

レーザー誘起ブレイクダウン分光法によるコンクリートに含まれる塩分の拡散係数の算出

江藤 修三, 藤井 隆

電力中央研究所 (〒240-0196 神奈川県横須賀市長坂 2-6-1)

Evaluation of diffusion coefficient of salt in concrete by laser-induced breakdown spectroscopy

Shuzo ETO and Takashi FUJII

¹Central Research Institute of Electric Power Industry, 2-6-1 Nagasaka, Yokosuka, Kanagawa 240-0196

Apparent diffusion coefficient (D_a) of chlorine ion is one of the most important parameter for the estimation of chloride damage of reinforced concrete, and was evaluated by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). In order to evaluate D_a , the concrete depth profile of chlorine emission intensity was fitted by the non-linear diffusion equation. D_a evaluated from fitting result coincidents with D_a evaluated from the estimated equation proposed by Japan Society of Civil Engineer. The results show that the rapid and non-destructive evaluation of D_a of chlorine ion for concrete core can be performed by the combination of LIBS and the fitting algorithm.

Key Words: Laser-induced breakdown spectroscopy, Concrete, Salt, Apparent diffusion coefficient

1. はじめに

塩化物イオン濃度は鉄筋コンクリート (RC) の鉄筋腐食の有無を判断する上で重要な指標であり、塩化物イオンの浸透度合いの指標となる見かけの拡散係数 (D_a) を算出する方法は土木学会規準¹⁾等で規定されている。

D_a を求めるためには、RC 構造物からコンクリートコアと呼ばれる円柱状の試験体を採取するか、もしくは RC 構造物と同様の配合のコンクリート試験体を深さ方向にスライスし、それぞれの試験体を粉砕して電位差滴定法 (PT) 等の化学分析により塩化物イオン濃度を求める。そして、塩化物イオン濃度の深さ方向分布から D_a を求めることが一般的に行われている。

一方、当所ではレーザー誘起ブレイクダウン分光法 (LIBS) によるコンクリートの元素分析手法の開発を進めており、これまでに元素の相対濃度の二次元分布計測²⁾や RC の劣化事象の一つである炭酸化の判定を行う手法の開発^{3,4)}を行ってきた。今回、塩素の計測して D_a を迅速求める方法について検討した。

2. 実験方法

Nd:YAG レーザ (Continuum, Powerlite8010) の第二高調波を焦点距離 250 mm のレンズを用いて半分に分裂したコア表面に集光し、レーザー光照射により生じるプラズマの発光をバンドパスフィルタ (中心波長 830 nm) に通過させてから分光器

(Roper Scientific, Acton SpectraPro 2300i) および ICCD カメラ (Roper Scientific, PI-MAX 1k) を用いて計測した。各元素の検出感度を向上させるために、遅延パルス発生器 (Stanford Research, DG535) を用いて時間差を設け、2 つのレーザー光をコア表面に集光させる方法を採用した。具体的な実験配置は文献を参考されたい⁴⁾。

実験で用いた試験体は、定期的に塩水を噴霧した RC はり部材から採取したコンクリートコアと呼ばれる円柱状試験体を用いた⁵⁾。そして、採取したコアを半分に割裂し、一つを深さ 10 mm 間隔で切断してそれぞれの試験体に対して PT を行い、もう一方を LIBS に用いた。

3. 実験結果

3.1 見かけの拡散係数の算出

コンクリート中を塩化物イオンが濃度勾配により浸透すると考えた場合、塩化物イオン濃度の深さ方向分布は、フィックの第 2 法則による非定常拡散方程式より求めることができる⁶⁾。 D_a を算出する場合、塩化物イオン濃度の深さ方向分布を実験的に求め、深さ方向分布に対して非定常拡散方程式より得られる一般解を近似し、近似式中に含まれる D_a を求める。このようにして D_a を求める方法から類推して、LIBS により得られる塩素の発光強度 I の深さ方向分布に関する式を以下のように求めた^{4,7)}。

$$I(z, t) = I_0 \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{D_a t}} \right) \right\} + I_b \quad (1)$$

ここで、 z , t , I_0 , erf , I_b はそれぞれコンクリ

ート表面からの深さ、コンクリート試験体が塩害環境下に暴露されてからの時間、コンクリート表面における塩素の発光強度をバックグラウンドで差し引いた値、誤差関数、塩素の発光強度のバックグラウンドレベルである。

