

論文 ドリル粉末を用いた塩化物イオン量測定の精度

松浦 誠司^{*1}・古賀 裕久^{*2}・田中 秀治^{*1}・河野 広隆^{*3}

要旨：ドリル粉末を用いた簡易な塩化物イオン量測定の精度および測定結果の変動の要因を明らかにするため、少量のドリル粉末とコア試料などを採取して塩化物イオン量の測定精度を検討した。その結果、均一な試料を分取して繰返し測定を行った場合の測定結果の変動係数が約1~7%であったのに対し、約100gのコア試料を用いた場合は、4~10%、約6~10gのドリル粉末を用いた場合には、6~20%となった。また、試料中の骨材量を測定し、測定結果を補正することで、少量のドリル試料でもコア試料と同程度の精度で測定できることがわかった。

キーワード：塩化物，ドリル，コア，全塩化物イオン量，可溶性塩化物イオン量，試料量

1. はじめに

塩害が想定される地域に位置するコンクリート構造物の維持管理では、構造物中の塩化物イオン量の測定を行い、塩害による鋼材の腐食の可能性の検討や、塩化物イオンの拡散係数を求めて今後の劣化予測を行うなど、計画的な維持管理を行うことが重要である。

従来、硬化コンクリート中の塩化物イオン量の測定はJCI法(JCI-SC4)¹⁾により行われてきた。しかし、この方法は比較的多くの(40g)の試料が必要であり、コア試料の採取時に鉄筋を傷つけるおそれがあるなどの欠点がある。

一方、コンクリート構造物の定期点検における塩化物イオンの測定では、コアに代わりドリルで削孔する際に生じる粉末や小径のコアを用いることが推奨されている²⁾。これらの動きを受け、検査によるコンクリート構造物の損傷を最小限にし、分析にかかる費用を低減する目的でドリル粉末を用いた簡易測定法が数多く提案されている。日本工業規格でも塩化物イオン量の定量方法(JIS A1154)³⁾が規準化され、分析試料量が1~10gとなり、ドリル粉末など、比較的少

量の試料を用いた塩化物イオンの分析例も今後増加することが予想される。

このように、試料の採取から塩化物イオン量の定量まで、塩化物イオンの分析を簡易化するための様々な方法が提案されている。しかしながら、従来の測定方法が持つ測定誤差が十分には明確でないまま、各種の提案方法と従来方法との比較・検討が行われているのが現状であり、試料量の減少に起因する測定誤差の増大とJCI法あるいはJIS法そのものが有する測定誤差を区別して検討した例は少ない。

そこで、本研究では、等量の塩化物イオンを含む供試体を作製し、塩分濃度のばらつきが最小限になるよう調整した試料や、ドリル粉末を用いた試料を多数回測定し、測定結果の平均値や変動係数を比較することで、試料採取方法の違いが測定誤差に与える影響について検討した。

2. 測定者の違いに関する検討

2.1 試験方法

練混ぜ水にNaClを混入することで所定量の塩化物イオンを含むコンクリート供試体(配合お

*1(独)土木研究所技術推進本部構造物マネジメント技術チーム交流研究員 工修 (正会員)

*2(独)土木研究所技術推進本部構造物マネジメント技術チーム研究員 工修 (正会員)

*3(独)土木研究所技術推進本部構造物マネジメント技術チーム主席研究員 工修 (正会員)

よび供試体寸法は後述する3章の試験Bと共通)を作製し、気中養生を行った。材齢28日以降に各供試体からコア(100mm)を2本取り出し、149 μ mのふるいを全通するまで粉碎した後、均一になるように十分に混合した。このように調整した試料100~120gの試料を分取して、異なる試験機関A~Eの5社に、JCI-SC4による全塩化物イオン量および可溶性塩化物イオン量の測定を依頼した。

試料に混入した塩化物イオン量は5.0, 1.2, 0.3kg/m³の3水準であり、A社については塩化物イオン量3水準についてそれぞれ20試料、B~E社については塩化物イオン量を5.0, 1.2kg/m³の2水準についてそれぞれ10試料の測定を依頼した。測定者には事前に塩分量がわからないように試料番号をランダムに付けて試験を依頼した。

