

# 論文 硬化コンクリート中の全塩化物イオン濃度迅速測定法の開発

後藤 年芳\*1・近藤 英彦\*2・野島 昭二\*3

**要 旨**：コンクリート構造物の維持管理計画策定のための調査や補修工事を行う際に、コンクリート中の塩化物イオン濃度を把握する必要性が増している。現場でも実施可能な方法としてドリル粉を用い可溶性塩化物イオン濃度を測定し、全塩化物イオン濃度を推定する方法を提案してきたが、精度を高くするためには全塩化物イオン濃度との関係を事前に得ておく必要があることや中性化の影響を受けた部位での全塩化物イオン濃度の推定誤差が出るなどの課題があった。本報告では、ドリル粉に炭酸塩を添加して溶出させることにより全塩化物イオン濃度と同等の分析値が得られる方法を開発し、実現場に適用した結果を示す。

**キーワード**：塩化物イオン濃度, ドリル粉, 可溶性塩分, 全塩分, 炭酸塩, 現場測定, 電量滴定式塩分計

## 1. はじめに

日本におけるコンクリート構造物は、塩害環境下に置かれる場合が多い。海岸付近に設置された構造物は、飛来塩分の影響を受け、除塩が不足した海砂を使用した構造物では、内在する塩分が問題となる。近年では、冬季の交通確保を目的として散布する凍結防止剤（主に塩化ナトリウム）が劣化外力となり塩害が発生している事例が多い。

塩害の劣化診断を適切に実施し、効果的な対策を提案するためには、対象となったコンクリート構造物中の塩化物イオンの浸入状態（面的、深さ的な範囲や濃度など）を把握することが重要である。

また、最近の塩害対策では、補修工事にあわせて塩化物イオン濃度の調査を実施することも多く、この場合、塩化物イオン濃度調査の時間を短縮することは、工事工程を短縮する上でも重要である。

筆者らは、従前の塩分調査で課題であった分析時間の短縮を目的として、可溶性塩化物イオン濃度の迅速な分

析方法を提案した<sup>1)</sup>。しかしながら、塩素イオンの拡散予測で活用するためには、可溶性塩化物イオン濃度を全塩化物イオン濃度に換算する必要があり、各構造物でその相関関係を確認する必要があった。また、中性化した部位から採取した試料では、可溶性塩化物イオン濃度と全塩化物イオン濃度にほとんど差がない場合もあり推定誤差が生じることがあった。

そこで、迅速な可溶性塩化物イオン濃度の分析方法における塩素イオンの溶出方法に改良を加え、全塩化物イオン濃度を直接分析する方法を開発した。

本報告では、**図-1**に示すこれまでに検討してきたドリル粉、加熱蒸留水およびポータブル型の電量滴定式塩分計を使用して可溶性塩化物イオン濃度を測定する方法<sup>1),2),3)</sup>（以下、可溶性塩分迅速測定法と称す）を改良し、全塩化物イオン濃度相当の分析値を得る方法を検討した結果を示す。また、検討した方法を用い現場で測定した結果とコアやドリル粉を JIS 法で分析した結果と比較し、実用性を確認した結果を示す。

