

論文 酒石酸を用いた硬化コンクリート中の塩化物量簡易測定法

太田 達見*¹・榊田 佳寛*²・松林 裕二*³・長井 義徳*⁴

要旨：硬化コンクリート中の全塩分量を，試料採取場所において，簡便で，迅速に，安全に，かつ精度良く測定する一手法として，フリーデル氏塩を溶解することが可能な酒石酸を用いた方法を提案した。本簡易測定法の適用性を検証するため，予め塩化物を混入したコンクリート供試体から採取したドリル削孔粉を用いて実験的な検討を行った。その結果，本簡易法による測定結果は J C I 法による全塩分量測定結果と良好な関係が得られ，簡易測定法としての有効性が確認された。

キーワード：酒石酸，硬化コンクリート，簡易測定法，フリーデル氏塩，全塩分量

1. はじめに

R C 構造物において耐久性を確保するうえで，鉄筋のかぶり厚さは最も重要な因子の一つである。しかし，鉄筋腐食の観点から言えば，かぶり厚さに加えて，コンクリート中に含まれる塩化物量も及ぼす影響は大きい。一般に，硬化コンクリート中の塩化物量は，コアを採取したり，または部材をはつて得られた試料を粉碎・粒度調整した後に，硝酸銀による滴定などいくつかの化学的な過程を経て求めることが多く，結果が得られるまでに時間を要する。現在，塩化物量の測定で多用されている日本コンクリート工学協会が規定した方法¹⁾(以下 J C I 法と略記)も同様である。

これに対し，試料採取場所にて塩化物量を迅速に求めることを目的とした簡易測定法がいくつか提案されている^{2), 3)}など。また，筆者らも，硬化コンクリートからハンマードリルの削孔によって採取した粉末(ドリル削孔粉)を純水中で攪拌し，抽出した塩化物量を市販の簡易測定器で求める方法を提案した⁴⁾。

しかし，筆者らの方法は，試料採取場所における測定の簡便性や安全性を考慮して，塩化物の抽出に純水を用いるため，硬化コンクリート中にフ

リーデル氏塩が存在するとそれを十分に分解できない。その結果，鉄筋腐食の指標となる全塩分量を精度よく推定できない場合がある。

そこで，フリーデル氏塩の有無にかかわらず，あらゆる硬化コンクリートに対して，1) 試料採取場所(異なる温度条件下)において，2) 簡便であり(対象部材を大きく損傷せず少量の試料を用いるのみで，かつ持ち運びが容易な小型軽量の機器による測定が可能)，3) 迅速に(2時間程度で)結果が得られ，4) 安全に測定作業ができ(現地に危険物を持参しなくて済み，測定に危険性を伴わない)，5) 精度よく全塩分量が推定できる(精密な測定結果と同等の結果が得られる)簡易測定法を構築するために，実験的な検討を行った。本報は，これらの概要を示したものである。

2. フリーデル氏塩の溶解が可能な簡易測定法

2.1 既往の測定法

あらゆる硬化コンクリートに適用可能な簡易測定法を構築するには，硬化コンクリート中で固定化されるフリーデル氏塩を分解する必要がある。フリーデル氏塩は，pH1 ~ 2程度の強酸性溶液中で分解できるが，こうした強酸性溶液を試料採取

* 1 清水建設(株)技術研究所 生産技術開発センター 主任研究員 工修(正会員)

* 2 宇都宮大学工学部建設学科 教授 工博(正会員)

* 3 太平洋マテリアル(株)開発研究所 グループリーダー 工博(正会員)

* 4 太平洋マテリアル(株)開発研究所 研究員(正会員)

場所にて安全に準備するには、建設省総合開発プロジェクト(以下総プロと略記)³⁾が示したような粉末酸を用いるのがよい。とりわけ、総プロの検討では、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、マレイン酸、スルファミン酸の5種類の粉末酸が用いられているが、全塩分量の測定には酒石酸が最も適しているとされている。

これらの粉末酸を精製水に溶解して試料中のフリーデル氏塩を分解すると、試料を含む溶液が強酸性となる。しかし、筆者らの方法⁴⁾のように、塩化物量の測定に、重クロム酸銀と塩素イオンとの反応機構を利用した簡易測定器を用いた場合には、測定対象の溶液は中性もしくはアルカリ性であることが望ましい。そのため、総プロの方法においても、同様の簡易測定器を用いた場合は、試料中のフリーデル氏塩を分解した酸性溶液を炭酸ナトリウムで中和している。

