

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)

Test Method to Determine Chloride Content in Fresh Concrete using Ion Electrode (2)

魚 本 健 人*・辻 恒 平*・米 澤 敏 男*・国 府 勝 郎*

Taketo UOMOTO, Kohei TSUJI, Toshio YONEZAWA and Katsuro KOKUBU

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は簡便な方法として使用されはじめています。しかし、こ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、前報¹⁾で報告したように、種々の注意すべき点がある。1つは前報で報告した測定方法やコンクリートの配合に起因する問題で、もう1つは妨害イオンの問題である。

そこで本報告は、イオン電極法により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する場合の妨害イオンの影響を明らかにするとともに、さらに前報で明らかにした諸問題をも含め、誤った測定を行わないための現実的な対処方法を明らかにすることを目的として実施したものである。

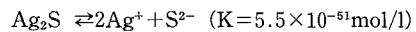
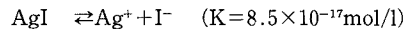
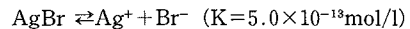
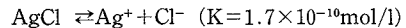
2. イオン選択電極による測定上の問題点と妨害イオン

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、前報で説明した原理からも明らかなように、次の問題点がある。

- (1) イオン電極で測定されるのは、イオンの活量であるため、錯体で存在する塩化物イオンやイオン化されていない塩分等は検出することができない。
- (2) イオン電極では、感応膜の主成分の溶解度より小さい塩を形成するイオンほど妨害作用を生じ、実際に含まれている塩化物イオン濃度より大きな測定値を示す。たとえば、塩化物イオン選択電極を用いた場合、塩化物イオンの溶解度積 (K) は $1.7 \times 10^{-10} \text{ mol/l}$ であるから、

*東京大学生産技術研究所 第5部

以下の式で示すように、塩化物イオンよりも溶解度積の小さなイオンである Br^- 、 I^- 、 S^{2-} 等は妨害イオンとなる。



(3) 市販されているイオン電極の場合には、メーカーによってイオン電極の化学組成が異なっているばかりでなく、その組成もユーザーには不明であるため、メーカーの異なるイオン電極を用いた場合には、異なった測定値となる場合がある²⁾。特にコンクリートのような高アルカリ溶液の場合、pHの差によっても発生する電位に差が生じる可能性があり、使用するイオン電極によっては大きな違いとなることがある。

以上のことから明らかなように、イオン電極法を用いてコンクリート中の塩化物イオン濃度を測定する際、コンクリート中に妨害イオンが多く含まれている場合には、その影響を考慮に入れることが必要となる。妨害イオンとしては、たとえば使用するセメントや骨材に高炉スラグが含まれている場合に S^{2-} が、また、海産骨材が使用されている場合には、 Br^- が混入される可能性がある。また、そのほかにもコンクリート用混和剤として用いられているものの中には、たとえば無塩化タイプの硬化促進型混和剤のようにチオシアンイオンのような妨害イオンが含まれる場合がある。

3. 実 験 概 要

実験は、次に示す2つのシリーズにわかれており、第1シリーズでは妨害イオンが含まれる場合として海砂または高炉セメントを使用した場合の影響を明らかにすることを目的とした。また第2シリーズでは第1シリーズの実験で取り上げた妨害イオンの影響ならびに前報で取り上げた測定機器等の影響を除去する方法を検討することを目的としている。

研 究 速 報

第 1 シリーズの実験ではモルタルによる測定を実施し、イオン電極法で測定した場合に妨害イオンとなる可能性を有する塩化物の種類およびセメントの種類を取り上げ、それぞれの要因の影響について検討した。取り上げた要因は表 1 に示すように、測定機器、塩化物イオン濃度、セメントの種類、砂の種類である。

