

◆ 報 文 ◆

コンクリート中の塩化物イオン量測定の誤差について

古賀裕久* 松浦誠司** 渡辺博志***

1. はじめに

鉄筋コンクリート中の鉄筋は、通常、その周囲のコンクリートのアルカリ性溶液により腐食から守られている。しかし、何らかの理由で鉄筋周囲のコンクリートに多量の塩化物イオンが含まれると、その影響で鉄筋が腐食しやすくなる。このようにして生じる鉄筋の腐食や構造物の耐久性・耐荷力の低下を、コンクリート構造物の塩害という。

塩害は、コンクリート構造物の種々の劣化原因の中でも劣化速度が比較的早く、耐久性および耐荷力への影響が大きい。そこで、海岸沿いなど、塩害を受けるおそれのある環境に位置する構造物の維持管理では、定期的な点検によってその健全性を把握し、塩害による劣化の兆候が見られる場合には早期に対策を検討することが重要である。

硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの量を測定する試験方法（以下、塩分量測定）は、塩害に対する点検・劣化予測の基礎となる調査手法である。国土交通省では、H16年から、塩害を受ける可能性のある橋梁について劣化の早期発見および早期対策を確実にするため、「コンクリート橋の塩害に関する特定点検要領（案）」を定め、定期的に塩分量測定を行って維持管理するものとしている。本報では、この塩分量測定の測定誤差について検討した結果を報告する。

2. 研究の目的

2.1 簡易な塩分量測定方法の必要性

実構造物の塩分量測定方法としては、国内では、「硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法（JCI-SC4）」¹⁾（以下、JCI法）が広く用いられてきた。JCI法では、1回の試料として40gの試料を必要とする（なお、2003年制定のJIS A 1154では、試料量は約10gとされている）。そこで、構造物からφ100mm程度のコアを採取し、これをスライスした円盤状の試料を微粉碎して塩分量測定の試料とするのが一般的に行われてきた。しかし、このような試料採取方法による塩分量測定は、

塩害による劣化の可能性が極めて高い場合にのみ行われるのが通例であった。

一方、定期的な点検として塩分量測定を活用する場合、構造物に与える影響などを考慮すると、なるべく構造物を傷つけない試料採取方法を用いるのが望ましい。そこで、より小径のコアを用いる方法やドリルで削孔した際に生じる粉末（以下、ドリル粉末）を用いる方法が提案されている（写真-1）。

2.2 測定誤差に関する検討の必要性

構造物への影響が小さい試料採取方法を採用すると、構造物への損傷は小さくできる反面、試料量が少なくなることから塩分量測定結果の誤差が増大するおそれがある。

例えば、試料の採取量を減少させると、採取した試料中に含まれるセメントペースト分（以下、ペースト分）と骨材分の比が測定対象のコンクリートの本来の割合から大きく乖離してしまうことが考えられる。塩分が含まれるのはペースト分に限られるので、試料中のペースト分の割合が変動すると、塩化物イオン量の測定結果も同様に変動する。また、ドリルによる削孔で試料を採取した場合、ドリルの刃が比較的硬い骨材を避けて進みがちになるため、ペースト分の割合が大きい試料が採取されるとする指摘もある²⁾。

しかし、これまでの研究成果のみでは、JCI-SC4やJIS A 1154による塩分量測定結果についても測定結果の誤差が十分には明らかでなく、した



試料採取容器→

※中空のドリル刃を使用し試料採取容器にドリル粉末を吸引している。

写真-1 ドリル粉末の採取状況

がって、ドリル粉末を試料として用いた場合の測定結果への影響を合理的に評価することは難しいのが現状である。既往の研究には、同一の構造物に対し複数の試料採取方法による塩分量測定を行い、測定結果を比較している例もある³⁾。しかし、JCI法の測定結果を真値として考察する検討手法では、試料採取方法の違いによる測定誤差の違いを適切に評価しているとはいえない。

塩分量測定の過程は、①コンクリート粉末試料の作製（コアの採取、微粉碎など）、②粉末試料からの塩化物イオンの抽出、③抽出した試料溶液中の塩化物イオンの定量、に分けることができる（図-1）。試料の採取方法を変更した場合には、特に①の過程に起因する誤差が増大するおそれがあるが、この誤差の増大については、他の過程での誤差と比較した上でその大小を論じる必要がある。

