

論文

[1070] コンクリートの含有塩分量測定値に及ぼす混和剤の影響

正会員 ○魚本健人（東京大学生産技術研究所）

正会員 西村次男（東京大学生産技術研究所）

正会員 米澤敏男（竹中工務店技術研究所）

1. はしがき

鉄筋コンクリート構造物にとって塩化物は鉄筋を腐食させる有害因子の1つである。示方書等で、打設するコンクリート中に含まれる塩化物イオン含有量は一定限度以下となるように制限されているが、最も望ましいのは打設直前にその含有量を測定することである。

現場においても簡便に塩化物イオン含有量を測定できる方法として種々の方法が提案されているが、中でもイオン電極法¹⁾²⁾³⁾、電極電流法、電量滴定法などを用いた簡便な測定機器が開発され広く使用されている⁴⁾。また、測定機器に関しては（財）国土開発技術研究センターで技術評定がなされており、既に多くの測定機器が評定を受けている。しかし、これらの方法を使用して塩化物イオン含有量を測定する場合には、種々の注意すべき点がある。1つは測定方法やコンクリートの配合に起因する問題で¹⁾、もう1つは妨害イオンの問題である²⁾⁴⁾。特に妨害イオンに関しては、測定者や測定機器の問題ではなく原理的な問題であるということができ、対処が難しい。

妨害イオンとして考えられるものには、海産骨材に含まれる Br^- 、高炉スラグや高炉セメントに含まれる S^{2-} 、や I^- などがあるが、その他にも関西方面等でしばしば使用されている早強型（無塩化カルシウムタイプ）混和剤に添加されているロゲンイオン（ SCN^- ）がある。これはコンクリート中の塩化物イオンが制限されているため、塩化物以外の添加剤で早強効果を発揮させることを目的として用いられているものである。これらの妨害イオンは、わが国では Cl^- に比べ鉄筋の腐食に対する悪影響は少ないと考えられているが、コンクリート中の塩化物イオンの測定値には大きな影響を及ぼすと言われている。しかし、これらの妨害イオンがどの程度測定値に影響を及ぼすかが公表されていないため、妨害イオンの含まれるコンクリートの測定を行った場合にどの様に考えればよいか判断しにくいのが現状である。

そこで本報告は、今日、比較的多く使用されている電極電流法、電量滴定法ならびにイオン電極法を原理とした測定方法を取り上げ、ロゲンイオンが含まれている混和剤を使用したフレッシュコンクリート中の塩化物イオン含有量を測定した場合、測定値にどのような影響を及ぼすかを明らかにするとともに、どの程度これに対処できるかを検討したものである。

2. 実験概要

2.1 実験材料と方法

実験はロゲンイオンを含む4種類の早強型AE減水剤を用いたモルタルの塩化物イオン量を測定し、混和剤が塩化物イオン量の測定値に及ぼす影響を調べた。実験の要因と水準を表1にまとめて示す。

実験に用いた材料は、セメントは普通ポルトランドセメント、細骨材は豊浦標準砂、水は蒸留水である。混練水には、塩化物イオン含有量がセメント重量の0、0.2%、0.4%となるよう、予

表 1 実験の要因と水準

要 因	水 準
早強型A E減水剤銘柄	Ad 1, Ad 2, Ad 3, Ad 4
A E減水剤使用量 (C×%)	0, 0.5, 1.0, 1.5
塩化物イオン混入量 (混練水wt%)	0, 0.2%, 0.4%
簡易測定機器	App1, App2, App3, App4, App5

