

論文 コンクリート中の塩化物量簡易測定法に関する実験的研究

太田 達見^{*1}・黒田 泰弘^{*2}・田中 博一^{*3}

要旨: 試料採取場所において、直接硬化コンクリート中の塩化物量の概略値を簡便に把握する手法を確立するため、塩化物抽出時の水温と抽出時間を変え、3種類の性質の異なる試料を用いて簡易測定法に関する実験を行った。その結果、抽出水温や抽出時間の逆数は、JCI法による測定結果(全塩分量)と簡易測定結果との比と良好な相関関係にあることが判明した。この関係から、抽出水温と抽出時間用いること、ドリル削孔粉による簡易測定結果から全塩分量を簡便に推定できる可能性を示した。また、試料の粒度分布や試料採取に用いるドリルの刃の径は簡易測定結果にほとんど影響しないことも明らかになった。

キーワード: 塩化物量、簡易測定法、硬化コンクリート、ドリル削孔粉、粒度分布

1. はじめに

硬化コンクリート中の塩化物量は、日本コンクリート工学協会の「コンクリート構造物の腐食・防食に関する試験方法ならびに規準(案)」¹⁾(以下、JCI法)に準拠して測定されることが多い。しかし、JCI法は試料の粉碎・調整および詳細な化学分析を伴うため、測定結果が判明するまでに数日程度を要する。

一方、試料採取場所にて塩化物量の測定ができる簡易法がいくつか提案されている^{2)~5)}。簡易測定法は、振動ドリルによる削孔で採取したコンクリート粉末(以下、ドリル削孔粉)に対して塩化物量を求める手法で、この中にはフレッシュコンクリート中の塩化物量簡易測定器を利用したものもある。ただし、これまで提案された手法では、塩化物の抽出に無水酸や90℃程度の温水が用いられており、採取場所でこれらの抽出用の溶液を準備できないこともある。

そこで、試料採取場所にて一般的な温度条件(5~35℃)の下、精製水を用いるのみで硬化コンクリート中の塩化物量の概略値を簡便に求め手法を提案すべく、実験的検討を行った。

2. 実験概要

実験は、シリーズIとシリーズIIからなる。シリーズIでは、採取したコンクリート中の全塩分量をJCI法にて測定し、その後同じ試料(149μmのふるいを全通するコンクリート試料)に対し簡易測定器による測定を行い、JCI法と簡易測定法との関係を明らかにするものである。一方、シリーズIIでは、対象となるコンクリートから直接ドリル削孔粉を得て、その場で塩化物量の測定を可能にする簡易測定法において、採取試料(ドリル削孔粉)の性質が測定結果に及ぼす影響を明らかにするものである。

なお、本検討では、(財)国土開発技術研究センターの技術評価を受けた簡易測定器にて測定を行った。シリーズIおよびIIではともに、表-1に示すようなコンクリート試料を用いた。

2.1 シリーズI

シリーズIは、JCI法に準拠して全塩分量を測定したコンクリート試料にて、JCI法と簡易測定法との関係を明らかにするとともに、試料採取場所での測定を想定し、簡易測定法における塩化物の抽出条件(温度や時間)を明確

*1 清水建設(株)技術研究所 建築研究開発部 主任研究員 工修(正会員)

*2 清水建設(株)技術研究所 建築研究開発部 副主任研究員 工修(正会員)

*3 清水建設(株)技術研究所 土木研究開発部 研究員 工修(正会員)

化することを目的としている。

一般に、フリーデル氏塩のようにコンクリート中に固定化される塩化物量は、セメントの種類・量、中性化進行度、材齢および外來・内在塩化物量の比などで異なるため、以下に示す簡易測定法がすべてのコンクリートに適用できるとは言えないが、試料採取場所にて簡便に塩化物量の概略(目安)値を求める手法を提案すべく検討を行った。

簡易測定法における塩化物の抽出水温は3水準(5, 20, 35°C), 抽出時間は4水準(0.5, 1.0, 1.5, 2.0時間)とした。また、抽出時の雰囲気温度は水温と同じとし、抽出中の水温が一定になるよう恒温室内にて測定した。塩化物量の簡易測定は、精製水10.0g(比重を1.0として便宜的に10.0cm³の精製水でも可)に対しJC I法によるコンクリート試料10.0gを加え、その直後1分間攪拌し、所定の抽出時間が経過するまで静置し、測定直前に再度1分間攪拌してから、簡易測定器を抽出溶液に浸して行った。