そこで、塩分量測定の各過程で生じる誤差の大きさを個別に明らかにすることを目標とし、種々の実験を行って検討した。

3. 塩分の抽出・定量過程に関する検討

3.1 検討方法

塩分の抽出・定量の過程における誤差の大きさを明らかにするため、均一な塩化物イオン量を含むように調整したコンクリート粉末試料（以下、均一試料）を作製し、これを多数回測定した。

均一試料は、練混ぜ水にNaClを混入することで、所定の塩化物イオン量を含むように作製したコンクリート供試体（表-1）から、材齢28日以降にコア（φ100mm）を2本採取し、これを149μmのふるいを全通するまで粉碎した後、均一になるように十分混合して作製した。

作製した均一試料（約3.5kg）から、100～120gずつ試料を分取し、異なる測定者A～Eの5者に、

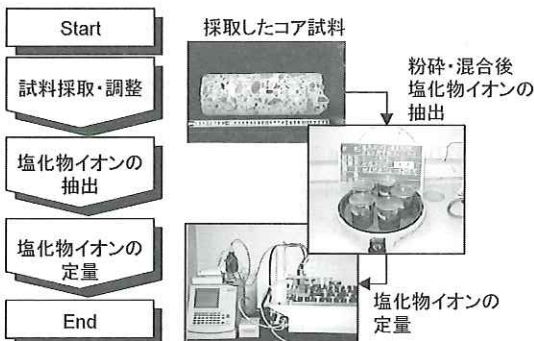


図-1 塩分量測定の過程

JCI法による全塩化物イオン量および可溶性塩化物イオン量の測定を依頼した。試料に混入した塩化物イオン量は、5.0、1.2、0.3kg/m³の3水準で、測定者Aにはそれぞれ10試料、測定者B～Eには5.0、1.2kg/m³の2水準について、5試料の測定を依頼した。JCI法では一つの試料について、約40gを用いて二回測定することと定められている。したがって、均一試料について、測定者Aは20回、測定者B～Eは10回測定を繰り返したことになる。なお、測定者には、塩化物イオン量を容易に推測できないように試料番号をランダムに付けるなどして測定を依頼した。

3.2 実験結果と考察

測定結果の平均値および変動係数を表-2に示す。また、一部の測定ケースについて、測定結果の変動幅（2σ区間）を算出した結果を図-2に示す。

全塩化物イオンの測定結果に着目すると、測定結果に測定者による差異が見られ、E、BおよびC、A、Dの順に測定結果の塩化物イオン量が大きかった。測定者B、Cの測定結果と測定者D、Eの測定結果にはおおよそ1割程度の差異があった。

表-1 実験に用いたコンクリートの配合

配合種類	W/C (%)	空気量 (%)	細骨材率 (%)	単位量 (Kg/m ³)		混入した塩化物イオン量 (kg/m ³)
				W	C	
A	55	4.5	45	160	291	5.0, 1.2, 0.3
B	50	4.5	48	160	320	5.0, 1.2, 0.3

※配合種類A：3章の実験に使用

配合種類B：4章および5.1節の実験に使用

表-2 均一試料の測定結果

混入した塩化物イオン量 (Kg/m ³)	測定者	全塩化物イオン量		可溶性塩化物イオン量	
		平均値 (kg/m ³)	変動係数 (%)	平均値 (kg/m ³)	変動係数 (%)
5.0	A	4.09	1.1	2.76	3.0
	B	4.22	0.3	2.88	1.0
	C	4.25	0.4	2.92	2.6
	D	3.84	1.9	2.99	3.0
	E	4.63	7.1	2.51	2.4
1.2	A	1.09	1.1	0.56	4.2
	B	1.12	1.0	0.55	1.5
	C	1.10	1.0	0.58	2.8
	D	1.02	4.7	0.63	5.5
	E	1.73	35.0	0.54	6.1
0.3	A	0.32	7.3	0.15	10.5

※特に測定結果の変動係数が大きい場合には、測定時の滴定量などを確認したが、原因は明確に出来なかった。

※測定者Aは建設会社、測定者B・C・Dは、セメントやコンクリートを専門とするコンサルタント会社、測定者Eは、セメントやコンクリートに関する専門知識はないが、分析装置の操作方法を学んだ測定会社である。