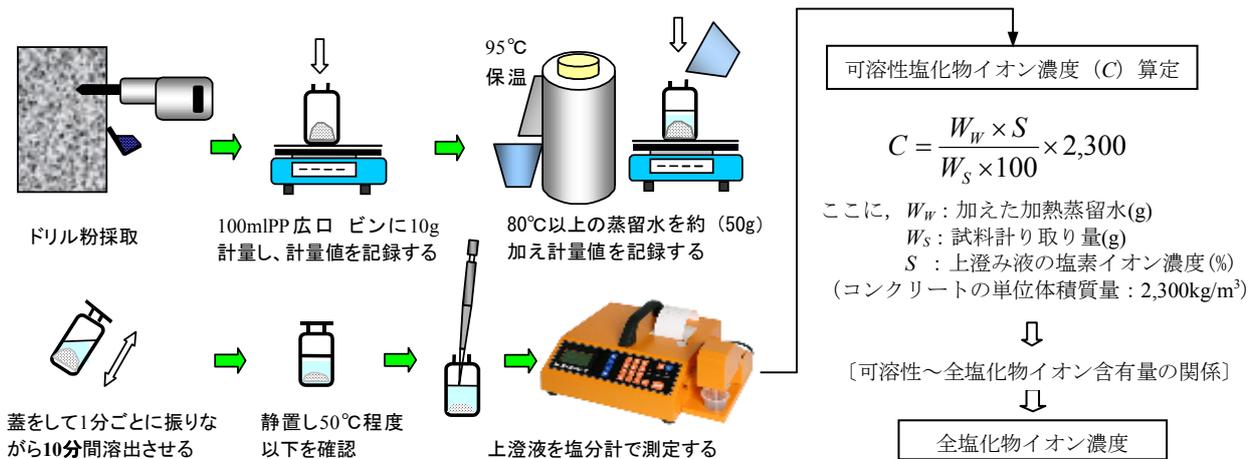


図-1 可溶性塩化物イオン含有量の迅速測定法の概要

\*1 (株) 中研コンサルタント 関東支店 工博 (正会員)

\*2 (株) 中研コンサルタント 関東支店 技術部 課長代理

\*3 (株) 高速道路総合技術研究所 道路研究部 橋梁研究室 主任研究員 (正会員)

## 2. 塩化物イオン含有量の迅速測定方法の改良

### 2.1 可溶性塩分迅速測定法の特徴と課題

可溶性塩分迅速測定法は、図-1に示した手順で可溶性の塩化物イオン濃度を測定する方法で特徴は以下のとおりである。

- 1) ドリル粉のまま測定する
- 2) 80℃以上の加熱蒸留水で溶出させる
- 3) 短時間で繰り返し測定可能な「電量滴定式塩分計」を用いる
- 4) 溶出時間は10分である
- 5) 測定値は JIS A 1154 の可溶性塩化物イオン濃度(50℃溶出)よりも高い値となる
- 6) 測定値は JIS A 1154 の全塩化物イオン濃度と高い相関を有する
- 7) 中性化している部位の試料の分析結果は JIS A 1154 による全塩化物濃度と等しい

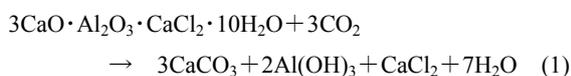
また、課題は次のとおりである。

- 1) 得られるのは可溶性塩化物イオン濃度であり、発錆限界の判定などに用いる全塩化物イオン濃度を知るには両者の関係を事前に求める必要がある
- 2) 中性化している部分の塩化物イオン濃度は、可溶性と全塩化物イオン濃度が等しく、非中性化部の関係式を用いると推定値に誤差が出る

以上のような課題を解決するには、JIS A 1154 などの酸で溶解した場合に得られる全塩化物イオン濃度に相当する測定値が直接得られる方法を開発する必要がある。

### 2.2 可溶性塩分迅速測定法の改良方針

コンクリート中の塩素イオンは、主にフリーデル氏塩により固定されるとされている。このフリーデル氏塩は中性化により分解され塩素イオンは可溶性となるとされている。この反応は式(1)で表される。



中性化による可溶化の影響は、前項の可溶性塩分迅速測定法の特徴で示したように筆者らの測定でも確認されている<sup>1)</sup>。

分析の過程でこのような反応を起こさせる方法としては、炭酸ガスを吹き込む方法<sup>4)</sup>が示されているが反応に時間を要する点や炭酸ガスポンペを運ぶ必要があるなど迅速法としては採り入れ難い。このほか、無水酸を用いる方法、炭酸塩粉末を用いる方法が考えられる。検討例が見当たらず、取り扱いが容易である炭酸塩を用いる方法を検討することとした。

### 2.3 炭酸塩を用いた基礎実験

炭酸塩を用いた試料の炭酸化による固定塩素イオンの可溶化の可能性および炭酸塩の添加量の把握を目的に、手持ちのコアの粉碎粉末を用いて実験した。

#### 1) 使用材料

使用したコンクリート粉末試料の塩化物イオン濃度をコンクリートの単位体積質量が 2300kg/m<sup>3</sup>とした場合の計算値を表-1に示す。

表-1 使用した試料の塩化物イオン濃度

試料	塩化物イオン濃度(kg/m <sup>3</sup> )
No.1	12.96
No.2	6.74
No.3	12.58
No.4	9.97
No.5	7.08

