

# 論文：ドリル削孔粉末から得られた pH 分布を利用した劣化因子浸透深さ推定方法に関する検討

江口 康平\*1・加藤 佳孝\*2・菊地原 潤一\*3

**要旨：**本研究では、ドリル削孔粉末を利用してセメントペーストおよびモルタル硬化体内部の pH 値を測定する手法について検討した。また、モルタル供試体を用いて、中性化および硫酸劣化が生じた硬化体内部の pH 分布状況についても検討し、劣化因子による生成物と pH 値の関係についても検討した。その結果、ドリル削孔粉末を利用することで、セメントペーストおよびモルタル供試体内部の pH 分布状況のある程度推定できることが明らかとなり、また、中性化や硫酸による劣化が生じたモルタルに対しても、より詳細に内部の劣化状況を推定できることが明らかになった。

**キーワード：**pH, 診断技術, ドリル削孔, 中性化, 硫酸劣化, 耐久性

## 1. はじめに

現在、我が国が保有するインフラの多くは建造から 50 年以上が経過し、老朽化が深刻な問題となっている。しかし、これらのインフラを維持管理するための費用は、我が国全体の財政状況を鑑みれば潤沢にあるとは言えず、既存構造物の効果的・効率的な維持管理の実現が強く求められている。国内のインフラの殆どは鉄筋コンクリートが使用されており、膨大にある構造物の維持管理を効率的に遂行するには、より簡単に構造物の状態を把握する必要がある。コンクリート構造物に生じる代表的な劣化には、中性化や硫酸イオンによる化学的侵食などがあるが、これらの劣化は、コンクリート内部の pH 値も低下させる<sup>1)</sup>。そのため、内部 pH 値を測定することで劣化因子の浸透状況をより正確に把握することができると考えられる。

コンクリート内部の pH 値を測定する手法として、コンクリートに圧力をかけて細孔溶液を抽出し、その溶液の pH 値を測定する手法(以下、抽出法)があるが<sup>2)</sup>、抽出には一定量のコンクリート試料が必要なことや、抽出に非常に手間が掛かるため、膨大にある構造物を維持管理するには、より簡便な測定方法が望まれている。

このような経緯から著者らは、簡易的に pH 値を測定する手法として、ドリル削孔によって得られたコンクリート微粉末から水酸化イオンを溶出させ、その溶液の pH 値を測定することで、コンクリート内部の pH 分布を相対的に推定する手法(以下、ドリル削孔法)について検討してきた<sup>3)</sup>。ドリル削孔法の利点は、抽出法に比べ非常に簡易なことや、任意の深さ毎に pH 値が測定可能であることに加え、実構造物で全塩化物イオン量等を測定する際に得られる粉末を利用できる点が挙げられる。但し、ドリル削孔粉末からアルカリイオンを溶出させる方

法についてはあまり検討がなされていないため、試験結果の妥当性や、最適な試験条件について検討する必要がある。

本論文では、まず抽出法から得られた溶液 pH 値と、ドリル削孔法から得られた溶液 pH 値の関係を整理する。次に、ドリル削孔粉末を利用して pH 値を測定することで、劣化因子の浸透状況を把握するのに適した試験条件について実験的に検討した。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料および供試体配合

実験に使用した材料の物性および化学組成を表-1 に、セメントペーストおよびモルタルの配合を表-2 に示す。実験に使用した供試体は、セメントペースト、モルタルのいずれも水結合材比(W/B)50%で一定とし、モルタルは砂結合材比(S/B)を 2.0、配合は質量比で水 0.5、セメント 1.0、細骨材 2.0 とした。セメントペースト供試体に関しては、供試体種類に普通ポルトランドセメント(C)のみを使用した OPC 供試体、比較用に普通セメントの 50%を高炉スラグ微粉末(GGBS)で置換した BB 供試体、そして、普通セメントの 20%をフライアッシュ II 種(F)で置換した FA 供試体の 3 水準とした。供試体は φ5×10cm の円柱供試体とし、所定の期間標準水中養生を施した後に試験した。

