ラマン分光法による塗布型防せい剤のコンクリートへの浸透深さ評価[†]

齊藤 亮介* 高谷 哲** 鈴木 優人** 羽村 陽平*** 須藤 裕司****
星 博夫***** 若杉 三紀夫***** 山本 貴士** 宮川 豊章**

Evaluation of Penetration Depth of Penetrant Type Inhibitor into Concrete by Raman Spectroscopy

by

Ryosuke SAITO*, Satoshi TAKAYA**, Yuto SUZUKI**, Yohei HAMURA***, Yuhji SUDOH****,
Hiroo HOSHI*****, Mikio WAKASUGI*****, Takashi YAMAMOTO** and Toyoaki MIYAGAWA**

Corrosion of reinforcement is the representative deterioration of concrete structures, and it may cause the reduction in load-carrying capacity. Therefore, protecting reinforcement from corrosion is one of important subjects for concrete structures. Recently, in order to protect reinforcement, use of penetrant type inhibitor is increasing. However, evaluation method of penetration depth of these materials has not been established, and it is difficult to judge whether these materials work well or not.

Then in this study, in order to develop the technique to evaluate penetration depth by surface analysis in the future, evaluation of penetration depth and active ingredient amount of 3 penetrant type inhibitors were tried by Raman spectroscopy as a basic study. To evaluate the amount, granular silica was mixed into concrete as a target of Raman spectroscopy analysis, and the amount penetrated into the silica ball was analyzed. Here we found that as the depth from coated surface became deeper, the relative amount of the detected active ingredient becomes smaller. This result indicates that the penetration depth can be predicted by evaluating the near surface by Raman spectroscopy.

Key words:

Corrosion, Penetrant, Inhibitor, Penetration depth, Raman spectroscopy

1 緒 言

コンクリート中の細孔は pH12~13 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液で満たされているため、コンクリート中の鉄筋は不動態化しており腐食しにくいことはよく知られている。しかし、実構造物において塩化物イオンの侵入や中性化によるコンクリート中細孔の pH 低下による鉄筋腐食の事例が数多く報告されている。コンクリート中の鉄筋が腐食すると、腐食生成物の体積が元の鉄筋体積よりも大きいいため、かぶりコンクリートにひび割れが生じる。腐食が進行すると、鉄筋径の減少や、鉄筋とコンクリートの付着力の低下、かぶりのひび割れなどによるじん性や構造耐荷力の低下につながる危険性があるため、鉄筋腐食の抑制はコンクリート構造物の抱える重要な課題のひとつとなっている。近年では、腐食を抑制するために塗布型の防せい剤を使用することも増えてきているが、これらの材料の浸透深さを現地で評価する手法は確立され

ておらず、十分な効果が得られているかを判断できないのが現状である。

現地で浸透深さを評価するには、塗布表面から何等かの指標により非破壊で浸透深さを推定することが理想的である。本研究では、将来的にコンクリート表面の分析を行うことで浸透深さを推定する技術としてラマン分光法を用いた手法に着目した。ラマン分光法は、特に表面情報の取得に有用な分析手法であり、測定対象が有する化学結合や含有された化合物の同定が可能で、分析によって得られるスペクトルの強度からは相対的な含有量の算出も可能である。さらに、ラマン分光装置は性能を限定すれば小型化が可能であり現場での活用が期待できることがわかっている¹⁾。

ラマン分光法による評価技術を開発するための基礎研究として、塗布型防せい剤のラマン分光特性を把握した。さらに、コンクリート表面に塗布した防せい剤の浸

[†] 原稿受理 平成29年 1月10日 Received Jan. 10, 2017 ©2017 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 清水建設(株) 技術研究所 〒135-8530 東京都江東区越中島 Shimizu Co., Ltd., Etchujima, Koto-ku, Tokyo 135-8530.