そこで、総プロの方法に準拠して、塩化物を含むドリル削孔粉に対し簡易測定を試行した。その結果、酒石酸およびドリル削孔粉を含む酸性溶液と炭酸ナトリウムとの反応で炭酸ガスが急激に発生し、持ち運びが容易な小型軽量の容器では安全に測定できないことが判明した。こうしたことから、新たに簡易測定法に適した粉末酸と中和剤を選定すべく実験を行った。

2.2 簡易測定に適した粉末酸と中和剤の選定

フリーデル氏塩の溶解に適した粉末酸、および塩化物抽出用の酸性溶液の中和剤を選定するため、総プロの検討で用いられた5種類の粉末酸、ならびに4種類の中和剤(炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸マグネシウムおよび炭酸ナトリウム)に関して、予め塩化物を添加したモルタルによる実験を行った。

(1) 使用材料およびモルタル

実験で用いたモルタルの計画調合を表-1に示す。モルタルには、普通ポルトランドセメント(密度 3.16g/cm^3)およびセメント強さ試験用の標準砂(ISO砂)を用い、ホバートミキサーによる練混ぜ時に塩化ナトリウムを添加した。

練り混ぜたモルタルを $100 \times 100 \times 400\text{mm}$ 鋼製

型枠に打ち込み、 60°C の蒸気養生を6時間続けた。蒸気養生後に脱型し、温度 20°C 、湿度60%の恒温室内にて材齢28日まで養生した。養生終了後、モルタル供試体を 10mm のハンマードリルで削孔し、得られた削孔粉に対して環境温度 5°C 、 20°C および 30°C の下で簡易測定を行った。

表-2に、モルタルのフレッシュ性状、硬化後の強度性状、およびJCI法(JCI-SC5)による塩化物量測定結果を示す。

(2) 測定方法

モルタルのドリル削孔粉(試料)に対し、以下に示す手順で測定を行った。なお、測定には持ち運びが容易な容量 50cm^3 の小型抽出管(15mm 、栓を含む全長 120mm)を用いたため、試料、精製水、粉末酸および中和剤の質量は、この抽出管に入りうる量で、かつ試料が精製水中で粉末酸と十分に反応し、さらに中和できるように定めた。

1)抽出管に精製水を 20.0g 計量し、その中に 2.0g に計量した粉末酸を加え溶解する。2) 5.0g に計量した試料を抽出管の中に投入し、酸性溶液と十分に反応させるため抽出管に栓をして振とうする。3)抽出管の栓をあげ、粉末酸と試料との反応で生じたガスを抜く。4)酸性溶液を中和するため、 2.0g に計量した中和剤を抽出管に入れ、抽出管に栓をして振とうする。5)抽出管の栓をあげ、中和反応によって生じたガスを抜く。6)中和させた溶液を 5C のろ紙でろ過し、ろ液をデスクアップに収集し、そのろ液に簡易測定器を入れて塩化物量を測定する。

表-1 使用したモルタルの計画調合

| W/C (%) | 単体量 (kg/m^3) | | | 空気量 (%) | 塩化物量 (wt %) |
|---------|-------------------------|-----|------|---------|-------------|
| | C | W | S | | |
| 42.2 | 502 | 212 | 1505 | 2.5 | 0.08 |

標準砂：絶対密度 2.64g/cm^3 、吸水率 0.42% 、粗粒率 2.44 、実積率 66.7% 、単位容積質量 1.76kg/l

表-2 モルタルのフレッシュ性状および硬化後の性状

| フレッシュ時 | | 硬化性状 | | |
|---------------|-----|-----------------|------|-------|
| 単位容積質量 | フロー | 曲げ強さ | 圧縮強さ | 塩化物量 |
| kg/l | mm | N/mm^2 | | wt % |
| 2.22 | 128 | 4.6 | 48.9 | 0.068 |

