コンクリート構造物の劣化診断に向けた レーザー誘起ブレイクダウン分光法の適用

藤井 隆, 江藤 修三

(一財)電力中央研究所 (〒240-0196 神奈川県横須賀市長坂2-6-1)

Application of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Diagnosis of Degradation of Concrete Structure

Takashi FUJII and Shuzo ETO

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

(Received September 11, 2014)

The measurement of such trace substances as chlorine in concrete is important in evaluating the durability of reinforced concrete structures because reinforcing bars in concrete are eroded by chloride ions. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is attractive for the fast on-site measurement of trace elements. We measured a chlorine concentration of 0.18 kg/m^3 in concrete. Thus, a chlorine concentration of 0.6 kg/m^3 , at which the reinforcing bars in concrete structures start to corrode, can be detected. We also measured the two-dimensional distribution of the emission intensity of multi-elements on the surface of a concrete specimen's cross-section. These results show that LIBS is an attractive tool for quick, high spatial resolution, and high sensitivity on-site measurement of chlorine concentration in concrete structures. Here we review the LIBS applications for the diagnostics of concrete structures.

Key Words: Laser-induced breakdown spectroscopy, Concrete, Double pulse, Two-dimensional mapping

1. はじめに

臨海部のコンクリート構造物は塩分を原因とする鉄筋の腐食により、その耐荷性能が低下することが知られている。このような、構造物の耐荷性能低下に関わる塩分濃度を定量的に計測することは重要である。また、高度経済成長時代に大量に建設されたコンクリート構造物が今後老朽化していくことが指摘されており、その耐荷性能の診断技術は一層重要になると考えられる。

コンクリート構造物に含有される塩分濃度は現在、構造物から直径100 mm程度の円柱状サンプル(以下、コアサンプルと呼ぶ)を抜き取り、JIS A 1154で定められている電位差滴定法を用いた計測が行われている。しかしこの方法は、計測に数日間を必要とし、また、コンクリート構造物の深さ方向の塩分浸透分布を計測するためには、サンプルを厚さ5~10 mmでスライスする必要があるため、空間分解能が低い。供用期間が短い構造物の場合、塩分の浸透深さが浅いため、電位差滴定法では深さ方向に3, 4点のデータしか得られず、これらから将来の塩分浸透を精度良く予測するのは困難である。高い空間分解能での計測が可能になれば、塩分浸透予測精度を向上できる可能性がある。

塩分の2次元分布を得る方法としては、電子線マイクロアナライザ(EPMA: JSCE-G574)と蛍光X線分析(XRF: JIS R 5204)がある。しかしながらEPMAでは、計測する試験片を真空チャンバ内に設置する必要があり、現場計測には適用できない。XRFは、携帯型の装置も開発されているが、X線強度が骨材の大きさ等、コンクリートの状態に依存する¹⁾。

レーザー誘起ブレイクダウン分光(Laser induced breakdown spectroscopy: LIBS)^{2,3)}は他の成分分析法に比べて、サンプル前処理をせずに成分分析が可能であること、非接触計測や遠隔計測が可能であること、リアルタイム計測が可能であること、高空間分解能での計測が可能であること等の利点があり、現場適用性が高いと考えられる。本論文では、コンクリート構造物の診断に対するLIBSの適用に関し、筆者らが行ってきた研究を中心に紹介する。

2. LIBSのコンクリート計測への適用方法と問題点

LIBSのコンクリート含有塩分計測への適用例をFig. 1に示す。ここでは、コンクリート構造物から切削したコアサンプル断面において、塩分濃度の軸(コンクリート

Fig. 1 Schematic diagram of LIBS measurement of a Cl concentration profile in a core sample obtained from a concrete structure.

構造物の深さ)方向分布,又は,断面における二次元分布を計測する。サンプル断面にレーザー光を集光し,プラズマからの発光を光ファイバ等で受光し,分光装置でそのスペクトルを計測する。レーザー光の集光点を掃引することにより,サンプル断面上における塩分濃度分布を計測することができる。これにより,コンクリート構造物の塩分浸透分布を,現場において迅速に計測することが可能である。また,LIBSはレーザー光を微小領域に集光して計測するため,サンプル断面上の塩分濃度分布を高い空間分解能で計測できると共に,切削するコアサンプルの直径を小さくして構造物への負荷を低減できる可能性がある。