** 正 会 員 京都大学大学院工学研究科 社会基盤工学専攻 〒615-8540 京都市西京区京都大学桂 Dept. of Civil and Earth Resources Eng., Kyoto Univ., Nishikyo-ku, Kyoto 615-8540.

*** 正 会 員 (株)島津テクノリサーチ 試験解析事業部 〒604-8436 京都市中京区西ノ京下合町 Shimadzu Techno-Research, Inc., Testing and Analysis Div., Nakagyo-ku, Kyoto 604-8436.

**** 正 会 員 日産化学工業(株) 化学品事業部基礎化学品営業部 〒101-0054 東京都千代田区神田錦町 Nissan Chemical Industries, Ltd., Chemicals Div., Basic Chemicals Dep., Chiyoda-ku, Tokyo 101-0054.

***** BASFジャパン(株) 建設化学品事業部 〒106-6121 東京都港区六本木 BASF Japan, Ltd, Construction Chemicals Div., Minato-ku, Tokyo 106-6121.

***** 正 会 員 (株)ケミカル工事 事業統括本部 〒658-0024 神戸市東灘区魚崎浜町 Chemical Koji, Co., Ltd., Business Headquarter, Higashinada-ku, Kobe 658-0024.

透深さや有効成分量についてラマン分光法により評価できるかを検討した。

2 塗布型防せい剤のラマン分光特性

2・1 目的

ラマン分光法を用いて塗布型防せい剤のコンクリートへの浸透特性評価を行うに当たり、各塗布型防せい剤のラマン分光特性を把握することを目的に、各塗布型防せい剤の原液および原液を含浸させた粒状シリカに対してラマン分光分析を実施した。

2・2 実験概要

本研究で使用したのは市販されている次の材料である。

1) 防せい剤 A (亜硝酸リチウム 40% 水溶液)

塩化物イオンに対して十分な量の亜硝酸イオンがあると腐食抑制効果があることが知られている²⁾。一般的には酸化剤として作用するアノード型インヒビターとされているが³⁾、コンクリート中の鉄筋に作用した場合には、亜硝酸イオンが吸着して塩化物イオンなどの競合イオンの作用を妨げる可能性があることも報告されている⁴⁾。

2) 防せい剤 B (シラン系鉄筋腐食抑制剤)

シランは、加水分解反応を起こすことでシラノールに変化し、部分的に縮合重合反応を起こしてオリゴマーになる。このオリゴマーが脱水縮合することでコンクリート中に撥水層を形成することができる。この撥水層による腐食抑制効果も期待できるが、防せい剤 B は高含浸タイプであるため、コンクリート中の鉄筋位置まで浸透すると、 Fe_3O_4 を再生させ安定化させることで腐食抑制効果を発揮すると報告されている⁵⁾。

3) 防せい剤 C (アミノカルボン酸系含浸材)

シラン系撥水剤と浸透移行型気化性防せい剤が配合されたものであり、防せい成分がコンクリート中の鉄筋まで浸透すると、鉄筋表面に吸着することにより保護層を形成する。この保護層の親和力が水や塩化物イオンよりも強いと腐食抑制効果を発揮する。

これら 3 材料のすべてについて、原液数 mL をガラス製容器に汲み取り分析を行った。その他、粒状シリカによる分析を防せい剤 B および C に対して実施した。これらはコンクリートへの浸透過程でシランの加水分解と脱水縮合を生じ、時間の経過とともにラマンスペクトルが変化する可能性が考えられたためである。コンクリート中のアルカリ環境を想定し、0.1M 水酸化ナトリウム溶液を吸水させた直径 2mm 程度の粒状シリカに防せい剤 B および C をそれぞれ含浸させ、3 時間後、14 日後に粒状シリカを割裂し、割裂面に対してラマン分光分析を実施した。使用した粒状シリカの外観を Fig. 1 に示す。

本研究では、使用した分析装置にて利用可能な波長 532nm, 633nm, 785nm の 3 種類のレーザーの内、最も検出精度の高い波長 532nm のレーザーを入射光として分析を実施した。ただし、防せい剤 B の分析時には蛍光によるバックグラウンドの上昇が確認されたため、波長 785nm のレーザーも使用した。

2・3 分析結果

防せい剤 A の分析結果を Fig. 2 に、防せい剤 B の分析結果を Fig. 3 に、防せい剤 C の分析結果を Fig. 4 に示す。それぞれの材料について、次章のコンクリート供試体での検討時に着目すべきピークを次に示す。

Fig. 1 Silica ball.