### 2.2 使用した pH 測定器の性能

pH の測定は、ガラス電極法のデジタル pH メーターを使用するものとし、JIS Z 8802 に準じて次のように行った。校正用試薬には 0.05mol/kg のフタル酸水素カリウム水溶液と、0.025mol/kg リン酸カリウム水溶液を使用し、二点校正とした。pH 測定器の性能としては、測定範囲:pH0.000~pH14.000、測定分解能:pH0.001 である。

\*1 東京理科大学 理工学部土木工学科 助教 博士(工学) (正会員)

\*2 東京理科大学 理工学部土木工学科 准教授 博士(工学) (正会員)

\*3 東京理科大学大学院 理工学部土木工学科 (学生会員)

表-1 使用材料の物性および化学組成(単位:mass%)

|      | 密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | ブレン値<br>(cm <sup>2</sup> /g) | Na   | Mg   | Al    | Si    | S    | K    | Ca    | Fe    |
|------|----------------------------|------------------------------|------|------|-------|-------|------|------|-------|-------|
| C    | 3.15                       | 3320                         | 0.36 | 0.60 | 3.16  | 10.23 | 1.72 | 0.52 | 78.21 | 4.22  |
| GGBS | 2.89                       | 4180                         | 0.34 | 2.89 | 9.11  | 19.97 | 2.14 | 0.44 | 63.22 | 0.51  |
| F    | 2.28                       | 3280                         | 0.36 | 0.68 | 18.82 | 56.10 | 0.58 | 2.70 | 5.58  | 11.49 |

表-2 供試体配合

|                     | 供試体名      | W/B | S/B | 単位量(kg/m <sup>3</sup> ) |      |      |     |      |
|---------------------|-----------|-----|-----|-------------------------|------|------|-----|------|
|                     |           |     |     | W                       | C    | GGBS | F   | S    |
| セメント<br>ペースト<br>供試体 | OPC       | 50% | -   | 2447                    | 4893 | -    | -   | -    |
|                     | BB(50%置換) |     |     | 2406                    | 2406 | 2406 | -   | -    |
|                     | FA(20%置換) |     |     | 2373                    | 3797 | -    | 949 | -    |
| モルタル<br>供試体         | OPC       |     | 2.0 | 317                     | 635  | -    | -   | 1270 |

### 2.3 pH 値の測定方法に関する検討

本検討では細孔溶液の測定方法として、圧力をかけて細孔溶液を抽出する方法と、ドリル削孔粉末を利用する方法の2種類を検討した。

#### (1) 細孔溶液抽出法

細孔溶液の抽出には図-1に示すような細孔溶液抽出装置を用いた。試験装置に養生終了後の供試体を設置し、万能試験機にて載荷し、約1500kNで数分間保持し、抽出された溶液を採取する。そして、採取した溶液pH値を直ちにデジタルpHメーターで測定する。

#### (2) ドリル削孔法

本研究は、ドリル削孔粉末から溶出してきたアルカリイオンを測定して、pH値の変化から劣化因子の浸透状況を把握することを目的としている。但し、粉体から溶出させた溶液pH値は、コンクリート中の細孔溶液のpH値と必ずしも同一にはならないと考えられる。そのため、得られたpH値は相対的な評価をするために使用するものとし、精度よく評価するための試験方法について検討した。

