

論文 硝酸銀溶液噴霧による硬化コンクリートの塩化物イオン浸透深さ測定に及ぼす変色境界の移動および中性化の影響

Effects of Discolored Boundary Movement and Carbonation on Measurement for Penetration Depth of Chloride Ions into Hardened Concrete by Spraying AgNO₃ Solution

○戸邊 ころろ^{*1}・澤本 武博^{*1}・青木 優介^{*2}・森濱 和正^{*1}・川俣 孝司^{*3}

Kokoro TOBE, Takehiro SAWAMOTO, Yusuke AOKI, Kazumasa MORIHAMA and Koji KAWAMATA

要旨：本研究では、硝酸銀溶液噴霧後の経過時間とともに生じる変色境界の移動、変色境界における全塩化物イオン量、中性化の対応として水酸化ナトリウム溶液噴霧および紫外線照射について検討した。その結果、変色境界は、硝酸銀溶液の噴霧後の経過時間に伴い移動するが、60分程度でその移動はほぼ収まる。また、試料がかなり乾燥している場合には精製水の事前噴霧が、試料が中性化している場合には水酸化ナトリウム溶液の事前噴霧が有効である。

キーワード：コンクリート、塩化物イオン浸透深さ、硝酸銀溶液、変色境界、中性化

1. はじめに

硬化コンクリート中の塩化物イオンの浸透状況を簡易に調べる方法として、コンクリート断面に硝酸銀溶液を噴霧して塩化物イオン浸透深さを測定する方法がある^{1),2),3),4),5)}。しかし、この測定方法に関する詳細な規定はなく、また中性化が進行したコンクリートでは、変色境界を見誤る可能性も指摘されている⁶⁾。

本研究では、硝酸銀溶液噴霧後の経過時間とともに生じる変色境界の移動、変色境界における全塩化物イオン量、中性化の対応として水酸化ナトリウム溶液噴霧および紫外線照射について検討した。

供試体を割裂し、割裂面に0.1mol/Lの硝酸銀溶液をやや浮くくらい噴霧した。硝酸銀溶液噴霧の様子を写真-1に示す。その後、所定の時間経過した後に塩化銀沈殿による白色領域と酸化銀沈殿による褐色領域の境界（変色境界）を判別し、コンクリート表面から変色境界までの距離（塩化物イオン浸透深さ）を測定した。測定箇所は、割裂した円柱供試体の片面を15mm間隔

表-2 試験水準

試験項目		乾燥期間			
		1週間	4か月	1年	
変色境界の移動に関する実験	常温静置	N-Fc36 N-Fc60 BB-Fc27 BB-Fc27(40mm)	N-Fc36 N-Fc60 BB-Fc27 BB-Fc27(40mm)	—	
	精製水事前噴霧	—	N-Fc36 N-Fc60 BB-Fc27 BB-Fc27(40mm)	—	
	ドライヤー使用	—	—	BB-Fc36	
変色境界における全塩化物イオン量に関する実験		—	N-Fc36 N-Fc60 BB-Fc27 BB-Fc27(40mm)	—	
中性化に関する実験	水酸化ナトリウム溶液事前噴霧		—	—	N-Fc18 BB-Fc36
	紫外線照射	日光	—	—	N-Fc18 BB-Fc36
		フラックライト	—	—	BB-Fc36

2. 実験概要

2.1 試験水準

コンクリートの配合を表-1に示す。実験では、セメントの種類、呼び強度、粗骨材最大寸法を変化させた配合のコンクリートを使用した。供試体の寸法はφ100×200mmとし、NaCl濃度10%の塩水に1ヶ月間浸漬した。そして、所定の期間供試体を乾燥させた後、

表-1 コンクリート配合表

記号	セメント種類	呼び強度	粗骨材の最大寸法 (mm)	W/C (%)	スラブ (cm)	単位量 (kg/m ³)				
						W	C	S	G	Ad
N-Fc27	普通ポルトランドセメント(N)	27	20	51.5	12.0	166	323	791	1003	3.88
N-Fc36		36		44.0	18.0	170	387	793	935	3.48
N-Fc60		60		31.0	60.0 [*]	170	549	773	851	7.69
BB-Fc27	高炉セメントB種(BB)	27		53.5	18.0	182	341	822	924	4.09
BB-Fc36		36		44.0	18.0	170	387	793	935	3.48
BB-Fc27(40mm)		27		51.5	12.0	160	311	754	1067	3.73

*:スラブフロー

*1 ものつくり大学 技能工芸学部建設学科

*2 木更津工業高等専門学校 環境都市工学科

*3 株式会社中研コンサルタント

Dept. of Building, Institute of Technologists

Dept. of Civil and Environmental Eng., N.I.T. Kisarazu College.

