

フレッシュコンクリート中の塩化物イオン量の簡易測定

山田 宏[†]

Simplified Measurement of Chloride Ion Concentration in Ready-mixed Concrete

YAMADA Hiroshi[†]

Abstract

A simple measurement of chloride ion content in fresh concrete using a silver-silver chloride electrode was investigated. The salinity sensor was used to measure the amount of chloride ions in mortar, focusing on the influence of the time limit for unloading and bleeding of ready-mixed concrete. As a result, the following conclusions were obtained. (1) Within the unloading time limit of ready-mixed concrete, the measurement results of the chloride ion content in mortar by the salt sensor are almost unchanged. (2) Mortar bleeding has little effect on the measurement of chloride ion content by the salt sensor. (3) Measurement accuracy of chloride ion content in fresh mortar by salinity sensor is about $+/-10\%$.

Key Words: Ready-mixed concrete, Mortar, Chloride ion concentration, Simplified measurement

キーワード：フレッシュコンクリート，モルタル，塩化物イオン量，簡易測定

[†] 大阪産業大学 工学部 都市創造工学科 准教授

草稿提出日 10月26日

最終原稿提出日 11月15日

1. はじめに

コンクリート構造物の塩害は、鉄筋コンクリート中の鋼材の腐食が塩化物イオンの存在によって促進され、最終的には構造物に求められる所定の機能を著しく損なう現象である。健全なコンクリート中の鋼材はセメント由来のアルカリ環境によって不働態化しており非常に腐食しにくい状態であるが、鋼材表面に存在する塩化物イオンが腐食の発生に必要な濃度に達した時に不働態皮膜が破壊され「鉄が錆びる」という状態に陥ってゆく。鋼材腐食を促進する塩化物イオンは、コンクリート構造物の供用時に凍結防止剤や海水などのような外部環境から供給される外来塩分と、コンクリート製造時の材料から供給される内在塩分がある。このうち、内在塩分が原因の塩害は比較的短期間のうちに鋼材の腐食が発生してしまうため、建設当初想定していた耐用年数を満たすことなく構造物を更新する対象となるケースがある。そのため、フレッシュコンクリートに含まれる塩化物イオンの総量は原則として 0.3kg/m^3 以下（購入者の承認がある場合は 0.6kg/m^3 以下）とすることがJIS A 5308「レディーミクストコンクリート」に規定されている。

内在塩分はコンクリートを構成する材料である骨材、セメントおよび水などに由来する塩分である。骨材については特に海砂を用いる場合に塩分が含まれることが多い。またセメントには 0.035% 以下の塩化物イオン量（原燃料由来）が含まれ、避けることはできない。水はJIS A 5308「レディーミクストコンクリート」によると、上水道水から塩化物イオン量 200ppm 以下の上水道水以外の水などが規定され、一般的には塩化物イオンをほとんど含まない水がコンクリート用練混ぜ水として利用される。

現在、フレッシュコンクリート中の塩化物イオン量が規定値以下であるかどうかを、JIS A 1144「フレッシュコンクリート中の水の塩化物イオン濃度試験方法」もしくは信頼できる機関で評価を受けた試験方法によって確認することとなっている。JISによる塩化物イオン量の分析は主に試験室等で行う吸光光度法や滴定法等が規定されているため、出荷時や受入時の検査には、技術評価を受けた塩化物量測定器を用いて、フレッシュコンクリート中の塩化物イオン量を確認することがほとんどとなっている。技術評価を受けた代表的な塩化物量測定器の性能を表1にまとめる。表のとおり、塩化物イオン測定器は、取扱いが非常に容易ではあるが濃度によって使い分けが必要なものから定量的なデータは得られるが試料に前処理が必要なものなどがある。このようにいずれの測定器も一長一短があり、また精度よく測定できる範囲が限定されている。

一方で、地球上に豊富に存在する海水を無筋コンクリート用の練混ぜ水に利用しようとする試み¹⁾が近年なされている。海水や塩化物を混和剤として使用したコンクリートは、通常のコンクリートよりも凝結が早くなるため、早期に脱型できるなどの利点がある。また他方で、エポキシ樹脂塗装鉄筋、ステンレス鉄筋および炭素繊維ロッドなど、補強材の腐食や変質をあ