ドリル削孔粉末を利用したpH値の測定では、まず、削孔に使用したドリル径はセメントペースト供試体に対しては、φ24mmの掘削用鋼製ドリルを使用した。また、モルタル供試体に対しては、コア抜き用φ50mmのダイヤモンドドリルを使用した。養生終了後の供試体から所定の深さまで(0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0cm)にドリル削孔粉末を採取し、150μmの篩を通過した粉末を測定試料とする。溶出させる手順としては、既往の研究<sup>2)</sup>を参考に、蒸留水29.700±0.001gに対して粉末試料を0.300±0.001g混合(溶液中の粉体濃度=1.00%)し、攪拌した後、24時間後の溶液pH値を測定することを基準とする。そして、劣化因子の浸透を評価するのに適した測定条件を検討するため、まず、粉体濃度を1.00%とした試料を用いて、アルカリイオンが粉末から溶媒(蒸留水)に溶出す

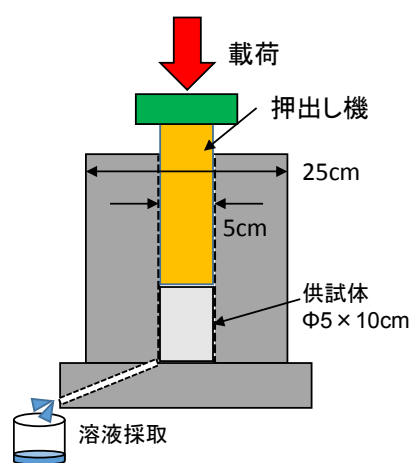


図-1 細孔溶液抽出装置断面図

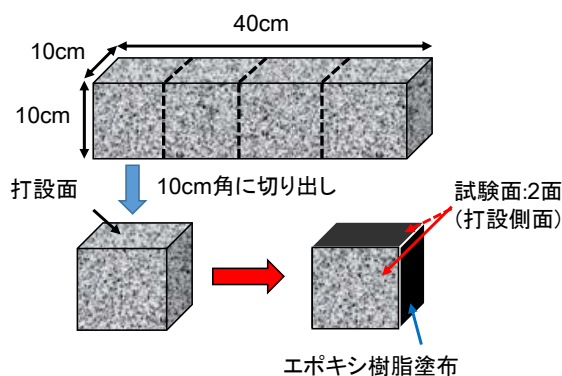


図-2 実験供試体

るまでに要する時間について検討する。次に、劣化因子によるpH値の低下を把握するのに適した溶液中の粉体濃度について検討する。劣化因子によるpH値の変化を敏感に捉えるには、基準となる健全時の試料溶液中のアルカリイオンが平衡状態となっていることが望ましい。そのため、粉体濃度を変化させて最適な測定条件を検討した。

### 2.4 劣化が生じたモルタル供試体のpH値

セメント硬化体の劣化には、劣化が生じることで内部のpHが低下するものがある。今回の検討では、その代

表的なものとして、中性化および硫酸劣化がそれぞれ生じた場合の内部 pH 値の分布状況と劣化の関係について検討した。

また、今回の検討では、内部の健全部の pH に対する、劣化部の pH の相対的な変化にのみ着目している。そのため、骨材の影響についても今後検討する必要があるが、今回は、骨材があっても相対的な傾向には違いが無いと仮定して検討した。

### (1) 促進中性化試験

促進中性化試験に使用した供試体は、表-2 に示した普通セメントを使用した OPC モルタルとする。供試体形状は 10×10×40cm の角柱供試体から一辺 10cm の角柱を切り出し、供試体側面 2 面を試験面とし、それ以外の 4 面をエポキシ樹脂で被覆した。実験供試体の概略を図-1 に示す。促進中性化試験は、初期養生 7 日の供試体を用いて、温度 20±2℃、湿度 60±5%、CO<sub>2</sub> 濃度 5% の環境下で 60 日間促進させた。促進試験終了後、所定の深さ毎に削孔粉末を採取した。ドリル削孔によって得られた粉末は、溶液中の粉体濃度が 1.00% となるように蒸留水に混合し、所定の時間溶出させたのち、デジタル pH メーターで溶液 pH 値を測定する。併せて、コア抜き部以外の箇所を利用してフェノールフタレイン溶液による中性化深さを測定する。また、深さ毎に採取した粉末は示差熱分析(TG-DTA)を行い、400~500℃および 650~900℃での質量減少率から Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub> の含有量をそれぞれ算出する。