CHUKEN CONSULTANT Co.,Ltd.



写真-1 硝酸銀溶液噴霧の様子

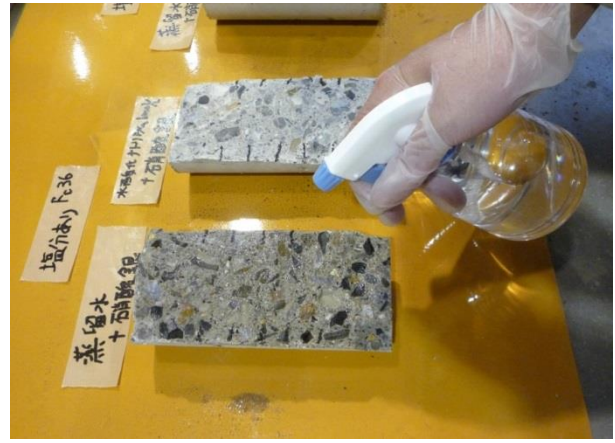


写真-2 精製水噴霧の様子



写真-3 水酸化ナトリウム溶液噴霧の様子

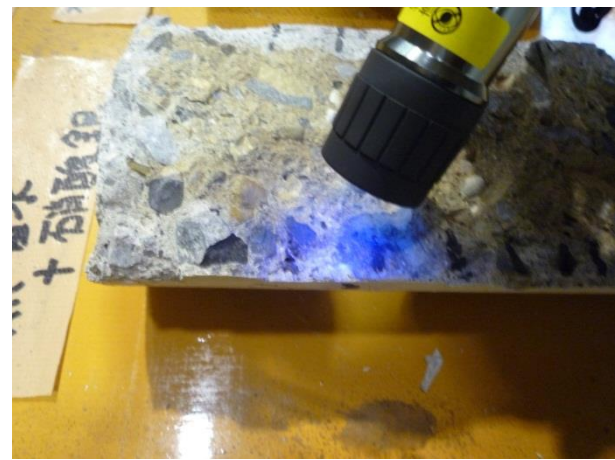


写真-4 ブラックライト照射の様子

で10ヶ所ずつ、両面で合計20ヶ所とし、ノギスで測定して平均値を塩化物イオン浸透深さとした。

試験水準を表-2に示す。試験項目は「変色境界の移動に関する実験」、「変色境界における全塩化物イオン量に関する実験」、「試料の中性化に関する実験」とし、供試体の乾燥期間は、供試体を塩水から取り出して割裂するまでの期間を表している。

2.2 変色境界の移動に関する実験

実験では、硝酸銀溶液を噴霧した後、直後、常温で15分、30分、1時間、2時間、4時間経過した後に塩化物イオン浸透深さを測定した。また、供試体がかなり乾燥している乾燥期間4ヶ月の場合には、写真-2に示したように精製水を割裂面にやや浮くくらい事前に噴霧しておく、水がしみ込んだ後に硝酸銀溶液を噴霧する方法も行った。また、変色境界が安定する時間を早めることを目的として、ドライヤーを使用する場合には、硝酸銀溶液を噴霧後約1分間ドライヤーで加熱した後に所定の経過時間で塩化物イオン浸透深さを測定した。

2.3 変色境界における全塩化物イオン量に関する実験

供試体の乾燥期間は4ヶ月とし、2.2と同様の手順で

塩化物イオン浸透深さを測定した。全塩化物イオン量の測定には、(一社)日本非破壊検査協会規格NDIS 3433に示されている炭酸塩を用いる方法により求めた^{7),8)}。

2.4 試料の中性化に関する実験

試料が中性化していると、水酸化イオンが失われるため、写真-3に示したように1mol/Lあるいは2mol/Lの水酸化ナトリウム溶液を割裂面にやや浮くくらい事前に噴霧しておく、溶液がしみ込んだ後に硝酸銀溶液を噴霧する方法を行った。なお、水酸化ナトリウム溶液の濃度の選定は、6%あるいは10%水酸化ナトリウム溶液を用いた既往の研究を参考にしたことによる⁹⁾。また、塩化銀沈殿を確認することを目的として、紫外線照射による方法を、日光および写真-4に示したブラックライト照射について実験を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 変色境界の移動に関する検討