セメントとしては一般に使用されている普通ポルトランドセメントと高炉セメント B 種を用い、砂としては大井川産川砂と玄海産海砂を使用した。なお、海砂は洗浄前の砂で、塩化物イオン濃度 0.25% (砂の絶乾重量に対する重量比を NaCl に換算した値) であることから、海砂を使用する実験では、塩化物イオン濃度を調節するために川砂を混合して所定の濃度となるようにした。測定に用いた機器は、前報の実験で用いた 4 種類のうち HB, TA, TKA の 3 種類とした。モルタルは水セメント比 60%, 砂セメント比 2.0 である。塩化物イオン濃度の測定は注水後 20 分で実施し、測定に当たってはモルタルに直接イオン電極を挿入して行った。

第 2 シリーズの実験では、セメントペーストによる測定を行い、コンクリート中に妨害イオンが含まれる場合の測定値校正方法について検討した。妨害イオンが混入する場合として、高炉スラグと海砂を考え、実験要因としては表 1 に示すセメントの種類、水 (NaCl 溶液および人工海水)、塩化物イオン濃度および測定機器を取り上げた。なお、実験に用いたセメントペーストは、水セメント比を 50% とし、測定に当たってはセメントペーストに直接イオン電極を挿入して行った。

実験に使用した材料の品質をまとめて表 2, 3 に示す。

表 1 実験要因と水準

実験シリーズ	要 因	水 準
1	A: セメント	普通ポルトランドセメント, 高炉 B 種セメント
	B: 砂	川砂, 海砂
	C: 塩化物イオン濃度	0.2%, 0.4% (人工海水)
	D: 測定機器	HB, TA, TKA
2	A: セメント	普通ポルトランドセメント, 高炉 B 種セメント
	B: 水	NaCl 溶液, 人工海水
	C: 塩化物イオン濃度	0.1%, 0.3%, 0.5%
	D: 測定機器	HB, TA, TKA

4. 妨害イオンが測定値に及ぼす影響

妨害イオンが含まれる場合として、海砂を使用した場合と高炉スラグが混入されている高炉セメントを使用した場合について測定した結果を表 4 に示す。また、各要因の影響を図 1 に示す。なお、この表は実験結果を分散分析したもので、危険率 1% で有意となった要因は、塩化物イオン濃度、測定機器および砂の種類各主効果である。塩化物イオン濃度に次いで大きな影響を及ぼす要因である測定機器および砂の種類はほぼ同じ程度の寄与率であるが、セメントの種類寄与率は約 1/3 である。測定機器の影響についてはすでに前報で述べているので、ここでは妨害イオンが含まれている海砂および高炉セメントについて説明する。

砂の種類とはいっても、本実験で用いた砂は川砂と海砂の 2 種類だけであるが、図 1 で明らかなように同じ塩分量であっても海砂を用いた場合には川砂を用いた場合よりも約 8% 大きな値となっている。特徴的な交互作用は塩化物イオン濃度との交互作用で、塩化物イオン濃度 0.2% の場合に比べ塩化物イオン濃度 0.4% の場合のほうが測定から得られる値は約 3% 大きな値となることである。

普通ポルトランドセメントと高炉セメントを使用した場合の違いは、同じ塩化物イオン濃度であっても高炉セメントを用いた場合には約 5% 大きな測定値となっている。

以上述べたように、妨害イオンが含まれている海砂や高炉セメントを使用した場合には、イオン電極法で塩化物イオン濃度を測定すると、それぞれの主効果だけで測定値が約 8% および 5% 大きな値となる。もし、高炉セ

表 3 骨材の品質

骨 材	産 地	比重	吸水率 (%)	F.M.	塩 化 物 イオン濃度
川砂	大井川産	2.64	1.23	3.00	—
海砂	玄海産	2.56	0.98	3.09	0.25%**
砕石*	秩父両神	2.69	0.66	6.71	—

* 最大寸法 20mm

** 砂の絶乾重量に対する重量比 (NaCl 換算)

表 2 セメントの化学成分

セメント	化 学 成 分 (%)														
	ig.loss	insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	S	Cl
普通ポルトランドセメント	1.3	0.1	21.7	5.0	2.9	64.2	1.6	1.7	0.27	0.49	0.26	0.17	0.11	0.0	0.003
高炉 B 種セメント	0.6	0.1	26.7	8.2	2.3	54.2	3.9	2.0	0.13	0.47	0.55	0.09	0.24	0.3	0.004

