

## 塩分量測定計を用いた硬化コンクリート中の塩化物イオン量簡易測定法

正会員 ○山科 祐太\*<sup>1</sup>  
同 濱 幸雄\*<sup>2</sup>  
会員外 高山 俊春\*<sup>3</sup>  
同 佐々木 睦\*<sup>3</sup>

## 1. 材料施工-13. 改修・維持保全

コンクリート、塩化物イオン量、塩分量測定計、簡易測定法、電位差滴定、蛍光 X 線分析

## 1. はじめに

コンクリート構造物には、鉄筋がコンクリート中の塩化物により腐食する塩害といわれる劣化現象が存在する。そこでフレッシュコンクリート中の塩化物イオン量は、総量  $0.3\text{kg/m}^3$  以下となるように規定されている (JIS A 5308)。そのため、塩害の危険性を検討するためにコンクリート中の塩化物イオン量を調査する場合がある。フレッシュコンクリート中の塩化物イオン量の測定では塩分量測定計を用いた方法がコスト、簡易さの面から主に使用されており、硬化コンクリート中の塩化物量は、JIS A 1154「硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験法」<sup>1)</sup> (以下 JIS 法) に準拠して行われるのが通常である。しかし、JIS 法の測定にはコンクリートコアの採取、コアの粉碎・調整および詳細な化学分析を伴うため、測定結果が出るまでにかかる費用は大きく時間もかかる。さらに、構造物に与える破壊は軽微とはいえ、調査後は補修を必要とすることから、硬化コンクリート中の塩化物イオン量の測定は、安易には計画、実施できない試験方法と判断されているのが現状である。

本研究では、コスト・簡易さの面で優れる塩分

量測定計を用いた簡易な硬化コンクリート中の塩化物量簡易測定法 (以下簡易法) の検討を目的としている。

## 2. 実験計画および方法

## 2.1 実験計画

実験計画を表 1 に示す。

本研究では塩分量測定計を用いた簡易測定法の精度の検討と、実構造物への適応を考慮し、実構造物 (橋梁) から 10mm または 20mm の深さごとにドリルによって採取した試料に対して測定を行った。測定は温水抽出による可溶性塩化物イオン量を、簡易法と精度に関して信頼のある電位差滴定法によって行い、全塩化物イオン量を JIS 法 (電位差滴定) と蛍光 X 線分析によって行った。

## 2.2 実験方法

## a. 可溶性塩化物の測定

可溶性塩化物の抽出は日本建築学会鉄筋コンクリート造建築物の品質管理および維持管理のための試験方法の「硬化コンクリート中の塩化物イオン量の簡易試験方法 (案)」<sup>2)</sup> に準じて試料 5.0g を精製水 25ml の 50℃ 温水中で 10 分間攪拌することで行った。

表 1 実験計画

試料	橋長(m)	幅員(m)	海岸線との距離(m)	供用開始日	サンプル数	採取間隔(mm)	可溶性		全塩化物	
							簡易法	電位差滴定	JIS法	蛍光X線
a	12.6	8.7	280	1971/10/31	5	20	○	○	○	○
b	9.4	12.7	80	1966/11/18	5	10	○	○	○	○
c	5.9	7.5	0	1973/11/31	5	20	○	○	○	○
d	6.0	14	30	1975/11/30	5	20	○	○	○	○
e	10.4	13	0	1971/11/30	5	10	○	○	○	○
f	4.0	10.0	0	1973/11/30	5	20	○	○	○	○
g	3.0	11.5	0	1970/10/31	6	20	○	○	-	○
h	2.3	9.0	0	1966/10/31	5	20	○	○	-	○
i	3.0	11.5	0	1970/10/31	6	20	○	○	-	○
j	5.9	7.5	0	1973/11/30	7	20	○	○	-	○

Simple Estimation Method of Chloride Quantity in Hardened Concrete by Salinometer

YAMASHINA Yuta et al.