これと比較して、同一の測定者が複数回測定した場合のばらつきは小さく、Eを除いて測定結果の再現性は高い(図-2左)。すなわち、塩化物イオンの抽出過程や抽出した試料溶液の定量過程における誤差は本来小さなものであるが、測定者による測定方法・設備の細かな相違で10%程度の差が生じるものと考えられる。混入した塩化物イオン量が 0.3kg/m^3 のケースでは、他のケースより変動係数が大きくなっているが、これは、

JCI法での有効数字の桁数から計算される塩化物イオン量の最小目盛が 0.02kg/m^3 であり、測定精度の限界の影響を受けているものと考えられる。

なお、全塩化物イオン量の測定結果は、ほとんどの場合で、配合時に計画した量よりも小さくなっている。この理由としては、JCI法による全塩化物イオンの抽出でもセメント水和生成物中に固定された塩化物イオンの全てを抽出できるわけではないこと、計画配合と実際にできあがったコンクリートの密度に若干の違いがあること、などが考えられる。

次に、可溶性塩化物イオン量の測定結果に着目すると、測定結果の個人差は全塩化物イオン量の場合ほど顕著ではなかった。また、測定者による測定結果の大小関係が、全塩化物イオン量の場合とは異なっていた(図-2右)。抽出した試料溶液に含まれる塩化物イオンを定量する操作は両者で同じであるので、測定結果に個人差が生じた原因は、塩化物イオンの抽出過程にあるものと推測される。

そこで、塩化物イオンの定量について、その精度を確認するため、測定者A～Eが抽出・定量した試料溶液の余りを用いて、改めて塩化物イオン量の定量を行った。この再定量は、筆者らがフレッシュコンクリートの塩分量測定に使用される試験紙タイプの塩分計を利用して行った。測定者A～Eの定量結果と筆者らの再定量結果を比較して図-3に示す。試料溶液の定量結果はほぼ一致しており、各測定者が抽出した試料溶液に含まれる塩化物イオン量に差があることがわかった。この結果からも、塩分量測定結果の個人差は、塩化物イオンの抽出過程に起因するものと考えられる。

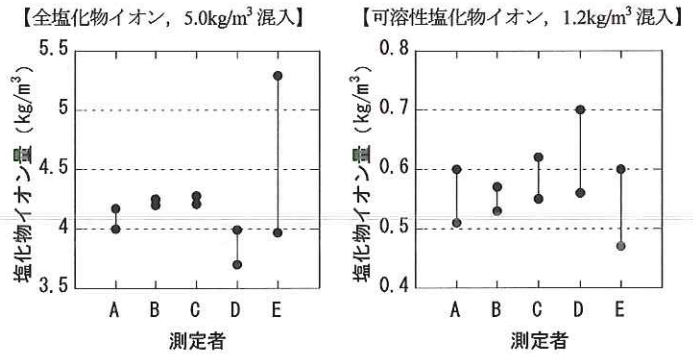
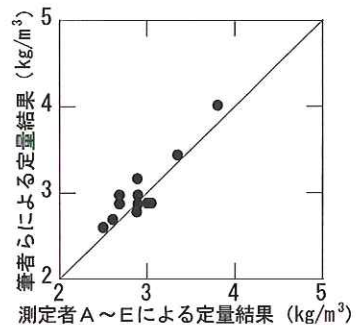


図-2 均一試料測定結果の変動幅(2σ区間)の例

【可溶性塩化物イオン, 5.0kg/m²混入】



※各測定者が可溶性塩化物イオン量測定のため抽出・定量した試料溶液の一部を使用した。

図-3 塩化物イオンの定量に関する再試験結果

4. 試料採取方法に関する検討

4.1 検討方法

試料の採取方法の違いによる塩分量測定結果への影響を明らかにするため、均一な塩分量を含むように作製したコンクリート供試体(表-1)からコア採取およびドリル削孔の二種類の方法で試料を採取し、これらを多数回測定して測定結果のばらつきを調べた。

まず、練混ぜ水にNaClを混入することで、所定の塩化物イオンを含むコンクリート供試体を作製した。材齢28日以降に、φ14.5mmのビットを付けたコンクリート用ドリルで削孔を行い、打設面から20～35mmの位置でドリル粉末(約6g)を採取した。ドリル粉末は、そのまま塩分量測定の試料とした。次に、ドリル粉末を採取した後の供試体から、φ75mmのコアを採取した。採取したコアから打設面からの深さ20～35mmの位置に該当する部位を切り出し、これを149μmのふるいを全通するまで粉碎して、塩分量測定用の試料