表1 技術評価を受けた塩化物イオン測定器の代表例

測定器名	カンタブ	ソルメイト	ソルター	ソルテック
測定原理	モール法	電量滴定法	電極電流測定法	硝酸銀滴定法
測定範囲	標準品 0.05～0.50% 低濃度品 0.003～0.050%	0.001～3.000%	0.001～1.500%	0.01～0.80%
精 度	表示なし	±0.4%以内	±1digit (0.03～1.00%の 範囲にて)	表示なし
使用方法	試験紙を試料に 直接挿入	試料から抽出した ろ液を滴定	電極を試料に 直接挿入	試料のブリーディ ング水に検知管を 挿入

より考慮する必要がない材料も開発されているため、海水練りや塩化物を混和剤として積極的に使用した有筋コンクリートが普及する未来もそれほど遠くはないと考えられる。その際には、所定の塩化物イオン量であることを確認する必要があると考えられるが、当然ながら現状でその技術は確立されていない。

フレッシュコンクリート中の塩化物イオン量を測定する技術ではないが、近年、コンクリート構造物の塩化物イオン量をオンサイトで測定できる技術²⁾の検討がなされている。それは銀塩化銀電極のセンサ（以下、「塩分センサ」とする）を用いた非常に簡易な測定機器によって、硬化コンクリート中の鋼材腐食の可能性（閾値：測定電位130mV）を現地で判別しようとするものである。この塩分センサは、10kg/m³以下の塩化物イオン量を混入した硬化コンクリートでの検証実験²⁾から定量的なデータを得られることがわかっている。塩分センサをフレッシュコンクリートの塩化物イオン量の測定に適用できれば、コンクリートにまつわる全ての段階での塩分量を把握することができる。そこで本論では、塩分センサによってフレッシュコンクリート中の塩化物イオン量が測定可能かどうかの検討を行った。

2. 塩分センサによる塩化物イオンの推定原理

塩分センサは、基準電極（塩化銀を被覆した銀線を飽和塩化カリウム溶液に挿入）および作用電極（塩化銀を被覆した銀線を測定対象に接触）から構成される。それぞれの電極に生じる電位をマルチメータによって電位差として測定するものであり、硬化コンクリート中の細孔溶液の可溶性塩化物イオン濃度を推定しているとされる。図1は塩分センサの測定電位のモデルであり、塩化ナトリウム水溶液は硬化コンクリート中の塩化物を表すものと仮定している。この時の塩分センサの測定電位は次式で与えられる。