簡易法の測定は、抽出液に直接塩分量測定計を3本差し込み湿気指示部がオレンジ色から暗青色に変化したことを確認した後に、試料から取り出し毛細部分の色が茶褐色から白色に変化した部分の頂点を0.1の位まで読み取り、その読みから添付の換算表を用いて溶液中の塩化物イオン濃度の平均を求め、(1)式からコンクリートの単位体積当たりの塩化物イオン量を求めた。

$$Clc = Vw / \rho / Wc \times C \quad (1)$$

ここに、Clc: コンクリートの単位質量当たりの塩化物イオン量 (kg/mm<sup>3</sup>)

Vw: 精製水の量(ml)

$\rho$ : 水の密度 (g/ml)

Wc: 試料質量 (g)

C: 測定塩化物イオン濃度(%)

電位差滴定法では、抽出液を分取し自動電位差滴定装置を用いて0.01mol/l硝酸銀溶液で電位差滴定した。測定結果から(2)式より試料中の塩化物イオン濃度を求め、(3)式からコンクリートの単位体積当たりの塩化物イオン量を求めた。

$$C = \frac{V \times 0.0003545 \times f}{W} \times \frac{200}{X} \times 100 \quad (2)$$

ここに、C: 塩化物イオン(%)

V: 滴定に要した0.01mol/l硝酸銀溶液(ml)

f: 0.01mol/l硝酸銀溶液のファクター

X: 分取量(ml)

W: 試料質量(g)

0.0003545: 0.01mol/l硝酸銀溶液1mlの塩化物イオン相当量(g)

$$Clc = C \times 2300 / 100 \quad (3)$$

ここに、Clc: コンクリートの単位質量当たりの塩化物イオン量(kg/mm<sup>3</sup>)

C: 塩化物イオン(%)

2300: コンクリート単位容積質量(kg/mm<sup>3</sup>)

### b. 全塩化物の測定(電位差滴定)

JIS A 1154「硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験法」に準じて全塩化物イオンを抽出し、電位差滴定法により測定した。測定結果より(2)式、(3)式によってコンクリートの単位体積当たりの塩化物イオン量を求めた。

### c. 全塩化物の測定(蛍光X線分析)

試料にX線を照射し、スペクトル波形と強度を算出し、コンクリートの単位体積当たりの塩化物イオン量を求めた。

## 3. 実験結果および考察

表2に全測定結果を示す。

表2 全測定結果

試料	深さ(mm)	Cl-量(kg/m <sup>3</sup> )			
		可溶性		全塩化物	
		簡易法	電位差	蛍光X線	JIS法
a	0~20	7.552	8.462	5.352	9.853
	20~40	15.333	11.971	11.496	20.116
	40~60	2.346	0.000	2.183	4.105
	60~80	1.717	0.000	1.562	2.874
	80~100	0.000	0.000	0.621	0.985
b	0~10	4.631	3.892	2.928	4.908
	10~20	3.500	2.487	2.077	3.651
	20~30	2.128	1.110	1.307	2.053
	30~40	1.070	0.584	0.949	1.208
	40~50	0.529	0.447	0.825	0.730
c	0~20	27.332	25.683	16.782	27.120
	20~40	50.025	42.426	38.394	44.664
	40~60	23.460	20.937	19.509	21.994
	60~80	13.800	11.328	10.559	12.247
	80~100	6.785	5.714	5.460	6.289
d	0~20	15.717	15.969	10.456	3.124
	20~40	10.618	10.200	7.388	4.312
	40~60	3.412	3.195	2.209	3.284
	60~80	1.288	1.160	0.834	1.370
	80~100	0.939	0.734	0.666	0.838
e	0~10	9.775	6.053	3.981	8.281
	10~20	4.619	3.089	2.780	4.040
	20~30	2.833	1.243	1.470	2.347
	30~40	1.491	0.445	0.924	0.957
	40~50	1.169	0.000	0.587	0.467
f	0~20	26.948	23.672	14.630	25.847
	20~40	39.905	34.694	27.710	21.992
	40~60	28.750	23.243	18.475	2.889
	60~80	23.805	16.569	12.912	6.288
	80~100	14.605	11.486	8.669	4.453
g	0~20	7.360	7.730	6.508	-
	20~40	12.267	11.131	7.934	-
	40~60	2.783	2.636	1.866	-
	60~80	1.587	1.248	0.898	-
	80~100	0.828	0.671	0.575	-
100~120	0.939	0.574	0.505	-	
h	0~20	19.895	20.696	16.079	-
	20~40	31.165	29.484	21.055	-
	40~60	16.560	13.964	9.671	-
	60~80	5.187	3.842	2.723	-
	80~100	2.162	1.613	1.222	-
i	0~20	13.340	12.603	9.117	-
	20~40	7.935	8.276	6.374	-
	40~60	5.520	6.033	4.387	-
	60~80	4.788	4.459	3.170	-
	80~100	2.492	2.255	1.840	-
100~120	0.529	0.567	0.765	-	
j	0~20	29.440	27.095	19.876	-
	20~40	25.875	27.505	22.082	-
	40~60	20.623	22.530	19.060	-
	60~80	16.407	14.808	11.182	-
	80~100	8.970	8.216	8.520	-
100~120	4.113	4.266	4.915	-	
120~140	2.089	1.848	3.157	-	