使用した炭酸塩粉末は次の2種類でいずれも特級試薬である。

- 炭酸水素ナトリウム (以下、炭酸塩 A と称する)
- 炭酸ナトリウム (以下、炭酸塩 B と称する)

#### 2) 実験方法

炭酸塩の添加の効果を確認するために、4つの実験を実施した。可溶性塩分迅速測定法(図-1手順)および加熱蒸留水を添加する前に炭酸塩粉末を所定量計り取りポリプロピレン広口ビンに加えた後加熱蒸留水を加えて溶出させる方法で塩化物イオン濃度を測定し、結果を比較する方法を基本とした。

実験Ⅰ：試料 No.1 および炭酸塩 A を用い、炭酸塩の添加量を 0.5, 1.0, 1.5, 2.0g として加熱蒸留水添加後 10 分で上澄み水の塩素イオン濃度を測定する。

実験Ⅱ：試料 No.2, No.3 および炭酸塩 A, 炭酸塩 B を 1.0g 用い、加熱蒸留水添加後 5, 10, 15, 20, 30, 60 分後に上澄み水の塩素イオン濃度を測定する。

実験Ⅲ：試料 No.4 および炭酸塩 A を用い添加する蒸留水の温度を 20℃および 50℃の場合について上澄み水の塩素イオン濃度を測定する。蒸留水添加後の測定時間を 5 分, 10 分および 20 分とする。

実験Ⅳ：試料 No.5 および炭酸塩 A を用い、添加する蒸留水の温度を 20℃として蒸留水添加後 10 分で上澄み水の塩素イオン濃度を測定した後、ポリプロピレン容器を沸騰水中に漬けて加熱した後に静置し、上澄み水を採取して塩素イオン濃度を測定する。加熱時間は 1 分および 3 分とする。

### 3) 実験結果

実験Ⅰの結果を図-2に示す。

本試料では炭酸塩を添加しない場合は全塩化物イオン濃度よりも低い測定値であるが炭酸塩を0.5g添加すれば全塩化物イオン濃度の測定値をやや上回る測定値が得られた。また、炭酸塩添加量が増加しても測定値は変化せずほぼ一定である。

実験Ⅱの結果を図-3に示す。

試料 No.2 および No.3 とともに炭酸塩の添加により測定値は全塩化物イオン濃度に近づく結果が得られた。また、加熱蒸留水添加後の経過時間が 10 分を標準としているが 60 分までの測定値はばらつきもあるが変化は小さいとみなせ標準時間の測定でよいと考えられた。炭酸塩の種類の違いは小さいがAのほうがより全塩化物イオン濃度に近い傾向が認められた。

実験Ⅲの結果を図-4に示す。

炭酸塩を添加して 80℃以上の蒸留水を添加した場合には全塩化物イオン濃度相当の測定値が得られるが、蒸留水温度が低いほど測定値は小さくなった。この結果から炭酸塩を添加する効果は添加する蒸留水温度が 80℃以上で得られるのが確認できた。また、加熱蒸留水添加後 5 分でも効果は確認できた。

実験Ⅳの結果を図-5に示す。

炭酸塩を添加して室温(約 20℃)の蒸留水を加えても全塩化物イオン濃度に比較して低い値しか得られないことは実験Ⅲと同様に確認できた。本実験ではその後容器ごと加熱することによっても全塩化物イオン濃度に近い測定値が得られる可能性が伺えた。

以上の実験の結果得られた主要な結果は以下のとおりである。

- 1) 炭酸塩粉末を試料 10g に対して 0.5~2g 添加することにより全塩化物イオン濃度に近い測定値が得られる。
- 2) 蒸留水添加後の測定時間は 10 分以降の変化は小さい。
- 3) 炭酸塩を添加しても蒸留水温度が 50℃では測定値が全塩化物イオン濃度に比較して小さい値が得られ、同等の値を得るには 80℃以上にする必要がある。
- 4) 蒸留水温度が低い場合には容器ごと加熱することにより炭酸塩添加の効果を得られる。