また,コンクリート構造物表面の塩分濃度は,コアサンプルを採取することなく,構造物表面にレーザー光を集光するだけで計測可能である。この場合,遠隔計測も可能であるため,構造物表面の広範囲における塩分濃度分布を短時間で計測することが期待される。

塩分中で鉄筋の腐食の原因となるのは塩化物イオン(Cl^-)であるため,Cl濃度を計測する必要がある。しかしながら,LIBSでコンクリート中のCl濃度を計測するためにはいくつかの課題がある。まず,Clは高い励起エネルギー($> 10 \text{ eV}$)を有するため発光による検出が難しい⁴⁵⁾。さらに,コンクリート中にはCl以外に様々な元素が含有されているため,LIBSではこれらの元素による影響も考慮する必要がある。

3. LIBSのコンクリート構造物への適用例

Clを計測することにより,塩害状況を把握することができるが,コンクリート構造物の劣化は塩害のみならず,コンクリートのpHがアルカリ性から中性に変化する中性化,硫黄(S)とコンクリートとの化学反応が原因である,コンクリートの組成変化による圧縮強度の低下

等がある。そのため,種々の元素をLIBSで計測することにより,それらの劣化を評価する手法が提案されている。例えば,炭素(C)の発光強度よりコンクリートの炭酸化を推定する手法⁶⁾, 396.8 nm のCa(II)と 422.6 nm のCa(I)の発光強度比よりコンクリートの強度を求める手法⁷⁾が提案されている。また,波長 921.3 nm の発光を用い,下水処理施設から採取したコンクリート片中のSの濃度分布の計測が行われている^{8,9)}。

LIBSのコンクリート構造物への適用に関しては,現場での適用も行われている。Labutinらは可搬型の装置を開発し,スイミングプールのコンクリート中の鉄筋の元素分析を現場にて行い,鉄筋腐食の原因がClによるものであることを明らかにしている¹⁰⁾。また,LIBSを用いた,コンクリート廃棄物のリサイクルのための分別が提案されている¹¹⁾。

コンクリート中のClの計測では,Clの発光強度が強く,かつ他の元素の発光との干渉が少ない近赤外域の 837.59 nm が主に用いられてきたが¹²⁾,この他,紫外域の 134.72 nm ¹³⁾,可視域の 594.8 nm ¹⁴⁾の波長が使用されている。Gehlenらは,セメント中のClのLIBS計測を行い,波長 837.59 nm と 134.72 nm における発光を観測している。チャンバー内にヘリウムガスを充填し,圧力 60 mbar にした時に顕著な発光強度の増加を観測している。この発光強度の増加は,プラズマ中の電子密度の減少に起因するとしている¹³⁾。

LIBSの検出限界を向上する手法として,二つのレーザーパルスを用いるダブルパルス法がある²³⁾。Gondalらは,波長 266 nm と 1064 nm のレーザーを用いたダブルパルスLIBSにより,波長 594.8 nm と 837.5 nm におけるコンクリート中のClの発光強度の増加を報告し, 594.6 nm において 837.5 nm よりも強い発光強度を得ている¹⁴⁾。この理由として, 837.5 nm における発光のCaによる吸収の影響を挙げている。また,Burakovらは,セメントベースのサンプル中のClの計測において,二つ目のレーザーパルスの代わりに高電圧を印加することにより,Clの発光強度が11倍増幅することを観測している¹⁵⁾。また最近,Labutinらにより,コンクリートを模擬したサンプルを使用し,マグネシウム(Mg)の波長 247.86 nm における発光強度でClの 837.59 nm の発光強度を規格化することにより,Cl発光のパルス毎のふらつきを補正し,Clの検出限界を 400 ppm から 50 ppm ($5 \times 10^{-3} \text{ wt\%}$)に低減したとの報告があった¹⁰⁾。

Weritzらは,セメントの主成分であるカルシウム(Ca)と酸素(O)の発光強度比より,計測箇所がセメントであるか骨材であるかを判断する手法を開発している。コンクリートは不均一なサンプルであり,セメントや骨材等に対してCl等の浸透が異なる。セメント部分のみの発光強度を検量線に用いることにより,定量計測の精度を向上する手法を提案している^{8,9)}。

しかしながら,これまでClの計測は,上記のようにセメントやコンクリートを模擬したサンプルを用いた研究が中心であり,コンクリート中のClの検出限界は $0.15 \text{ wt\%}$ にとどまっていた¹²⁾。コンクリートやセメント

Table 1 Cl measurement for concrete or cement by LIBS.