表 4 第 2 シリーズ実験分散分析結果

要 因	自由度	変 動	F 値
A : セメント	1	1.1620×10^{-3}	92.65*
B : 砂	1	3.3844×10^{-3}	269.85**
C : 塩化物イオン濃度	1	0.251945	20,088.60**
D : 測定機械	2	0.007141	284.69**
A × B	1	1.2041×10^{-5}	0.96
A × C	1	8.4375×10^{-5}	6.73
B × C	1	8.5204×10^{-4}	67.94*
A × D	2	9.0583×10^{-5}	3.61
B × D	2	6.7075×10^{-4}	26.74*
C × D	2	9.1058×10^{-4}	36.30*
A × B × C	1	5.7042×10^{-5}	4.55
A × B × D	2	2.2583×10^{-5}	0.90
A × C × D	2	1.5750×10^{-5}	0.63
B × C × D	2	1.7758×10^{-4}	7.08
誤 差	2	2.5083×10^{-5}	
合 計	23	0.266551	

* 危険率 5% で有意
 ** 危険率 1% で有意

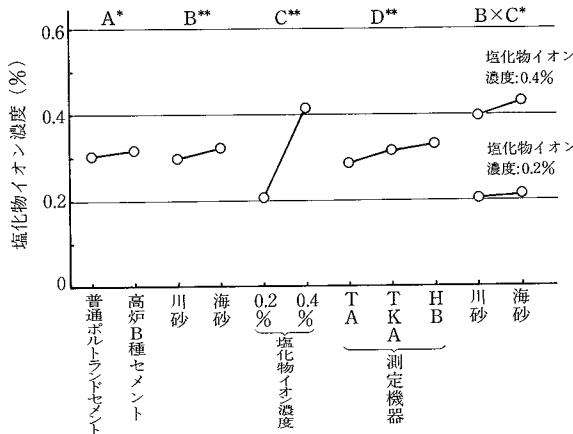
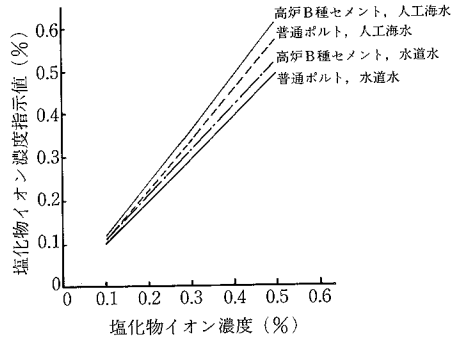
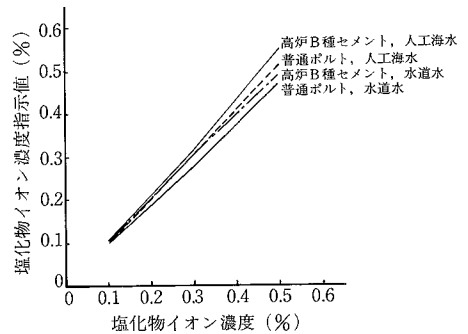


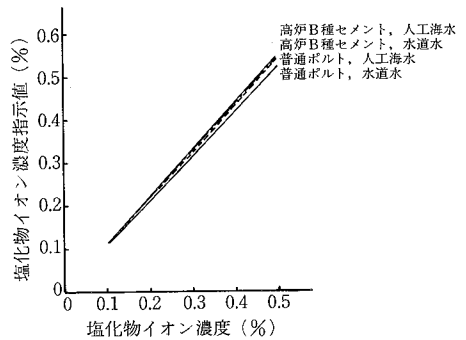
図 1 第 1 シリーズ実験結果 (主要要因)



(a) HB



(b) TA



(c) TKA

図 2 測定値校正曲線

メントおよび海砂を用いた場合には、実際の値よりも約 13% 大きな値が測定されることになる。

5. 測定値の校正方法

塩化物イオン選択電極を用いて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する場合には、使用する測定機器やコンクリート中に含まれる妨害イオンによる影響を考慮しなければならない。すなわち、使用機器およびイオン電極の種類が異なる場合、またコンクリー