以上の結果、これまで検討してきた可溶性塩分迅速測定法の手順で、測定用試料計量後に炭酸塩を所定量添加するだけで全塩化物イオン濃度相当の測定値が得られると考えられた。

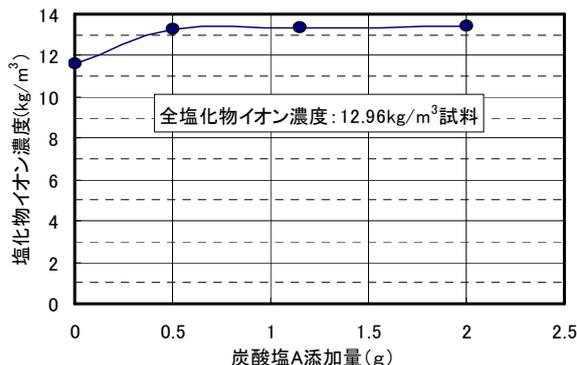


図-2 炭酸塩添加量の測定値への影響

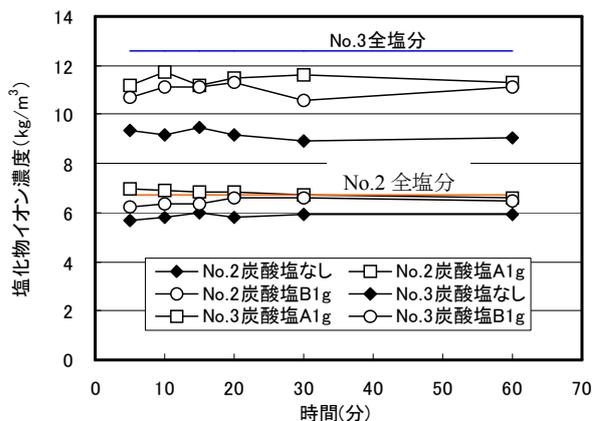


図-3 炭酸塩添加時の測定値の経時変化

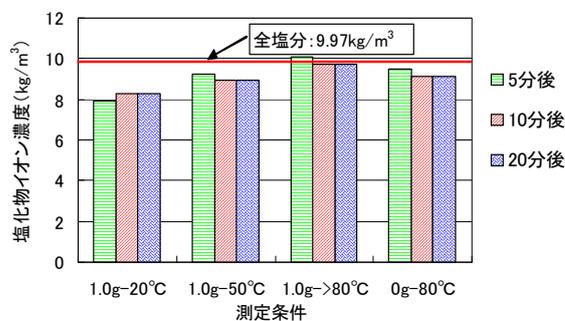


図-4 蒸留水温度の測定値への影響

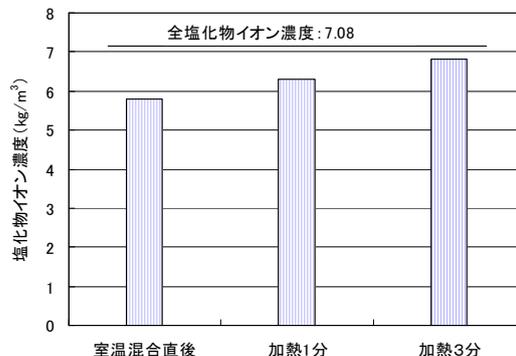


図-5 溶出時加熱の影響

### 3. 現場適用による検証

#### 3.1 試料採取および塩化物イオン濃度測定方法

現場での適用性を確認するために、海岸に近接して建設された道路橋の橋脚のから図-6に示すように鉄筋を避けてコア(φ75×100mm)を採取し周辺の4箇所ドリル粉(φ20mm)を採取した。ドリル粉は深さ2cmごとに採取し、4箇所の試料を集めて1試料とした。試料の0.15mm通過百分率は %であった。

ドリル粉はビニール袋内で混合し、分取した試料を用い現地の車両中で炭酸塩Aを2g用いる迅速測定法により塩化物イオン濃度を測定した。コアは持ち帰り2cmごとにスライスし、JIS A 1154に従って全塩化物イオン濃度を測定した。残ったドリル粉は室内に持ち帰り、JIS A 1154 従った全塩化物イオン濃度測定および可溶性塩化物イオン迅速測定を実施した。