経過時間と塩化物イオン浸透深さの関係を図-1および図-2に示す。また、経過時間と供試体の変色境界の移動の一例を写真-5に示す。いずれの配合においても噴霧直後から変色境界の移動が始まり、経過時間60分

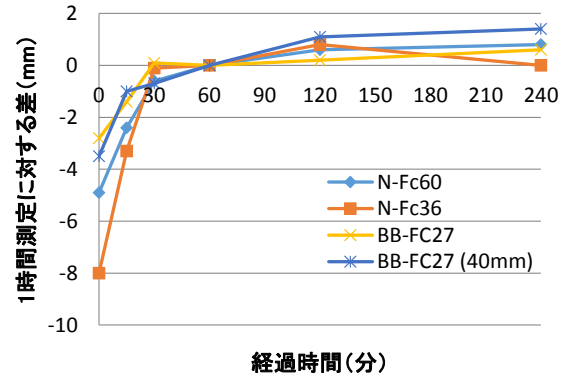
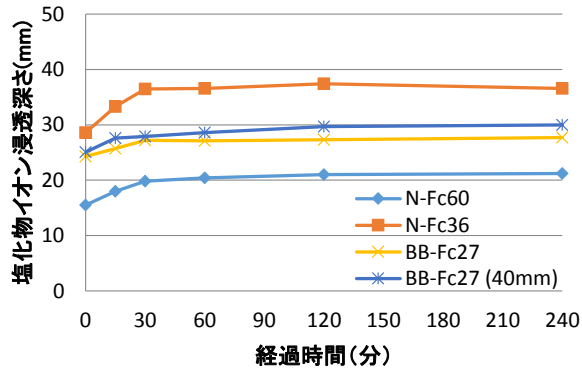


図-1 塩水浸漬後1週間乾燥させた供試体

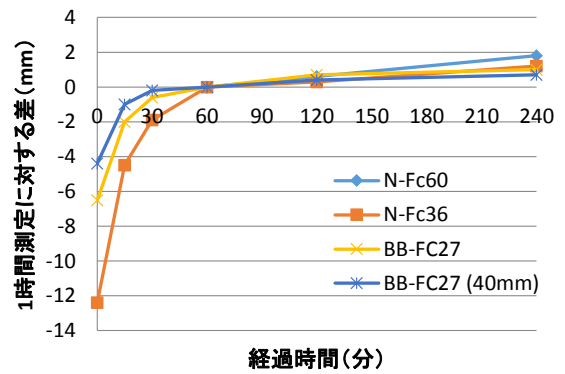
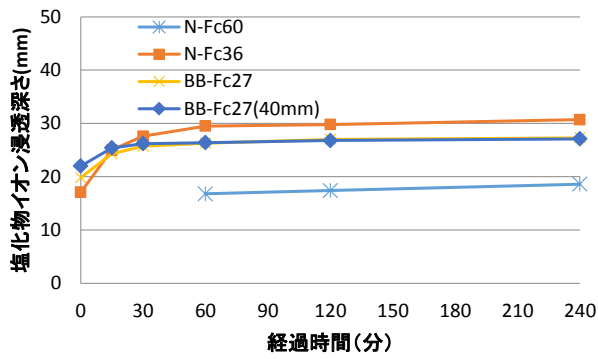
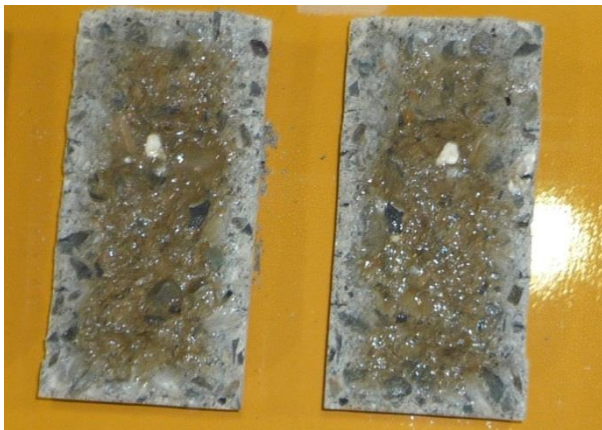
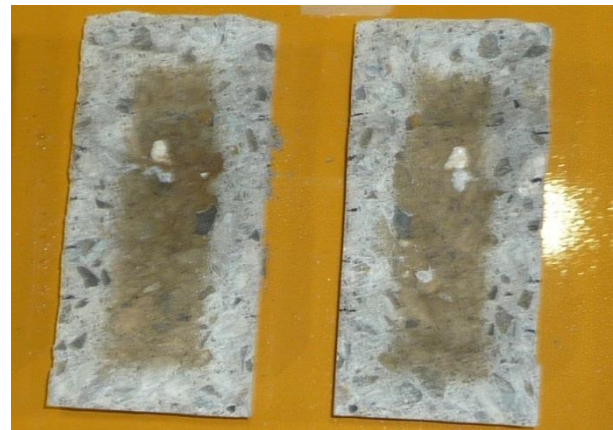