め塩化ナトリウム（試薬一級）を添加した。混和剤は市販の4種類の早強型A E減水剤で、いずれもロダンイオンを数%以上含んでいる。

モルタルの配合は、水セメント比を50%と一定に保ち、砂セメント比はフロー値が $220 \pm 20\text{mm}$ となるようA E減水剤を用いる場合には1.65、プレーンモルタルの場合には1.50とした。A E減水剤の添加量は、いずれも一般にはセメント重量の1.0%であるが、本実験では0.5%、1.0%、1.5%と変化させ、添加量による影響も調べた。モルタルは、いずれも10%のオムニミキサで練り混ぜ、フロー試験実施後、直ちに塩化物イオン量を測定した。なお、測定はいずれも約15分以内で実施し、ロダンイオンに対する対策の有効性についても検討した。

2. 2 塩化物イオン測定器と原理

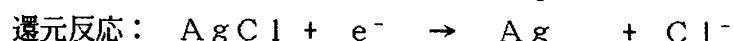
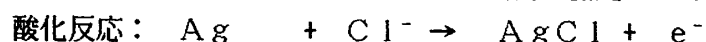
本実験で用いた塩化物イオン簡易測定器は、電量滴定法、電極電流法およびイオン電極法を原理とする5種類の機器で、いずれも（財）国土開発技術研究センターで評価を受けているものである。なお、測定原理は以下に示す通りである。

（1）電量滴定法（測定器：App 1）

電量滴定法では、フレッシュコンクリートから吸引濾過した濾液を用い、銀電極と対極間に電流を流して銀電極の酸化によって銀イオンを発生させ、塩化物イオンと化学的に反応させる。塩化物イオンがなくなった時点で過剰に発生する銀イオンによる電気伝導度の急激な変化や電位差の急激な変化を検知して、銀電極の酸化を停止させ、それまでの銀電極の酸化に要した電気量から塩化物イオン量を測定する。

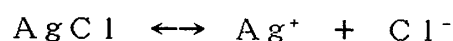
（2）電極電流法（測定器：App 2）

電極電流法では、フレッシュコンクリートから吸引濾過した濾液中に銀電極を挿入し、銀電極の電位を次式に示す還元反応の領域から酸化反応の領域まで変化させ、再び元の還元反応の電位に戻す。この方法は、この電位のサイクリックな変化に伴う酸化・還元反応の電流が塩化物イオン濃度に依存することを利用して塩化物イオン濃度を測定するものである。



（3）イオン電極法（測定器：App 3, App 4, App 5）

塩化物イオン選択性電極（AgClを含む固体電極）を測定するフレッシュコンクリート中に浸漬させると、感応膜と溶液との境界層には次式で示されるような感応膜の溶解度に相当した塩の解離が生じる。この電極の電位は、次式の解離平衡により定まる。



従って、この電極の電位は溶液中の塩化物イオン濃度（正確には活量）によって変化する。イオン電極は、この電位を測定することにより溶液中の塩化物イオン濃度を測定するものである。

3. 実験結果と考察

図1～図4は、塩化物イオン無添加のモルタルの測定結果を、図5～図8は、塩化物イオン量が0.40%のモルタルの測定結果を示したもので、いずれもロゲンイオンを含む各種AE減水剤の