\*網掛け部分は異常値として扱い、これらを除いて検討した。

### 3.1 簡易法による可溶性塩化物イオン量の評価

試料ごとの簡易法と電位差滴定法の可溶性塩化物の決定係数、塩化物イオン量の最大位置を表 3 に示す。

全ての試料に対して決定係数  $R^2$  が 0.9 以上の値を示し、高い相関性を見ることができた。

通常コンクリートの塩化物イオン量の分布は表面が最大になり内部にいくほど少なくなる傾向があるが、本実験では表 3 が示すようにコンクリートの表面が最大となるものと 20~40mm の位置に最大となるものがあった。

図 1 に可溶性塩化物イオン量の簡易法と電位差滴定との相関を示す。決定係数  $R^2=0.978$ 、近似線の傾き  $a=0.893$  となっており、塩分量測定計による測定結果のほうが若干大きくなる傾向があるが、両測定には高い近似・相関性が見られた。

塩分量測定計には測定範囲に応じて標準品・低濃度品の 2 種類が存在する。本実験では測定範囲に応じてこれら 2 種類の塩分量測定計を使用して実験を行った。標準品(5.5kg/m<sup>3</sup> 以上)・低濃度品(0~5.5kg/m<sup>3</sup>)それぞれの範囲における電位差滴定との相関を表した散布図を図 2、図 3 に示す。標準品では決定係数  $R^2=0.955$ 、近似線の傾き  $a=0.894$ 、低濃度品では決定係数  $R^2=0.882$ 、近似線の傾き  $a=0.802$  となっておりどちらも高い相関性が見られたが、標準品の方がより高い相関性を見ることができた。

このように簡易法では若干大きく判断する傾向があるが、可溶性塩分を概ね正しく測定できることがわかった。

表 3 試料ごとの決定係数、海岸線からの距離、および塩化物イオン量の最大位置

試料	決定係数 $R^2$	海岸線からの距離(m)	最大位置(cm)
a	0.915	280	20~40
b	0.944	80	0~10
c	0.993	0	20~40
d	0.998	30	0~20
e	0.958	0	0~10
f	0.951	0	20~40
g	0.986	0	20~40
h	0.990	0	20~40
i	0.990	0	0~20
j	0.979	0	0~20
平均	0.970		