車両中の測定機器の配置を、写真-1に示す。

試料採取は2名が2日間で実施した。2日目に車両中で塩化物イオン濃度測定を2名で実施し、すべての試料の測定を完了することができた。

#### 3.2 測定結果

コアおよびドリル粉の採取位置の状況とコアを用いて測定した中性化深さを表-2に示す。採取位置は、浮きが発生している部分で近傍にひび割れが存在する場合もあり、中性化深さは最大25mmであった。

コアを用いた JIS A 1154 による全塩化物イオン濃度(コンクリートの単位体積質量: 2300kg/m<sup>3</sup>とした)の

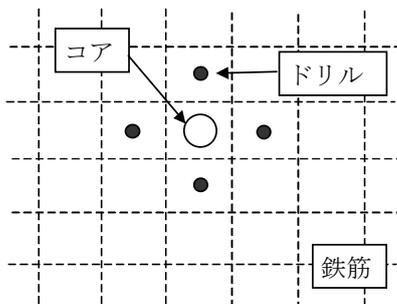


図-6 試料採取方法

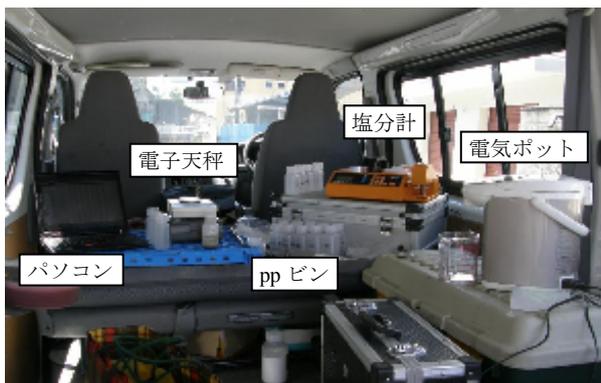


写真-1 車両中の測定機器の状況

測定結果を図-8に、ドリル粉を用い現場で実施した炭酸塩を添加する迅速法による各測点の深度方向の塩化物イオン濃度を図-9に示す。表面の塩化物イオン濃度が中性化のために内部よりも低い部位が多く見られる。P106は表面付近の濃度の割には深部の濃度が高く他の地点と異なる傾向を示した。近傍のひび割れの影響がある可能性も考えられる。

表-2 試料採取位置の概要と中性化深さ

試料採取位置	概要	中性化深さ(mm)
P105 山側海面	浮き大,表面良	25
P105 海側山面	浮き, 表面やや粗	0
P105 海側西面	浮き, 表面良,上にひび割れ	7
P106 海側西面	浮き, 表面やや粗,ひび割れ	5
P108 山側海面	浮き, 表面良	6
P108 海側東面	浮き, 表面良	1
P110 山側海面	浮き, 表面良	5
P110 中央海面	浮き, 表面やや粗	10
P110 海側海面	浮き, 表面粗	3
P111 海側山面	浮き, 表面良	10