2.2 試験結果

(1) 測定者の違いが測定値に及ぼす影響

表1に測定者毎の平均値および変動係数を示す。全塩化物イオン量の測定値はE社が一番大きくD社が一番小さい値となり、その他3社は同程度の値となった。可溶性塩化物イオン量の測定値では、全塩化物イオン量とは傾向が異なり、E社が一番小さくD社が一番大きな値となり、他の3社がその間となった。全塩化物イオン量および可溶性塩化物イオン量の測定値の測定者による違いはいずれも最大で20%程度であった。

同一の測定者が複数回測定した場合は測定値の変動が小さく、特に全塩化物イオン量については変動係数が1%以下となる測定者も多かった。可溶性塩化物イオン量については、全塩化物イオン量よりもやや変動係数が大きいものの、数%程度の場合が多かった。これに対し、各測定者の測定値の平均には $\pm 10\%$ 程度の差が生じている。

(2) 誤差の発生原因の推定

各測定者が可溶性塩化物イオン量の測定のために抽出した溶液の一部を集め、塩化物イオン量測定計(モール法を利用した試験紙タイプのもの)を用いてその可溶性塩化物イオン量を測定した結果を図-1に示す。各測定者によるJCI法での測定値と塩化物イオン量測定計での測定値はいずれもほぼ一致した。

このことにより、抽出した溶液を定量する際の誤差は小さく、抽出の過程で測定者による違いが生じている可能性が高いと考えられる。抽

表-1 測定者毎の測定結果の平均値および変動係数

混入した塩化物イオン量 (kg/m ³)	測定者	全塩化物イオン量		可溶性塩化物イオン量	
		平均値 (kg/m ³)	変動係数 (%)	平均値 (kg/m ³)	変動係数 (%)
5.0	A	4.086	1.1	2.757	3.0
	B	4.221	0.2	2.879	0.9
	C	4.246	0.4	2.924	1.5
	D	3.842	1.0	2.988	1.9
	E	4.629	3.7	2.511	2.2
	平均	4.205	-	2.812	-
1.2	A	1.095	1.0	0.558	4.2
	B	1.123	0.8	0.551	1.3
	C	1.099	0.8	0.585	2.1
	D	1.016	4.3	0.623	4.5
	E	1.728	34.8	0.537	6.0
	平均	1.212	-	0.571	-
0.3	A	0.322	7.3	0.145	10.6

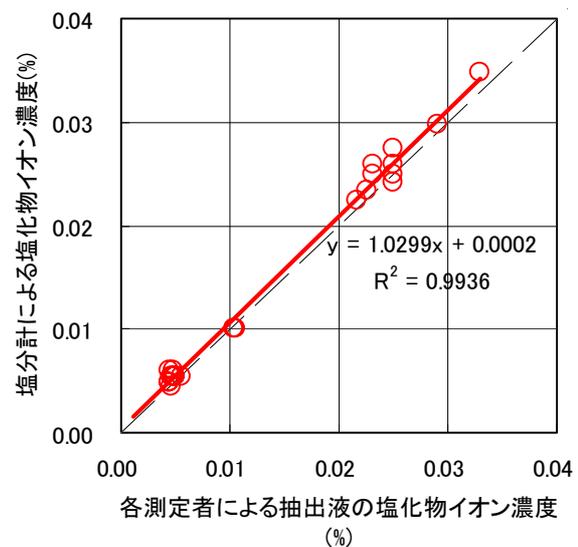


図-1 抽出液の塩化物イオン濃度

表-2 配合および試料の種類と塩分定量方法

実験 No.	配合					混入した 塩化物イオン量 (kg/m ³)	採取方法	微粉碎	試料数	1試料の量	塩分定量方法		
	W/C (%)	空気量 (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)							JCI法 ^{注)}	全塩	可溶
				W	C								
A	50	4.5	46	160	320	1.2	切出し ドリル削孔	149 μmを全通	3	300~800g	○	○	
								しない	10	約10g	○	○	
B	55	4.5	45	160	291	5.0, 1.2, 0.3	均一粉末 ドリル削孔	149 μmを全通	10	約100g	○	○	
								しない	10	約10g	-	○	
C	50	4.5	48	160	320	5.0, 1.2, 0.3	切出し コア ドリル削孔	149 μmを全通	10	約100g	○	○	
								149 μmを全通	10	約100g	○	○	
								しない	10	約6g	-	○	