$$U = E_{Cl(NaCl)} - E_{Cl(KCl)} \quad (1)$$

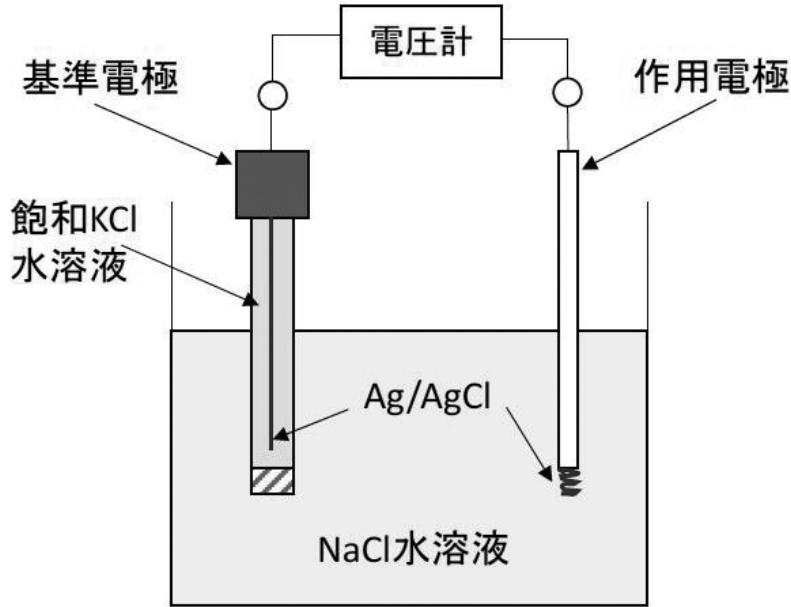


図1 塩分センサの測定電位のモデル²⁾

ここに、 U ：塩分センサの測定電位、 $E_{Cl(NaCl)}$ ：作用電極の電極電位、 $E_{Cl(KCl)}$ ：基準電極の電極電位

作用電極および基準電極の電極電位はネルンスト式により、式（１）は次のようになる。

$$U = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl(sat.KCl)}}{a_{Cl(NaCl)}} \quad (2)$$

ここに、 R ：気体定数、 T ：絶対温度、 F ：ファラデー定数、 $a_{Cl(NaCl)}$ ：NaCl溶液中の塩化物イオンの活量、 $a_{Cl(sat.KCl)}$ ：飽和KCl溶液中の塩化物イオンの活量

NaCl溶液中の Cl^- の活量および飽和KCl溶液中の塩化物イオンの活量はそれぞれ式（３）および式（４）で与えられる。

$$a_{Cl(NaCl)} = \frac{\gamma_{Cl(NaCl)} \cdot C_{Cl(NaCl)}}{C^\circ} \quad (3)$$

$$a_{Cl(sat.KCl)} = \frac{\gamma_{Cl(sat.KCl)} \cdot C_{Cl(sat.KCl)}}{C^\circ} \quad (4)$$

ここに、 $\gamma_{Cl(NaCl)}$ ：NaCl溶液中の Cl^- の活量係数、 $\gamma_{Cl(sat.KCl)}$ ：飽和KCl溶液中の Cl^- の活量係数、 $C_{Cl(NaCl)}$ ：NaCl溶液のモル濃度、 $C_{Cl(sat.KCl)}$ ：飽和KCl溶液のモル濃度、 C° ：基準モル濃度（ $= 1 \text{ mol/L}$ ）

塩分センサによる測定電位（mV）と塩化物イオン量の関係は、硬化コンクリートを想定した場合の活量係数やモル濃度を適用すると、最終的には次の式（５）のようになるとしている²⁾。

$$U = 0.418T - 0.198T \log_{10} \frac{C_{Cl}}{C_{Cl}^\circ} \quad (5)$$

ここに、 C_{Cl}° ：基準塩化物イオン量（ $= 1 \text{ kg/m}^3$ ）、 C_{Cl} ：塩化物イオン量（ kg/m^3 ）

一方、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」と本技術を応

用した測定結果の比較検討³⁾では、20℃環境下において、飽和水酸化カルシウム溶液に各塩分濃度を追加した溶液と塩分センサによる測定電位の関係を得ており、次式⁴⁾によって塩化物イオン濃度 C'_{Cl} (mol/L) を求めている。

$$C'_{Cl} = 10^{(-0.0177U + 0.657)} \quad (6)$$

水和初期段階におけるセメントペーストでは溶液中の水酸化カルシウム濃度が飽和状態に達していると考えられるため、式(6)はフレッシュペーストの理想的な状態をモデル化しているものと考えられる。

3. 実験方法

3.1. 実験の目的

JIS A 5308「レディーミクストコンクリート」では、フレッシュコンクリートの均質性を確保するために運搬車の性能を定めるとともに、製造から荷卸しまでにかかる時間の限度を、原則として90分以内と規定している。したがって、フレッシュコンクリート中の塩化物イオン量の測定は90分以内に実施されることになる。通常のセメントは、水と接触した瞬間から化学反応（水和反応）を生じて、ケイ酸カルシウム水和物などを生成する。塩化物イオンが存在すると、それを取り込んだ水和生成物となる。また塩化物イオン量の測定のタイミングによってはブリーディングの影響を受けることが予想される。硬化コンクリートでの試験結果ではあるが、配合上の塩分量よりも試験体上部や鋼材直下の塩分量がブリーディングの影響によって大きくなることが確認されている⁵⁾。