### 3.2 全塩化物

#### a. 電位差滴定法による全塩化物イオン量と可溶性塩化物イオン量の相関

図 4 に電位差滴定法による全塩化物イオン量と

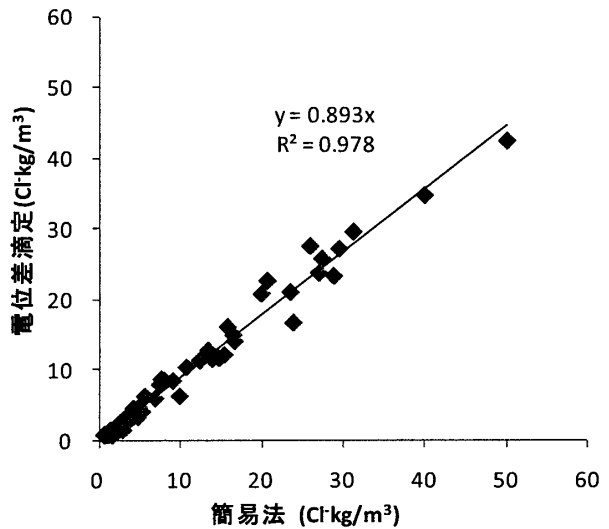


図 1 簡易法と電位差滴定法 (可溶性) の相関

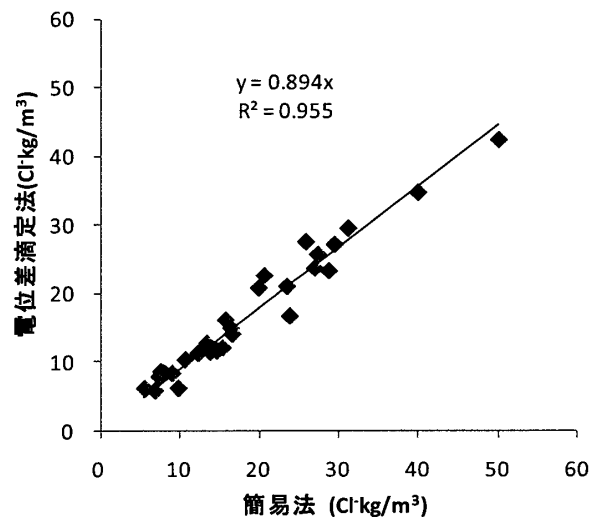


図 2 簡易法 (標準) と電位差滴定法の相関

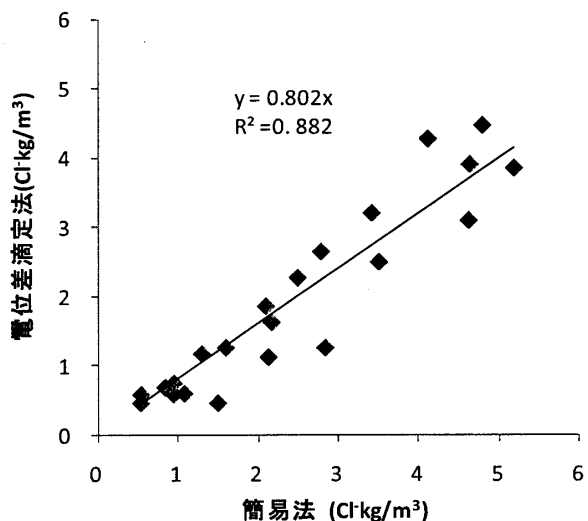


図 3 簡易法 (低濃度) と電位差滴定法の相関

可溶性塩化物イオン量の相関を示す。決定係数  $R^2 = 0.977$ 、近似線の傾き  $a = 1.091$  となっており、高い相関を確認できた。通常、可溶性塩化物イオン量は全塩化物イオン量の60%程度といわれているが、今回の測定では90%程度にもなっている。これは、海岸から近いことで塩分の侵入しやすい環境下にあったため、コンクリート硬化後に侵入する外来塩分が、固定化された塩分に比べ極端に多いことが原因であると考えられる。

#### b. 電位差滴定法（全塩化物イオン量）と蛍光 X 線分析

図5に電位差滴定法（全塩化物イオン量）と蛍光 X 線分析の相関を示す。決定係数  $R^2 = 0.943$ 、近似線の傾き  $a = 1.300$  となっている。蛍光 X 線分析による測定は電位差滴定法との相関は高いが値を小さく評価してしまう傾向があった。そのため、蛍光 X 線分析はおおまかな推定においては使用できるが、正確に評価することはできない。

#### 3.3 簡易測定法から全塩化物イオン量の推定

測定結果より、可溶性塩化物イオン量から全塩化物イオン量を求める推定式を求めた。(a) 式より簡易法の測定結果から可溶性塩化物イオン量を求め、(b)式より全塩化物イオン量を推定する。

$$\text{Clc}_1 = 0.891 \text{Clc}_2 \quad (\text{a})$$

$$\text{Clc} = 1.091 \text{Clc}_1 \quad (\text{b})$$

ここに、Clc: コンクリートの単位質量当たりの全塩化物イオン量 ( $\text{kg}/\text{mm}^3$ )