注)分析試料が規定に足りない場合、試料量を規定より減らして測定

出した溶液を測定する操作は、全塩化物イオン量測定と共通であることを考慮すると、全塩化物イオン量の測定についても同様に抽出過程で測定者による差異が生じていると考えられる。

3. 試料採取方法の違いに関する検討

3.1 試験方法

練混ぜ水にNaClを混入したコンクリートの供試体（塩化物イオン量 5.0, 1.2, 0.3 kg/m³ の3水準、供試体寸法 15×15×53cm）を作製し、気中養生を行った。材齢 28 日以降に各供試体からドリル粉末の採取を行った。続いて、ドリル粉末よりも試料の採取量が多く、測定値のばらつきが小さいと予想される各方法（切出し、コア、均一粉末）による試料の採取を行い、これらの測定方法の違いによる測定結果の平均値、ばらつきを大小を検討した。

実験はA～Cの3回に分けて供試体の作製から塩分の定量を行った。それぞれの実験では同じ材料を使用した。配合および試料採取方法の詳細を表-2および以下に記す。

- 1)ドリル粉末： 14.5mmのビットを付けたコンクリート用ドリルで削孔を行い、コンクリート打設面から20～35mmの深さで採取した粉末（約6あるいは10g）をそのまま1試料とした。
- 2)切出し：乾式のカッターを用いて10×15×15cm程度の大きさに切り出したコンクリート3片のうち打設面から20～35mmの深さに該当する部位を149 μmのふるいを全通するまでそれぞれ粉碎した。

3)コア： 75mmの湿式のコアドリルで採取したコア10本について打設面から20～35mmの深さに位置する部位を149 μmのふるいを全通するまでそれぞれ粉碎した。

4)均一粉末：採取から調整までの過程で生ずる試料のばらつきを最小限になるように調整した。実験Bでは、100mmの湿式のコアドリルで採取したコア2本を149 μmのふるいを全通するまで粉碎して十分に混合し、均一にした。実験Cでは、乾式のカッターで切り出した試料(5kg程度)を149 μmのふるいを全通するまで粉碎し、十分に混合した。なお、いずれの場合も、供試体は打設面から下向きに試料を採取し、供試体表面層部のレイタンスの影響を除くため表面から20mmまでを取り除いてから粉碎を行った。

3.2 試験結果

(1) 測定値

図-2に塩化物イオン量の測定値の平均を示す。ドリル粉末と採取量の多い試料（均一粉末、切出し、コア）の測定値を各実験毎に比較すると、両者はほぼ同じ値が得られた。一方、ドリル粉末試料の平均値は、採取量の多い試料のほぼ±20%の範囲にあった。ドリル粉末による塩化物イオン量の測定値は、ドリルの刃先が骨材を避けることで試料に含まれるモルタル分が多くなり、コアなど他の採取方法の試料に比べて塩化物イオン量が大きくなるとする指摘もある^{4,5)}。しかし本研究の範囲では、そのような傾向は認められなかった。