以上より、フレッシュコンクリート中の塩化物イオン量測定に対する塩分センサの適用性を明らかにするためには、①妥当な測定結果が得られる限界の時間、②測定結果に与えるブリーディングの影響、について検討する必要がある。これらを本論では意図的に混入した塩分量と塩分センサによる測定結果がどの程度一致するかを検証した。

3.2. 使用材料・配合および練混ぜ

通常の粗骨材中には塩化物イオンがほとんど含まれないためモルタルで検討を行った。練混ぜ水には水道水（記号：W）を用いた。セメントには普通ポルトランドセメント（記号：N, 密度：3.15g/cm³, 塩化物イオン量：0.022%）を用いた。細骨材にはJIS R 5201「セメントの物理試験方法」に規定されるセメント強さ試験用標準砂（記号：S, 密度：2.63g/cm³）を用いた。

フレッシュコンクリートのモデル配合のうち、粗骨材を除いたモルタルの単位量を表2のように1 m³換算した配合を基本配合として、水の体積の一部として塩化物イオン量が0.3, 5.0および10.0kg/m³となるように塩化ナトリウムを加えた。

練混ぜは20℃恒温室内でホバート型モルタルミキサを使用した。練り鉢に水および塩化ナト

表2 検討に用いた配合

W/C (%)	s/a (%)	Air (%)	単位量 (kg/m ³)			
			W	C	S	G
50.0	44.2	3.0	198	396	751	974
Gを除いたモルタル配合を 1 m ³ 分に換算						
W/C (%)	S/C	単位量 (kg/m ³)			混入した塩化物イオン量 (kg/m ³)	
		W	C	S		
50.0	1.90	325	650	1233	0.3, 5.0, 10.0	

リウムを計量し、十分に溶かした塩化ナトリウム水溶液を作製した。その水溶液にセメントおよび細骨材を投入した後に攪拌を開始し、1分経過した時点でミキサを停止して掻き落としを行った。その後、攪拌を再開し、合計2分間低速で練混ぜた。塩分センサによる測定を行うための試験体（100mLのPP製使い捨てカップにフレッシュモルタルを定容量注ぎ込んだ試料）を練混ぜ終了後、直ちに作製した。

3.3. 塩分センサによる測定

塩分センサによる電位の測定は20℃恒温室内で行った。使用機器は図2のとおり、電圧測定にマルチメータ（表3に機器の仕様を示す）、塩分センサに作用電極および基準電極を用いた。0.01および0.10mol/Lの塩化ナトリウム水溶液を用いて塩分センサの品質確認²⁾を行った。

ブリーディングの影響を把握するために、静置していた試料とそれを掻き混ぜた後の試料の2パターンで、測定位置は試料表面および表面から2cm程度の2ヶ所とし、作用電極と基準電極の間隔が3cm程度となるようにした。測定のタイミングは試験体作製時点を基準に30分経過毎の120分までとした。測定直前にダミー試料中に塩分センサを挿入して電極を馴染ませた後に、各時間経過した試験体の所定位置で塩分センサによる測定を行った。なお、塩分センサによる測定は一つの配合につき2回試験を行い、1回当たり試験体6体（ダミー試料、経過時間0分、30分、60分、90分および120分）を作製した。電圧計の値 U の読み取りはそれぞれ塩分センサを挿入して10秒後とした。配合上の塩分混入量と比較するため、フレッシュモルタル中に混入された塩化物イオン量 C''_{Cl} (kg/m³) を式(7)によって求めた。

$$C''_{Cl} = C'_{Cl} \times 35.453 \times W/1000 - (C_C + C_W) \quad (7)$$

$$C'_{Cl} = 10^{(-0.0177U + 0.657)} \quad (6) \text{ 再掲}$$

式(7)は式(6)で計算されるフレッシュモルタル全体に含まれる塩化物イオン量 (mol/L) を単位量 (kg/m³) に換算し、セメントおよび水道水に含まれる塩化物イオン量を差し引いたものである。なお、セメント中に含まれる塩化物イオン量 C_C は単位セメント量 (650kg/m³) にセメントの試験成績書に記載された塩化物イオン量 (0.022%) を乗じて求めた。また水道