2.2 シリーズII

シリーズIIは、ドリル削孔粉を用いた簡易測定法において、コンクリートから直接採取した試料(ドリル削孔粉)の性質が及ぼす影響を明らかにすることを目的としている。

ドリル削孔粉とJC I法によって149 μmのふるいを全通させた粉碎試料(以下、JC I試料)とは粒度分布が異なることも考えられるため、両試料に対し簡易測定を行うこと

表-1 塩化物量の測定に用いた試料

試料名	打込み年	試料の詳細
試料 A	1984年	アフリカのA国に建つビルから採取したコアおよびはつり片。コンクリートは現場練り(容積調合)であったが、詳細は不明。設計基準強度は210kgf/cm ² 。セメントは普通ボルトランドセメント、骨材は玉砂利と陸砂である。コア9試料(コア1~9), はつり片5試料(ガラ1~5)。
試料 B	1979年頃	九州にあるB工場の部材表面近傍から採取したはつり片3試料(ガラ1~3)。工場は海岸線から100m以内の地点にある。コンクリートの計画調合、設計基準強度、セメントの種類、骨材の最大寸法などの詳細は不明。コンクリートの配合分析を行った結果、推定W/Cは58.8%であった。
試料 C	1993年	沖縄の海岸線で5年間暴露した試験体から採取したコア(Φ100, 50, 20mm)およびドリル削孔粉(刃の径Φ10mm)。コンクリートのW/Cは59.9%, セメントは普通ボルトランドセメント、骨材は最大寸法が15mmの碎石である。コンクリートに塩化ナトリウムを5.70kg/m ³ (練混ぜ水に対して3.0%)添加したもの(有塩)と添加しないもの(無塩)がある。コア採取位置は有塩が25, 45, 70, 100mm、無塩が45, 70, 100mm(ともに試料の中心位置)で、試料名はΦ100-25, 削孔-25などと明記。試料名にダッシュを付けたのは無塩試験体。

もに、試料の粒度をレーザー回折式粒度分布測定装置にて測定し、粒度分布が簡易測定結果に及ぼす影響を検討した。また、削孔粉採取時に用いるドリルの刃の径が測定結果に及ぼす影響についても調べた。

なお、塩化物の簡易測定はシリーズIと同じ手順で行い、その際の抽出水温を20°Cとした。

3. 実験結果

3.1 シリーズI

各試料の塩化物量測定結果を表-2~表-4

表-2 塩化物量測定結果(試料A)

試料名	J C I法 (全塩分)	簡易測定法											
		5°C				20°C				35°C			
		0.5 hr.	1.0 hr.	1.5 hr.	2.0 hr.	0.5 hr.	1.0 hr.	1.5 hr.	2.0 hr.	0.5 hr.	1.0 hr.	1.5 hr.	2.0 hr.
コア1	0.115	0.036	0.043	0.046	0.048	0.047	0.049	0.052	0.057	0.094	0.077	0.082	0.094
コア2	0.096	—	—	—	—	0.039	0.047	0.047	0.049	—	—	—	—
コア3	0.071	—	—	—	—	0.021	0.021	0.024	0.026	—	—	—	—
コア4	0.222	0.050	0.056	0.064	0.071	0.078	0.090	—	0.093	0.139	0.122	0.127	0.139
コア5	0.092	0.029	0.032	0.032	0.034	0.034	0.042	0.044	0.047	0.063	0.054	0.061	0.063
コア6	0.115	—	—	—	—	0.034	0.034	0.040	0.042	—	—	—	—
コア7	0.155	0.043	0.047	0.051	0.053	0.051	0.056	0.063	0.062	0.097	0.079	0.088	0.097
コア8	0.069	—	—	—	—	—	0.020	—	—	—	—	—	—
コア9	0.069	0.021	0.021	0.022	0.022	0.027	0.032	—	0.033	0.038	0.034	0.037	0.038
ガラ1	0.057	—	—	—	—	0.017	0.017	0.018	0.020	—	—	—	—
ガラ2	0.078	0.034	0.035	0.037	0.044	0.045	0.048	0.057	0.060	0.063	0.062	0.065	0.063
ガラ3	0.104	0.032	0.040	0.044	0.047	0.045	0.051	0.054	0.062	0.073	0.065	0.071	0.073
ガラ4	0.129	—	—	—	—	0.045	0.054	0.061	0.066	—	—	—	—
ガラ5	0.042	0.014	0.014	0.015	0.015	0.016	0.016	0.017	0.018	0.021	0.019	0.020	0.021