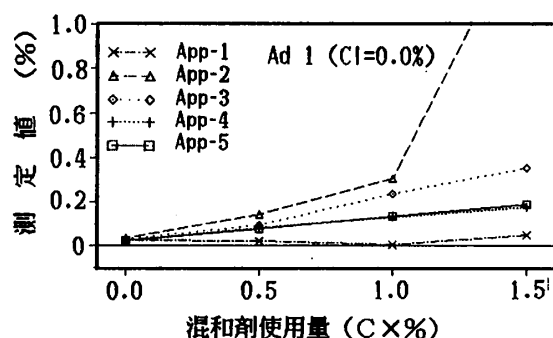


図1 測定結果（混和剤：Ad1, Cl=0%）

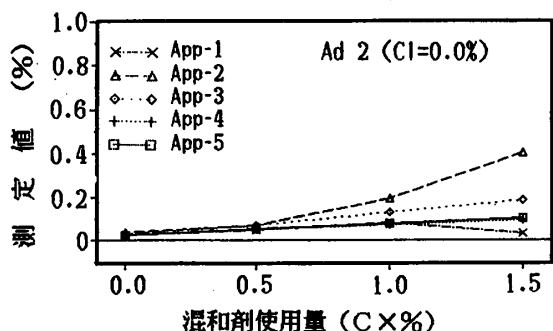


図2 測定結果（混和剤：Ad2, Cl=0%）

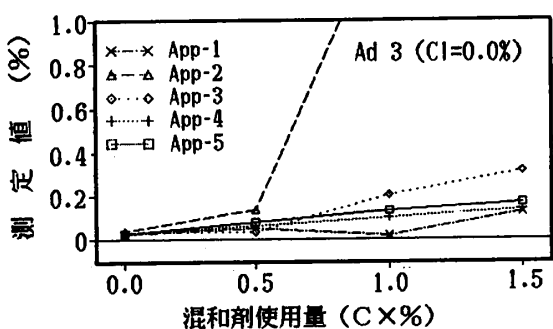


図3 測定結果（混和剤：Ad3, Cl=0%）

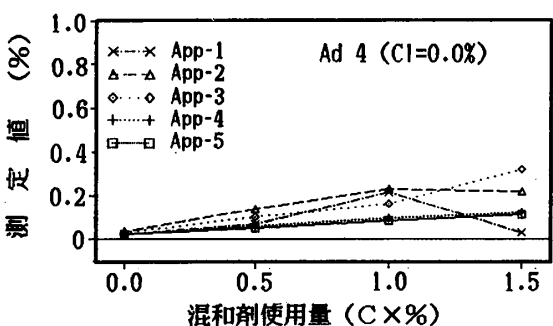


図4 測定結果（混和剤：Ad4, Cl=0%）

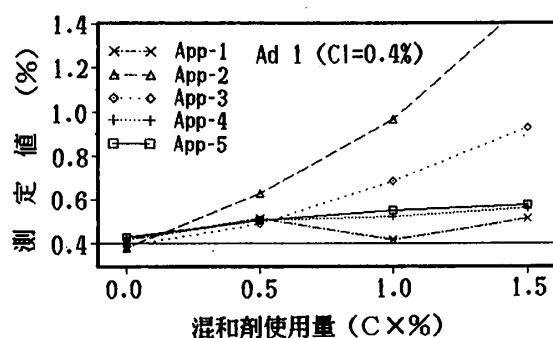


図5 測定結果（混和剤：Ad1, Cl=0.4%）

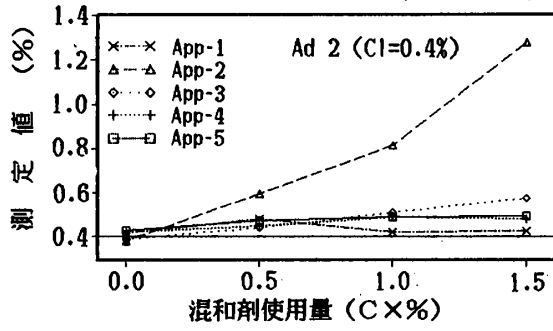


図6 測定結果（混和剤：Ad2, Cl=0.4%）

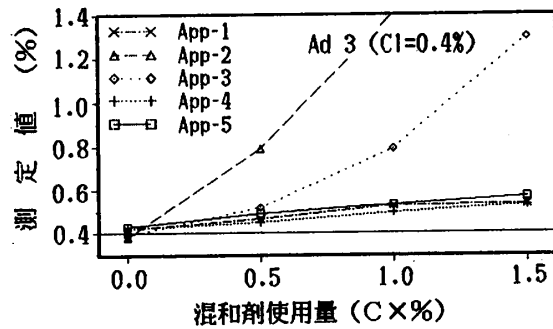


図7 測定結果（混和剤：Ad3, Cl=0.4%）

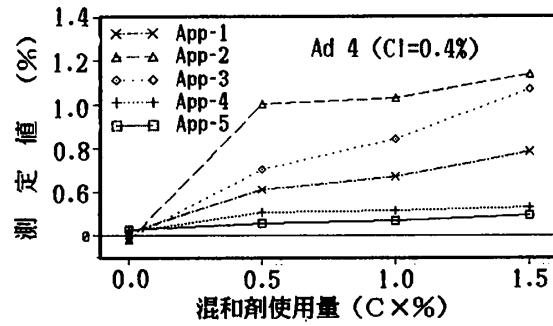


図8 測定結果（混和剤：Ad4, Cl=0.4%）

添加量を化させている。これらの図から明らかなように、いずれの測定機器を用いて計測しても混和剤量が無添加の場合にはほぼ正しい測定結果となるが、混和剤量を増大するにつれ、塩化物イオン量に変化はないにも関わらず計測値が大きくなっており、混和剤による影響を受けていることが明かである。

測定機器によって混和剤による影響は大きく異なっている。App1（電量滴定法）およびApp2（電極電流法）の場合には、混和剤添加量を通常の1.5倍に増大させても測定値の変化は0.1%程度であり、その影響が比較的小さく、また混和剤量にほぼ比例した値を示している。しかし、App3～App5のイオン電極法の場合には、混和剤添加量の増大に伴い0.5%以上も大きな測定値が得られており、実際に含まれている塩化物イオン量よりも誤差の方が大きいという測定結果になっている場合もある。高炉スラグ等が混入されているコンクリートの場合は、イオン電極法の誤差が数%以下であることから²⁾、ロダンイオンの方がはるかに大きな影響を及ぼしているといえよう。

4. 妨害イオンに対する対策

4. 1 電量滴定法および電極電流法の場合

電量滴定法および電極電流法の場合には、2. 2の原理からも明らかなように、妨害イオンが

表2 App1（電量滴定法）とApp2（電極電流法）による補正值

塩分量	混和剤濃度	混和剤	App 1	誤差	App 2	誤差
Cl 0.2%	0.0	A d 1	0.204	0.004	0.2082	0.0082
	0.5	A d 1	0.208	0.008	0.2084	0.0084