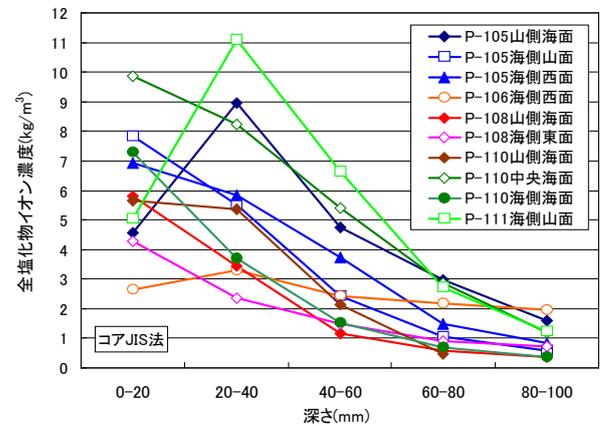


図-8 JIS法によるコアの塩化物イオン濃度分布

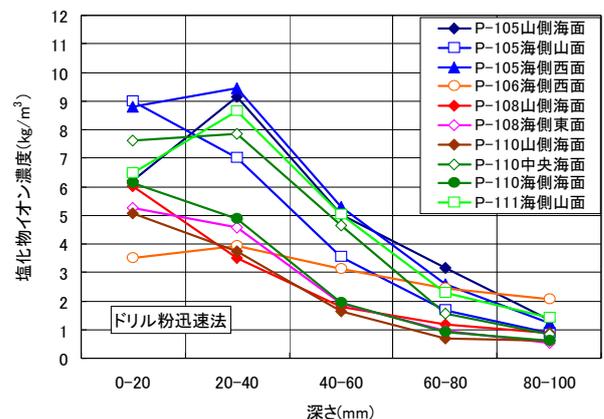


図-9 迅速法によるドリル粉の塩化物イオン濃度分布

コアによる全塩化物イオン濃度の最大値は 11.11kg/m<sup>3</sup> であり、80～100mm の深さでも 0.5～2.0kg/m<sup>3</sup> であった。

図-8 と図-9 を比較すると傾向はほぼ同様であるが最大値には差があるため、ドリル粉を微粉碎して JIS A 1154 により測定した。コアとドリル粉の測定値の関係を図-10 に示す。両者の関係は全体としては 1 : 1 の関係に近いが、ばらつきが大きい結果となった。これは、骨材の割合など試料の差によるものと考えられる。

図-11 は、ドリル粉を用いた JIS 法と迅速法の関係である。図中の可溶性迅速法は、従来の加熱水のみを用いた可溶性塩分迅速測定法で、迅速法は炭酸塩を用いた迅速測定法である。いずれも相関性は良く、炭酸塩を添加して測定することによりほぼ全塩化物イオン濃度に相当する測定値が得られることが確認された。

迅速法と JIS 法の関係から迅速法の測定値 (x) を得て全塩化物イオン濃度 (y) を推定する式を求めると式(2) のとおりとなる。

$$y = 1.05x - 0.08 \quad (2)$$

図-12 にコアを粉碎した試料の JIS 法と迅速法の測定結果の関係を示す。迅速法による測定結果は、JIS 法と等しいとみなせる程良く一致している。これは微粉碎された試料では試料のばらつきが小さくなることと、炭酸塩と粉末との反応が確実に進むことによると考えられる。

この場合の迅速法と JIS 法の関係から迅速法の測定値 (x) を得て全塩化物イオン濃度 (y) を推定する式を求めると式(3) のとおりとなる。

$$y = 1.02x - 0.03 \quad (3)$$

以上のように、ドリル粉に加熱蒸留水を加えて塩素イオンを溶出させ電量滴定式塩分計で塩素イオン濃度を測定する可溶性塩分迅速測定法を改良し、ドリル粉に炭酸塩を添加して溶出させる迅速測定法によれば、JIS 法による全塩化物イオン濃度に相当する分析値が得られることが確認できた。

可溶性迅速測定法の場合、全塩化物イオン濃度を推定する際に中性化の有無を確認する必要があったが、本方法によれば中性化の有無の判断をする必要がなく測定値を全塩化物イオン濃度に準じて使用することができる。