表-3 塩化物量測定結果(試料B)

試料名	J C I法 (全塩分)	簡易測定法											
		5°C				20°C				35°C			
		0.5 hr.	1.0 hr.	1.5 hr.	2.0 hr.	0.5 hr.	1.0 hr.	1.5 hr.	2.0 hr.	0.5 hr.	1.0 hr.	1.5 hr.	2.0 hr.
ガラ1	0.013	0.018	0.018	0.018	0.018	0.017	0.017	0.017	0.017	0.018	0.018	0.018	0.018
ガラ2	0.096	—	—	—	—	0.042	0.050	0.052	0.058	—	—	—	—
ガラ3	0.083	—	—	—	—	0.024	0.025	0.024	0.028	—	—	—	—

に示す。表中の値は、塩化物量を対コンクリート重量に対する%で表してある。

(1) 抽出水温の影響

図-1に、塩化物抽出時の水温と簡易測定結果との関係を示す。図-1は抽出時間1.0時間における結果であるが、水温が高くなるにしたがい塩化物量が多くなっている。この傾向は含まれる塩化物量が多いほど顕著で、抽出する塩化物量は水温に概ね比例して

増えている。

(2) 抽出時間の影響

図-2に、抽出水温20°Cにおける試料AとCの簡易測定結果を抽出時間と関係づけて示す。抽出時間が長くなると、塩化物量は若干増加する試料もあるが、ほとんど変化しないものも見られる。抽出時間は、抽出水温に比べて測定結果には大きく寄与しないと考えられる。

(3) 簡易法とJCI法による結果の比較

図-3に、簡易測定法結果とJCI法による結果とを比較して示す。図-3は、表-2～表-4の値を示したもので、抽出水温別および抽

表-4 塩化物量測定結果(試料C)

試料名	JCI法 (全塩分)	簡易測定法											
		5°C			20°C			35°C					
		0.5 hr.	1.0 hr.	1.5 hr.	2.0 hr.	0.5 hr.	1.0 hr.	1.5 hr.	2.0 hr.	0.5 hr.	1.0 hr.	1.5 hr.	2.0 hr.
φ100-25	0.296	0.083	0.099	0.099	0.102	0.127	0.127	0.165	0.170	0.184	0.161	0.184	0.184
φ100-45	0.235	0.047	0.049	0.071	0.077	0.095	0.095	0.107	0.110	0.133	0.122	0.136	0.133
φ100-70	0.178	0.032	0.039	0.037	0.047	0.065	0.066	0.077	0.083	0.097	0.088	0.097	0.097
φ100-100	0.166	0.017	0.030	0.032	0.039	0.044	0.047	0.044	0.052	0.077	0.065	0.071	0.077
φ50-25	0.285	—	—	—	—	—	0.137	—	—	—	—	—	—
φ50-45	0.238	—	—	—	—	—	0.087	—	—	—	—	—	—
φ50-70	0.190	—	—	—	—	—	0.058	—	—	—	—	—	—
φ50-100	0.154	—	—	—	—	—	0.039	—	—	—	—	—	—
φ20-25	0.285	—	—	—	—	—	0.125	—	—	—	—	—	—
φ20-45	0.228	—	—	—	—	—	0.090	—	—	—	—	—	—
φ20-70	0.171	—	—	—	—	—	0.058	—	—	—	—	—	—
φ20-100	0.162	—	—	—	—	—	0.042	—	—	—	—	—	—
削孔-25	0.292	—	—	—	—	—	0.154	—	—	—	—	—	—
削孔-45	0.235	—	—	—	—	—	0.116	—	—	—	—	—	—
削孔-70	0.176	—	—	—	—	—	0.087	—	—	—	—	—	—
削孔-100	0.170	—	—	—	—	—	0.081	—	—	—	—	—	—
φ100-25'	0.217	—	—	—	—	—	0.140	—	—	—	—	—	—
φ100-45'	0.083	—	—	—	—	—	0.052	0.052	0.052	0.052	—	—	—
φ100-70'	0.039	—	—	—	—	—	0.024	0.023	0.023	0.023	—	—	—
φ100-100'	0.006	—	—	—	—	—	0.020	0.020	0.020	0.020	—	—	—
削孔-25'	0.234	—	—	—	—	—	0.146	—	—	—	—	—	—
削孔-45'	0.166	—	—	—	—	—	0.096	0.091	0.088	0.088	—	—	—
削孔-70'	0.082	—	—	—	—	—	0.049	0.047	0.045	0.045	—	—	—
削孔-100'	0.059	—	—	—	—	—	0.032	0.033	0.031	0.030	—	—	—