$\text{Clc}_1$ : コンクリートの単位質量当たりの可溶性塩化物イオン量 ( $\text{kg}/\text{mm}^3$ )

$\text{Clc}_2$ : 簡易法によるコンクリートの単位質量当たりの可溶性塩化物イオン量 ( $\text{kg}/\text{mm}^3$ )

#### 4. まとめ

- 1) 可溶性塩化物の測定では、塩分量測定計を用いた簡易測定法では電位差滴定法よりも、若干大きく判断する傾向があるが、可溶性塩化物イオン量を概ね正しく判断できる。
- 2) 塩分量測定計には測定範囲に応じて標準品・低濃度品の2種類が存在するが、標準品の方が電位差滴定との相関が高い結果となった。
- 3) 固定化されていない外来塩分を多く含むコンクリート構造物では、全塩化物イオン量と可溶性

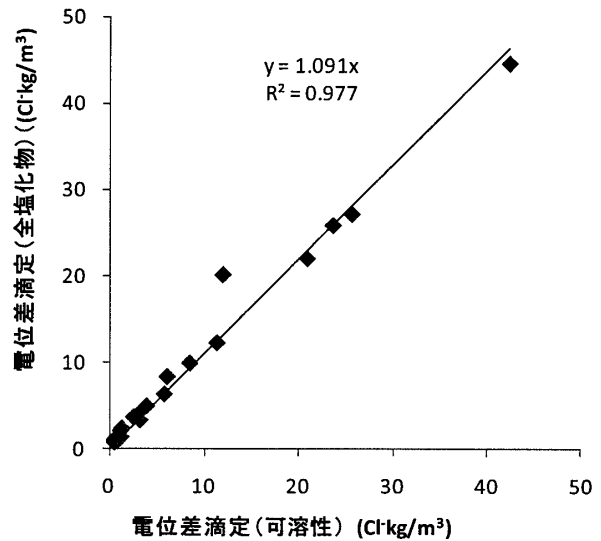


図4 電位差滴定法による全塩化物イオン量と可溶性塩化物イオン量の相関

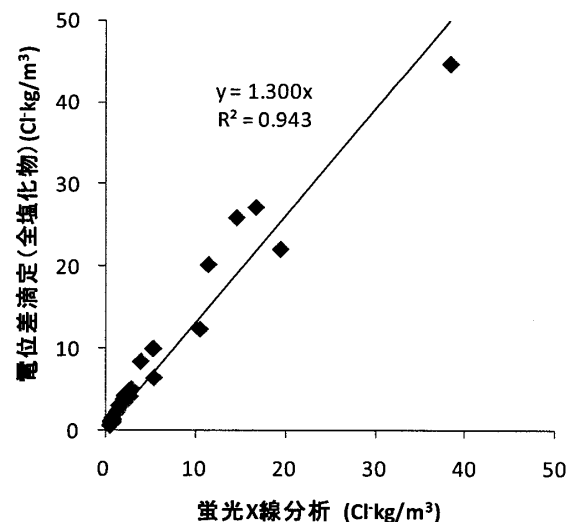


図5 電位差滴定法（全塩化物）と蛍光 X 線分析の相関

塩化物イオン量の差が少なく通常とは違う傾向を示したが、高い相関を確認できた。

- 4) 簡易測定法による可溶性塩化物イオン量の測定結果から全塩化物イオン量を推定する推定式を求めた。

#### 【参考文献】

- 1) JIS A 1154 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
- 2) 硬化コンクリート中の塩化物イオン量の簡易試験方法(案)、日本建築学会 鉄筋コンクリート造建築物の品質管理および維持管理のための試験方法 pp428~434

\*1 室蘭工業大学大学院 博士前期課程

\*2 室蘭工業大学大学院 教授・博士(工学)

\*3 株式会社 ビューテック

Graduate student, Muroran Institute of Technology

Prof., Muroran Institute of Technology, Dr. Eng.

Veutech Co.LTD.