トに高炉スラグが混入されている場合や海砂を使用している場合などでは、実際に含まれている塩化物イオン濃度より大きな測定値が得られる可能性がある。

この問題に対処する方法として種々考えられるが、現場においても簡単に実施できる方法であることが必要である。そこで、使用機器および妨害イオンによる影響を除去する簡便な方法として、セメントペーストを利用して校正曲線を求め、測定機器の指示値を換算する方法について検討した²⁾。

研 究 速 報

図2は、普通ポルトランドセメントと高炉B種セメントを用い、練り混ぜ水に人工海水 (ASTM D 1141-75に規定されている人工海水) と塩化ナトリウム溶液を用いた場合のセメントペーストによる塩化物イオン電極の校正曲線を示したものである。この図から明らかなように、使用する機器によっては、セメントの種類、混入された塩化物の種類等によって測定される電位がかなり異なっており、ただ単に機器の指示値を読み取るだけでは不十分であることがわかる。

これらの校正曲線を用いて4.の測定結果を修正すると図3となり、砂の種類については有意とならず、セメントの種類については危険率5%で有意とはなったものその寄与率は大幅に低下した。

図4は使用した測定機器の校正曲線を用い、前報に示した測定結果を修正したものである。この図から明らかなように、この方法では測定器HBの影響を十分排除することができなかつたため、必ずしも測定機器の影響をなくすることはできなかったが、TKA, TKDとTAについてはほぼ同じ値とすることができた。

6. あ と が き

前報に引き続き、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用いられたつあるイオン電極法について、その問題点ならびに対策について記述した。前報および本報告で明らかにしたように、現在市販されているイオン電極法を用いた試験器でも、測定機器による誤差や妨害イオンによる影響を排除することも可能である。今後、さらに多くの測定器が開発されようが、その特徴を十分把握したうえで使用することが肝要である。

本報告では取り上げることはできなかったが、無塩化タイプの促進型混和剤などの多くには、妨害イオンとなる成分であるチオシアンイオン等が含まれており、イオン電極法のみならず他の方法でもその影響を受ける。コンクリート用混和剤の製造者は、混和剤中に妨害イオンとなる成分が含まれる場合には、少なくとも妨害イオンとなるイオンの種類および量を表示するような配慮が必要であろう。

最後に、本実験を実施するにあたり御指導、御協力頂いた東京大学生産技術研究所第5部小林一輔教授ならびに小林研究室の各位にお礼申し上げます。

(1987年10月5日受理)

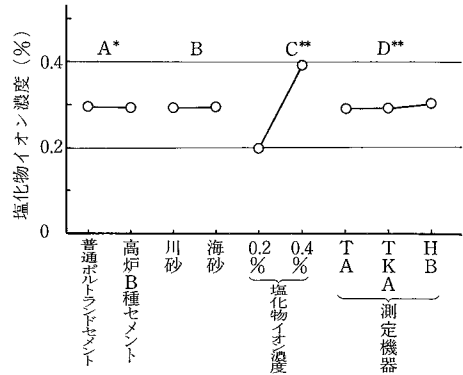


図3 校正曲線を用いて修正した場合(第1シリーズ実験)

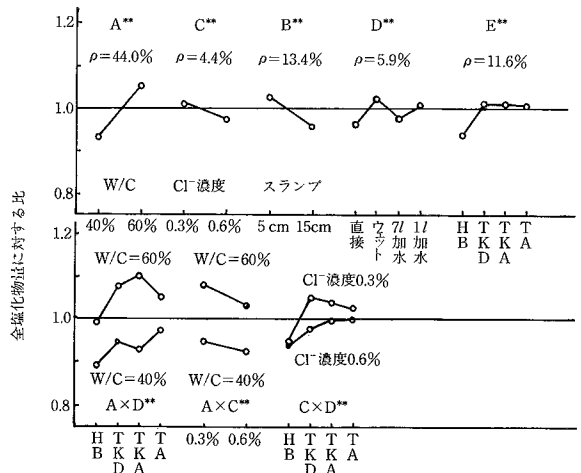


図4 前報¹⁾における主要要因の影響(校正後)

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) 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