Wavelength (nm)	Detection limit	Measurement conditions	Ref.
134.72	0.1 mass%	He (60 mbar) Single pulse	13
837.59	5×10^{-2} wt%	Air Single pulse high voltage	15
837.59	5×10^{-3} wt%	Air Double pulse	10
837.59	0.15 wt%	Flushed with He Single pulse	12

中のCl濃度の計測例をTable 1に示す。コンクリート中の鉄筋が腐食するCl濃度は 0.6 kg/m^3 (比重2.3とすると 2.6×10^{-2} wt%)と言われており¹⁶⁾、この濃度が計測可能な感度が望まれる。

筆者らは、LIBSを用いてコンクリートに含有されるClの計測を行っている¹⁷⁻²²⁾。これまで、Cl計測におけるダブルパルスの効果を明らかにすると共に、レーザー照射から計測までの遅延時間、レーザー照射間の遅延時間、ゲート幅を精密に制御することにより、コンクリートの切断面上において 0.28 kg/m^3 のCl濃度の計測に成功している。以下、電中研における取り組みを紹介する。

4. プレスサンプルを用いた基礎特性の計測

コンクリートは、モルタルや骨材等が混在した、組成が空間的に不均一な材料である。LIBSの基礎特性を明らかにするために、筆者らは、まず、コンクリートを粉碎して固めたサンプル(以下、プレスサンプルと呼ぶ)を用い、実験を行った^{17,19)}。

4.1 実験系

実験配置をFig. 2に示す。レーザー1, 2はパルス繰り返し10 HzのQスイッチNd:YAGレーザーであり、本実験では第2高調波(波長532 nm)を用いた。レーザー1および2のエネルギーはそれぞれ、200 mJおよび300 mJとした。

レーザー1の出射光はサンプルに垂直に入射された。レーザー光は焦点距離250 mmのレンズによりサンプル上に集光され、アブレーションプラズマを生成した。

Fig. 2 Experimental setup.

レーザー2の出射光はサンプルに平行に入射され、焦点距離250 mmのレンズを用いてレーザー1により生じたプラズマ中に集光された。レーザー1のみを用いた計測をシングルパルス計測、レーザー1および2を用いた計測をダブルパルス計測と呼ぶ。ダブルパルス計測では、最初のレーザーパルスにより生成するプラズマ中の中性原子やイオンを、二つ目のレーザーパルスにより再励起または再加熱することにより、発光強度の増加が期待される。シングルパルス計測では、レーザー照射からゲート開放までの遅延時間を $0.5 \mu\text{s}$ とした。ダブルパルス計測では、レーザー1と2の照射遅延時間を $1.5 \mu\text{s}$ 、レーザー2照射からゲート開放までの遅延時間を $0.5 \mu\text{s}$ とした。また、ゲート幅は $5.0 \mu\text{s}$ とした。

バックグラウンド光を低減させることを目的とし、バッファガスとしてヘリウム(He)を、レーザー1の照射点より10 mm下方から噴射した^{5,12)}。プレスサンプルは回転ホルダーに設置され、レーザー光は1ショット毎に新しいサンプル面に照射された。

本実験では、837.59 nmにおける発光線をLIBS計測に用いた。プラズマからの発光は、レンズにより集光され、バンドパスフィルター(朝日分光製、中心波長838 nm、バンド幅14 nm)を通した後ファイバ端面に集光された。ファイバからの出射光は焦点距離460 mmの分光器により分光され、ICCDカメラにより受光された。

4.2 実験結果

シングルパルスおよびダブルパルス計測結果をFig. 3に示す。Cl以外に、Ca, C等が観測されている。図より、シングルパルス計測に比べてダブルパルス計測では、全体のバックグラウンド強度と共に、Clを含めた各物質の発光強度が増加していることが分かる。しかしながら、シングルパルスに比べてダブルパルスでは、Clの発光強度(ベースラインからピークまでの強度)が二倍程度増加しているのに対し、バックグラウンド強度の増加は小さいことが分かる。

シングルパルス計測における、Cl濃度に対するCl発光

Fig. 3 Emission spectra from pressed sample in single- and double-pulse measurements.¹⁹⁾

Fig. 4 Emission spectra versus Cl concentration in single-pulse measurement.¹⁷⁾

スペクトルの変化をFig. 4に示す。最小のCl濃度0.18 kg/m³ (8×10^{-3} wt.%)のサンプルにおいてもClの発光ピークを確認することができた。