(3) 測定結果

塩化物抽出用の溶液に対するろ過の難易度ならびにろ液のpHを、粉末酸と中和剤の組合せおよび温度別に表-3に示す。

粉末酸の種類にかかわらず、中和剤に炭酸マグネシウムを用いると、セメント中のアルミニウム成分と反応しアルミナゲルと推定される物質が生成するため、塩化物量の測定に必要なろ過が困難となり、測定できないことが多かった。その他の中和剤の場合には、ろ過は概ね容易であった。

また、炭酸カルシウムを中和剤とすると、ろ液は弱酸性から中性であったが、その他の中和剤ではアルカリ性から強アルカリ性を示した。炭酸カルシウムに関しては、酒石酸に対し中和剤として作用するが、それ自体水への溶解度が極めて低く、酒石酸と反応した以外はほとんど固体として存在するため、得られたろ液が概ね中性を保持したと推察される。

炭酸マグネシウム以外の3種類の中和剤を用いて得た塩化物量測定結果を、JCI法(JCI SC-5)による測定結果とあわせて図-1に示す。炭酸ナトリウムを用いた場合、いずれの粉末酸に対しても温度によって測定結果が大きく変動し、かつ温度による傾向も様々であった。炭酸カルシウムと水酸化カル

シウムの場合は、JCI-SC5による簡易測定結果とほぼ同等の値を示しており、環境温度への依存性は少ないと考えられる。ただし、水酸化カルシウムは環境温度が30の場合に、反応によって温度が約45に上昇した。これに対し、炭酸カルシウムの場合は、反応による温度上昇もあまりなく、かつ炭酸ガスの発生も穏やかであった。以上の結果から、塩化物の抽出には酒石酸と炭酸カルシウムを組み合わせるのがよいと判断した。

2.3 新たに提案する簡易測定法

フリーデル氏塩を含む硬化コンクリートに対して適用可能な簡易測定法は、以下に示すような手順とする。

表-3 粉末酸と中和剤の組合せに関する検討結果

| 中和剤 \ 粉末酸 | 酒石酸 | | リンゴ酸 | | クエン酸 | | マレイン酸 | | スルファミン酸 | |
|-----------|-----|----|------|----|------|----|-------|----|---------|----|
| | ろ過 | pH | ろ過 | pH | ろ過 | pH | ろ過 | pH | ろ過 | pH |
| 炭酸カルシウム | 5 | 6 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 6 | 6 |
| | 20 | 7 | 5 | 5 | x | 5 | x | 5 | 7 | 7 |
| | 30 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 7 | 7 |
| 水酸化カルシウム | 5 | 10 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| | 20 | 12 | 10 | 10 | 10 | 10 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| | 30 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| 炭酸マグネシウム | 5 | 8 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 8 | 8 |
| | 20 | x | 9 | x | 8 | x | 8 | x | 8 | 8 |
| | 30 | x | 9 | x | 8 | x | 8 | x | 8 | 8 |
| 炭酸ナトリウム | 5 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 10 | 10 |
| | 20 | 9 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 9 | 9 |
| | 30 | 10 | 9 | 9 | 9 | 9 | 8 | 8 | 11 | 11 |