図2 使用機器

表3 マルチメータ（横河計測TY720）の仕様

レンジ (mV)	分解能 (mV)	確度 ± (% of reading digits)	入力抵抗 (MΩ)
50	0.001	0.05+10	約100
500	0.01	0.02+2	
2400	0.1		

温度／湿度：23±5℃，80%RH以下

水中に含まれる塩化物イオン量 C_w は水道水を塩分センサで測定した値（202.9mV）を式（6）に代入して単位量に換算した。

4. 実験結果および考察

図3に式（7）による計算結果を示す。左上，右上，左下および右下の図はそれぞれ試料表面，表面から2cm程度，掻き混ぜ後の試料表面および掻き混ぜ後の表面から2cm程度の2回の試験結果の平均値をまとめたものである。図のとおり，概ね一定の値となっていることがわかる。このことから，塩分センサによる測定は経過時間120分以内ではブリーディングの影響はほとんどないと言える。

図4に配合上の塩分混入量と式（7）による計算結果の関係を示す。この図では，JIS A 5308「レディーミクストコンクリート」規定に従って経過時間90分以内の結果をまとめ

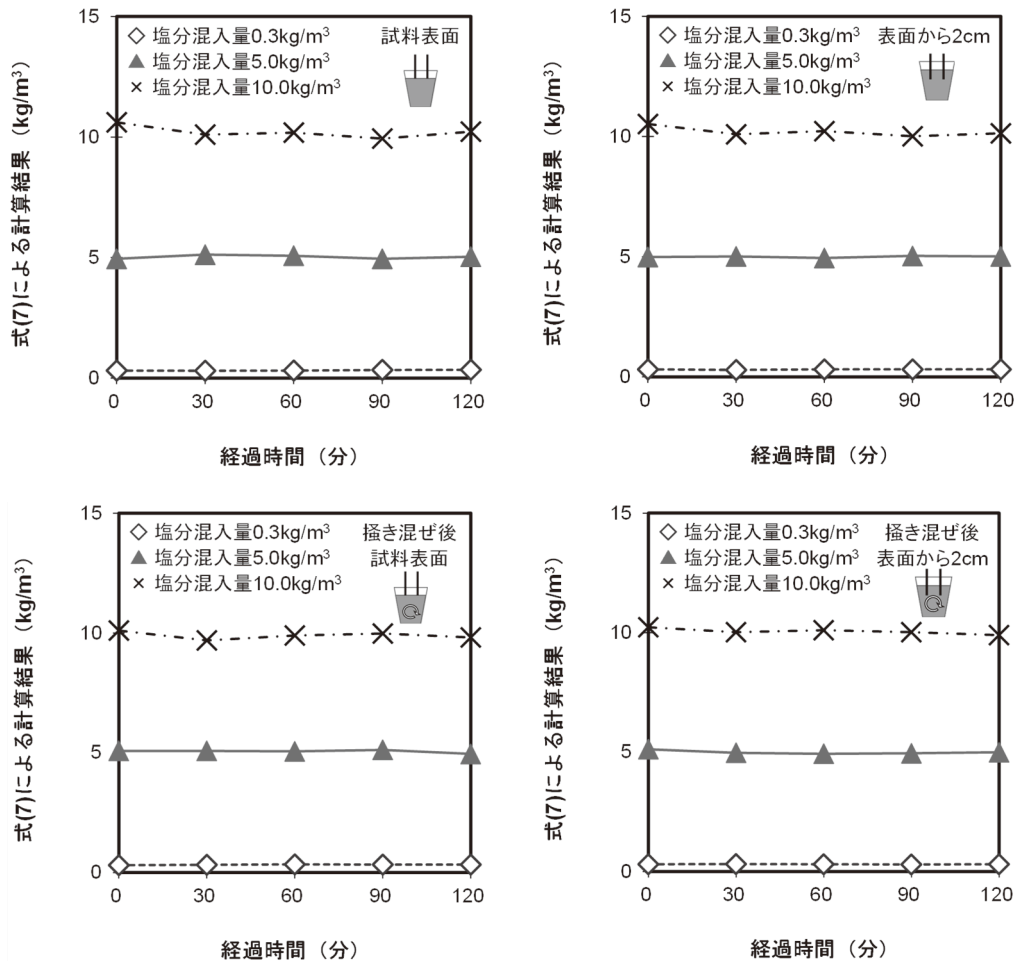


図3 式(7)による計算結果

た。図のとおり、塩分センサによってフレッシュモルタルの塩化物イオン量を概ね $\pm 10\%$ の精度で推定できることがわかる。

5. まとめと今後の課題

5.1. まとめ

本論の範囲内で得た結果を以下にまとめる。

- (1) 生コンの荷卸し限界時間内ではモルタルの塩化物イオン量の塩分センサによる測定結果はほとんど変わらない。
- (2) モルタル製造後120分以内におけるブリーディングがフレッシュモルタル中の塩化物イオン量の塩分センサによる測定に与える影響はほとんどない。
- (3) フレッシュモルタル中の塩化物イオン量の塩分センサによる測定精度は $\pm 10\%$ 程度で

ある。

5. 2. 今後の課題

