるコンクリートの劣化物質検出手法の開発，東京大学学位論文，2004

[1.10] 金田尚志，石川幸宏，魚本健人：近赤外分光法のコンクリート調査への応用，コンクリート工学，Vol.43，No.3，pp.37-44，2005.3

[1.11] 金田尚志，石川幸宏，魚本健人 : 近赤外分光イメージングによるコンクリートの分析，コンクリート工学，Vol.44，No.4，pp.26-32，2006.4

[1.12] 郡政人，古川智紀，上田隆雄，水口裕之：近赤外分光法を用いたセメント硬化体中の塩化物イオンの検出，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.29，No.2，pp.769-774，2007

[1.13] 郡政人，古川智紀，上田隆雄，水口裕之：近赤外分光法を用いたセメント硬化体中の塩化物イオン量の推定，Cement Science and Concrete Technology，No.61，2008

第2章 コンクリート構造物の劣化診断手法

2.1 はじめに

本章では，現在行われているコンクリート構造物の劣化診断の現状を示し，これらの問題点を整理したうえで近赤外分光法を導入した際の利点について記述する。

次に，近赤外分光法の原理および近赤外分光法を用いたコンクリート分野における既往の研究を示し，それらの成果と残された課題について記述する。

2.2 コンクリート構造物の劣化機構および調査手法[2.1]

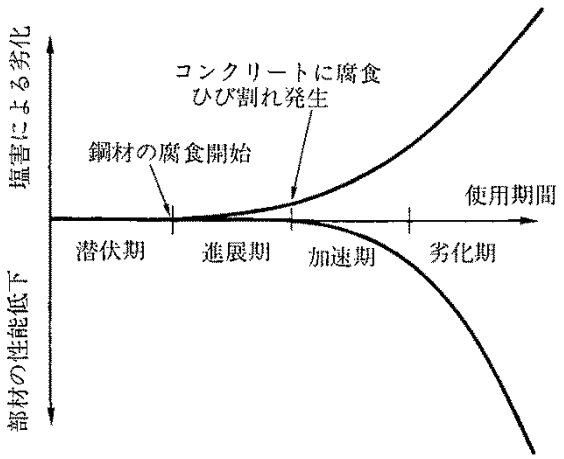
2.2.1 塩害

(1) 塩害による劣化過程

コンクリート構造物の塩害とは，コンクリート中の鋼材の腐食が塩化物イオンの存在により促進され，腐食生成物の体積膨張がコンクリートにひび割れやはく離を引き起こしたり，鋼材の断面減少などを伴うことにより，構造物の性能が低下し構造物が所定の機能を果たすことが出来なくなる現象である。このような劣化を促進する塩化物イオンは，海水や凍結防止剤のように構造物の外部環境から供給される場合と，コンクリート製造時に材料から供給される場合とがある。

塩害によるコンクリート構造物の劣化は，コンクリートおよび鋼材の劣化状態を評価し，それらを定量化して構造物の性能を評価するのがあるべき姿である。例えば，調査結果で，ある材料の性質と構造計算式を用いることにより耐荷力を求めて安全性能を照査する方法，たわみなどを求めて使用性能を照査する方法，ひび割れ・はく離の範囲・密度，鋼材の腐食具合などから周辺環境への影響性を定量的に照査する方法などがある。

しかし，現状ではこのように構造物の諸性能を定量的に評価する手法は確立されていないものが多い。このため，現実的には**図－2.1** のような劣化過程に分けて**表－2.1** のように構造物の外観変状から劣化過程を評価して，これをもとに構造物の性能を半定量的に評価する方法が用いられている。



図－2.1 塩害の劣化過程

表－2.1 塩害による劣化過程の定義

劣化過程	劣化の状態
状態Ⅰ（潜伏期）	外観上の変状が見られない 腐食発錆限界塩化物イオン濃度以下
状態Ⅱ（進展期）	外観上の変状が見られない 腐食発錆限界塩化物イオン濃度以上 腐食開始
状態Ⅲ－1（加速期前期）	多数の錆汁がみられる 腐食ひび割れが発生
状態Ⅲ－2（加速期後期）	腐食ひび割れが多数発生，錆汁が見られる 部分的なはく離・はく落が見られる 腐食量の増大
状態Ⅳ（劣化期）	錆汁が見られる 腐食ひび割れが多数発生 ひび割れ幅が大きい はく離・はく落が見られる

(2) 調査手法

塩害を受けたコンクリート構造物の調査手法としては，①目視・写真撮影，②電気化学的方（自然電位法，分極抵抗法），③はつり試験（中性化深さ，鋼材腐食状況），④採取したコアによる試験（中性化深さ，塩化物イオン含有量など），⑤電磁波を利用する方法（鋼材位置・径・空隙・ひび割れ），⑥磁気を利用する方法（鋼材位置・径）などがある。

これらの調査手法のうち，塩害の可能性を確認する調査手法としては，④採取したコアによる試験の塩化物イオン含有量試験となる。この試験では，主に化学分析が用いられており，測定原理によって重量法，容積法，吸光光度法，電気化学的方法などがある。

表－2.2 主な化学分析による塩化物イオン含有量測定方法

測定原理による区分	測定方法名称
重量法	塩化銀沈殿法
容積法	モール法，硝酸第二水銀法
吸光光度法	チオシアン酸第二水銀法，クロム酸銀法
電気化学的方法	電位差滴定法，イオン電極法，伝導度滴定法，電量滴定法

2.2.2 アルカリシリカ反応

(1) アルカリシリカ反応による劣化過程

セメントに含有されるアルカリ（Na_2SO_4 および K_2SO_4）は，セメントの水和反応の過程でコンクリートの空隙内の水溶液に溶け出し，水酸化アルカリ（NaOH および KOH）を主成分とする，強アルカリ性（pH=13）を呈する。アルカリシリカ反応性鉱物を含有する骨材（反応性骨材）は，コンクリート中の高いアルカリ性を示す水溶液と反応して，コンクリートに異常な膨張およびそれに伴うひび割れを発生することがある。アルカリ骨材反応には，アルカリシリカ反応（以下，ASR と記す），アルカリ炭酸塩反応およびアルカリシリケート反応の 3 種類があり，我が国で被害が主に報告されているのは ASR である。

表－2.3 ASR による劣化過程の定義

劣化過程	劣化の状態
状態Ⅰ（潜伏期）	ASR そのもは進行するが，膨張がまだ現れない段階（アルカリシリカゲルの生成）
状態Ⅱ（進展期）	水分とアルカリの供給において膨張が継続的に進行し，ひび割れが発生する段階
状態Ⅲ（加速期）	ASR による膨張が顕著に現れ，膨張速度が最大を示す段階で，ひび割れが進展する段階
状態Ⅳ（劣化期）	ひび割れ幅，密度が増大し，鋼材の腐食が進行するとともに，過大な膨張が発生した時には，鋼材の降伏や破断が発生し，部材としての耐荷力に影響を及ぼす。

(2) 調査手法

ASR により劣化したコンクリート構造物の調査手法としては，①目視・写真撮影，②打音法（打撃音，波形解析），③反発硬度法（テストハンマー強度），④採取したコアによる試験（圧縮強度・引張強度・弾性係数，アルカリ量分析，骨材の反応性，膨張量測定など），⑤弾性波を利用する方法（超音波法，衝撃弾性波法）などがある。

これらの調査手法のうち，ASR の可能性を確認する調査手法としては，④採取したコアによる試験が有効である。なお，ASR による構造物の性能低下は，周囲の環境条件の影響を大きく受けるので，日射や降雨の掛かり具合による環境条件を詳細に調べること。さらに，海水や凍結防止剤による影響，凍害や塩害との複合劣化の影響についても調査し，構造物の損傷度が最も適切に評価できる箇所を選んで，コアを採取する必要がある。

構造物から採取したコアによる各種試験としては，骨材の岩種および反応性鉱物の種類（偏光顕微鏡観察，X 線回析，SEM-EDXA，赤外線吸収スペクトル分析など），骨材のアルカリシリカ反応性（化学法およびモルタルバー法，迅速法，促進モルタルバー法など），アルカリシリカゲルの判定（化学成分分析，SEM-EDXA，酢酸ウラニル蛍光法など），アルカリ量（水溶性アルカリ，酸溶性アルカリなど），力学的性質（圧縮強度，引張強度，弾性係数，超音波パルス速度など），残存膨張量（JCI-DD2 法，カナダ法，デンマーク法など）がある。

2.2.3 中性化

(1) 中性化による劣化過程

中性化は，大気中の二酸化炭素がコンクリート内に侵入し炭酸化反応を起こすことによって細孔溶液の pH が低下する現象である。これにより，コンクリート内部の鋼材に腐食の可能性が生じる。鋼材腐食の進行により，ひび割れの発生，かぶりのはく離・はく落，鋼材の断面欠損による耐荷力の低下等，構造物あるいは部材の性能低下が生じる。

また中性化は，水和物の変質と細孔構造の変化を伴うため，鋼材の腐食だけでなくコンクリートの強度変化などを引き起こす可能性もある。このため，中性化の進行は鉄筋コンクリート構造物の耐久性にとって重要である。

表－2.4 中性化による劣化過程の定義

劣化過程	劣化の状態
状態Ⅰ（潜伏期）	外観上の変状が見られない
状態Ⅱ（進展期）	少数の錆汁が見られ，少量の腐食ひび割れが発生する
状態Ⅲ（加速期）	多数の錆汁が見られ，多数の腐食ひび割れが発生する 部分的なかぶりコンクリートの浮き・はく離・はく落が発生する
状態Ⅳ（劣化期）	多数の錆汁が見られ，腐食ひび割れが発生する（ひび割れ幅が大きい）かぶりコンクリートの浮き・はく離・はく落が発生し，変位・たわみが大きい

(2) 調査手法

中性化により劣化したコンクリート構造物の調査手法としては，①目視・写真撮影，②電気化学的方法（自然電位，分極抵抗法），③はつり試験（中性化深さ，鋼材腐食状況），④採取したコアによる試験（中性化深さ，外観検査，ひび割れ深さなど），⑤コンクリート化学組成（熱分析〔重量分析：TG，示唆熱分析：DTA〕），電磁波を利用する方法（電磁波レーダー法，X 線法），磁気を利用する方法（鋼材位置・径），フェノールフタレイン溶液・pH 試験（中性化深さ）などがある。

これらの調査手法のうち，中性化の可能性を確認する調査手法としては，はつり法，コア法，ドリル法などを用いたコンクリートの中性化深さの測定方法（JIS A 1152）がある。この測定方法は，フェノールフタレイン 1%エタノール溶液をコンクリートに噴霧し，赤紫色を呈する部分（pH8.2～10 程度以上のアルカリ性）を未中性化部，着色しない部分を中性化部と判断する方法である。

2.2.4 従来の劣化診断手法の問題点

前述した塩害，ASR，中性化の劣化機構に対する，従来の劣化診断手法の問題点を以下に示す。

塩害劣化の診断に関しては，現場における簡易型塩化物抽出装置を用いて測定したり，現場からサンプルを持ち帰ったりして，JIS A 1154，JCI SC4，JCI SC5 などによる塩分分析が一般的に行われている。これらは，試料の調製や測定に時間がかかり，多くのサンプルを測定する場合には労力を必要とする。また，こうした分析には様々な薬品が必要となる。

ASR 劣化の診断に関しては，現場で採取した試料を基に，実験室において走査型電子顕微鏡や EPMA を用いたアルカリシリカゲルの観察，ルーペ観察や偏光顕微鏡観察による岩種判定が行われ，ASR と判定された場合には，将来的な膨張の程度を把握することを目的として JCI DD2，デンマーク法，カナダ法といった残存膨張量試験が行われている。これらの ASR の判定には長時間の測定が必要であり，高度な専門的技術や高価な測定装置を要する。

中性化の診断に関しては，はつり面や構造物から採取したコアにフェノールフタレインアルコール溶液を噴霧し，発色する未中性化部分との比較する方法が一般的に用いられており，簡便な方法として定着している。フェノールフタレインが赤紫に発色するのは，pH が 8.6 以上であり，鉄筋腐食の判定の一指標として用いることはできるが，中性化の原因に関する情報は得られない。同じく，コンクリートの中性化を測定する方法として，熱分析装置や EPMA による測定が行われているが，試料を実験室に持ち帰る必要があり，試料の事前準備や測定に時間がかかる。

以上のように，コンクリートの分析には様々な試験方法で行われているが，現場で簡易的に測定できる手法は少なく，サンプルを持ち帰り，特殊な装置を用いなくてはならない。また，従来の劣化診断手法に共通して言える問題点は，測定項目ごとに試験項目が異なり，同一サンプル，同一試験で多くの情報を得ることができないことと，試料の調製や測定に時間を要し，大断面の調査には，多大な労力を必要とする。基本的には一測定点の情報しか得られないため，多くのコアサンプリングによって実構造物の調査が行われているが，こうした調査は無作為にサンプリングを行っているため，劣化程度の低い箇所を無意味に調査し，構造物にダメージを与えていることが懸念される。

こうしたことから，近年では現位置で効率的・効果的に化学的情報を入手する方法として，可搬型の蛍光 X 線分析装置を用いたコンクリート中の塩化物量測定[2.2]～[2.4]や，近赤外分光法を用いたコンクリートの劣化物質の検出手法に関する研究[2.5]～[2.7]が進められている。特に，近赤外分光法を用いたコンクリートの劣化物質検出では，塩化物濃度のみでなく，中性化や硫酸劣化などの劣化因子についても特定波長におけるスペクトルの変化を捉えることで，劣化物質の検出の可能性が示されており[2.5]～[2.7]，今後の劣化診断手法として期待されている。

2.3 近赤外分光法の原理

2.3.1 近赤外分光法の歴史

近赤外光は，1800 年に天王星を発見した W.Herschel によって発見された[2.8]。当時，太陽光のスペクトルごとの温度上昇効果に注目していた Herschel は，水銀寒暖計を用いた測定で，スペクトルが紫から赤に変化するにしたがい，温度上昇効果が大きくなることを発見した。同時に赤より外側のスペクトルには現れない部分で，温度上昇効果がより大きいことを発見した。Herschel はこれを可視光と質の異なる輻射線と考え，熱線と名付けた。その後の研究では，1835 年に Ampère（仏）は熱線と可視光とは同種類の光波であることを示し[2.9]，赤外（infrared）という概念が初めてうまれた。可視光も赤外光も電磁波と同じ性質を持っていることが，Maxwell よって理論的に明らかにされ，Hertz によって実験的に証明された段階で，この考えは一般的なものとなった[2.10]。

2.3.2 近赤外分光法の特徴[2.11]～[2.13]

近赤外域は，可視域の長波長端 800nm から赤外域の短波長端までの波長域であり，近赤外の近とは赤外光の中で可視光に最も近い光という意味である。近赤外域は，さらに領域Ⅰ（800～1100nm），領域Ⅱ（1100～1800nm），領域Ⅲ（1800～2500nm）の 3 つに分けられ，測定器械もおおよそこの領域ごとに区切られている。それぞれの領域には，主に赤外領域に観測される分子の基準振動の倍音，結合音によるバンドが観測される。**表－2.4** には各領域の特徴を示す。

表－2.5 近赤外域で観測される主なバンド

領域	波長域(nm)	主なバンド
領域Ⅰ	800～1100	おもに CH，OH 伸縮振動の第 3 倍音
領域Ⅱ	1100～1800	CH，NH，OH 伸縮振動の第 1，2 倍音，CH 振動の結合音など
領域Ⅲ	1800～2500	CH，NH，OH 振動の結合音，アミド基の振動の結合音， C=O 伸縮振動の第 2 倍音など

領域Ⅰ（800～1100nm）で観測されるバンドは，主に CH，OH の伸縮振動の高次倍音と電子吸収によるものである。いずれのバンドも非常に弱いので透過性に優れている。透過性に優れているので丸ごとの非破壊分析に最も適した領域で，近赤外の医療応用や選果機による糖度測定などはこの領域を利用している。また，この領域では検出器や光源などが自由に選べる領域である。

領域Ⅱ（1100～1800nm）では，CH，NH，OH の伸縮振動の第 1 倍音と一部の第 2 倍音，結合音などが観測される。食品，薬品，ポリマーなどの定性定量分析に最も良く用いられる領域である。

領域Ⅲ（1800～2500nm）では，CH，NH，OH 振動の結合音によるものである。バンドの強度がかなり強くなるので，中赤外域と同様に試料を薄くしたり，薄いセルを用いる必要が生じたりする。拡散反射法で測定する場合その必要はない。近赤外吸収バンドの特徴をまとめると以下の通りである。

① 赤外吸収に比べはるかに微弱である（例えば水の近赤外域におけるモル吸収係数は，赤外領域におけるそれの 1/1000 程度である）。
② 多数の倍音や結合音によるバンドが重なったり，フェルミ共鳴によるバンドが多く観測されたりするので，バンドの帰属は一般に容易でない。
③ 水素を含む官能基（OH，CH，NH など）や，赤外で比較的高波数域に吸収を与える官能基（C＝O など）と関係があるバンドが多い。
④ 赤外スペクトルの場合と同様に，水素結合や分子間の相互作用によって特定のバンドによるシフトが起こるが，そのシフトの大きさは，赤外バンドの場合に比べはるかに大きい。

このように近赤外吸収バンドには様々な特徴があり，近赤外分光法が古くから知られていたにもかかわらず，その進歩が近年まで遅れていた一番の原因は，前述の②のスペクトルが複雑であるということに起因している。これに対して，1968 年に Norris らは「スペクトルの複雑さと解析の難しさ」という問題を重回帰分析という統計的処理によって解決した。統計的処理を用いる方法は，今日では，中赤外，ラマン分光法等，様々な分光法やクロマトグラフィーでも利用されるようになっており，広くケモメトリックスと呼ばれている。

近赤外分光法の特色についてまとめると次のようになる。

① エネルギーの低い電磁波を用いるので，試料を損傷することがほとんどない。非破壊，無侵襲分光法である。
② 固体，紛体，繊維，フィルム，ペースト，液体，溶液，機体などいろいろな状態にある試料に適用することができる。
③ 近赤外吸収だけでなく，拡散反射，発光，光音響分光法なども利用できる。
④ 赤外に比べ近赤外では水の吸収強度がかなり弱くなるので，水溶液での研究や分析がはるかに容易になる。

以上のような特徴を生かして，近赤外分光分析を行うと次のような特色のある分析法となる。

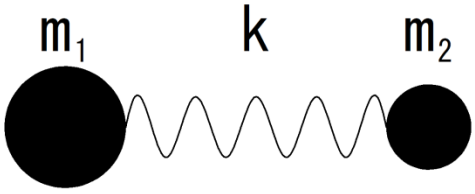
① 非破壊分析，in situ（あるがままの状態）分析ができる。
② 非接触分析，あるいは光ファイバーによる分析も可能である（危険な環境にプローブを置き，遠隔操作を行うことも可能である）。オンライン分析に向いている。
③ 絶対定量分析法よりも相対定量分析法が用いられる場合が多い。
④ 化学量のみならず物理量（紛体の粒度，密度，結晶化度など）も測定できる。
⑤ 化学薬品を必要としない。すなわち，無公害分析である。

2.3.3 分子振動とエネルギー

多原子分子の振動は，調和振動子近似（原子核の平衡位置からのずれをもとに戻そうとする復元力がフックの法則に従うとする近似，調和振動子近似のもとでの振動を調和振動という）のもとでは，いかなる分子の振動も基準振動（normal vibration）と呼ばれ得る簡単な振動の重ね合わせで表すことができる。基準振動は分子内での原子核の振動で，分子全体の並進運動や回転運動を含まない。おのおのの基準振動において，すべての原子は同じ振動数（基準振動数）で振動し，また同時にそれぞれの平衡点を通る。一般に n 個の原子からなる分子は，3n－6 個（直線分子の場合は 3n－5 個）の基準振動をもつ。基準振動を分子の構造，原子量，力の定数によって決まるので，これがわかっていれば，基準振動数や基準振動形を計算することができる。

(1)　2 原子分子の振動

分子を構成する原子は，平衡位置の近傍で振動しているが，この分子振動と振動数が同じ光が分子に照射されると，光の一部は分子に吸収され，分子の振動エネルギーは増加する。ここで，**図－2.2** のような 2 つの原子から構成される分子を考えると，2 原子分子は常に直線分子であるから，ただ 1 個（3×2－5＝1）の基準振動しかもたない。この振動は分子が伸びたり縮んだりする伸縮振動である。



図－2.2 2 原子分子の力学的モデル

いま，2 つの原子核を質量 m_1，m_2 の質点，化学結合をフックの法則にしたがうバネ（バネ定数を k とする）とみなすと，このモデルの振動数 f（s^{-1}）は次式で示される。ここで，μ は換算質量（reduced mass）〔$m_1m_2/(m_1+m_2)$〕である。両方の質点を少し引っ張って放すと，質点はある周期で振動する。この振動数を固有振動数（natural frequency）という。固有振動数は，バネ定数が大きくなれば（分子の結合力が増加すれば）高くなり，質点の質量が増大すれば（原子の質量が大きくなれば）低くなる。

式（2.1）で示される固有振動数を有する系に同じ振動数の外力が作用すると，いわゆる共振が起こり，外部からのエネルギーが系に移り，質点は固有振動数で激しく振動する。種々の分子の振動数（波数）は 100～4000cm^{-1} の領域に存在する。したがって，赤外光が分子に照射されると相互作用（共振）を起こし，吸収が発生する。

以上のことは分子と電磁波の相互作用の古典力学的説明であり，分子振動による赤外光の吸収現象の基本的事項である。

$$f = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$ 式(2.1)

(2) 調和振動

分子振動を厳密に記述するために，通常，量子力学的描写がなされている。量子力学では，原子核のとりうるエネルギーは連続的でなく，ある限られた値（固有値）をとる。

2 原子分子の場合，分子振動のエネルギー準位は，Schrödinger の波動方程式（mechanical wave equation）を解くことによって，**式**（2.2）で表される

$$E_\nu = h\nu(V + 0.5)$$ 式(2.2)

ここで，h は Planck の定数，ν は古典力学で計算される系の振動数（波数），V は 0，1，2，3・・・の値をとる振動量子数（vibrational quantum number）である。V=0 の時の最も低いエネルギー準位は，**式**（2.2）より 0.5hν となる。したがって，分子はゼロの振動をとることはできない。すなわち，原子はお互いに完全に静止することはできない。これが，前述した古典力学的扱いと基本的に異なる点である。

V=1，2・・・，n に対して，分子振動のエネルギー準位は**式**（2.3）のように不連続な値をとる。

$$\begin{aligned} E_1 &= 1.5h\nu \\ E_2 &= 2.5h\nu \\ &\vdots \\ E_n &= (n + 0.5)h\nu \end{aligned}$$ 式(2.3)

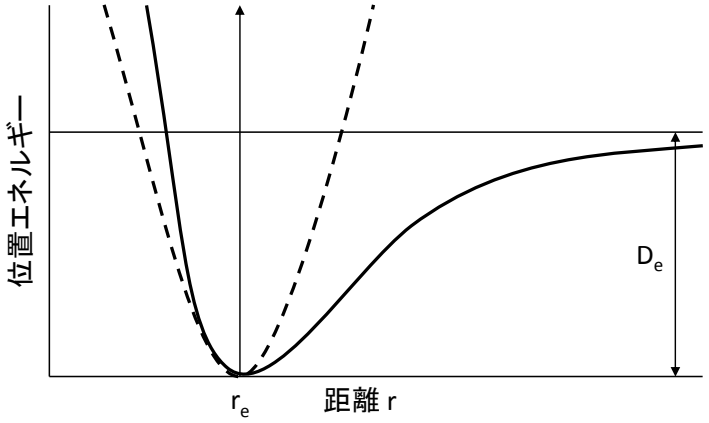
隣接するエネルギー準位の間隔は hν であって，振動数νの光の有するエネルギーと等しい。量子論によれば調和振動の場合，$\Delta V=1$　すなわち隣接準位間の遷移のみが許される。これを選択律（selection rules）という。

光の持つエネルギーと遷移エネルギーが一致する場合，光はその分子によって吸収されるが，H_2，O_2，N_2のように同じ原子からなる 2 原子分子や，CH_2のような対称の中心をもつ多原子分子ではこのような赤外光の吸収を示さない。電磁場との相互作用によって赤外吸収を起こすためには，分子振動によって分子の双極子モーメント（dipole moment）が変化することが必要である。双極子モーメントは，原子の電子を引き付ける能力，すなわち電気陰性度（electronegativity）の違いにより，分子の周りの電子の分布が不均一になり，正電荷の重心と負電荷の重心が一致しない場合に発生する。

(3) 非調和振動

分子振動による赤外域の吸収現象は，分子の調和振動の量子力学的描写によって説明されるが，近赤外域における倍音による吸収現象は説明できない。近赤外域の吸収は，ΔV=2，3・・・の値をとるエネルギー遷移が生じることによって引き起こされる。すなわち，実際の原子の運動は単純な調和振動の法則に厳密に従っているのではなく，また，結合力も厳密にはフックの法則（Hooke's law）に従ってないことを意味する。

2 原子がお互いに近接するとき，位置エネルギーはクーロンの反発力によって急激に上昇する。また，原子間距離が大きくなると，解離を生じ，位置エネルギーは横ばい状態となる。**図－2.3** において，低い位置エネルギーでは，調和振動および非調和振動の 2 つの曲線がほとんど等しいことから，調和振動モデルによっても分子振動の現象がある程度説明できる。



図－2.3 2 原子分子の位置エネルギー

この非調和振動のエネルギー曲線を Morse 関数で示し，Schrödinger の波動方程式を解くことによって，非調和振動として扱う場合の分子振動エネルギー準位 Ev が求められる。その値は次の**式**（2.4）で表される

$$E_v = h\nu\{1-\chi(V+0.5)\}(V+0.5)$$

式（2.4）

ここで，χ は非調和定数（anaharmonicity constant）であって，1 よりもかなり小さい正の値である。V=0，1，2，3 に対し，分子振動のエネルギー準位 Ev は**式**（2.5）となる。

$$
\begin{aligned}
E_0 &= 0.5h\nu(1-0.5\chi) \\
E_1 &= 1.5h\nu(1-1.5\chi) \\
E_2 &= 2.5h\nu(1-2.5\chi) \\
E_3 &= 3.5h\nu(1-3.5\chi)
\end{aligned}
$$

式(2.5)

通常，物質の分子は，低温下では最もエネルギー準位が低い（V=0）状態にある。高いエネルギー準位への遷移の確立は次数が大きくなるに従って急激に減少する。$E_0 \rightarrow E_1$，$E_0 \rightarrow E_2$，$E_0 \rightarrow E_3$，$E_0 \rightarrow E_4$ への遷移エネルギーを ΔE_1，ΔE_2，ΔE_3，ΔE_4 とすると，それらの値は**式**（2.6）で表される。

$$
\begin{aligned}
\Delta E_1 &= h\nu(1-2\chi) \\
\Delta E_2 &= 2h\nu(1-3\chi) \\
\Delta E_3 &= 3h\nu(1-4\chi) \\
\Delta E_4 &= 4h\nu(1-5\chi)
\end{aligned}
$$

式(2.6)

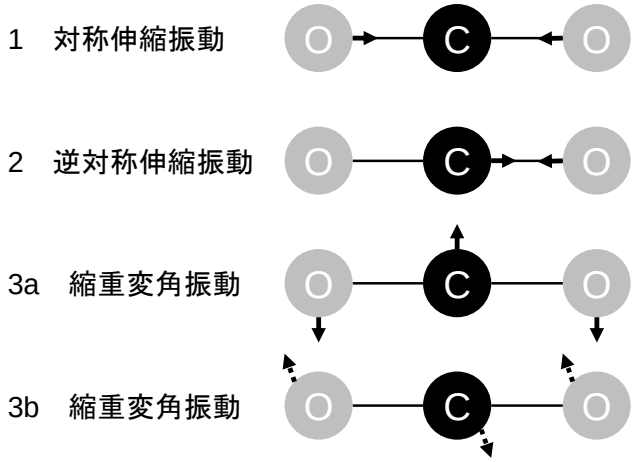
χ は 0.01 程度の値であるので，これらのエネルギー遷移による吸収は，それぞれ ν，2ν，3ν，4ν に相当する波数に現れる。これらのうち，2ν，3ν，4ν をそれぞれ，第 1 倍音（first overtone），第 2 倍音（second overtone），第 3 倍音（third overtone）という。これらの倍音による吸収が近赤外域で観測される。

(4) 多原子分子の振動

最も簡単な多原子分子の例として二酸化炭素（CO_2：直線 3 原子分子）と水（H_2O：非直線 3 原子分子）の基準振動について説明する。

CO_2 は 3×3−5=4 個の基準振動を持つ。**図−2.4** は，その 4 つの基準振動 1，2，3a，3b を示したものである。基準振動 1 と 2 は，2 つの CO 結合が同位相あるいは逆位相で伸びたり縮んだりする振動で，それぞれ対象伸縮振動，逆対象伸縮振動と呼ばれる。

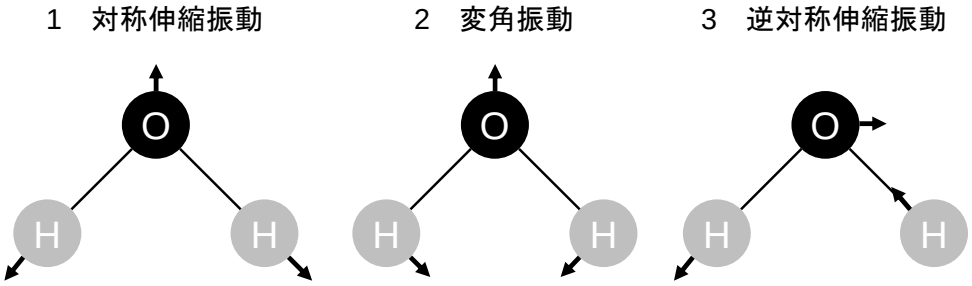
一方, 基準振動 3a と 3b はともに O-C-O の角度が変化する振動で変角振動と呼ばれる。3a，3b は独立した振動であるが，振動する面が 90° 異なるだけで，振動に要するエネルギーは原理的に等しい。すなわち，2 つの振動は同じ振動数をもつ。このように原理的に同じ振動数を持つ振動を縮重振動という。



注）3b 縮重変角振動は，原子核が紙面の垂直方向に運動している様子を示す。

図－2.4 二酸化炭素の基準振動

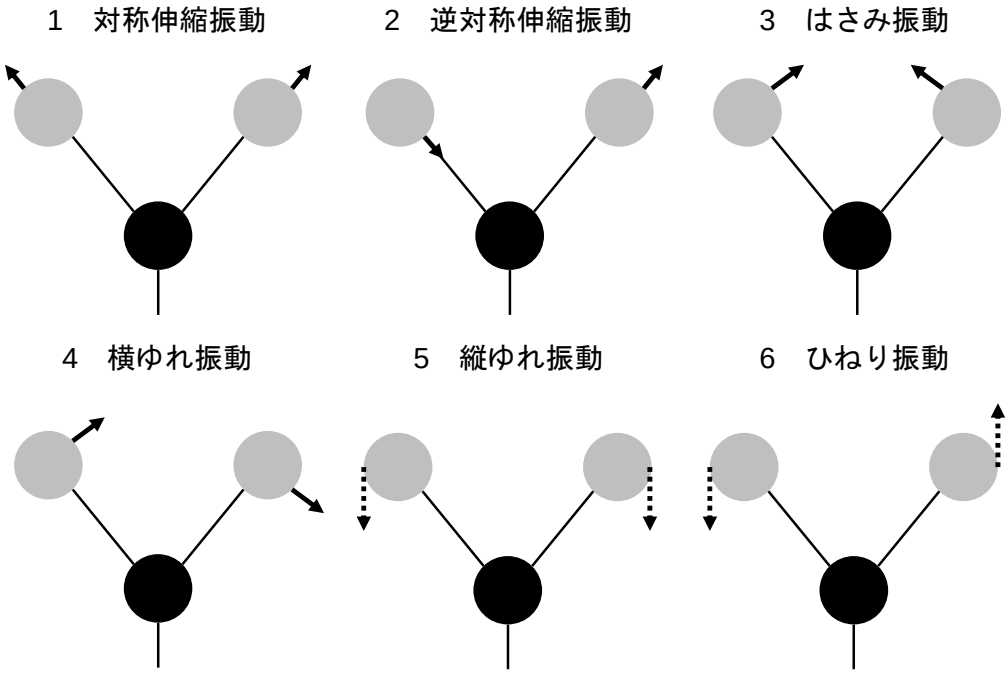
これに対して，非直線 3 原子分子である水分子の場合は，3 個（3×3－6）の基準振動を持つ。**図－2.5** にそれらの基準振動を示す。



図－2.5 水分子の基準振動

次に，原子団の振動について考える。**図－2.6** は，AX2 グループ（CH_2 や NH_2）の 6 つの振動モードを示す。6 つのうち 2 つは伸縮運動で，一方が対称伸縮運動，もう一方が逆対称伸縮運動である。残りの 4 つは変角振動で，それぞれ，はさみ振動，横揺れ振動，縦揺れ振動，ひねり振動と呼ばれる。4 つの変角振動のうち，はさみ振動と横揺れ振動は CH_2 の面内での変角振動（面内変角振動）であり，縦揺れ振動とひねり振動はその面に垂直に変位する振動（面外変角振動）である。

赤外域に基準振動による吸収が生じると，その振動の波数の整数倍に相当する波数（あるいは，それに相当する波長）に吸収が現れる。これが前述した倍音（overtone）による吸収であり，吸収が現れる波数 ν_n は，基準振動の波数を ν_0 とすると**式**（2.6）と同様に**式**（2.7）で表される。



注）5 縦ゆれ振動と 6 ひねり振動は，原子核が紙面の垂直方向に運動している様子を示す。

図－2.6 AX2 基の振動モード

$$\nu_n = n\nu_0\{1-(n+1)\chi\} \qquad \textbf{式（2.7）}$$

ここで，n は次数（整数），χ は非調和定数である。χ は 1 に比べてかなり小さく，倍音による吸収はほぼ基準振動の波数の整数倍に相当する波数に現れる。

次に，2 個以上の基準振動による吸収が同時に生じると，それぞれの基準振動の波数の和，または波数の差に吸収が現れる。これが結合音（combination）の振動による吸収と言われるもので，吸収が現れる波数 ν_c は**式（2.8）**で表される。

$$\nu_c = n_1\nu_1 \pm n_2\nu_2 \pm n_3\nu_3 \pm \cdots \qquad \textbf{式(2.8)}$$

ここで，n_1，n_2，n_3・・・は整数，ν_1，ν_2，ν_3・・・は基準振動の波数である。

(5)　グループ振動

近赤外域のグループ振動はいくつかの組に分けられる。まず，OH，NH，NH_2，CH，CH_2，CH_3，SH のように，ある原子と水素原子からなる原子団は，換算質量がほかのものと著しく異なるため（水素原子が軽い）有効なグループ振動を与える。逆に，C，N，O などが単結合でつながった原子団は，よいグループ振動を与えない。これは，各原子がほぼ同じ質量をもつため，伸縮振動が相互作用（カップリング）するためである。

次に，コンクリートの化学組成を考えた場合，近赤外域に関係するのはコンクリート中の水分 H_2O とセメント水和物中の水酸化カルシウム Ca（OH_2）の OH 基である。ここでは，H_2O と OH 基に関するグループ振動数を**表－2.6** に，その特徴を以下に示す。

表－2.6 近赤外グループ振動数表（OH を含む基の一部）

倍音，結合音		波長領域（nm）	備考
H2O	結合音	1,930～1,940	OH 伸縮＋OH 変角
	第 1 倍音	1,450~1,460	
	第 2 倍音	975～985	
	第 3 倍音	740～750	
遊離－OH	結合音	2,060～2,090	OH 伸縮＋OH 変角
	第 1 倍音	1,395～1,425	
	第 2 倍音	2,370～2,390	OH 変角振動の第 2 倍音
	第 3 倍音	940～955	OH 伸縮振動の第 2 倍音
		730～745	
会合－OH	第 1 倍音	1,435～1,480	分子内水素結合の場合
		1,500～1,595	分子間水素結合の場合
	第 2 倍音	980～990	分子内水素結合の場合
		1,035～1,045	分子間水素結合の場合

OH 基の振動で注意しなければならないのは，水素結合の形成により OH の振動数が大きく長波長へシフトするということである。アルコール，脂肪酸，フェノールの遊離の OH 基の伸縮振動の第 1，第 2 倍音は，それぞれ 1,370～1,425nm と 920～985nm に観測されるが，水素結合を形成するとそれらが 1,430～1,680nm と 980～1,200nm にそれぞれシフトする。このとき，単にバンドがシフトするだけでなく，その幅が広がる。水素結合は試料の濃度や温度によって敏感に影響を受けるので，OH 倍音および結合音も濃度や温度の影響を大きく受ける。

OH 基の結合音で最も重要なのは，1,920～2,100nm 付近（水では 1,910～1,950nm 付近，その他のものでは 1,980～2,100nm 付近）に観測される OH 伸縮振動と OH 変角振動の結合音である。このバンドも水素結合によってシフトするので，その振動数から例えばタンパク質の結合水と自由水を区別することもできる。

2.4 近赤外スペクトルの測定

2.4.1 近赤外分光法を用いた吸光度スペクトルの測定

吸光度スペクトルの測定対象となる試料には，透明な液体，懸濁液，ペースト状のもの，紛体，固体などが考えらえる。それぞれの資料の形態に応じて測定方法が異なる。

ただし，基本的な測定については，以下の手順で測定される。

① 波長λにおける標準板の反射光の強さ Is（λ），もしくは透過光の強さを測定する。

② 試料の反射光の強さ I（λ），もしくは透過光の強さを測定する。

③ 次式により見掛けの吸光度を算出する。

$$A(\lambda) = \log\{Is(\lambda)/I(\lambda)\} \qquad \text{式（2.9）}$$

2.4.2 透過率および吸光度

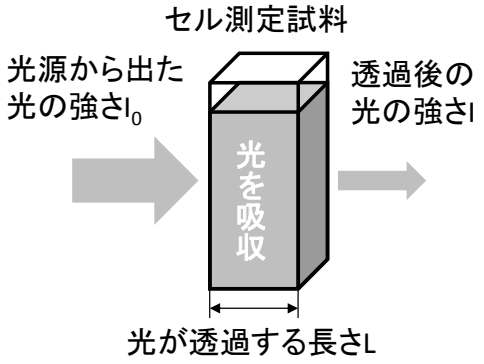
強度 I_0 の単色光が濃度 C, 長さ L の液相を通過すると, 光が吸収され強度が減少する。その減少した光の強さを I とすると, I/I_0 をパーセントで表したものを透過率 T（%）, log（I_0/I）を吸光度（absorbance）と呼ぶ。試料を入れたセル（分光光度計専用の容器）を光が透過する長さ（L）および試料の濃度（c）との間に**式（2.10）**のような関係が成立する。これをランベルト・ベール（Lambert Beer）の法則と呼ぶ。

図－2.7 透過法の模式

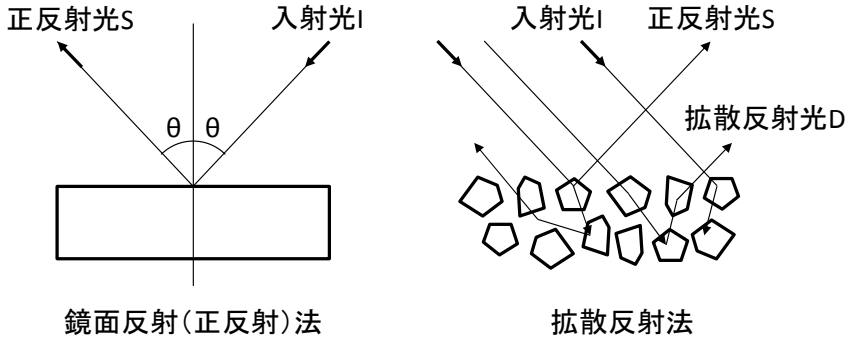
$$A(\text{吸光度}) = \log(I_0/I) = \varepsilon cL \qquad \text{式（2.10）}$$

ここで，I_0 は blank cell の透過光強度，I は sample cell の透過光強度，ε はモル吸収係数である。

2.4.3 拡散反射法



近赤外スペクトルを測定する方法には，測定試料の状態によって透過法，拡散反射法，透過反射法などが用いられている。このうち，拡散反射法には鏡面反射（正反射）法と拡散反射法がある。鏡面反射法は大部分の入射光が試料表面で正反射する場合の測定法で，結晶スペクトル測定などの場合に用いられる。一方，拡散反射法は試料表面に入射し，反射，屈折透過，散乱などを繰り返した後，再び外に出た反射光（拡散反射光）を測定する方法である。



図－2.8 鏡面反射（正反射）法と拡散反射法

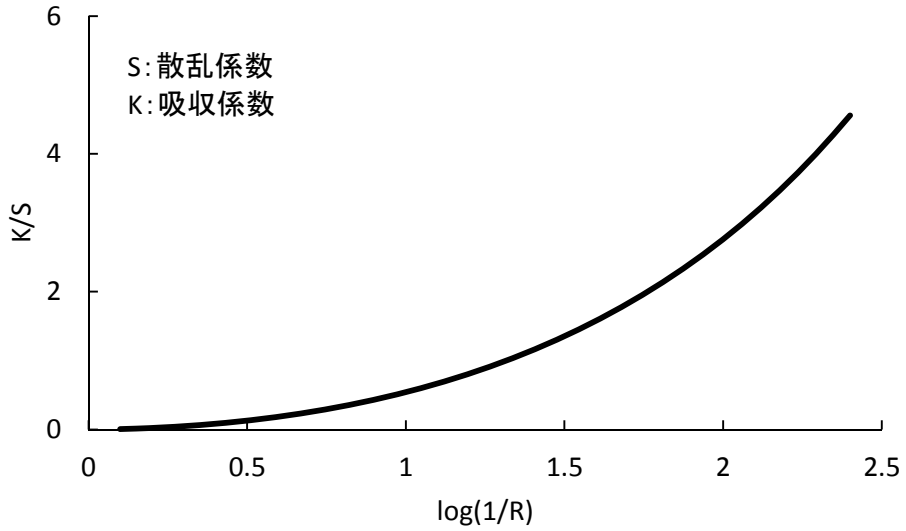
一般に粉体試料に光を照射するとその一部は，粒子表面で正反射されるが，残りの大部分は，粒子内部に侵入し，拡散されていく。この拡散過程において特定の波長が試料によって吸収されるので，拡散反射光の強度を波長に対して測定すると，透過スペクトルと類似したものが得られる。拡散反射スペクトルの強度は一般に**式**（2.11）のクベルカームンクの式によって表現される。

$$\frac{K}{S}=\frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty}\equiv f(R_\infty) \qquad \text{式（2.11）}$$

ここで，K は吸収係数，S は散乱係数，R_∞は絶対拡散反射率である。また，f（R_∞）を KM 関数と呼ぶ。K はモル吸収係数 ε と試料濃度 c に比例するので（K＝γ ε，γは比例定数），散乱係数が一定ならば KM 関数は試料濃度に比例することになる。絶対拡散反射率 R_∞を測定することは実際的ではないので，そのかわりに相対拡散反射率 R（R は試料からの反射光の強度と標準物質からの反射光の強度の比）が測定される。

拡散反射法を用いて定性定量分析を行うには，拡散反射光の強度と吸収成分の吸収特性を結びつける式が必要となる。通常，よく用いられるのはクンベルカームンクの式から導かれる**式**（2.12）である。

$$K/S=\cosh(\log(1/R))-1 \qquad \text{式（2.12）}$$



図－2.9 クンベルカームンクの式から導かれる log（1/R）と K/S との関係

ここで，**式**（2.12）を図示すると**図－2.9** のようになる。K/S（試料の吸収特性と関係がある）と log（1/R）（拡散反射光の強度と関係がある）は直線関係にないが，拡散反射スペクトルでは普通，縦軸に log（1/R）をとる。

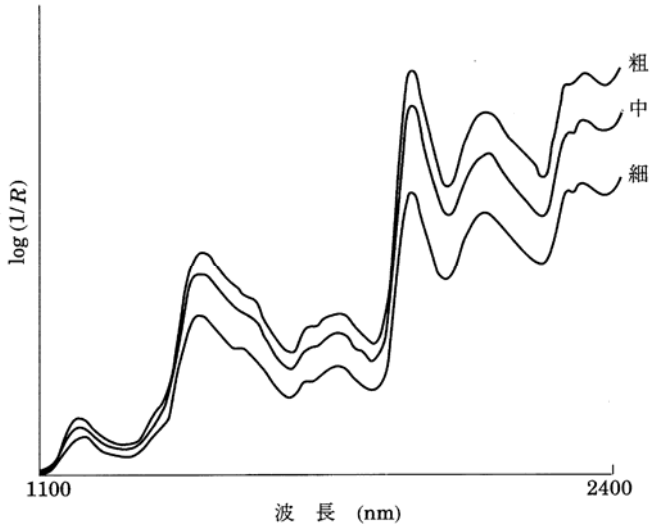
拡散反射法で問題となるのは，正反射の影響と散乱係数である。前者は粉体の大きさ，形状，吸光係数によって影響を受ける。一般に粒子径が小さくなると正反射光は減少する。後者は粉体の粒径，形状，充填密度などによって影響を受けるので，試料間のばらつきを抑える必要がある。

2.4.4 測定スペクトルに及ぼす要因

(1) 粒度

光散乱スペクトルの測定においては，粉体試料の平均粒径や粒度分布，試料セルへの充填密度など試料の物理的特性が精度に影響する。例として，粒度の異なる小麦粉のスペクトルを**図－2.10** に示すが，粒度の違いによりスペクトルの変動が生じており，スペクトルのシフト量は長い波長域において大きくなっている。

キャリブレーションによって粒度の影響を除去する方法としては，①重回帰分析の説明変数に中立（成分による吸収のない）波長における log（1/R）値を加える，②クンベルカームンク関数への変換を行う，③スペクトルを微分する，④正規化を行う，などのデータ処理方法がある。



図－2.10 粒度の異なる小麦粉のスペクトル[2.13]

(2) 温度

近赤外法の精度には温度が影響する。温度は水のO－Hの吸収に影響を及ぼす。温度が上昇すると，水のスペクトルは短波長側にシフトする。2次微分スペクトルによる観察の結果，温度上昇により，水素結合と無関係な自由な水分子種に相当すると考えられる吸収の強度が増加する[2.14]。

Williamsら[2.15]は，小麦のタンパク質および水分の近赤外法による測定精度に及ぼす試料温度の影響を，－10～45℃の範囲で，市販の近赤外装置3機種を用いて検討した。室温（22℃）で作成した検量線を基にタンパク質を測定した結果，5℃当り0.1%の割合で，高温になるほどタンパク質の値は低く測定された。しかし，水分に対する試料温度の影響はタンパク質の場合ほど大きくなかったと報告されている。

(3) 試料色

食品関係における大豆を使った実験では，種子色はタンパク質の測定精度に影響しないこと[2.16]，およびビール中のアルコール分析における波長選択に対しビールの色は影響しないこと[2.17]が報告されている。しかし，クロロフィル，カロテノイドなど，食品中の色素も近赤外域で固有の吸収を持つために，検量線作成用試料と異なる色彩の試料に適用することには問題があると報告されている[2.13]。

この他，試料の色彩による影響が見られる場合は，小麦のように品種間の力学的特性の差から生ずる粉砕試料の不均一性に起因することがある。

(4) その他

未知試料の成分値の1つが，検量線を作成するときに用いた試料の成分値の範囲から逸脱する場合，分析値に大きな誤差が発生することがある。特に水分の影響が大きい。

これは，水が強い吸収を持つとともに，試料の光散乱に対して影響するためで，測定中に試料が吸湿しないよう注意を要する[2.18]。

2.4.5 測定スペクトルの事前処理

近赤外スペクトルに限らず，分光法により測定されたスペクトルは，必要な情報とノイズから成り立っている。このため，測定スペクトルからノイズを除去し，いかに必要な情報を引き出すかが重要なポイントとなる。近赤外域では数多くの倍音，結合音が重なり合うためバンドの帰属を特定することが難しい。さらに，近赤外分光では多成分系の定量定性分析を扱うことが多いため情報抽出がいっそう難しくなる。

様々な現場において試料の非破壊検査を行うことが多い近赤外分光法では，それが本来持つスペクトルの複雑さの他に，試料の物理化学的性質（粒度や充填度など）や測定環境（温度，水分など）の変動によって生じるスペクトルの複雑さもある。例えば，粉体試料の近赤外スペクトルを拡散反射法により測定すると，後方散乱光や正反射光の混入の問題や拡散反射光の非線形性の問題などが生じる。後方散乱光や正反射光の混入は，近赤外スペクトルにおいてベースラインの加算的変動や乗算的変動を引き起こす。さらには，近赤外バンドが微弱であることから，光電変換やその後の電気的処理などによるノイズも無視できない。近赤外スペクトルの統計的解析を行う前に，各種変動要因による不要なスペクトルの変動を低減するため，様々なスペクトルの事前処理が行われる。代表的な処理として，クンベルカームンク変換，平滑化，微分，正規化，乗算的散乱因子（MSF）の除去などがある。また，同様の目的から主成分分析やフーリエ変換などのさらに高度なスペクトル変換が行われることもある。以下には，スペクトルの事前処理のうち，積算平均処理，移動平均処理，MSC 処理の概要を示す。

(1) 積算平均処理

高い信号対雑音比（SN 比）を必要とする近赤外分光法では，スペクトルに重畳するランダムノイズの低減がスペクトルの事前処理の重要な目的の 1 つである。このため，普通，多重スキャンにより得られる多数のスペクトルの積算平均が行われる。積算平均処理は，連続スペクトルが得られる分散型分光装置においても，また，数波長から 10 数波長の離散波長を測定するフィルタ型分光装置においても用いられるが，通常はスペクトルの測定プロセスに組み込まれており，データ処理の一部とは認識されない場合が多い。

(2) 移動平均処理

積算平均処理を行ってもスペクトルのノイズを十分に低減できない場合には，さらに平滑化（smoothing）処理が行われる。ただし，平滑化が適用できるのは，連続スペクトルの場合だけである。平滑化の一般的手法として移動平均処理（running average, moving average）が一般的に用いられる。移動平均は，各データ点を中心とする数点の近傍データの平均値をもって，その点における新しい値とする手法で**式**（2.13）と表すことができる。

$$A_i' = \sum_{k=-n}^{n} w_k A_{i+k} \qquad \text{式（2.13）}$$

ここで，$A_i = A(\lambda_i)$ （i＝1，2，…）および $A_i' = A'(\lambda_i)$ は，それぞれ元の吸光度および処理後の吸光度である。この場合，データ点 i を中心とする N＝2n＋1 個の吸光度の重み付き平均が計算される。係数 w_k は正規化された重みで，窓関数とも呼ばれる。これが定数，すなわち $w_k = 1/N$ である場合は，単純移動平均と呼ばれ，演算時間を最小にできることから多用される。スペクトルのサンプリング波長間隔を δ とすると，N 点の単純移動平均は，波長幅 W＝N δ の矩形窓関数による平滑化に相当する。しかし，移動平均は，スペクトル中の必要な情報まで平滑化してしまうため，小さな吸光ピークを検出できなくなる可能性がある。このことから，N の値は分光器の波長分解能よりもあまり大きくない範囲で設定しなければならない。

(3) MSC 処理（Multiplicative Scatter Correction）

測定された吸光度は，同じ成分であっても測定面の表面粗さ，測定角度等により変化する。MSC 処理では，仮想的な基準測定面のスペクトルに変換することで，これらの影響を除去することができる。吸光度スペクトルは，サンプルの色が濃く，表面が粗いと大きくなる傾向にある。よって，供試体の色のムラ，表面の凹凸によりベースラインがシフトすることから，ベースライン補正のためには式（2.14）～（2.16）により MSC 処理を行うとよい。

平均スペクトル：
$$\overline{A} = \sum_{i=1}^{n} A_{i,j} \qquad \text{式（2.14）}$$

直線回帰：
$$A_i = m_i \overline{A} + b_i \qquad \text{式（2.15）}$$

MSC 処理スペクトル：
$$A_{i(MSC)} = \left(A_i - b_i\right) / m_i \qquad \text{式（2.16）}$$

ここに，A は全ての波長におけるスペクトル感度の学習セット（n×p 行列），$\overline{A}$は各波長における全ての学習セットのスペクトル平均感度（i×p ベクトル），A_i は学習セットのシングルスペクトル感度（i×p ベクトル），n は学習スペクトル数，p はスペクトルの波長数，m_i と b_i の値は，$\overline{A}$対 A_j 比の平均スペクトルの直線回帰の傾きと切片である。

2.4.6 測定スペクトルの解析手法

近赤外スペクトルの解析法には，古典的なスペクトル解析法と統計的手法を用いる方法がある。前者は主に構造化学的研究に，後者は近赤外分光分析に用いられる。いずれの場合も，スペクトルから的確に情報を抽出するために，スペクトルをより分かり易い

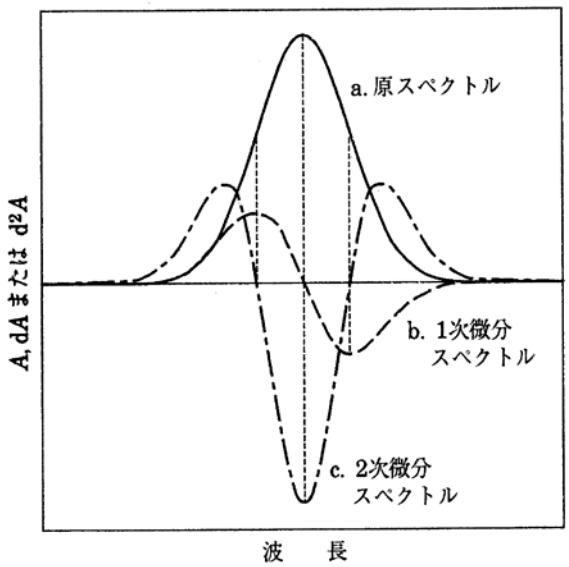
形で表現することが試みられる。スペクトルのわずかな差を調べたり，重なりあったバンドを解析する方法として，差スペクトルと 2 次微分スペクトルがよく用いられる。

(1) 差スペクトル

2 つの試料 a，b の吸光度 E_a，E_b の差，ΔE（$=E_b-E_a$）のスペクトルのことを差スペクトルという。差スペクトルは，吸収スペクトルのわずかな差や変化を検出するのに大変有効である。差スペクトルは，A 試料と B 試料のスペクトルを別々に測定して記憶させ，両スペクトルの差を計算することによって得ることができる。

(2) 微分スペクトル

スペクトルの微分処理は，2 波長分光法の考え方を連続スペクトルに拡張したもので，重要なスペクトルデータ処理の 1 つである。近赤外分光法では，1 次および 2 次の微分スペクトル $dA(\lambda)/d\lambda$，$d^2A(\lambda)/d^2\lambda$ が用いられ，これらは dA，d^2A と略記されることが多い。微分スペクトルの特性を理解するには，スペクトルを構成する個々の吸収ピークが微分によってどう変化するかを考えるとよい。**図－2.11** は理想化されたガウス型ピークとその導関数を示したものである。