	1.0	A d 1	0.206	0.006	0.207	0.007
	1.5	A d 1	0.192	-0.008	0.222	0.022
	0.0	A d 2	0.204	0.004	0.2082	0.0082
	0.5	A d 2	0.207	0.007	0.2039	0.0039
	1.0	A d 2	0.196	-0.004	0.202	0.002
	1.5	A d 2	0.192	-0.008	0.1929	-0.0071
	0.0	A d 3	0.204	0.004	0.2082	0.0082
	0.5	A d 3	0.206	0.006	0.2098	0.0098
	1.0	A d 3	0.189	-0.011	0.21	0.01
	1.5	A d 3	0.185	-0.015	0.2035	0.0035
	0.0	A d 4	0.204	0.004	0.2082	0.0082
	0.5	A d 4	0.21	0.01	0.2113	0.0113
	1.0	A d 4	0.213	0.013	0.2002	0.0002
	1.5	A d 4	0.194	-0.006	0.202	0.002
平均値			0.200875		0.2066125	
標準偏差			0.0080302		0.0060340	
Cl 0.4%	0.0	A d 1	0.405	0.005	0.3967	-0.0033
	0.5	A d 1	0.421	0.021	0.3983	-0.0017
	1.0	A d 1	0.409	0.009	0.415	0.015
	1.5	A d 1	0.394	-0.006	0.3893	-0.0107
	0.0	A d 2	0.405	0.005	0.3967	-0.0033
	0.5	A d 2	0.41	0.01	0.3882	-0.0118
	1.0	A d 2	0.399	-0.001	0.397	-0.003
	1.5	A d 2	0.4	0	0.391	-0.009
	0.0	A d 3	0.405	0.005	0.3967	-0.0033
	0.5	A d 3	0.4	0	0.383	-0.017
	1.0	A d 3	0.385	-0.015	0.4159	0.0159
	1.5	A d 3	0.379	-0.021	0.4079	0.0079
	0.0	A d 4	0.405	0.005	0.3967	-0.0033
	0.5	A d 4	0.427	0.027	0.4221	0.0221
	1.0	A d 4	0.417	0.017	0.3928	-0.0072
	1.5	A d 4	0.388	-0.012	0.3846	-0.0154
平均値			0.4030625		0.3982437	
標準偏差			0.0123413		0.0110325	