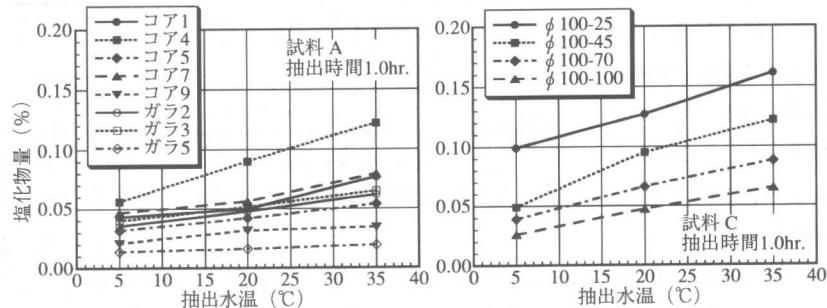


図-1 抽出水温が簡易測定結果に及ぼす影響

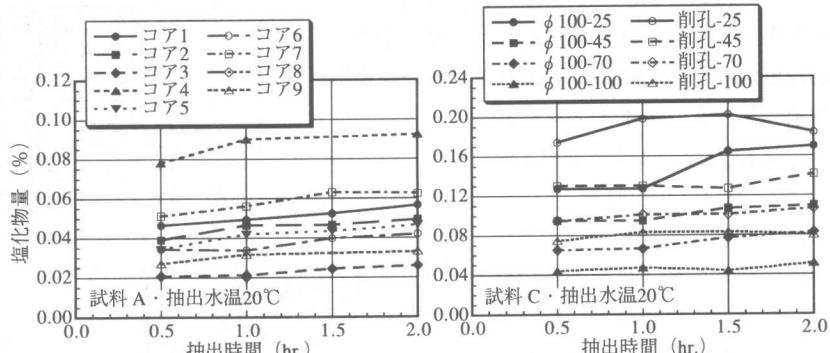


図-2 抽出時間が簡易測定結果に及ぼす影響

出時間(1.0と2.0時間)別に両測定結果を比較してある。また、図中には両者の関係を一次関数($y = \alpha \times x$)で近似した回帰式も示したが、両者はほぼ比例関係にあるのがわかる。この関

係を表す一次関数の係数 α (J C I 法に対する簡易測定法による結果の比) と抽出水温および抽出時間との関係を、表-5 と図-4 に示す。これらの図表に示すように、抽出水温や抽出時間によって一次関数の係数 α は異なっており、抽出水温が高いほど、また抽出時間が長いほど係数 α は小さくなっている。

(4) 重回帰分析

本簡易測定法で得られる塩化物量は、抽出水温や抽出時間の影響を受けることが判明した。そこで、これらの関係について重回帰分析を行った。

その結果を表-6 に示す。重回帰分析では、図-4 に示す関係から、独立変数を抽出水温と抽出時間の指數関数、およびそれらの逆数の二通りを想定し、従属変数を係数 α とした。係数 α は抽出水温と抽出時間の逆数の方が良好な相関を示した。この関係式を表すと、

$$\begin{aligned} \alpha &= 1.235 + 8.437 / \text{抽出水温 } (\text{°C}) \\ &\quad + 0.383 / \text{抽出時間 } (\text{hr.}) \quad \dots \dots \quad (1) \end{aligned}$$