図-2 塩水浸漬後4ヶ月乾燥させた供試体(精製水事前噴霧なし)



硝酸銀溶液噴霧直後



硝酸銀溶液噴霧後15分



硝酸銀溶液噴霧後30分



硝酸銀溶液噴霧後60分

写真-5 経過時間と供試体の変色境界の移動の一例(BB-Fc27:乾燥期間1週間)

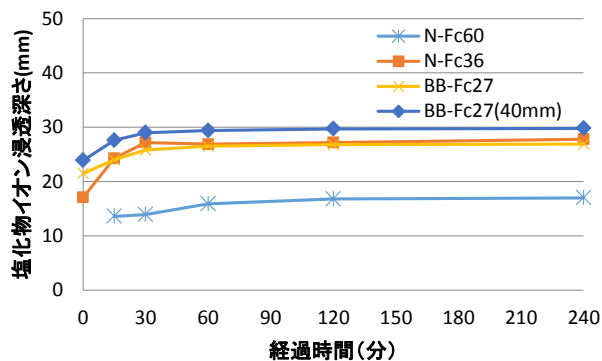


図-3 塩水浸漬後4ヶ月乾燥させた供試体(精製水事前噴霧あり)

程度で移動はほぼ収まるようである。図-1 および図-2の右図のように、噴霧直後に塩化物イオン浸透深さを測定すると、経過時間60分に比べて10mm程度浅く測定される場合もあり、危険側に判定される。この傾向は、図-1(供試体を塩水浸漬後1週間乾燥)に比べて図-2(供試体を塩水浸漬後4週間乾燥)の方が大きく、供試体がより乾燥している場合に傾向が大きい。これは、供試体が乾燥しているほど、塩化物イオンが溶け出すのに時間がかかるためと考えられる。また、N-Fc60の供試体においては、噴霧直後～30分後までは変色境界が明瞭でなく(図-2のプロットがない部分)、塩化物イオン浸透深さを測定することが困難であった。なお、図-1に比べて図-2の塩化物イオン浸透深さが全体的に小さいのは、供試体を静置している期間に塩化物イオンが濃度の濃い部分から薄い部分に移動していることが考えられる。

精製水を事前噴霧した場合の経過時間と塩化物イオン浸透深さの関係を図-3に示す。図-3の左図より、精製水を事前噴霧すると、N-Fc60の場合に噴霧から15分に変色境界が明瞭になり、また写真-6に示したように、精製水を事前噴霧しておく方が変色境界が鮮明に現れる場合もあった。図-2の左図(精製水の事前噴霧なし)と図-3の左図(精製水の事前噴霧あり)を比べると、それぞれの配合における塩化物イオン浸透深さ

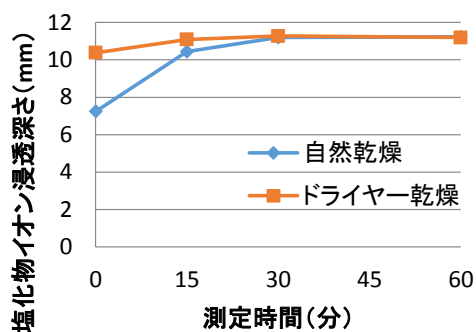
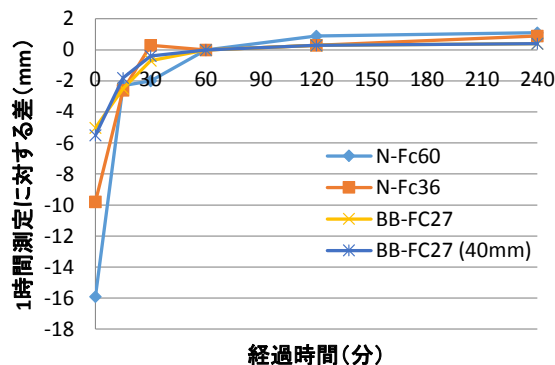


図-4 乾燥条件の違いによる塩化物イオン浸透深さ



硝酸銀溶液のみ噴霧 精製水の事前噴霧あり

写真-6 精製水の事前噴霧の影響(N-Fc60)