(2)測定値のばらつき

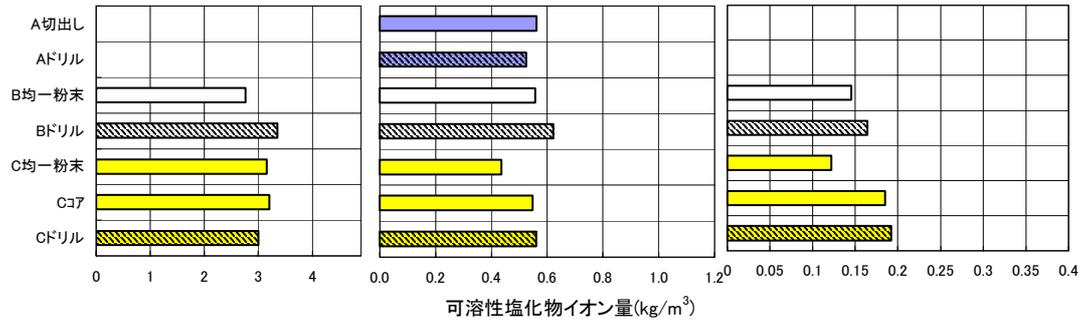
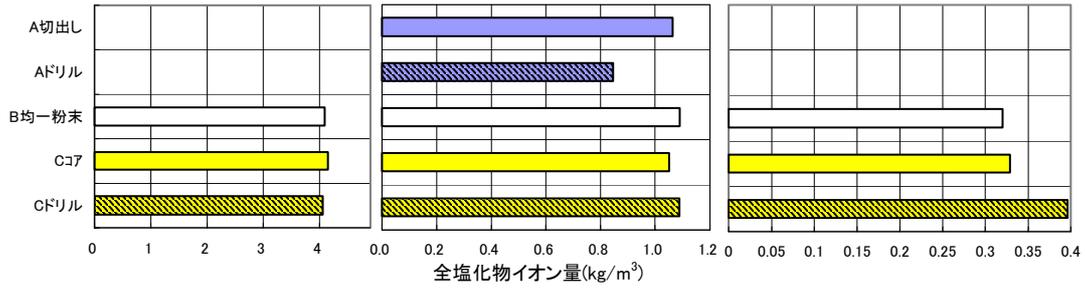


図-2 測定値の平均値

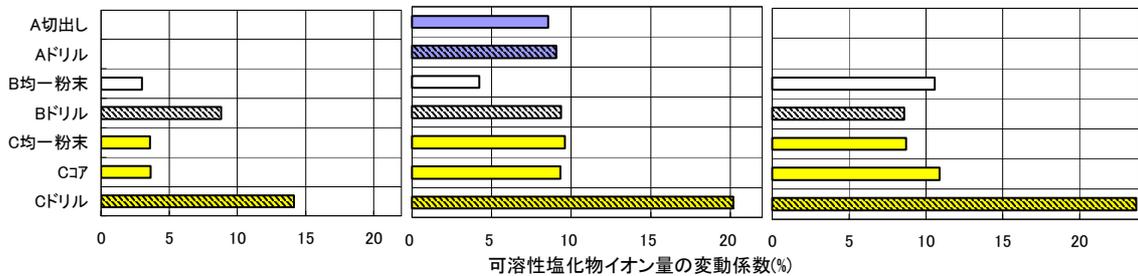
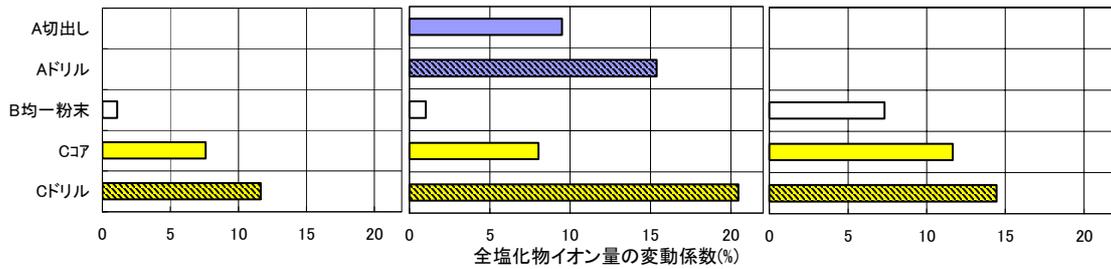


図-3 測定値の変動係数

各試料の塩化物イオン量測定値の変動係数を

図-3に示す。各実験毎の比較では、塩化物イオン混入量 0.3kg/m^3 の実験 B の結果を除き、ドリル粉末の測定値の変動係数はほぼ $10\sim 20\%$ の範囲にあり、採取量の多い試料（均一粉末、切出し、コア）よりも大きかった。また、実験 C のドリル粉末の測定値の変動係数は、実験 A および B のドリル粉末の変動係数と比べて大きくなった。このことの一因として、実験 A および B に対して実験 C の 1 試料当たりの粉末の量が少ないため、ばらつきが大きくなったことが考え

られる。なお、塩化物イオン混入量 0.3kg/m^3 では測定値の標準偏差は約 0.02kg/m^3 であり、JCI 法での有効数字の桁数から計算される塩化物イオン量の最小目盛 0.02kg/m^3 と同程度であった。したがって塩化物イオン混入量 0.3kg/m^3 の測定値の標準偏差および変動係数の大小は有意とは言いがたい。