本論では20℃室内環境下での普通ポルトランドセメントベースのフレッシュモルタルを用いて塩分センサの適用性を検討したが、実際の現場では外気温が変化することやセメント種類が異なることなどが考えられる。このため、本技術を社会実装させるためには、式(6)の拡張に関する検討が必要となる。すなわち、異なる温度条件で飽和水酸化カルシウム溶液に各塩分濃度を追加した溶液と塩分センサによる測定電位の関係を得ることなどである。

あるいは、コンクリートの状態に応じて式(3)および式(4)の活量係数やモル濃度を適切に設定できれば、フレッシュコンクリートから硬化コンクリートの塩化物イオン量を式(2)によって求めることができるため、フレッシュ状態での活量係数などに関する検討を行う必要があると考えられる。

参考文献

- 1) 竹田宣典, 大即信明: 海水練りコンクリート, コンクリート工学, Vol.54, No.5, pp.525-530, 2016.5
- 2) 土木研究所, 物質・材料研究機構: コンクリート構造物の目視困難な損傷・変状に対する先端技術を用いた状態把握の適用性と性能評価に関する共同研究報告書 (I) - 塩分センサを活用したコンクリート構造物の簡易な塩化物イオン量推定方法 -, 土木研究所共同研究報告書, No.517, 2020.3
- 3) 福井拓也, 西村俊弥, 神田利之, 若杉三紀夫: 塩化物イオン溶出液への塩分センサの適用に関する検討, 令和4年度土木学会全国大会第77回年次学術講演会, CS9-57, 2022.9
- 4) 西村俊弥: コンクリート内部センサー, 耐火物, 70 [9], pp.395-398, 2018
- 5) 山田宏, 古賀博久, 渡辺博志: プリーディングによる塩分の移動・集積, 土木学会年次学術講演会講演概要集第5部, 第67巻, pp.1195-1196, 2012.9

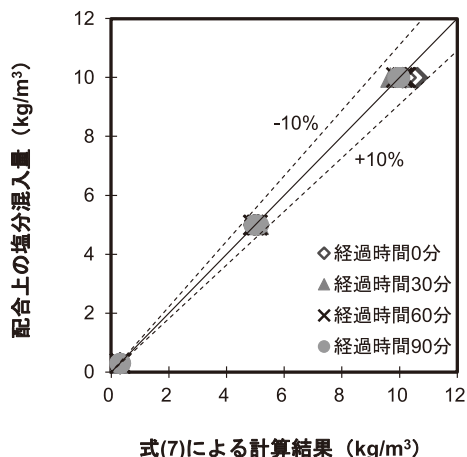


図4 配合上の塩分混入量と式(7)による計算結果の関係