(1) 式の変数を全てフリーパラメータとして、 I に対して Levenberg-Marquardt 法による非線形最小二乗近似を行った結果を図 1 に示す。深さ 0~10 mm では、PT より求めた塩化物イオン濃度が低く、 I も深さ 10 mm 以上に比べて低かった。これは、コンクリート表面から中性化が進み、塩分が表面から内部へ移動した結果であると思われる。中性化に伴う塩化物イオンの移動は、濃度勾配による塩化物イオンの移動とは別の現象であるため、深さ 10~80 mm の範囲で近似を行った。その結果、 $D_a = (4.69 \pm 1.42) \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ となった。コンクリート標準示方書⁶⁾で提示されている推定式より D_a を求めると $D_a = 6.46 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ となり、LIBS で求めた D_a と概ね一致した。PT ではコンクリートの粉碎と溶液前処理、滴定に数日以上を要するのに対し、LIBS では前処理が必要でなく、計測時間も短いため、コアを入手してから 1 日以内に結果を得ることが可能である。

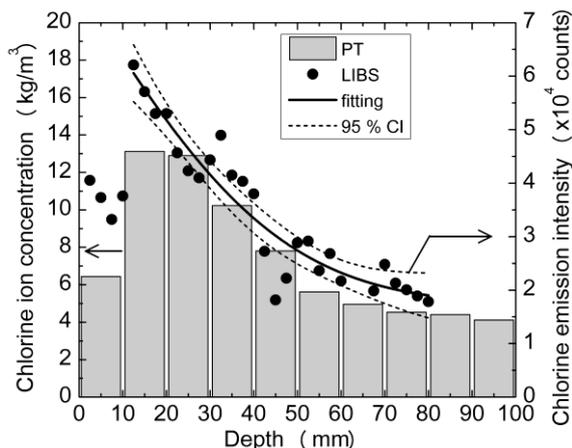


Fig.1. Depth profile of chlorine emission intensity measured by LIBS and chloride ion concentration evaluated by the potentiometric titration (PT). Solid and broken lines show the fitting result of chlorine emission intensity by use of eq (1) and the confidential interval (CI) of 95 %⁴⁾.

3.2 迅速な計測方法の検討

前節の方法により、塩化物イオンの D_a を LIBS により迅速に求めることができる見通しを得た。一方、LIBS ではレーザー光をスポット径 1 mm 以下に集光するため、これまではコアを切断して、レーザー光の焦点位置ずれがないように平坦な面に対して計測を行ってきた。現在、コアの円周部にレーザー光を集光して計測を行うための機器の開発を進めている⁸⁾。図 2 に機器の概念図を示す。本機器は金属棒とベアリング、モータとそれらを

支持する治具から構成されており、コアを円周方向に回転させる。本機器を用いることで、曲率のあるコア円周部の計測を行うことが可能となり、コアを切断する必要がなくなる。

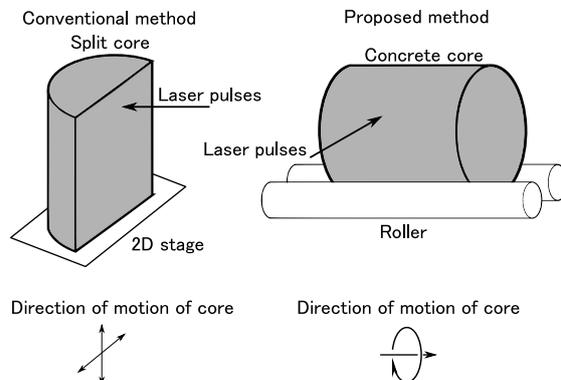


Fig.2. Conventional and proposed method for measurement of concrete core by LIBS.

4. まとめと今後の課題

RC 構造物の塩害評価で重要となる塩化物イオンの D_a を LIBS により迅速に算出する方法について提案した。今後は、レーザー光を曲率のあるコンクリートコア円周部に対して照射できるように機器を開発することで、 D_a を算出するまでの時間がより短縮できることが期待できる。

謝 辞

鉄筋腐食の生じた鉄筋コンクリート試験体を提供下さった電力中央研究所 松尾豊史 博士に深く感謝致します。

参考文献

- 1) JSCE-G 572-2003:浸せきによるコンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数試験方法。
- 2) 江藤, 松尾, 松村, 藤井, 第 30 回レーザーセンシングシンポジウム 予稿集 (2012) pp. 98-99.
- 3) 江藤, 松尾, 松村, 藤井, 第 32 回レーザーセンシングシンポジウム 予稿集 (2014) pp. 26-2.
- 4) S. Eto, T. Matsuo, T. Matsumura, T. Fujii, and M. Y. Tanaka, Spectrochim. Acta B, **101**, (2014) pp. 245-253.
- 5) 松尾, 松村, 藤井, 江藤, 電力中央研究所報告書 N11007 (2011) pp.1-19.
- 6) 土木学会:「コンクリート標準示方書 施工編」, (2011).
- 7) 江藤, 藤井, 平成 27 年 電気学会 電子・情報・システム部門大会 講演論文集, (2015) pp.23-25.
- 8) 江藤, 藤井, 電力中央研究所報告書 H15005 (2016) pp.1-16.