表において、ろ過が容易に可能、ろ過は可能だが長時間要する、xはろ過自体が困難なことを表す。pHはろ過して得たる液の値を示す。

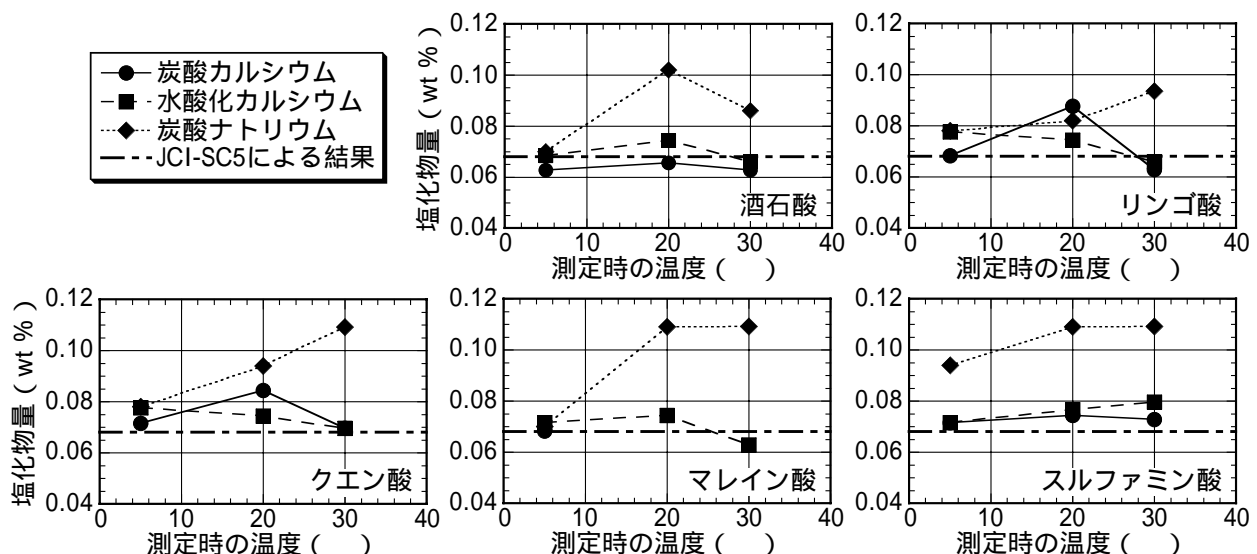


図-1 粉末酸と中和剤の組合せによる簡易測定結果

- 1) 15mmの抽出管(ドリル削孔粉(試料)から塩化物を抽出するための容器)に精製水(脱イオン水)20.0gを計量し、その中に2.0gに計量した酒石酸(粉末)を加えて十分に溶解させる。
- 2) 薬包紙に試料5.0gを計量し、抽出管内の酸性溶液中に投入し1分間静置したうえで、炭酸ガスを発生させる。
- 3) 酸性溶液と試料とを十分に反応させるため、抽出管に栓をして10秒間振とうする。その後、酒石酸と試料の反応で発生した炭酸ガスを抜く。この操作を5回繰り返し、発生したガスが十分に抜けるまで抽出管の栓をあけ5分間静置する。
- 4) 抽出管内に炭酸カルシウム2.0gを入れ、1分間静置し、試料を含む酸性溶液を中和する。
- 5) 炭酸カルシウム投入後、中和を促進させるため抽出管に栓をして密封した後10秒間振とうし、酒石酸と試料との反応で発生したガスを抜く。この操作を5回繰り返し、発生したガスが十分に抜けるまで抽出管の栓をあけ10分間静置する。
- 6) 中和させた溶液を5Cのろ紙(110mm)でろ過し、ろ液をデスカップに収集する。
- 7) ろ液の中に簡易測定器の検出部を入れて塩化物濃度を測定する。
- 8) 簡易測定結果から全塩分量を算定する。全塩分量は、簡易測定器で得られた数値に、精製水と試料の実際の質量比(4.0)を乗じて求める。

3. 硬化コンクリートに対する適用性実験

2.3に示した簡易測定法の硬化コンクリートに対する適用性を確認するため、生成されるフリーデル氏塩の量が異なるよう、単位セメント量、水セメント比、および添加する塩化物量を変えたコンクリート供試体による実験を行った。

実験水準を表-4に示す。実験では、単位セメント量を300, 400および500kg/m³、水セメント比を36.0, 41.3, 45.0および60.0%とした。また、添加する塩化物量は、鉄筋腐食を判断する際に目安となる0.3, 0.6および1.2kg/m³が含まれるようにした。なお、単位セメント量が400kg/

m³の場合は、単位水量180kg/m³の400シリーズと165kg/m³の400'シリーズの2通りとした。

3.1 使用材料およびコンクリート

実験で用いたコンクリートの計画調合を表-5に示す。セメントは普通ポルトランドセメント(密度3.16g/cm³)、粗骨材は青梅産硬質砂岩(最大寸法20mm)、細骨材は万田野産山砂をそれぞれ用いた。また、混和剤は300, 400および400'シリーズではAE減水剤とAE剤を、500シリーズでは高性能AE減水剤とAE剤を併用した。

コンクリートはミキサーにて120秒間練り混ぜた後、100×100×400mm鋼製型枠に打ち込んだ。打込みから24時間、温度20℃、湿度98%の養生室内で養生した。供試体は養生終了後に脱型し、20℃の恒温室内で封かん状態に保った。