のようになる。式(1)によって

求められる係数 α に簡易測定結果を乗じ推定塩化物量(全塩分量)を求め、J C I 法による測定結果と比較して、図-5 に示す。図に示すいずれの場合も、推定結果と測定結果とはほぼ合致しており、本検討で用いた試料に関しては、簡易測定法結果、抽出

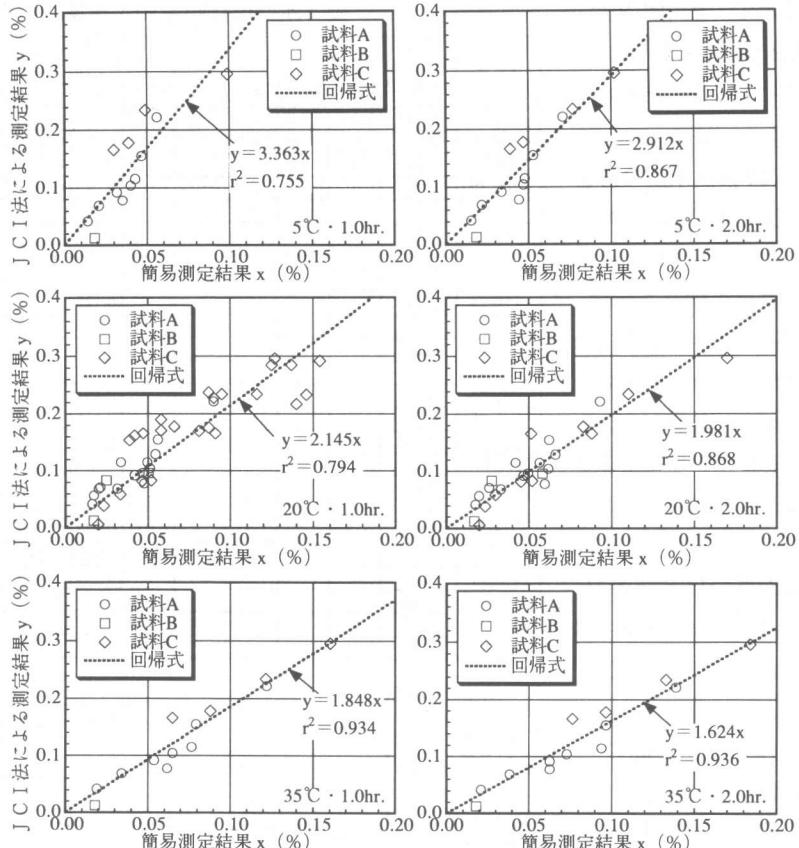


図-3 簡易測定結果と J C I 法による測定結果(全塩分量)との比較

表-5 J C I 法と簡易法との比 α

抽出水温 (°C)	抽出時間 (hr.)	係数 α	決定係数 r^2	データ数
5	0.5	3.842	0.689	13
	1.0	3.363	0.755	13
	1.5	3.129	0.820	13
	2.0	2.912	0.867	13
20	0.5	2.375	0.825	26
	1.0	2.145	0.794	41
	1.5	2.025	0.844	24
	2.0	1.981	0.868	26
35	0.5	2.083	0.896	13
	1.0	1.848	0.934	13
	1.5	1.677	0.938	13
	2.0	1.624	0.936	13