Fig. 2 Raman spectrum of Inhibitor A.

Fig. 3 Raman spectrum of Inhibitor B.

Fig. 4 Raman spectrum of Inhibitor C.

Table 1 Mix proportion and measured values of slump and air content.

		W (kg)	C (kg)	S (kg)	G (kg)	Si (kg)	Slump (cm)	Air (%)
W/C	40	165	411	726	1010	60	16.0	4.5
	50	165	330	808	995	60	17.0	4.5
	60	165	275	884	965	60	17.0	4.3

1) 防せい剤 A

Fig. 2 から, 防せい剤 A では $800, 1000, 1400\text{cm}^{-1}$ 付近に特徴的なピーク (破線) が現れることがわかる. 800 および 1000cm^{-1} は炭酸カルシウムのピークと近く⁶⁾, コンクリート中では炭酸カルシウムとの区別が難しいことから, 1400cm^{-1} 付近のピークに着目する.

2) 防せい剤 B

Fig. 3 から, 原液で確認された $2880, 2930$ および 2980cm^{-1} 付近のピーク (一点鎖線) が, シリカに含浸させた 3 時間後および 14 日後には相対的に減少あるいは消失していることがわかる. これは, 反応過程でシランの有する加水分解性基が減少することに起因すると考えられる. 一方で, $2920\text{cm}^{-1}, 2960\text{cm}^{-1}$ 付近のピーク (二点鎖線) が新たに出現している. このうち, 2960cm^{-1} 付近のピークはシリカに含浸させた 3 時間後には確認されるものの, 2920cm^{-1} 付近のピークは 3 時間後には確認できないことがわかる. このことから, 2960cm^{-1} 付近のピークは加水分解によって形成されるシラノール結合(Si-OH)に起因し, 2920cm^{-1} 付近のピークは脱水縮合により形成される Si-O-の結合に起因すると考えられる.

$2880\sim 2870\text{cm}^{-1}$ のピーク (破線) は変化がないことから, 加水分解反応に関与しないと考えられ, 防せい剤 B は $2880\sim 2870\text{cm}^{-1}$ のピークに着目する.

3) 防せい剤 C

Fig. 4 から, 防せい剤 B と同様に, $2880, 2930$ および 2980cm^{-1} 付近のピークが相対的に減少あるいは消失し, 2920 および 2960cm^{-1} 付近のピークが新たに出現したことが確認できる. これは, 防せい剤 C に含まれるシラン系撥水剤によるものと判断できる. しかし, シラノール結合(Si-OH)と見られる 2960cm^{-1} のピークが, シリカに含浸させた 3 時間後には相対的に大きくなり, 2 週間後には相対的に小さくなっている. このことから, 防せい剤 B よりも初期の加水分解反応の速度が大きいと考えられ, 加水分解性官能基が防せい剤 B に含まれるものとは異なると推察される.

防せい剤 C についても $2880\sim 2870\text{cm}^{-1}$ のピークは反応に関与しないことから, 防せい剤 B と同様にシラン系撥水剤に起因する $2880\sim 2870\text{cm}^{-1}$ のピークに着目する.

3 ラマン分光法による塗布型防せい剤の浸透特性評価

3・1 目的

コンクリート供試体の表面に各種防せい剤を塗布し, 浸透深さや有効成分量の違いをラマン分光法により評価できるかを検討した. その際, ラマンスペクトルにおいてピーク強度が大きいほど, そのピークに対応する物質の含有量

Fig. 5 Specimen.