図－2.11 ガウス型ピークとその導関数[2.13]

1 次微分スペクトルでは，原スペクトルのピークがゼロ点となり，原ピークの両側の変曲点が正と負のピークとなって表れる。これに対して 2 次微分スペクトルでは，符号が反転するものの原スペクトルのピークが微分スペクトルのピークに変換され，原スペクトルとの対応が視覚的に把握しやすい。また，微分の次数が高くなるほどピークの幅が狭くなる。高さが同じならば，幅の狭いピークの方が微分による強調効果が大きいなどの特徴もある。

相互に干渉している複数のピークに対しては，互いに近接しているために見掛け上単一に見えるピークを分解する効果，幅の広いピークの肩に乗ったピークの極大吸収波長

を明確にする効果などがある。また，微分スペクトルは，加算的なベースライン変動（加算的散乱因子）の除去にも効果がある。すなわち，波長に依存しない一定のベースライン変動は，1 次微分処理によって完全に取り除かれる。更に，2 次微分処理では，波長の 1 次関数で表される線形なベースライン変動が除去される。これは近赤外特有の水分の吸収に由来する右上がりの傾向（トレンド）の補正にも有効である。これらの特徴を有する微分処理は，スペクトルの構造を解析する際の強力な道具になる上，多重共線性をある程度改善し，検量線の性能を著しく向上させることも少なくない。しかし，一方で必要な情報が幅の広い吸収に対応している場合には，それを弱めてしまう微小なノイズまで強調してしまう。2 次微分処理においては，副次的な偽のピーク（サイドローブ）を生じさせるなどの欠点を併せ持つ。したがって，微分処理を行うかどうかは状況に応じた判断が必要である。

実際のスペクトルは離散的に測定されており，その微分は**式**（2.17）～（2.18）を用いて計算される。

$$dA_i = A_{i+k} - A_{i-k} \qquad \text{（1 次微分）} \qquad \textbf{式}\ (2.17)$$

$$d^2A_i = A_{i+2k} - 2A_i + A_{i-2k} \qquad \text{（2 次微分）} \qquad \textbf{式}\ (2.18)$$

式（2.17）は，微分を波長差Δλ＝2kδの差分で近似したものであり，**式**（2.18）は**式**（2.17）の操作を 2 回繰り返した結果である。これらは，一見，粗い近似のように見えるが，点 i を中心とする 3 点を通る放物線の点 i の位置における 1 次および 2 次の微係数を表す式であって，実用上の精度は十分である。前述のように微分処理は微小なノイズを強調する作用を併せ持つことから，Δλをある程度大きくしてノイズの増大を抑える方法が用いられるが，この際，移動平均の場合と同様に微分スペクトルの波長分解能の低下を伴うことに注意しなければならない。通常は，Δλと同程度の窓幅 W の移動平均を併用してノイズ低減を図ることが多い。

(3) 統計的手法の導入

近赤外分光法を用いて定量分析を行うのに，前述のランベルトーベール則を適用できるのであれば，それだけで十分であるが，成分の数が増えれば増えるほど，それは難しくなる。2 成分系 a，b（濃度を c_a，c_b とする）を考えると，2 成分系ではある波長 λ_1，λ_2（λ_1，λ_2 の波長は a，b に帰属されるバンドの極大波長をとることが望ましい）における吸光度 A_1，A_2 は，**式**（2.19）～（2.20）で表すことができる。

$$E_1 = \varepsilon_{1a}c_a d + \varepsilon_{1b}c_b d = (\varepsilon_{1a}c_a + \varepsilon_{1b}c_b)d \qquad \textbf{式}\ (2.19)$$

$$E_2 = \varepsilon_{2a}c_a d + \varepsilon_{2b}c_b d = (\varepsilon_{2a}c_a + \varepsilon_{2b}c_b)d \qquad \textbf{式}\ (2.20)$$

ここで，ε_{1a}，ε_{1b}（ε_{2a}，ε_{2b}）は波長λ_1（λ_2）における試料 a，b のモル吸収係数である。E_1，E_2，d，ε_{1a}，ε_{1b}，ε_{2a}，ε_{2b}は全て実験的に決定することができるので，原理的には上の 2 つの式から 2 つの未知数 c_a，c_bを求めることができる。実際，2 成分系であれば，2 成分に関してそれぞれランベルト-ベールの法則が成立すれば c_a，c_bを計算できることも多い。しかしながら，成分の数が増えると**式**（2.19）～（2.20）のような連立方程式から濃度 c_a，c_b，c_c，…を求めることが急速に難しくなる。そこで，統計的手法を導入することが必要となってくる。

本研究では，統計的手法として，線形重回帰分析（MLR : Multiple Linear Regression）を導入している。線形重回帰分析は，近赤外分光法において最も基本的，かつ多用される処理方法である。また，主成分解析やフーリエ変換回帰分析の基礎にもなっている。近赤外分光法では，説明変数 x_1，x_2，…として異なる波長における吸光度あるいは，その事前処理された値を用いる。MLR とは，複数の波長のスペクトルデータを説明変数として取り込むことにより，スペクトルに含まれる情報を集約し，かつその他の多くの変動要因の干渉を排除して，目的特性とスペクトルデータを関連づける関係式を作ることである。

コンピュータ上で MLR を行う場合，用いる説明変数の数，波長，および事前処理の種類を決定しなければならない。検量線を新規に作成する場合には，これらをコンピュータと対話しながらユーザーの判断により決定する。その際，用いられる変数選択の方法として，変数増加法，変数減少法，および変数増減法等がある。変数増加法は，説明変数の数を 1 から順に増やしていく方法で，分散型分光装置で測定した連続スペクトルの場合のように，多数の測定波長点の中から波長数を選択する場合に用いられる代表的方法である。重回帰式に新たに加える変数の選択は，その変数の追加によって重相関係数の増加が最大になるように決定される。重相関係数が充分大きくなった時点，あるいは，それ以上重相関係数の向上がみられなくなって時点で，変数の増加を終了する。

これに対し，測定で得られる波長の数が 10 数波長以下と比較的少ない場合には，初めに全変数を組み込んだ重回帰式を作成し，それから順次変数を減らしていく変数減少法も有効である。この場合には，原則として除去する変数は，それによる重相関係数の減少が最小になるように選択される。しかし，変数増加法も変数減少法も，多数の波長の中から必ず最適な変数の組み合わせを選び出せる保証は無い。例えば，目的特性と相関係数が比較的小さな説明変数が 3 つ以上組合わさることによって大きな重相関係数が達成されるような検量線は，これらの方法で見出すのは困難である。そこで，各段階で変数の増加と減少のいずれかを行い，変数の組み合わせの可能性を広げた方法が変数増減法である。

検量線の作成に際して，最も重要な点は，重相関係数を最大にすることである。この点に忠実に従い，変数増加法などにおいて常に相関係数が最大になるように変数を付加していけば，容易に高いい重相関係数と小さな検量線標準誤差（SEC : Standard Error of Calibration）を持つ検量線を作成できる。変数選択時におけるこのような方法を計数的（enumerative）方法と呼ぶ。計数的方法では，ただコンピュータの指示に従って変数を

加えていくだけでよいが，その反面，スペクトル中のノイズなどに起因して偶発的に高い相関係数を示す変数を取り込む危険性をはらんでいる。そのような変数を含む検量線は，見掛け上良好な重相関係数と SEC の値を示すものの，未知試料に対して充分な予測能力を発揮しない。このような事態を避けるため，候補となる変数の波長の帰属や，その近傍のスペクトルの形などを参考にして，変数の採択の適否を判断する解析的（analytical）方法が推奨されている。

解析的方法では，近赤外スペクトルに関する知識，特に目的特性に関連した官能基への波長の帰属の情報が必要とされる。しかしながら，そうした知識を持つ者でも，良好な性能を持つ検量線を作成するまでに，時として多くの試行錯誤を繰り返さなければならない。このような問題点があるにもかかわらず，MLR は波長と目的特性とを直接的に結びつける解析法であり，またモデルの動作原理が把握しやすいことから，検量線作成のための最も重要な手法となっている。

(4) 検量線の作成

近赤外分光法で，特定成分の定量分析をするためには，スペクトルデータから成分値を算出する検量線（calibration equation）をあらかじめ作成しなければならない。すなわち，対象とする成分値が従来法によって精度よく分析された試料〔検量線作成用試料（calibration set）〕を用いて，スペクトルと成分値との関係を数学的に解明することが必要となる。この作業のことをキャリブレーション（calibration）という。キャリブレーションにおいて対象とする成分値は，**式**（2.21）で回帰される。

$$c = K_0 + K_1 L(\lambda_1) + K_2 L(\lambda_2) + K_3 L(\lambda_3) + \cdots \qquad \textbf{式}\ (2.21)$$

ここで，c は対象とする成分の予測値，L（λ_i）は波長 λ_i における吸光度，吸光度の 1 次微分値，2 次微分値などである。キャリブレーション時の重回帰分析の目的は，測定誤差（残差）が最小になるように**式**（2.21）における採用波長 λ_i の組み合わせと，比例定数 K_i を決定することである。比例定数 K_i はスペクトルデータを説明変数，対象成分の濃度を目的変数として決定される。通常，重回帰式は，説明変数が p 個の場合，**式**（2.22）で示される。

$$\hat{y}_i = a_0 + a_1 x_{1i} + a_2 x_{2i} + \cdots + a_p x_{pi} \qquad \textbf{式}\ (2.22)$$

ここで，$\hat{y}_i$ は回帰予測値である。対象とする成分の分析値（観測値）と回帰予測値との残差を最小にする条件で a_0，a_1，…，a_p の計数が決定される。以上のような方法により求められた検量線の回帰の精度は，重相関係数 R（Multiplecorrelation coefficient）の 2 乗である寄与率 R^2 および残差標準偏差 σ は**式**（2.23）～（2.24）で示される。

$$R^2 = \frac{\sum(\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2} \qquad \text{式（2.23）}$$

$$\sigma = \sqrt{\sum(y_i - \hat{y}_i)^2 / (n - p - 1)} \qquad \text{式（2.24）}$$

近赤外分光法において，σ は検量線作成時の標準誤差〔検量線標準誤差（SEC：standard error of calibration）〕である。検量線標準誤差を SEE：standard error of estimate という場合もある。説明変数が増加するにつれて，重相関係数は大きくなり，検量線標準誤差は小さくなる。

2.5 近赤外分光法の利点と既往の研究

2.5.1 近赤外分光法の導入による利点

近赤外分光法の導入により，従来の劣化診断手法の問題点のいくつかを解消することができると考えている。近赤外分光法は，拡散反射法を基本として測定を行っており，これは測定面に光を照射し，その反射光，散乱光をセンサーで検出する方法である。このため，反射光，散乱光を検出できる範囲であれば非接触で測定を行うことができるが，構造物表面に照射される反射光，散乱光は表面状態の影響を受ける。例えば，構造物表面に存在する付着物や水分の影響を受けることが知られている。そこで，本研究ではドリル削孔により表面からコンクリート内部の所定位置まで，削孔と測定を所定間隔で繰り返すことにより深さ方向の成分分析を可能としている。また，これらの作業を面的に実施することで大断面における劣化箇所のスクリーニングを可能としている。

近赤外分光法の最大の利点は，検出したい劣化因子が分かっていれば，その部分の特定波長域を抽出するだけでよく，1 サンプル 1 回の測定で多くの情報が得られ，目的ごとに別々の検査手法を適用する必要が無い。さらには，これらの作業を現場で比較的簡単に短時間で行うことが可能である。

以上のような利点を持ち，近赤外分光法をコンクリート構造物の劣化調査へ応用することにより，作業の効率化およびコストダウンが期待できる。

2.5.2 近赤外分光法の既往の研究

近赤外分光法は非破壊検査法であり，化学工業，製薬，医療，農業などの幅広い分野で利用されており，近年ではコンクリート分野に応用され，近赤外分光法によって測定した吸光度スペクトルの特定波長におけるスペクトルの変化を捉えることで，劣化物質の検出の可能性が示されている[2.5]～[2.7]。このうち，近赤外分光法を用いたコンクリート中の塩化物濃度の推定に関しては，郡ら[2.19],[2.20]や戸田ら[2.21],[2.22]によって研究が進められてきた。郡らの研究では，塩化物イオンを混入したモルタル供試体を近赤外分光法で測定した結果，混入塩化物イオン量に伴って波長 2,230nm～2,300nm 付近の吸光度が変化し，波長 2,266nm 付近の吸光度ピークが混入塩化物イオン量の増加とともに大きくなることが報告されている。また，この波長帯で検出されている塩化物イオンは固定化されたフリーデル氏塩であることが確認されているが，モノサルフェートや水酸化カルシウムなどの吸光度と合成されて測定されていることが確認されている。このため，このような多成分試料から塩化物イオン濃度を推定する場合，複数の特定波長における吸光度を用いて重回帰分析等の多変量解析による推定方法により，全塩化物イオン濃度を精度よく推定できることが報告されている。

しかし，これらの研究はコンクリート構造物の塩害のみを対象とされており，アルカリ骨材反応への適用性については研究が進んでいない状況である。また，塩化物イオン濃度の推定は実験室レベルにおける結果であり，近赤外分光法を実構造物に適用させた場合の吸光度スペクトルに与える影響評価や，アルカリ骨材反応や中性化との複合劣化の影響評価など多くの課題が残されている。

参考文献

[2.1] 一般社団法人日本コンクリート工学会：コンクリート診断技術'13［基礎編］，2013

[2.2] 金田尚志，石川幸宏，魚本健人：エネルギー分散型ポータブル蛍光 X 線分析装置によるコンクリートのオンサイト分析，コンクリート工学，Vol.44 No.6，pp.16-23，2006

[2.3] 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報告集，Vol.28，No.1，pp.1793-1798，2006

[2.4] 金田尚志，佐藤登，船越博行，魚本健人：ポータブル型蛍光 X 線分析装置によるコンクリートの塩化物量の測定，土木学会年次学術講演会講演概要集第 5 部，Vol.61，pp.993-994，2006

[2.5] 金田尚志：マルチスペクトル法によるコンクリートの劣化物質検出手法の開発，東京大学学位論文，2004

[2.6] 金田尚志，石川幸宏，魚本健人：近赤外分光法のコンクリート調査への応用，コンクリート工学，Vol.43，No.3，pp.37-44，2005.3

[2.7] 金田尚志，石川幸宏，魚本健人 : 近赤外分光イメージングによるコンクリートの分析，コンクリート工学，Vol.44，No.4，pp.26-32，2006.4

[2.8] NEC 三栄：サーモグラフィの原理と応用，三栄レポート，No.106，2004

[2.9] 日本リモートセンシング協会編 : リモートセンシング用語辞典, 共立出版, p.321, 1989

[2.10] 福見俊夫監修：新編 光学材料ハンドブック，リアライズ社，p.715，2000

[2.11] 尾崎幸洋編著：実用分光法シリーズ 近赤外分光法，アイピーシー，p.335，1998

[2.12] 尾崎幸洋，河田聡編：近赤外分光法，学会出版センター，p.230，1996

[2.13] 岩元睦夫，河野澄夫，魚住純：近赤外分光法入門，幸書房，p.168，1994

[2.14] M. Iwamoto, J. Uozumi, K. Nishinari：Preliminary investigation of the state of water in foods by near-infrared spectroscopy, International NIR/NIT Conference, p.3, 1987

[2.15] P. C. Williams, K. H. Norris, W. S. Zarowski：Influence of Temperature on Estimation of Protein and Moisture in Wheat by Near-Infrared Reflectance, Cereal Chemistry, vol.59, pp.473-476, 1982

[2.16] 中村茂樹，渡辺巖，小山隆光：穀粒分析計（GQA）の使用方法に関する検討，日作東北支部報，No.21，pp.67-68，1978

[2.17] A. G. Conventry, M. J. Hunston：Applications of near-infrared spectroscopy to the analysis of beer samples, Cereal Foods World, vol.29, pp.715-718, 1984

[2.18] P. C. Williams, K. H. Norris：Effect of Mutual Interactions on the Estimation of Protein and Moisture in Wheat, Cereal Chemistry, vol.60, pp.202-207, 1983

[2.19] 郡政人，古川智紀，上田隆雄，水口裕之：近赤外分光法を用いたセメント硬化体中の塩化物イオンの検出，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.29，No.2，pp.769-774，2007

[2.20] 郡政人，古川智紀，上田隆雄，水口裕之：近赤外分光法を用いたセメント硬化体中の塩化物イオン量の推定，Cement Science and Concrete Technology，No.61，2008

[2.21] 倉田孝男，戸田勝哉：ケモメトリックス手法を用いた近赤外線小型分光器によるコンクリート診断装置開発，IIC REVIEW，39 巻，pp.36-42，2008 年 4 月
[2.22] 戸田勝哉，中村善彦，倉田孝男：分光分析法を用いた非破壊コンクリート診断システムの開発，土木学会第 65 回年次学術講演会，pp.521-522，2010 年

第3章 塩分浸透形態が近赤外分光法の吸光度スペクトルに与える影響

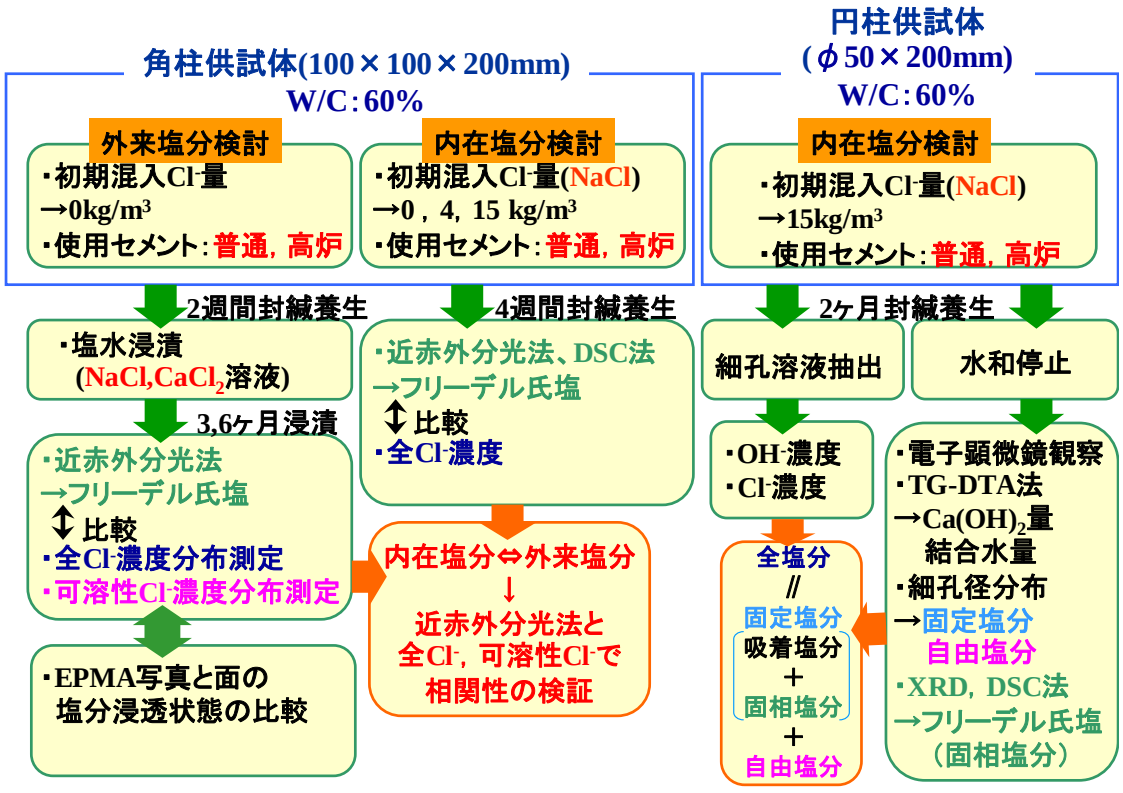
3.1 実験概要

3.1.1 実験の目的

本実験では，近赤外分光法による塩分濃度推定手法の汎用性を高めるため，図－3.1に示す実験概要により，内在塩分と外来塩分などの違いが吸光度スペクトルに与える影響につて検討を行ったものである。

内在塩分検討用には，角柱と円柱の 2 種類の供試体を作製した。角柱供試体についてはφ25 mm のドリルで削孔し，近赤外分光法で吸光度スペクトルを測定した。また，ドリルで得られた粉末を用いて DSC 法によってフリーデル氏塩含有量を求めた。円柱供試体においては，初期 Cl^-混入量を 15 kg/m^3 とし，細孔溶液の高圧抽出およびイオン濃度分析，熱分析（DSC 法，TG－DTA 法），電子顕微鏡観察，細孔径分布測定を行った。これらの結果から塩分種類の分類を行った。

外来塩分検討用には，普通ポルトランドセメントと高炉セメント B 種の 2 種類を用いて角柱供試体を作製し，NaCl 10%溶液と $CaCl_2$ 9.5%溶液の 2 種類の溶液に 3 ヶ月と 6 ヶ月に分けて浸漬させた。浸漬が終了した供試体は，それぞれφ25 mm のドリルで削孔し，近赤外分光法を用いた測定により全 Cl^-量を重回帰分析によって求めた。また，ドリルで得られた粉末を用いて，JIS 法による全 Cl^-濃度と可溶性 Cl^-濃度および DSC 法によるフリーデル氏塩含有量測定を行った。



図－3.1 実験概要

3.1.2 作製供試体

(1) モルタルの配合および使用材料

本実験で用いたモルタルの配合を**表－3.1** に，使用材料の概要を**表－3.2** に示す。セメント種類は普通ポルトランドセメントと高炉セメント B 種とし，水セメント比（W/C）60%，細骨材セメント質量比（S/C）3.0 の配合とした。さらに，モルタル供試体の初期混入塩化物イオン（Cl^-）量が 0，4，15 kg/m^3 となるように，モルタルの練混ぜ水に溶解した形であらかじめ NaCl を混入した。また，塩水浸漬試験用の塩水溶液は，モル濃度を等しくするために NaCl のものを濃度 10%，$CaCl_2$ のものを濃度 9.5%とした。

表－3.1 モルタルの配合

セメント種類	W/C（%）	S/C	単位量（kg/m^3）			
			C	W	S	NaCl（Cl：0, 4, 15）
普通（N）	60	3.0	480	288	1440	0, 6.6, 24.7
高炉（B）	60	3.0	474	285	1440	0, 6.6, 24.7

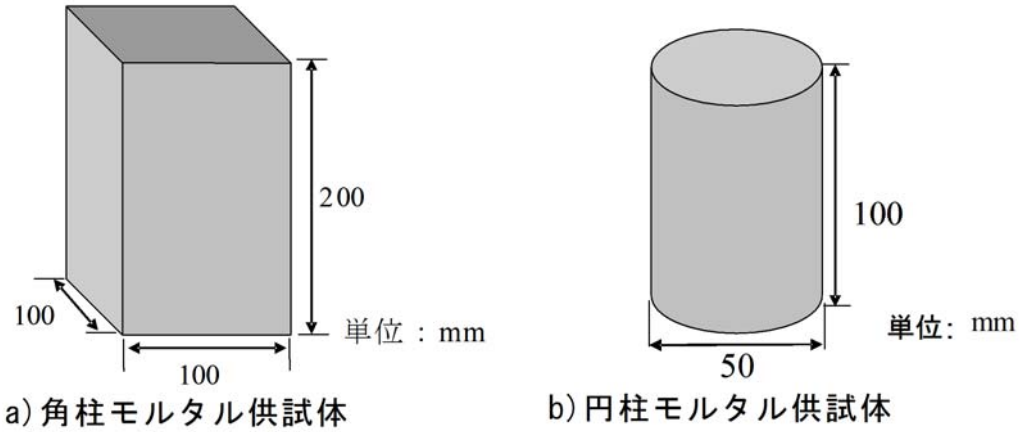
表－3.2 モルタル供試体の使用材料の概要

材料	種類	品質
セメント	普通ポルトランドセメント （宇部三菱セメント（株）製）	密度 3.16 g/cm^3，比表面積 3260 cm^2/g， R_2O 0.56%
	高炉セメント B 種 （宇部三菱セメント（株）製）	密度 3.04 g/cm^3，比表面積 3800 cm^2/g， R_2O 0.56%
細骨材	セメント試験用標準砂	絶乾密度 2.64 g/cm^3，吸水率 0.42%
	徳島県鳴門市撫養町産砕砂	密度 2.56 g/cm^3

(2) 供試体の作製と養生，塩水浸漬およびドリル粉末の採取

作製供試体は，**図－3.2** に示すような 100×100×200 mm の角柱モルタル供試体を各要因 2 体ずつ，φ50×100 mm の円柱モルタル供試体を各要因 3 体ずつ作製した。モルタル供試体の一覧表を**表－3.3** に示す。配合名には，先頭の記号から普通ポルトランドセメントを N, 高炉セメント B 種を B とし, その後ろの数字は混入した Cl^-量 (kg/m^3)，さらにその後ろについている記号は，混入または浸漬を行う塩分の種類である。また，配合名の最後に付した S は細骨材に砕砂を用いている。各配合のフレッシュ時のフローおよび空気量，材齢 28 日でのモルタルの圧縮強度は**表－3.4** に示す通りであった。これらの供試体は材齢 1 日で脱型を行い，内在塩分検討用供試体は 20℃の恒温室中で封緘養生を 28 日間行った。内在塩分検討用供試体については，封緘養生が終了した供試体を集塵機能付きのコンクリート用ハンマードリルを用いて，**図－3.3** に示す位置を直径φ25

mm のドリルビットにより削孔を行い, 粉末資料を各供試体から 65 g 程度ずつ採取した。採取したドリル粉末を用いて, 後述する方法で近赤外分光法による測定と DSC 法によるフリーデル氏塩含有量を測定した。また，内在塩分検討用の円柱モルタル供試体については，各配合 3 体中 2 体は細孔溶液を抽出し，残りの 1 体は熱分析（DSC 法，TG－DTA 法），XRD 内部標準法によるフリーデル氏塩含有量測定，細孔径分布測定を行った。



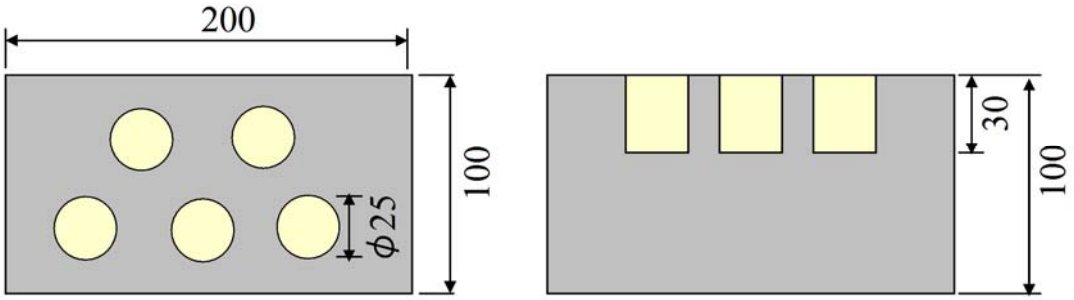
図－3.2 供試体外観図

表－3.3 モルタル供試体一覧表

セメント種類	Cl^-濃度（kg/m^3）	塩水浸漬	本数	配合名
普通	0	－	1	N0
		NaCl	4＋4	N0Na, N0NaS
		$CaCl_2$	4	N0Ca
	4	－	2	N4
	15	－	2＋円柱 3	N15
高炉	0	－	1	B0
		NaCl	4	B0Na
		$CaCl_2$	4	B0Ca
	4	－	2	B4
	15	－	2＋円柱 3	B15

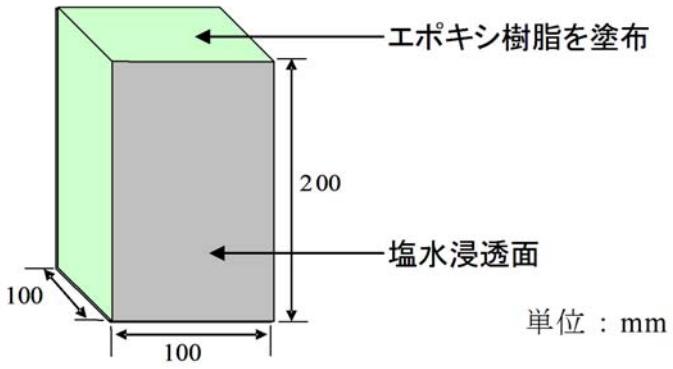
表－3.4 モルタル供試体のフロー，空気量および圧縮強度

配合名	W/C（%）	フロー（mm）	空気量（%）	圧縮強度（N/mm^2）（材齢 28 日）
N0	60%	261.0	2.5	34.8
N4		273.3		
N15		254.2		
N0NaS		188.8	1.2	
B0		257.8	1.1	41.6
B4		267.5		
B15		263.8		



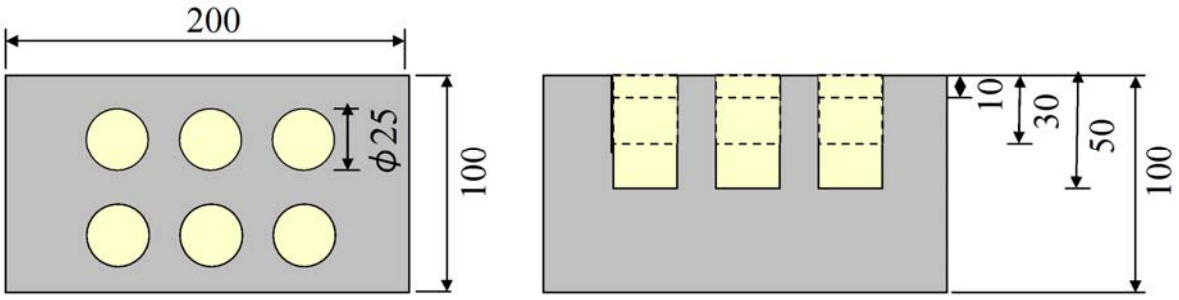
図－3.3 内在塩分供試体のドリル削孔位置

外来塩分検討用供試体は，封緘養生を 20℃の恒温室中で 14 日間行い，封緘養生終了後 12 時間程度乾燥させた後，100 番研磨紙でモルタル表面を軽く研磨し，**図－3.4** に示すように塩水浸透面 1 面（打設面）を除いてエポキシ樹脂を塗布した。なお，エポキシ樹脂にはレジガード#200 上塗り硬化剤とレジンガード#200 上塗り主剤 P8-445 を質量比で 1 : 4 に混合したものを用いた。その後，NaCl 10%溶液と $CaCl_2$ 9.5%溶液それぞれに**写真－3.1** に示すように塩水浸漬させた。なお，塩水溶液が蒸発することによって濃度が変化しないように，容器の上にはラップをかけたうえで蓋をして浸漬を行った。塩水浸漬 3 ヶ月および 6 ヶ月経過した供試体については，内在塩分供試体と同様に**図－3.5** に示す位置を集塵機能付きのコンクリート用ハンマードリルを用いて直径 φ25mm のドリルビットにより削孔を行い，紛体試料を各供試体から 65g 程度ずつ採取した。採取したドリル粉末を用いて，後述する方法で近赤外分光法による測定を行うとともに，JIS A 1154 に準拠した電位差滴定法により全 Cl^-量および可溶性 Cl^-量を測定した。



図－3.4 供試体のエポキシ樹脂塗布位置

写真－3.1 塩水浸漬の様子



図－3.5 外来塩分供試体のドリル削孔位置

3.1.3 吸光度スペクトルの測定方法

近赤外分光法によるスペクトルの測定には，ASD 社製の Field spec pro（**写真－3.2**, **写真－3.3**）を用いた。この分光装置は室外でも使用可能であり，350～2,500 nm の高波長域をサンプリング間隔 1.4 nm と 2 nm で高速スキャニングでき，連続波長をリアルタイムで表示可能である。ドリル粉末の計測にはφ20 mm の範囲の平均値を読み取る光源受光一体型のコンタクトプローブ（**写真－3.2**），ドリル削孔面およびカッター切断面の計測にはリフレクタンスプローブ（**写真－3.3**）を用い，測定基準となる白板はセラミック製スペクトロン標準反射板を使用した。

ドリル粉末の測定は，ハロゲン光源以外の日射等の影響を避けるために，白板および粉体試料を入れた専用セル（内径 30 mm×高さ 13 mm，計測内容量約 10 g）の石英ガラス面に対して，プローブを直接接触させ行った。ドリル粉末測定状況を**写真－3.4（左）**に示す。

ドリル削孔面およびカッター切断面では，角柱供試体面にプローブを直接接触させて以下の手順で計測した。

① 白板の反射光の強さ Is（λ）を測定
② 試料の反射光の強さ I（λ）を測定
③ **式－3.1** により反射率 R（λ）を算定し，これを用いて**式－3.2** により吸光度 A（λ）を算出

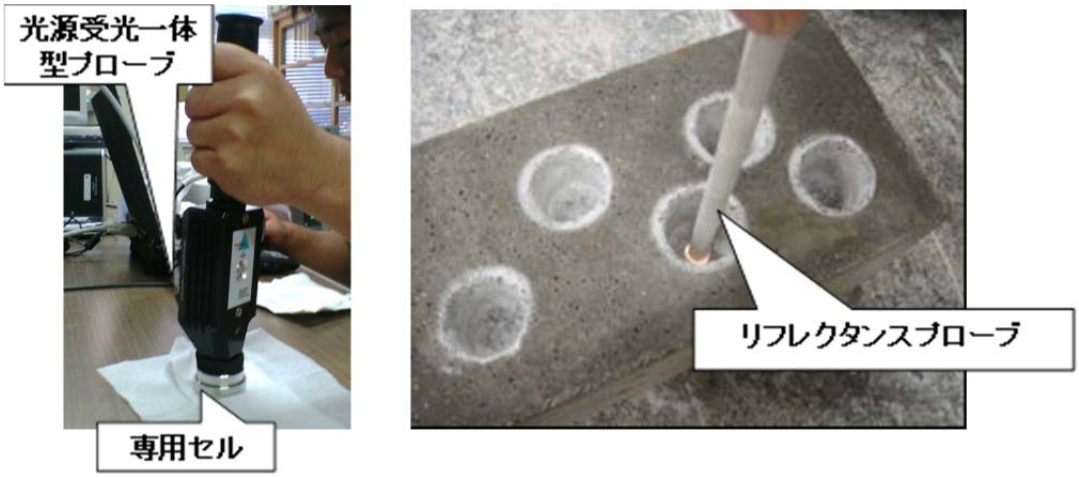
$$\mathrm{R}(\lambda) = \{I(\lambda)/I_s(\lambda)\} \qquad \textbf{式－3.1}$$

$$A(\lambda) = \log\{1/R(\lambda)\} \qquad \textbf{式－3.2}$$

また，ドリル削孔面測定時には，内在塩分検討用供試体はドリル孔 5 箇所を深さ 10 mm 間隔で 30 mm まで，塩分浸透供試体はドリル孔 6 箇所を深さ 5 mm 間隔で 50 mm まで測定し，カッター切断面測定時には，幅 10 mm ごとの 10 箇所，深さ 5 mm ごとの 10 箇所で 50 mm まで測定した。ここで，ドリル削孔面測定状況を**写真－3.4（右）**に，カッター切断面測定状況を**写真－3.5** に，カッター切断面測定範囲を**写真－3.6** に示す。

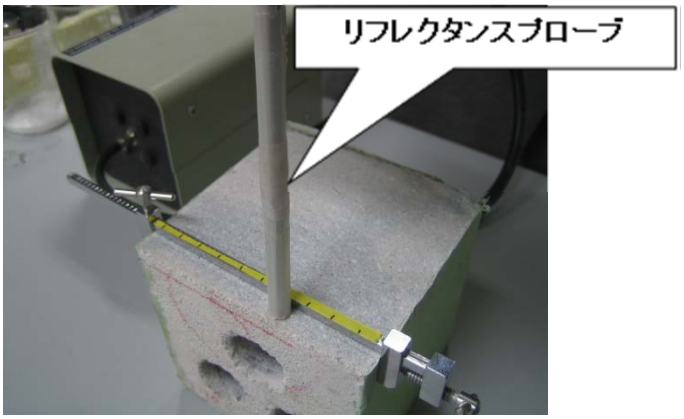
写真－3.2 コンタクトプローブ

写真－3.3 リフレクタンスプローブ

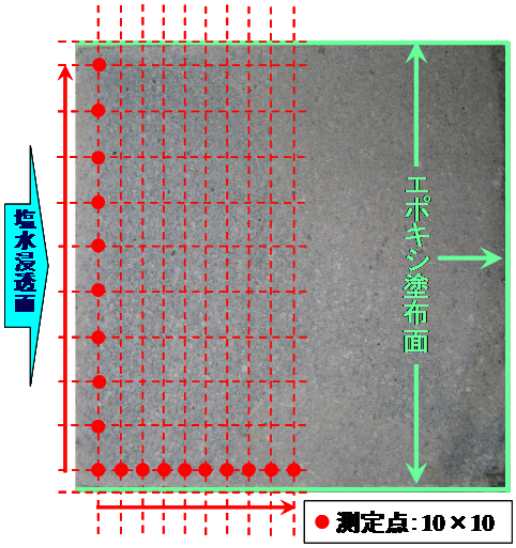


写真－3.4 ドリル粉末およびドリル削孔面測定状況

（左：ドリル粉末測定状況，右：ドリル削孔面測定状況）



写真－3.5 カッター切断面測定状況



写真－3.6 カッター切断面測定範囲

3.1.4 電位差滴定法（JIS 法）による Cl－量の測定方法

外来塩分検討用供試体のドリル粉末を粉砕機や乳鉢で微粉砕し，0.15 mm ふるいを全通させた。試料の必要量として全 Cl^-量用と可溶性 Cl^-量用にそれぞれ 10 g ずつ乾いた 200 ml のビーカーに計り取った。秤は 0.01 g 単位まで読み取れるものを使用した。

(1) 全塩分

試料を入れたビーカーに時計皿でふたをして，2 mol/l の硝酸 70 ml をビーカーの縁から静かに入れて反応が終わるのを待つ。pH 試験紙で pH が 3 以下であることを確認し，3 以上の場合にはさらに硝酸を追加する。pH が 3 以下になったら，時計皿で覆ったままスターラーで 30 分間かき混ぜる。次に，過酸化水素水 1 mm を加えてからビーカーを加熱し，黄緑色から薄茶色に変化するまで 5 分間静かに煮沸した後に，常温まで冷却する。その後，漏斗を用いて溶液を吸引濾過し，漏斗に残った試料を純水でよく洗浄する。ろ

液と洗液を 200 ml のフラスコに移し，水で定容し，試料溶液から 50 ml の全量ピペットを用いて 50 ml を 200 cc のビーカーに移す。

(2) **可溶性塩分**

試料を共栓付三角フラスコ（200 ml）に入れて 50℃に温める。次いで水を 50 ml 計り取り，50℃に温めてから加え，栓をしてから 30 分間 50℃温水中で振とうし，さらに 5 分間水中で静置する。次に，漏斗を用いて溶液を自然濾過し，ろ液のみを 100 ml のビーカーに移し，この試料溶液から 5 ml をピペットで 200 ml ビーカーに分取する。そして，ビーカーに 2 mol/l の硝酸 5 ml と過酸化水素水 1 ml を加えて溶液の pH が 3 以下であることを確認した後に，温水を加えて約 50ml に希釈する。その後，ビーカーを加熱し，5 分間静かに煮沸した後に常温まで冷却する。

(3) **電位差滴定**

本滴定を行う前に，試験滴定を行う。試料としては 0.01 mol/l の NaCl 溶液を 5 ml，全量ピペットを用いて，ビーカーに移し，100 ml まで純水を加えた後，硝酸を加えて pH が 3 以下であることを確認した溶液を 0.01 mol/l の硝酸銀溶液で滴定する。装置に問題がなければ，滴定量は 5 ml になるはずである。装置に問題がなければ 50 ml の試料をスターラーでかき混ぜながら，0.01 mol/l の硝酸銀溶液で JIS 法に準拠した電位差滴定を行う。なお，滴定には東亜 DKK 株式会社製自動滴定装置 AUT501 を使用した。

3.1.5 細孔溶液の高圧抽出

内在塩分検討用モルタル円柱供試体の各要因 3 体中 2 体は，材齢 2 ヶ月で**写真－3.7** に示す細孔溶液高圧抽出装置を用いて，細孔溶液を抽出した。抽出装置は使用前に各部材（円柱部材，受け皿部材，バルブ，短棒部材，長棒部材）をよく水洗いし，水分を拭き取り，アセトンで洗浄した。その後，抽出孔にアセトンで洗浄したバルブを取り付け，長さ約 5 cm のビニールチューブを介して，細孔溶液抽出用の注射器を取り付けた。これらの作業を行った後，試験装置内に円柱供試体を入れ，その上から側面にフッソグリースを塗ったテフロン板を挿入し，さらにその上から，短棒部材を差し込んで載荷を開始した。装置に加える荷重は最大で 1400 kN までとし，細孔溶液が抽出されにくい場合は，900 kN～1400 kN の間で載荷と除荷を繰り返した。細孔溶液は 4 ml 程度採取できるまで行い，採取した細孔溶液は，気中の二酸化炭素による炭酸化を防ぐため，抽出後すぐに密栓し，直ちにイオン濃度分析を行った。

写真－3.7 細孔溶液高圧抽出装置

3.1.6 細孔溶液中のイオン濃度分布

本研究では，採取した内在塩分検討用モルタル円柱供試体の細孔溶液の Cl^- と OH^- の2種類の陰イオン濃度分析を行った。まず，注射器の中の細孔溶液をよく撹拌した後，ホールピペットを用いて2 ml を量り採り，200 ml のメスフラスコに入れて100倍希釈溶液を作製した。この希釈溶液を，10 ml ずつ3つのフラスコに量り採ったものを直接滴定用試料とした。

OH^- 濃度の直接滴定法は，上記のように準備した試料に指示薬としてフェノールフタレイン1%エタノール溶液を数滴入れ，これをスターラーで撹拌させながら，0.01 N の塩酸標準規定液により滴定を行った。Cl^- 濃度測定は，電位差滴定法により行った。100倍希釈溶液2 ml を200 ml ビーカーに採り，2 N 硝酸5 ml を添加し，純水で100 ml に希釈した溶液に対して0.01 N 硝酸銀溶液で滴定を行った。

3.1.7 水銀圧入法による細孔径分布測定

モルタル円柱供試体の残り1体をハンマー等で粉砕し5 mm ふるいを通り，2.5 mm ふるいに留まる試料を作製した。この試料を粉砕後，アセトンによる水和停止処理を行い，測定用試料とした。作製した試料の細孔径分布は、オートポア9520（マイクロメリティックス社製）を用いて測定を行った。なお，水銀のパラメータは，接触角140°，表面張力480 mN/m，水銀の密度13.5462 g/ml とした。細孔内に水銀が侵入しえる条件は，次式の Washburn の式で表すことができるため，細孔直径 D を求めることができる。そして，細孔直径 D の分布から結合水率が求められ，塩分種類の分類を行うことができる。

$$PD = -4\sigma\cos\theta \qquad \text{式－3.3}$$

ここに，P：圧力（Pa），D：細孔直径（m），θ：水銀の接触角（deg）

σ：水銀の表面張力（N/m）

3.1.8 熱分析の測定方法

TG－DTA 法に用いた試料は，細孔径分布測定に用いた内在塩分検討用モルタル円柱供試体試料をさらに電動乳鉢で微粉砕し，0.15 mm ふるいを全通させた。DSC 法に用いた試料としては，内在塩分検討用と外来塩分検討用の角柱供試体から得た粉末試料を微粉砕し，0.15 mm ふるいを全通させた後，40℃乾燥を 24 時間行って測定に用いた。

(1) TG－DTA 法

標準試料となるアルミナ（Al_2O_3）と試料を試料皿に 30 mg 程度量り採り，装置にセットする。温度プログラムは，設定温度 1000℃，昇温速度 10 K/min として示差熱熱重量分析法（TG－DTA）により測定を行った。なお，測定には差動型示差熱天秤 Thermo Plus2 TG8120（（株）リガク製）を用いた。測定項目は，結合水率および $Ca(OH)_2$ 含有率とし，次式を用いて算出を行った。

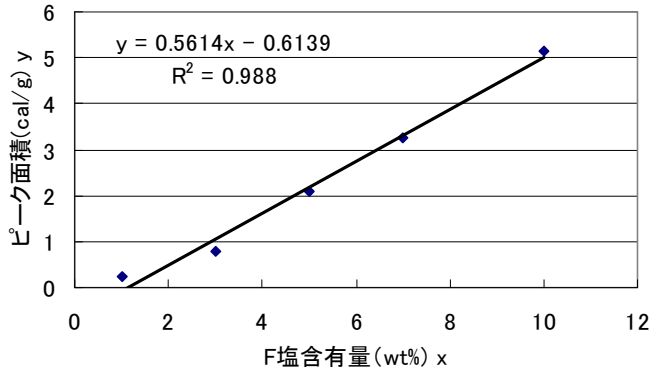
結合水率は，室温から 1000℃まで温度上昇させた際の 105℃～1000℃間の熱重量減量とし，$Ca(OH)_2$ は 450℃付近で CaO と H_2O に分解する際に H_2O が減量するため，ピーク温度に対応する熱重量減量を求め，分子量の換算を行うことで含有率を求めることが可能である。

$$\text{結合水率}\ (\%) = \frac{105℃～1000℃\text{間の試料の減量値}}{1000℃\text{における試料質量}} \times 100 \qquad \text{式－3.4}$$

$$\text{Ca(OH)}_2\text{含有率}\ (\%) = \frac{450℃\text{域の減量値}\ (\text{mg})}{\text{試料の量り取り量}\ (\text{mg})} \times \frac{74}{18} \times 100 \qquad \text{式－3.5}$$

(2) DSC 法

標準試料となるアルミナ（Al_2O_3）と試料を試料皿に 50 mg 程度量り採り，装置にセットする。温度プログラムは，設定温度 500℃，昇温速度 10 K/min として DSC 法により測定を行った。なお，測定には差動型示差熱天秤 Thermo Plus2 TG8120（（株）リガク製）を用いた。DSC 法では，試料と基準物質の温度差から吸熱・発熱ピークを検出するため，330℃付近にあるフリーデル氏塩の吸熱ピーク面積を測定することかでき，反応にかかる熱量を求めたのち，含有量を求めることができる。その後，測定項目である F 塩含有量を**図－3.6** に示した検量線を用いて求めた。また，検量線作製には，F 塩含有量 1%，3%，5%，7%，10%の試料を用いた。

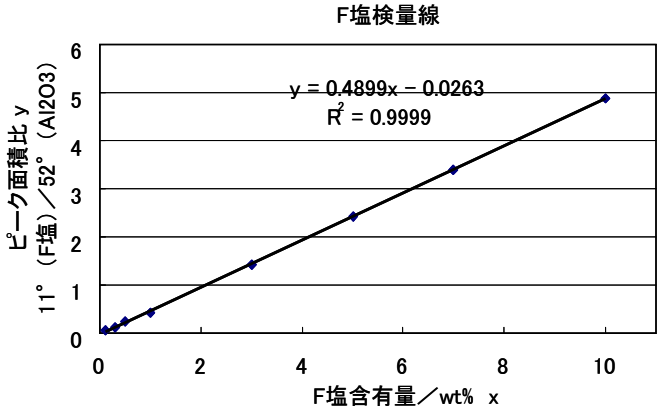


図－3.6 検量線の作成結果（DSC 法）

3.1.9 X 線回析測定

細孔径分布測定に用いた内在塩分検討用モルタル円柱供試体試料をさらに電動乳鉢で微粉砕し，0.15 mm ふるいを全通させた後，40℃乾燥を 24 時間行った試料を用いた。3.1.8 で作成した検量線用フリーデル氏塩混入試料の X 線測定において，定量に使用した回折ピークは，フリーデル氏塩：2θ=11.3°，α-Al_2O_3：2θ=52.5°（線源は CuKα=1.54 Å）である。これらの回折ピークは標準砂のピークと重ならないことを確認して用いた。X 線の測定条件は管電圧 40 kV，管電流 300 mA，サンプリング間隔 0.02 deg，計数時間 6 秒とした。回折ピークの面積は，回折ピーク付近の積分強度を計算することにより求め，内部標準物質と標準物質との面積比（標準物質／内部標準物質）から検量線を作成した。図－3.7 に示すように検量線には明瞭な線形関係が得られている。

モルタル供試体から採取したドリル粉末は電動乳鉢により 150μm 以下の粒度になるまで粉砕した。これに内部標準物質（α-Al_2O_3）を 10%内割で添加し，メノウ乳鉢中で十分混合した。なお，定量に用いた試料質量は 2.0 g に統一した。X 線の測定は検量線の場合と同一の条件で行い，フリーデル氏塩と内部標準物質の面積比から，図－3.7 に示した検量線からモルタル中のフリーデル氏塩含有量を求めた。



図－3.7 検量線の作成結果（XRD 法）

3.1.10 供試体の電子顕微鏡観察

水和停止を終了させた，内在塩分検討用モルタル円柱供試体砕石の表面観察を行った。なお，観察には 3D リアルサーフェスビュー顕微鏡 VE－8800（（株）KEYENCE 製）を用いた。

3.1.11 電子プローブマイクロアナライザー写真撮影

塩水浸漬 3 ヶ月および 6 ヶ月の外来塩分検討用角柱供試体カッター切断面の電子プローブマイクロアナライザー（以下 EPMA とする）写真撮影を行った。今回は，試料を 6 cm ×6 cm×1 cm 厚に切断して撮影を行った。EPMA の原理としては，電子銃から放出された電子線が，電子レンズによって絞られ，この電子線が試料にあたると試料から X 線が発生する。この X 線を分光結晶で分光する事により試料の組成を調べることができる，というものである。今回は，EPMA を用いてカッター切断面の塩分濃度分布を求め，近赤外分光法から求めた塩分濃度分布と比較した。また，EPMA 分析用モルタルの前処理方法として，以下のことを行う。

① コンクリートカッターで硬化モルタルを切断する。
② アクリル系樹脂にて分析面以外をコーティング硬化させる。
③ 耐水研磨紙（Sic～＃1000）を用いて乾式で研磨を行い，分析面を平滑にする。
④ 真空蒸着器にてカーボン蒸着を行い，導電処理を行う。

そして，EPMA によって求められた外来塩分検討用の供試体切断面の塩素濃度分布と近赤外分光法によって求めた全 Cl^- 濃度分布や，塩分浸透形態と比較し，相関性があるかを調べた。なお，観察には電子線マイクロアナライザー JXA－8200（日本電子（株）製）を用いた。

写真－3.8 EPMA（電子プローブマイクロアナライザー）装置

3.1.12 硝酸銀噴霧法[3.1]

塩水浸漬 3 ヶ月および 6 ヶ月の外来塩分検討用角柱供試体カッター切断面の Cl^-浸透深さの測定を行った。方法としてはまず，Cl^-浸透深さを調べたい供試体面をカッターで切断し，切断面に濃度 0.1%のフルオレセイン水溶液を噴霧する。よく乾燥させたのちに，切断面に 0.1 N の硝酸銀溶液を噴霧する。すると，Cl^-がある濃度以上で存在する箇所では AgCl（蛍光色）を生じ，Cl^-が存在しない箇所では赤褐色に変色する。そこで，この蛍光色を発する部分を Cl^-浸透域とし，深さを測定するものである。そして，得られた浸透深さから外来塩分検討用供試体の JIS 法による全 Cl^-濃度と可溶性 Cl^-濃度の測定深さの設定を行った。**写真－3.9** は硝酸銀溶液噴霧直後（右）と噴霧後乾燥させた供試体（左）である。

写真－3.9 硝酸銀噴霧法実施供試体面

3.2 内在塩分供試体の実験結果および考察

3.2.1 吸光度スペクトル

材齢 28 日の内在塩分供試体のドリル粉末について，波長 2,200 nm～2,350nm の吸光度スペクトルを**図－3.8** に示す。既往の検討[3.2]～[3.4]により，Cl^-濃度の違いによる変化が現れない波長 2,300 nm において，吸光度スペクトルを平行移動することでベースライン調整を行っている。この図からは，波長 2,266 nm 付近に吸光度のピークが認められ，このピークの高さは，モルタルに混入した Cl^-濃度に比例して大きくなっている。なお，普通セメントと高炉セメントでピーク高さが異なるのは，高炉セメントで生成されるモノサルフェート[3.5]の影響であると考えられている。この吸光度スペクトルにおける特定波長のピーク高さと，モルタル中の Cl^-濃度との相関関係を定量的に評価するため，**式－3.6** で定義される波長 2,266 nm における差スペクトルを求めた。

$$\Delta A_{2,266} = A_{2,266} - \left(Aa + \frac{Ab - Aa}{\lambda b - \lambda a} \times \left(\lambda_{2,266} - \lambda a \right) \right) \qquad \text{式－3.6}$$

ここに，$\Delta A_{2,266}$　：差スペクトル

$A_{2,266}$　：波長 2,266 nm の吸光度

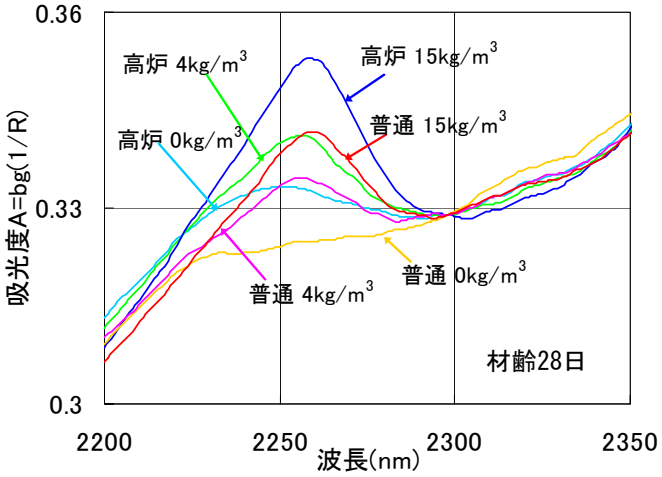
λa，λb　：波長 a(2,230)，波長 b(2,300)

Aa，Ab　：各波長における吸光度

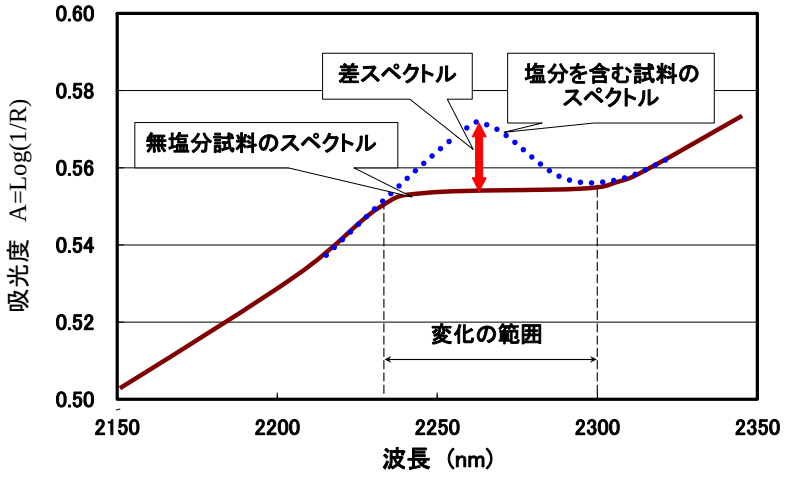
波長 2,266 nm における差スペクトルは，**図－3.9** に示すように，ピークの現れる範囲を特定し，スペクトルのベースラインからの波長 2,266 nm における吸光度のピーク高さを求めたものである。求めた差スペクトルとモルタルの JIS 法による Cl^-混入量との関係を**図－3.10** に示す。