表-6に、フレッシュコンクリートのスランプまたはスランプフローならびに空気量、加圧ブリーディング試験によって得られたろ液に対し電位差滴定法で求めた塩化物量、硬化コンクリートの単位容積質量、および材齢28日の圧縮強度を示す。ろ液中の塩化物量は、添加した塩化物量に単位セメント量を乗じた値と概ね一致した。

3.2 塩化物量の測定方法

塩化物量の測定には、10mmのハンマードリルで供試体の深さ約50mmまで削孔して得たドリル削孔粉を用いた。ドリル削孔粉は、コンクリー

表-4 実験水準

| シリーズ | 添加塩化物量(対単位セメント量 wt %) | | | | | | |
|------|-----------------------|------|-------|-----|-----|-----|-----|
| | 0.0 | 0.06 | 0.075 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.5 |
| 300 | - | - | - | | | | - |
| 400 | | - | | | | | |
| 400' | - | - | - | | - | - | - |
| 500 | - | - | - | | | | - |

表において、-は実験実施を表す。

表-5 コンクリートの計画調合

| シリーズ | W/C (%) | 単位量(kg/m ³) | | | | 細骨材率 s/a (%) | 空気量 (%) | スランプ [フロー] (cm) |
|------|---------|-------------------------|-----|-----|-----|--------------|---------|-----------------|
| | | C | W | S | G | | | |
| 300 | 60.0 | 300 | 180 | 843 | 957 | 47.1 | 4.5 | 18 |
| 400 | 45.0 | 400 | 180 | 760 | 957 | 44.5 | 4.5 | 18 |
| 400 | 41.3 | 400 | 165 | 799 | 957 | 45.8 | 4.5 | 18 |
| 500 | 36.0 | 500 | 180 | 676 | 957 | 41.7 | 4.5 | [60] |

細骨材: 表乾密度2.63g/cm³, 粗粒率2.32 粗骨材: 表乾密度2.66g/cm³, 粗粒率6.50, 実積率62%, かさ容積0.58m³/m³

ト打込み後材齢 28 日の時点で各供試体から 150 ~ 170g 程度採取し、その後封かん状態にして測定を行うまで 20 の環境下で保管した。このドリル削孔粉(試料)に対して、2.3 に示した方法で塩化物量を測定した。

なお、簡易測定法で測定する際に、硬化コンクリート中の塩化物量によって抽出塩化物量に差が生じることも考えられたため、使用する精製水の量が及ぼす影響について検討した。また、塩化物の抽出に精製水を用いた方法⁴⁾では、測定結果に温度による影響が認められたことから、本簡易測定法についても温度依存性について確認した。

3.3 測定結果

(1) 精製水量と試料との質量比

本簡易測定法では、精製水 20.0g、試料 5.0g(質量比 1:4)が基本であるが、ここでは精製水量を 15.0g(質量比 1:3)および 25.0g(質量比 1:5)とした場合について、簡易測定結果に及ぼす影響を評価した。

図 - 2 に、質量比を変えた場合の測定結果を、JCI 法(JCI-SC4)による全塩分量と比較して示す。なお、図中には両者の関係を一次式($y = \cdot x$)で回帰した結果も併記した。回帰式の係数は質量比 1:3 の場合には、1:4 および 1:5 の場合よりも大きかった。これは、質量比 1:3 における溶媒量が他の

場合より少なく、溶媒中の塩化物濃度が高くなることで、本簡易法における抽出時間中に塩化物が完全に抽出できなかったためと推定される。一方、質量比 1:5 における回帰式の係数も 1:4 の場合よりも大きかったが、これは試料の希釈率が高いことで誤差となって現れた可能性がある。これらの結果から、試料と精製水の質量比は 1:4 がよいと判断される。

(2) 温度依存性

実験は、試料採取場所での測定を考慮して 10、20 および 30 の環境(試料、粉末酸、中和剤、精製水および測定容器のいずれも同じ温度)下で、試料と精製水との質量比を 1:4 で行った。図 - 3 に、本簡易法による測定結果と JCI 法(JCI-SC4)による全塩分量を比較して示す。