Fig. 6 Cutting surface of the specimen.

Table 2 Results of permeability coefficient and moisture content measurement.

W/C		kt ($\times 10^{-16}\text{m}^2$)	Moisture Content (%)
40	1	0.0042	5.0
	2	0.0073	5.2
	3	0.0048	5.1
	Average	0.0054	5.1
50	1	0.0069	4.8
	2	0.0090	5.0
	3	0.0069	4.8
	Average	0.0076	4.9
60	1	0.014	5.1
	2	0.039	4.8
	3	0.027	4.8
	Average	0.027	4.9

が多い特性を利用した. ただし, ピーク強度から有効成分の絶対量を算出することはできないため, 分析のターゲットとして粒状シリカを供試体に混入し, シリカのピーク強度との相対比較によって浸透した防せい剤の有効成分量を評価した. 評価方法の詳細は後述する.

Fig. 7 Observation results of water repelling depth.

3・2 実験概要

供試体は Fig. 5 に示す 100×100×100mm のコンクリートとし、W/C は 40, 50, 60% の 3 種類とした。塗布する防せい剤は第 2 章で使用したものと同じ 3 種類を用いた。また、ラマン分光法により得られるスペクトルにより相対量の比較を行うために、Fig. 1 に示した粒状シリカを表乾状態にし、60kg/m³ 混入した。配合表、スランプ、空気量の測定結果を Table 1 に示す。

試験の手順は以下の通りである。

- 1) 供試体を打設後、2週間水中養生を行い、その後2週間の気中養生 (20℃±2℃, 60±5%RH) を行った。
- 2) W/C による物質透過性の違いを評価するために透気係数の測定を行った。
- 3) 含水率を測定し、含水率が概ね5%程度になっていることを確認した後、防せい剤の塗布を行った。塗布は打設時の側面とし、塗布量は、防せい剤Aは200g/m²、防せい剤Bは600g/m²、防せい剤Cは300g/m²とした。
- 4) 塗布後2週間気中養生 (20℃±2℃, 60±5%RH) を行った後に、Fig. 5に示す面で切断し、Fig. 6のように切断面に配置された粒状シリカの断面の中央を塗布面から3mm間隔でラマン分光法により分析した。また、浸透している領域で撥水層を形成すると考えられた防せい剤BおよびCについては切断面の一部を十数秒間水に浸せし、濡れ色が確認できない層を撥水層として、その形成深さの確認を行った。

3・3 実験結果および考察

透気係数および表面水分率の測定結果を Table 2 に示す。表を見ると、透気係数(k_t値)はW/C = 40% < 50% < 60% の順に大きくなっており、W/C を変えたことにより供試体の物質透過性に違いが生じたことが確認された。しかし、最も透気係数の大きいW/C = 60% でも、k_t値は0.027(x10⁻¹⁶m²)であり、一般的に用いられている透気係数の指標では優〜良

とされる0.001~0.1(x10⁻¹⁶m²)となっている⁷⁾。撥水層を形成している範囲を確認した結果をFig. 7に示す。図を見ると、防せい剤B、防せい剤CともにW/C = 50% が最も深くまで撥水層を形成しており、W/C = 40%と60%の間には大きな違いは見られないことが分かる。この理由については後述する。

各防せい剤において、塗布面から深さ方向に分析して得られたスペクトルをW/C = 40%を例にとりてFig. 8に示す。深い位置での分析結果は、注目したピーク強度が小さいため、拡大図を掲載している。図を見ると、防せい剤Aは6~9mmの深さまで確認できたが、9~12mmではピークは得られなかった。一方、防せい剤Bや防せい剤Cでは、強度は小さいが12~15mmの深さまでシリカに起因するピークを確認することができた。これは、概ね撥水層を形成している深さと一致する結果となっており、撥水層を形成するために必要な有効成分量が浸透していればラマン分光分析により検出可能であると考えられる。