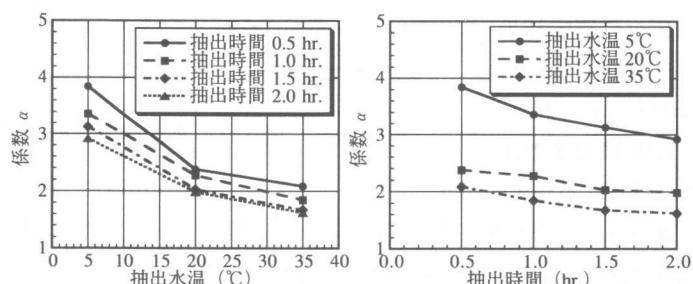


図-4 抽出水温・抽出時間と係数 α との関係

水温および抽出時間によって、JCI法による結果(全塩分量)を概ね推定できることが判明した。

(5) 重回帰式の検証

抽出水温と抽出時間に基づく重回帰式

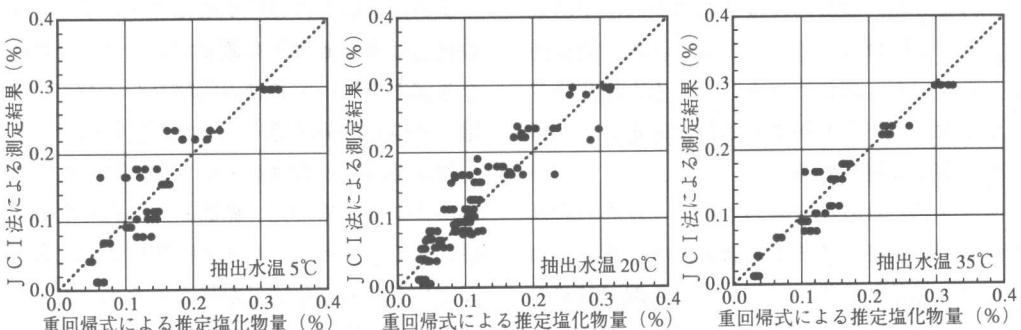


図-5 重回帰式(式(1))による塩化物(全塩分)量推定結果

(式(1))について、その精度を検証した。図-6は、JCI法による測定結果と重回帰式による推定結果との比を正規分布 $N(\mu, \sigma^2)$ の確率密度として示したものである。図-6に示すように、抽出水温が高くなるにしたがい確率密度のピークは鋭角的になり、ばらつきの幅も小さくなっている。また、式(1)を用いると、簡易測定結果に基づくJCI法による測定結果は、抽出水温5°Cの場合2.647~0.185, 20°Cの場合1.973~0.124, 35°Cの場合1.575~0.330の範囲で推定できた。このように、本簡易測定法により精度よく全塩分量を推定するのであれば、抽出水温が高い方がよいと言える。

3.2 シリーズII

(1) 試料の粒度分布の影響

試料Cのドリル削孔粉とJCI試料に対する簡易測定結果、ならびにJCI法による測定結果をあわせて図-7に示す。図-7の試料は、表-4に示す暴露試験体(無塩)から採取(刃の径 $\phi 10\text{mm}$ のドリルで削孔)したものである。なお、図の横軸は暴露試験体の表面からの距離で、各試料の中心位置を示している。

図-7に示すように、簡易測定法の場合、ドリル削孔粉とJCI試料とはいずれの位置においてもほぼ同じ値となっており、ドリル削孔粉

表-6 重回帰分析結果

独立変数	F値		決定係数	回帰係数		
	A	B		切片	A	B
e(-抽出水温)	e(-抽出時間)	81.27	0.948	1.549	199.133	1.263
1/抽出水温	1/抽出時間	173.91	0.975	1.235	8.437	0.383