表 1 にも示したように、均一粉末の全塩化物イオン量を測定した場合のばらつきは極めて小さく、変動係数は 1.0% 程度である。

実験 C ではコアの測定値の変動係数は $3\sim 12\%$

程度であり，可溶性塩化物イオン量については均一粉末とコアの変動係数がほぼ等しくなっている。したがって，100g 程度のコア試料の測定値のばらつきは十分に均一にした試料と同等であると考えられる。

4. ドリル粉末中の骨材量による塩化物イオン量の補正について

土木学会基準案「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」の付属書「コンクリート中の全塩化物イオン濃度の測定結果の含有割合に及ぼす骨材量の影響の補正方法」⁶⁾では，全塩化物イオン量のばらつきの一因としてドリル粉末中のセメントペースト分と骨材分の比が測定の対象としたコンクリートと異なることが挙げられている。そこで，採取した複数のドリル粉末試料について，それぞれ不溶残分から骨材量を求めるとともに全塩化物イオン量の測定を行い，試料に含まれる骨材量の補正を行なうことで，ドリル粉末を用いた塩化物イオン量の測定値のばらつきを低下させることができるか検討した。

4.1 試験方法

実験 C に用いた塩化物イオン混入量 5.0kg/m^3 の供試体を利用して，コンクリート表面から $20 \sim 35\text{mm}$ の深さをドリルで 10 箇所削孔しそれぞれ約 6g の粉末を採取した。その中の 1g を土木学会基準案に準拠した骨材量の測定に用い，残りの粉末で全塩化物イオン量の測定を行った。

4.2 試験結果

ドリル粉末中に含まれるセメントペースト分の割合 $(1 - f_{ag(d)})$ が変動した場合，ドリル粉末中の全塩化物イオン量 $C_{cl(d)}$ はこれに比例して変化すると考えられる。そこで，骨材の不溶残分から算出したドリル粉末中のセメントペースト分の割合 $(1 - f_{ag(d)})$ とドリル粉末中の全塩化物イオン量 $C_{cl(d)}$ の関係を図 - 4 に示す。ペーストの割

合が大きくなると補正前の全塩化物イオン量も大きくなっているが，ドリル粉末中の骨材の割合で補正するとドリル粉末中のペーストの割合に関わらず全塩化物イオン量が一定となる傾向が見られる。

ドリル粉末中の骨材量の相違による影響を補正した結果を表 - 3 に示す。ドリル粉末中の骨材量が配合上の骨材量よりも少ない場合が多かったため，全塩化物イオン量の平均値は補正により小さくなった。変動係数については補正前には 12.9%であったが，補正後には 6.9%とおよそ半分となり，骨材量を考慮することにより，全塩化物イオン量の測定値のばらつきが小さくなった。