次に、ターゲットとなるシリカ(Si)と塗布型防せい剤(In)のスペクトル強度比(In/Si)を用いて、深さ方向の相対的な有効成分量の分布を求めた。シリカは既報⁶⁾を参考に488cm⁻¹とし、各防せい剤は第2章に示したとおり、防せい剤Aは1400cm⁻¹、防せい剤Bと防せい剤Cは2880~2870cm⁻¹のピークをそれぞれ用いた。バックグラウンドが平坦ではない結果も多かったことから、Fig. 9に示すようにバンド幅を200cm⁻¹とし、バックグラウンドの平均値との差をピーク強度とした。例えば、488cm⁻¹のシリカの強度(Si)は、488cm⁻¹におけるピーク強度から388cm⁻¹の強度と588cm⁻¹の強度の平均値を差し引いた値となっている。得られたIn/Siの分布をFig. 10に示す。縦軸がIn/Si比、横軸が塗布面からの深さとなっており、例えば0~3mmの区間の測定値は深さ1.5mmとしてプロットしている。また、防せい剤BおよびCでは塗布面付近のIn/Siの値が大きいので、縦軸を(In/Si)^{1/2}とした。

Fig. 8 Obtained spectrum of each depth (W/C = 40%).

Fig. 9 Calculation method of peak intensity.

Fig. 10から、いずれの防せい剤についてもW/Cによる傾向の違いが明確に表れていないが、全体的な傾向として、塗布面からの深さが深くなるほど In/Si あるいは $(\text{In}/\text{Si})^{1/2}$ の値が段階的に小さくなっていることが確認できる。これにより、塗布面近傍を評価することで内部の浸透深さを予測できる可能性が示された。また、Fig. 7とFig. 10から、防せい剤Bでは $(\text{In}/\text{Si})^{1/2} = 0.5$ 程度、防せい剤Cでは $(\text{In}/\text{Si})^{1/2} = 0.5 \sim 1.0$ 程度であれば、撥水層が形成されるものと推察される。

防せい剤BおよびCにおいてW/C = 50%で最も浸透した理由は以下のように考えられる。

- 1) W/C = 40%では、W/C = 50%および60%よりも細孔構造が緻密であり、物質移動抵抗性が高かったと考えられる。また、シランの硬化反応はアルカリ環境下においては加水分解反応が律速になることが知られており⁸⁾、他2水準に比べて気中養生時にコンクリート内部の水が抜けにくく、シランの加水分解反応が生じやすくなったために硬化反応が早期に生じ、浸透を阻害した可能性もある。
- 2) W/C = 50%では、40%に比べて細孔構造が粗であることが予想され、これに伴い気中養生時に40%に比べて

深いところまで水が抜けたと考えられる。そのためにより深いところまで未反応の状態浸透し、撥水層を形成したと考えられる。

- 3) W/C = 60%では、50%よりもさらに細孔構造が粗になり、気中養生時にコンクリート内部の水分は抜けやすくなったと考えられるが、防せい剤が比較的粗大な空隙内に溜まりやすくなり、深くまで浸透できなかったと推察される。

本研究では、それぞれのコンクリート供試体の細孔構造の分析は実施していないが、コンクリート中への物質移動は細孔構造の影響が支配的であると考えられ⁹⁾、浸透深さと細孔構造には何等かの関係があると推察される。また、本研究で用いた供試体の透気係数は、 $0.001 \sim 0.1 (\times 10^{-16} \text{m}^2)$ と非常に小さく、塗布型防せい剤の使用が期待されるコンクリートとは物質透過性状が異なる可能性があると考えられる。今後は透気係数が良～一般となる $0.1 \sim 1.0 (\times 10^{-16} \text{m}^2)$ 程度のコンクリートについて、細孔構造も含めた検討が必要である。

防せい剤Aと防せい剤Bや防せい剤Cでは浸透性状が異なる結果となっているが、硬化反応を生じる防せい剤Bお

Fig. 10 Concentration distribution of each penetrant.