なお，ここで示した JIS 法による Cl^-混入量は，モルタルの初期混入 Cl^-濃度のことを示している。これによると，Cl^-濃度が小さい範囲においては両者の間に線形関係が認められるが，濃度が大きい範囲になると差スペクトルの増加割合が低下する傾向が認められる。このことから，既往の検討でも指摘されているように，近赤外分光法ではモルタルの含有する全ての Cl^-を検出しておらず，固定された Cl^-のみを検出している可能性が高いと考えられる。また，高炉セメントの方が吸光度スペクトルの値が大きいのは，固定化能力が高く，モノサルフェートの生成量が多いためだと考えられる。

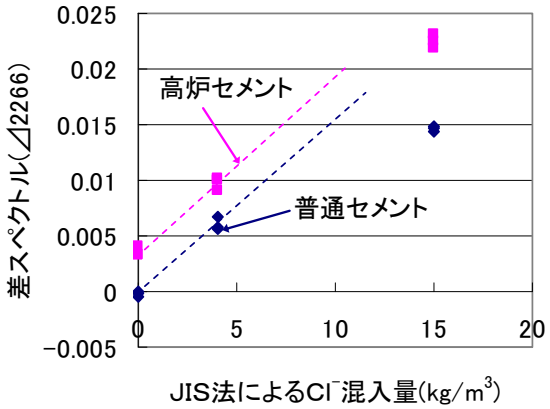
図－3.11 および**図－3.12** には，供試体表面からそれぞれ深さ方向に 10 mm，20 mm，30 mm のドリル削孔面を測定した吸光度スペクトル（波長：2,200～2,350 nm 範囲）を示す。この結果からは，同一セメント種類かつ同一 Cl^-濃度であれば，測定面の深さが吸光度スペクトルに与える影響はほぼ無いことが分かる。



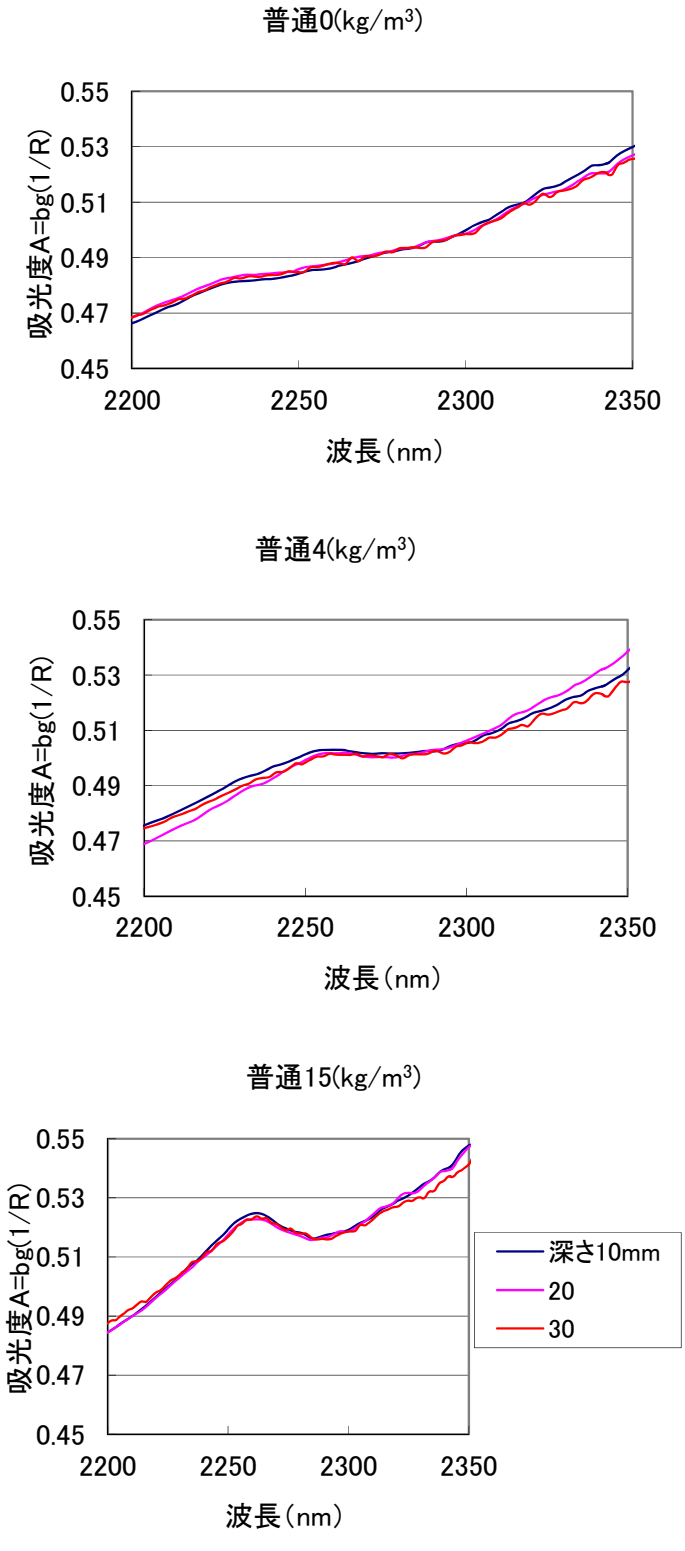
図－3.8 内在塩分モルタル試料の吸光度スペクトル
（ドリル粉末：波長 2,200～2,350nm）



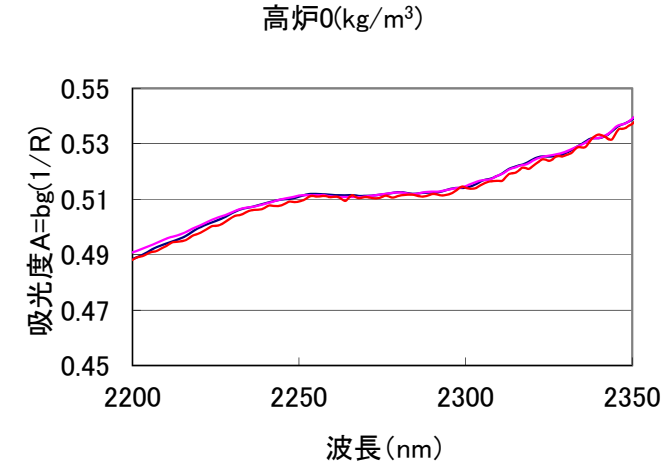
図－3.9 差スペクトルの概念

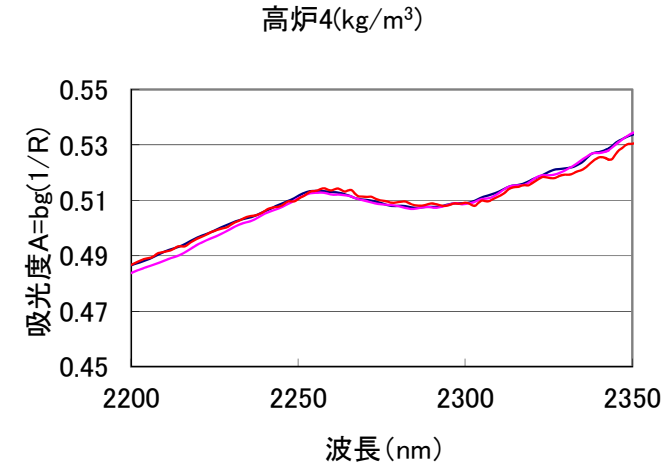


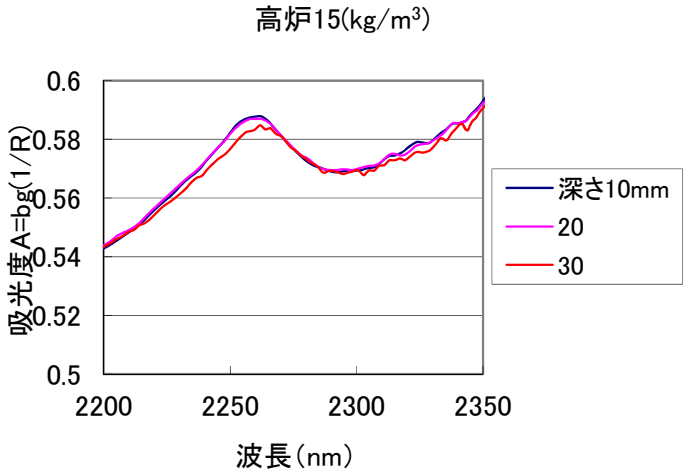
図－3.10 混入 Cl^- 濃度と差スペクトルの関係



図－3.11 普通セメント内在塩分モルタル試料の吸光度スペクトル
（ドリル削孔面：波長 2,200～2,350 nm 範囲）







図－3.12 高炉セメント内在塩分モルタル試料の吸光度スペクトル
（ドリル削孔面：波長 2,200～2,350 ㎚ 範囲）

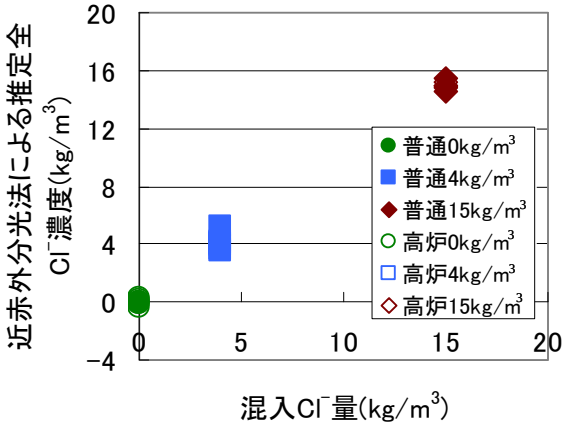
3.2.2 重回帰分析による全 Cl－濃度の推定

これまでの検討結果[3.4],[3.6],[3.7]から，差スペクトルとの間に線形関係が認められるのは固相 Cl^-であるフリーデル氏塩濃度であるが，得られた吸光度を用いた重回帰分析により，全 Cl^-濃度が推定可能であることが分かっている。重回帰分析の方法としては，Cl^-の混入に伴って変化する吸光度の範囲は波長 2,230 nm～2,300 nm であり，フリーデル氏塩の吸光度のピーク波長は 2,266 nm，モノサルフェート（以下 AFm）の吸光度のピーク波長は 2,252 nm であることから，これら 4 波長の吸光度を変数とした**式－3.7** の重回帰分析を用いることにより全 Cl^-量の推定式の構築が可能である。

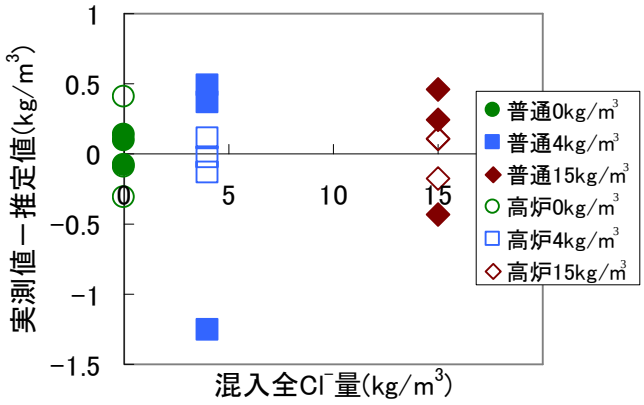
$$C_{total} = a + b \cdot A_{2,230} + c \cdot A_{2,252} + d \cdot A_{2,266} + e \cdot A_{2,300} \qquad \text{式－3.7}$$

ここに，C_{total}　：全 Cl^-量（kg/m^3）
a,b,c,d,e　：回帰係数
A　：各波長（nm）における吸光度

ここで，内在塩分検討用の供試体の実測した全 Cl^-量と，重回帰分析により計算した全 Cl^-量との関係を**図－3.13** に，実測値と推定値の差を求めた残差を**図－3.14** に示す。重回帰分析で用いた吸光度スペクトルは，ドリル粉末から得たものを用いた。**図－3.13** を見ると，両者にはほどよい相関関係があると言える。ただし，ここでの重回帰分析は，セメント種類ごとに分けて実施している。また，重回帰分析により得られた**式－3.7** に用いる回帰係数 a～e を表－3.13 に示す。



図－3.13 混入全 Cl^-量と重回帰分析により計算した全 Cl^-量との関係



図－3.14 混入全 Cl^-量ごとの実測値と推定値の差の関係

表－3.5 重回帰分析から得られた回帰係数（内在塩分）

重回帰分析で得られた回帰係数	普通セメント	高炉セメント
a（切片）	14.46	-1.37
b（2,230）	-1555.59	-2074.46
c（2,252）	-624.22	-149.85
d（2,266）	1740.2	1047.91
e（2,300）	373.55	1170.49

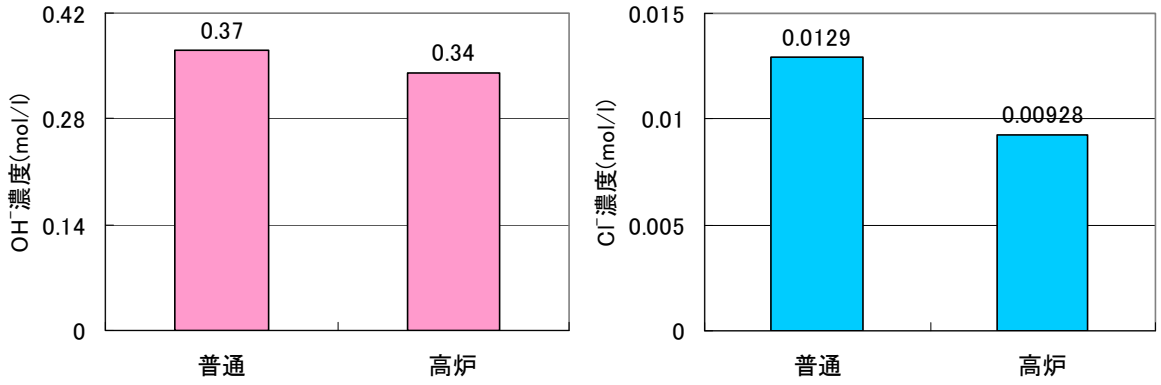
3.2.3 塩分平衡状態についての検討

本研究では，細孔溶液の高圧抽出，熱分析測定（DSC 法，TG－DTA 法），XRD 法および細孔径分布測定により内在塩分の平衡状態分類を試みた。この方法では，まず円柱供試体の細孔溶液中の Cl^-濃度を測定し，円柱供試体あたりの自由 Cl^-量を求める。そして，DSC 法と XRD 法で固相 Cl^-量を求める。さらに，TG－DTA 法によって結合水量を求め，細孔径分布と合わせて単位体積当りの値に単位換算を行う。初期混入量を全 Cl^-量とし，「全 Cl^-量＝固定 Cl^-量（固相 Cl^-量＋吸着 Cl^-量）＋自由 Cl^-量」となることから，塩分平衡状態分類を行った。

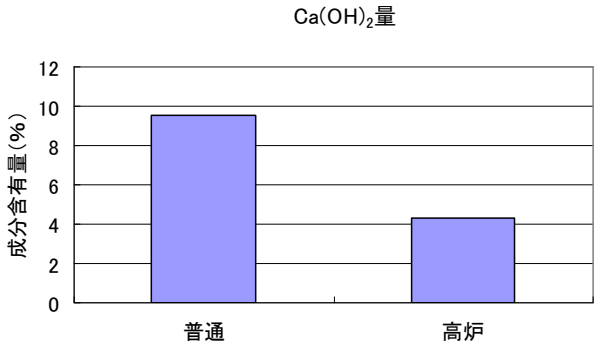
図－3.15 に細孔溶液で得た OH^-濃度と Cl^-濃度，図－3.16 に $Ca(OH)_2$ 量のグラフを示す。Cl^-濃度については，高炉セメントの方が小さくなっており，DSC 法および XRD 法の結果と整合している。また，$Ca(OH)_2$ 量の多い普通セメントの方が Cl^-濃度も大きくなった。

ここで，図－3.17 は DSC 法，図－3.18 は XRD 法による塩分形態状態分類の結果である。DSC 法の測定に用いた検量線は 3.1.8（2）の図－3.6 を用い，測定値は表－3.6 に示す。グラフの値は，DSC 法の測定値を単位換算している。図－3.17 と図－3.18 の測定結果において，塩分平衡状態の分離が可能であった。XRD 法においては，宮原らにより 1～3%程度の比較的濃度の低い NaCl 溶液に浸せきしたモルタルに対して XRD 法を適

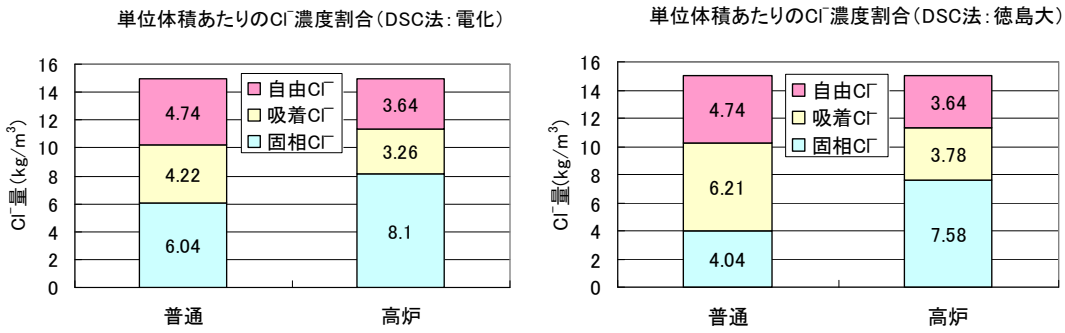
用すると，フリーデル氏塩の回折ピークの近傍に Kuzel 氏塩のピークが観察されることを指摘している[3.6]。このため，Kuzel 氏塩だと思われるピークを除去した XRD 法測定も行った。XRD 法でピーク分離したものは，ピーク分離をする前の結果と比べ，吸着 Cl^-量が多い結果となった。また，DSC 法と XRD 法のいずれにしても，固定 Cl^-量と固相 Cl^-量は普通セメントよりも高炉セメントの方が多いという結果となった。これは，近赤外分光法で得られた結果と整合しており，高炉セメントの固定化能力が高く，モノサルフェートの生成量が多いことが原因として考えられる。そして，XRD 法と DSC 法を比較すると，普通セメントよりも高炉セメントの方が固定 Cl^-および固相 Cl^-が大きいという大小関係は等しくなっているが，固相 Cl^-値にずれがあることが確認された。宮原らは，DSC 法でもフリーデル氏塩と Kuzel 氏塩の吸熱ピークが重なっている可能性を指摘している[3.7]。そして，DSC 法について両者を分離できない場合は，得られたフリーデル氏塩から固相量を計算する際の取り扱いが難しくなるとしている。そのことから，Kuzel 氏塩のピークを分離した XRD 法を用いた**図－3.18** 右側の結果の信頼性が高いのではないかと考えられ，また**図－3.18** 右側の吸着 Cl^-量と固相 Cl^-量の割合関係は，佐々木ら[3.8]の結果と似ている。また，**写真－3.10** および**写真－3.11** に内在塩分検討用円柱供試体の電子顕微鏡観察写真を示す。写真から，普通セメントよりも高炉セメントの方が緻密な様子が確認できる。



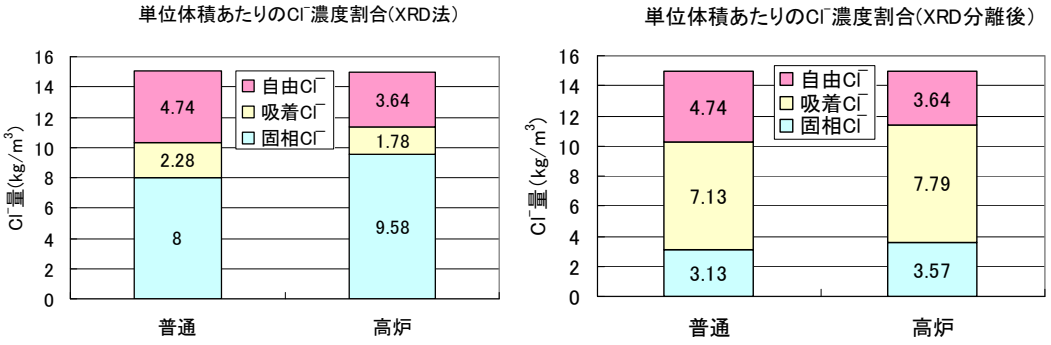
図－3.15 細孔溶液中の OH^-と Cl^-濃度（mol/l）



図－3.16 $Ca(OH)_2$量



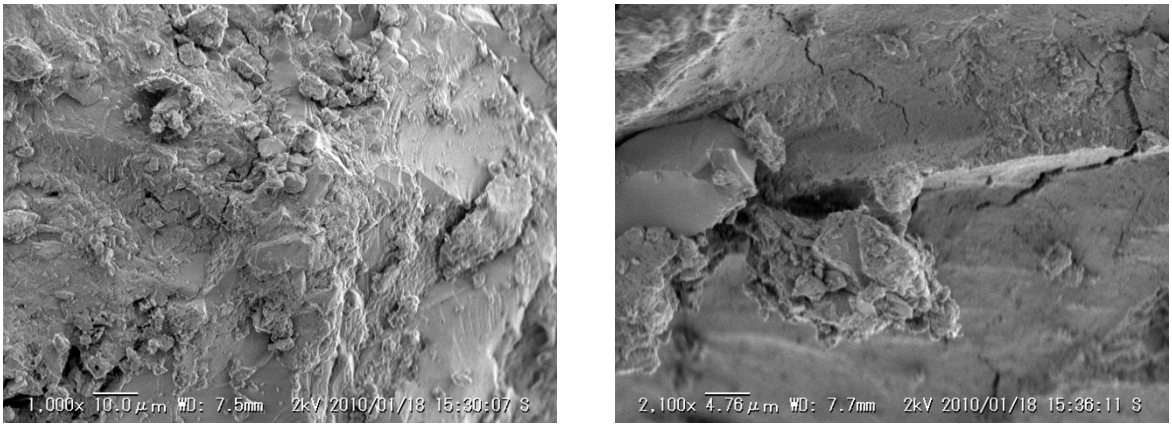
図－3.17 塩分形態状態分類（DSC 法）



図－3.18 塩分形態状態分類（XRD 法）

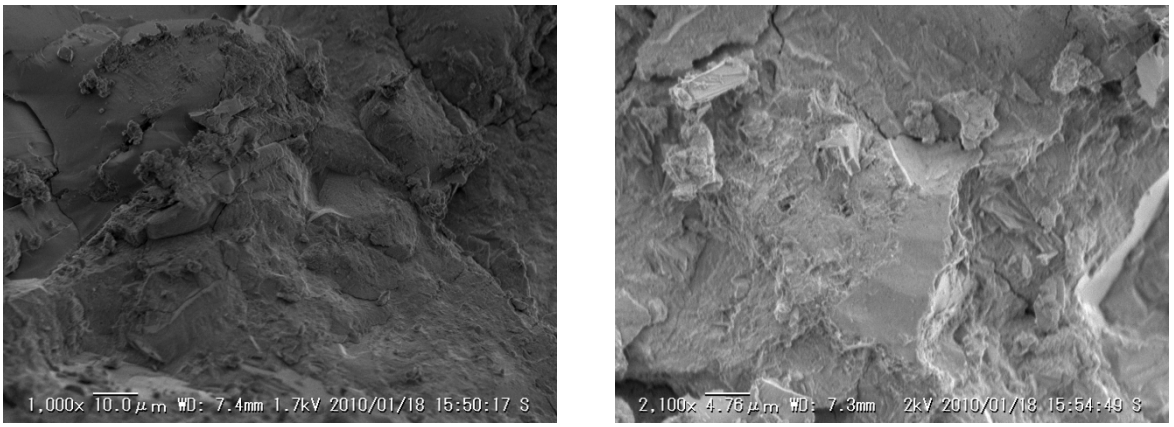
表－3.6 DSC 法の測定値

	F 塩量（wt%）
普通 15（kg/m3）	1.64
高炉 15（kg/m3）	3.09



写真－3.10 普通セメント 15kg/m³ 供試体の電子顕微鏡写真

（左：倍率 1,000 倍，右：倍率 2,100）



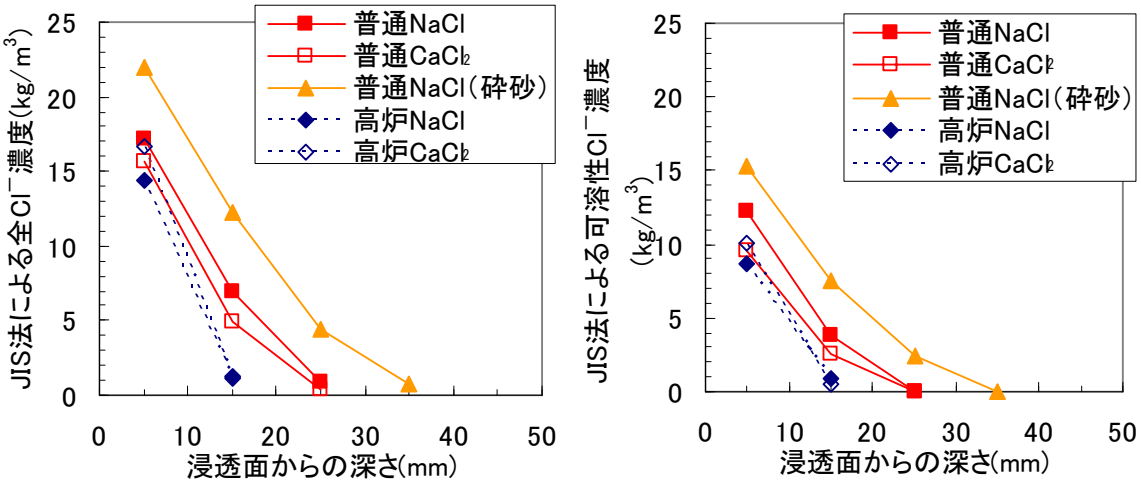
写真－3.11 高炉セメント 15 kg/m³供試体の電子顕微鏡写真
（左：倍率 1,000 倍，右：倍率 2,100）

3.3 外来塩分供試体の実験結果および考察

3.3.1 塩分浸透状況

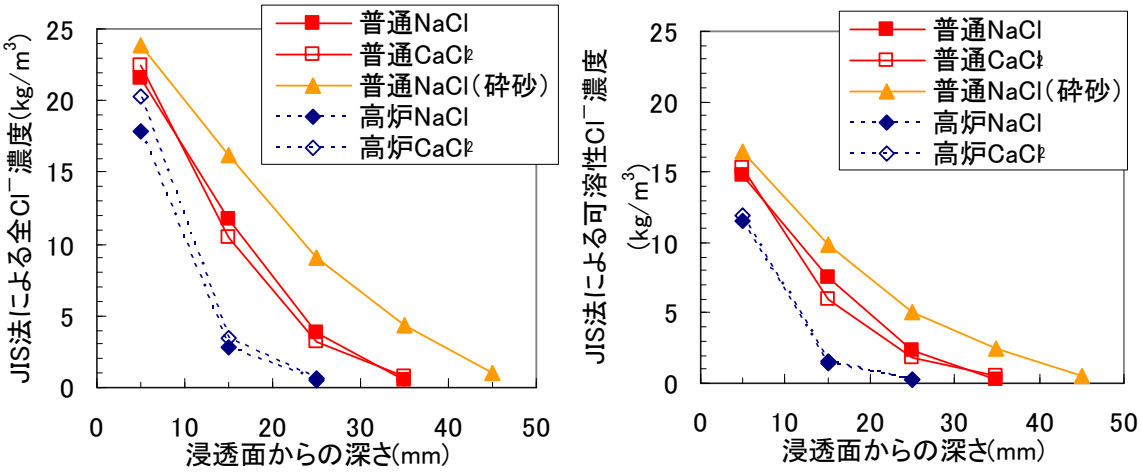
塩水浸漬 3 ヶ月の供試体と塩水浸漬 6 ヶ月の供試体中の JIS 法により求めた全 Cl^-濃度および可溶性 Cl^-濃度分布を，それぞれ**図－3.19** および**図－3.20** に示す。これによると，塩水浸漬 3 ヶ月と 6 ヶ月の両者ともに普通セメントモルタルに比べて高炉セメントモルタルは Cl^-浸透が抑制されている傾向が見られた。これは，高炉セメントモルタルは細孔組織が緻密であるとともに，前述したように Cl^-固定化能力が高いことが原因として考えられる。ここで，内在塩分円柱供試体から求めた細孔径と細孔量および累積細孔量の関係を**図－3.21** に示す。細孔径が 0.1～1μm の細孔量は普通セメントの方が多く，外来塩分供試体もこれと同様に普通セメントを用いた場合の細孔量が多いと考えられる。ここから，高炉セメントの細孔組織が緻密であることがわかる。普通セメントモルタル同士を比べると，砕砂を用いたものの方が浸透しやすく，これは**図－3.22** に示した Cl^-の見かけの拡散係数のグラフとも整合する結果となっている。さらに，NaCl と $CaCl_2$の塩分種類による違いはほぼ確認されなかった。

また，**表－3.7** に硝酸銀噴霧法により求めた各供試体の浸透深さ，**表－3.8** に塩水浸漬供試体の全 Cl^-に対する可溶性 Cl^-の割合を示す。**表－3.7** からは，塩水浸漬期間 3 ヶ月から 6 ヶ月になることによって，浸透深さが 0～6mm 程度増加していることが確認された。**表－3.8** からは，供試体表面から深くなるごとに，ほとんどの供試体で全 Cl^-に対する可溶性 Cl^-の割合が小さくなっている傾向がみられた。よって，深さにより全 Cl^-と可溶性 Cl^-の平衡関係が異なっていることがわかる。また，深さによって全 Cl^-と可溶性 Cl^-の平衡関係が異なることは，内在塩分と外来塩分の大きな違いである。そのため，近赤外分光法で外来塩分を測定する際には，内在塩分との Cl^-平衡関係の違いを考慮して測定を行う必要がある，という可能性が考えられる。



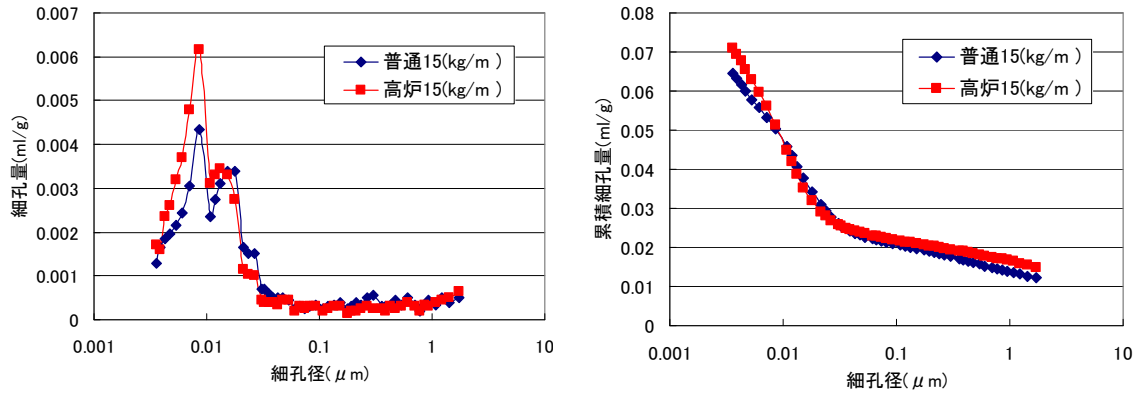
図－3.19 JIS 法により求めた塩水浸漬 3 ヶ月の供試体中の Cl^-濃度分布

（左：JIS 法による全 Cl^-濃度，右：JIS 法による可溶性 Cl^-濃度）

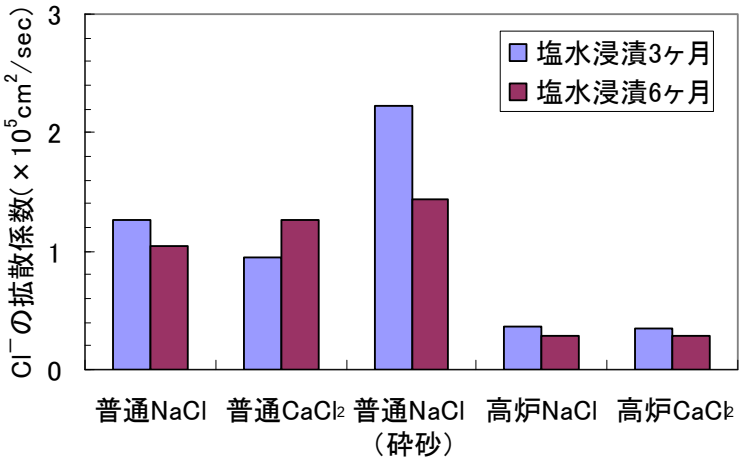


図－3.20 JIS 法により求めた塩水浸漬 6 ヶ月の供試体中の Cl^-濃度分布

（左：JIS 法による全 Cl^-濃度，右：JIS 法による可溶性 Cl^-濃度）



図－3.21 内在塩分円柱供試体の細孔径分布と累積細孔量



図－3.22 Cl^-濃度の見掛けの拡散係数

表－3.7 硝酸銀噴霧法浸透深さ

3ヶ月浸透深さ（mm）	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均
普通 NaCl	19.77	19.39	18.63	17.8	17.81	17.57	17	16.83	18.64	21.4	18.48
普通 $CaCl_2$	14.52	14	14.03	14.03	12.56	12.22	12.04	12.91	13.46	14.77	13.45
普通 NaCl（砕砂）	29.48	28.36	28.36	25.91	25.18	23.61	23.93	26.04	27.13	28.8	26.68
高炉 NaCl	6.18	5.99	5.54	5.54	5.14	5.63	4.93	5.58	5.58	6.38	5.65
高炉 $CaCl_2$	6.85	6.3	6.2	5.99	5.99	5.74	5.74	5.99	8.16	8.85	6.58

6ヶ月浸透深さ（mm）	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均
普通 NaCl	18.92	19.66	17.21	17.83	19.77	18.85	18.26	17.42	18.48	18.23	18.46
普通 $CaCl_2$	22.62	20.98	20.33	20.34	20.12	20.31	20.18	20.07	20.68	20	20.56
普通 NaCl（砕砂）	31.75	31.26	29.61	28.52	27.27	27.58	28.69	29.78	31.92	33.41	29.98
高炉 NaCl	11.26	11.16	11.16	10.96	10.98	10.27	10.05	11.27	11.07	13.96	11.21
高炉 $CaCl_2$	12.09	10.62	9.62	9.1	7.9	9.44	9.78	10.07	11.1	12.15	10.19

表－3.8 塩分浸透供試体の全 Cl^-に対する可溶性 Cl^-の割合

セメント種類	塩分種類	深さ（mm）	可溶性塩分/全塩分（3ヶ月）	可溶性塩分/全塩分（6ヶ月）
普通セメント	NaCl	10	0.71	0.68
		20	0.55	0.57
		30	0.048	0.56
		40		0.6
	$CaCl_2$	10	0.61	0.68
		20	0.52	0.64
		30	0.017	0.59
		40		0.55
	NaCl	10	0.7	0.69
		20	0.61	0.61
		30	0.54	0.56
		40	0.0087	0.56
		50		0.58
高炉セメント	NaCl	10	0.6	0.59
		20	0.8	0.47
		30		0.35
	$CaCl_2$	10	0.6	0.64
		20	0.41	0.5
		30		0.52

3.3.2 DSC 法によるフリーデル氏塩の含有量測定

外来塩分供試体についても熱分析（DSC 法）によって F 塩の含有量を測定した。測定の結果，F 塩の吸熱ピークが見られる深度のみを分析した。また，測定に用いた検量線は内在塩分と同様に 3.1.8（2）の**図－3.6** を用いた。そして，検量線から求めた F 塩量を**表－3.9** に示す。これによれば，固定化能力の高い高炉セメントを用いた供試体の F 塩量が多い結果となっている。また，3.3.1 の**図－3.19** および**図－3.20** では，浸漬期間が長くなることによって，全量が増加しているが，**表－3.9** では，浸漬期間が長くなることによって F 塩量が少なくなっている。浸漬期間が長くなったのにもかかわらず，F 塩量が減少することは考えにくい。原因としては，DSC 法では，3.2.3 で述べたように F 塩の吸熱ピークを測定する際に，同時に Kuzel 氏塩の吸熱ピークも測定している可能性があり，そのために浸漬期間が長いことによって F 塩と Kuzel 氏塩の吸熱ピークの関係が変化した，または Kuzel 氏塩量が減少した可能性がある。よって，実際の F 塩量は増加していたとしても，Kuzel 氏塩量が減少したために測定値も減少してしまったのでは

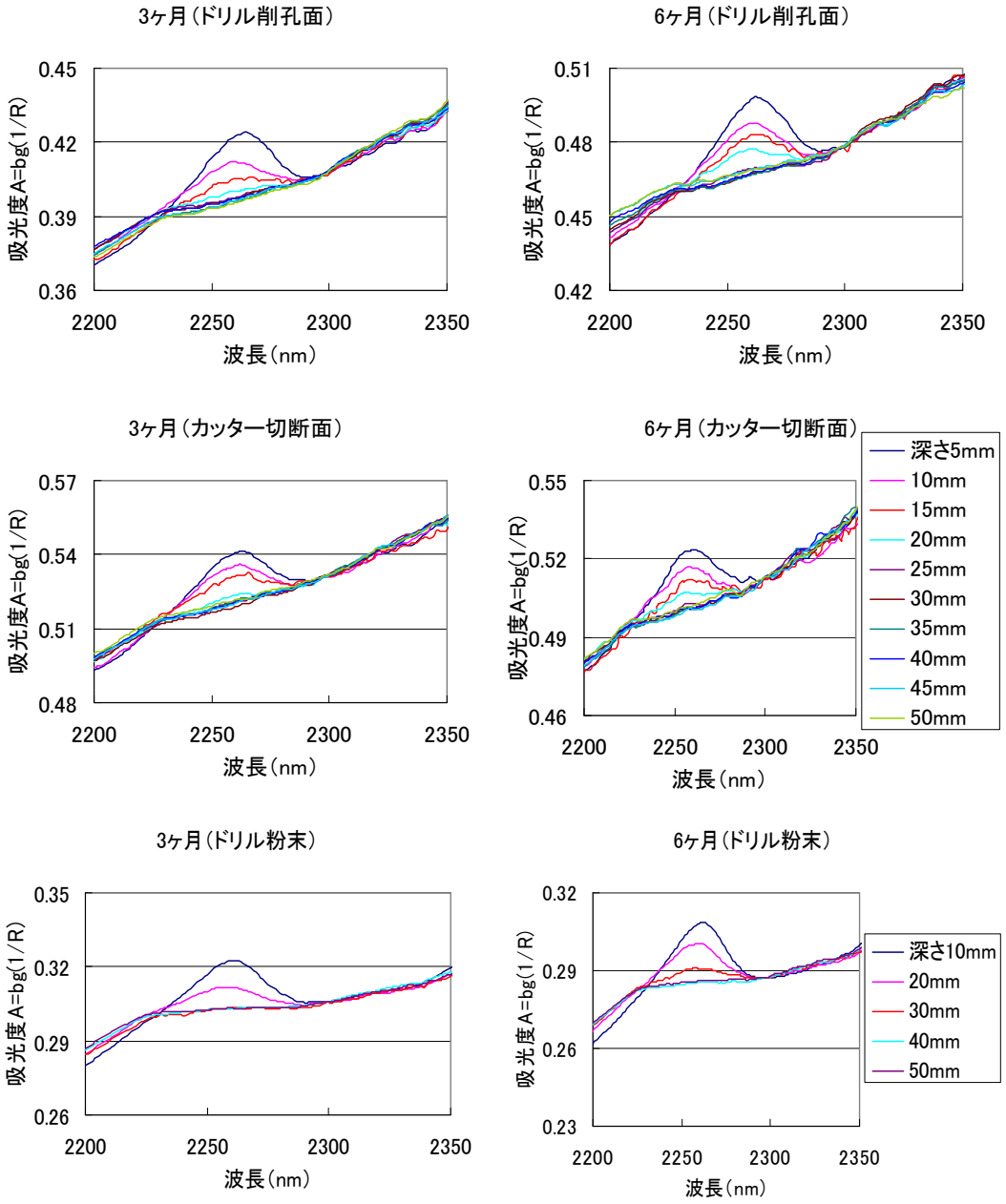
ないかと考えられる。しかし，DSC 法では Kuzel 氏塩のピークを除去することができないため，今後 XRD 法と組み合わせながら検討していきたい。

表－3.9 F 塩測定結果

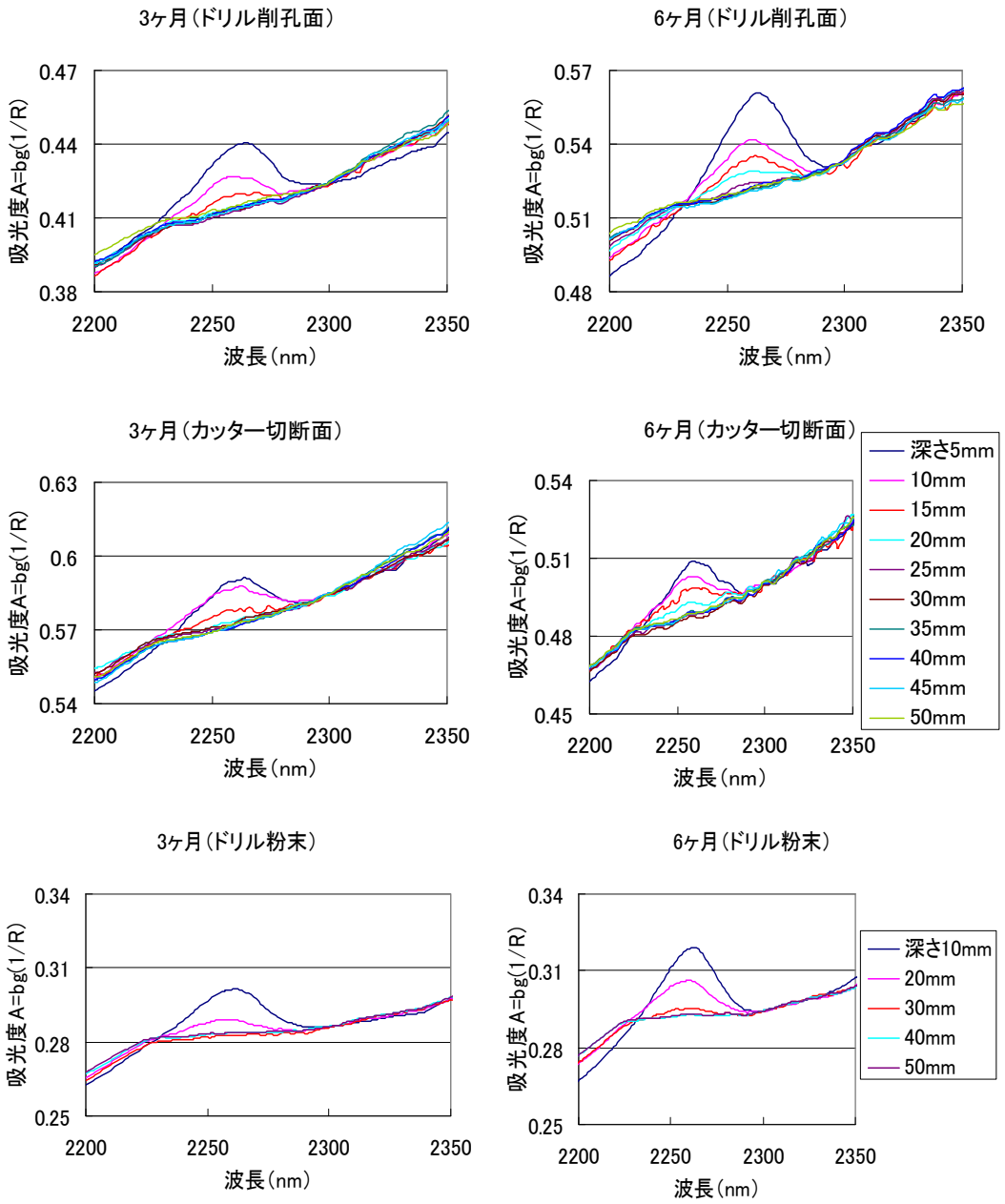
測定供試体名（測定範囲）	F 塩量（wt%）	
	塩水浸漬 3 ヶ月	塩水浸漬 6 ヶ月
普通 NaCl（0～10mm）	1.99	1.7
普通 $CaCl_2$（0～10mm）	2.64	1.78
普通 NaCl（砕砂 0～10mm）	2.39	2.07
普通 NaCl（砕砂 10～20mm）	1.49	1.2
高炉 NaCl（0～10mm）	2.59	2.72
高炉 $CaCl_2$（0～10mm）	3.59	2.91

3.3.3 吸光度スペクトル

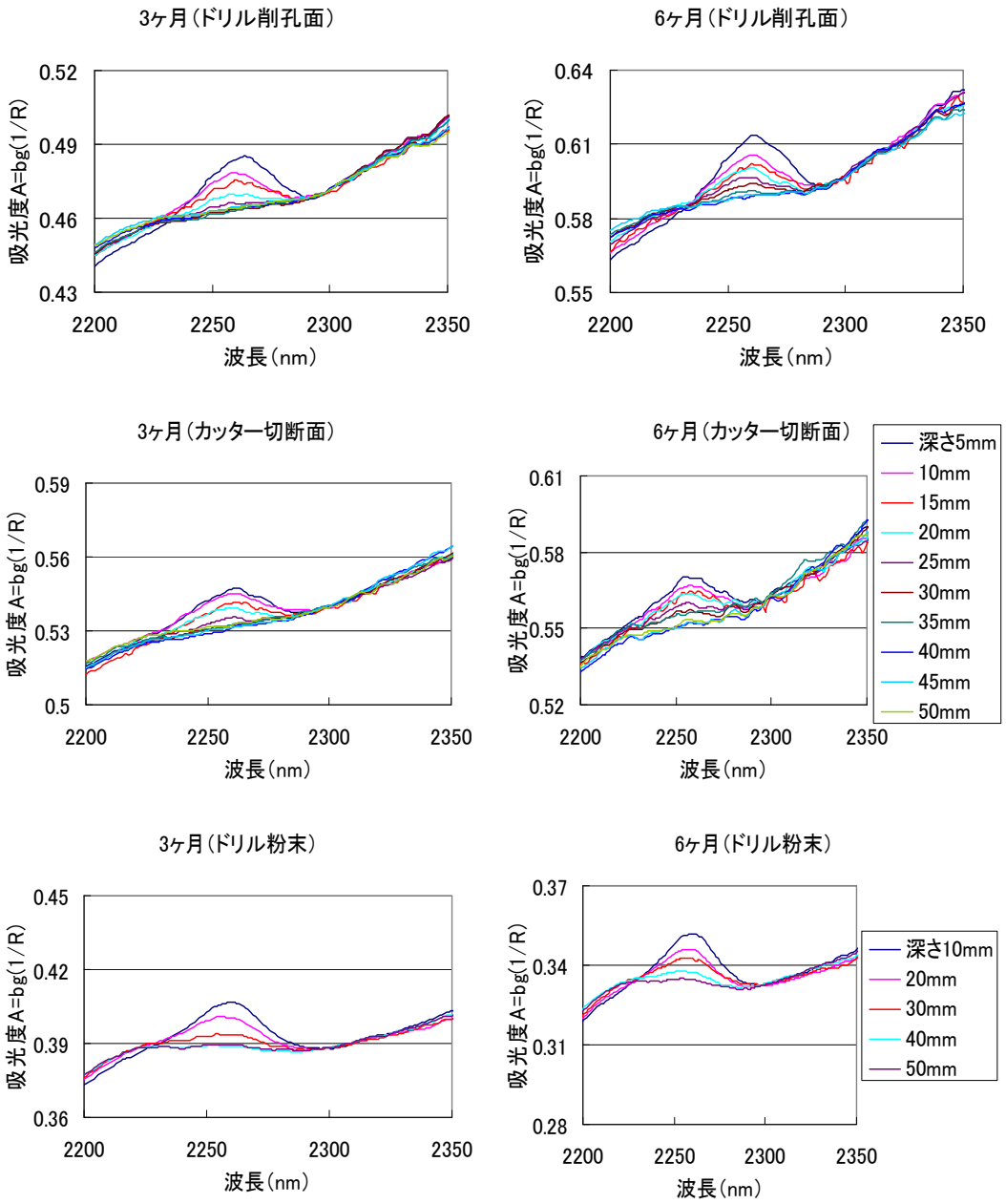
外来塩分検討用供試体では，ドリル削孔面，ドリル粉末，カッター切断面の 3 種類について吸光度スペクトルを求めた。3 ヶ月と 6 ヶ月それぞれの供試体についての 3 種類の吸光度スペクトルを**図－3.23～図－3.27** に示す。Cl^-の影響が波長 2,200～2,350 nm の範囲で差スペクトルとして現れることがわかっているため，今回の図では該当している波長部分の吸光度のみを示している。また，**図－3.28** に 3 ヶ月供試体，**図－3.29** に 6 ヶ月供試体それぞれの差スペクトルと供試体面からの深さとの関係を示す。3 ヶ月の供試体よりも 6 ヶ月の供試体の方が差スペクトルの値が全体的に大きく，そしてより深い箇所でも差スペクトルの値が検出されている。このような傾向は，**図－3.19** および**図－3.20** に示した供試体中の濃度分布のグラフ中の傾向と整合している。しかし，6 ヶ月のカッター切断面のグラフについては 3 ヶ月のカッター切断面のグラフよりも全体的な値が小さくなる結果となった。この原因としては，カッター切断による影響や，測定箇所としての問題点などが考えられる。また，高炉セメント供試体の方で深い場所でも差スペクトルが見られるのは，内在塩分の場合と同様に，高炉スラグの Al_2O_3 成分によって生成されるモノサルフェートの影響[3.5]と考えられる。



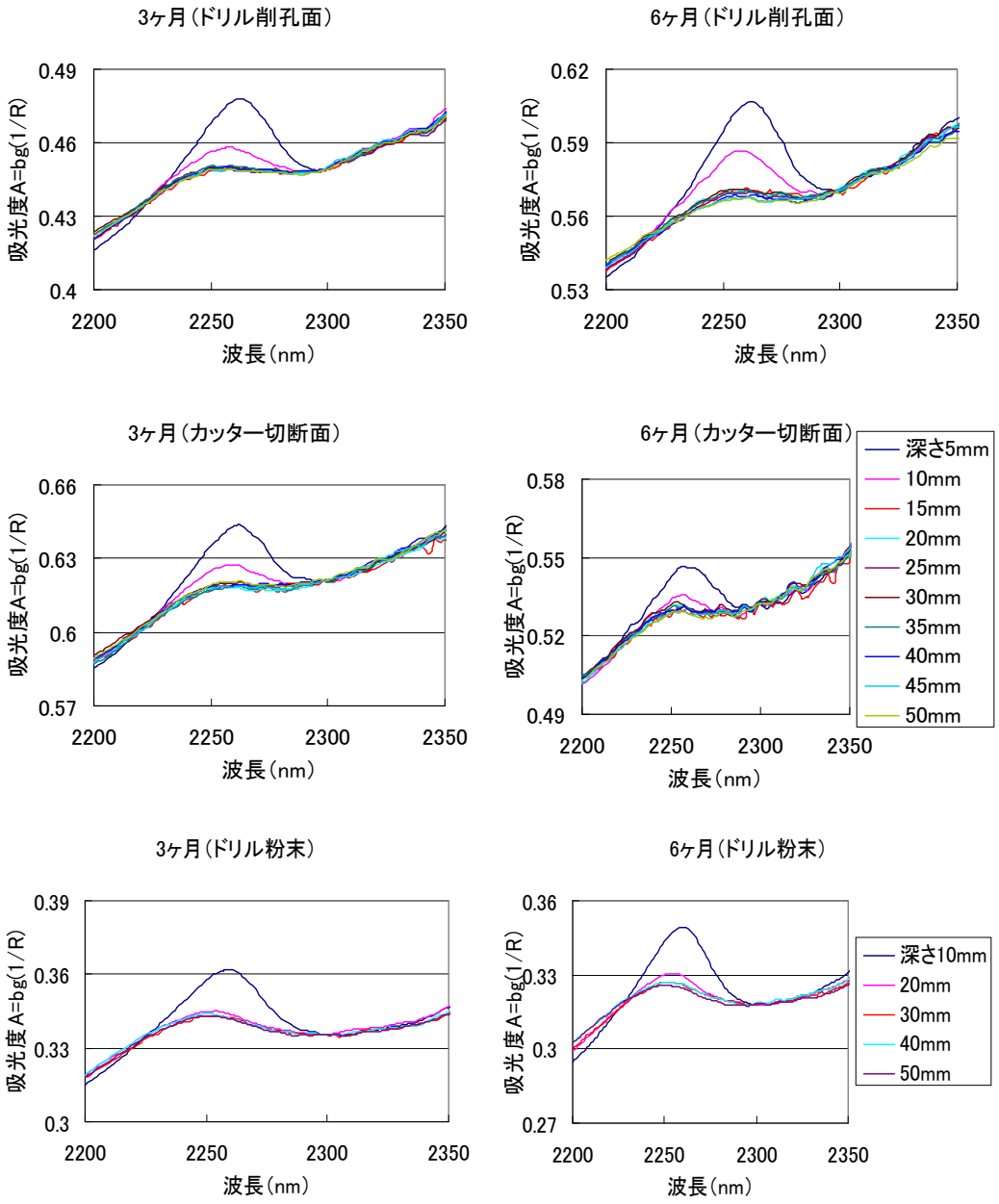
図－3.23 普通セメント NaCl 浸漬供試体の吸光度スペクトル
（ドリル削孔面：波長 2,200～2,350 nm）