本方法の手順を図-13 に示す。炭酸塩を添加する工程が加わるものの測定時間の増加はわずかであり、迅速に結果を得ることが可能である。

補修工事等で塩化物イオン濃度の測定値が短時間で得られる必要のある場合には非常に有効であると考えられる。

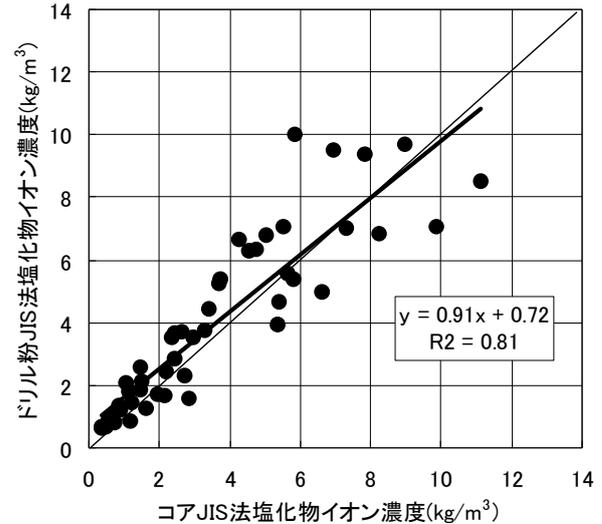


図-10 コアとドリル粉の全塩化物イオン含有量

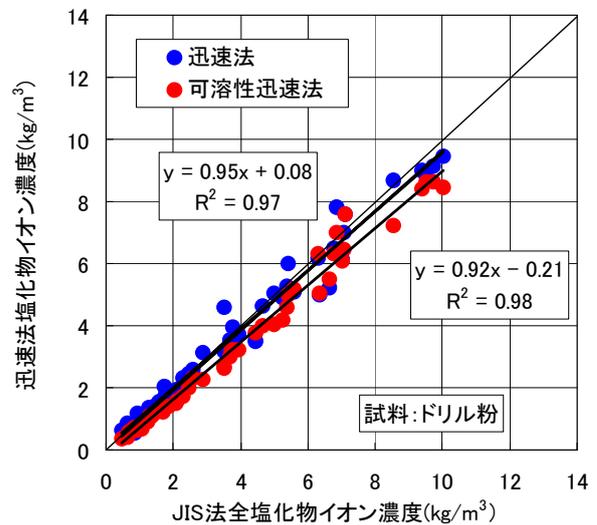


図-11 JIS 法と迅速法によるドリル粉の塩化物イオン濃度測定結果の関係

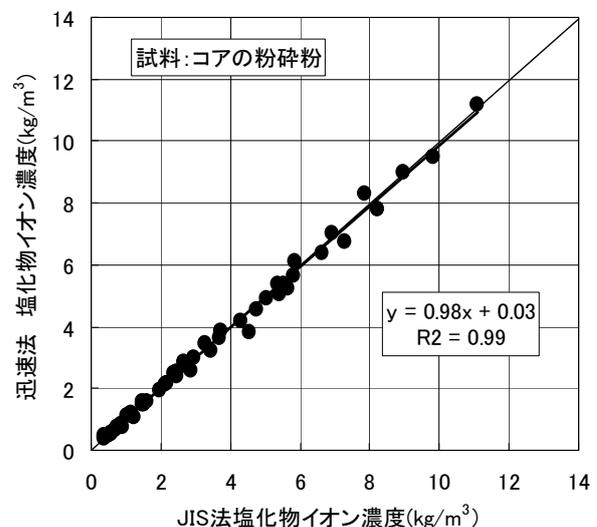
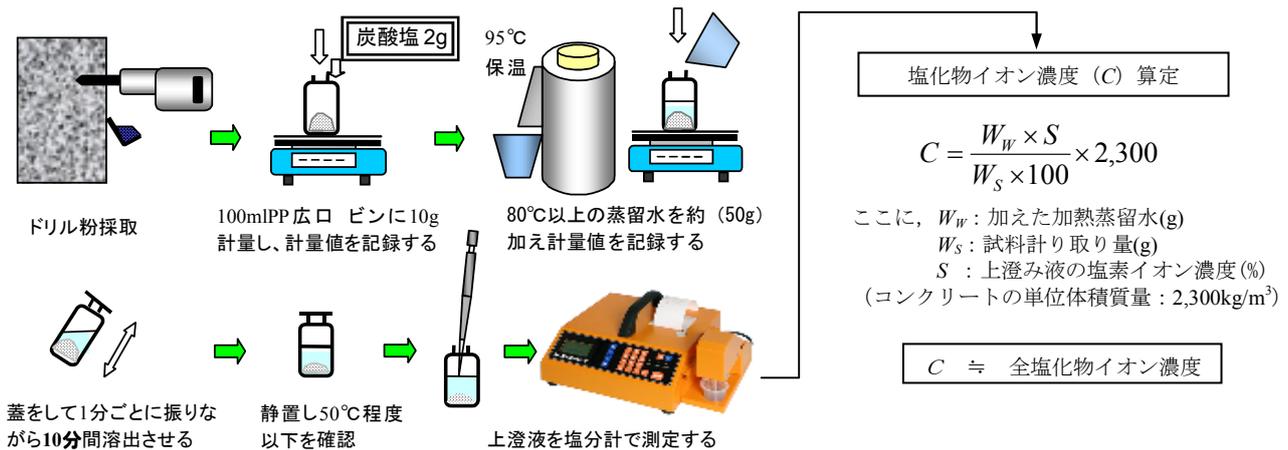