(約100g)とした。

コア試料・ドリル粉末ともに、試験ケースごとに10試料を調整し、前章の測定者AにJCI法に準じた全塩化物イオン量および可溶性塩化物イオン量の測定を依頼した。ただし、測定は一つの試料に対し一回とした。

4.2 実験結果と考察

測定結果の平均値および変動係数を表-3に示す。

塩分量測定結果の平均値については、コア試料とドリル粉末の違いは明確には認められず、試料採取方法の違いによって変化することはなかった。

一方、測定結果の変動係数に着目すると、混入した塩化物イオン量が0.3kg/m³と小さい場合を除き、コア試料の場合は4～10%、ドリル粉末の場合は12～21%であった。前章で検討した均一試料の場合もあわせて考えると、測定結果の変動係数は、一箇所て採取した試料量が少ないほど大きくなっている。

なお、筆者らは本報で紹介した以外にも同種の実験を行っており、その結果をあわせて考えると、塩分量測定結果の変動係数は、均一試料(サンプリング誤差を考慮する必要がないほど試料が多い)の場合1～7%程度、コア試料を微粉碎した100g程度の試料から分取した場合4～10%程度、ドリル粉末(6～10g程度)を用いた場合6～20%程度となった⁴⁾。実験ケースにより幅があるが、平均的な値を採用すると、均一試料の測定結果の変動係数は4%、100g程度の試料を用いた場合の変動係数は7%、8g程度の試料を用いた場合の変動係数は13%と考えることができる。

ここで、測定結果の平均値が1.2kg/m³の試料を測定したと仮定し、塩分量測定結果の変動範囲(2σ区間)を算出すると、均一試料を用いた場合1.10～1.30 kg/m³、約100gの試料(一般的にはコア試料)を用いた場合1.03～1.37 kg/m³、約8g

の試料(一般的にはドリル試料)を用いた場合0.89～1.51kg/m³となる。塩分量測定結果を用いて鋼材の腐食の可能性を議論する場合には、上記のような測定結果のばらつきがあることを考慮しておく必要がある。

5. 試料の均一性に関する検討

5.1 試料中の骨材量測定による補正の検討

(1) 検討方法

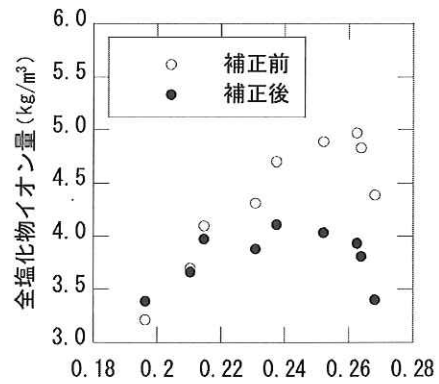
ドリル粉末など量の少ない試料を用いた場合に測定結果の変動係数が大きくなる原因としては、先にも述べたように、試料中のペースト分と骨材分の割合が変動していることが考えられる。これに対し、土木学会基準案「実構造物におけるコンクリート中の全塩化物イオン分布の測定方法(案)JSCE-G573-2003」の付属書「コンクリート中の全塩化物イオン濃度の測定結果の含有割合に及ぼす骨材量の影響の補正方法」⁵⁾では、試料中に含まれる骨材量を測定し、塩分量測定結果を補正する方法が示されている。そこで、前節の実験に用いた供試体から新たにドリル粉末(約6g)を採取し、そのうち約5gを用いて塩分量測定を、約1gを用いて骨材量測定を行い、骨材量測定による補正の効果を検証した。

(2) 実験結果と考察

測定を行った各試料に含まれるペースト分の割合と塩化物イオン量測定結果の関係を図-4に示す。補正を行うことで試料中のペースト分の割合に関わらず全塩化物イオン量が一定となる傾向が見られる。

表-3 均一な塩分量を含むコンクリート供試体の測定結果

試料	混入した塩化物イオン量(kg/m ³)	全塩化物イオン量		可溶性塩化物イオン量	
		平均値(kg/m ³)	変動係数(%)	平均値(kg/m ³)	変動係数(%)
コア	5.0	4.15	7.6	3.20	3.6
	1.2	1.05	8.0	0.55	9.3
	0.3	0.33	11.6	0.18	10.9
	5.0	4.06	11.6	3.00	14.1
ドリル	1.2	1.09	20.5	0.56	20.2
	0.3	0.40	14.4	0.19	23.7