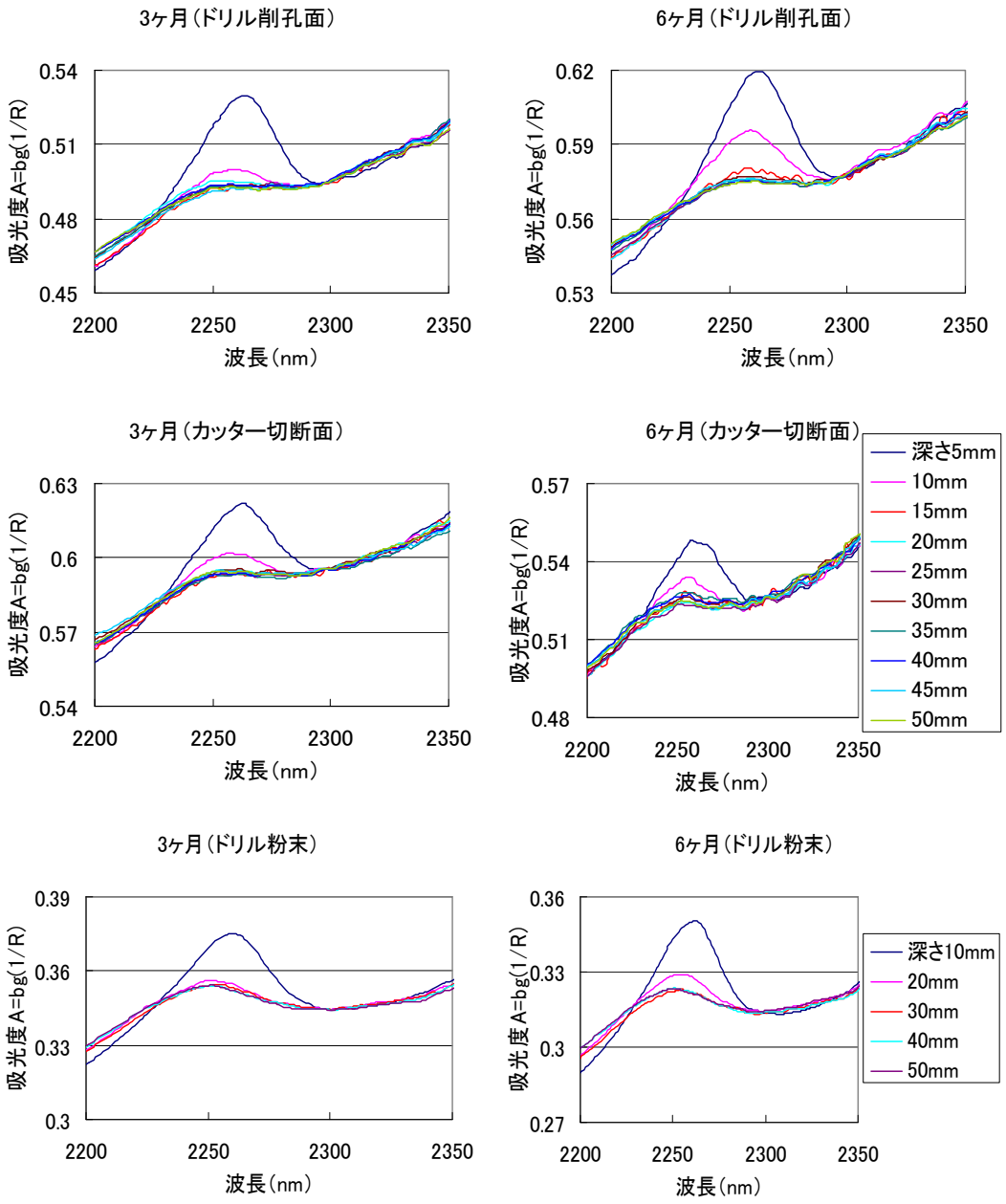
図－3.24 普通セメント $CaCl_2$ 浸漬供試体の吸光度スペクトル
（ドリル削孔面：波長 2,200～2,350 nm）



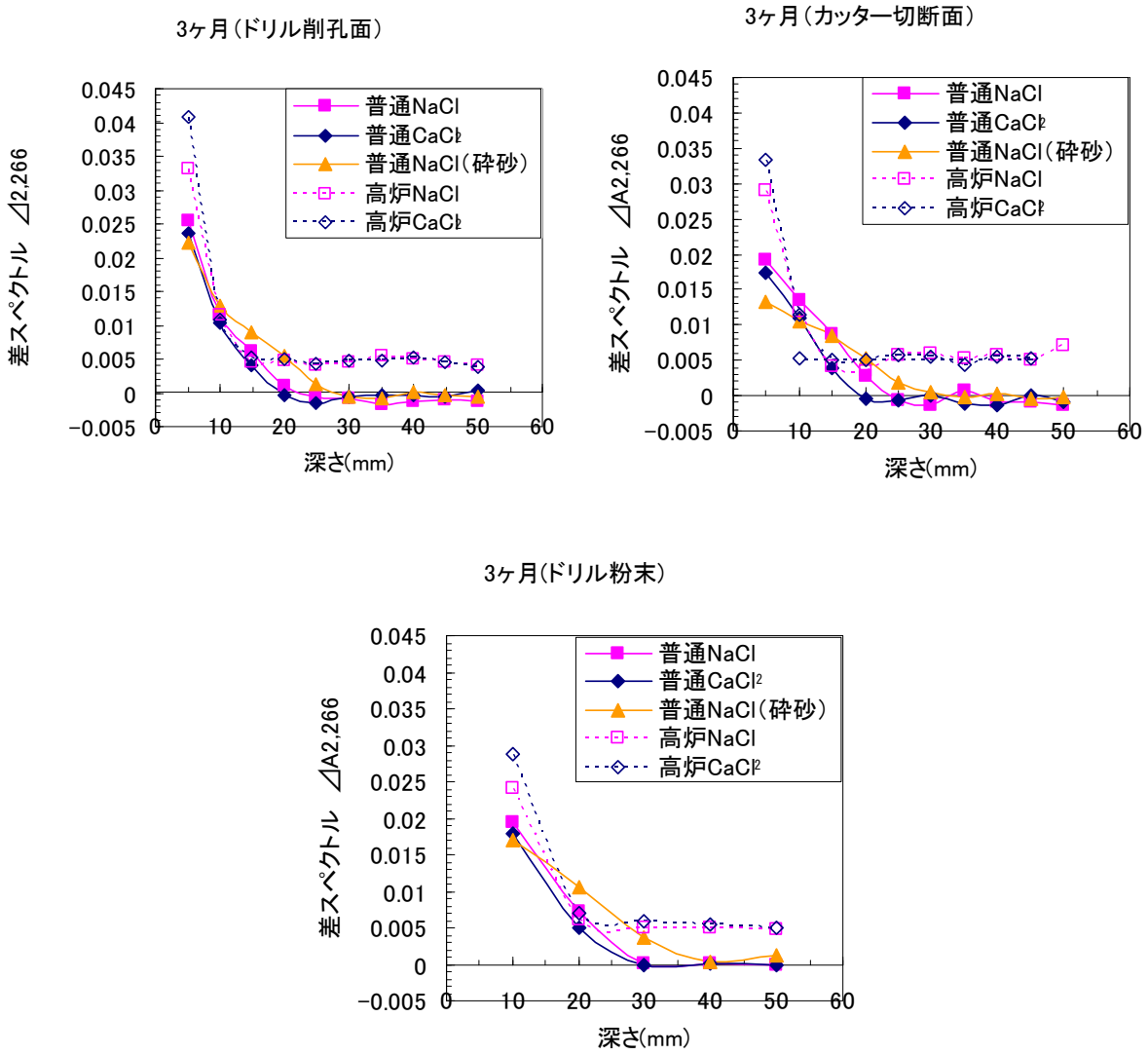
図－3.25 普通セメント砕砂 NaCl 浸漬供試体の吸光度スペクトル
（ドリル削孔面：波長 2,200～2,350 nm）



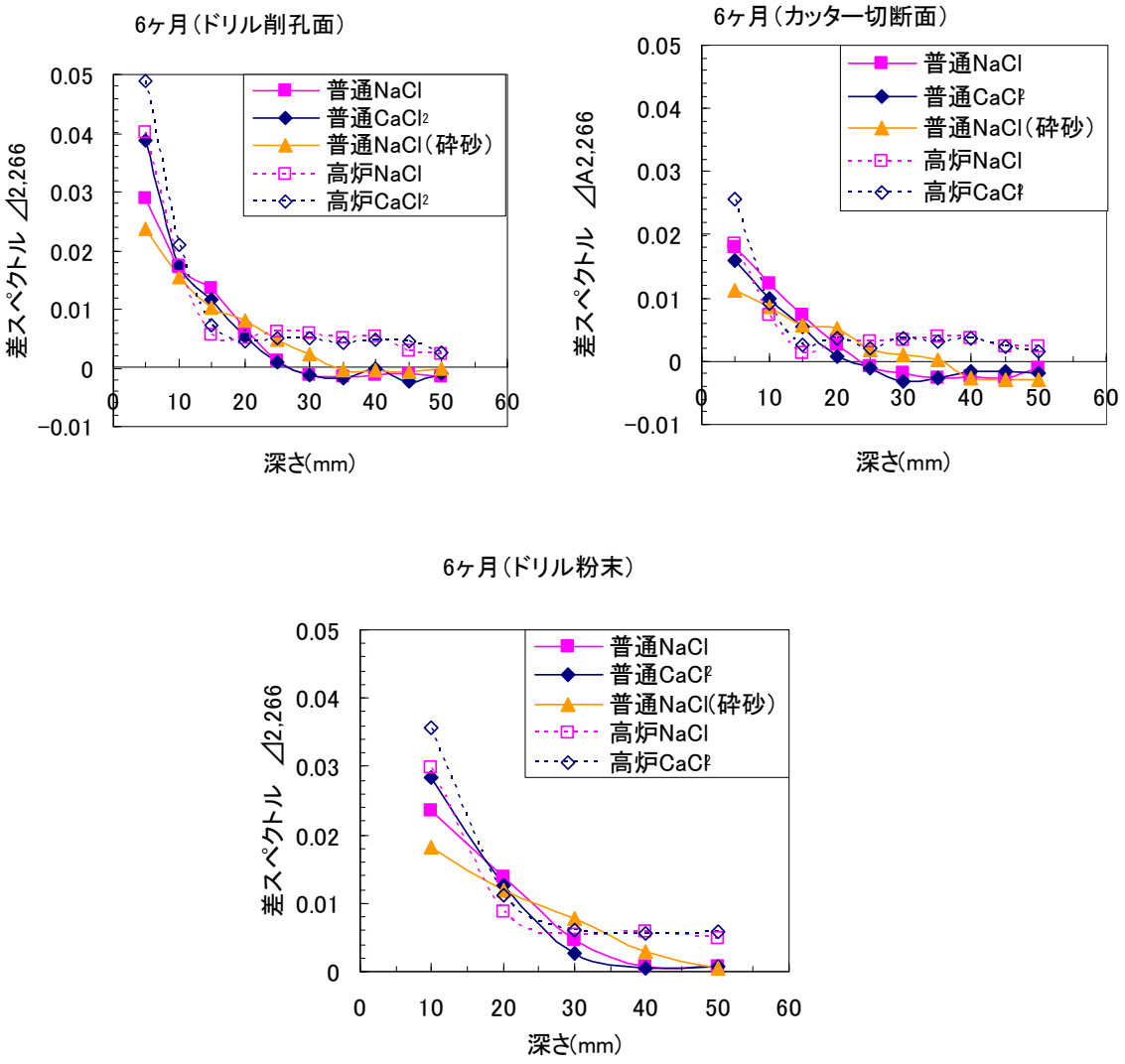
図－3.26 高炉セメント NaCl 浸漬供試体の吸光度スペクトル
（ドリル削孔面：波長 2,200～2,350 nm）



図－3.27 高炉セメント $CaCl_2$ 浸漬供試体の吸光度スペクトル
（ドリル削孔面：波長 2,200～2,350 nm）



図－3.28 塩水浸漬 3 ヶ月供試体の差スペクトル（3 種類）

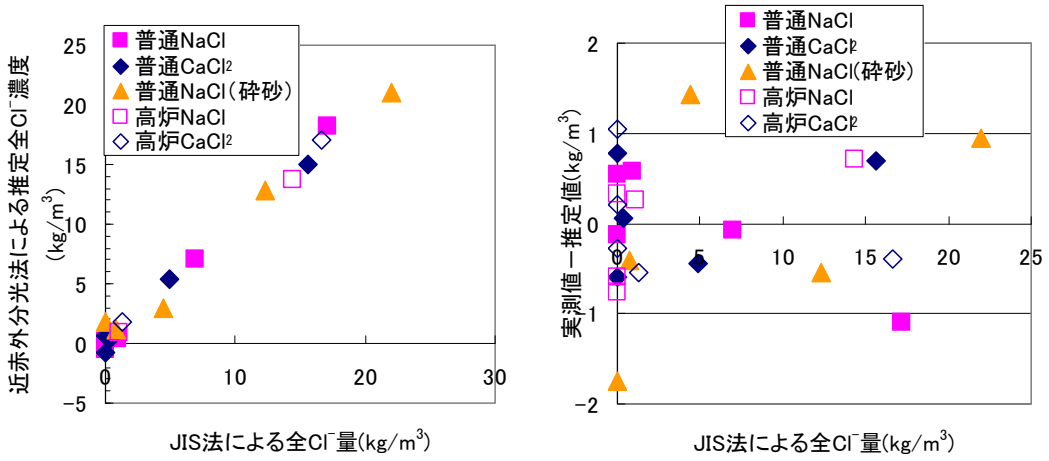


図－3.29 塩水浸漬 6 ヶ月供試体の差スペクトル（3 種類）

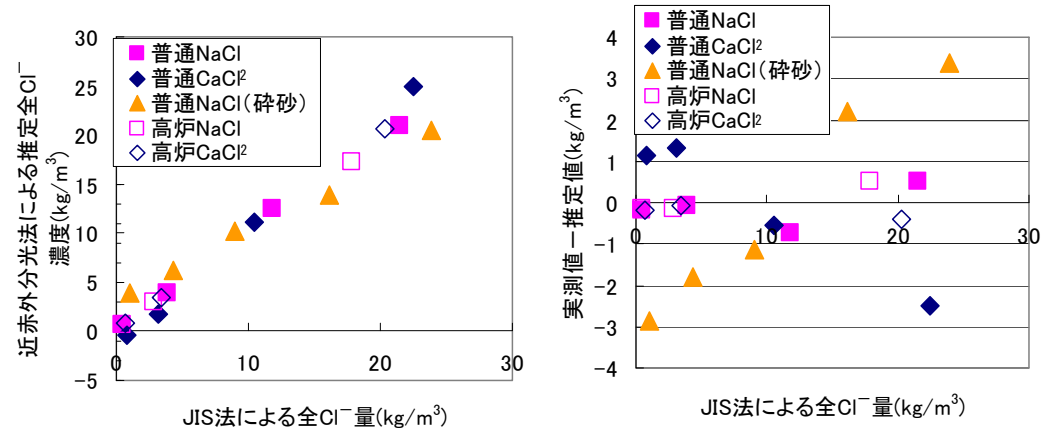
3.3.4 重回帰分析による全 Cl－濃度の推定

ここでは，3.2.2 と同様の重回帰分析を外来塩分供試体に適用して全 Cl^-濃度分析の推定を行う。外来塩分検討用の供試体の実測した全 Cl^-量と，塩水浸漬 3 ヶ月の重回帰分析により計算した全 Cl^-量および残差の関係を**図－3.30** に，塩水浸漬 6 ヶ月の同様の結果を**図－3.31** に示す。3.2.2 と同様に，**図－3.30** および**図－3.31** ともに両者に相関関係があった。実測値と推定値の差については，塩水浸漬 3 ヶ月の供試体にでは，0～2（kg/m^3）程度，塩水浸漬 6 ヶ月の供試体においては，0～4（kg/m^3）程度であった。いずれにしても普通 NaCl（砕砂）の供試体のずれが大きいという結果となり，骨材の取り扱いが難しいということがわかる。しかし，骨材に砕砂を用いていない場合のみを比較すると，実測値と推定値の差は大きくないという結果が得られた。よって，全 Cl^-量を推定することはほぼ可能であるが，骨材が異なる場合は注意が必要だと言える。なお，外来塩分供試体の重回帰分析の際にも，3.2.2 と同様の方法で塩水浸漬期間および使用セメントごと

に回帰係数を求めている。重回帰分析の結果得られた**式－3.7** に用いる回帰係数 a～e を**表－3.10** に示す。



図－3.30 混入全 Cl^-量と重回帰分析により計算した全 Cl^-量および残差の関係
（外来塩分 3 ヶ月（ドリル粉末），左：推定値と実測値との比較，右：残差）



図－3.31 混入全 Cl^-量と重回帰分析により計算した全 Cl^-量および残差の関係
（外来塩分 6 ヶ月（ドリル粉末），左：推定値と実測値との比較，右：残差）

表－3.10 重回帰分析から得られた回帰係数（塩水浸漬：ドリル粉末）

重回帰分析で得られた回帰係数	3 ヶ月		6 ヶ月	
	普通セメント	高炉セメント	普通セメント	高炉セメント
a（切片）	-34.29	-26.06	-24.18	10.11
b（2,230）	-1488	-824.31	-736.8	-1477.53
c（2,252）	1332.01	80.64	795.6	280.06
d（2,266）	-300.56	567.58	138.28	534.99
e（2,300）	566.12	251.5	-104.51	614.42

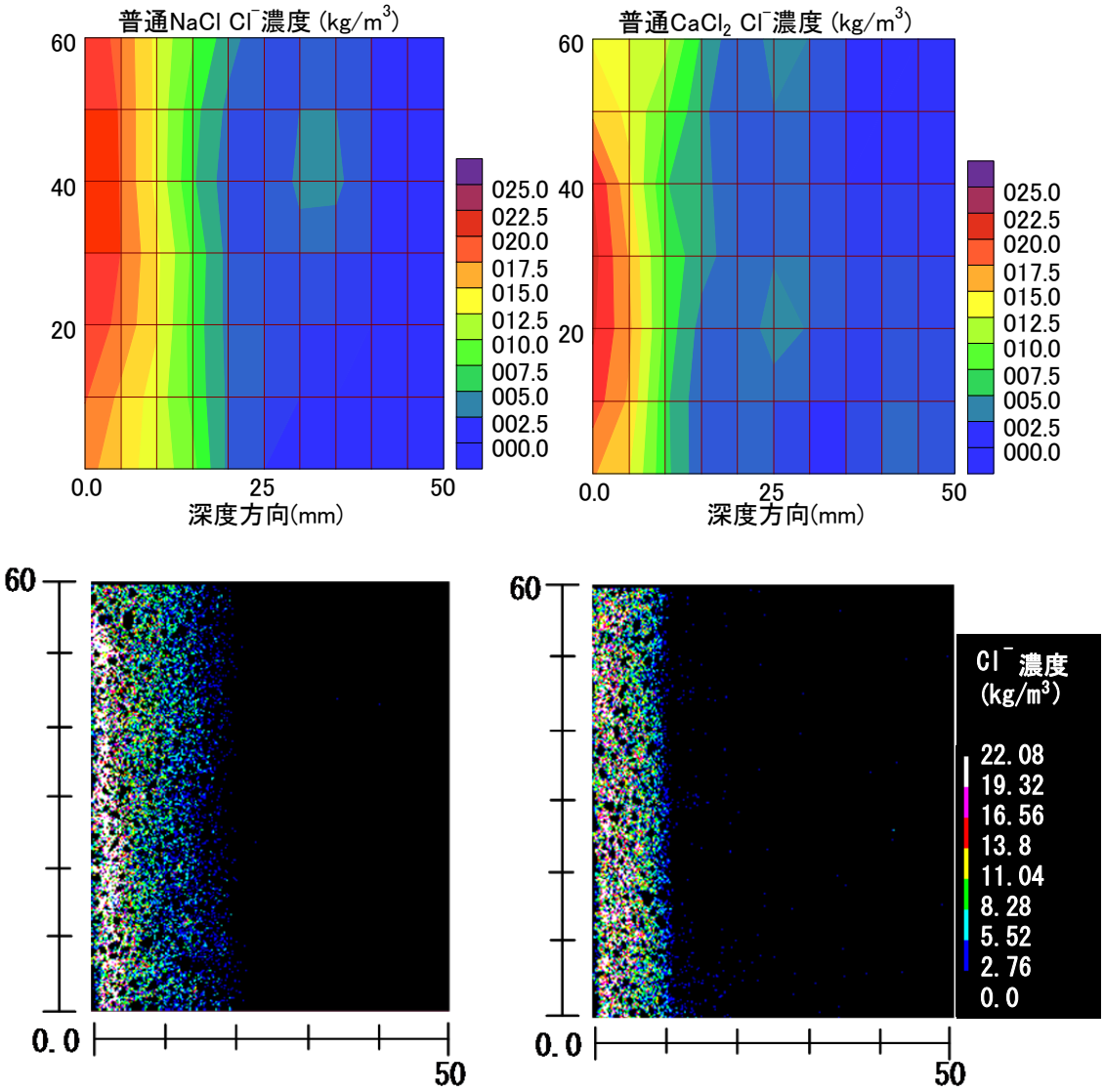
3.3.5 EPMA 面分析結果と重回帰分析による推定全 Cl－濃度分析の比較

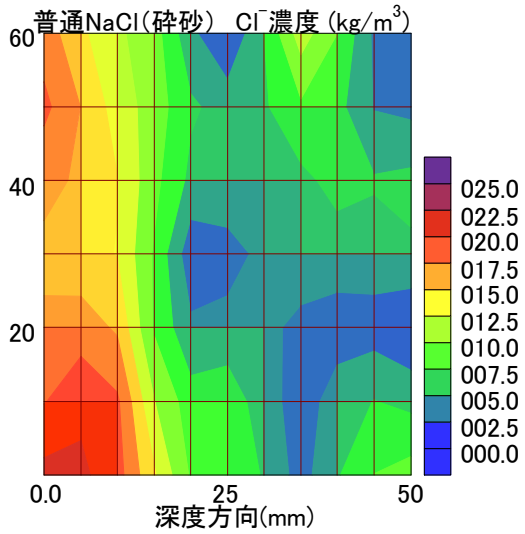
EPMA 分析とは，元素配列を可視化し，コンクリート中の内在塩分や外部からの塩化物の浸透および炭酸化による塩化物の濃縮現象などを把握することができる有力な分析方法である[3.9]。ここでは，EPMA 面分析されたコンクリート切断面の全 Cl^-濃度分布と近赤外分光法から得た吸光度スペクトルから求めた推定全 Cl^-濃度分布を比較する。

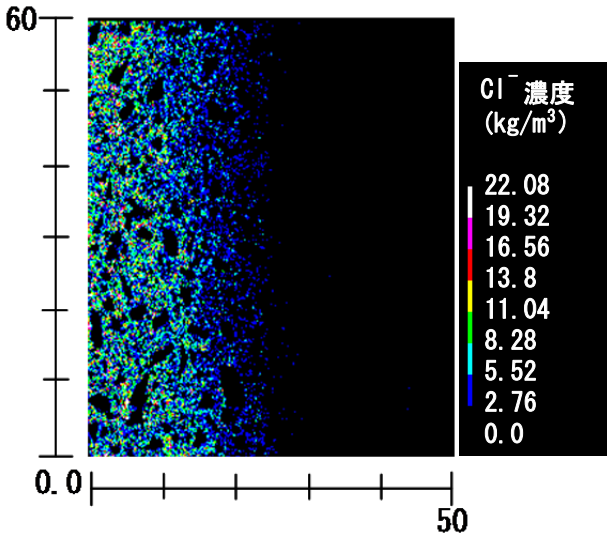
外来塩分 3 ヶ月の供試体の面から得た吸光度スペクトルより求めた全 Cl^-濃度分布と EPMA 面分析結果を**図－3.32** に示す。両者を比べると，普通セメントは浸透深さが 15～20 mm，高炉セメントは 10 mm 程度になっている。また，濃度においても，普通セメントの 0～10 mm 箇所で近赤外分光法では平均 17.5 kg/m^3，EPMA 画像の場合平均で 17 kg/m^3 ほどと推測され，近い値が求められた。高炉セメントの場合は，0～10 mm 箇所で近赤外分光法では平均 12.5 kg/m^3，EPMA 画像の平均で 12 kg/m^3 と推測され，こちらも近い値が求められた。このことから，浸透深さ，濃度とも似た分布になっており，近赤外分光法で密な吸光度測定を行うことでモルタル部の全 Cl^-濃度の分布が表現できることが示された。

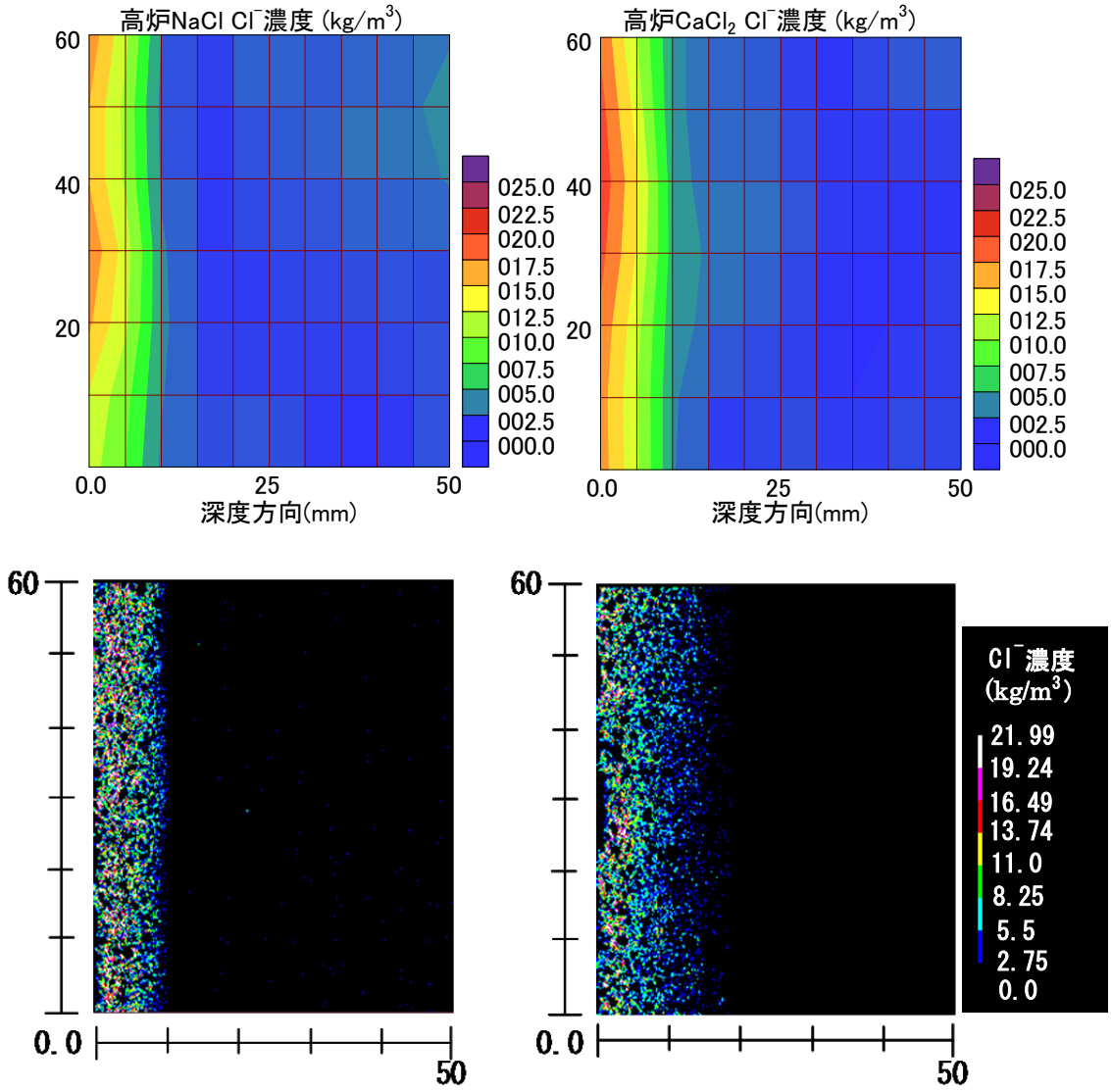
一方，普通セメントと細骨材に砕砂を用いたものにおいては，他の場合と異なり近赤外分光法で推定された全濃度分布は全体に実際の値よりも大きくなった。砕砂を用いたものは，骨材の影響で差スペクトルが他の供試体よりも大きく出る傾向があり，そのことが今回の結果に反映されたものと考えられる。

ここで，**図－3.33** に塩水浸漬 6 ヶ月の供試体の面から得た吸光度スペクトルより求めた全 Cl^-濃度分布を示す。また，重回帰分析を用いて全 Cl^-量を求めた際の**式－3.7** に用いる回帰係数 a～e を**表－3.11** に示す。6 ヶ月の供試体も，3 ヶ月の供試体と同様の傾向を示していることがわかる。ただし，表面部分の Cl^-濃度および浸透深さは全体的に増加しており，3.3.1 の傾向と整合している。

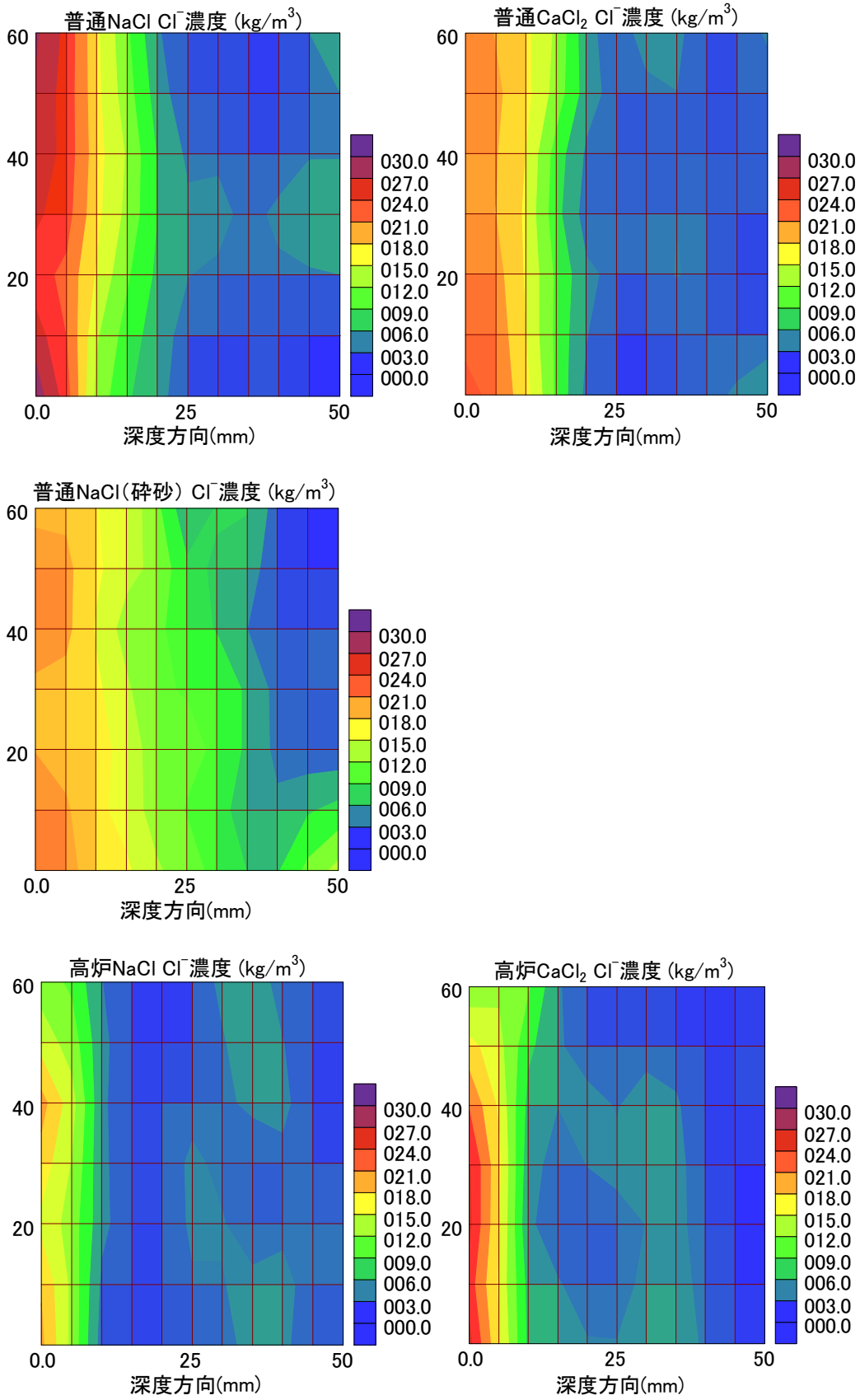

普通NaCl Cl⁻濃度 (kg/m³)
普通CaCl₂ Cl⁻濃度 (kg/m³)
60
40
20
0.0
25
50
深度方向(mm)
025.0
022.5
020.0
017.5
015.0
012.5
010.0
007.5
005.0
002.5
000.0
Cl⁻濃度
(kg/m³)
22.08
19.32
16.56
13.8
11.04
8.28
5.52
2.76
0.0


普通NaCl(砕砂) Cl⁻濃度 (kg/m³)
60
40
20
0.0
25
50
深度方向(mm)
025.0
022.5
020.0
017.5
015.0
012.5
010.0
007.5
005.0
002.5
000.0


60
0.0
50
Cl⁻濃度
(kg/m³)
22.08
19.32
16.56
13.8
11.04
8.28
5.52
2.76
0.0



図－3.32 切断面の吸光度スペクトルから求めた全 Cl－濃度分布と EPMA 写真
（外来塩分 3 ヶ月）



図－3.33 切断面の吸光度スペクトルから求めた全 Cl^- 濃度分布
（外来塩分 6 ヶ月）

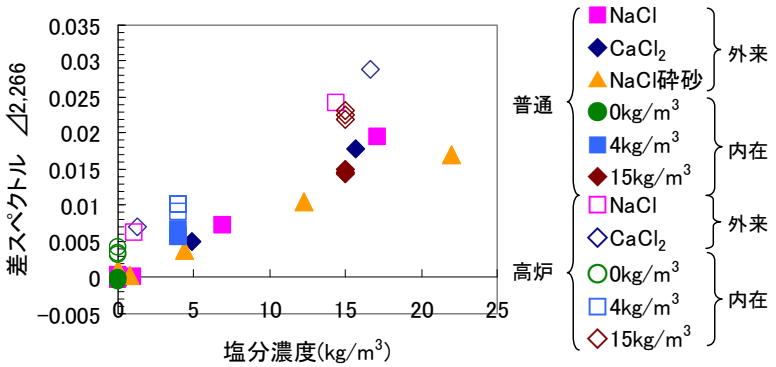
表－3.11 重回帰分析で得られた回帰係数（塩水浸漬：カッター切断面）

重回帰分析で得られた回帰係数	3ヶ月		6ヶ月	
	普通セメント	高炉セメント	普通セメント	高炉セメント
a（切片）	14.82	-5.73	11.84	-24.91
b（2,230）	297.21	97.19	-191.47	-483.32
c（2,252）	-541.51	166.12	726.09	341.98
d（2,266）	1423.58	438.19	456.86	660.31
e（2,300）	-1185.66	-686.62	-990.92	-475.2

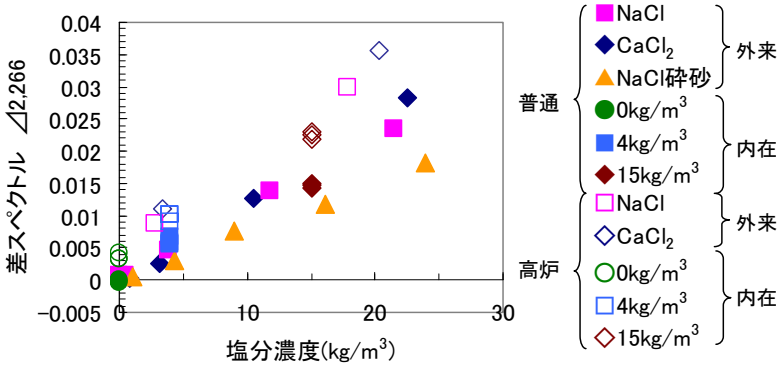
3.4 内在塩分と外来塩分の比較

近赤外分光法において，塩分種類の違いや内在と外来塩分という違いでは吸光度スペクトルにどのような影響があるのかを検証するため、初期に Cl^-を混入した内在塩分検討用の供試体と，初期に Cl^-は加えず，塩水浸漬を行う外来塩分供試体の 2 種類測定を行った。ここで，内在塩分検討用供試体の初期 Cl^-混入量は 0 kg/m^3，4 kg/m^3，15 kg/m^3 の 3 種類作製した。また，外来塩分検討用供試体の塩水浸漬については，3 ヶ月と 6 ヶ月の 2 期間において測定を行った。

まず，塩水浸漬 3 ヶ月および 6 ヶ月の供試体と内在塩分供試体のドリル粉末から得た差スペクトルをそれぞれ**図－3.34** と**図－3.35** に示す。それぞれの図において，塩水浸漬供試体と内在塩分供試体を比較すると，普通セメント，高炉セメントともに線形関係になっていることがわかり，内在塩分と外来塩分では，差スペクトルに与える影響に大きな違いは無いと言える。普通セメントと高炉セメントで差スペクトルの値に差が見られるのは，高炉セメントで生成されるモノサルフェート[3.5]という物質の影響だと考えられている。また，普通セメント NaCl 砕砂は，他の供試体と使用細骨材が異なるものであり，挙動が少しずれていることがわかった。そのことから，内在，外来の違いよりも細骨材の違いが吸光度スペクトルに与える影響の方が大きいということが分かった。



図－3.34 内在塩分と外来塩分（3 ヶ月）の差スペクトルの比較



図－3.35 内在塩分と外来塩分（6 ヶ月）の差スペクトルの比較

3.5 まとめ

本章では，内在塩分供試体および外来塩分供試体による塩分浸透形態の違いが，近赤外分光法による吸光度スペクトルに与える影響を確認した。本研究で得られた検討結果をまとめると次のようになる。

① 混入 Cl^-量を変化させたモルタル供試体から採取したドリル粉末に対して近赤外分光法による測定を行った結果，混入 Cl^-量の増加や塩水浸漬表面部分に近づくことに伴って波長 2,266 nm における吸光度スペクトルのピーク高さが増大した。

② 内在塩分と外来塩分および塩分種類の違いが波長 2,266nm における差スペクトルに与える影響は小さかったが，普通セメントは高炉セメントより小さな差スペクトルを示し，砕砂は標準砂より小さな差スペクトルを示した。

③ 近赤外分光法で得られた吸光度を用いた重回帰分析により，モルタル中の全 Cl^-濃度が精度良く推定できた。また，内在塩分と外来塩分の違い，塩分種類の違いおよびセメント種類の違いにより，近赤外分光法による全 Cl^-濃度の推定精度に大きな違いは見られなかった。

④ Cl^-の浸透断面を近赤外分光法によって密に吸光度測定することで，EPMA 画像と同様に全 Cl^-の詳細な濃度分布が表現できた。

参考文献

[3.1] 吉田敦：硝酸銀噴霧法（√t 則）の適用性，鉄筋腐食・防食および補修に関する研究の現状と今後の動向－コンクリート委員会腐食防食小委員会（2 期目）報告－，公益社団法人　土木学会，Vol.2，pp170-171

[3.2] 石川幸宏，金田尚志，魚本健人，矢島哲司：近赤外分光イメージングによるコンクリート中の塩分の定量化に関する提案, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.28, No.1, pp.1865-1870，2006

[3.3] 郡政人，古川智紀，上田隆雄，水口裕之：近赤外分光法を用いたコンクリート中の塩化物イオン濃度の推定手法に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.2, pp745-750，2008

[3.4] 古川智紀，郡政人，上田隆雄，水口裕之：近赤外分光法によるモルタル中のフリーデル氏塩含有量の推定，コンクリート工学年次論文集，Vol.30，No.1，pp843-848，2008

[3.5] 大門正機，坂井悦郎：社会環境マテリアルーセメント系材料の使命と接続可能な社会ー，2009

[3.6] 宮原茂禎，丸屋剛，石田哲也：モルタル中の固相塩化物の定量方法に関する検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.28，No.1，pp.893-898，2006

[3.7] 宮原茂禎，丸屋剛，石田哲也：セメントおよび混和材の種類が塩素の固定に与える影響，大成建設技術センター報，Vol.39，pp8，2006

[3.8] 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，No1，pp.691-696，2005

[3.9] 小林一輔:コア採取によるコンクリート構造物の劣化診断法, 森北出版, pp57-66, 1998

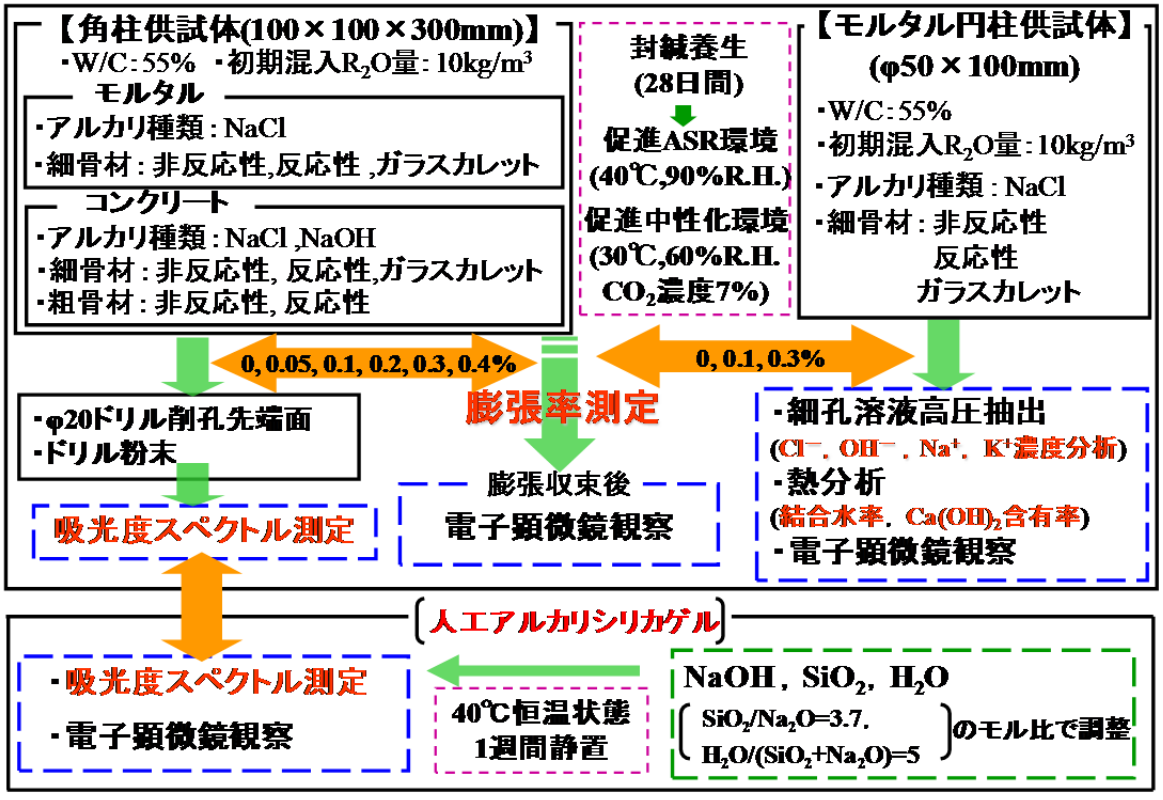
第4章 近赤外分光法によるコンクリート中のアルカリ骨材反応の検出

4.1 実験概要

4.1.1 実験の目的

本実験では，現場で簡易に測定可能な近赤外分光法を応用することで，コンクリート中のアルカリシリカゲルの有無や ASR の検出，および，劣化程度把握の可能性について図－4.1 に示す実験概要により検討を行ったものである。

実験では，あらかじめ R_2O 量が 10 kg/m^3 となるように NaCl，NaOH を混入した反応性骨材を含む角柱コンクリート供試体，および，角柱モルタル供試体を作製し，促進 ASR 環境下で膨張率の測定を行い，所定の膨張率に達した時点で吸光度スペクトルの測定を行った。また，人工生成したアルカリシリカゲルについて，促進 ASR 環境下による吸光度スペクトルの経時変化を併せて測定した。モルタル円柱供試体については，所定の膨張率に達した時点で細孔溶液抽出を行い，ASR の反応機構にみられるアルカリイオン，水酸基イオンなどのイオン分析を行った。さらに，上記の角柱コンクリート供試体については，促進中性化試験用としてセメント種類にフライアッシュを加えた供試体を作成し，中性化による吸光度スペクトルの変化を測定した。



図－4.1 実験概要

4.1.2 作製供試体

(1) コンクリート，モルタルの配合および使用材料

本実験で用いたモルタルの配合（促進 ASR）を表－4.1 に，コンクリートの配合（促進 ASR）を表－4.2 に，コンクリートの配合（促進中性化）を表－4.3 に，使用材料の概要を表－4.4 に示す。モルタルおよびコンクリートの配合ともセメント種類は普通ポルトランドセメント，促進中性化用はフライアッシュを混和したものと未混和のものとし，いずれも水セメント比（W/C）は 55%とした。

モルタルの配合には，非反応性細骨材 S1，反応性細骨材 S2，ガラスカレット S3 を用い，反応性細骨材 S2 に関しては，非反応性細骨材 S1 と反応性細骨材 S2 を 3：7 の質量割合でペシマム配合とした。コンクリートの配合には，細骨材は非反応性細骨材 S1 とガラスカレット S3 とし，非反応性粗骨材 G1 と反応性粗骨材 G2 を 5：5 の質量割合でペシマム混合としたものを用いた。さらに，モルタルおよびコンクリートの配合には，初期含有 R_2O 量が 10.0 kg/m^3 となるように，練混ぜ水に溶解した形であらかじめ NaCl または NaOH を混入した。また，コンクリートの配合には，全てに AE 減水剤（ポゾリス No.70）および AE 剤（ポゾリス 303A）を混入した。

表－4.1 モルタルの配合（促進 ASR）

配合名	W/C (%)	R_2O (kg/m^3)	単位量（kg/m^3）					
			W	C	S1	S2	S3	NaCl
MS1	55	10.0	298	542	1321	－	－	12.8
MS2					401	966		12.8
MS3					－	－	670	12.8

表－4.2 コンクリートの配合（促進 ASR）

配合名	W/C (%)	s/a (%)	R_2O (kg/m^3)	単位量(kg/m^3)									
				W	C	S1	S3	G1	G2	NaCl	NaOH	WRA	AEA
ClNS1	55	48	10.0	186	338	807	－	871	－	12.8	－	1.3	0.02
ClS1								436	458				
ClS3						－	410	436	458				
OHNS1						807	－	871	－	－	12.8		
OHS1								436	458				
OHS3						－	410	436	458				

表－4.3 コンクリートの配合（促進中性化）

配合名	W/C (%)	s/a (%)	R_2O (kg/m^3)	単位量(kg/m^3)									
				W	C	S1	S2	G1	G2	FA	NaCl	WRA	AEA
CN	55	48	10.0	178	324	249	581	276	644	－	15.4	0.97	0.02
CFA					227	260	607	288	672	97	16.5	0.68	0.01

表－4.4 モルタルおよびコンクリート供試体の使用材料の概要

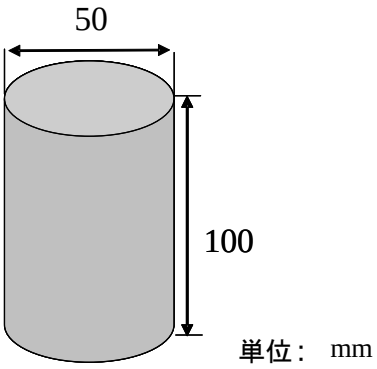
材料	種類	品質
セメント	普通ポルトランドセメント （電気化学工業（株）製）	密度 3.16 g/cm^3，比表面積 3210 cm^2/g, R_2O 0.56%
非反応性細骨材	徳島県鳴門市撫養町産砕砂	表乾密度 2.56 g/cm^3
反応性細骨材	北海道産安山岩砕砂	表乾密度 2.56 g/cm^3，Rc：135 mmol/l, Sc：778 mmol/l
ガラスカレット	福地工業（株）製	表乾密度 1.3 g/cm^3
非反応性粗骨材	徳島県鳴門市撫養町産砕砂	表乾密度 2.55 g/cm^3 粒度分布 0.5 mm～2.5 mm
反応性粗骨材	北海道産安山岩砕砂	表乾密度 2.68 g/cm^3，Rc：135 mmol/l, Sc：778 mmol/l
AE 剤	マイクロエア 303A （BASF ポゾリス（株）製）	主成分：アルキルエーテル系陰イオン界面活性剤 塩化物イオン量 0.01 %
AE 減水剤	ポゾリス No.70 （BASF ポゾリス（株）製）	主成分：リグニンスルホン酸化合物とポリオールの複合体 塩化物イオン量 0.03 %

(2) 供試体の作製とドリル粉末の採取

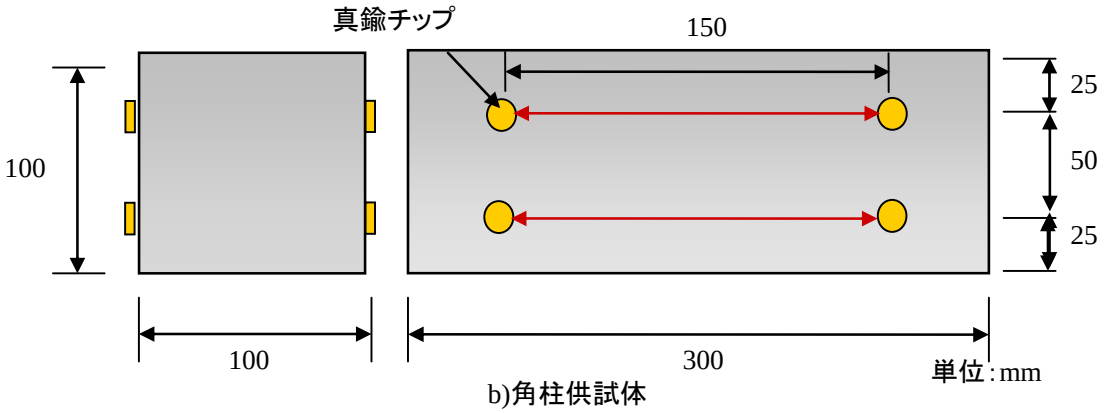
供試体作製は，**図－4.2** に示すようなφ50×100 mm の円柱モルタル供試体を各配合 9 体（各材齢 3 体ずつ）ずつ，100×100×300 mm の角柱モルタル供試体と角柱コンクリート供試体を各配合 4 体ずつ作製した。ここで，モルタルおよびコンクリート供試体の一覧表を**表－4.5**，**表－4.6** に示す。配合名に付した記号は M がモルタル，N が反応性骨材無し，Cl は塩化物イオン，OH は水酸化物イオンの添加を示し，その後に続く記号は細骨材の種類 S1，S2，S3 を表わす。モルタルおよびコンクリートの各配合について，モルタルのフレッシュ時のフロー値および材齢 28 日でのモルタルの圧縮強度を**表－4.7** に，コンクリート配合のスランプ，空気量および材齢 28 日でのコンクリートの圧縮強度を**表－4.8** に示す。

全ての供試体は材齢 1 日で脱型を行い，封緘養生を 20℃の恒温室中で 28 日間行った。角柱モルタルおよび角柱コンクリート供試体については，コンクリート膨張量測定用の真鍮プラグを**図－4.2** のように貼り付け後に，促進 ASR 環境(40℃，95%R.H.)で保管した。角柱供試体は 2 週間に 1 回の測定間隔で膨張率測定を行い，膨張率 0，0.05，0.1，0.2，0.3，0.4%ごとに別の角柱供試体について，**図－4.3** に示す位置を集塵機能付きのコンクリート用ハンマードリルを用いて直径φ20mm のドリルビットにより 1 体の供試体につき 3 ヶ所削孔を行い，深さ 0，10，20，30 mm ごとに約 7 g の紛体を採取するとともに，1 点につき 5 ヵ所の計 15 点について，それぞれの削孔先端面を後述する方法で近赤外分光法による測定を行い，すべての平均スペクトルを求めて“平均化シリーズ”とした。

さらに，膨脹収束後の膨脹率測定用供試体については，**図－4.4** に示す位置を集塵機能付きのコンクリート用ハンマードリルを用いて直径φ20mm のドリルビットにより 15 ヵ所削孔し 1 点につき 5 ヵ所の計 75 点，それぞれの削孔先端面を近赤外分光法で測定した。この際，コンクリートの供試体はスペクトルを単純に平均化するのではなく，データ整理を行う際に粗骨材を避けるため粗骨材の波長を含むものは省く処理を行い，スペクトルの特徴を踏まえて取捨選択する“詳細化シリーズ”とした。“平均化シリーズ”と“詳細化シリーズ”それぞれにおいて吸光度スペクトルからコンクリート膨張率の推定をする手法として重回帰分析を用いて比較を行う。また，モルタル角柱供試体の膨張率が 0，0.1，0.3%に達した際に，円柱モルタル供試体各配合 3 体中 2 体を用いて細孔溶液の高圧抽出を行い，残りの 1 体は熱分析を行った。



a)円柱モルタル供試体



b)角柱供試体

図－4.2 供試体概念図

表－4.5 円柱モルタル供試体一覧表

配合名	アルカリ種類	R2O 量 (kg/m^3)	反応性骨材	膨張率 (%)	本数 (本)
MS1	NaCl	10.0	なし	0	3
				材齢 3 ヶ月	3
				材齢 4 ヶ月	3
MS2			あり	0	3
				0.1	3
				0.3	3
MS3			あり	0	3
				0.1	3
				0.3	3

表－4.6 角柱モルタルおよびコンクリート供試体一覧表

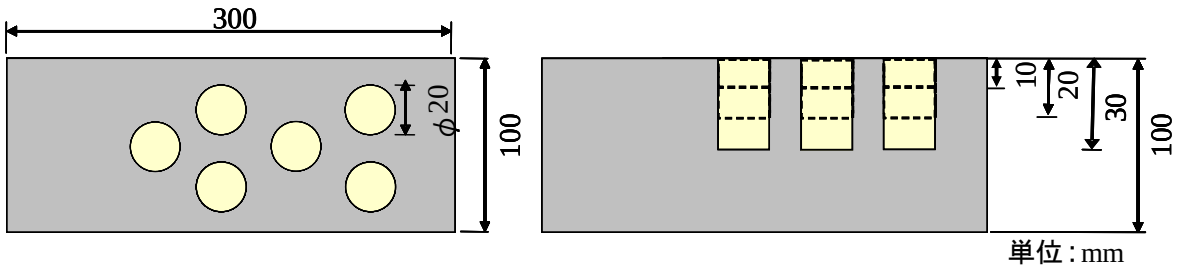
配合名	アルカリ種類	R_2O 量（kg/m^3）	反応性骨材	本数（本）
MS1	NaCl	10	なし	4
MS2			あり	4
MS3			あり	4
ClNS1	NaCl		なし	4
ClS1			あり	4
ClS3			あり	4
OHNS1	NaOH		なし	4
OHS1			あり	4
OHS3			あり	4

表－4.7 モルタルのフロー値および 28 日強度

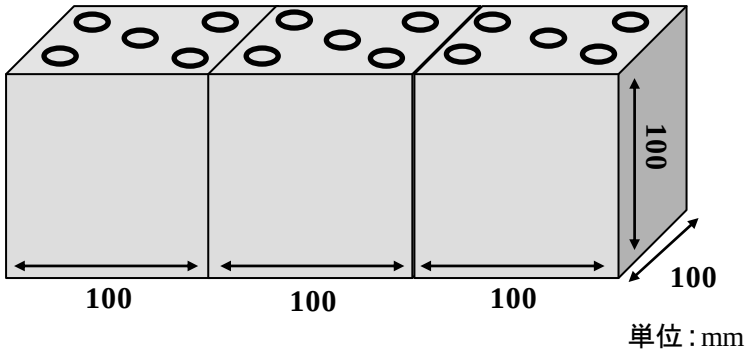
配合名	W/C（%）	フロー（mm）	材齢 28 日圧縮応力（N/mm^2）
MS1	55	202.71	26.29
MS2		231.055	27.97
MS3		244.09	0.88