コンクリート中に含まれていると、これを塩化物イオンとして測定してしまうために測定値に誤差が生じるが、測定値に及ぼす影響は混入された妨害イオンの化学当量に比例する。即ち、混和剤中に含まれる妨害イオン量が既知であれば、その値を差し引くことで対処することができることになる。これは、図1～図8に示した測定結果がいずれも混和剤の添加量に比例して変化していることから明かである。

このことを考慮すると、1つの方法として混和剤に含まれる妨害イオン量を測定値から差し引く方法が考えられる。表2は、塩化物イオンが含まれていないモルタルに混和剤が添加された図1～図4の結果を用いて、測定された値から混和剤に含まれる妨害イオン量を差し引いた値を示したものである。この表に示したように、混和剤中に含まれる妨害イオンの種類および量が既知であれば計算から、または塩化物イオン無添加の測定値を差し引くことによって、精度よく塩化物イオン量を求めることができるといえる。今回の実験では、この方法を用いると塩化物イオン量が0.2%および0.4%の場合で、App1およびApp2のいずれでも誤差は小さく、平均で3.3%以下、最大でも7.5%である。なお、この方法が適用できるためには、混和剤中の妨害イオン量が既知で、常に一定の値であることが必要となる。

4.2 イオン電極法の場合

イオン電極を用いて塩化物イオン含有量の測定を行う場合には、電量滴定法や電極電流法などと異なり、妨害イオンが測定値に及ぼす影響が一定ではないことと、その影響が測定値に対し余りにも大きすぎるため、測定値から妨害イオンの影響値を差し引くという方法は採用できない。このことは図1～図8に示した結果からも明かである。このような現象が生じた原因は、使用しているイオン電極(AgClを含む固体電極)の組成や構造が測定器毎に異なっており、ロダンイオン等の及ぼす影響を考慮したものとそうでないものとでは、妨害イオンに対する感度の重みが異なるため電極に発生する電位が大きく異なることが原因である。

そこで既に各測定機器メーカーが開発している次の3種類の方法で検討した。その方法は1)イオン電極に接する液中のロダンイオンに対しフィルターをかける方法、2)濾液を前処理し、ロダンイオン等を除去する方法、3)速度法(外挿法)に基づく計算処理を行う方法である。これら1)2)3)の方法で測定した結果を各々図9、図10、図11に示す。測定結果から明らかに、最もよい精度となったのは1)の方法で、誤差は平均で10%程度である。しかし、他の

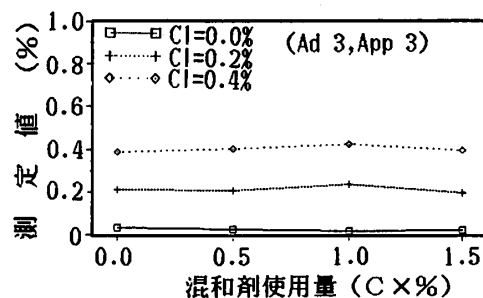


図9 App3による補正值
(混和剤: Ad3)

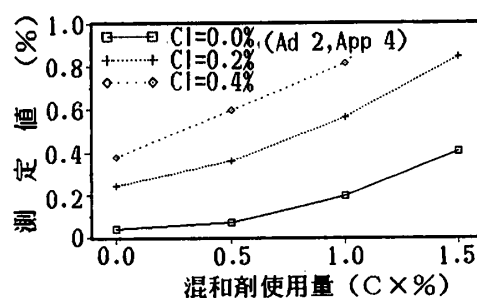


図10 App4による補正值
(混和剤: Ad2)