### (2) 硫酸浸せき試験

硫酸浸せき試験に使用した供試体は、促進中性化試験と同様に普通セメントモルタル供試体とし、図-2 に示す形状である。硫酸浸せき試験は、温度 20±2℃の環境に水槽を設置し、濃度 5% の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液に浸せきさせた。その後、浸せき 7 日経過後に供試体を引き上げ、先ほどと同様に、供試体からコアおよび粉末を採取した。ただし、削孔する際、表層の白色になった劣化部は飛散することが考えられたため、ごく表層の劣化部に関しては、束子で擦り落とし、得られた粉末を試料とした。また、分析項目として、フェノールフタレイン法で中性化深さを測定する。また、粉末試料は示差熱分析を行い、エトリングライトや二水石膏などの石膏系生成物の脱水温度に相当する 130~200℃範囲での質量減少率についても測定する。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 測定方法に関する検討

#### (1) ドリル削孔法と抽出法による pH 値の関係

図-3 に、セメントペースト供試体にて、抽出法とドリル削孔法で測定された溶液 pH 値の関係を示す。こ

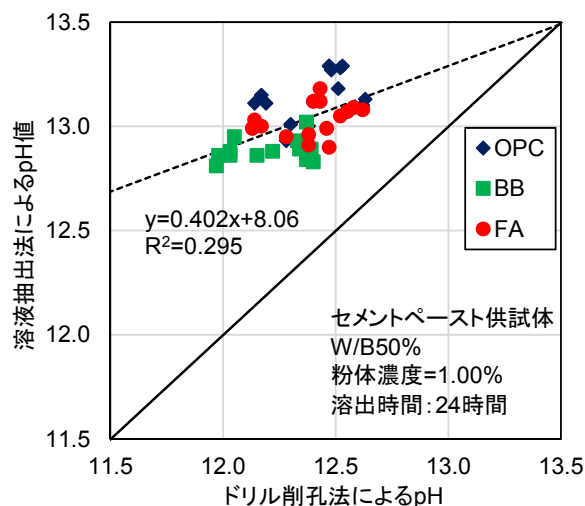


図-3 ドリル削孔法と抽出法による pH の関係

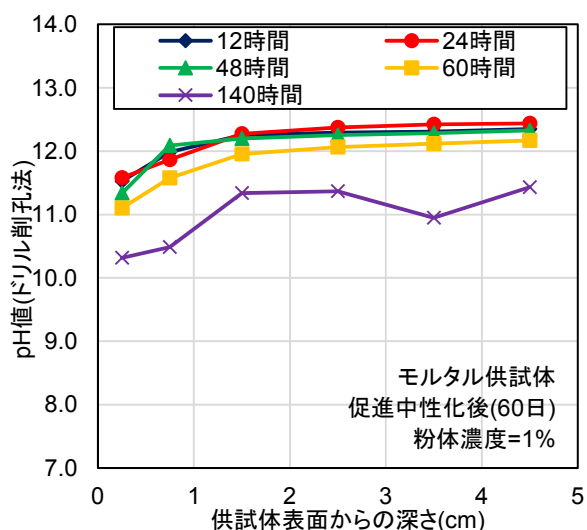


図-4 溶出させる時間の影響

で示したドリル削孔法の試料は、ドリルで供試体表面から深さ 5cm までの削孔することで採取し、pH 値は、2.2(2) で記した基準の方法で測定した。結果を見ると、OPC、BB、FA いずれのセメントでも、ドリル削孔法よりも細孔溶液を抽出した溶液の pH の方が高い結果となっていたが、ある程度の相関関係が見られた。