表－4.8 コンクリートのスランプおよび空気量

配合名	スランプ（cm）	空気量（%）	材齢 28 日圧縮応力（N/mm^2）
ClNS1	1.5	3.9	－
ClS1	0.5	2.3	41.34
ClS3	14.5	6.5	17.18
OHNS1	2.5	4.5	－
OHS1	0.5	5.3	－
OHS3	0.5	6	－



図－4.3 角柱供試体のドリル削孔位置（平均化シリーズ）



図－4.4 角柱供試体のドリル削孔位置（詳細化シリーズ）

4.1.3 吸光度スペクトルの測定方法

近赤外分光法によるスペクトルの測定には，ASD 社製の Field spec pro（**写真－4.1**）を用いた。この分光装置は室外でも使用可能であり，350～2,500 nm の高波長域をサンプリング間隔 1.4 nm と 2 nm で高速スキャニングでき，連続波長をリアルタイムで表示可能である。直径φ20 mm のドリルビットによる削孔先端面における測定にはリフレクタンスプローブ（**写真－4.2**）を用い，3 ヶ所の各穴について 5 回ずつ各深さ 0，10，20，30 mm ごとに合計 15 ヶ所の吸光度スペクトルを測定し，これらの値を平均した。ただし，コンクリート供試体については，粗骨材部分を除去するため，波長 2,210 nm や波長 2,350 nm 付近のピークを示す骨材部を排除して，ペースト部だけの吸光度スペクトルを測定値として取り出し平均した。採取した紛体の計測にはφ20 mm の範囲の平均値を読み取る光源受光一体型のコンタクトプローブ（**写真－4.1**）を用い，測定基準となる白板はセラミック製スペクトロン標準反射板を使用した。

実際の紛体測定は，ハロゲン光源以外の日射等の影響を避けるために，白板および粉体試料を入れた専用セル（内径 30 mm×高さ 13 mm，計測内容量約 10 g）の石英ガラス面に対して，コンタクトプローブを直接接触させ行った。ドリル粉末測定状況を**写真－4.3（左）**に示す。また，ドリル削孔先端面は，**写真－4.3（右）**に示すようにリフレクタンスプローブを直接接触させて，それぞれ以下の手順で計測した。

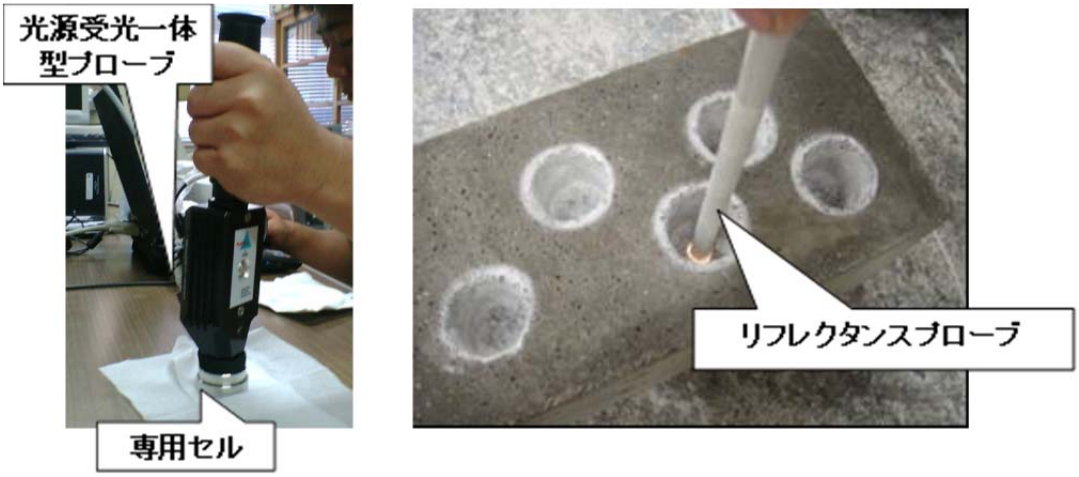
① 白板の反射光の強さ Is（λ）を測定
② 試料の反射光の強さ I（λ）を測定
③ **式－4.1** により反射率 R（λ）を算定し，これを用いて**式－4.2** により吸光度 A（λ）を算出

$$R(\lambda) = \{I(\lambda)/I_s(\lambda)\} \qquad \text{式－4.1}$$

$$A(\lambda) = \log\{1/R(\lambda)\} \qquad \text{式－4.2}$$

写真－4.1 コンタクトプローブ

写真－4.2 リフレクタンスプローブ



写真－4.3 ドリル粉末およびドリル削孔面測定状況
（左：ドリル粉末測定状況，右：ドリル削孔面測定状況）

4.1.4 モルタルおよびコンクリート膨張率の測定

4.1.2（2）で作製したモルタルおよびコンクリート供試体の膨張量の測定は，**図－4.2** より供試体の側面に水平方向の 2 点，両面合計 4 点とし，定期的にコンタクトゲージを用いて行った。膨張率は養生終了直後を基点とし，**式－4.3** を用いて表した。

$$\text{コンクリート膨張率}\ (\%) = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100 \qquad \text{式－4.3}$$

ここに，L：養生前の測定値，L_0：養生終了後の測定値

4.1.5 細孔溶液の高圧抽出

反応性骨材を含有するモルタル円柱供試体の各要因 3 体中 2 体は，膨張率 0，0.1，0.3%で，非反応性骨材を含有する場合は材齢 3 ヶ月，4 ヶ月で**写真－4.4** に示す細孔溶液高圧抽出装置を用いて細孔溶液を抽出した。抽出装置は使用前に各部材（円柱部材，受け皿

部材，バルブ，短棒部材，長棒部材）をよく水洗いし，水分を拭き取り，アセトンで洗浄した。その後，抽出孔にアセトンで洗浄したバルブを取り付け，長さ約 5 cm のビニールチューブを介して，細孔溶液抽出用の注射器を取り付けた。これらの作業を行った後，試験装置内に円柱供試体を入れ，その上から側面にフッソグリースを塗ったテフロン板を挿入し，さらにその上から，短棒部材を差し込んで載荷を開始した。装置に加える荷重は最大で 1200 kN までとし，細孔溶液が抽出されにくい場合は，900 kN～1200 kN の間で載荷と除荷を繰り返した。細孔溶液は 5 ml 程度採取できるまで行い，採取した細孔溶液は，気中の二酸化炭素による炭酸化を防ぐため，抽出後すぐに密栓し，直ちにイオン濃度分析を行った。

写真－4.4 細孔溶液高圧抽出装置

4.1.6 細孔溶液中のイオン濃度分析

本研究では，採取した細孔溶液の Cl^- と OH^- の 2 種類の陰イオン濃度と Na^+ と K^+ の 2 種類の陽イオン濃度分析を行った。まず，注射器の中の細孔溶液をよく撹拌した後，ホールピペットを用いて 2 ml を量り採り，200 ml のメスフラスコに入れて 100 倍希釈溶液を作製した。この希釈溶液を，10 ml ずつ 3 つのフラスコに量り採ったものを直接滴定用試料とした。

OH^- 濃度の直接滴定法は，上記のように準備した試料に指示薬としてフェノールフタレイン 1%エタノール溶液を数滴入れ，これをスターラーで撹拌させながら，0.01 N の塩酸標準規定液により滴定を行った。Cl^- 濃度測定は電位差滴定法で行った。電位差滴定法は，100 倍希釈溶液 2 ml を 200 ml ビーカーに採り，2 N 硝酸 5 ml を添加し，純水で 100 ml に希釈した溶液に対して，0.01 N 硝酸銀溶液で滴定を行った。Na^+ および K^+ 濃度測定は，100 倍希釈溶液 2 ml を 50 ml メスフラスコに採取し，塩酸 2 ml を添加し純水でメスアップした溶液を用いて原始吸光度計（炎光法）で分析した。

4.1.7 示唆熱・熱重量同時分析（TG－DTA）による測定方法

熱分析には，モルタル円柱供試体を水和停止した試料をさらに電動乳鉢で粉砕し，0.30 mm ふるいを全通させた後，40℃乾燥を 24 時間行った試料を用いた。標準試料となるアルミナ（Al_2O_3）と試料を試料皿に 30 mg 程度量り採り，装置にセットする。温度プログラムは，設定温度 1000℃，昇温速度 10 K/min として示差熱熱重量分析法（TG－DTA）により測定を行った。なお，測定には差動型示差熱天秤 Thermo Plus2 TG8120（（株）リガク製）を用いた。測定項目は，結合水率および $Ca(OH)_2$ 含有率とし，次式を用いて算出を行った。

結合水率は，室温から 1000℃まで温度上昇させた際の 105℃～1000℃間の熱重量減量とし，$Ca(OH)_2$ は 450℃付近で CaO と H_2O に分解する際に H_2O が減量するため，ピーク温度に対応する熱重量減量を求め，分子量の換算を行うことで含有率を求めることが可能である。

$$\text{結合水率（\%）} = \frac{\text{105℃～1000℃間の試料の減量値}}{\text{1000℃における試料質量}} \times 100 \qquad \text{式－4.4}$$

$$\text{Ca(OH)}_2\text{含有率（\%）} = \frac{\text{450℃域の減量値（mg）}}{\text{試料の量り取り量（mg）}} \times \frac{74}{18} \times 100 \qquad \text{式－4.5}$$

4.1.8 アルカリシリカゲルの人工生成と電子顕微鏡観察

NaOH，SiO_2，H_2O を SiO_2/Na_2O=3.7，$H_2O/(SiO_2+Na_2O)$=5 のモル比で調整した人工アルカリシリカゲルについて，40℃の恒温状態で 1 週間静置した後，吸光度スペクトルの測定および電子顕微鏡観察を行った。

観察を行う試料は，モルタルおよびコンクリートの供試体からアルカリシリカゲルを含むように砕いた試料を用いて，アルカリシリカゲルの表面観察を行った。なお，観察には 3D リアルサーフェスビュー顕微鏡 VE－8800（（株）KEYENCE 製）を用いた。

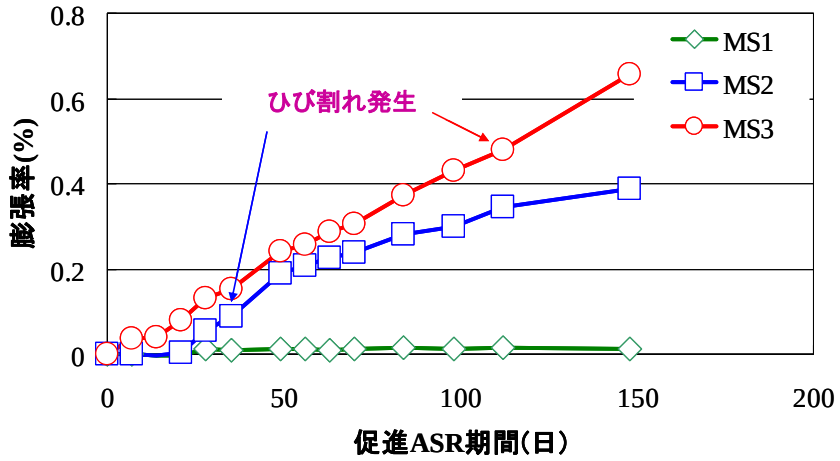
4.2 ASR の検出に関する実験結果および考察

4.2.1 モルタルおよびコンクリート供試体の膨張率の経時変化

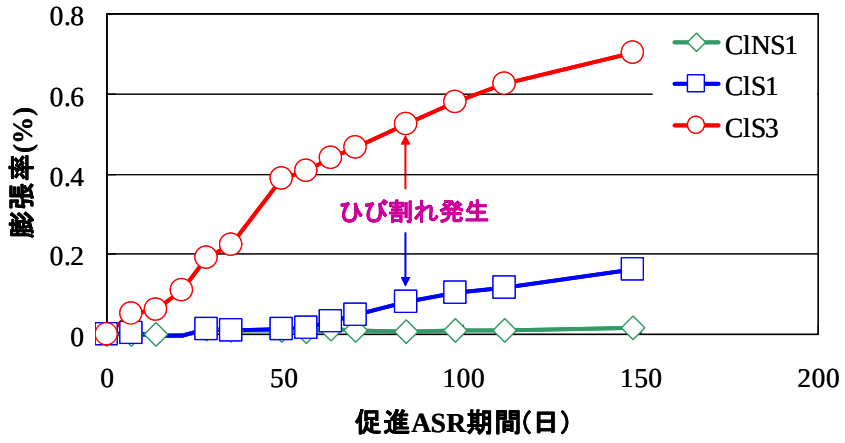
モルタルおよびコンクリート供試体の膨張率の経時変化測定結果を図－4.5，図－4.6，図－4.7 に示す。ここで，供試体の記号 M はモルタル，N は反応性骨材無し，Cl は塩化物イオン，OH は水酸化物イオン，その後に続く数字は細骨材の種類 S1，S2，S3 を表す。

図－4.5，図－4.6，図－4.7 によると，反応性骨材であるガラスカレットを用いた供試体 MS3, ClS3, OHS3 は他の骨材を用いた供試体と比較して大きな膨張を示している。しかし，ひび割れはほとんど観察されなかった。一方で反応性細骨材を用いた MS2，反応性粗骨材を用いた ClS1, OHS1 については膨張率が 0.15%を越えた辺りからひび割れが発生した。

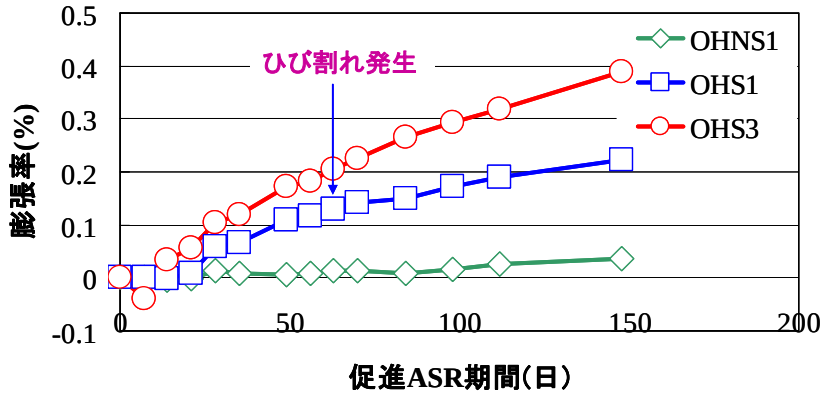
ガラスカレットを用いた場合に膨張が顕著に見られたのは，他の骨材に比べ，シリカ成分が多く，また，ガラスカレットからアルカリ溶出が生じる[4.1]ため，液相の pH が低下せず，長期的に膨張が生じていると考えられる。ひび割れが生じにくかった理由としては，ガラスカレットを用いたモルタルあるいはコンクリートは強度が小さく剛性が小さいものと推定されることから，膨張しても発生する引張応力が比較的小さかったものと推定される。



図－4.5 モルタル供試体の膨張率の経時変化測定結果



図－4.6 NaCl 混入コンクリート供試体の膨張率の経時変化測定結果



図－4.7 NaOH 混入コンクリート供試体の膨張率の経時変化測定結果

4.2.2 近赤外分光法による ASR 反応の評価

(1) 吸光度スペクトル

各膨張率に達した時点で供試体の深さ 0，10，20，30mm の削孔先端面の平均値および採取したドリル紛末試料を用いて近赤外分光法により測定した吸光度スペクトルを**図－4.9** から**図－4.17** に示す。

削孔先端面の吸光度スペクトルに比べ，紛末試料の吸光度スペクトルに変化が見られにくい。その理由として，紛末試料には粗骨材の混入割合が大きいため，波長 1,410nm 付近に吸光度のピークを示す粗骨材が混入している場合，ASR の反応を精度良く測定できない可能性が高いと考えられる。

膨張率の増加に伴い，波長 1,412nm 付近のピークが減少し，逆に 1,450nm 付近のピークが増加している。これは，波長 1,412nm 付近のピークは $Ca(OH)_2$ 等の OH 基の第 1 倍音の影響によるものである。これは，コンクリートの化学組成を考えると，近赤外域におけるグループ振動のピークが現れるのは，コンクリート中の H_2O とセメント水和物中の $Ca(OH)_2$ の OH 基である。ここでは，H_2O と OH 基に関するグループ振動数表を**表－4.9** に示す。OH 基の振動で注意しなければならないのは，水素結合の形成により OH の振動数が大きく長波長シフトすることである。アルコール，脂肪酸，フェノールの遊離の OH 基の伸縮振動の第 1，第 2 倍音はそれぞれ 1,370～1,425nm と 920～985nm に観測されるが，水素結合を形成するとそれらが 1,430～1,680nm と 980～1,200nm にそれぞれシフトする。このとき単にバンドがシフトするだけではなく，その幅が広くなる。水素結合は試料の濃度や温度によって敏感に影響を受けるので，OH 倍音および結合音も濃度や温度の影響を大きく受ける[4.2]。

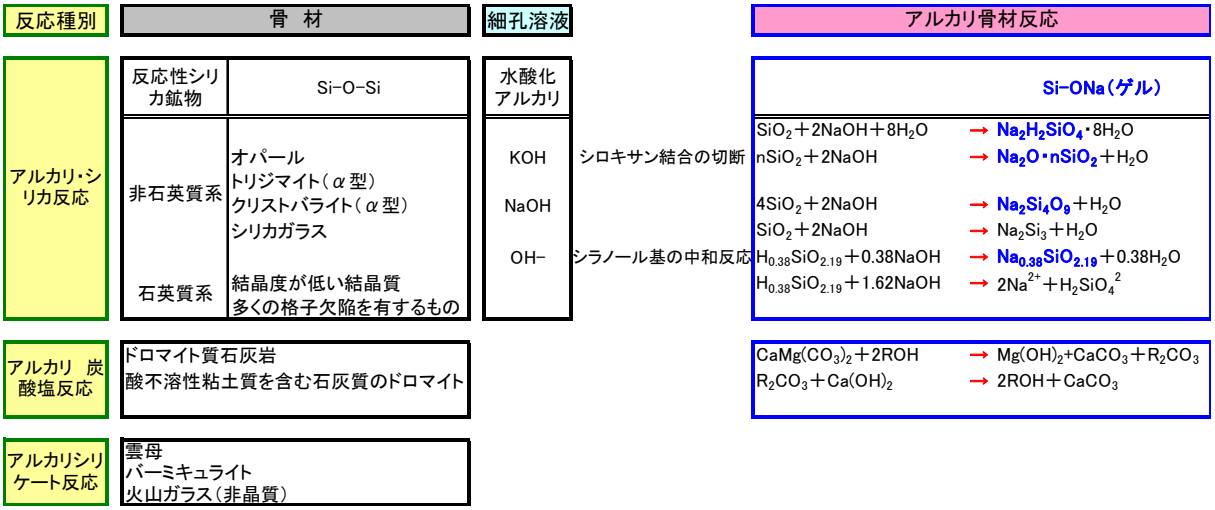
また，ASR の多くは「アルカリ・シリカ反応」であり，**図－4.8** に示すように水酸化アルカリ OH^- 等の影響によりシリカ鉱物が化学変化する。ASR が進行し $Si\text{-}OH + Na^+ + OH^- \rightarrow Si\text{-}O\text{-}Na^+ + H_2O$ の化学式でアルカリシリカゲルを生成する際に OH^- が消費されたことにより，C-S-H ゲルや $Ca(OH)_2$ が分解および消失するとされている[4.4]。このことから，波長 1,412nm 付近の吸光ピークの変化は ASR に伴う $Ca(OH)_2$ の分解や消失によるものであると考えられる。

なお，アルカリシリカゲル中にエトリンガイトが新たに生成し分相する可能性[4.5]が報告されているが，エトリンガイトは波長 1,454nm に吸光度のピークが存在することから，波長 1,450nm 付近の吸光度のピークが増加しているのはエトリンガイトを検出している可能性があると考えられる。

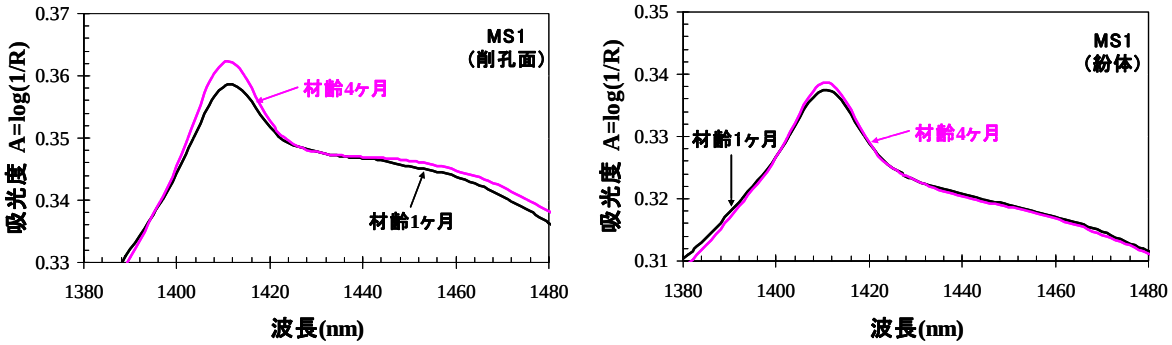
一方で，MS1，CINS1，OHNS1 の反応性骨材を含有しておらず，ASR が生じていない供試体については，材齢の進行に伴って，セメントの水和反応が進み，モルタルやコンクリート中の $Ca(OH)_2$ 含有量が若干増加するものと考えられる。これにより，**図－4.9**，**図－4.15** のように波長 1,410nm 付近の吸光度スペクトルが増加したものと考えられる。

表－4.9 近赤外グループ振動数表（OH を含む基の一部）[4.2]

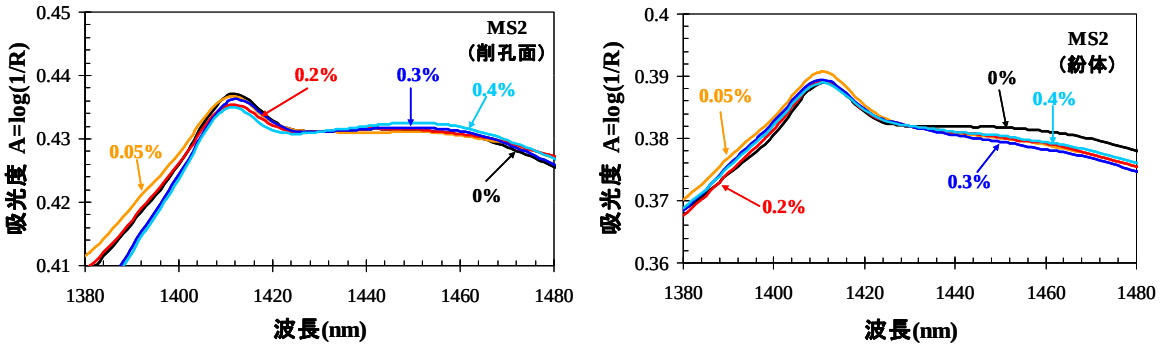
倍音，結合音		波長領域(nm)	備考
H_2O	結合音	1,930～1,940	OH伸縮+OH変角
	第1倍音	1,450～1,460	
	第2倍音	975～985	
	第3倍音	740～750	
遊離-OH	結合音	2,060～2,090	OH伸縮+OH変角
	第1倍音	1,395～1,425	
	第2倍音	2,370～2,390	OH変角振動の第2倍音
	第3倍音	940～955	OH変角振動の第2倍音
		730～745	
会合-OH	第1倍音	1,435～1,480	分子内水素結合の場合
		1,500～1,595	分子間水素結合の場合
	第2倍音	980～990	分子内水素結合の場合
		1,035～1,045	分子間水素結合の場合



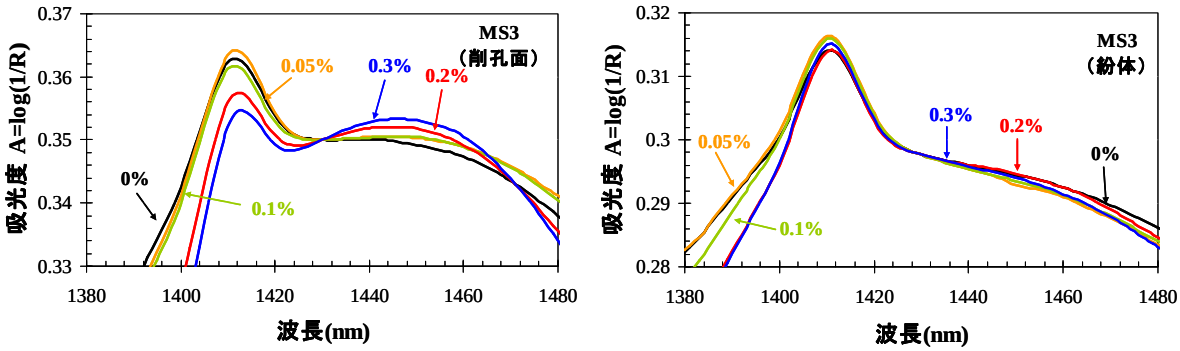
図－4.8 アルカリ骨材反応の概要[4.3]



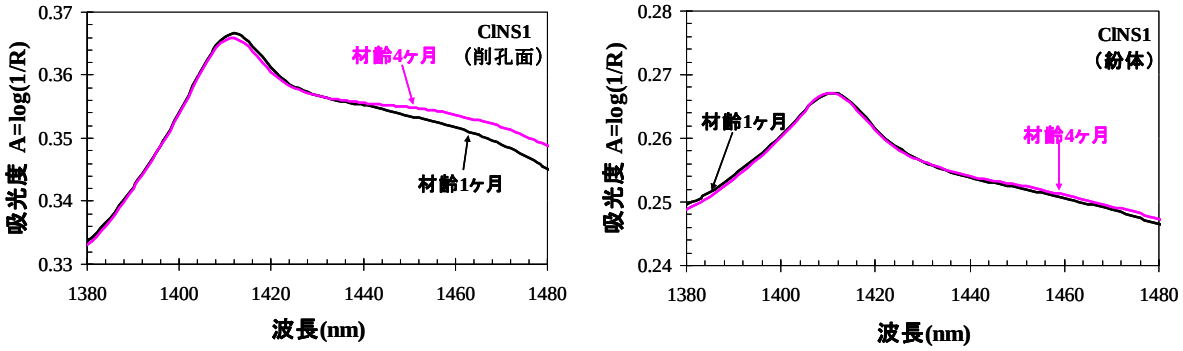
図－4.9 材齢に伴う吸光度スペクトルの変化（MS1　左：削孔面，右：紛体）



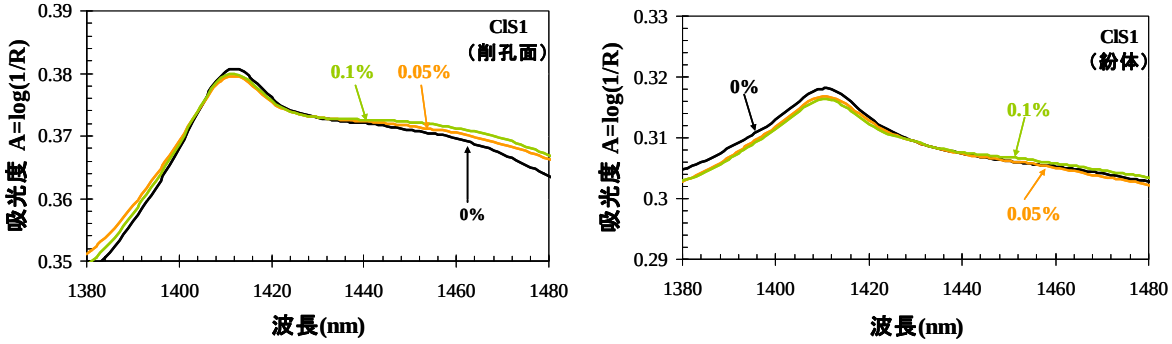
図－4.10 膨張に伴う吸光度スペクトルの変化（MS2　左：削孔面，右：紛体）



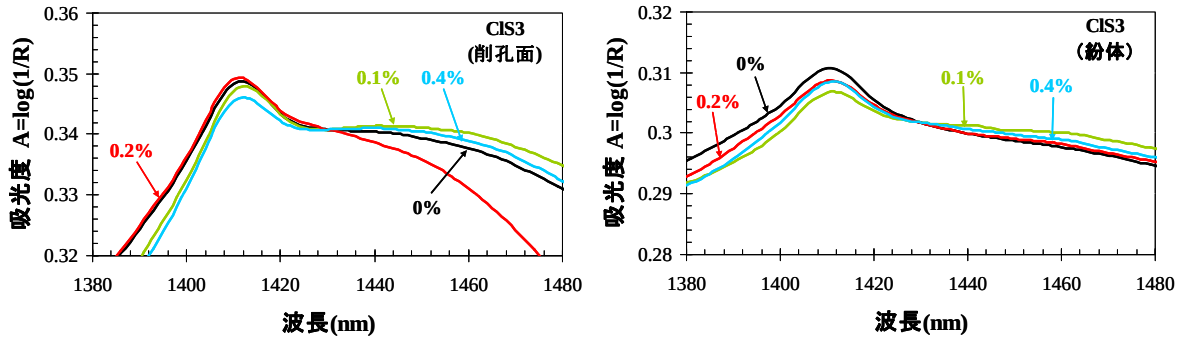
図－4.11 膨張に伴う吸光度スペクトルの変化（MS3　左：削孔面，右：紛体）



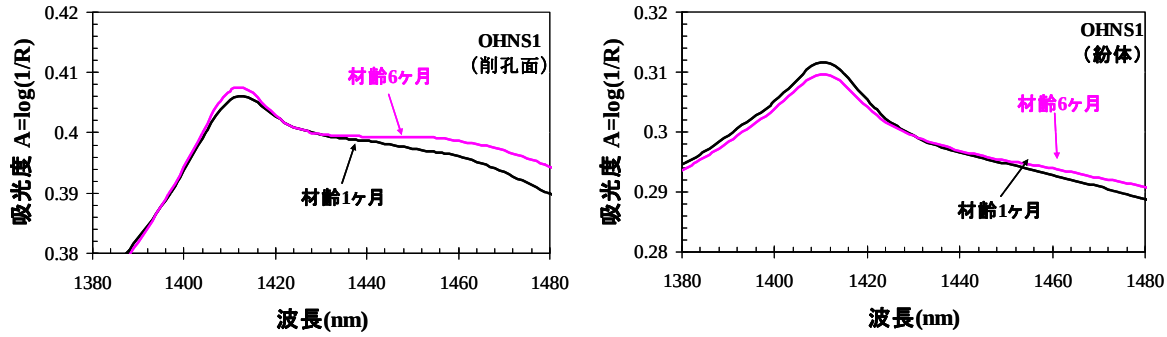
図－4.12 材齢に伴う吸光度スペクトルの変化（CINS1　左：削孔面，右：紛体）



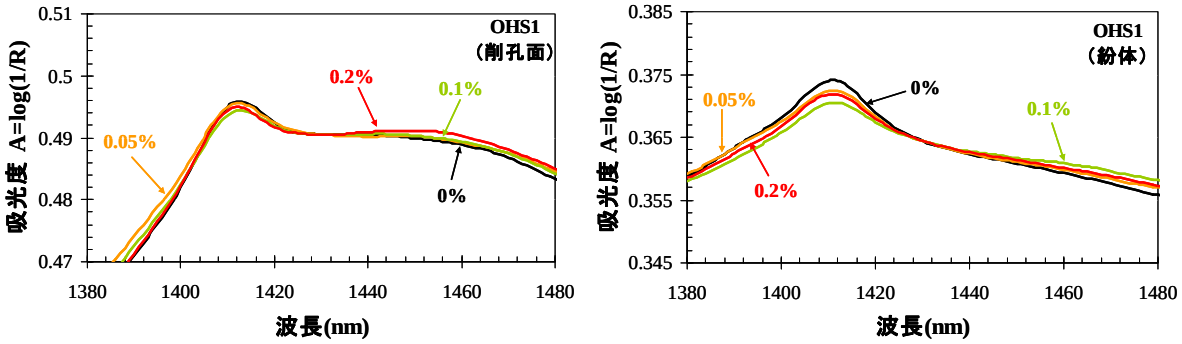
図－4.13 膨張に伴う吸光度スペクトルの変化（CIS1　左：削孔面，右：紛体）



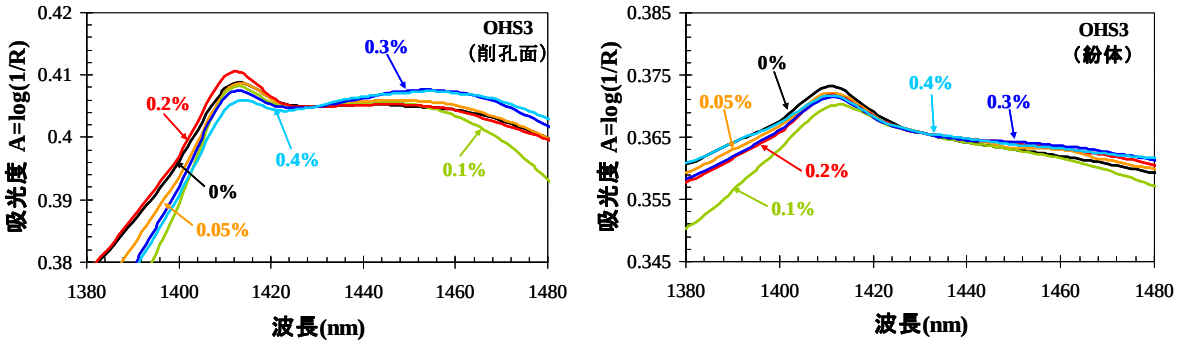
図－4.14 膨張に伴う吸光度スペクトルの変化（CIS3　左：削孔面，右：紛体）



図－4.15 材齢に伴う吸光度スペクトルの変化（OHNS1　左：削孔面，右：紛体）



図－4.16 膨張に伴う吸光度スペクトルの変化（OHS1　左：削孔面，右：紛体）



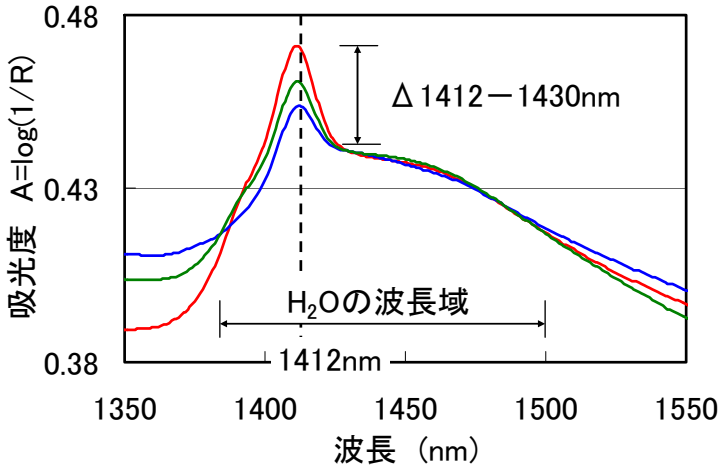
図－4.17 膨張に伴う吸光度スペクトルの変化（OHS3　左：削孔面，右：紛体）

(2) **差吸光度**

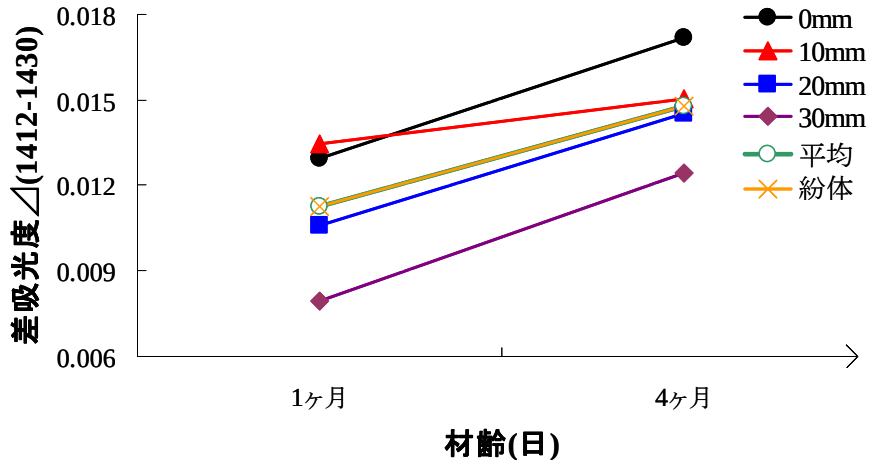
供試体の表面からドリルで 0，10，20，30mm の深さまで削孔し，それぞれの削孔先端面を近赤外分光法により測定を行った。吸光度スペクトルの変化を定量的に表すために差吸光度を計算した。波長 1,412nm 付近における差吸光度とは、**図－4. 18** に示すように、ほとんど吸光度が変化しない波長 1,430nm から波長 1,412nm における吸光度のピーク高さを求めたものである。ここで，モルタルおよびコンクリートの膨張率との関係を**図－4. 19** から**図－4. 27** に示す。なお，供試体の記号 M はモルタル，その後に続く数字は細骨材の種類 S1，S2，S3 を表す。

図－4. 19 から**図－4. 27** によると，MS1，CINS1 などの反応性骨材を含有しておらず，ASR が生じていない供試体については，材齢の進行に伴って，セメントの水和反応が進み，モルタルやコンクリート中の $Ca(OH)_2$ 含有量が若干増加するものと考えられる。これにより，**図－4. 19** のように波長 1,412nm の差吸光度が増加したものと考えられる。

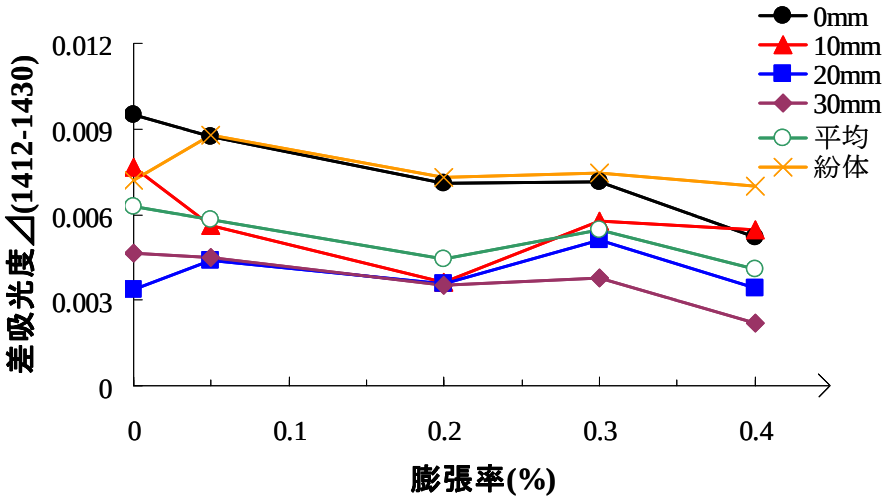
一方で，膨張率測定で膨張が確認されている MS2，MS3，CIS1，CIS3，OHS1，OHS3 について，深さごとに多少ばらつきはあるが値が下がっていく傾向が見られる。表面から深度が増すほど顕著に差吸光度の減少が見られる。これは，供試体の表層に比べアルカリ溶出の少ない内部で ASR が進行しやすいためであると考えられる。また，モルタルよりもコンクリートで明確な傾向が見えにくいのは，モルタル部分の測定を行っていても，粗骨材の影響を若干受けることと，材料としてのばらつきが大きいことが原因と考えられる。



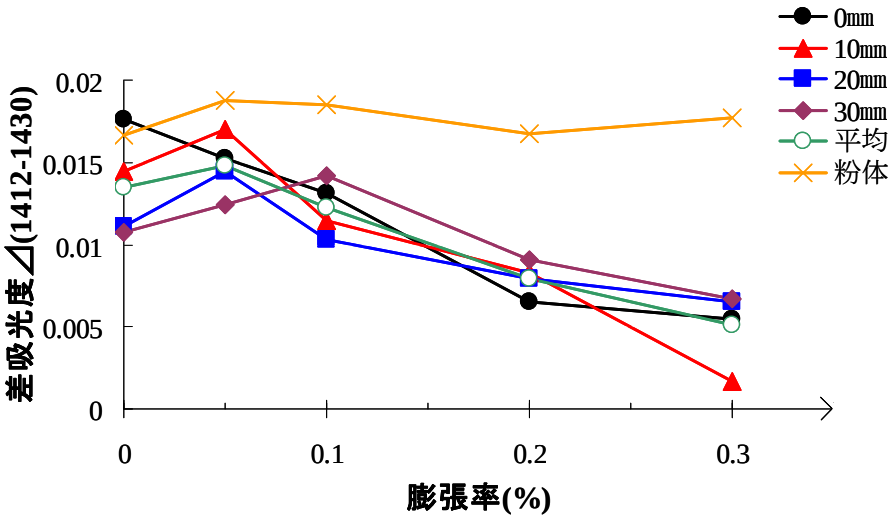
図－4. 18 差吸光度の定義



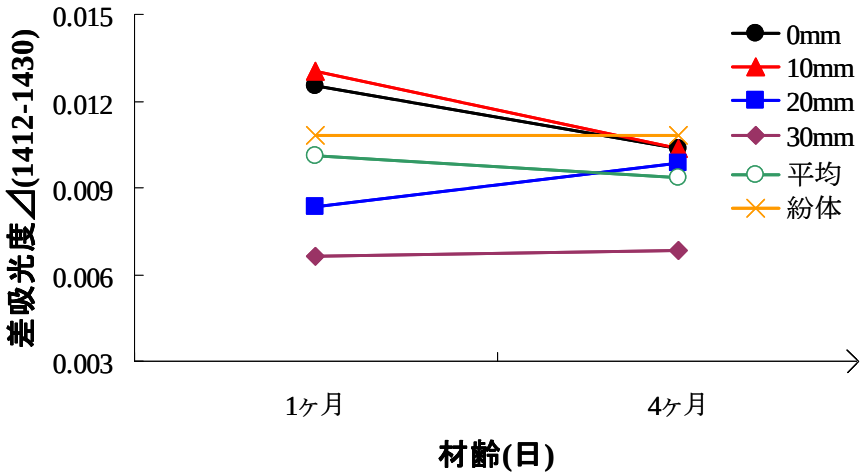
図－4.19 差吸光度と膨張率の関係（MS1）



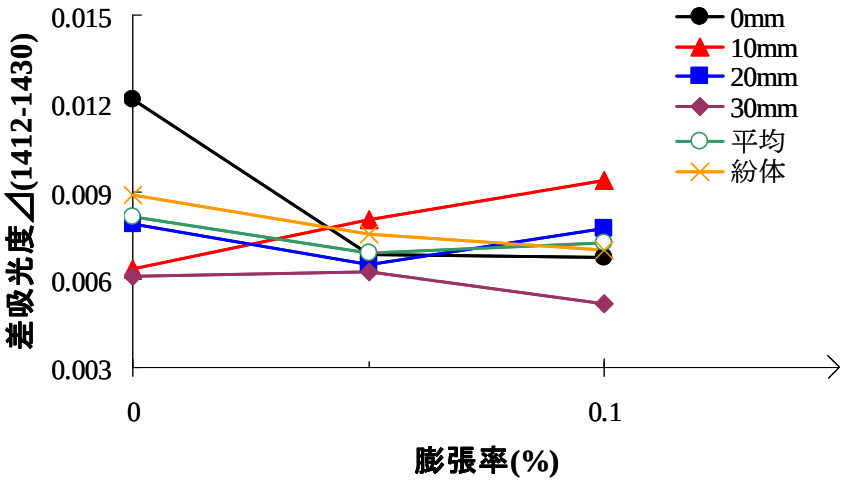
図－4.20 差吸光度と膨張率の関係（MS2）



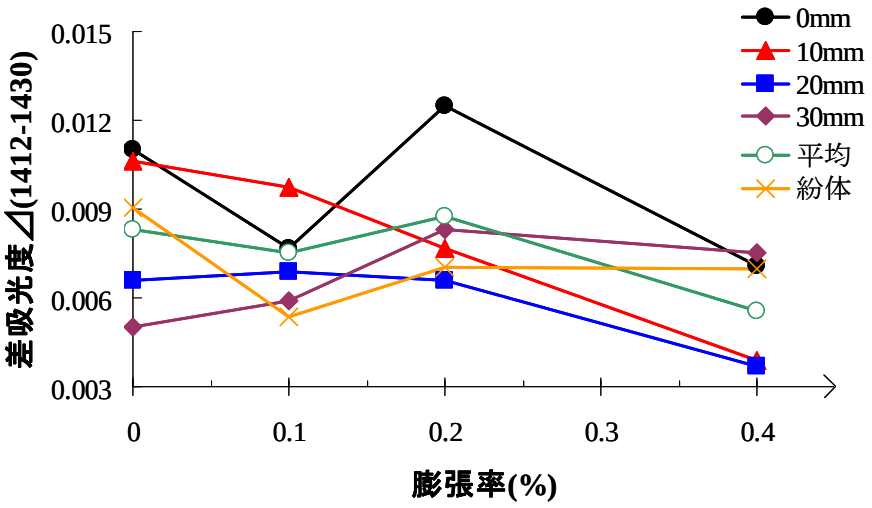
図－4.21 差吸光度と膨張率の関係（MS3）



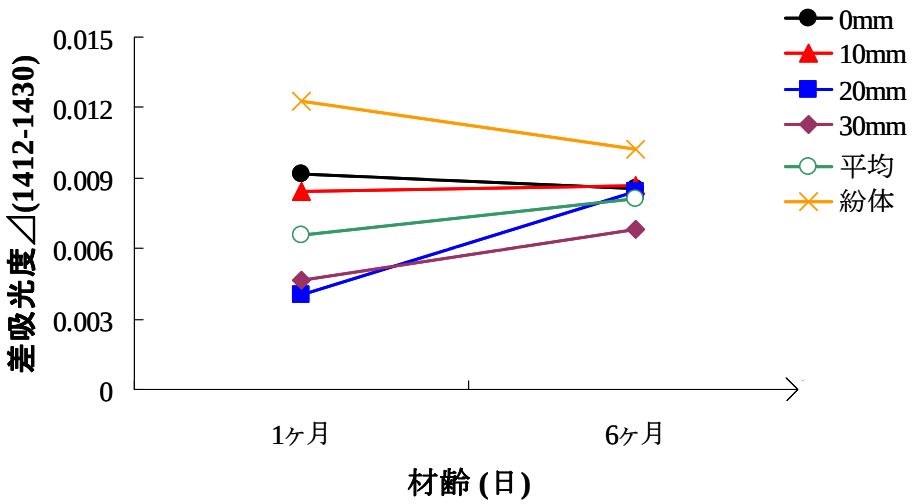
図－4.22 差吸光度と膨張率の関係（CINS1）



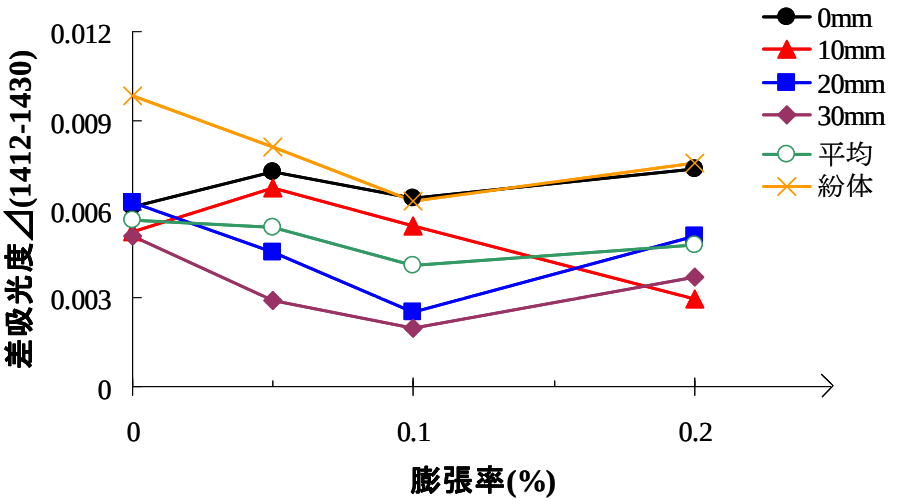
図－4.23 差吸光度と膨張率の関係（CIS1）



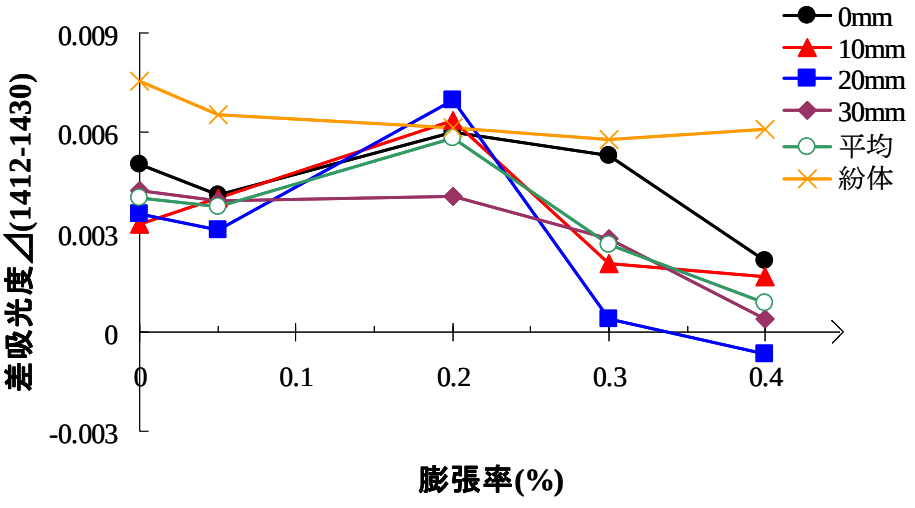
図－4.24 差吸光度と膨張率の関係（CIS3）



図－4.25 差吸光度と膨張率の関係（OHNS1）



図－4.26 差吸光度と膨張率の関係（OHS1）



図－4.27 差吸光度と膨張率の関係（OHS3）

4.2.3 細孔溶液中のイオン濃度分析

（1） 細孔溶液中の抽出

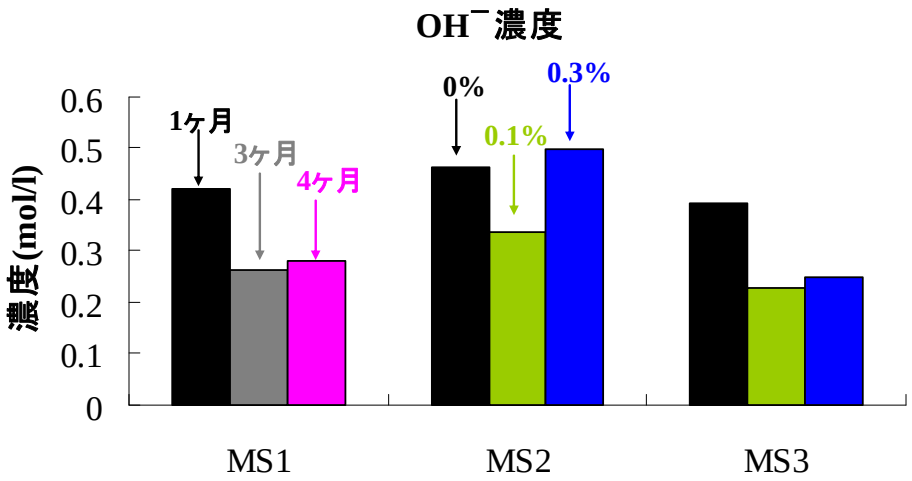
28 日間封緘養生後，促進 ASR 環境に静置し，膨張率が 0，0.1，0.3%となった時点でモルタル円柱供試体から高圧抽出法によって細孔溶液を抽出した。なお，MS2，MS3 の供試体は膨張率が 0.3%を迎えたときに**写真－4.5** のようなひび割れが確認されたため，細孔溶液の値にひび割れ中の間隙水の影響が含まれている可能性が考えられる。

写真－4.5 膨張率 0.3%のひび割れ状況（MS3）

（2） 細孔溶液中の OH^-濃度

高圧抽出法によって抽出した細孔溶液中の OH^-濃度の比較を**図－4.28** に示す。

MS3 の OH^-濃度は，膨張率の増加に伴い大きな減少傾向が見られる。これは，細孔溶液中の OH^-が反応性骨材のシリカ成分と反応して $Si\text{-}OH + Na^+ + OH^- \rightarrow Si\text{-}O\text{-}Na^+ + H_2O$ の化学式でアルカリシリカゲルを生成し，シリカの溶解が進むにつれ，OH^-イオン濃度が低下したものと考えられる[4.5]。

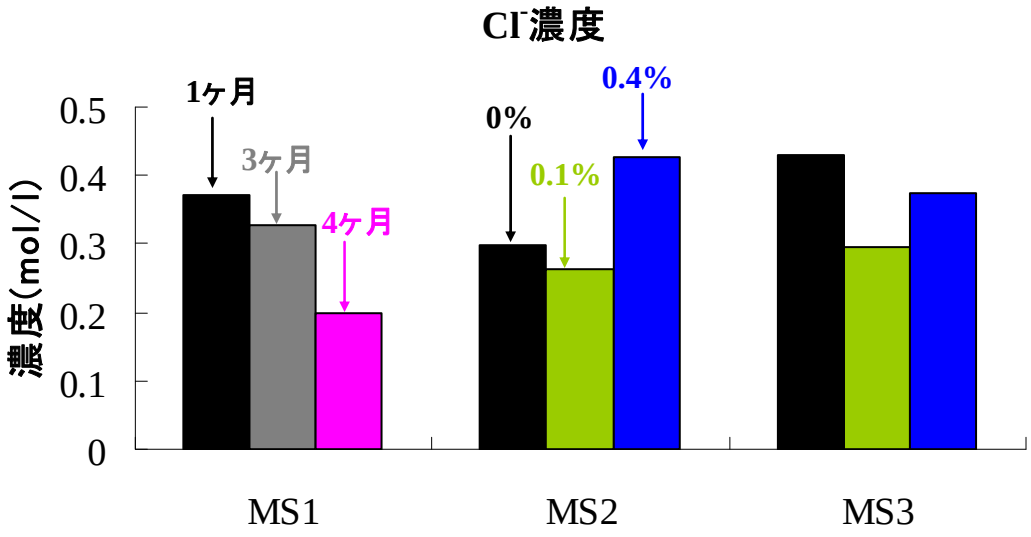


図－4.28 細孔溶液中の OH^-濃度

(3)　細孔溶液中の Cl^- 濃度

高圧抽出法によって抽出した細孔溶液中の Cl^- 濃度の比較を図－4.29 に示す。

MS3 の Cl^- 濃度は，膨張率の増加に伴い減少傾向が見られる。川村ら[4.6]は，Cl^- イオンとアルカリシリカゲルとの間に Langmuir 型の吸着現象が生じている可能性あると示唆している。アルカリシリカゲルの構造から考えて，細孔溶液中の Cl^- イオンとアルカリシリカゲルの構造中の OH^- イオンとの間に陰イオン交換が生じていると考えられている。このことから，細孔溶液中の Cl^- イオンを消費して ASR が進行することで Cl^- イオン濃度が低下したと考えられる。