以上の結果より、本計測技術は、鉄筋の腐食が開始するコンクリート中のCl濃度を検出可能であると言える。また、Cl濃度とCl発光強度の間に線形の関係が得られた。これを検量線として用いることにより、コンクリート含有Cl濃度を定量計測することが可能と考えられる。

5. コアサンプル断面におけるCl濃度分布計測

5.1 コンクリート試験体の作成

本実験では、2種類のコンクリート試験体を作製した。試験体Aは、鉄筋が入っていない平板状のコンクリート (500 mm × 500 mm × 厚さ200 mm) である。環境大気中における塩分の噴霧を模擬することが可能な装置内にて、塩水噴霧環境に146日間暴露された¹⁸⁾。試験体Bは、280 × 40 × 20 cmの鉄筋コンクリート試験体である。環境負荷試験を行う前に載荷を行い、1.0~3.0 mm程度のひび割れを導入した。その後、上記の装置内にて、22ヶ月間塩水噴霧環境に暴露された^{20,21)}。

上記の通り作成した試験体AおよびBより、厚さ方向に直径100 mmのコアサンプルを切り出した。各コアサンプルは長手方向に切断し、片方の切断片を粉碎して微粒子化し、電位差滴定法によりCl濃度を計測した。もう片方の切断片の断面に対してLIBS計測を行った。

コアサンプル断面のLIBS計測は、Fig. 2に示した実験系と同様の実験系を用いてシングルパルス計測を行った。但し、分光器は焦点距離300 mmのものを用了。また、コアサンプルは移動ステージの上に設置し、コアサンプルを二次元的に走査させながら、レーザー光を断面面上に集光した。

Fig. 5 Cl concentration and Cl emission intensity measured by LIBS versus sample depth for the core sample picked from concrete specimen A.¹⁸⁾

5.2 実験結果

Fig. 5に、試験体Aより切り出したコアサンプルを用いて計測した、塩水噴霧暴露面からの深さ(以下、試験片深さと呼ぶ)に対する、滴定計測によるCl濃度とLIBS計測によるCl発光強度を示す。滴定計測は深さ方向に約7~8 mm毎に行われ、計測されたCl濃度は試験片深さ方向に単調減少を示している。一方、LIBS計測は深さ方向に1 mm毎に行っており、試験片深さ8~14 mmにおいてCl発光強度が急激に増加し、その後18 mmにかけて急激に発光強度が減少している様子が観察される。また、試験片深さ49 mmの位置(Cl濃度: 0.28 kg/m³)においても、S/N比4.8で明瞭にCl発光と考えられるピークが観察された。これより、コア断面においても、滴定限界に近いCl濃度をLIBSにより計測可能であることを示した。

Fig. 6に、試験体Bより切り出したコアサンプルの断面において、LIBS計測を行った結果を示す。塩水は、

Fig. 6 Photo of the measured surface (left), and two-dimensional distribution of emission intensity of Cl (middle) and C (right) measured on the surface of the cross-section of concrete specimen B. The emission intensity is shown by color; the red color shows the higher intensity. (measurement step 1.0 mm).²¹⁾

各図の左側より噴霧されており、暴露面からの深さを横軸に示している。CIの他に、Cの発光強度の二次元分布が得られている。Cは後で述べる、コンクリートの炭酸化的指標となる元素である。CIの発光強度分布に注目すると、モルタル部分に対して骨材からはCIの発光が弱く、これより、CIはモルタル部分を浸透することが示唆される。また、鉄筋の周囲においてCIの発光強度が強い。これは、鉄筋が腐食して膨張したことを示唆している。また、本計測に要した時間は約40分間であった。

6. 今後の展開

これまで筆者らは、コンクリート構造物の劣化診断手法として、LIBSの適用に関する研究を行ってきた。今後、現場適用に向けての開発課題としては、可搬型の装置の開発、検量線データの取得による定量計測手法の開発、遠隔計測技術の開発等が挙げられる。

また、コンクリート構造物の劣化原因としては、本論文で対象とした塩害だけではなく、2節で述べたように中性化等が挙げられる。コンクリートが大気中のCO₂を吸収することにより、コンクリート中の炭酸カルシウムが増加し、コンクリートがアルカリ性から中性になる。筆者らは、コンクリート中に吸収されたCO₂がCa(OH)₂と反応することにより炭酸化が生じることに着目し、CとCaの発光強度の相関を求めることにより、中性化で生じる炭酸化の程度を定量的に評価する手法を提案した²²⁾。これより、LIBSを行うことにより、塩害と炭酸化を同時に評価することが可能である。