#### (2) 溶出時間の検討

ドリル削孔粉末から溶液中にアルカリイオンを溶出させる時間についての検討結果を図-4 に示す。なお、検討に用いた供試体は、促進中性化試験を行ったモルタル供試体である。そのため、表層部では中性化によって pH 値が低下している。結果より、いずれの深さでも、粉末を溶液に投入してから 12 時間~48 時間溶出させた時の pH 値は同程度となっている。このことから、粉末を利用する場合、アルカリイオンの溶出は比較的早く、12 時間程度で十分に測定可能であると考えられる。一方、より長期間溶出させた 60 時間以上の結果を見ると、pH 値が低下している。これは、試料容器は密閉しているが、同

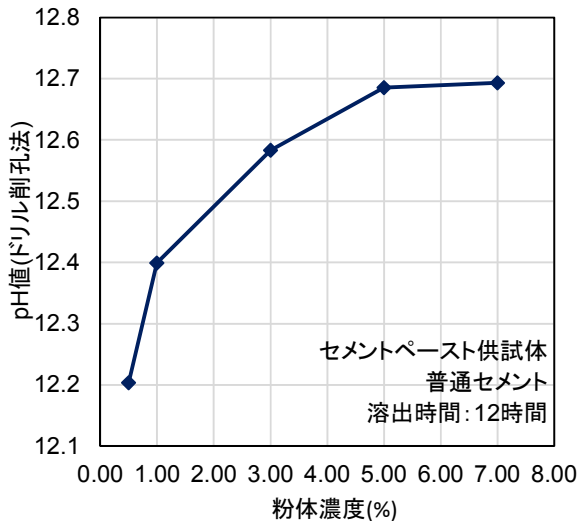


図-5 粉体濃度による pH 値の変化

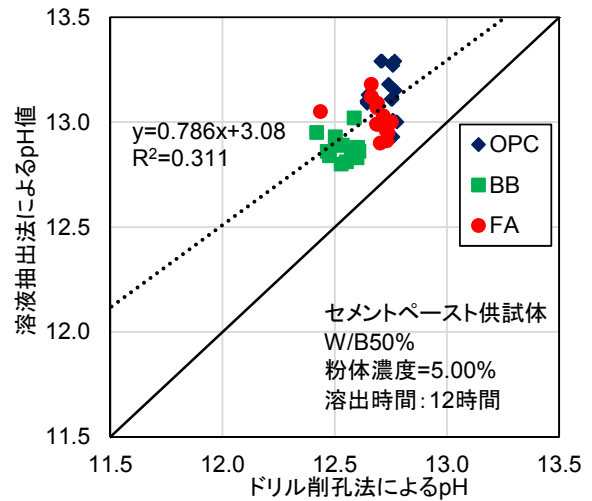


図-6 粉体濃度 5.00%とした場合の測定方法による pH 値の比較

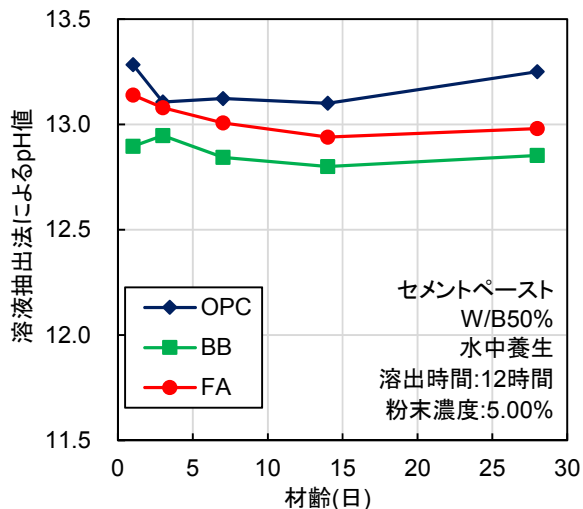


図-7 各種セメントペースト供試体の pH 値の経時変化 (溶液抽出法)