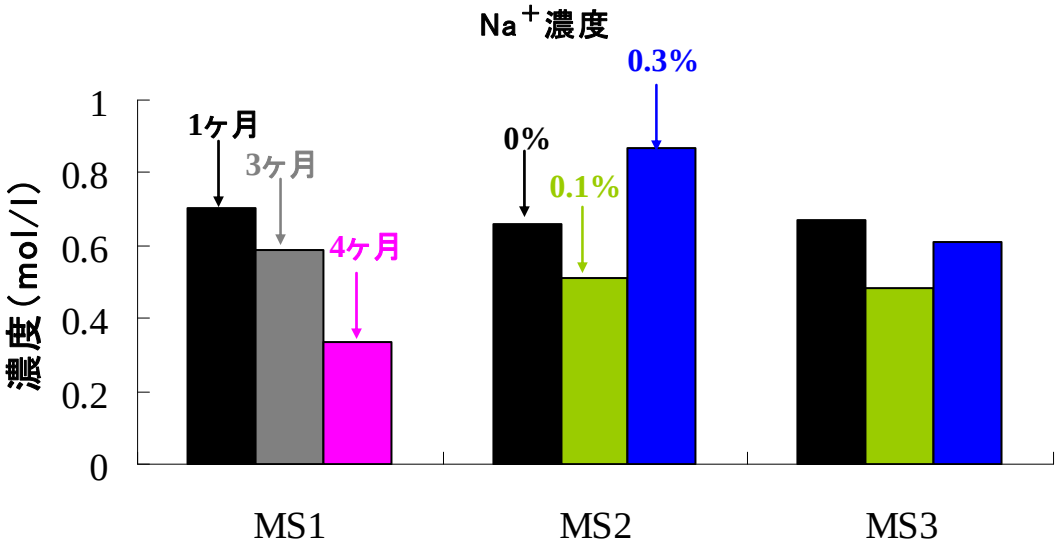


図－4.29 細孔溶液中の Cl^- 濃度

(4)　細孔溶液中の Na^+濃度

高圧抽出法によって抽出した細孔溶液中の Na^+濃度の比較を図-4.30 に示す。

MS3 の Na^+濃度は，膨張率の増加に伴い減少傾向が見られる。これは，細孔溶液中の Na^+が反応性骨材のシリカ成分と反応して，アルカリシリカゲルを生成したことによるものと考えられる[4.7]。

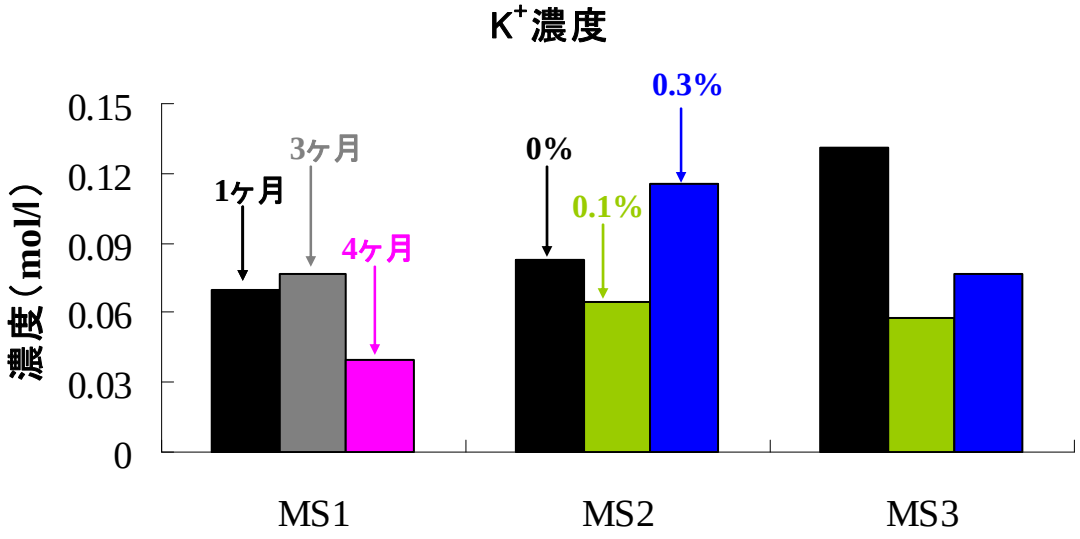


図－4.30 細孔溶液中の Na^+濃度

(5)　細孔溶液中の K^+ 濃度

高圧抽出法によって抽出した細孔溶液中の K^+ 濃度の比較を図－4.31 に示す。

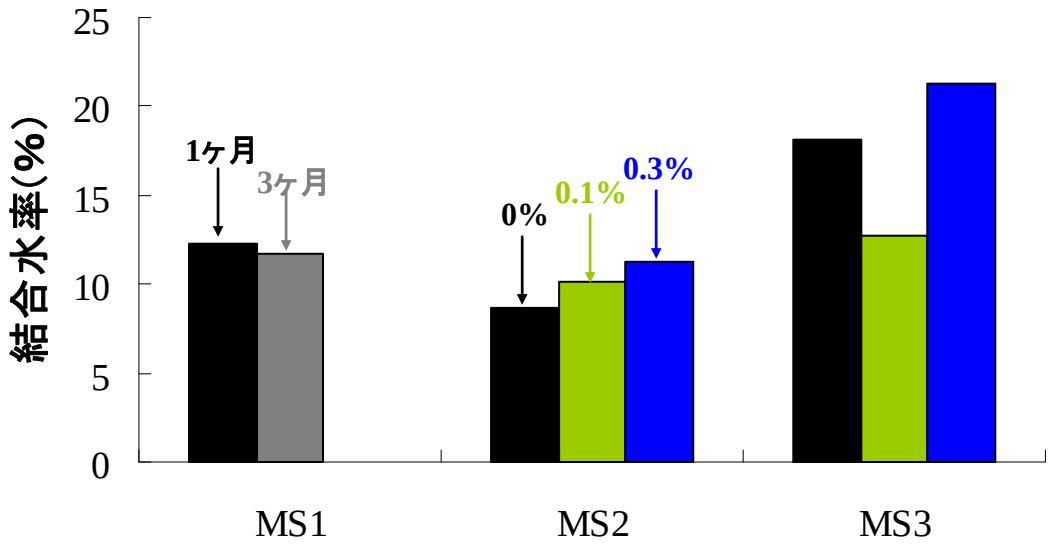
MS3 の K^+ 濃度は，膨張率の増加に伴い大きな減少傾向が見られる。これは，細孔溶液中の K^+ が反応性骨材のシリカ成分と反応して，アルカリシリカゲルを生成したことによるものと考えられる[4.7]。



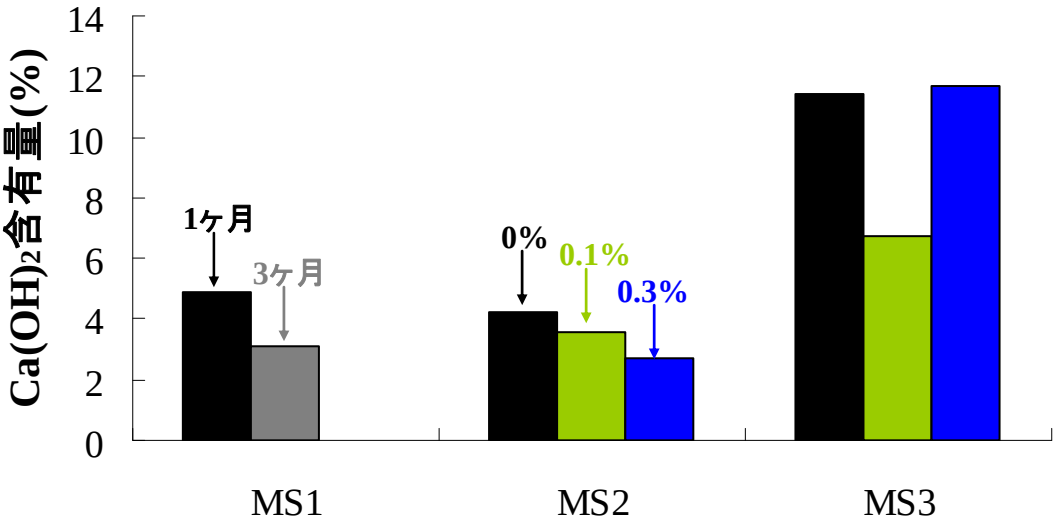
図－4.31 細孔溶液中の K＋濃度

4.2.4 硬化モルタル中の結合水率および Ca(OH)2

膨張率が 0，0.1，0.3%となった時点まで封緘養生を行なったモルタル供試体の結合水率を図－4.32 に，$Ca(OH)_2$ 含有率を図－4.33 に示す。なお，測定値は同一試験 3 回の平均値とした。



図－4.32 結合水率の比較

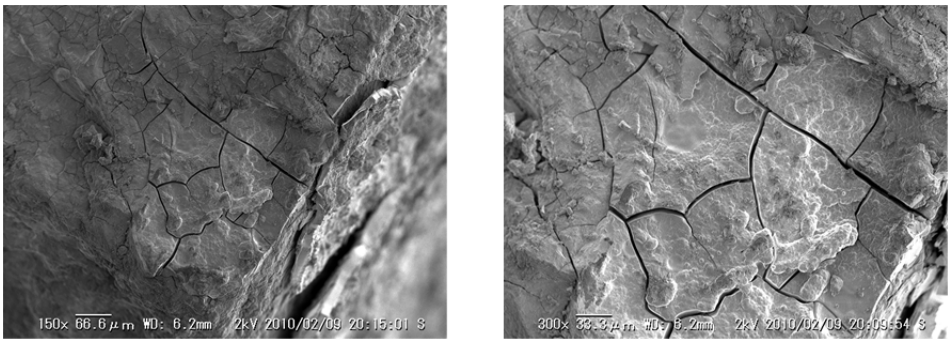


図－4.33 $Ca(OH)_2$ の比較

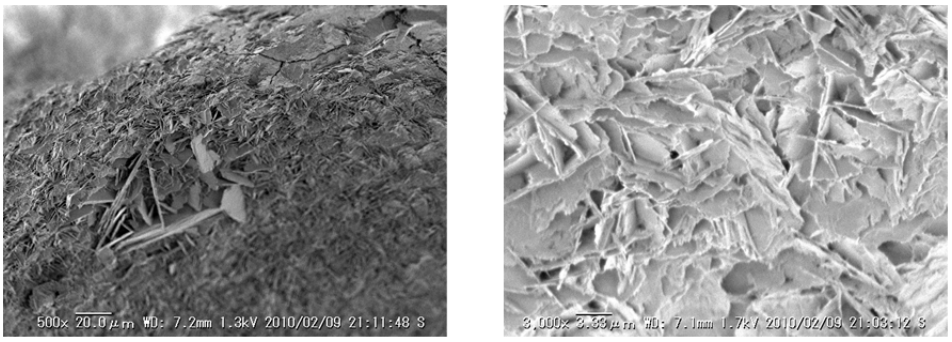
4.2.5 モルタルの電子顕微鏡観察結果

28 日間封緘養生後，促進 ASR 環境に静置し，膨張率が 0，0.1，0.3%となった時点でモルタル円柱供試体をハンマーで砕き，水和停止した後の試料について，電子顕微鏡観察を行った。MS2 の膨張率 0.3%，MS3 の膨張率 0.1%，0.3%のそれぞれの電子顕微鏡結果を**図－4.34**，**図－4.35**，**図－4.36** に示す。

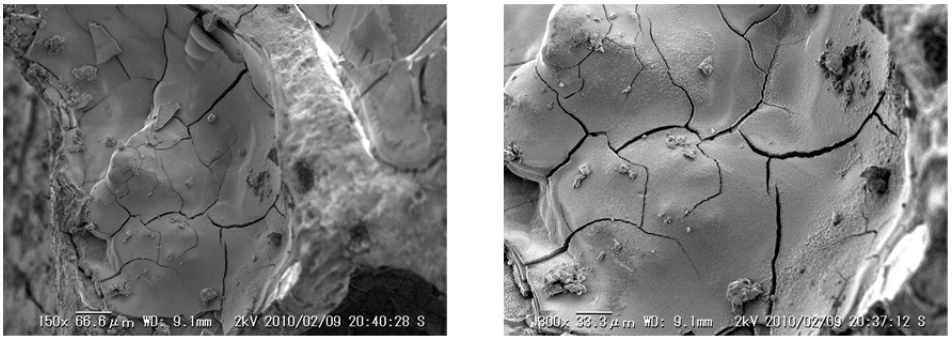
図－4.34 に示す MS2 の膨張率の 0.3%の SEM 画像は，**図－4.37** のアルカリ - カルシウム - シリカ型のゲルの可能性が高く，**図－4.36** に示す MS3 の膨張率 0.3%の SEM 画像は，左のアルカリ - シリカ型と思われる。また，**図－4.35** に示す MS3 の膨張率 0.1%の SEM 画像のエトリンガイトらしき周辺に見られたのは，**図－4.38** に示すモノサルフェート水和物もしくは，**図－4.39** に示す C-S-H(TypeⅡ)の可能性が考えられる[4.8]。



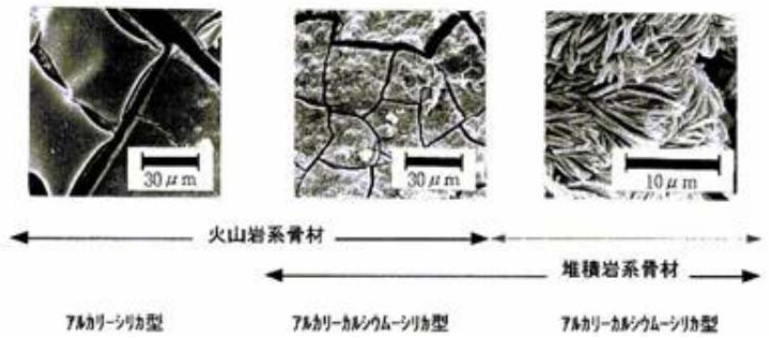
図－4.34 膨張率 0.3%の MS2 の SEM 画像（右：150 倍　左：300 倍）



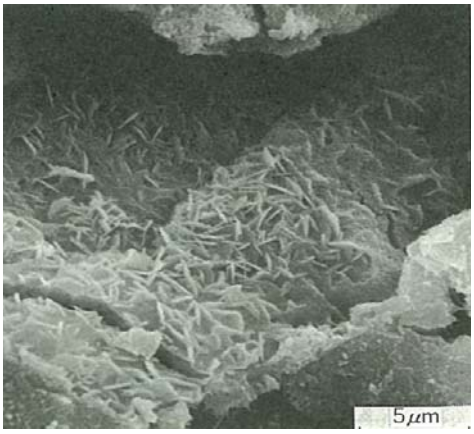
図－4.35 膨張率 0.1%の MS3 の SEM 画像（右：500 倍　左：3000 倍）



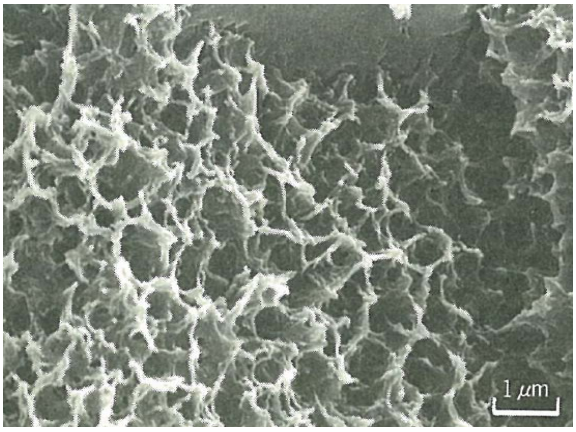
図－4.36 膨張率 0.3%の MS3 の SEM 画像（右：150 倍　左：300 倍）



図－4.37 アルカリーシリカの種類



図－4.38 普通セメントモルタル中のモノサルフェート[4.8]

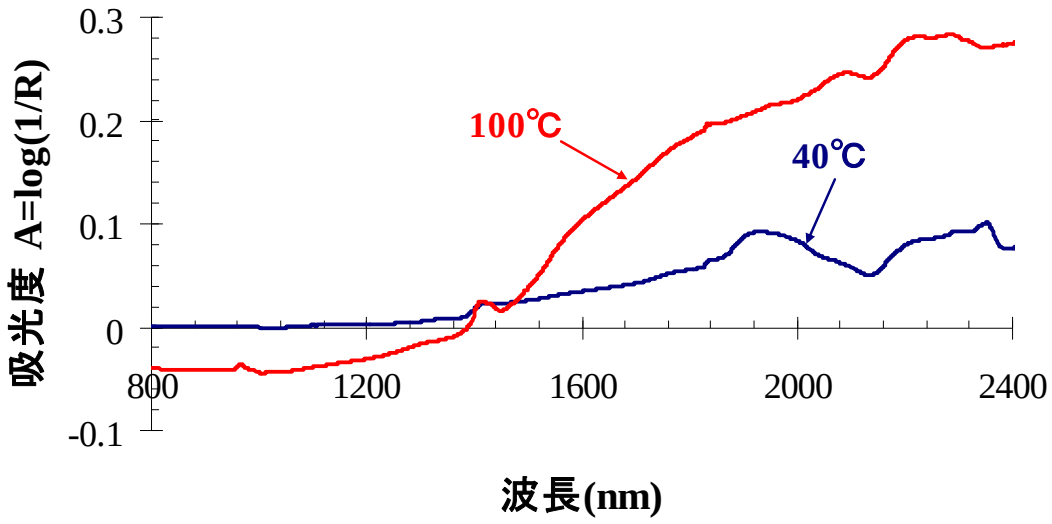


図－4.39 TypeⅡ C-S-H の SEM 画像[4.8]

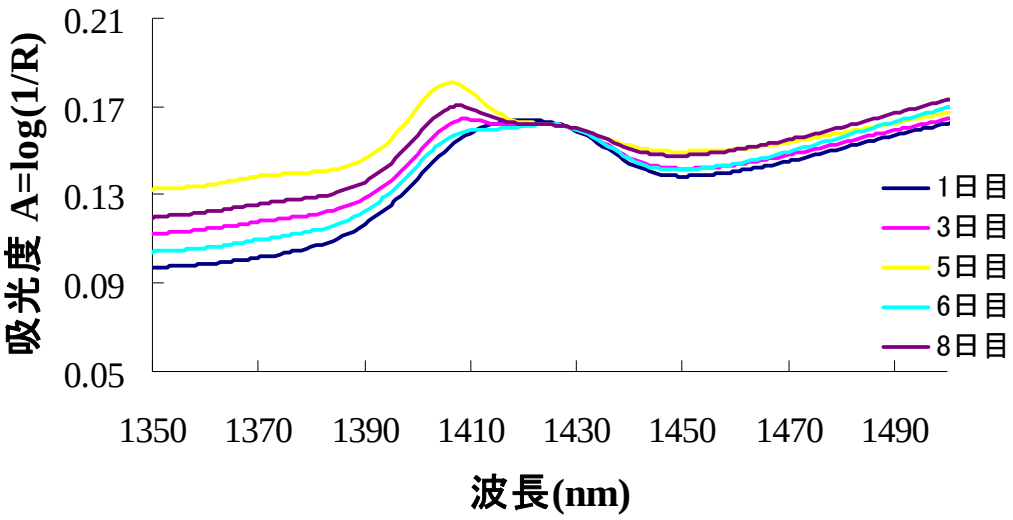
4.2.6 人工アルカリシリカゲルの合成と各種測定

NaOH，SiO_2 を $SIO_2/Na_2O=3.7$ のモル比[4.9]で調整し，H_2O については NaOH と SiO_2 の総質量の約 5 分の 1 を加え，40℃の恒温状態で 1 週間静置した後，40℃および 100℃の恒温室で乾燥させた試料の吸光度スペクトルの測定結果を**図－4.40**, 100℃の恒温室で乾燥させて 1 週間の経時変化ごとに吸光度スペクトルを測定した結果を**図－4.41**，電子顕微鏡による観察結果を**図－4.42** に示す。

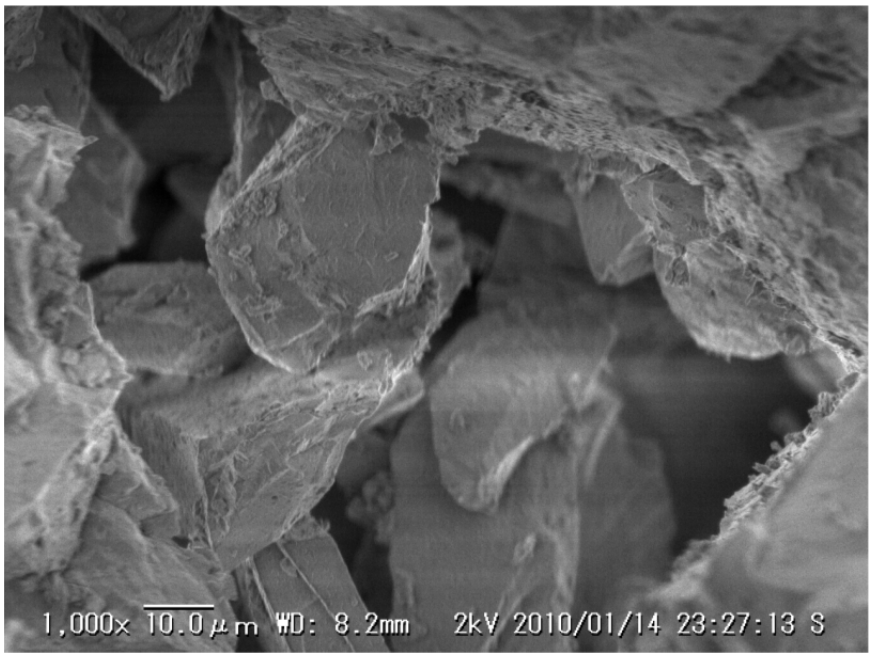
図－4.40 では，40℃で乾燥させた後に測定した吸光度スペクトルよりも，100℃の恒温室で乾燥させた後に測定した吸光度スペクトルの方が，全体的に吸光度の値は高くなっている。**図－4.41** では，波長 1,412nm 付近の吸光度にピークがあまり見られないことから，アルカリシリカゲルが生成されたことによって OH^- イオンが消費されたと考えられる。また，**図－4.42** の電子顕微鏡観察の結果からは，アルカリシリカゲルを確認することができたと考えらえる。



図－4.40 吸光度スペクトル



図－4.41 吸光度スペクトルの経時変化



図－4.42 アルカリシリカゲルの SEM 観察（40℃で 1 週間静置した試料）

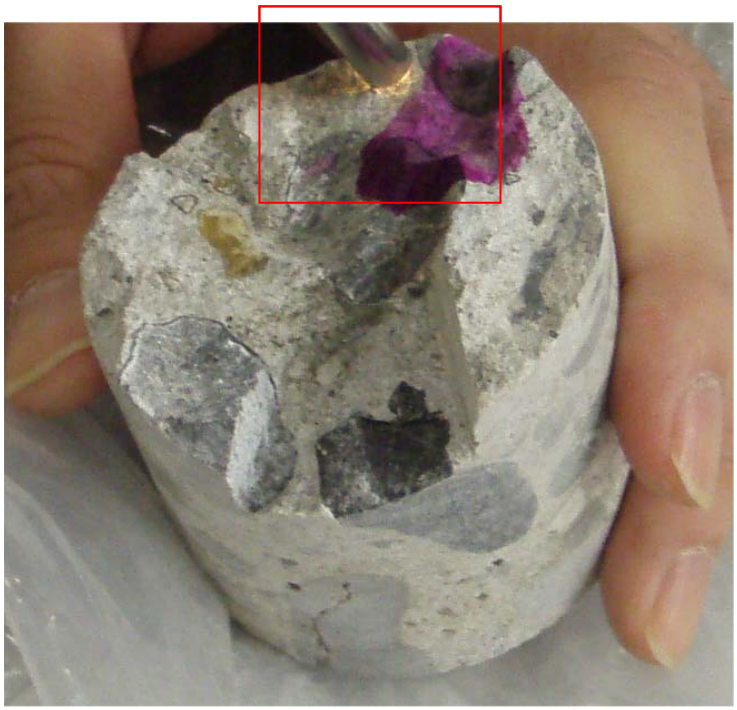
4.2.7 ASR により劣化した実構造物コアサンプルを用いた測定

東北地方にあるアルカリ骨材反応が生じた橋梁構造物から採取したコアに対して，破砕面を近赤外分光法により吸光度スペクトルを測定した。コア破砕面は測定直前にフェノールフタレインを噴霧して中性化の有無を確認した。この結果，**写真－4.6**，**写真－4.7**，**写真－4.8** に示すように中性化は生じていなかった。測定に用いたプローブは**写真－4.7** に示すように，近接により直径 3mm の範囲が測定可能な細径棒状プローブを使用し，反応リムを有する骨材，白色ゲル部，モルタル部（ゲルやリムを除く無反応らしき箇所）を個別に測定した。その結果を**図－4.43** に示すが，モルタル部は波長 1,412nm に吸光度のピークが存在しているのに対して、白色ゲル部は波長 1,412nm に吸光度のピークが存在していない。

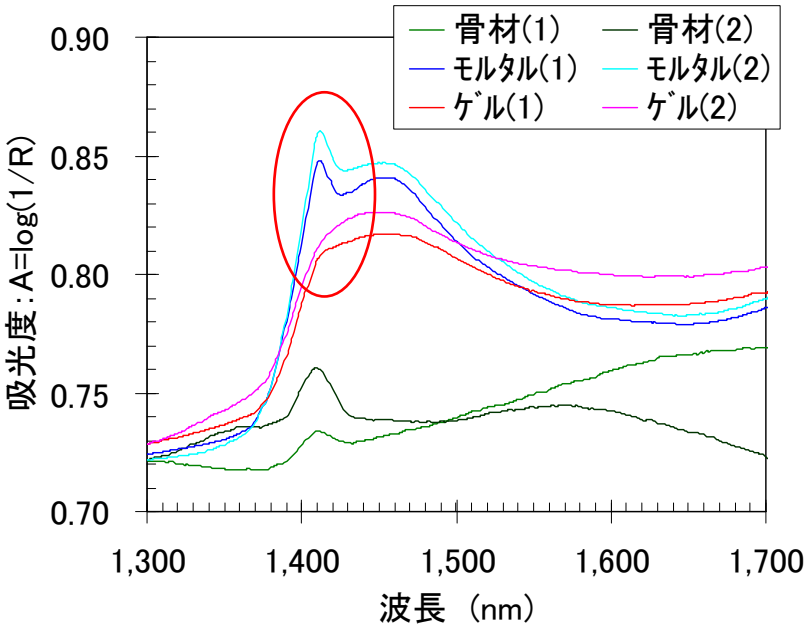
また，実構造物の電子顕微鏡観察結果を**図－4.44** に示す。**図－4.44** によるとアルカリシリカゲルが生成していることが分かる。以上の点から，ASR 膨張により劣化構造物を近赤外分光法により判別することが可能であると考えられる。

写真－4.6 コア（試料 B）

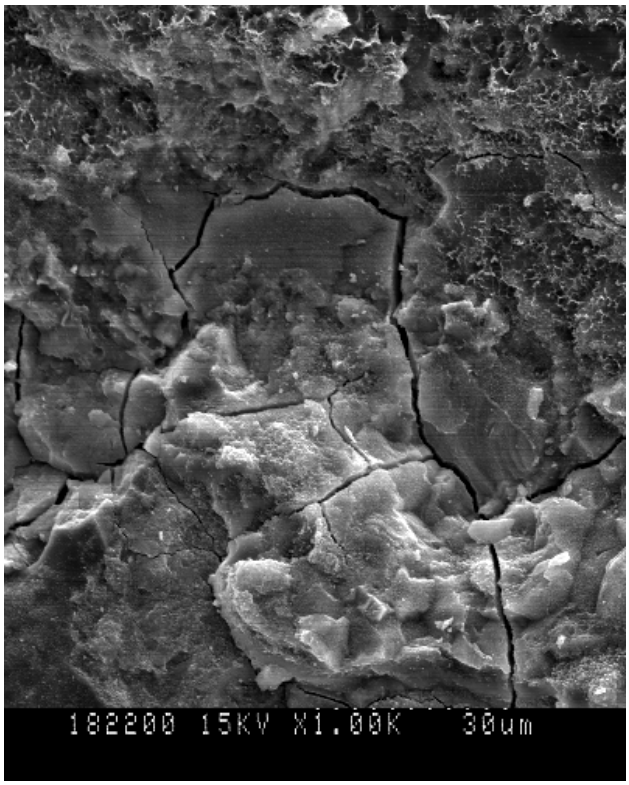
写真－4.7 測定状況



写真－4.8 測定箇所



図－4.43 試料 B の吸光度スペクトル



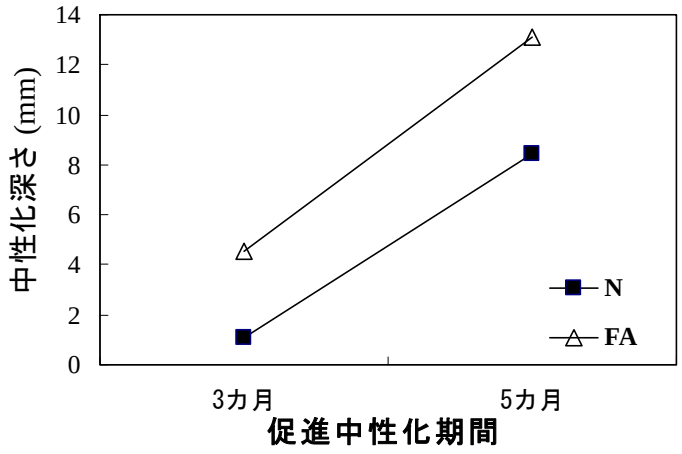
図－4.44 白色ゲルの SEM 観察結果

4.3 中性化の影響が ASR および中性化の検出に与える影響

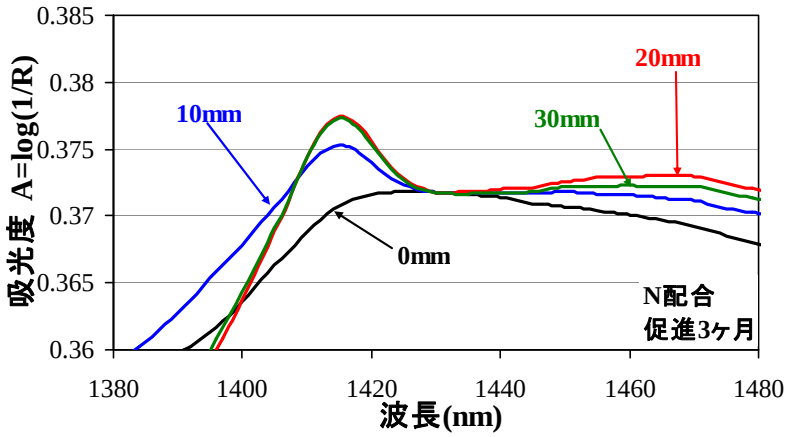
4.3.1 促進中性化による吸光度スペクトルの変化

促進中性化を行ったコンクリート供試体に関して，3 ヶ月または 5 ヶ月の促進を行った時点におけるコンクリートの中性化深さを**図－4.45**，波長 1412 nm 付近のコンクリート表面から 0，10，20，30 mm における平均吸光度スペクトル曲線を**図－4.46** から**図－4.49** に示す。また，促進中性化供試体中の差吸光度（ΔA1,412nm－1,430nm）分布を**図－4.50** に示す。なお，**図－4.50** 中の凡例で配合記号の後の括弧内は促進中性化期間を表している。**図－4.45** によると，N 配合，FA 配合ともに促進中性化期間に比例して中性化深さが大きくなっているが，フライアッシュを内割り混和した FA 配合では N 配合よりも大きな中性化深さを示している。これは，FA 配合では，単位セメント量が N 配合よりも少ないことで $Ca(OH)_2$ 生成量が少ないことと，フライアッシュのポゾラン反応で $Ca(OH)_2$ がさらに消費されることによる。**図－4.46** から**図－4.49** によると，同じ促進中性化をおこなっても，吸光度スペクトルの形状は大きく異なり，N 配合は表面から中性化の影響を受けていないコンクリート内部へ深さが大きくなると，徐々に吸光度ピークが大きくなっていることが明確に分かるが，FA 配合は全体的に吸光度ピークが判別しにくくなっている。これは，中性化した供試体表面のみならず，供試体内部においてもポゾラン反応の影響で $Ca(OH)_2$ 含有量が低下していることが原因と考えられる。

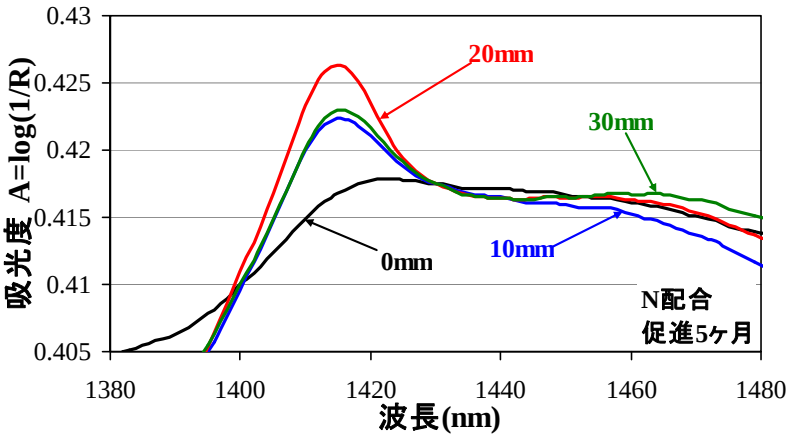
図－4.50 では，**図－4.46** から**図－4.49** では判別しにくかった波長 1412 nm 付近の吸光度ピークの変化が定量的に表現されている。N 配合では，中性化部分である表層位置のみがマイナスの差吸光度を示しているが，未中性化と判定された中性化フロント部分においてもコンクリート深部と比較して小さな差吸光度を示している領域が見られる。これは，フェノールフタレインでは判定できない炭酸化領域を検出している可能性がある。また，N 配合で 5 ヶ月の中性化促進を行った場合に，中性化部分の内部で差吸光度が大きくなっている領域が見られる。現時点では，その理由は不明であるが，コンクリートの炭酸化に伴い，Cl^- や Na^+ などの様々なイオンが，コンクリート中を移動，濃縮することが知られており，そのような現象に起因している可能性がある。FA 配合に関しては，未中性化部分も含めてマイナスの差吸光度で分布しているが，コンクリート表層の中性化部分では，特に小さな差吸光度を示しており，フライアッシュを混和した場合でも，ある程度の精度で中性化部分の判定は可能であると考えられる。



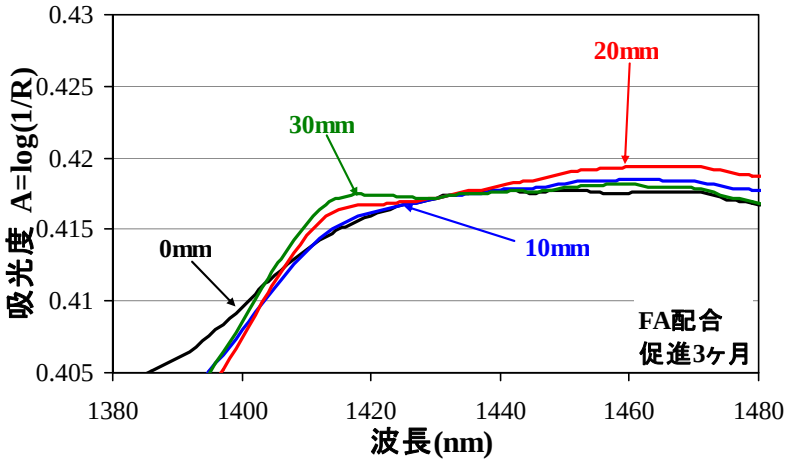
図－4.45 コンクリートの中性化深さ



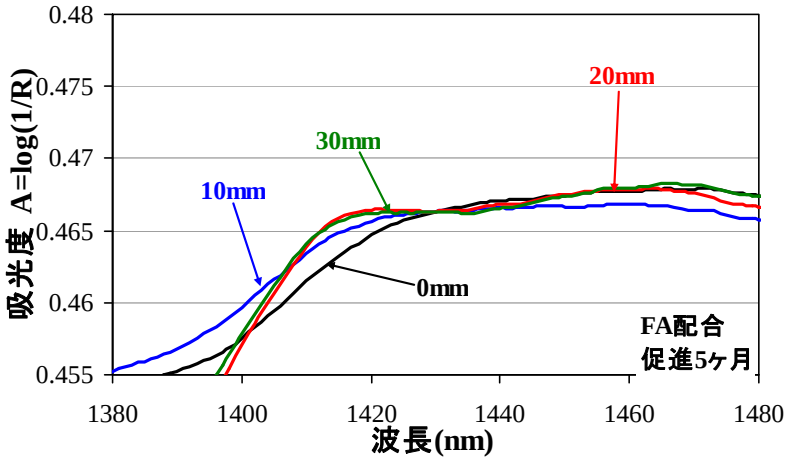
図－4.46 促進中性化供試体の吸光度スペクトル（FA 混和なし　促進 3 ヶ月）



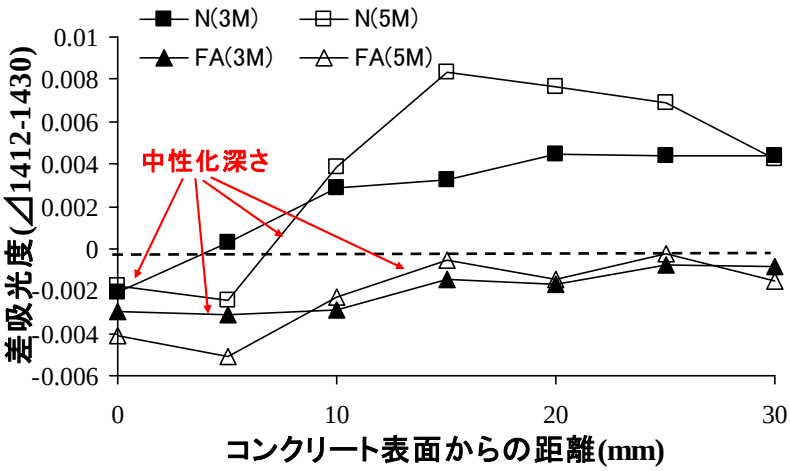
図－4.47 促進中性化供試体の吸光度スペクトル（FA 混和なし　促進 6 ヶ月）



図－4.48 促進中性化供試体の吸光度スペクトル（FA 混和あり　促進 3 ヶ月）



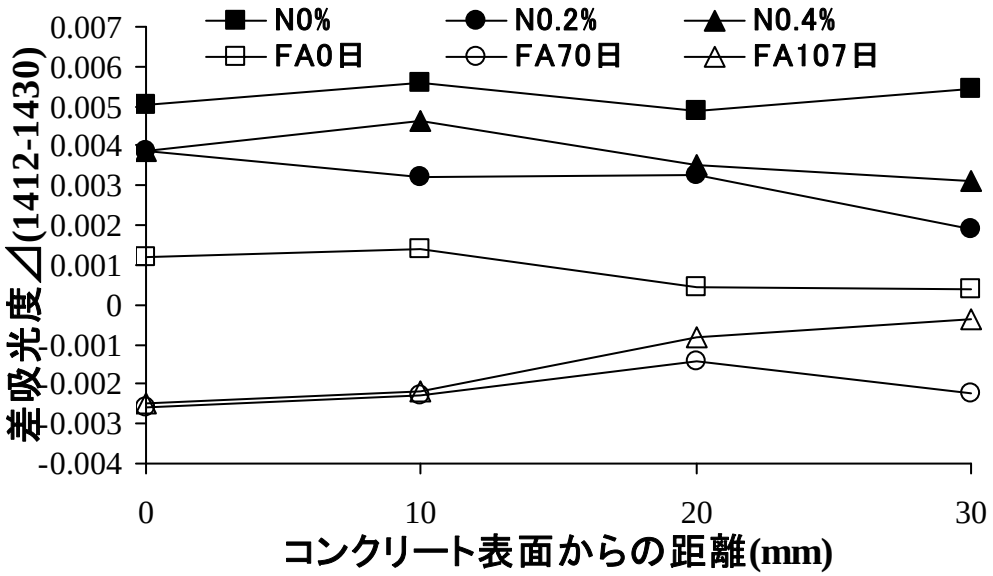
図－4.49 促進中性化供試体の吸光度スペクトル（FA 混和あり　促進 6 ヶ月）



図－4.50 促進中性化供試体中の差吸光度分布

4.3.2 フライアッシュ混和による差吸光度（ΔA1,412nm－1,430nm）分布

図－4.51 によると，全体的な傾向として N 配合と FA 配合では差吸光度の値に明確な違いがあり，フライアッシュを混和することで材齢や ASR の進行によらず小さな差吸光度を示している。特にポゾラン反応が進行したと考えられる促進 70 日あるいは 107 日の段階では，FA 配合は全体にマイナスの差吸光度を示しており，波長 1412 nm のピークがほぼ消失していることを表している。また，N 配合では，ASR が進行した場合に，差吸光度が減少しているが，膨張率 0.2%の場合よりも 0.4%の場合の方が若干大きな差吸光度を示している。このような比較的大きな膨張率では，波長 1412 nm の吸光度のみでは，膨張率診断は難しいと思われる。ただし，コンクリート内部方向に向かって差吸光度が減少する傾向を表しており，本手法でコンクリート内部の局部的な ASR の進行を診断できる可能性がある。



図－4.51 促進 ASR 供試体中の差吸光度分布

4.4 まとめ

本章では，現場で簡易に測定可能な近赤外分光法を応用することで，コンクリート中のアルカリシリカゲルの有無や ASR の検出，および，劣化程度把握の可能性について検討を行なった。本研究で得られた検討結果をまとめると次のようになる。

① 反応性骨材を用いたモルタルおよびコンクリート供試体は，ASR 促進環境に保管すると直ちに膨張を開始した。特に，ガラスカレットを細骨材に用いた供試体については，大きな膨張を示した。

② 表面から深度が増すほど顕著に差吸光度の減少が見られ，ASR による膨張が 0.1%～0.2%以上にあると波長 1,412nm の差吸光度（ΔA1,412nm－1,430nm）に減少が見られた。また，このような差吸光度の減少は，暴露表面からの深さが大きいほど減少が大きくなった。ただし，膨張率が 0.1%以下では ASR に対する明確な変化が確認されなかった。

③ 反応性骨材を含有するモルタルの ASR 膨張の増大に伴い，モルタル細孔溶液中の OH^- 濃度の減少，ならびに，$Ca(OH)_2$ に対する波長 1,412nm における吸光度スペクトル値の減少が見られた。

④ ASR により劣化した構造物から採取したコンクリートコアを用いて，近赤外分光法による吸光度スペクトルを測定した結果では，アルカリシリカゲル生成部分での波長 1,412nm における吸光度のピークが消失していた。

⑤ ASR および中性化とも OH 基の減少によって劣化判定が行われるが、差吸光度の深さ方向の分布を確認することにより、差吸光度分布が深さ方向にあまり変化が見られない場合は ASR，深さ方向に差吸光度の増加傾向が見られた場合は中性化というように，どちらの劣化に起因するかの判定が可能であることが示された。

⑥ フライアッシュを混和した場合は、中性化における差吸光度の変化が小さく、差吸光度のピークからの劣化判定は困難である。

参考文献

[4.1] 山戸博晃，鳥居和之，岸田年弘，吉田遼二：ガラス破砕砂の化学組成とアルカリシリカ反応性，コンクリート工学年次論文集，Vol.27，No.1，pp.1429-1434，2005

[4.2] 金田尚志：マルチスペクトル法によるコンクリートの劣化物質検出手法の開発,東京大学学位論文集,2004.9

[4.3] 中野綿一，アルカリ骨材反応の機構，セメント・コンクリート化学とその応用，セメント協会，pp93-pp101

[4.4] 佐々木孝彦，松田芳範，鶴田孝司，上原元樹：アルカリシリカ反応生成物の組成変化，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレード論文報告集，第 6 巻，pp.153-158，2006.10

[4.5] 川村満紀，S.チャタジー：コンクリートの材料科学，森北出版，2002.9

[4.6] 川村満紀，市瀬誠，竹本邦夫：塩化物のアルカリ・シリカ膨張におよぼす影響，コンクリート工学年次論文報告集 11-1，pp.65-70，1989

[4.7] 二村誠二，福島正人：アルカリシリカ反応によるモルタル膨張に及ぼす細孔溶液中のアルカリ量の影響，コンクリート工学年次論文報告集 10-2，pp.727-732，1988

[4.8] セメント協会：C&C エンサイクロペディア(セメント・コンクリート化学の基礎解説)，pp.25-28，2004.3

[4.9] 芦田公伸，上田隆雄，宮川豊章：リチウム系水溶液を用いたデサリネーションがアルカリ骨材反応の膨張に与える影響，材料(J.Soc.Mat.Sci.,Japan)，Vol.48，No.8，pp.901-906，1999.8

第5章 総合劣化診断システムの提案

5.1 はじめに

第 3 章では，実構造物の測定を想定した塩分浸透形態の違い，ならびに，異なるセメント種類および塩分種類が吸光度スペクトルに与える影響について検討し，既往の研究と同様に波長 2,266nm 付近の吸光度変化から，コンクリート表面および内部における塩害の原因となる塩化物イオン濃度分布の推定が可能であることを明らかにした。

また，第 4 章では波長 1,412nm 付近の吸光度スペクトルの変化と重回帰分析により，コンクリート構造物における ASR および中性化の検出および劣化の定量評価が可能であることを明らかにした。

コンクリート構造物の劣化機構には，塩害，ASR，中性化が単独で生じているものや複合的に生じているものがあり，従来の劣化診断手法を用いた場合には，劣化機構に応じた様々な劣化診断手法を必要とし，それぞれの調査には現場におけるサンプリング，ならびに，実験室での事前準備や測定といった作業が必要となることで多くの時間と労力を必要としている。また，こうした調査は無作為にサンプリングを行っているため，劣化程度の低い箇所を無意味に調査している可能性があり，構造物にダメージを与えていると考えられる。

本章では，第 3 章，第 4 章で示した結果を組み合わせることにより，近赤外分光法の特徴を生かした 1 サンプリング 1 測定による多成分分析によって，コンクリート構造物における塩害，ASR，中性化の単独劣化の診断だけでなく，これらの複合劣化を含めた診断が可能となる総合劣化診断システムの提案を行う。

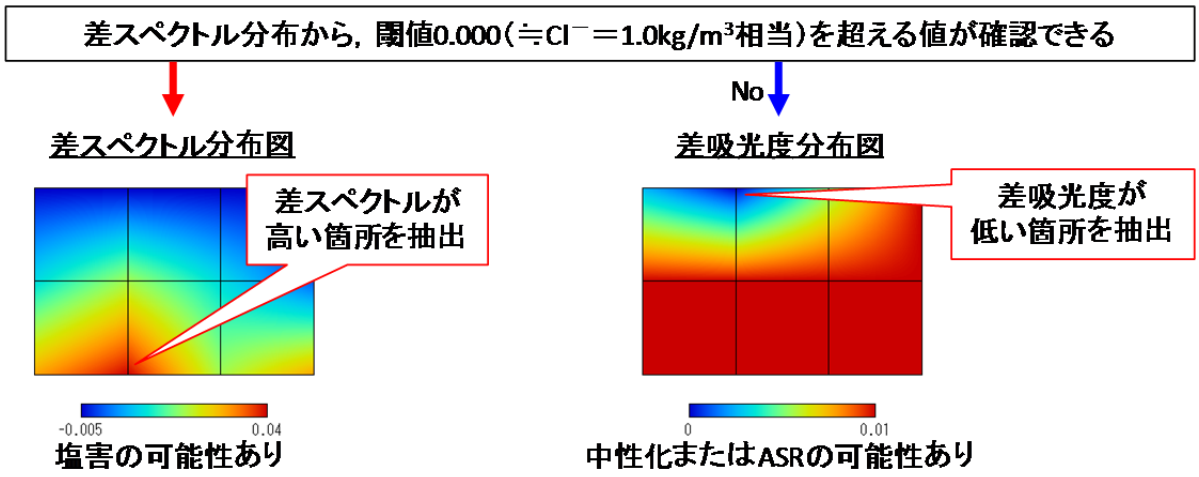
5.2 近赤外分光法を用いた総合劣化診断システムの提案

本節では，本研究で得られた知見を基に作成した総合劣化診断システムによる劣化診手順を提案する。大まかな診断手順としては，1 次診断によって詳細調査箇所のスクリーニングを行い，1 次診断によって抽出された箇所について 2 次診断（総合劣化診断）を実施する。

5.2.1 総合劣化診断システムの診断手順

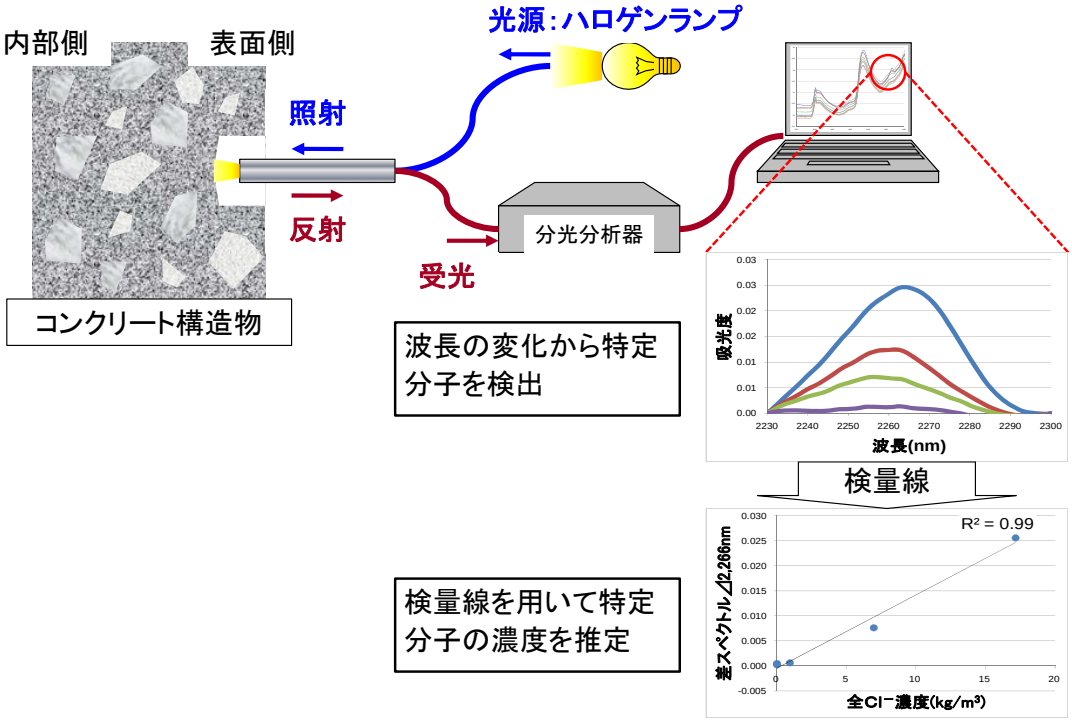
1 次診断によるスクリーニングでは，対象構造物に対して任意のスクリーニング範囲を設定し，近赤外分光法を用いて構造物表面の吸光度スペクトルを測定する。測定した吸光度スペクトルは，特定波長である 1,412nm および 2,266nm に着目し，差吸光度（Δ1,412nm－1,430nm）および差スペクトル（Δ2,266nm）を算出する。これらの算出結果を用いて，差吸光度および差スペクトルの等値線図（コンター図）をそれぞれ作成する。作成されたコンター図を基に構造物表面付近における相対的な評価を行い，維持管理上の重点箇所となる 2 次診断が必要な箇所を抽出する。

相対評価としては，まず差スペクトルに着目し，差スペクトルの分布図から既往の研究[5.1]～[5.6]を基に設定された閾値 0.000nm（≒Cl^-＝1.0kg/m^3 相当）を超える値があるかを確認する。差スペクトルの分布図に閾値を超える値があれば，塩害劣化の可能性があるとして当該箇所を抽出する。もし，閾値を超える値がなければ，次に差吸光度の分布図に着目し，差吸光度が最も低い箇所を抽出する。この際，差スペクトルの分布図と同様に既往の研究[5.1]～[5.6]を基に設定された閾値 0.000nm（ASR または中性化の可能性あり）以下の値に着目して抽出を行う。**図－5.1** に面分析における抽出例を示す。

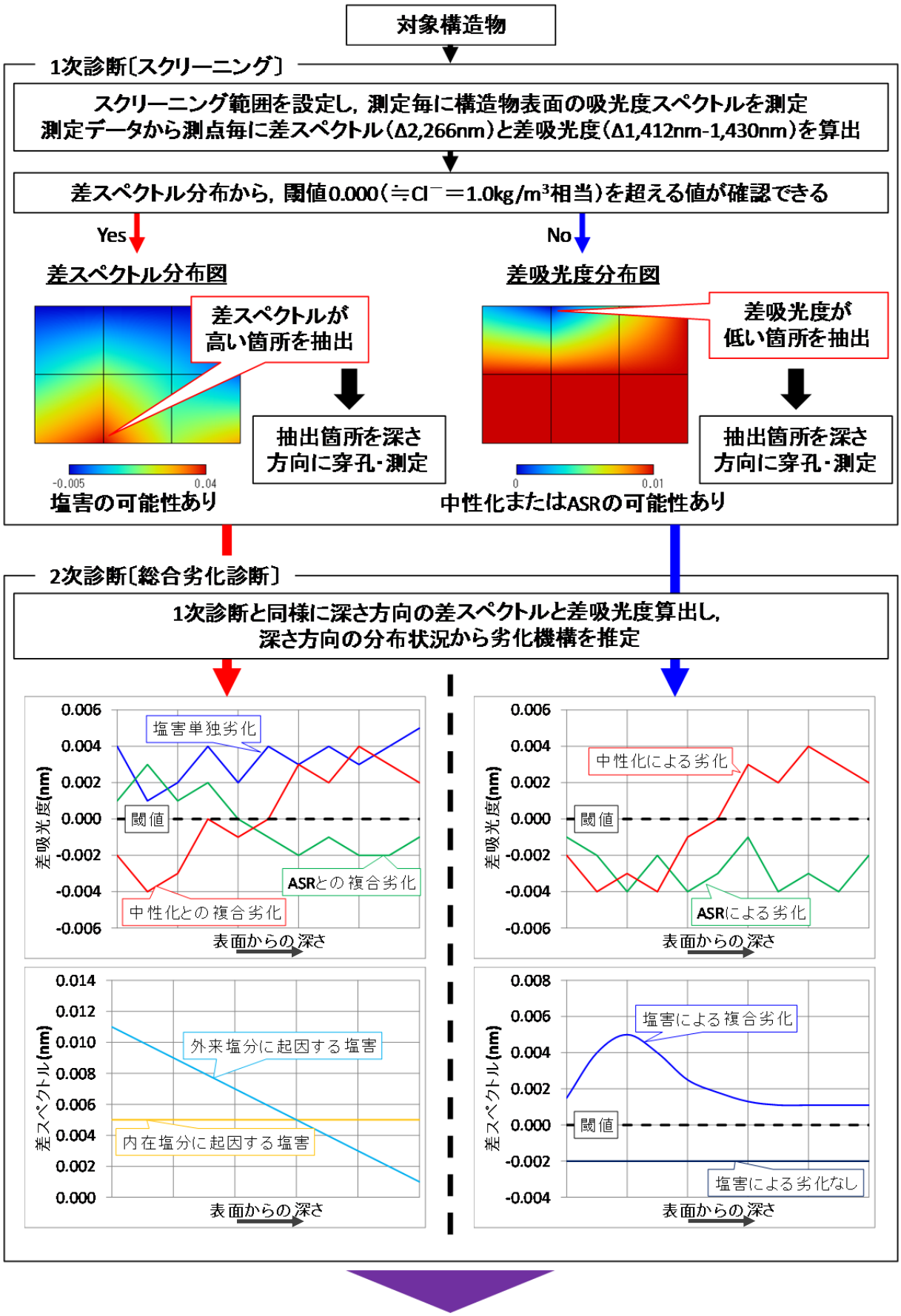


図－5.1 1 次診断による維持管理上の重点箇所の抽出イメージ

2 次診断による総合劣化診断では，1 次診断によって抽出された詳細調査箇所（維持管理上の重点箇所）に対してハンマードリルを用いて穿孔を行い，穿孔先端面の吸光度スペクトルを測定する。**図－5.2** に穿孔先端面の測定イメージを示す。吸光度スペクトルの測定は，穿孔深さに対して数 mm～数 cm ピッチで行い，深度毎に測定した吸光度スペクトルを基に特定波長である 1,412nm および 2,266nm に着目し，1 次診断と同様に差吸光度（Δ1,412nm－1,430nm）および差スペクトル（Δ2,266nm）の算出を行う。算出された値を基に，深さ方向に対する差吸光度および差スペクトルの深さ方向の分布を確認し，これらの分布状況や変化の度合いに応じて，コンクリート構造物の劣化診断として塩害，ASR，中性化の単独劣化，ならびに，複合劣化の診断を行う。**図－5.3**，**図－5.4** に総合劣化診断システムのフローを示す。