※混入塩化物イオン量5kg/m³の供試体を使用した。

図-4 ドリル粉末中のペースト分の割合と塩化物イオン量の測定結果の関係

補正前後の測定結果を比較して表-4に示す。ドリル粉末中の骨材量が配合上の骨材量よりも少ない場合が多かったので、全塩化物イオン量の平均値は、補正により小さくなった。変動係数については、補正前には12.9%であったものが補正後には6.9%とほぼ半分になり、骨材量の測定結果を利用して補正することで塩化物イオン量測定結果のばらつきが小さくなった。

5.2 試料中の骨材分の割合の変動に関する検討

(1) 検討方法

前節の検討から、試料中の骨材量を測定することで、サンプリングに伴う誤差をある程度軽減できることが確認された。そこで、次に試料に含まれる骨材分の割合の変動という観点から、コア試料およびドリル粉末の均一性について調べた。

この検討には塩害による劣化のため撤去された実橋の桁から採取したコア試料およびドリル粉末を使用した。試料の採取方法や調整方法は前章までとほぼ同様である。コア試料は一箇所あたり約90gを採取し、そのうち約1gを分取して骨材量の測定を行った。ドリル試料は一箇所あたり約8gを採取し、そのうち約1gを分取して骨材量の測定を行った。コア試料は6箇所、ドリル試料は20箇所から採取した。

(2) 実験結果と考察

試料に含まれる骨材分の割合の平均値および変動係数を表-5に示す。

試料に含まれる骨材分の割合の平均値については、コア試料とドリル粉末の違いは明確には認められず、試料採取方法の違いによって変化することはなかった。したがって、簡易な試料採取方法としてドリル粉末を使用した場合でも、塩分量測定結果は、その平均では、コア試料を用いた場合と同程度になるものと考えられる。

一方、測定結果の変動係数を見ると、コア試料と比較してドリル粉末の方が大きくなっている。これは、ドリル粉末の方が一箇所あたりの試料採取量が少ないため、試料中に含まれるペースト分と骨材分の割合が大きく変動したものと考えられる。

ここで、試料採取を行うコンクリートに含まれる塩化物イオン量が平均で1.2kg/m³、試料中の骨材分の割合が平均で0.67、各試料に含まれる骨材分の割合の変動幅が±2σと仮定し、骨材分の割合の変動による塩分量測定結果の変動範囲を算出すると、ここで検討した約90gの試料（コア試料）

表-4 骨材量の測定による補正結果

	全塩化物イオン量	
	補正前	補正後
平均値 (kg/m ³)	4.37	3.80
変動係数 (%)	12.9	6.9

表-5 試料中に含まれる骨材分の割合

試験採取位置 (mm)	コア試料		ドリル粉末	
	平均値	変動係数 (%)	平均値	変動係数 (%)
0~10	0.59	6.8	0.65	6.7
10~20	0.69	5.0	0.69	7.6
20~30	0.70	2.1	0.68	8.0
30~40	0.68	1.8	0.70	8.5
40~50	0.64	5.7	0.68	7.5
50~60	0.63	5.2	0.64	6.6
60~70	0.65	4.5	0.64	9.7

※試料採取位置は、構造物表面からの距離を指す。

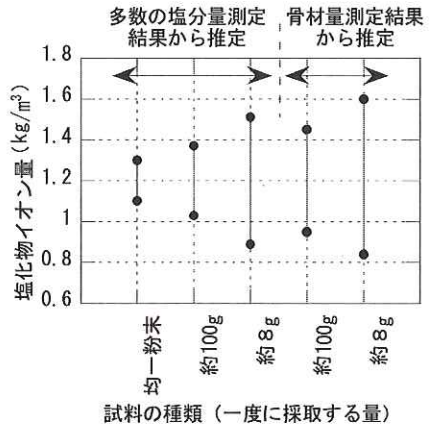


図-5 塩分量測定結果の予想される変動幅

の場合0.95~1.45kg/m³、約8gの試料（ドリル粉末）の場合0.84~1.60kg/m³となる。

サンプリングした試料に含まれる骨材量の変動幅から推定される塩分量測定結果の変動幅は、実際に塩分量を繰り返し測定した結果から算出された値（4.2節の検討結果）と概ね一致している。したがって、同一の塩分量を含むコンクリートから採取した試料の塩分量測定結果が変動するのは、試料のサンプリング誤差としてほぼ説明できるものと考えられる（図-5）。