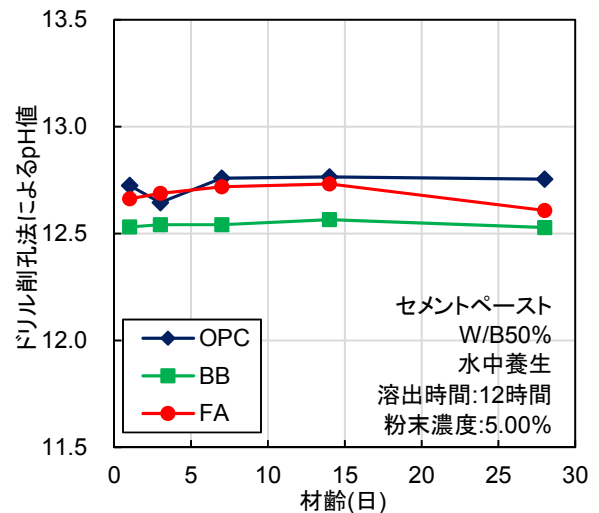


図-8 各種セメントペースト供試体の pH 値の経時変化 (ドリル削孔法)

時に封入された CO<sub>2</sub> が溶液に溶解し、中性化が生じたことが考えられる。

### (3) 測定溶液の粉体濃度の検討

次に、粉末からアルカリイオンを溶出させる場合の最適な粉体量について、普通セメントペースト供試体を用いて検討した結果を図-5 に示す。また、溶出させた時間は 12 時間とした。結果を見ると、従来の方法である粉体濃度 1.00% の場合、pH 値は 12.4 程度であった。一方、粉体濃度が 3, 5% と増加するにしたがって pH 値は増加する結果となり、これまでの測定方法は不適であった。また、粉体濃度が 5.00% 以上だと殆ど pH 値に変化はなくなっている。これは、溶液中のアルカリイオン濃度が高くなり、Ca(OH)<sub>2</sub> が溶解しにくくなったと予想される。劣化因子の浸透を健全部と劣化部の pH 値の相対比較によって把握するには、粉末試料の量を健全部のアルカリイオンが飽和する最低限の試料量が適していると考えられる。

以上の結果から粉体濃度 5.00%、溶出時間 12 時間が適した条件と考えられる。そこで、図-6 では抽出法による pH と、粉体濃度を 5.00%、溶出時間を 12 時間としたドリル削孔法による pH の関係を改めて比較する。結果を見ると、明確な変化ではないが、相関係数が 0.020 程度増加する結果となった。

これらの結果を踏まえ、以降の検討は粉体濃度=5%、溶出させる時間=12 時間が適した方法と考えられる。そのため以降の結果は、粉体濃度 5.00%、溶出時間 12 時間の結果を示す。

### 3.2 材齢経過に伴う内部 pH 値の変化

図-7、図-8 には混和材を使用したセメントペースト供試体の各材齢時における内部 pH 値を示す。まず、抽出溶液の pH 値を見ると、OPC 供試体の pH 値が最も高く 13.2 程度となった。混和材で置換した FA, BB 供試体は、セメント量の減少に伴って内部の pH も低下している。OPC, FA 供試体では、材齢 1 日のごく初期に pH 値