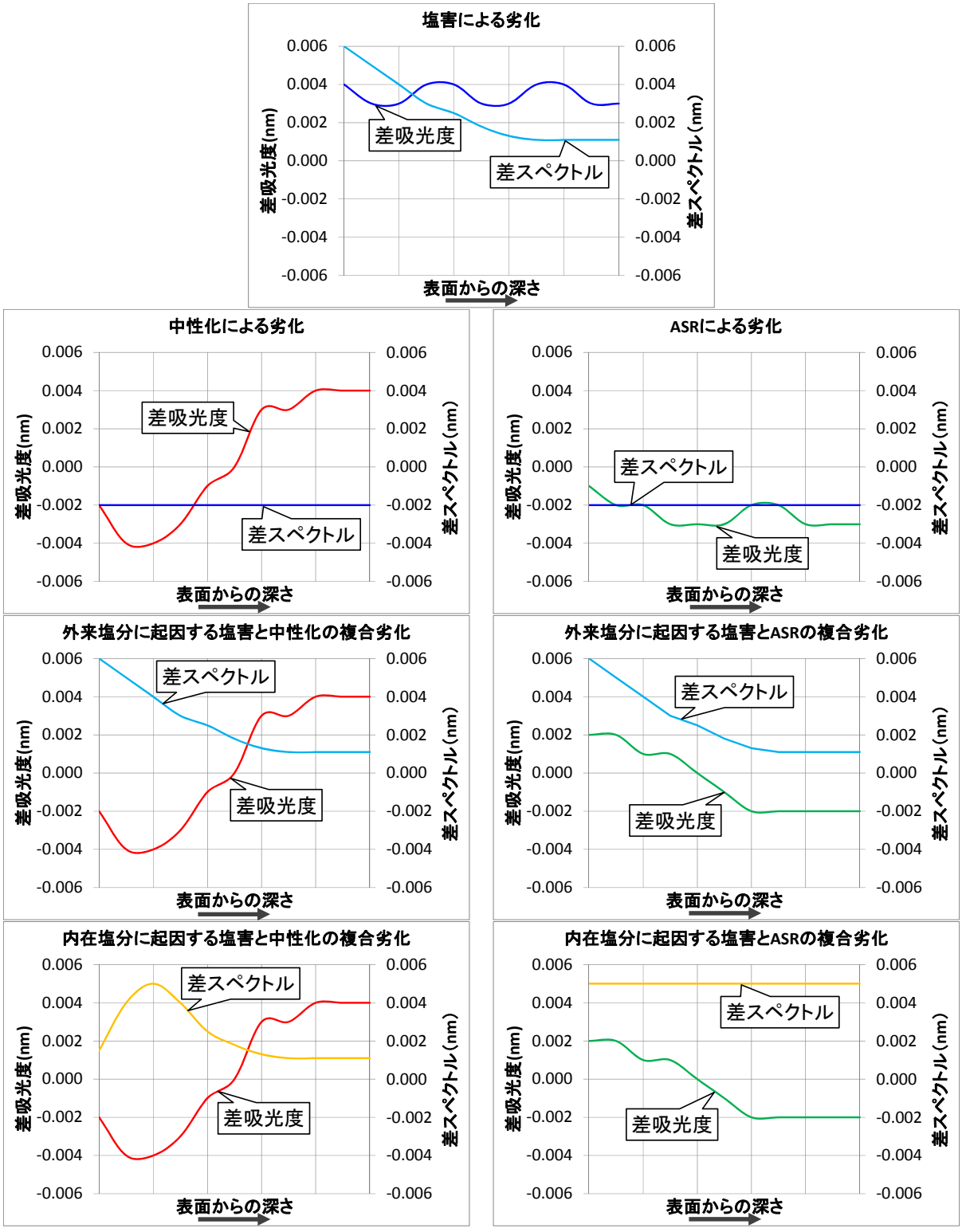


図－5.2 穿孔先端面の測定イメージ



図－5.3 総合劣化診断システム（その 1）

差吸光度および差スペクトルの深さ方向分布の組み合わせによる劣化機構判定



図－5.4 総合劣化診断システム（その 2）

5.2.2 総合劣化診断システムにおける作業手順

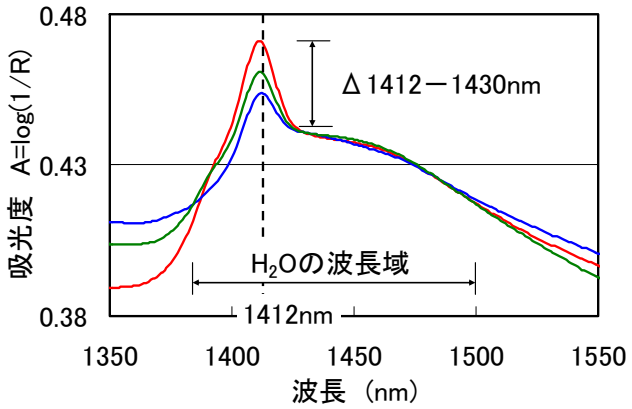
ここでは，総合劣化診断における具体的な作業手順について述べる。

まず，1 次診断によるスクリーニングでは，対象構造物に対して任意のスクリーニング範囲を設定し，構造物表面の付着物や汚れおよび中性化の影響を除去した後，スクリーニング範囲内を水平および鉛直方向に等間隔に区分した格子状の測線を作成する。この格子状の交点に対して，近赤外分光法を用いて構造物表面の吸光度スペクトルを測定する。具体的には，格子点毎に粗骨材の影響を除去した 5 点の吸光度スペクトルを測定し，格子点毎に吸光度スペクトルの平均化処理を行う。次に，平均化処理された吸光度スペクトルに対して，特定波長である 1,412nm および 2,266nm に着目し，**式－5.1** に示す算出式を用いて差吸光度（Δ1,412nm－1,430nm），**式－5.2** を用いて差スペクトル（Δ2,266nm）をそれぞれ算出する。これらを用いて，差吸光度および差スペクトルの等値線図（コンター図）をそれぞれ作成し，面分析によって構造物の表面付近に対する相対的な評価を行い，詳細調査が必要な箇所を抽出する。

$$\Delta A_{1,412} - A_{1,430} = A_{1,412} - A_{1,430} \qquad \text{式－5.1}$$

ここに，$\Delta A_{1,412}$-$A_{1,430}$ ：差スペクトル

$A_{1,412}$，$A_{1,430}$ ：波長 1,412 nm，波長 1,430 nm の吸光度



図－5.5 差吸光度の定義

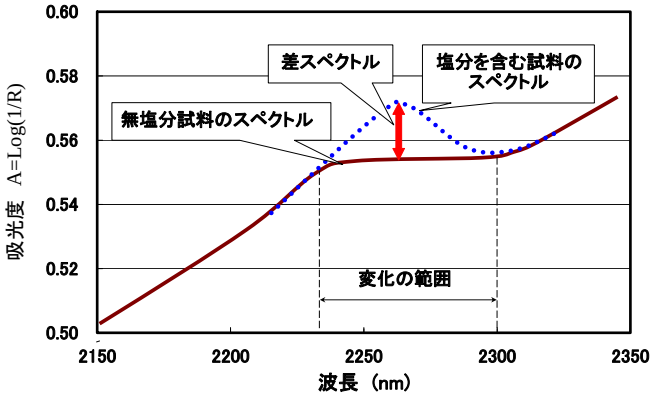
$$\Delta A_{2,266} = A_{2,266} - \left(Aa + \frac{Ab - Aa}{\lambda b - \lambda a} \times \left(\lambda_{2,266} - \lambda a \right) \right) \qquad \text{式－5.2}$$

ここに，$\Delta A_{2,266}$ ：差スペクトル

$A_{2,266}$ ：波長 2,266 nm の吸光度

λa，λb ：波長 a(2,230)，波長 b(2,300)

Aa，Ab ：各波長における吸光度



図－5.6 差スペクトルの定義

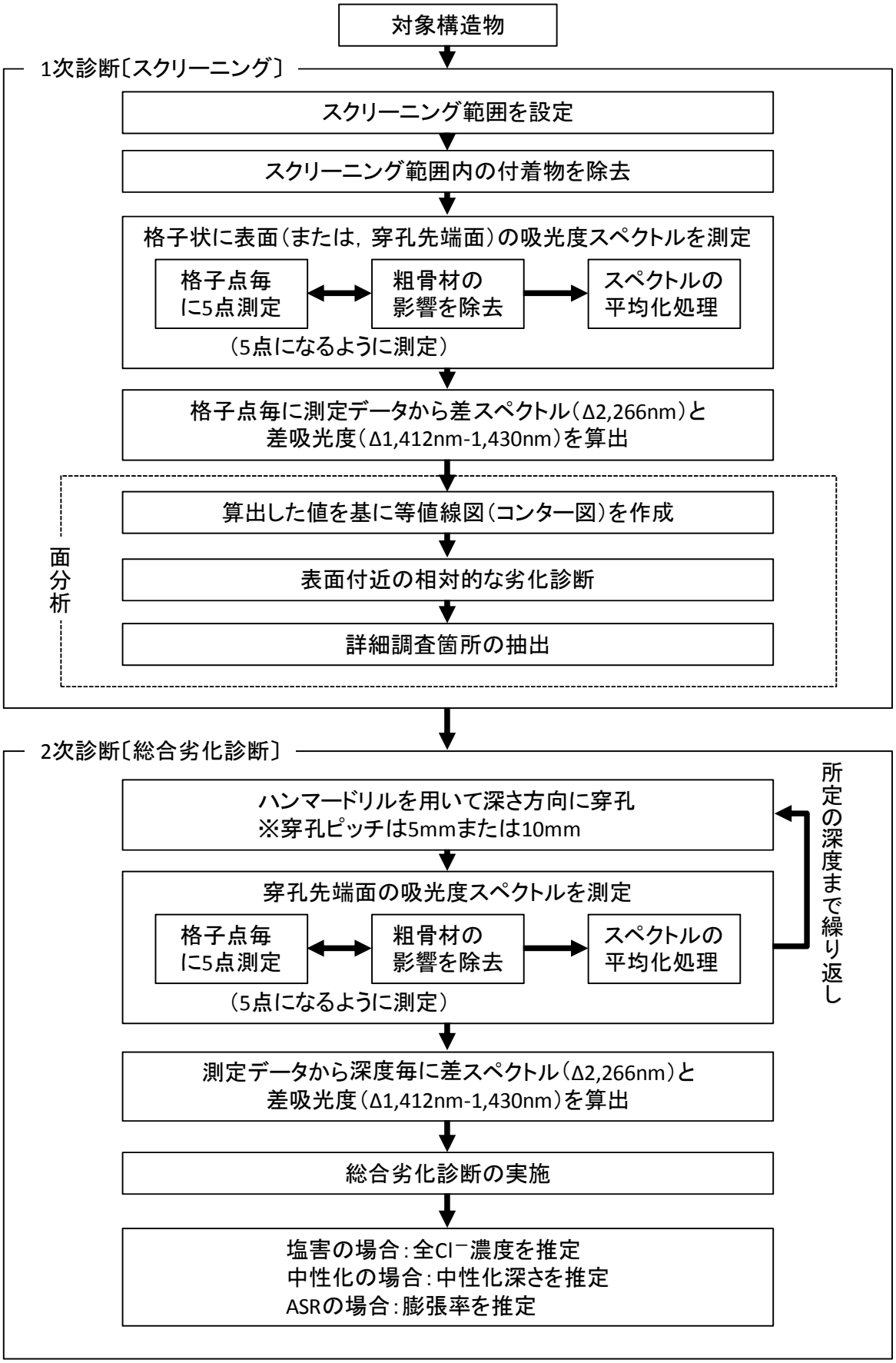
2 次診断による総合劣化診断では，抽出された詳細調査箇所に対してハンマードリルを用いて穿孔（標準穿孔ピッチ 5mm または 10mm）を行う。各深度では，穿孔先端面に対して 1 次診断と同様に粗骨材の影響を除去した 5 点の吸光度スペクトルを測定し，深度毎に吸光度スペクトルの平均化処理を行う。次に，平均化処理された吸光度スペクトルに対して，**式－5.1** および**式－5.2** を用いて差吸光度（Δ1,412nm－1,430nm），差スペクトル（Δ2,266nm）の算出を行う。この算出結果を基に，深さ方向に対する差吸光度および差スペクトルの分布を確認し，深さ方向に対しる分布状況や変化の度合いに応じて，コンクリート構造物の劣化診断として塩害，ASR，中性化の単独劣化，ならびに，複合劣化の診断を行う。総合劣化診断を実施した後，塩害については**式－5.3** に示す相関式，および，**式－5.4** に示す重回帰分析を用いて全 Cl^- 濃度の推定を行う。

$$全Cl^-濃度 = \alpha \times \Delta A_{2,266} + \beta \qquad 式－5.3$$

ここに，ΔA2,266：差スペクトル
α，β　：係数

$$C_{total} = a + b \cdot A_{2,230} + c \cdot A_{2,252} + d \cdot A_{2,266} + e \cdot A_{2,300} \qquad 式－5.4$$

ここに，C_{total}　：全 Cl^- 量（kg/m^3）
a,b,c,d,e　：回帰係数
A　：各波長（nm）における吸光度



図－5.7 総合劣化診断システムの作業手順

5.3 まとめ

従来の劣化診断手法に代わる新しい手法として，近赤外分光法による総合劣化診断システムについて提案した。この手法は，近赤外分光法の特徴でもある 1 サンプリング 1 測定による迅速性と広範囲の計測が可能であり，化学薬品を使用せずに多成分分析が行えるという利点を最大限に生かしたものである。従来の劣化診断手法と比較して，近赤外分光法を利用することで，塩害，ASR，中性化による単独劣化の診断だけでなく，これらの複合劣化に対しても総合的な劣化診断を行うことができ，また，コンクリート構造物に対する劣化因子の表面分布状況や内部への浸透状況が現場で計測できるため，調査の効率化とコストダウンが期待できるものである。

参考文献

[5.1] 郡政人，古川智紀，上田隆雄，水口裕之：近赤外分光法を用いたセメント硬化体中の塩化物イオンの検出，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.29，No.2，pp.769-774，2007

[5.2] 古川智紀，上田隆雄，郡政人，七澤章：近赤外分光法によるモルタル中のフリーデル氏塩含有量の推定，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.30，No.1，pp.843-848，2008

[5.3] 郡政人，古川智紀，上田隆雄，水口裕之：近赤外分光法を用いたコンクリート中の塩化物イオン濃度の推定手法に関する検討，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.30，No.2，pp.745-750，2008

[5.4] 郡政人，古川智紀，上田隆雄，水口裕之：近赤外分光法を用いたセメント硬化体中の塩化物イオン量の推定，Cement Science and Concrete Technology，No.61，2008

[5.5] 郡政人，立川亮，上田隆雄，水口裕之：細骨材種類が近赤外分光法によるモルタル中の塩化物イオン濃度推定に与える影響，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.31，No.1，pp.1975-1980，2009

[5.6] Masto Kohri, Takao Ueda and Hiroyuki Mizuguchi：Application of a Near-Infrared Spectroscopic Technique to Estimate the Chloride Ion Content in Mortar Deteriorated by Chloride Attack and Carbonation, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.8, No.1, pp.15-25, 2010

第6章 総合劣化診断システムのコンクリート構造物への適用

6.1 はじめに

近赤外分光法を用いた総合劣化診断システムは，コンクリート構造物に対して現地にて塩害・ASR・中性化の単独劣化や複合劣化を効率よく診断することを目的とした診断手法である。近赤外分光法を用いた劣化診断手法については，既往の研究[6.1]～[6.6]で塩害に関する数多くの実験的検証が行われている。これに対して，本論の第 3 章では実構造物の測定を想定し，セメント種類や塩分種類の違いが吸光度スペクトルに与える影響について検討を行い，既往の研究と同様に塩害の原因となる塩化物イオン濃度分布の推定が可能であることを明らかにした。また，第 4 章ではコンクリート構造物における ASR および中性化の検出，ならびに，劣化の定量評価が可能であることを明らかにし，第 5 章では第 3 章，第 4 章で示した結果を組み合わせることにより，近赤外分光法を用いた総合劣化診断システムの提案を行った。

本章では，実際のコンクリート構造物を対象として，近赤外分光法を用いた総合劣化診断システムの有効性について検証する。

6.2 測定対象構造物の概要

検討対象としたコンクリート構造物は，一般環境や塩害環境に位置する河川構造物や道路構造物である。構造種別としてはコンクリート構造物の樋門や橋梁であり，いずれの構造物も建設後 20 年以上が経過しており，現在も供用中の構造物である。

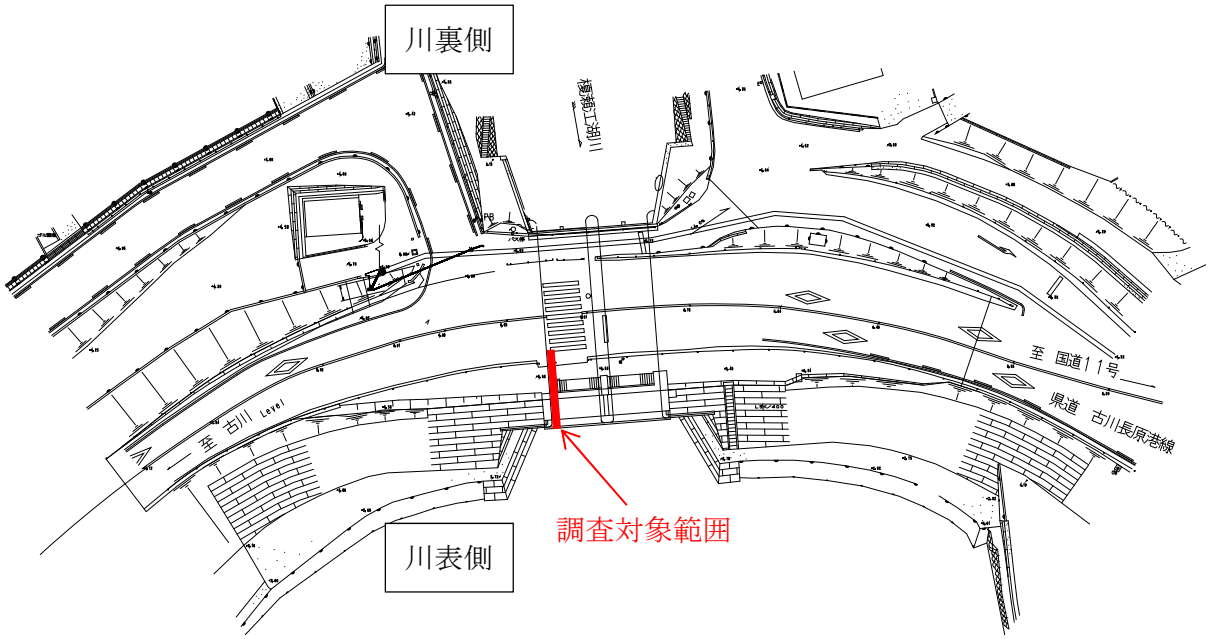
表－6.1 検討対象構造物一覧

対象構造物	種別	所在地	環境条件
榎瀬樋門	樋門（RC 部材）	徳島県徳島市川内町	塩害環境
法花大橋	橋梁（RC 部材）	徳島県徳島市八万町	一般環境

6.3 榎瀬樋門

6.3.1 対象としたコンクリート構造物

対象構造物を**図－6.1**，**写真－6.1** に示す。対象構造物は，感潮河川内に位置するコンクリート構造物の樋門である。調査対象範囲は，特に波浪の影響を受ける川表側の函渠を対象として総合劣化診断システムの適用を検討した。



図－6.1 榎瀬川樋門　平面図

写真－6.1 榎瀬川樋門（川表側）　調査対象範囲

6.3.2 1 次診断（スクリーニング）

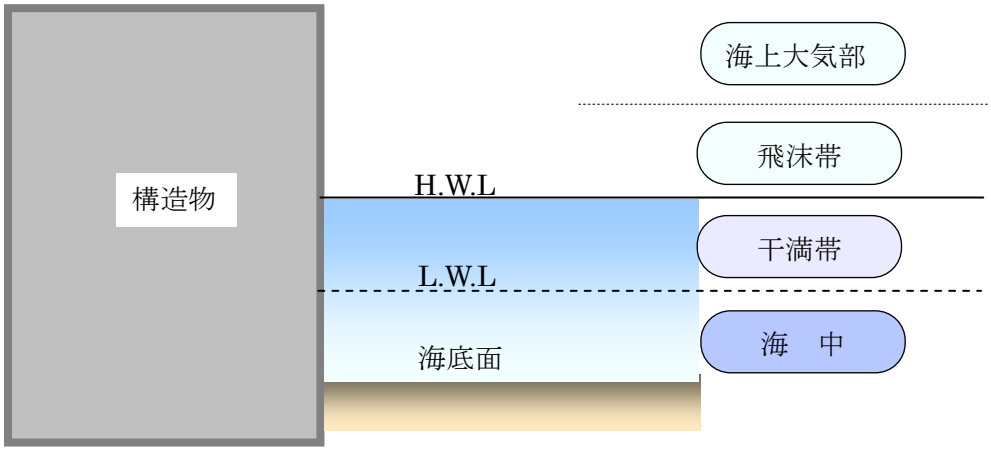
(1) スクリーニング範囲の設定

感潮河川部に構築されたコンクリート構造物の塩化物イオンの侵入は，海水面との位置関係や波浪条件による塩化物イオンの付着作用，降雨や流水による洗浄作用等，様々な要因が影響するものと考えられている。このため，設置位置や海面との高さ関係によって塩化物イオンの付着および侵入状況が異なるという報告もある[6.7]。

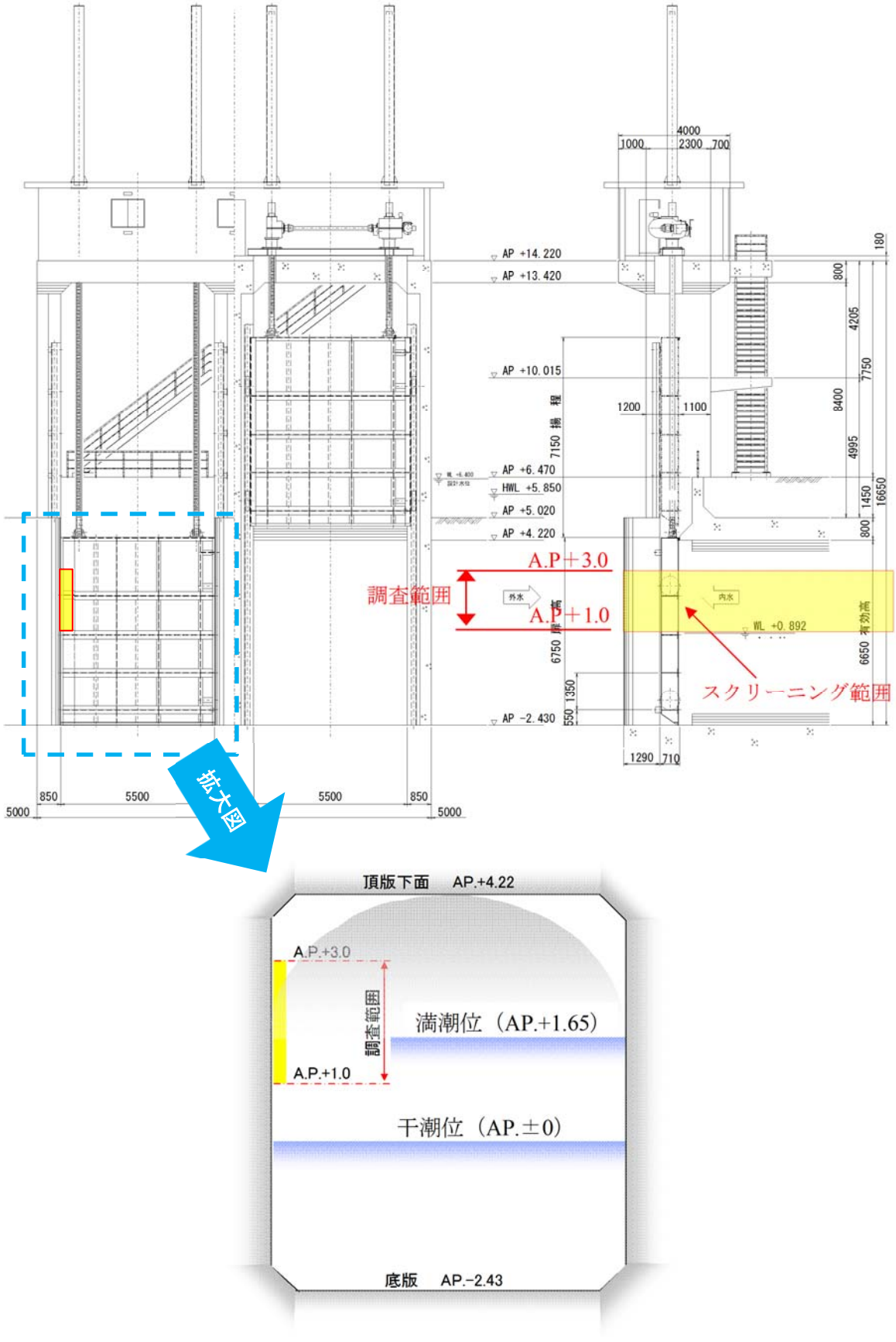
したがって，対象の既設コンクリート構造物から，少なくとも**図－6.2** に示すように，「海上大気部」「飛沫帯」および「干満帯」の 3 箇所で測定する必要がある。また，塩化物イオンの侵入速度はコンクリートの緻密性（主に水セメント比）にも大きく影響を受ける。このため，将来予測に必要な拡散係数を求めるためには，塩化物イオン濃度を測定した構造物からコアを採取して圧縮強度試験により水セメント比を推定しておく必要がある。さらに，中性化により塩化物イオンは内部側に移動して濃縮層が形成されるため，見かけの拡散係数を算出する際に中性化深さも把握しておく必要がある。

これらの測定位置は，塩化物イオン濃度と中性化による劣化進行が異なると考えられる環境条件の中から，測定が可能である「海上大気部」「飛沫帯」「干満帯」の 3 状態を網羅する**図－6.3** に示す範囲を対象とする。

海上大気部　：波浪の影響が少なく，潮風の影響を受ける環境
飛沫帯　　：H.W.L より上方で波浪を直接受ける環境
干満帯　　：H.W.L～M.W.L で，湿乾が繰り返される環境
海中　　：L.W.L～海底面で，常に海水に浸透



図－6.2 塩害環境の分類

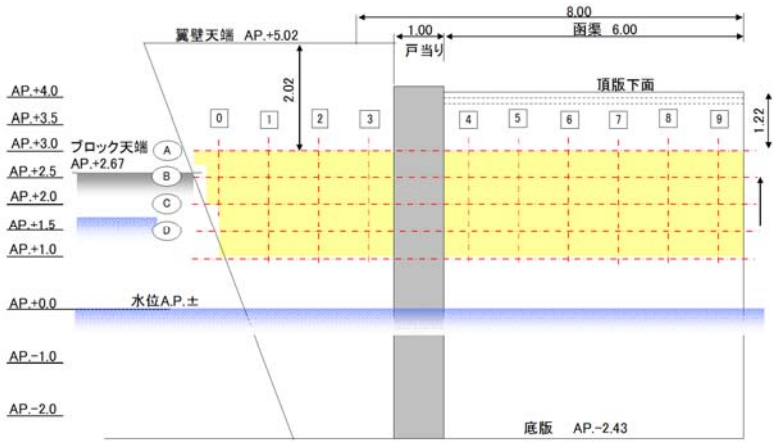


図－6.3 スクリーニング範囲

(2)　**面分析**

スクリーニング範囲における面分析の測定点は，**図－6.4** に示す水平方向 1.0m ピッチ，垂直方向 0.5m ピッチの交点とした。

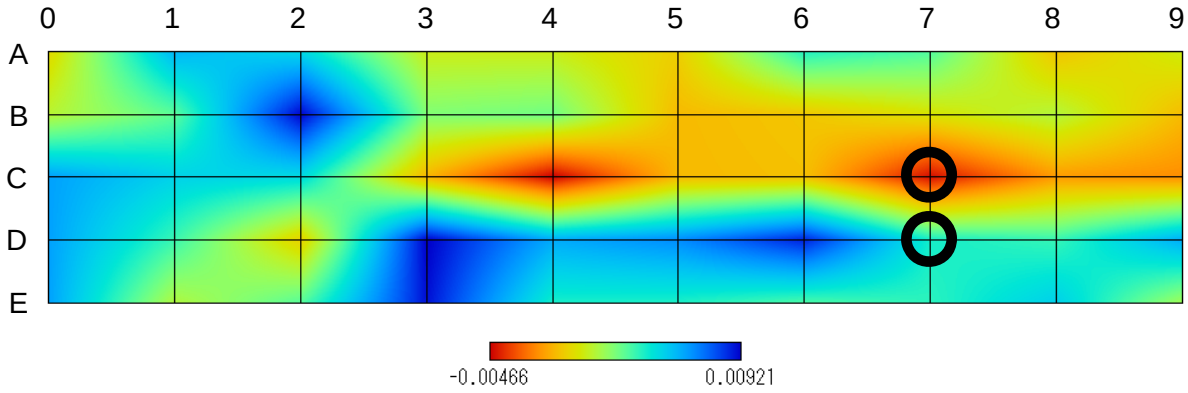
なお，面分析の測定に先立ち，表面付近の汚れや付着物の影響を除去するために直径 25mm のドリルビットによるハンマドリルを用いて 10mm 穿孔し，その穿孔先端面に対して近赤外分光法を用いて吸光度スペクトルを 1 孔当り 5 回測定した。吸光度スペクトルの測定状況を**写真－6.2** に示す。



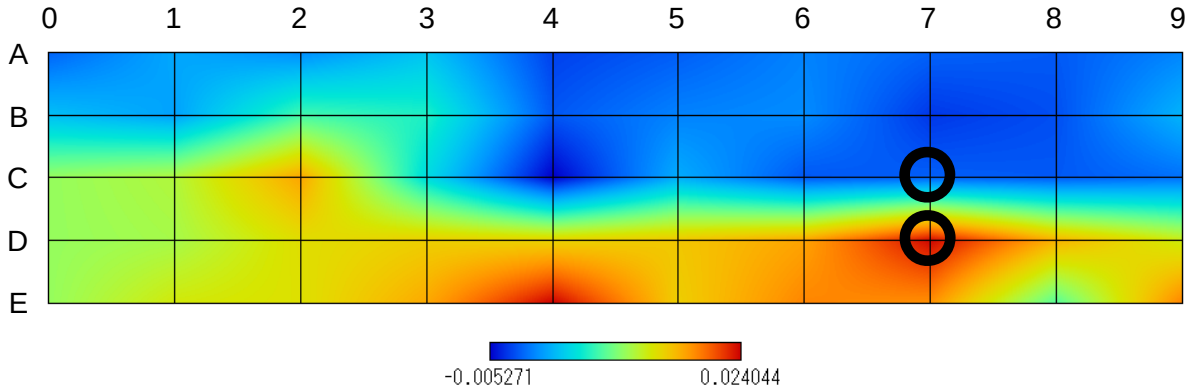
図－6.4 面分析測定点

写真－6.2 測定状況

近赤外分光法を用いて測定を行った 5 回／孔の吸光度スペクトルは，測定点毎にスペクトルの平均化処理を行い測定点毎の測定値とした。この測定値は，**式－5.1** を用いて波長 1,412nm における差吸光度（Δ1,412nm－1,430nm），**式－5.2** を用いて波長 2,266nm における差スペクトル（Δ2,266nm）を計算し，**図－6.5** および**図－6.6** に示す濃度コンター図を作成した。



図－6.5 差吸光度（Δ1,412nm－1,430nm）濃度コンター



図－6.6 差スペクトル（Δ2,266nm）濃度コンター

図－6.6 の差スペクトルの分布図からは，Δ2,266nm の閾値 0.000（≒Cl^-＝1.0kg/m^3 相当）を超える箇所が確認できる。特に干満帯に位置する E4（満潮位 AP.+1.65 と干潮位 AP.±0.00 との中間付近），および，D7（満潮位 AP.+1.65 付近）で差スペクトルがΔ2,266nm≒0.02 と最も高い値を示している。また，函渠の川表側となり波浪の影響を受けやすい A2～E2 では，上方まで差スペクトルが高い値を示している。これらの結果から，対象構造物は塩害劣化の可能性があると推察される。

図－6.5 の差吸光度の分布図からは，海上大気部～飛沫帯に位置する A3，C3，C9，A9 で囲まれた範囲で差吸光度の値が低くなっている。このことから，ASR または中性化による複合劣化の可能性も考えられる。

以上の結果から，2 次診断（総合劣化診断）を実施する箇所としては，図－6.5 および図－6.6 における C7 および D7 の 2 箇所を抽出する。なお，抽出箇所では近赤外分光法を用いた総合劣化診断を実施するとともに，総合劣化診断の結果を検証するために JIS A 1154 による全 Cl^-濃度の調査を行う。また，C7 の近傍（C6 を選定）では中性化深さを確認するためにコア採取によって JIS A 1152 による中性化深さの測定を行う。

6.3.3 2 次診断（総合劣化診断）

(1) 測定概要

1 次診断（スクリーニング）で抽出された箇所については，φ25mm のドリルビットによるハンマドリルを用いて，抽出箇所の近傍で新たに 1 箇所当り 3 孔の穿孔を行い，穿孔先端面に対して近赤外分光法を用いて 1 孔当り 5 回の吸光度スペクトルの測定を行った（**写真－6.3** に測定状況を示す）。穿孔先端面の測定は，深さ方向に 10mm 間隔で 10mm～100mm まで 9 深度の測定とした。深度毎の測定値は，1 次診断（スクリーニング）と同様に，測定深度毎にスペクトルの平均化処理を行い測定深度毎の測定値とし，**式－5.1** を用いて波長 1,412nm における差吸光度（Δ1,412nm－1,430nm），**式－5.2** を用いて波長 2,266nm における差スペクトル（Δ2,266nm）の計算を行った。

なお，全 Cl^-濃度の調査に用いる試料は，「実構造物におけるコンクリート中の全塩化物イオン分布の測定方法（案）（JSCE-G573-2003）」に準拠し，深さ 20mm 間隔で深さ 100mm まで 5 深度（5 種類）のドリル粉末試料を採取し，各粉末の塩化物イオン濃度を JIS A 1154 に準じて測定した。また，コア採取による中性化深さの測定と比較を行うため，コア採取を行う C6 の箇所でφ25mm のドリルビットによるハンマドリルを用いて，深さ 3mm 間隔で深さ 72mm まで穿孔先端面の吸光度スペクトルを測定した。

写真－6.3 測定状況

(2) 2 次診断（総合劣化診断）の結果

図－6.7 には，抽出箇所 C7 および D7 における，構造物表面から深さ方向の差吸光度（Δ1,412nm－1,430nm）の分布を示す。この図では，構造物表面から深さ 10mm の位置における差吸光度が，**図－6.5** に示したコンター図と同様に D7 に比べて C7 が低くなっている。一方，構造物表面から深さ 30mm の位置では，この関係が逆転しており，C7 の差吸光度が 0.008nm と高く，D7 の差吸光度が 0.005nm 程度となり，30mm 以深では C7 および D7 とも差吸光度が 0.002nm～0.006nm の間で推移している。

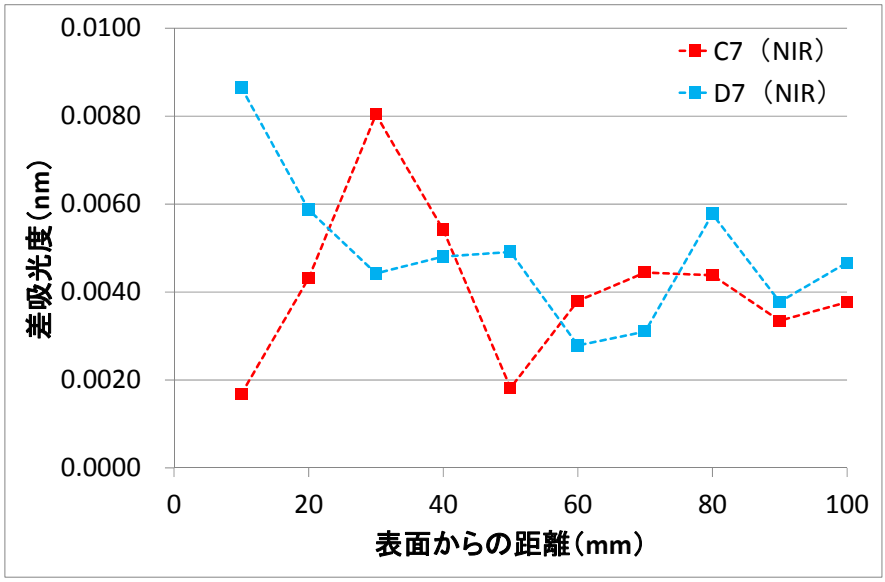
この結果からは，深さ方向の差吸光度が閾値 0.000nm を超えているため，塩害の単独劣化であると推察される。

しかし，**図－6.8** に示した差吸光度（Δ1,412nm－1,430nm）とコア採取による中性化深さの測定結果の比較からは，表面からの 3mm を除き，表面からの深さが 21mm までは差吸光度の値が閾値 0.000nm を下回る結果となっており，それ以深では深さ方向に差吸光度の増加傾向が確認された。さらに，この差吸光度の結果とコア削孔による中性化深さの測定結果（中性化深さの平均値 13.8mm）とは概ね一致する結果となっており，この結果からは塩害と中性化による複合劣化であると推察される。

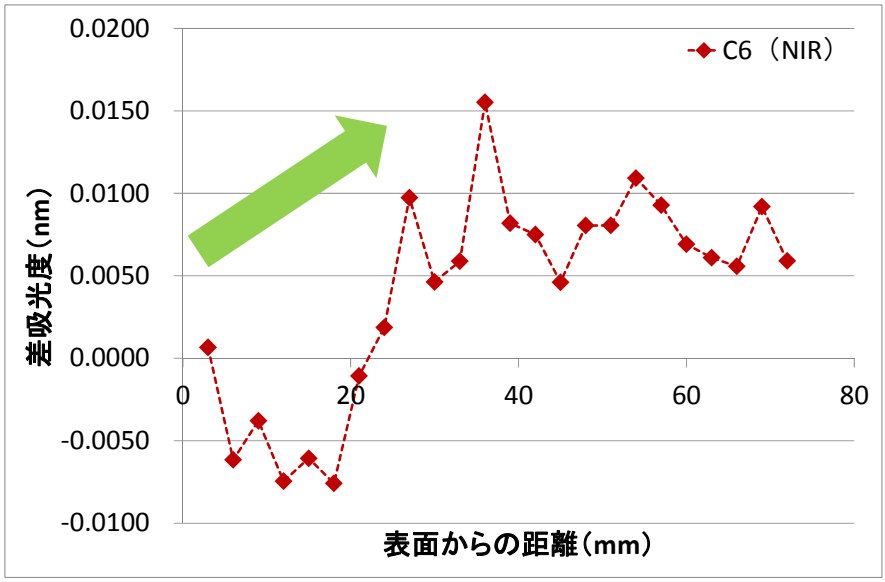
次に，**図－6.9** に示した差スペクトル（Δ2,266nm）の深さ方向分布では，構造物表面から深さ 10mm の位置における差スペクトルが，**図－6.6** に示したコンター図と同様に D7 に比べて C7 が低くなっており，D7 は深さ方向に差スペクトルが減少傾向にあり，C7 は構造物表面から深さ 30mm で差スペクトルのピークを示した後，それ以深では差スペクトルが減少していることが確認された。この結果からは，対象構造物の塩害は外来塩分に起因するものであると推察される。

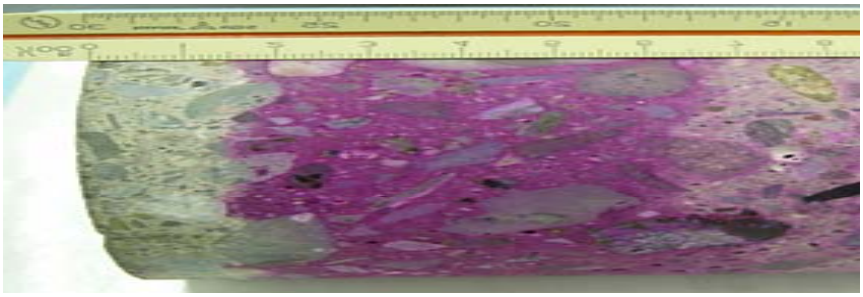
なお，C7 で構造物表面の差スペクトルが低い値を示している理由は，中性化により固定化していたフリーデル氏塩が分解し，塩化物イオンを解離することで，構造物表面の差スペクトルが低くなっているためである。また，この塩化物イオンが未中性化部分に移動・濃縮したことによって，構造物表面から深さ 30mm で差スペクトルのピークが確認されているものと推察される。

以上の結果から，対象構造物は外来塩分に起因する塩害と中性化による複合劣化であると診断される。



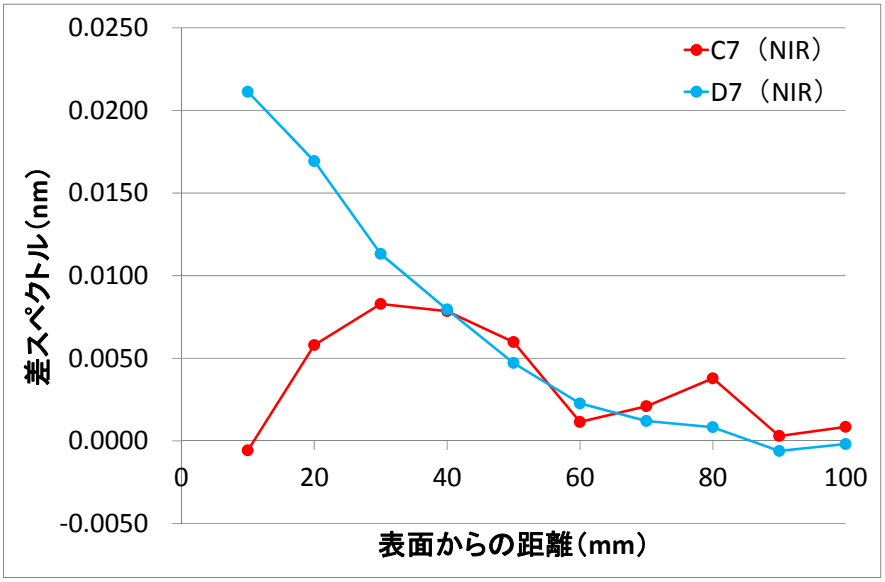
図－6.7 差吸光度（Δ1,412nm－1,430nm）の深さ方向分布





※コア写真は，グラフとの目盛り合わせのため，一部加工（横方向に伸縮処理）を行っている。

図－6.8 差吸光度（Δ1,412nm－1,430nm）とコア採取による中性化深さの測定結果の比較



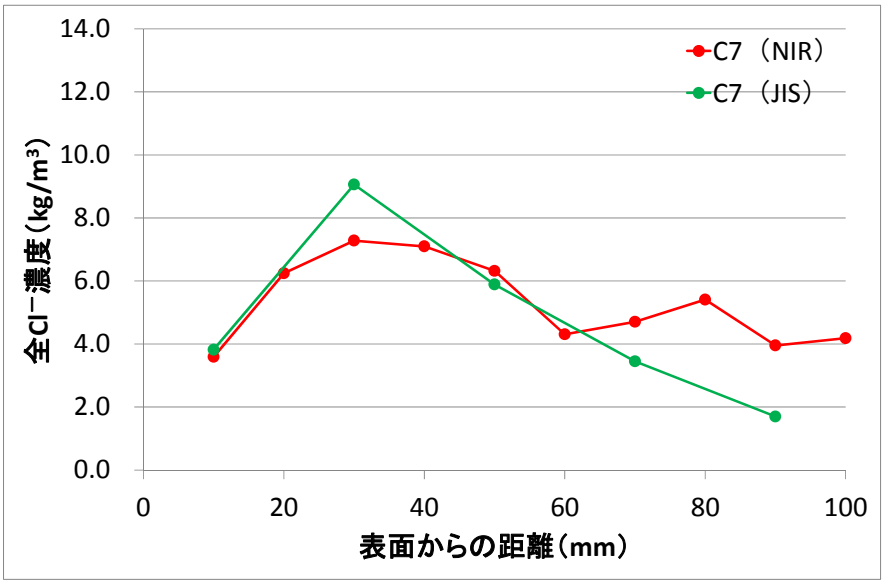
図－6.9 差スペクトル（Δ2,266nm）の深さ方向分布

(3) 全塩化物イオン濃度の推定

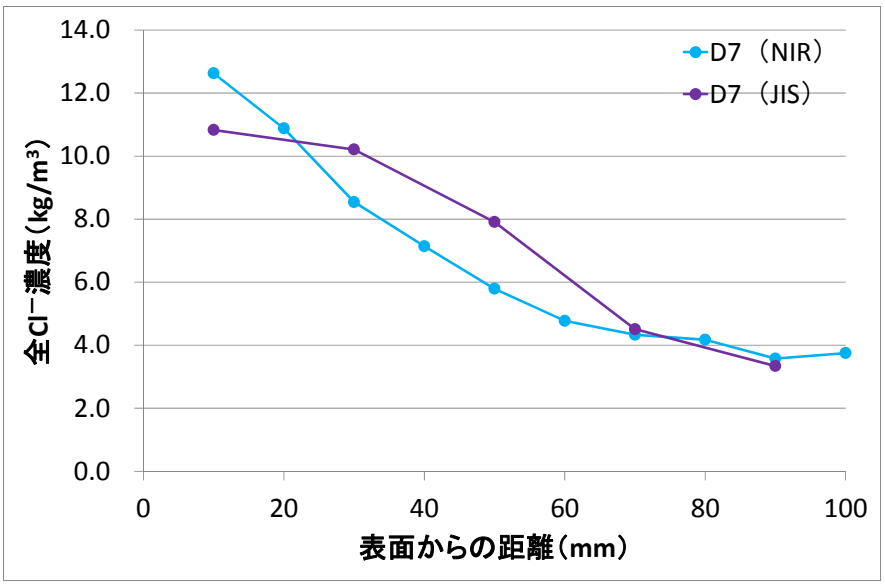
総合劣化診断の結果，対象構造物が外来塩分に起因する塩害と中性化による複合劣化であると診断されたため，差スペクトルと JIS 法により測定した全塩化物イオン濃度との相関関係を表した**式－5.3** を用いて，深さ方向の全塩化物イオン濃度分布の推定を行った。その結果を JIS 法による全塩化物イオン濃度の結果と併せて**図－6.10**，**図－6.11** に示す。

図－6.10 および**図－6.11** とも，両者の深さ方向の全塩化物イオン濃度分布は JIS 法による全塩化物イオン濃度と全体的に一致している。

ただし，**図－6.10** における深さ 30mm と 70mm 以深，ならびに，図－6.11 における深さ 10mm と 30mm～60mm の値は，式－6.1 を用いて推定を行った全塩化物イオン濃度の結果と相違している。これは，全塩化物イオン濃度との相関式が既往の研究結果[6.1]～[6.6]を基に作成された相関式であることから，推定誤差を含んでいるものと推測される。なお，相関式を用いて推定を行った全塩化物イオン濃度の結果が高い値を示しているものは，前述の推定誤差を含んでいる可能性はあるものの，JIS 法による測定が 20mm 間隔であるのに対して，近赤外分光法では 10mm 間隔で測定を行っているため，全塩化物イオン濃度の最大値を適切に評価できていると推察される。



図－6.10 近赤外分光による全 Cl^-濃度の推定値と JIS 法による全 Cl^-濃度との比較



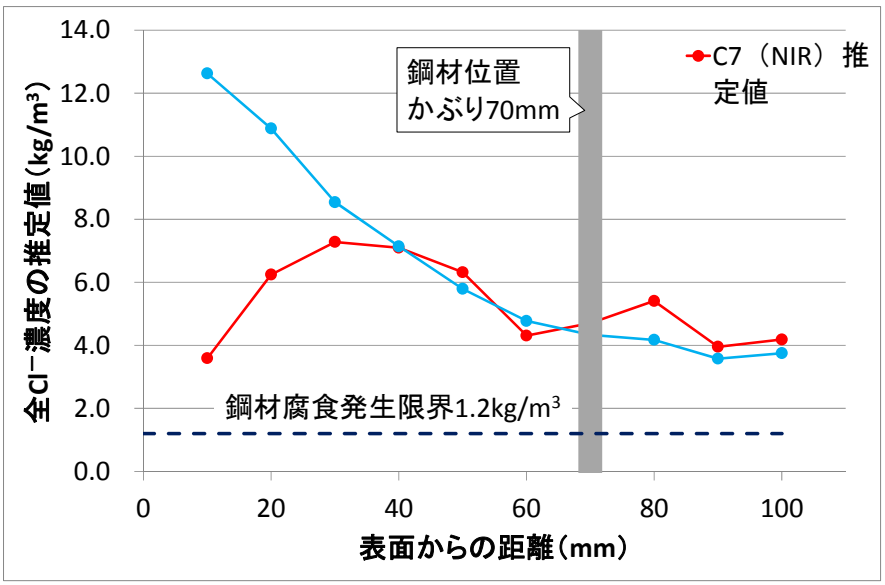
図－6.11 近赤外分光による全 Cl^-濃度の推定値と JIS 法による全 Cl^-濃度との比較

6.3.4 総合劣化診断システム適用の評価

総合劣化診断システムの適用性について検討を行った結果，中性化および ASR の劣化診断に対しては，深さ方向の測定間隔が 10mm であったことから差吸光度の分布に明確な違いが確認できず，適切な劣化診断を行うためには課題を残す結果となったが，深さ方向の測定間隔を密にすることで劣化診断を適切に行えることが確認できた。また，塩害の劣化診断に対しては，構造物表面および深さ方向の差スペクトル分布を確認することで，適切に診断を行うことができたといえる。さらに，深さ方向における全塩化物イオン濃度の分布では，JIS 法の測定結果と同程度に推定が可能であることが示された。

この結果から，対象構造物における劣化の評価を行った場合，**図－6.12** に示すように鋼材位置における全塩化物イオン濃度が 4kg/m^3 以上であり，鋼材の腐食発生限界である 1.2kg/m^3 を超える結果となっていることから，すでにコンクリート内部では鋼材の腐食が発生していることが懸念され，劣化過程としては進展期にあると推察される。今後は，この結果を基に将来的な劣化予測とともに補修対策が考えらえるが，対象構造物は塩害と中性化による複合劣化であることから，塩害の単独劣化のようにフィックの拡散方程式を用いた劣化予測では適切な評価が行えないため，これらの複合劣化を考慮した劣化予測を行ったうえで適切な補修対策が必要となる。

以上の結果から，対象構造物の総合劣化診断では，近赤外分光法の特徴を生かし，コンクリート構造物における塩害，ASR，中性化の単独劣化の診断だけでなく，これらの複合劣化を含めた総合的な劣化診断を行うことが可能であることが示され，また，今後の劣化予測や補修対策における調査資料としても，本システムの適用が有効であることが示された。



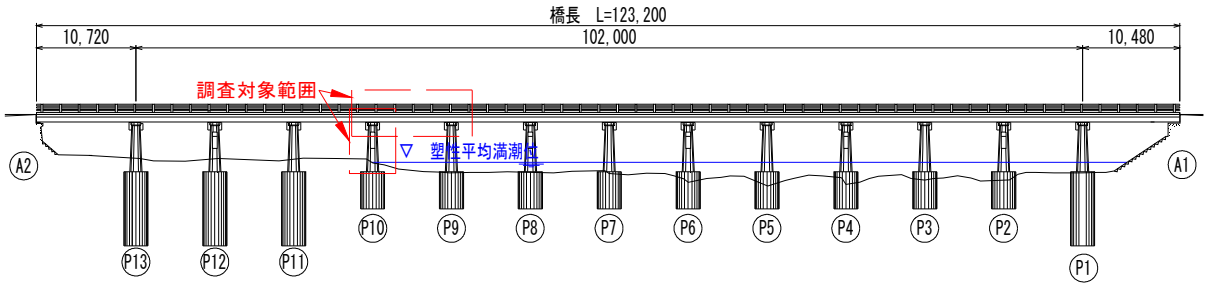
図－6.12 鋼材位置における全 Cl^- 濃度の推定値

6.4 法花大橋

6.4.1 対象としたコンクリート構造物

対象構造物を**写真－6.4**，**図－6.13** に示す。対象構造物は，建設後 60 年以上が経過した感潮河川内に位置する 14 径間の鉄筋コンクリート単純 T 桁橋である。調査対象範囲は，水際に位置する P10 橋脚，および，当該橋脚に支持される P9－P10 径間の主桁を対象として総合劣化診断システムの適用を検討した。