いずれの温度においても、本簡易測定法による

表 - 6 使用したコンクリートのフレッシュ性状と強度性状

| シリーズ | 添加塩化物量 (%) | スランプ [フロー] (cm) | 空気量 (%) | ろ液中の塩化物量 (kg/m ³) | 単位容積質量 (kg/m ³) | 圧縮強度 (N/mm ²) | |
|------|------------|-----------------|---------|-------------------------------|-----------------------------|---------------------------|------|
| | | | | | | 封かん | 標準水中 |
| 300 | 0.1 | 20.0 | 3.6 | 0.317 | 2328 | 29.3 | 31.8 |
| | 0.2 | 20.5 | 4.0 | 0.575 | 2343 | 28.9 | 28.1 |
| | 0.3 | 19.0 | 3.7 | 0.830 | 2334 | 29.3 | 30.3 |
| 400 | 0.0 | 18.5 | 5.0 | 0.028 | 2328 | 44.1 | 47.5 |
| | 0.075 | 18.0 | 4.0 | 0.292 | 2330 | 43.6 | 45.8 |
| | 0.1 | 20.5 | 5.0 | 0.391 | 2324 | 41.1 | 41.8 |
| | 0.2 | 18.0 | 5.7 | 0.783 | 2320 | 42.1 | 43.0 |
| | 0.3 | 19.5 | 5.4 | 1.152 | 2330 | 41.0 | 42.3 |
| 400' | 0.5 | 18.5 | 5.3 | 1.889 | 2324 | 41.9 | 43.4 |
| | 0.1 | 18.5 | 5.3 | 0.396 | 2321 | 46.2 | 49.4 |
| 500 | 0.06 | 21.5 | 4.5 | 0.325 | 2352 | 55.6 | 59.5 |
| | 0.1 | 9.5 | 3.7 | 0.508 | 2367 | 56.4 | 61.0 |
| | 0.2 | [55.5] | 4.1 | 0.979 | 2358 | 61.5 | 65.7 |
| | 0.3 | [53.5] | 4.2 | 1.413 | 2371 | 61.5 | 64.5 |