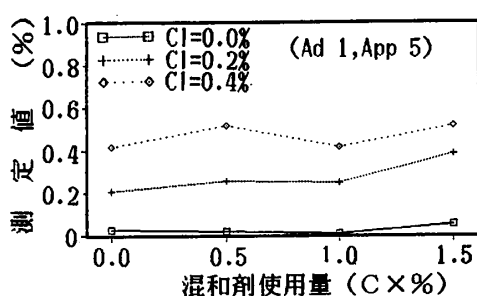


図11 App5による補正值
(混和剤: Ad1)

方法の場合、混和剤の使用量が通常より多いと誤差が大きくなる傾向が認められる。また、1) や2)の方法で対処する場合には、混和剤中の妨害イオンの成分が既知でなければならず、成分が変更された場合にはそのつど処理方法を変えることが必要となる。今後、技術の発展に伴い、より精度のよい補正方法が開発されると思われるが、混和剤に妨害イオンが含まれる場合には、その種類と量が明示されればより容易に対処できるものと考えられる。

5. まとめ

本報告では、フレッシュコンクリート中の塩化物イオン濃度を測定する方法として既に広く用いられている簡易測定器（電量滴定法、電極電流法、およびイオン電極法）について、ロゲンイオンを含む促進型AE減水剤を使用したモルタルの測定を実施し、次のような結果を得た。

- 1) 本実験で取り上げた測定機器では、その測定値は妨害イオン（ロゲンイオン）の影響を受け、塩化物イオンの添加量の多少にかかわらず、真値の0.1%から1%大きい値を示すことがある。例えば、塩化物イオン無添加であっても最大で1%の塩化物イオン濃度を示す場合がある。
- 2) 電量滴定法および電極電流法を原理とする測定機器では、妨害イオンが含まれるとその測定値は、ほぼ混和剤量に比例して大きくなる。しかし、イオン電極法を原理とする測定機器では、妨害イオンの影響が一様ではなく、条件等によって大きく変化する。
- 3) 電量滴定法および電極電流法を原理とする測定機器では、コンクリート中に含まれる妨害イオン量が既知であれば、妨害イオンによる測定値を差し引くことで真値の7.5%以内の精度で塩化物イオン量を求めることができる。
- 4) イオン電極法の場合には、妨害イオンによる測定値の変化分を差し引くことで補正することは難しく、その他の方法を考えることが必要である。その場合、混和剤中に含まれる妨害イオンの種類と量が既知であれば対処しやすい。

なお、本研究では特に検討しなかったが、「ロゲンイオン」を含めた妨害イオンが有害であるか否かについての確認をしておくことが必要であろう。

〔謝 辞〕

本実験を実施するにあたり、ご指導いただいた東京大学生産技術研究所第5部の小林一輔教授、実験にご協力いただいた測定機器メーカー各社、並びに混和剤を提供していただいた各社にお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 魚本、辻、米澤、国府：イオン電極法によるフレッシュコンクリート中の塩化物イオン含有量測定方法（1）、生産研究、Vol.39、No.11、1987.11
- 2) 魚本、辻、米澤、国府：イオン電極法によるフレッシュコンクリート中の塩化物イオン含有量測定方法（2）、生産研究、Vol.39、No.12、1987.12
- 3) 日本コンクリート工学協会腐食防食研究委員会：塩化物イオン選択電極法によるフレッシュコンクリート中の塩化物イオン含有量試験方法（案）、コンクリート工学、Vol.24、No.10、1986.10.
- 4) 榎田：フレッシュコンクリートの塩化物含有量の試験方法、コンクリート工学、Vol.25、No.2、1987.2