図-12 JIS 法と迅速法によるコア粉碎粉の塩化物イオン濃度測定結果の関係



図－13 塩化物イオン濃度迅速測定法の測定手順

#### 4. まとめ

硬化コンクリート中の塩化物イオン濃度を迅速に測定する方法として、ドリル粉を用い加熱蒸留水で塩素イオンを溶出させ、ポータブル型の電量滴定式塩分計（SALMATE）で測定する迅速法において、炭酸塩を添加してフリーデル氏塩を分解し、全塩化物イオン濃度により近い測定値を得るとの観点で基礎実験を実施した。その結果、期待した結果が得られることが確認できたために、現場で採取したドリル粉を用いて測定を実施した結果、以下の知見が得られた。

- 1) 炭酸塩の添加によるフリーデル氏塩の分解には、炭酸塩をドリル粉 10g に対し 0.5～2.0g 添加し、80℃以上の加熱蒸留水を添加して 1 分ごと手で振る方法で 5 分以上混合する必要がある。
- 2) 海岸線に建設された道路橋橋脚から採取したドリル粉 50 試料（10 箇所×5 深度）の炭酸塩を添加した迅速法による測定を現場の車両中で 1 日の間に実施することが可能であった。
- 3) コアとその周辺で採取したドリル粉の全塩化物イオン濃度の測定値は全体としては対応したがばらつきがあり、相関係数は 0.81 であった。
- 4) ドリル粉を用いた JIS 法による全塩化物イオン濃度と炭酸塩を使用する迅速法による測定結果は相関が高く、迅速法による塩化物イオン濃度 (x) と全塩化物イオン濃度 (y) の関係式および相関係数は以下のものであった。

$$\text{関係式} : y = 1.05x - 0.08$$

$$\text{相関係数} : 0.97$$

迅速法による塩化物イオン濃度の測定結果が  $3\text{kg/m}^3$  までであれば全塩化物イオン濃度との差は  $0.1\text{kg/m}^3$  以内である。

- 5) コアを粉砕した試料の迅速法による測定結果と全塩化物イオン濃度の関係はさらに相関が良く、両者の関係式および相関係数は以下のものであった。

$$\text{関係式} : y = 1.02x - 0.03$$

$$\text{相関係数} : 0.99$$

このように迅速法の測定結果は全塩化物イオン濃度にほぼ一致することが確認できた。

6) 全塩化物イオン濃度にほぼ一致する塩化物イオン濃度の迅速測定法は、結果が早期に得られることが求められる補修工事で非常に有効な方法となると考えられる。

今後は、セメントペーストを用いた基礎的な検討も実施し、本手法の有効性を確認するとともに、データの収集・整理を実施していく予定である。

#### 謝辞

現場での試料採取ならびに迅速法による測定に際し、中日本高速道路(株)東京支社小田原保全・サービスセンターならびに鹿島建設(株)の関係各位に協力をいただきました。ここに、感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 後藤年芳・五寶光基・野島昭二：硬化コンクリート中の塩化物含有量の現場迅速測定法の検討，日本コンクリート工学協会，コンクリート工学年次論文集，pp.2095-2100,2009.7
- 2) 後藤年芳・松村也寸志・五寶光基：硬化コンクリートの塩化物イオン含有量の簡易測定法の検討，土木学会第 63 回年次学術講演会，pp.431-432，2008.9
- 3) 五寶光基・村上裕信：硬化コンクリートの塩化物イオン含有量の簡易測定法の適用，土木学会第 63 回年次学術講演会，pp.433-434，2008.9
- 4) 清水建設株式会社：硬化コンクリート中の塩分量簡易測定法，特開 2004-219150，2004.8