単位容積質量は、圧縮強度試験時の封かん供試体による見かけの数値を表す。

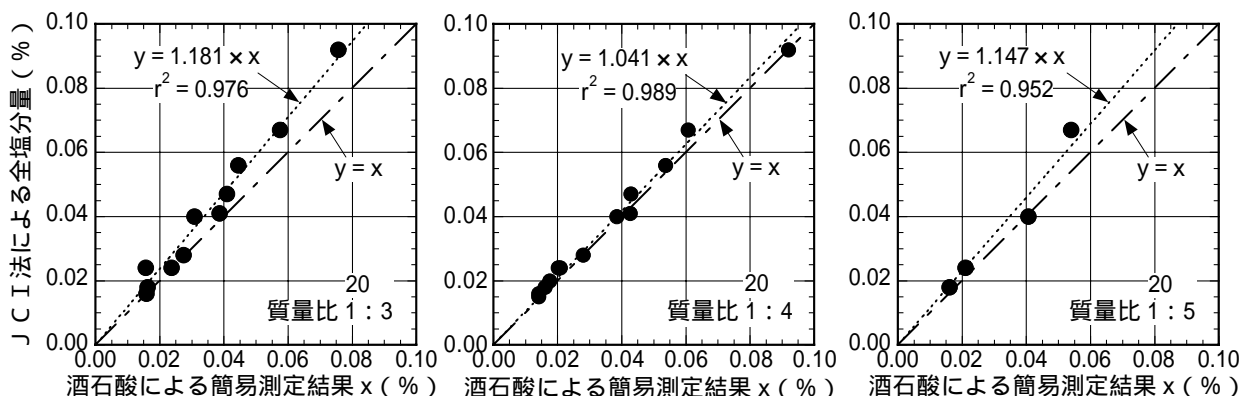


図 - 2 試料(ドリル削孔粉)と精製水の質量比が簡易測定結果に及ぼす影響

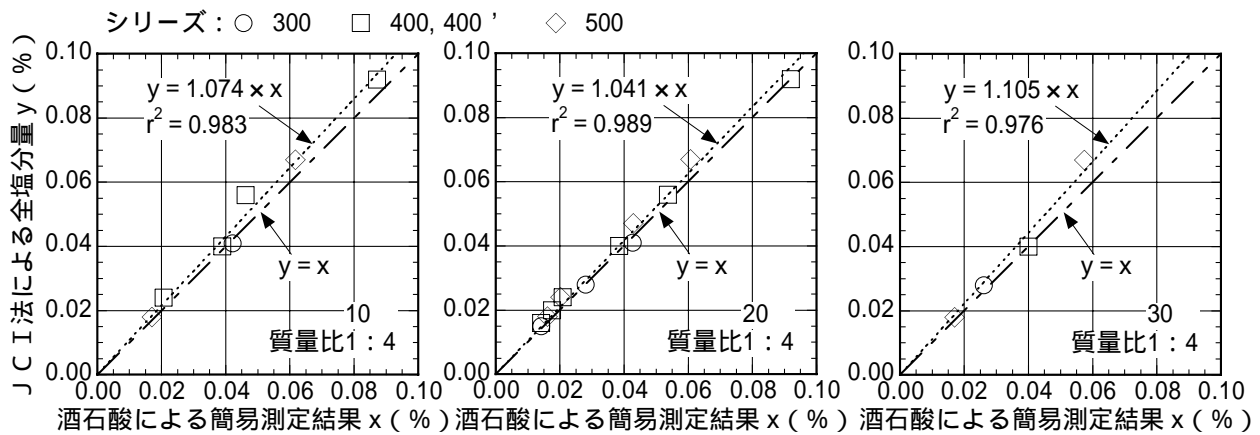


図 - 3 環境温度が簡易測定結果に及ぼす影響

結果は J C I 法による全塩分量と概ね符合した。図中に示す一次式による回帰式の勾配は、環境温度によって若干差が認められたが、図 - 4 に示すように、各測定結果はいずれの温度の場合もほぼ同一直線上にあり、本簡易測定法の温度依存性は少ないと考えられる。また、図 - 3 には、単位セメント量別に簡易測定結果を示したが、いずれもほぼ同一の回帰直線上にあり、単位セメント量は簡易測定結果にほとんど影響しないと言える。

(3) 全塩分量の推定精度

図 - 3 や図 - 4 に示すように、簡易測定結果が 0.06% 程度までの範囲においては、簡易測定結果は J C I 法による全塩分量と概ね一致しており、コンクリートのばらつきや簡易測定器の特性を考慮すれば、本簡易測定法によって全塩分量を推定できたと言える。また、この程度の推定精度であれば実用上問題は無いと判断される。

4. まとめ

硬化コンクリート中の全塩分量を、試料採取場所にて、簡便で、迅速に、安全に、かつ精度よく測定するため、フリーデル氏塩の分解に適した粉末酸、および塩化物量の測定に必要な液を得るための中和剤を選定するため、塩化物を含むモルタル供試体を用いた実験を行った。その結果、粉末酸には酒石酸を、中和剤には炭酸カルシウムを用いるのがよいことが判明した。

この結果に基づき、フリーデル氏塩が含まれる硬化コンクリートに対して適用可能な簡易測定法

を提案した。提案した簡易測定法の適用性を検証するため、単位セメント量や添加する塩

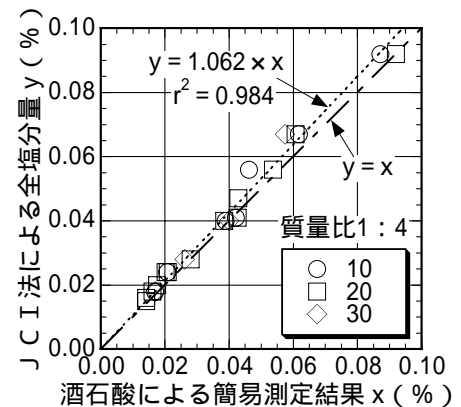


図 - 4 環境温度が簡易測定結果に及ぼす影響

化物量を変えたコンクリート供試体による実験を行った。その結果、本簡易法による測定結果は、環境温度 10 ~ 30 で J C I 法による全塩分量測定結果と概ね符合し、その有効性が確認された。

参考文献

- 1) 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標準（案），1991
- 2) 友澤史紀，梶田佳寛ほか：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 ~ 354，1985.10
- 3) 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＞，pp.109 ~ 114，1988.11
- 4) 太田達見，黒田泰弘，田中博一：硬化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，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.23，No.1，pp.535 ~ 540，2001.7