写真－6.4 法花大橋　現地状況



図－6.13 法花大橋　側面図

6.4.2 1次診断（スクリーニング）

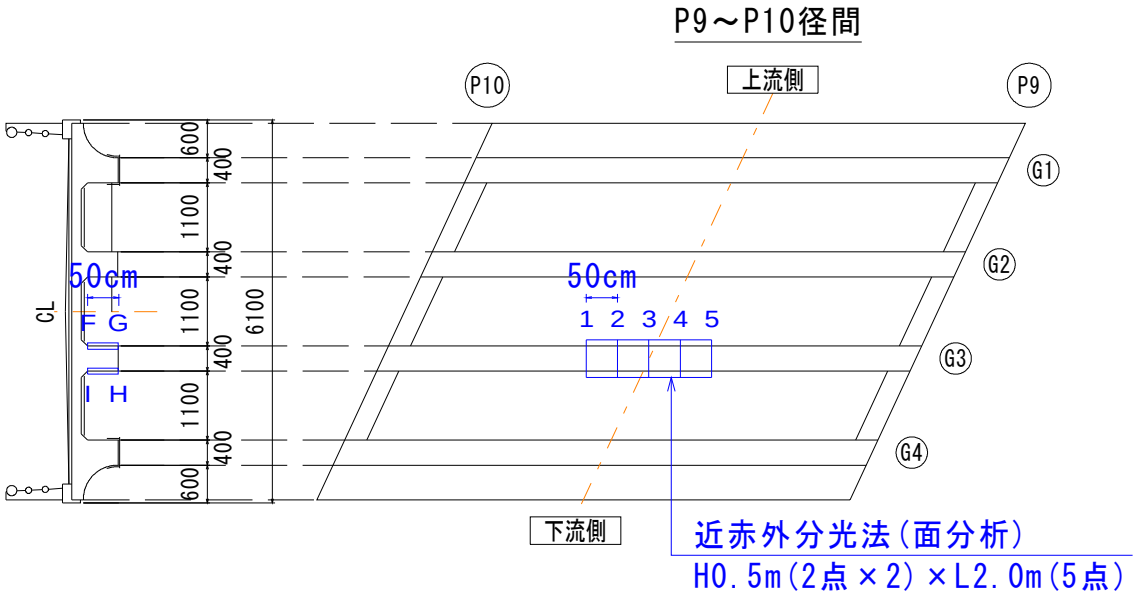
(1) スクリーニング範囲の設定

対象構造物は，海岸線より 5km ほど内陸部に位置する一般環境であることから，道路橋示方書・同解説に示された塩害の影響地域[6.8]には該当していない。しかし，調査対象範囲として選定した P10 橋脚は感潮河川の水際部に位置しており，干満の影響を受けていることから海水が流入している可能性がある。また，対象構造物が 1950 年代に建設されていることから，昭和 61 年 10 月に改定した JIS A 5308「コンクリート中の塩分総量規制」や平成 4 年 7 月に改定した JIS R 5210「ポルトランドセメントの塩素量」の規制以前の構造物であり，内在塩分の存在が懸念される。

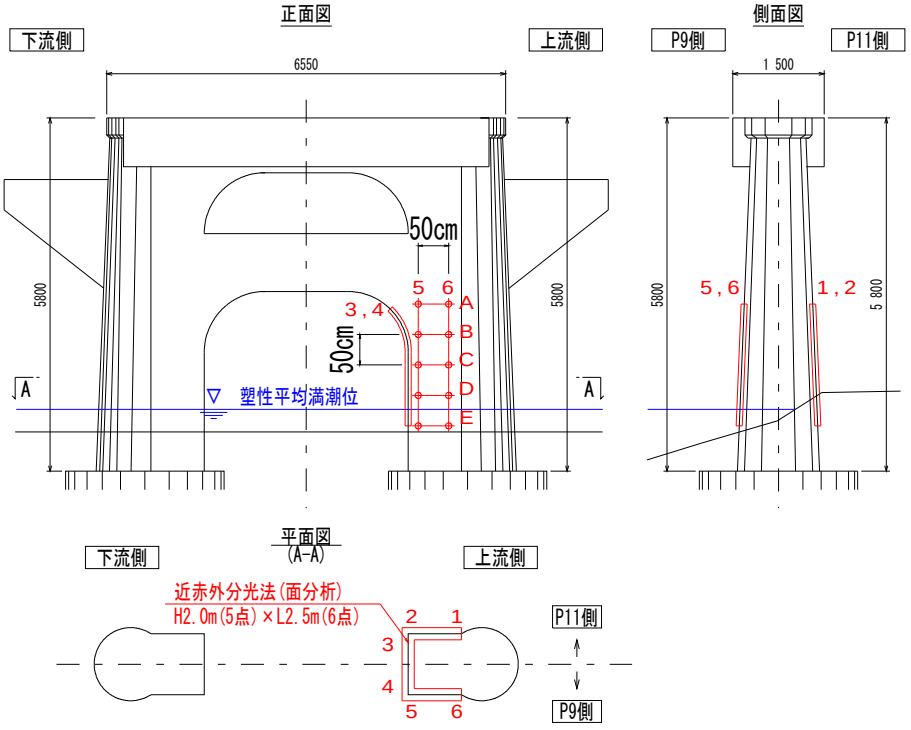
このため，**図－6.14** および**図－6.15** に示す表面付近において，総合劣化診断のためのスクリーニングを実施する。スクリーニング範囲としては，**図－6.14** では，建設年代から推察すると内在塩分の影響が考えられるため，塩害の影響が生じた場合に主桁の耐荷力への影響が最も大きな支間中央，かつ，主桁直上に輪荷重が載荷されている G3 桁として H=0.5m×L=2.0m の範囲とした。**図－6.15** では，水際に近く干満の影響を受けていると考えらえる上流側の橋脚柱下端として H=2.0m×L=2.5m の範囲とした。

スクリーニング範囲内では，構造物表面の水平および鉛直方向 50cm 間隔の格子点に対して，近赤外分光法を用いて 5 測定／箇所の吸光度スペクトルを面的に測定した。測定した吸光度スペクトルは，粗骨材部の測定データを排除し，残りのモルタル部の測定値を平均化処理して各箇所の測定値とした。また，G3 桁および P10 橋脚とも測定前処理として JIS A 1152 に準拠したコンクリートの中性化深さの測定を行い，測定部分の付着物および中性化部の除去を目的として，ドリル穿孔によって表面から深さ 10mm（P10 橋脚の平均中性化深さ 4mm）までを除去した。なお，G3 桁については，表面から深さ 10mm の間で未中性化部の判定が行えなかったため，付着物の除去だけを目的としてドリル穿孔を実施した。

写真－6.5 P10 橋脚　測定状況



図－6.14 P9－P10 径間 G3 桁　スクリーニング範囲



図－6.15 P10 橋脚　スクリーニング範囲

(2) **面分析**

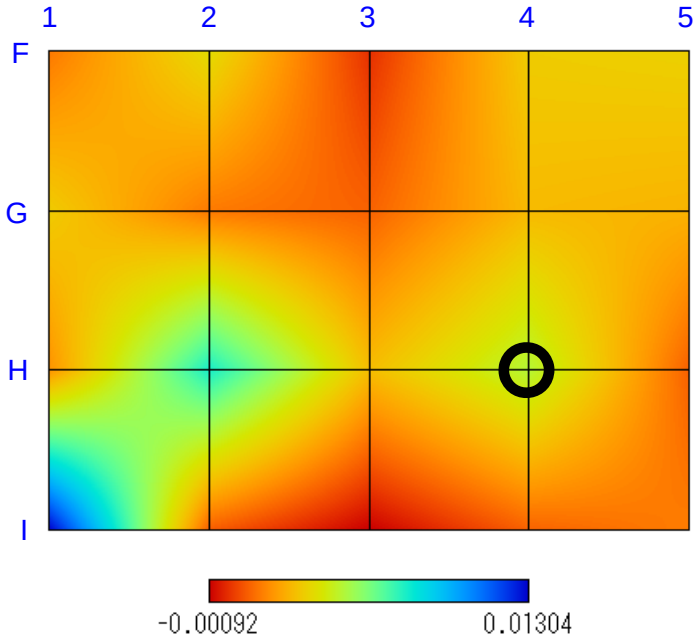
近赤外分光法を用いて取得した各測定点の吸光度は，**式－5.1** を用いて波長 1,412nm における差吸光度（Δ1,412nm－1,430nm），**式－5.2** を用いて波長 2,266nm における差スペクトル（Δ2,266nm）の算出を行い，**図－6.16～図－6.19** に示す濃度コンター図を作成した。

図－6.16，**図－6.17** には G3 桁の濃度コンター図を示す。**図－6.17** の差スペクトルの分布図からは，測定範囲全体にΔ2,266nm の閾値 0.000（≒Cl^-＝1.0kg/m^3 相当）を超える箇所が確認でき，その中でも，特に H4＞F1＞F3＞H3 の順で差スペクトルの値が高くなっている。また，**図－6.16** の差吸光度の分布図からは，測定範囲全体がΔ1,412nm－1,430nm の閾値 0.000 以下となっていることから，G3 桁は塩害と ASR または中性化との複合劣化の可能性が考えられる。

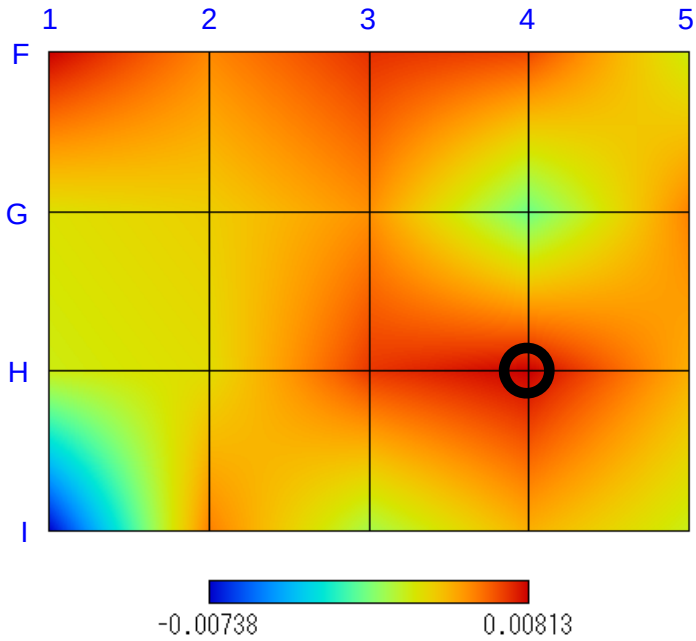
以上の結果から，2 次診断（総合劣化診断）を実施する箇所としては，**図－6.16** および**図－6.17** における H4（下流側の桁側面下端）を抽出する。なお，抽出箇所では近赤外分光を用いた総合劣化診断を実施するとともに，総合劣化診断の結果を検証するために JIS A 1154 による全 Cl^-濃度の調査を行う。また，H4 近傍の H3～I3 の中間点で中性化深さを確認するためのコア採取を行い，JIS A1152 による中性化深さの測定を行う。

次に，P10 橋脚の濃度コンター図を**図－6.18**，**図－6.19** に示す。**図－6.19** の差スペクトルの分布図からは，Δ2,266nm の閾値 0.000（≒Cl^-＝1.0kg/m^3 相当）を超える箇所が確認できる。特に水際部の干満帯に位置する E6 で差スペクトルの値が高く，次いで大気中の A2，B6 で差スペクトルの値が高くなっている。また，**図－6.18** の差吸光度の分布図からは，測定範囲全体がΔ1,412nm－1,430nm の閾値 0.000 前後となっており，E5 付近で差吸光度の値が最も低くなっていることから，差スペクトルが最も高い E6 においても ASR または中性化の影響を受けた複合劣化の可能性が考えられる。

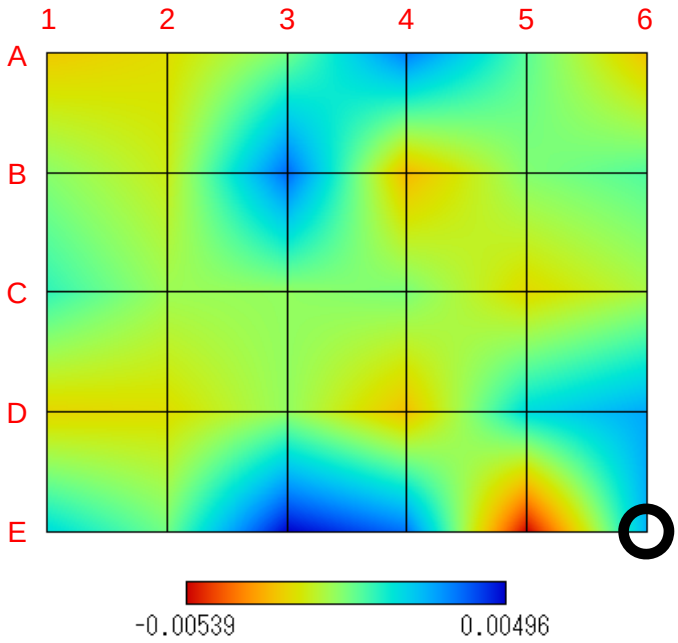
以上の結果から，2 次診断（総合劣化診断）を実施する箇所としては，**図－6.18** および**図－6.19** における E6（水際部の柱下端）を抽出する。なお，抽出箇所では近赤外分光を用いた総合劣化診断を実施するとともに，総合劣化診断の結果を検証するために JIS A 1154 による全 Cl^-濃度の調査を行う。



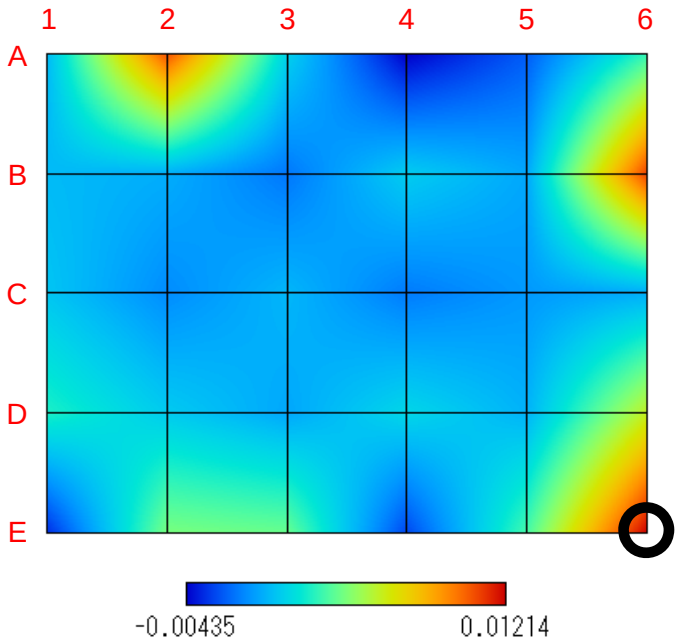
図－6.16 G3 桁の差吸光度（Δ1,412nm－1,430nm）濃度コンター



図－6.17 G3 桁の差スペクトル（Δ2,266nm）濃度コンター



図－6.18 P10 橋脚の差吸光度（Δ1,412nm－1,430nm）濃度コンター



図－6.19 P10 橋脚の差スペクトル（Δ2,266nm）濃度コンター

6.4.3 2 次診断（総合劣化診断）

(1) 測定概要

1 次診断（スクリーニング）で抽出された箇所に対して，集塵機能付きのハンマドリルを用いて直径φ25mm のドリルビットにより 1 箇所当り 5 孔の穿孔を行い，深さ方向に 10mm 間隔で深さ 80mm まで，近赤外分光法を用いて穿孔先端面の吸光度スペクトルの測定を行った。深度毎に測定した吸光度スペクトルは，1 次診断（スクリーニング）と同様に，粗骨材部の測定データを排除したものを平均化処理して各箇所の測定値とし，**式－5.1** を用いて波長 1,412nm における差吸光度（Δ1,412nm－1,430nm），**式－5.2** を用いて波長 2,266nm における差スペクトル（Δ2,266nm）の計算を行った。

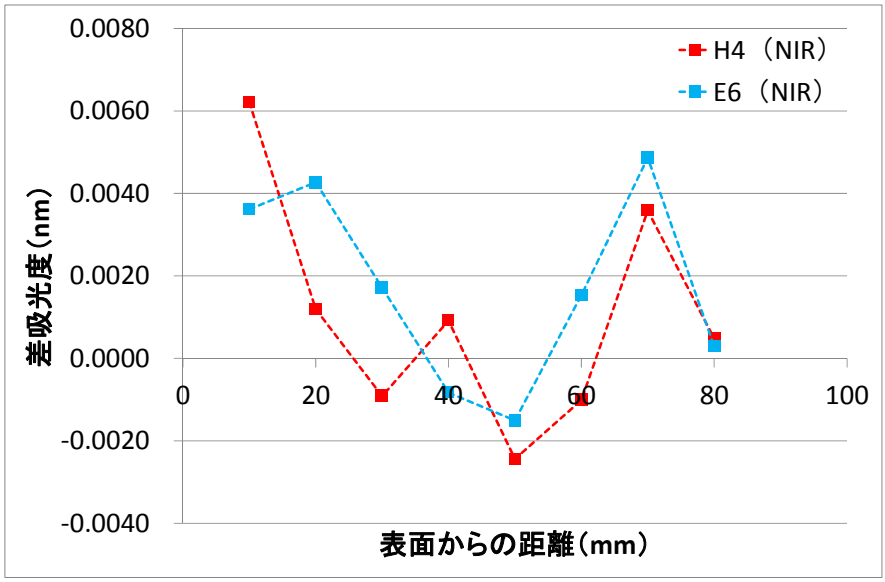
なお，全 Cl^-濃度の調査に用いる試料は，「実構造物におけるコンクリート中の全塩化物イオン分布の測定方法（案）（JSCE-G573-2003）」に準拠し，**写真－6.6** に示す集塵機能付きのハンマドリルを用いて，深さ 20mm 間隔で深さ 80mm まで 4 深度（4 種類）のドリル粉末試料を採取し，各粉末の塩化物イオン濃度を JIS A 1154 に準拠したチアシアン酸水銀（Ⅱ）吸光光度法により測定した。

写真－6.6 P10 橋脚におけるドリル粉末試料の採取状況

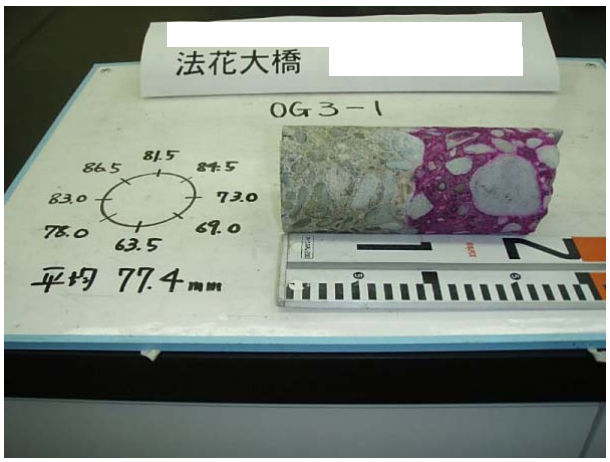
（2） 2 次診断（総合劣化診断）の結果

図－6.20 には，抽出箇所 H4（G3 桁）および E6（P10 橋脚）における，構造物表面から深さ方向の差吸光度（Δ1,412－1,430）の分布を示す。この図では，構造物表面から深さ 10mm の位置における差吸光度が，H4 で 0.006nm，E6 で 0.004nm を示しており，図－6.16 および図－6.18 のコンター図では，H4 で 0.004nm，E6 で 0.002nm の値示していることから，1 次診断と 2 次診断との測定箇所が若干異なっていることを考えれば，ほぼ同様の結果であると推察される。構造物表面から深さ 20mm～50mm になると両者とも差吸光度が減少傾向を示しており，H4 では 30mm，50mm，60mm，E6 では 40mm，50mm で差吸光度の閾値 0.000nm を下回る結果となっている。

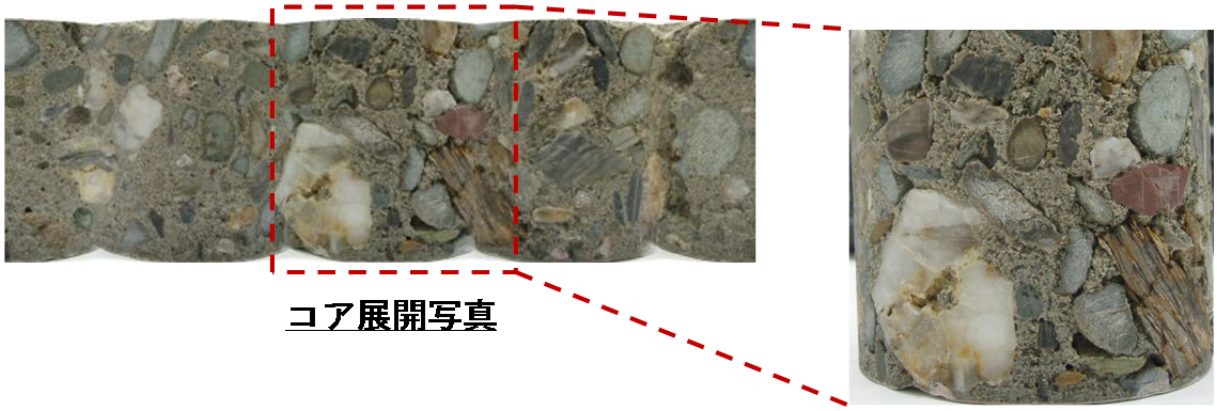
この結果からは，構造物内部で差吸光度が閾値 0.000nm を下回ることから ASR の可能性が考えらえるが，図－6.21 に示す H4 近傍のコア採取による中性化試験の結果からは平均中性化深さが 77.4mm であり，H4 の差吸光度が閾値 0.000nm を下回っている深さ 60mm と近似していることから，H4 については塩害と中性化との複合劣化であると推察される。また，E6 における構造物内部での差吸光度の減少は，図－6.22 に示すように構造物内部では骨材が密集したり，部分的に骨材周辺に空隙が見られたりすることから，このような箇所を測定した場合にはコンクリート中の $Ca(OH)_2$ が少ないことで，波長 1,412nm の値が低くなり，結果的に差吸光度が閾値 0.000nm を下回ったものと推察される。このことから，E6 については差吸光度の特徴的な変化がみられないため，塩害の単独劣化であると推察される。



図－6.20 差吸光度（Δ1,412nm－1,430nm）の深さ方向分布



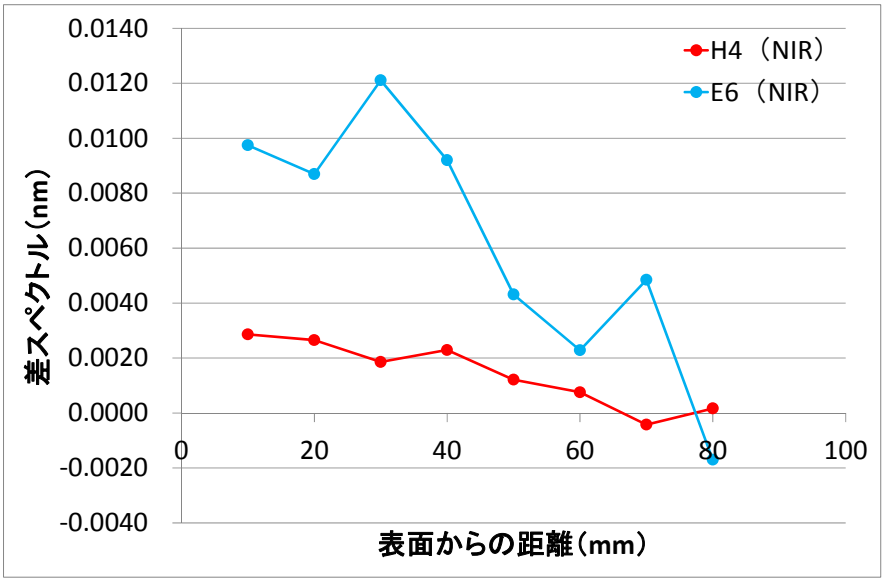
図－6.21 H3～I3（H4 近傍）で採取したコアによる中性化の深さ測定結果



図－6.22 隣接径間から採取したコア側面の状況

次に，図－6.23 に示した差スペクトル（Δ2,266nm）の深さ方向分布では，構造物表面から深さ 10mm の位置における差スペクトルが，H4 では 0.003nm であるのに対して図－6.17 では 0.008nm，E6 では 0.010nm であるのに対して図－6.19 では 0.012nm となっている。E6 については，1 次診断と 2 次診断との測定箇所が若干異なっていることを考えれば，ほぼ同様の結果であると推察される。H4 については，1 次診断と 2 次診断とに大きな違いが見らえるが，これについては，構造物表面の塩化物イオン濃度の浸透の不均一性が，面分析における吸光度スペクトルの測定間隔 50cm よりも狭い範囲で生じていたことが考えられる。なお，どちらの差スペクトルも深さ 20mm 以深では全体的に減少傾向にあるが，E6 では深さ 30mm において 0.012nm と最も高い値を示す。

以上の結果から，対象構造物は外来塩分に起因する塩害と中性化による複合劣化であると診断される。



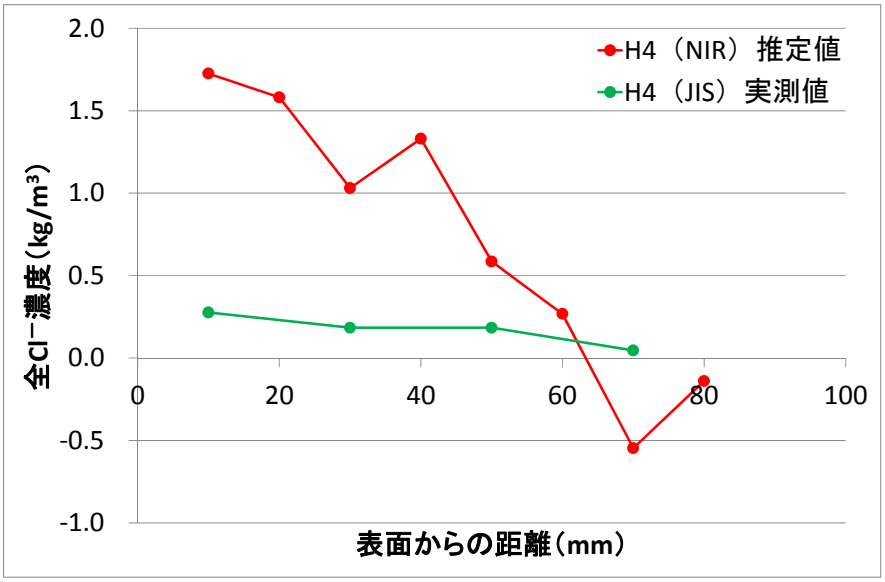
図－6.23 差スペクトル（Δ2,266nm）の深さ方向分布

(3) 全塩化物イオン濃度の推定

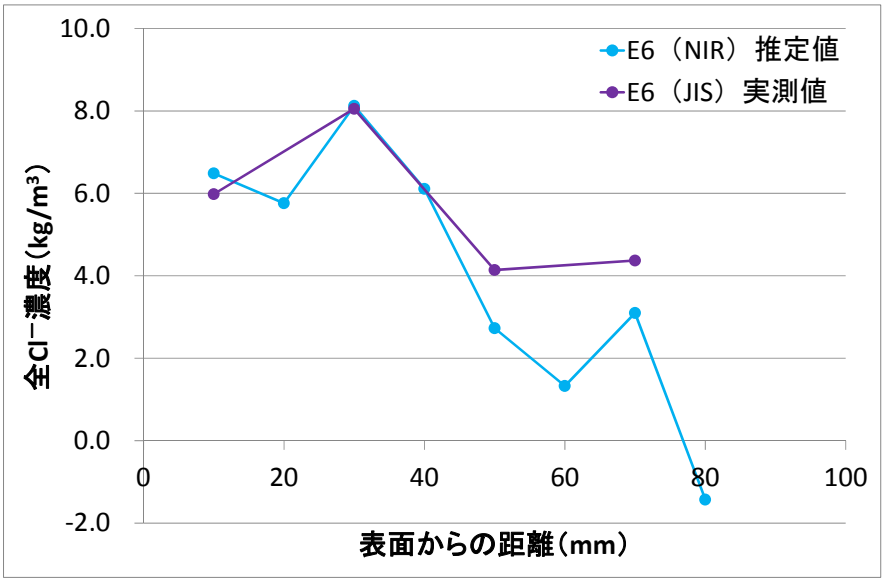
総合劣化診断の結果，対象構造物が外来塩分に起因する塩害と中性化による複合劣化であると診断されたため，差スペクトルと JIS 法により測定した全塩化物イオン濃度との相関関係を表した**式－5.3** を用いて，深さ方向の全塩化物イオン濃度分布の推定を行った。その結果を JIS 法による全塩化物イオン濃度の結果と併せて**図－6.24**，**図－6.25** に示す。

図－6.25 に示した E6 の結果からは，深さ 50mm 以深で JIS 法により測定した全塩化物イオン濃度よりも差スペクトルから推定した全塩化物イオン濃度のほうが低い値を示しているが，深さ 30mm では差スペクトルから推定した全塩化物イオン濃度が JIS 法による全塩化物イオン濃度のピーク値を適切に評価できていると推察される。

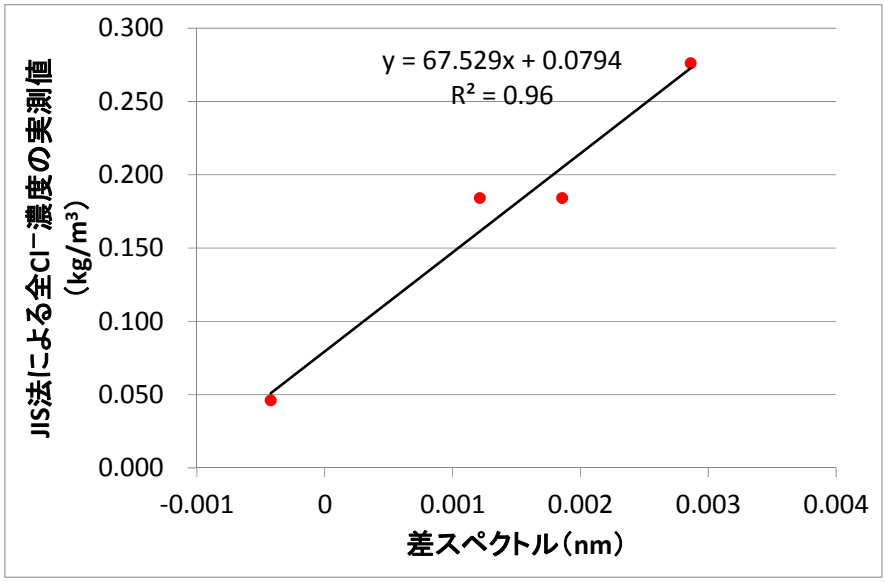
なお，**図－6.24** に示した H4 の結果では，JIS 法による全塩化物イオン濃度の実測値が 0.3kg/m^3 以下であるのに対して，差スペクトルから算出した全塩化物イオン濃度の推定値が最大で 1.8kg/m^3 となっており，全体的に推定値が大きな値を示している。この原因については，差スペクトルと JIS 法により測定した全塩化物イオン濃度との相関関係を表した**式－5.3** が，既往の研究において全塩化物イオン濃度が比較的高い値を示しているデータを基に作成されたためであると推察される。そこで，本調査では JIS 法による全塩化物イオン濃度の実測値，および，差スペクトル（Δ2,266nm）を用いて**図－6.26** に示す低濃度補正用の相関式を作成し，これを基に差スペクトルから全塩化物イオン濃度の推定を行った。その結果を**図－6.27** に示す。これにより，低濃度補正後の推定値は JIS 法による実測値と全体的に一致していることが確認できた。



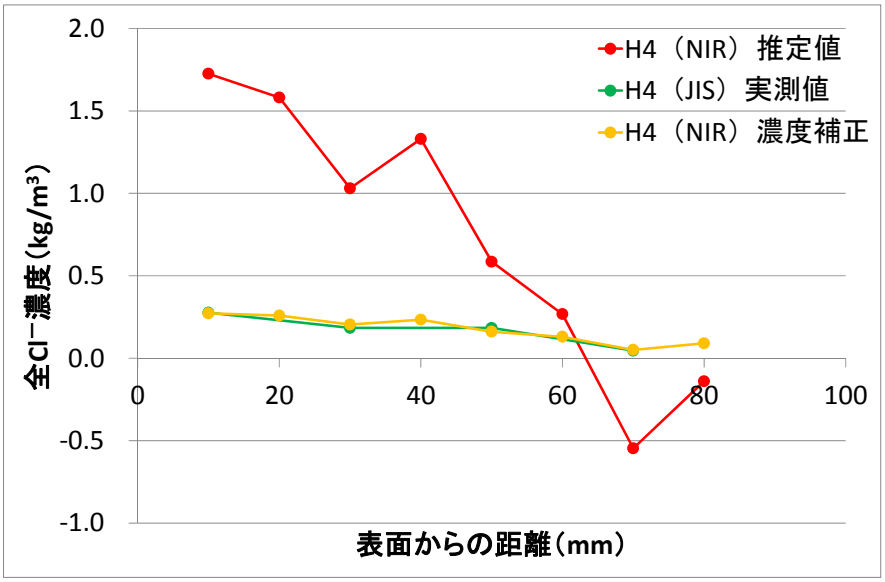
図－6.24 近赤外分光による全 Cl^-濃度の推定値と JIS 法による全 Cl^-濃度との比較



図－6.25 近赤外分光による全 Cl^-濃度の推定値と JIS 法による全 Cl^-濃度との比較



図－6.26 JIS 法による全 Cl^-濃度の実測値と差スペクトルとの相関関係



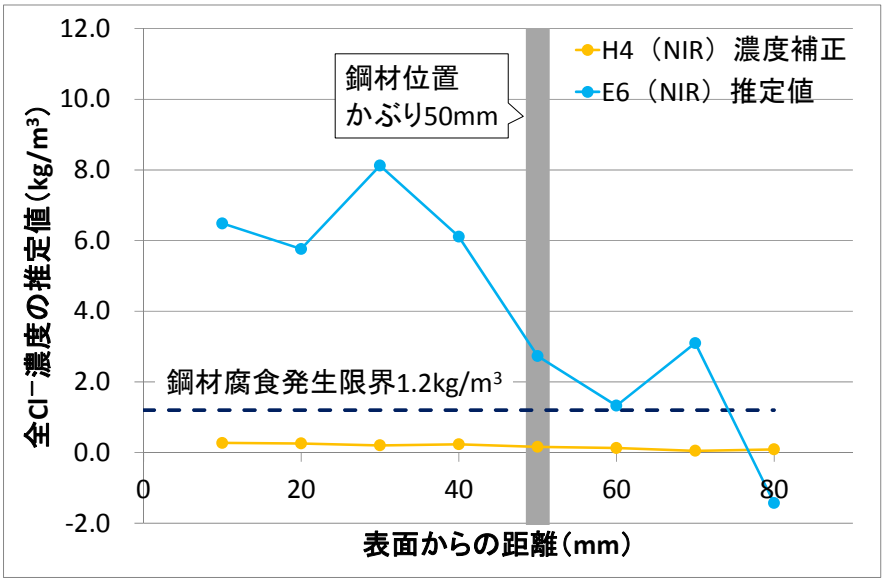
図－6.27 低濃度補正後の全 Cl^-濃度の推定値と JIS 法による全 Cl^-濃度との比較

6.4.4 総合劣化診断システム適用の評価

総合劣化診断システムの適用性について検討を行った結果，中性化および ASR の劣化診断に対しては，深さ方向の測定間隔が 10mm であったことから差吸光度の分布に明確な違いが確認できず，また，構造物内部のコンクリート組成により診断結果に影響を与えるということが新たに示された。一方，塩害の劣化診断に対しては，構造物表面および深さ方向の差スペクトル分布を確認することで，適切に診断を行うことができたといえる。ただし，深さ方向における全塩化物イオン濃度の分布では，全塩化物イオン濃度が高い場合は JIS 法の測定結果と同程度に推定が可能であることが示されたが，全塩化物イオン濃度が 1.0kg/m^3 未満のように低い場合は，推定精度に課題を残す結果となった。

この結果から，対象構造物における劣化の評価を行った場合，**図－6.28** に示すように鋼材位置における全塩化物イオン濃度が E6（P10 橋脚）で 3kg/m^3 程度であり，鋼材の腐食発生限界である 1.2kg/m^3 を超える結果となっていることから，すでにコンクリート内部では鋼材の腐食が発生していることが懸念される。なお，今回の調査で対象としていない構造物においては，すでに劣化が生じている箇所もあることから，劣化過程としては H4（G3 桁）および E6（P10 橋脚）とも進展期～加速期前期にあると推察される。

今後の劣化予測や補修対策においては，塩害による単独劣化に見られる対策だけではなく，中性化による劣化を含めた総合的な対策が必要であり，このような複合劣化に対して近赤外分光法を用いた総合劣化診断システムを適用することで，効果的に劣化診断が行えることが示された。



図－6.28 鋼材位置における全 Cl^- 濃度の推定値

6.5 まとめ

本章では，供用中の河川構造物や道路構造物に対して，建設年代や環境条件の異なる条件下において，近赤外分光法を用いた総合劣化診断システムの適用について検証を行った。検証の結果からは，対象構造物の劣化機構や劣化診断の対象範囲が限定的であったため，総合劣化診断システムの全体的な評価という点では今後も検証していくことが必要ではあるが，1 次診断による面分析によって維持管理上の重点箇所のスクリーニングを行い，2 次診断における劣化診断を行うための詳細調査箇所を抽出できたという点では本システムの有効性が確認された。また，2 次診断では，1 次診断で抽出された箇所に対して深さ方向に吸光度スペクトルを測定することで，塩害，ASR，中性化の単独劣化だけでなく，複合的に劣化が生じている構造物に対しても適切に劣化診断を行えることが確認された。また，従来の劣化診断手法と比較しても，近赤外分光法の特徴を生かした 1 サンプリング 1 測定による多成分分析によって，現場における労力やコスト面で優位であることが確認された。

ただし，今回の総合劣化診断システムの検証にあたっては，1 次診断による調査範囲を水平および鉛直方向 50cm 間隔（対象範囲が大きい場合は適宜 100cm 間隔），2 次診断による深さ方向を 10mm 間隔で実施したが，これらの間隔を密にすることで劣化診断における推定精度が向上することが確認された。また，構造物内部のコンクリート組成によって吸光度スペクトルに影響を与えることが確認され，こうした構造物内部の状態を構造物表面の面分析では捉えることが困難であるということが示された。

このような結果から，今後，総合劣化診断システムを適用する際には，これらの影響を適切に評価するために，測定間隔や抽出箇所数を適切に設定する必要があるという新たな課題も発見された。

参考文献

[6.1] 郡政人，古川智紀，上田隆雄，水口裕之：近赤外分光法を用いたセメント硬化体中の塩化物イオンの検出，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.29，No.2，pp.769-774，2007

[6.2] 古川智紀，上田隆雄，郡政人，七澤章：近赤外分光法によるモルタル中のフリーデル氏塩含有量の推定，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.30，No.1，pp.843-848，2008

[6.3] 郡政人，古川智紀，上田隆雄，水口裕之：近赤外分光法を用いたコンクリート中の塩化物イオン濃度の推定手法に関する検討，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.30，No.2，pp.745-750，2008

[6.4] 郡政人，古川智紀，上田隆雄，水口裕之：近赤外分光法を用いたセメント硬化体中の塩化物イオン量の推定，Cement Science and Concrete Technology，No.61，2008

[6.5] 郡政人，立川亮，上田隆雄，水口裕之：細骨材種類が近赤外分光法によるモルタル中の塩化物イオン濃度推定に与える影響，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.31，No.1，pp.1975-1980，2009

[6.6] Masto Kohri, Takao Ueda and Hiroyuki Mizuguchi：Application of a Near-Infrared Spectroscopic Technique to Estimate the Chloride Ion Content in Mortar Deteriorated by Chloride Attack and Carbonation, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.8, No.1, pp.15-25, 2010

[6.7] 小松原健，渡辺博志，古賀裕久，中村英佑：塩害を受けたコンクリート構造物の塩化物イオン量の分布状況，コンクリート工学年次論文集，Vol.28，No.1，pp.2051-2056,2006

[6.8] 社団法人　日本道路協会：道路橋示方書・同解説　Ⅳ編下部構造編，2012.3

第7章 結論

7.1 結論

本研究では，第 2 章で劣化したコンクリート構造物の従来の劣化診断手法に対する課題を受けて，近赤外分光法を導入することによる劣化診断における利点を示した。第 3 章では，塩害劣化を受けたコンクリート構造物に対する近赤外分光法を用いた測定を想定して，塩分浸透形態が異なる条件下における吸光度スペクトルの影響を検討した。また，第 4 章では，近赤外分光法による ASR および中性化の分離・評価の可能性を確認するため，促進環境下における吸光度スペクトルの経時変化に関して実験を行ったた。第 5 章では，第 3 章，第 4 章で得られた知見を基に総合劣化診断システムを提案した。第 6 章では，実構造物を対象として総合劣化診断システムの適用性について検証した。

以下に各章で得られた知見のうち，主な結論を示す。

〔第 2 章　コンクリート構造物の劣化診断手法〕

従来の調査診断手法について整理し，従来の調査診断手法における問題点を指摘したうえで，近赤外分光法の原理および調査診断手法へ導入することによる利点を示した。

〔第 3 章　塩分浸透形態が近赤外分光法の吸光度スペクトルに与える影響〕

混入 Cl^-量を変化させたモルタル供試体から採取したドリル粉末に対して近赤外分光法による測定を行った結果，混入 Cl^-量の増加や塩水浸漬の表面部分に近づくことに伴って波長 2,266nm における吸光度スペクトルのピーク高さが増大した。

内在塩分と外来塩分および塩分種類の違いが波長 2,266nm における差スペクトルに与える影響は小さかったが，普通セメントは高炉セメントより小さな差スペクトルを示し，砕砂は標準砂より小さな差スペクトルを示した。

近赤外分光法で得られた吸光度を用いた重回帰分析により，モルタル中の全 Cl^-濃度が精度良く推定できた。また，内在塩分と外来塩分の違い，塩分種類の違いおよびセメント種類の違いにより，近赤外分光法による全 Cl^-濃度の推定精度に大きな違いは見られなかった。

Cl^-の浸透断面を近赤外分光法によって密に吸光度を測定することで，EPMA 画像と同様に全 Cl^-の詳細な濃度分布が表現できた。

〔第 4 章　近赤外分光法によるコンクリート中のアルカリ骨材反応の検出〕

表面から深度が増すほど顕著に差吸光度の減少が見られ，ASR による膨張が 0.1%～0.2%以上にあると波長 1,412nm の差吸光度（ΔA1,412nm－1,430nm）に減少が見られた。また，このような差吸光度の減少は，暴露表面からの深さが大きいほど減少が大きくなった。ただし，膨張率が 0.1%以下では ASR に対する明確な変化が確認されなかった。

反応性骨材を含有するモルタル供試体の ASR 膨張の増大に伴い，モルタル細孔溶液中の OH^- 濃度の減少，ならびに，$Ca(OH)_2$ に対する波長 1,412nm における吸光度スペクトル値の減少が見られた。

ASR により劣化した構造物から採取したコンクリートコアを用いて近赤外分光法による吸光度スペクトルを測定した結果では，コンクリート供試体を用いて測定を行った結果と同様に，アルカリシリカゲル生成部分での波長 1,412nm における吸光度のピークが消失していた。

ASR および中性化とも OH 基の減少によって劣化判定が行われるが、差吸光度の深さ方向の分布を確認することにより、差吸光度分布が深さ方向にあまり変化が見られない場合は ASR，深さ方向に差吸光度の増加傾向が見られた場合は中性化というように，どちらの劣化に起因するかの判定が可能であることが示された。

フライアッシュを混和した場合は、中性化における差吸光度の変化が小さく、差吸光度のピークからの劣化判定は困難である。

〔第 5 章　総合劣化診断システムの提案〕

実構造物の測定を想定した塩分浸透形態の違い，ならびに，異なるセメント種類および塩分種類が吸光度スペクトルに与える影響について検討し，既往の研究と同様に波長 2,266nm 付近の吸光度変化から，コンクリート表面および内部における塩害の原因となる塩化物イオン濃度分布の推定が可能であることを明らかにし，また，波長 1,412nm 付近の吸光度スペクトルの変化と重回帰分析により，コンクリート構造物における ASR および中性化の検出および劣化の定量評価が可能であることを明らかにしたうえで，従来の劣化診断手法に代わる新しい手法として，近赤外分光法による総合劣化診断システムについて提案した。

〔第 6 章　総合劣化診断システムのコンクリート構造物への適用〕

供用中の河川構造物や道路構造物に対して，建設年代や環境条件の異なる条件下において，近赤外分光法を用いた総合劣化診断システムの適用について検証を行った。検証の結果からは，1 次診断による面分析によって維持管理上の重点箇所のスクリーニングを行い，2 次診断における劣化診断を行うための詳細調査箇所を抽出できたという点では本システムの有効性が確認された。また，2 次診断では，1 次診断で抽出された箇所に対して深さ方向に吸光度スペクトルを測定することで，塩害，ASR，中性化の単独劣化だけでなく，複合的に劣化が生じている構造物に対しても適切に劣化診断を行えることが確認された。また，従来の劣化診断手法と比較しても，近赤外分光法の特徴を生かした 1 サンプリング 1 測定による多成分分析によって，現場における労力やコスト面で優位であることが確認された。

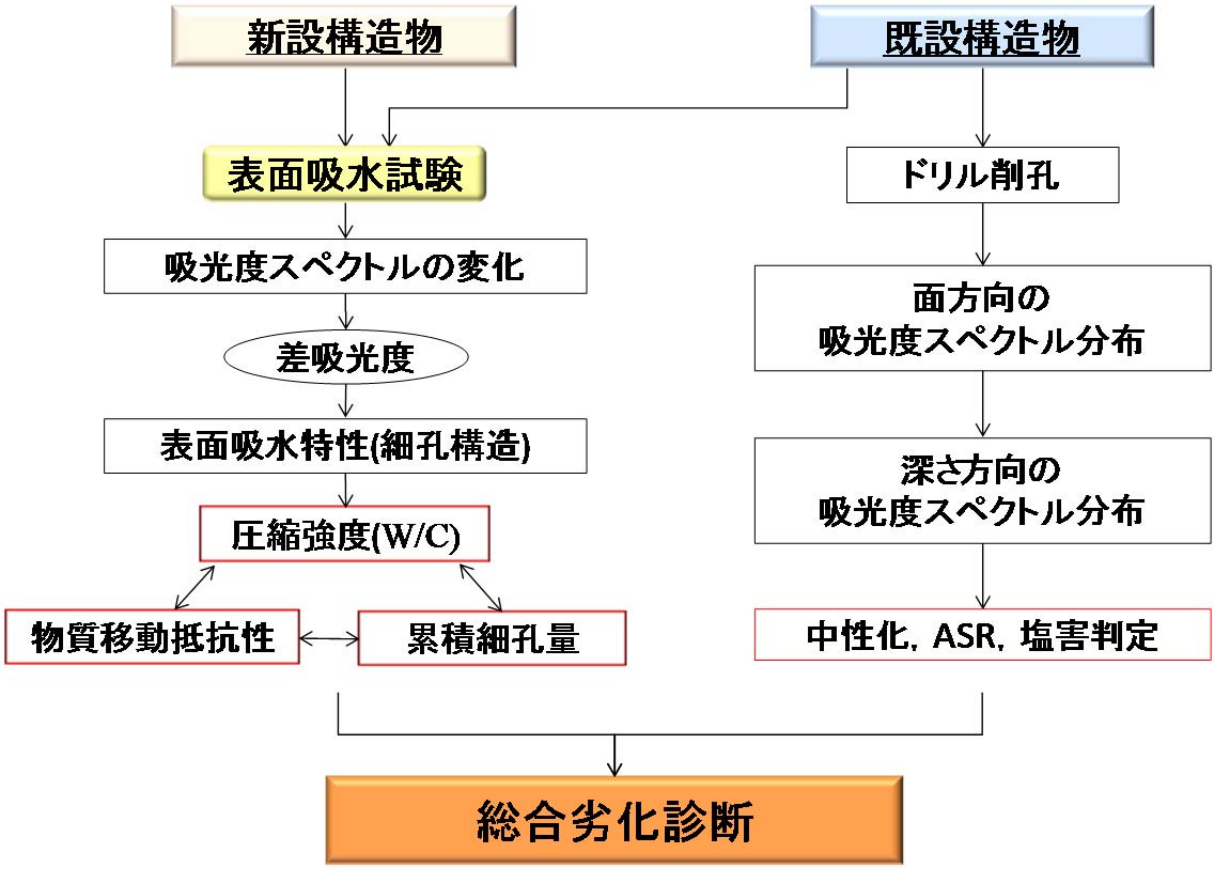
7.2 今後の課題と展望

第 6 章で総合劣化診断システムのコンクリート構造物への適用例を示したが，これらの結果を踏まえ，本研究で得られた知見の中から今後の課題について下記に示す。

本研究の成果から新たな課題として示されたのは，スクリーニング範囲の設定，面分析における測定間隔の設定，構造物内容のコンクリート組成の変化に対する影響評価，ASR および中性化における定量化である。今回の検証では，対象構造物の劣化機構や劣化診断の対象範囲が限定的であったため，総合劣化診断システムの全体的な評価という点では今後も検証していくことが必要ではあるが，ASR や中性化においては様々な要因によって推定精度に違いが生じることが示された。特に ASR や中性化については，差吸光度（Δ1,412nm－1,430nm）の変化によって定性・定量の評価が行われることになるが，波長 1,412nm はコンクリート中の $Ca(OH)_2$ の変化を捉えていることから，構造物内部におけるコンクリート組成の影響を大きく受けることとなる。特に，建設年代の古い構造物では，単位セメント量の少ないコンクリートも存在しており，このような場合における ASR や中性化の評価については今後の検討が必要である。

また，1 次診断におけるスクリーニング範囲の設定については，対象構造物が大きくなるにつれて広範囲の測定が必要となるが，スクリーニング範囲を大きくした場合でも，吸光度スペクトルを測定する間隔を大きくすることは，維持管理上の重点箇所を抽出するうえで推定精度の低下を招くことが懸念されるため，適切なスクリーニング範囲および測定間隔の設定に関する検討が必要である。特に，測定間隔の設定については，上述した構造物内部のコンクリート組成の変化を効果的に捉えるという点では，有効になると考えらえることから，測定間隔が劣化診断の推定精度に与える影響について検討を行う必要があるとともに，深さ方向の間隔についても併せて検討を行う必要がある。

ここで，総合劣化診断システムで対象としている塩害，ASR，中性化については，コンクリートの表層品質に大きく依存しており，このような表層品質を現場で検査する手法として，透気試験や透水試験などが提案されている[7.1]～[7.4]。このような方法を組み合わせることで，適切なスクリーニング範囲および測定間隔を設定することも考えられる。また，近赤外分光法の特徴を活かしてコンクリートの表層品質についても測定を行うことができれば，より効果的な劣化診断が可能と考えられる。山川ら[7.5]によれば，近赤外分光法を用いて，コンクリート表層部分の吸水特性を評価する手法の可能性を検討した報告も行われている。今後は，このようなコンクリートの表層品質の評価手法を併せて検討を行うことで，新設構造物・既設構造物を問わず，**図－7.1** に示すような近赤外分光法によるコンクリート構造物の総合的な劣化診断が可能となる手法を提供することができると考えらえる。



図－7.1 コンクリート表層品質評価を含めた総合劣化診断フローのイメージ

参考文献

[7.1] 公益社団法人　土木学会：構造物表層のコンクリート品質と耐久性能検証システム研究委員会（335 委員会）第二期成果報告書，コンクリート技術シリーズ No.97，2012

[7.2] Concrete Society Working Party：Permeability Testing of Site Concrete- A Review of Methods and Experience, Concrete Society Technical Report, No.31, pp.1-95, 1987

[7.3] 林和彦，細田暁：コンクリート実構造物に適用できる表面吸水試験方法の開発，コンクリート工学年次論文集，Vol.33，No.1，pp.1769-1744，2011

[7.4] 西尾壮平，上田洋，岸利治：表面色によるコンクリート表層部の物質移動抵抗性の非破壊評価に関する基礎的検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.33，No.1，pp.1751-1756，2011

[7.5] 山川和樹，上田隆雄，郡政人，七澤章：近赤外分光法によるモルタル表層物性の評価に関する検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.35，No.1，pp.1801-1806，2013

謝辞

本論文は，徳島大学 上田　隆雄博士の御指導のもと，著者が徳島大学大学院 先端技術科学教育部 知的力学システム工学専攻 建設創造システム工学 博士後期課程の院生として在学期間に行った研究，および，国立大学法人徳島大学と株式会社フジタ建設コンサルタントの共同研究の成果をとりまとめたものであります。

本研究を遂行し学位論文をまとめるにあたり，上田　隆雄博士には指導教官として査読をしていただくとともに，終始変わらぬ温かい御指導と御鞭撻を賜りました。徳島大学大学院教授・橋本　親典博士には審査の主査として，徳島大学大学院教授・長尾　文明博士には審査の副査として貴重な御助言と御示唆をいただきました。徳島大学大学院教授・岩田　哲郎博士には近赤外分光法に関して機械工学の観点から貴重な御意見を承りました。徳島大学大学院准教授・渡邉　健博士，同助教・塚越　雅幸博士には，共同研究者として実験結果の考察や非破壊試験等に関する多くの貴重な御助言と御示唆をいただきました。一般社団法人社会基盤技術評価支援機構・四国理事長・水口　裕之博士には研究当初から貴重な御示唆や御意見ばかりでなく，実験結果の考察や指導に多くの貴重な時間をさいていただきました。ここに，これまでの御厚情に対して感謝の意を表します。

徳島大学技術専門職員班長・石丸　啓輔氏には，実験材料の手配や実験装置の修理等研究を進めるにあたって御支援をいただきました。電気化学工業株式会社・七澤　章氏には，本研究における試料の分析に御協力いただくとともに，分析方法や分析技術等を御指導いただきました。維持再生研究室の松本　義章氏（現：ショーボンド建設（株）），池田　成美氏（現：岡山市役所）には本研究の当初から供試体の作製や測定等，多大な御支援と御協力を頂きました。供試体の作製等の実験には，維持再生研究室学生諸氏に多大な御協力を頂きました。宮崎基礎建設株式会社代表取締役・宮崎　健治博士には，同じ社会人ドクターとして徳島大学大学院在学中に励ましの言葉と忌憚のない御助言を頂きました。厚くお礼申し上げます。

株式会社フジタ建設コンサルタント代表取締役・藤田　定吉社長には，本研究の実施のみならず，学位論文としてまとめる機会までも与えて頂きました。管理事業本部長・郡　政人博士には，公私にわたり多大なる御指導，御鞭撻を賜りました。社員の皆様には本研究の実施に御理解と御支援をいただきました。心から感謝の意を表します。

本論文をとりまとめることができましたことは，このように多くの方々の御指導，御協力のおかげであります。これまでの多くの場面で貴重な御意見，御協力ならびに温かい励ましのお言葉を賜りました皆様に，改めて感謝とお礼を申し上げます。

最後に，著者が本研究に取り組むにあたり多方面で支えて下さった両親に謝意を表し本論文の謝辞といたします。