7. おわりに

コンクリート構造物の劣化診断へのLIBSの適用に関して、筆者らの研究を中心に概説した。筆者らの研究として、コンクリート構造物の塩害の評価手法としてLIBSの適用に関して紹介した。従来用いられてきた電位差滴定法と比べ、LIBSは、コンクリート構造物の定量的な塩分浸透分布を迅速、高感度、高空間分解能で計測できることを示した。これにより、コンクリート構造物の劣化状態に関する詳細な情報を得ることが可能になり、保守・点検コストの低減、計画的な設備保全、効率的な設備運用が期待される。

LIBSは、サンプルの前処理なしに元素分析が可能であるため、今後、コンクリート構造物のみならず、現場において、様々な設備診断への適用が期待される。

謝 辞

本稿で紹介した、電力中央研究所における研究を行うにあたり、以下の方々にご協力を頂きましたことを、深く感謝いたします。電力中央研究所 松村 卓郎氏、松尾 豊史氏、塩竈 裕三氏、根本 孝七氏、東京工業大学 杉山 精博氏。

参考文献

- 1) E. Proverbio and F. Carassiti: Cem. Conc. Res. **27** (1997) 1213.
- 2) A. W. Miziolek, V. Palleschi, and I. Schechter eds.: *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (Cambridge University Press, Cambridge, 2006).
- 3) D. A. Cremers and L. J. Radziemski: *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (John Wiley & Sons, Ltd. West Sussex, 2006).
- 4) D. A. Cremers and L. J. Radziemski: Anal. Chem. **55** (1983) 1252.
- 5) L. St-Onge, E. Kwong, M. Sabsabi, and E. B. Vadas: Spectrochim. Acta B **57** (2002) 1131.
- 6) K. Kagawa, N. Idris, M. Wada, H. Kurniawan, K. Tsuyuki, and S. Miura: Appl. Spectrosc. **58** (2004) 887.
- 7) K. Tsuyuki, S. Miura, N. Idris, K. H. Kurniawan, T. J. Lie, and K. Kagawa: Appl. Spectrosc. **60** (2006) 61.
- 8) F. Weritz, S. Ryahi, D. Schaurich, and G. Wilsch: Spectrochim. Acta B **60** (2005) 1121.
- 9) F. Weritz, D. Schaurich, A. Taffe and G. Wilsch: Anal. Bitanal. Chem. **385** (2006) 248.
- 10) T. A. Labutin, A. M. Popov, S. M. Zaytsev, N. B. Zorov, M. V. Belkov, V. V. Kiris, and S. N. Raikov: Spectrochim. Acta B **99** (2014) 94.
- 11) H. Xia and M. C. M. Bakker: Talanta **120** (2014) 239.
- 12) G. Wilsch, F. Weritz, D. Schaurich, and H. Wiggenshauser: Constr. Build. Mater. **19** (2005) 724.
- 13) C. D. Gehlen, E. Wiens, R. Noll, G. Wilsch, and K. Reichling: Spectrochim. Acta B **64** (2009) 1135.
- 14) M. A. Gondal, M. A. Dastageer, M. Maslehuddin, A. J. Alnehmi, and O. S. B. Al-Amoudi: Appl. Opt. **50** (2011) 3488.
- 15) V. S. Burakov, V. V. Kiris, and S. N. Raikov: J. Appl. Spectrosc. **74** (2007) 321.
- 16) 鉄筋コンクリート造建築物の耐久設計施工指針(案)・同解説(日本建築学会, 2004).
- 17) 藤井 隆, 杉山 精博, 松村 卓郎, 塩竈 裕三, 根本 孝七: 電中研研究報告 H07012 (2008).
- 18) 藤井 隆, 杉山 精博, 松村 卓郎, 根本 孝七: 電中研研究報告 H08012 (2009).
- 19) K. Sugiyama, T. Fujii, T. Matsumura, Y. Shiogama, M. Yamaguchi, and K. Nemoto: Appl. Opt. **49** (2010) C181.
- 20) 松尾 豊史, 松村 卓郎, 藤井 隆, 江藤 修三: 電中研研究報告 N11007 (2011).
- 21) 江藤 修三, 松尾 豊史, 松村 卓郎, 藤井 隆: 電中研研究報告 H11012 (2012).
- 22) S. Eto, T. Matsuo, T. Matsumura, T. Fujii, and M. Y. Tanaka: Spectrochim. Acta B **101** (2014) 245.