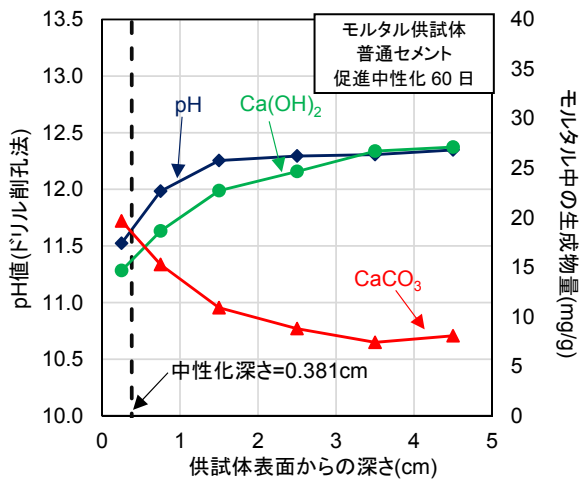


図-9 pH 値分布と供試体中の生成物

が高くなっているが、材齢 3 日以降は殆ど pH 値の変化はなく、12.8~13.3 程度の高い pH 値で推移している。次に、図-8 に示す削孔粉末から溶出させた溶液 pH 値を見ると、やはり抽出法よりも pH 値は低い。但し、傾向としては抽出法と同じく、OPC、FA、BB の順となっており、削孔粉末を用いて pH 値、即ちアルカリ量を把握出来る可能性があった。

#### 4. 劣化が生じたモルタル内部の pH 値に関する検討

##### 4.1 中性化後のモルタル部の pH 値分布

促進中性化を 60 日間行った後の、普通モルタル供試体内部の pH 値分布状況を図-9 に示す。まず、従来のフェノールフタレイン法による中性化深さは 0.38cm となっていた。それに対して、粉末から溶出した pH 値は供試体表層から 0.75cm の位置まで pH 値の低下が確認された。フェノールフタレインによる呈色は pH10.0 以上で赤色に発色するため、CO<sub>2</sub> の侵入による pH の低下を必ずしもトレースできないことがわかる。次に、図中に示す示差熱分析によって推定された供試体内部の CaCO<sub>3</sub> 量の分布状況を見ると、供試体内部でも一定量が存在しているが、炭酸ガスの影響が最も大きい供試体表層でその生成量が最も大きくなっている。それに反比例して、Ca(OH)<sub>2</sub> 量は表層部で減少している結果が得られた。今回の結果からも、既往の研究で言われているように<sup>4)</sup>、炭酸ガスによってコンクリートが中性化すると、Ca(OH)<sub>2</sub> が CaCO<sub>3</sub> に変質すると考えられる。また、粉末を利用した溶液 pH と水酸化カルシウム量の間を見比べると、供試体表面から内部への推移は似たような傾向を示しており、粉末を用いて pH 値を測定することで、示差熱分析を用いずとも供試体内部の Ca(OH)<sub>2</sub> 量の傾向を簡単に推定できる可能性がある。