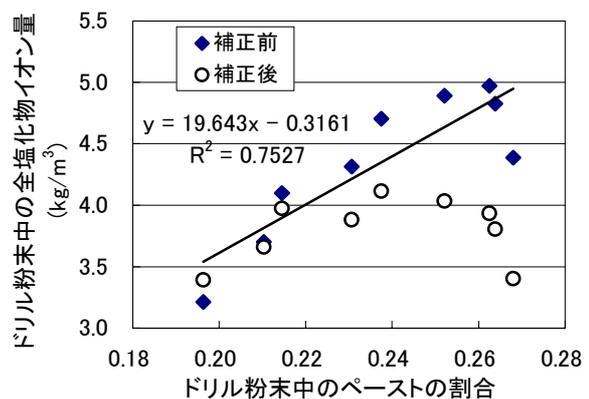


図-4 ドリル粉末中のペーストと塩化物イオン量の関係

表-3 骨材量による補正結果

	補正前 塩化物イオン量	補正後 塩化物イオン量
平均値(kg/m^3)	4.366	3.799
変動係数(%)	12.88	6.90

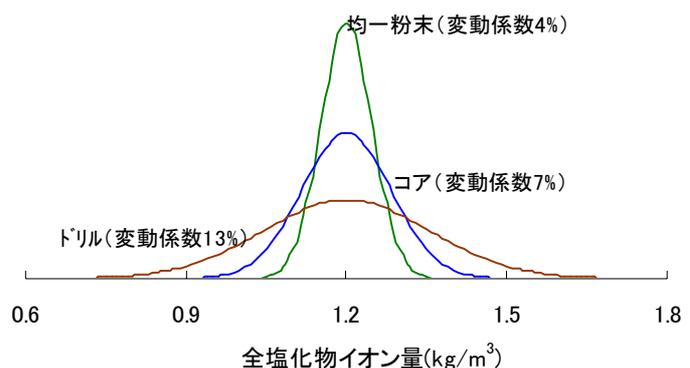


図-5 各試料の確率密度分布

5. 測定結果のばらつきに関する考察

2章の測定者の違いに関する検討から4章のドリル粉末中の骨材量による塩化物イオン量の補正についてまで、主として採取する試料の量と測定結果のばらつきの大きさ(変動係数)の関係の検討を行った。

その結果、サンプリング誤差を考慮しなくてもよいほど試料の量が多い場合、全塩化物イオン量の測定結果の変動係数は、1~7%程度になった。次に75mmのコア試料をスライスして得た約100gの試料を用いた場合、変動係数は4~10%程度となった。これらの試料と比較して、著しく試料量の少ないドリル試料を用いた場合、変動係数は6~20%程度となった。

これらのばらつきの大きさを比較するため、全塩化物イオンが 1.2kg/m^3 含まれる試料を測定した場合の測定結果の確率密度分布を図-5に示す。

既往の研究⁷⁾によると100mmのコアを20mmにスライスした試料を測定した結果では、全塩化物イオン量の変動係数は約10%、16mmのビットを使用したドリル粉末の変動係数は10~15%であり、本研究の結果とほぼ一致した。

3章の結果より、図-3においてドリル粉末の測定値の変動係数は10~20%の範囲にあった。これに対して骨材量による塩化物イオン量の補正を行なうことで、表-3の結果と同様に変動係数が小さくなる。補正後の変動係数が補正前の50%程度まで減少すると仮定すると、ドリル粉末の測定値の変動係数は5~10%程度となり、コアによる試料の変動係数に近づく。よって、このような試料量の少ない測定手法に骨材量の影響の補正を組み合わせることは、測定結果の信頼性を高めるのに有効であると言える。

しかしながら、塩酸処理や紙の灰化や電気炉での強熱、あるいは蛍光X線分析など、試験に試薬や器具、慎重な作業を要することを考慮すると、ドリル粉末を用いるという簡易な方法に組み合わせるには測定に時間と手間がかかりすぎるといふ欠点を有しているとも考えられる。

6. まとめ

本研究で得られた知見の中で、ドリル粉末を用いる方法も含めた塩化物イオン量測定全般についてまとめると下記ようになる。

- (1) 塩化物イオン量の測定値は測定者により $\pm 10\%$ 程度の差が生じる
- (2) 塩化物イオン量の測定の誤差は主として溶液を抽出する際に生じている可能性が高い
- (3) 採取量の少ない試料ほど塩化物イオン量の測定のばらつきが大きい

また、ドリル粉末を用いた塩化物イオン量測定についてまとめると下記ようになる。

- (4) ドリル粉末中の骨材量により補正することで塩化物イオンの測定値のばらつきが小さくなり、測定値の変動係数は約半分になった

参考文献

- 1) 硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法, 日本コンクリート工学協会, JCI-SC4
- 2) 独立行政法人土木研究所, 日本構造物診断技術協会: 非破壊試験を用いた土木コンクリート構造物の健全度診断マニュアル, 技報堂出版, 2003
- 3) 硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法, JIS A1154, 2003
- 4) 笠井芳夫ほか: 簡易な試験による構造体コンクリートの品質評価の試み, セメント協会, セメント・コンクリート, No.559, pp.20-28, 1993.9
- 5) 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報告集, Vol.21, No.2, pp.1303-1308, 1999.6
- 6) コンクリートの塩化物イオン拡散係数試験方法の制定と基準化が望まれる支援方法の動向, コンクリート技術シリーズ 55, 2003.9
- 7) 伊藤始ほか: 小径コアによる塩化物イオン量の測定方法に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.24, No.1, pp.1665-1670, 2002