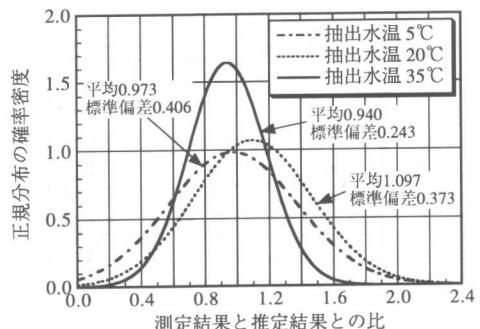


図-6 重回帰式による推定精度の検証結果

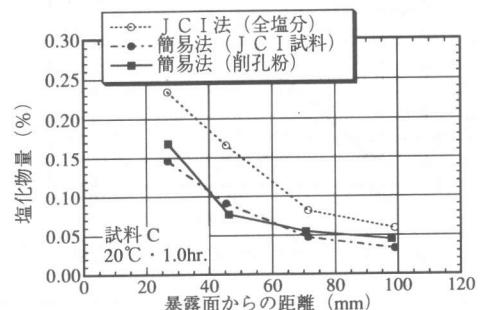


図-7 粒度分布が測定結果に及ぼす影響

を直接簡易測定法に適用してよいと判断される。

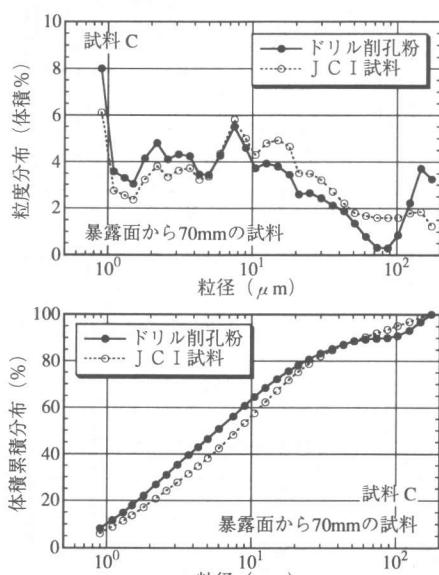
図-8に、図-7で用いた試料(暴露面から70mm)のレーザー回折式測定装置による粒度分布測定結果を示す。粒度分布をドリル削孔粉とJCI試料とで比較すると、粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下ではドリル削孔粉の方がやや多く、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以

上では J C I 試料の方が若干多い分布となっていた。今回測定したいずれの位置の試料とも、同様の分布であった。また、体積累積分布は、1～ $10 \mu\text{m}$ でドリル削孔粉の方がやや多いが、全体の傾向はほぼ同じであった。

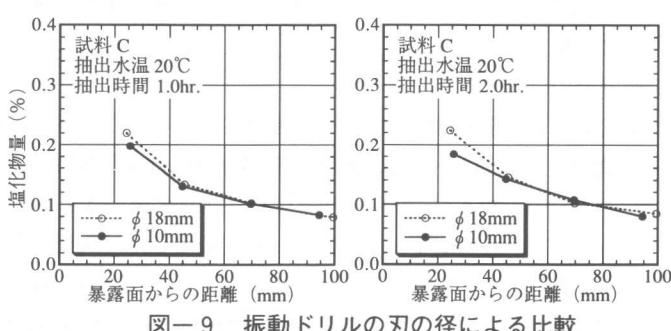
このように、試料の粒度分布は簡易測定結果に及ぼす影響は少なく、ドリル削孔粉を直接用いたとしても、硬化コンクリート中の塩化物量簡易測定は十分に可能であると言える。

(2) ドリル径の影響

図一 9 に、試料採取時の振動ドリルの刃の径が簡易測定結果に及ぼす影響を示す。図一 9 の横軸は、暴露試験体の表面からの距離（試料の中心位置）を示している。ここでは、ドリルの刃の径を $\phi 10\text{mm}$ と 18mm とで比較したが、測定



図一 8 試料の粒度分布測定結果



図一 9 振動ドリルの刃の径による比較

結果は抽出時間が 1.0 および 2.0 時間のいずれもほぼ同じで、試料採取時のドリルの刃の径は測定結果にはほとんど影響しないと言える。

4.まとめ

試料採取場所における硬化コンクリート中の塩化物量簡易測定法を確立するため、性質の異なる試料を用いて各種の実験を行った。その結果、本検討の範囲では、①塩化物抽出時の水温や抽出時間の逆数は、J C I 法に対する簡易測定法による結果の比（係数 α ）と良好な相関関係にある、②セメント量や中性化進行度などで固定化される塩化物量が異なるため、すべての硬化コンクリートには適用できるとは言えないが、抽出水温と抽出時間で決まる係数 α をドリル削孔粉による簡易測定結果に乘じることで、全塩分量の概略値が試料採取場所にて推定可能である、③簡易測定法に用いるコンクリート試料は、ドリルの刃の径を $10\sim18\text{mm}$ とした削孔粉としてよい、ことなどが明らかになった。

参考文献

- 日本コンクリート工学協会：コンクリート構造物の腐食・防食に関する試験方法ならびに規準（案），1991
- 友澤史紀ほか：硬化コンクリート中の塩分量の簡易測定法について、日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.353～354, 1985
- 福川義明ほか：硬化コンクリート中の塩分簡易測定法に関する 2, 3 の実験、日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.237～238, 1986
- 建設省、国土開発技術研究センター：コンクリートの耐久性向上技術の開発報告書＜第一編＞, 1988.11
- 湯浅昇ほか：ドリル削孔粉を用いたコンクリート中の塩化物イオン量の現場試験方法の提案、コンクリート工学年次論文集, 21-2, pp.1303～1308, 1999