よびCの方が深くまで浸透したメカニズムについては、現段階では明確な理由は不明である。さらに、本研究では実際に腐食抑制に必要な有効成分量は議論できていないため、この点についても今後検討が必要である。また、実構造物ではターゲットのシリカが埋設されていないため、実構造物において評価する際の手法についても今後検討が必要である。

4 結 言

本研究では、将来的にラマン分光法により塗布型防せい剤の浸透深さを推定するための基礎的な検討として、防せい剤A（亜硝酸リチウム40%水溶液）、防せい剤B（シラン系鉄筋腐食抑制剤）、防せい剤C（アミノカルボン酸系含浸材）のラマン分光特性の評価を行い、さらにコンクリートに塗布した各防せい剤の浸透深さの評価を行った。その結果得られた主な結論を以下に示す。

- (1) 各塗布型防せい剤のラマンスペクトルを評価した結果、防せい剤BおよびCではシランの加水分解と脱水縮合により、ラマンスペクトルが経時変化することがわかった。コンクリート中での評価については、防せい剤Aでは 1400cm^{-1} 付近に、防せい剤BおよびCは $2880\sim 2870\text{cm}^{-1}$ 付近に現れるピークに着目すればよいことがわかった。
- (2) コンクリート供試体に塗布して、切断面の分析を行った結果、防せい剤BおよびCは撥水層を形成された深さと、ラマン分光法により有効成分を検出できた深さが一致した。
- (3) 浸透した有効成分量を塗布型防せい剤のピーク強度($\ln$)とシリカの強度(Si)の比である $\ln/Si$ 比で評価した結果、塗布面からの深さが深くなるほど $\ln/Si$ あるいは $(\ln/Si)^{1/2}$ の値が段階的に小さくなっていることが確認され、今後表面近傍の分析により浸透深さを評価できる可能性が示された。

参 考 文 献

- 1) K. Kawakami, S. Takaya, Y. Hamura and T. Yamamoto, "Evaluation of corrosion environment of reinforcement in concrete based on analysis of corrosion products", Proceedings of the Japan Concrete Institute, Vol.38, No.1, pp.1107-1112 (2016).
- 2) Y. Hama, O. Senbu and R. Akita, "Influence of nitrite ion and chloride ion on reinforcement corrosion in concrete", Proceedings of the Japan Concrete Institute, Vol.22, No.2, pp.55-60 (2000).
- 3) K. Aramaki, "Action of corrosion inhibitors (Part 2)", Zairyo-to-Kankyo, Vol.56, No.7, pp.292-300 (2007).
- 4) S. Takaya, Y. Sudoh, T. Naito, K. Era, T. Yamamoto and T. Miyagawa, "Basic study on corrosion controlling mechanism of nitrite ion and its effectiveness in concrete", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.63, No.10, pp.722-728 (2014).
- 5) T. Kanemitsu, S. Takaya, K. Fukawa and T. Yamamoto, "Corrosion controlling effect and mechanism of high penetration type silane penetrant", Proceedings of the Japan Concrete Institute, Vol.37, pp.913-918 (2015).
- 6) Y. Hamura, S. Takaya, N. Ueda, Y. Hiroi and T. Yamamoto, "Basic study on raman spectral property of ASR reactive aggregate and products", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.65, No.11, pp.793-799 (2016).
- 7) Torrent, R. and Frenzer, G.: A method for the rapid determination of the coefficient of permeability of the "covercrete", International Symposium Non-Destructive Testing in Civil Engineering (NDT-CE), pp.985-992, Sept.1995.
- 8) Dow Corning Toray Co. Ltd., "A guide to silane solutions" (2008).
- 9) Y. Sakai, C. Nakamura and T. Kishi, "Extraction and verification of the indicator of pore structure, which governs mass transfer resistance in concrete", Journal of Japan society of Civil Engineering E2, Vol.70, No.4, pp.390-401 (2014).