ところで、骨材量と試料採取位置の関係に着目すると、構造物表面からの距離が0~10mmの位置では、試料に含まれる骨材の割合が他の箇所より小さくなっている。同様に、構造物の表面から10~40mmの位置で骨材量の割合が比較的大き

く、50～70mmの位置ではやや少なくなる傾向が見られる。骨材分の割合が採取位置によって異なるのは、せき板効果によるものと考えられる。塩分量の測定結果にせき板効果が強く現れるとすると、深さ方向に測定した塩化物イオン分布の評価の際に、骨材量測定結果による補正を行うことも検討する必要があるものと考えられる。この点については、今後さらに検証する必要がある。

6. まとめ

硬化コンクリート中に含まれる塩分量測定の誤差について、以下の知見が得られた(図-6)。

- (1) 一人の測定者が塩分量測定を行った場合、塩分の抽出・定量の過程に起因する測定誤差は小さく、測定結果の再現性は高い。一方で、測定結果には個人差が見られ、平均値が10%程度異なる場合もあった。
- (2) 測定結果に個人差が生じた原因は、塩分の抽出過程にあるものと推測される。
- (3) 塩分量測定結果の誤差を変動係数で表すと、種々の検討結果の平均では、試料量を考慮する必要がないような均一試料の場合4%、約100gのコア試料の場合7%、約8gのドリル粉末の場合13%であった。一度に採取する試料量が少ないほど試料中のペースト分の含有割合が変動し、測定結果の変動係数が大きくなるものと考えられる。
- (4) 約5gのドリル粉末を用いた場合でも、試料中に含まれる骨材分の測定結果に応じた補正を行うことで、約100gのコア試料を用いた場合と同程度の測定精度を得ることができた。
- (5) コア試料とドリル粉末の間に、試料採取方法の違いに起因した塩分量測定結果の平均値の違いは認められなかった。

本検討から、塩分量測定の過程におけるさまざま

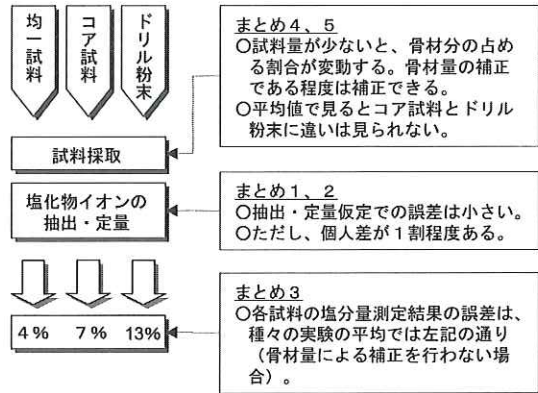


図-6 検討結果のまとめ

な誤差要因やその大きさについて概ね明らかになった。今後は、これらの誤差を考慮した上で、点検・調査の目的に合致した合理的な調査方法を選定する方法や、測定結果を評価する方法について検討する予定である。

参考文献

- 1) 硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法、日本コンクリート工学協会、JCI-SC4
- 2) 湯浅 昇ほか：ドリル削孔粉を用いたコンクリート中の塩化物イオン量の現場試験方法の提案、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.21, No.2, pp.1303-8, 1999.6
- 3) 例えば、東川孝治ほか：ドリルを用いた塩分量簡易測定法の実構造物への適用に関する研究、コンクリート高学年持論文集、Vol.25, No.1, pp.1607-12, 2003.7
- 4) 松浦誠司ほか：ドリル粉末を用いた塩化物イオン量測定の精度、コンクリート工学年次論文集、Vol.26, No.1, pp.2031-36, 2004.7
- 5) 土木学会：コンクリートの塩化物イオン拡散係数試験方法の制定と基準化が望まれる支援方法の動向、コンクリート技術シリーズ55、2003.9

古賀裕久*



独立行政法人土木研究所技術推進本部構造物マネジメント技術チーム主任研究員
Hirohisa KOGA

松浦誠司**



前 独立行政法人土木研究所技術推進本部構造物マネジメント技術チーム交流研究員
Seiji MATSUURA

渡辺博志***



独立行政法人土木研究所技術推進本部構造物マネジメント技術チーム主席研究員
Hiroshi WATANABE