##### 4.2 硫酸侵食を受けたモルタル供試体内部の pH 値

図-10 に、濃度 5% の硫酸浸せき試験を 7 日間行った

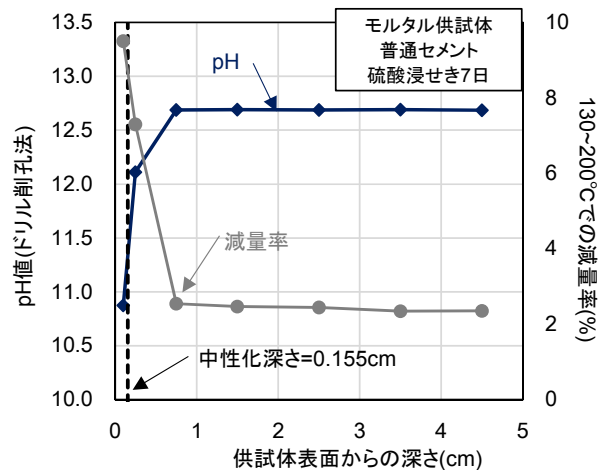


図-10 pH 値分布と供試体中の生成物

後の、供試体内部の pH 値分布状況とフェノールフタレイン法による中性化深さの測定結果を併せて示す。結果を見ると、ごく表層部では硫酸によって pH 値が 10.8 程度まで低下しているのが確認され、深さ 0.25cm 程度まで pH 値の低下が生じている。但し、表層 0.75cm 以深では、12.5 程度と供試体内部の健全とされる部分と同等の高い pH 値を保持していた。これは、硫酸が作用したことによって供試体表層は、水酸化カルシウムが消費され中性となるが、それによって生成された石膏あるいはエトリンガイトが緻密な層を形成して、硫酸イオンの内部への浸透を抑制したことが予想される。フェノールフタレイン法による中性化深さの結果も 0.15cm となっており、粉末を利用して測定した pH 値測定結果と整合している。ここで、3.1 で行った検討では、ドリル削孔法によって測定された pH は 12.0~13.0 程度であった。そのため、pH10 程度の pH に対する妥当性については、今後詳細に検討する必要があるが、相対的な傾向としては劣化因子による pH の低下を捉えられていると考えられる。

次に、硫酸浸せき試験後の示差熱分析による生成物分析結果に着目すると、モルタル供試体表層から 0.75cm 以降の深さでは、pH 値の変化はなく、石膏系生成物の増加も確認されていない。一方で、硫酸イオンの影響を受けたと予想されるモルタル表層の状況を見ると、石膏系生成物が非常に多く生成されており、逆に pH 値は低くなっている。これは、供試体中の pH に関係する Ca(OH)<sub>2</sub> が、硫酸イオンによって消費されたためである。また、フェノールフタレイン法では健全と評価された表層 0.25cm の位置でも、石膏系生成物が存在していることが確認された。これは、現在までのところ劣化が顕在化していないが、劣化因子の浸透は進行しており、今後、時間の経過とともに劣化が顕在化することが予想される。これに対して、粉末から pH 値を測定した結果を見ると 0.25cm 位置で、12.1 程度ではあるが、内部に比べると、

pH 値の明らかな低下が確認された。従来、硫酸イオンによる劣化の進行状況を検討する場合、EPMA 等の高度な分析装置が必要とされていたが、今回の検討結果から粉末を利用して、供試体内部の pH 値を測定することで、硫酸イオンの浸透状況についても推測できる可能性がある。

## 5. まとめ

ドリル削孔粉末を利用してセメントペーストおよびモルタル供試体内部の pH 値について検討を行った結果、次の知見が得られた。

1. セメントペーストの細孔溶液を抽出して得られた溶液 pH 値と、ドリル削孔粉末からアルカリイオンを溶出させることで測定される溶液 pH 値には相関関係が示唆された。
2. セメントペーストの削孔粉末から得られる pH 値分布を利用して劣化因子の浸透深さを推定する場合、粉体濃度は 5%、溶出させる時間については 12 時間程度が適している。
3. ドリル削孔法から得られたモルタル内部の pH 分布状況と中性化による水酸化カルシウムの減少には関係があり、pH の分布を得ることで、中性化による劣化深さを相対的に推定できる可能性がある。

4. 硫酸浸せき試験を行った結果、ドリル削孔法により得られた相対的な pH 分布状況から、硫酸によって変質した範囲を推定できる。

**謝辞：**本研究は、平成 26 年度、東京理科大学特別研究奨励金により実施した研究の一部である。関係者各位に感謝する。また、本研究に使用した細孔溶液抽出装置は東京大学生産技術研究所岸研究室からお借りした。協力して頂いた岸教授、酒井助教には心より感謝する。

## 参考文献

- 1) C&C エンサイクロペディア，社団法人セメント協会，1999.
- 2) 丸屋剛，松岡康訓：結合材の種類が細孔溶液中の各種イオン濃度に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集 Vol.13, No.1, pp.633-638, 1991.
- 3) 江口康平，武若耕司，山口明伸，久徳貢大：高炉セメントコンクリートの高耐久化を目指した人工ポゾランの品質改善効果，コンクリート工学年次論文集 Vol.33, No.1, pp.761-766, 2011.
- 4) 小林一輔，宇野祐一：コンクリートの炭酸化のメカニズム，生産研究 vol.41, No.8, pp.667-668, 1989.