の差異は小さいため、試料が乾燥している場合、精製水の事前噴霧は有効な手段になると考えられる。

ドライヤーを使用した場合の経過時間と塩化物イオン浸透深さの関係を図-4に示す。硝酸銀溶液を噴霧後にドライヤーで測定面を乾燥させると、写真-7に示したように変色境界が直ちに目やすくなり、経過時間に伴う変色境界の移動は、常温で乾燥させる場合に比べて極端に少なく、噴霧から15分程度で変色境界の移動はほぼ収まった。これは、ドライヤーで測定面を加熱すると、塩化物イオンが溶け出しやすいためと考えられる。



写真-7 ドライヤーにより1分間乾燥(BB-Fc36)

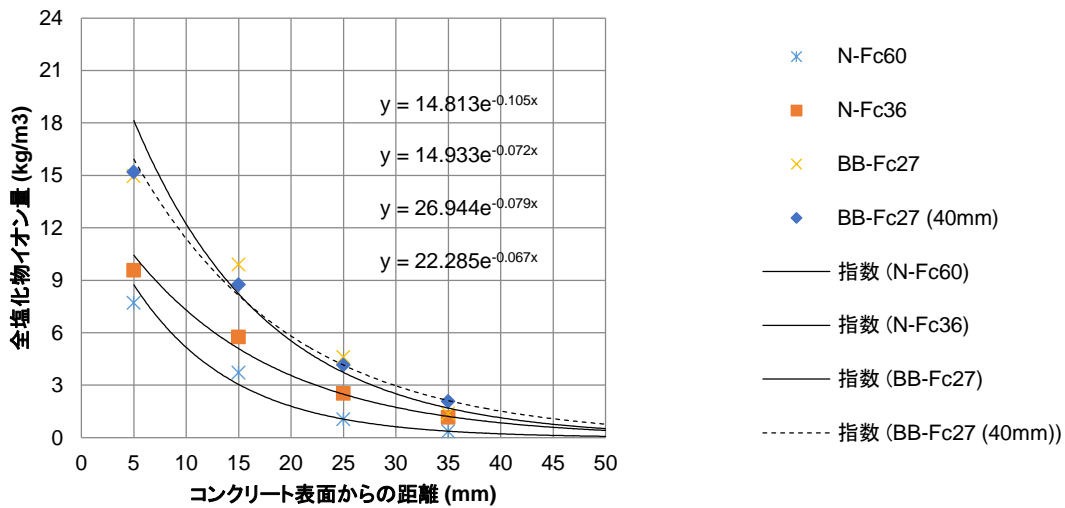


図-5 コンクリート表面からの距離と全塩化物イオン量

表-3 乾燥期間4ヶ月の全塩化物イオン量

変色境界における全塩化物イオン量 (kg/m³)

測定時間	0	15	30	60	120	240
N-Fc60	—	—	—	2.68	2.46	2.29
N-Fc36	4.36	2.54	2.08	1.96	1.92	1.81
BB-Fc27	5.29	3.98	3.54	3.35	3.22	3.17
BB-Fc27(40mm)	4.80	3.78	3.51	3.44	3.35	3.32

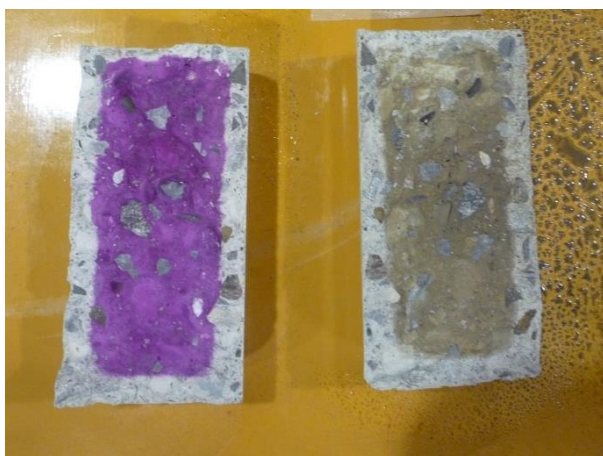
60分後の測定値に対する全塩化物イオン量の差 (kg/m³)

N-Fc60	—	—	—	0.00	-0.22	-0.39
N-Fc36	2.40	0.58	0.12	0.00	-0.04	-0.15
BB-Fc27	1.95	0.64	0.19	0.00	-0.13	-0.18
BB-Fc27(40mm)	1.37	0.34	0.07	0.00	-0.09	-0.11

3.2 変色境界における全塩化物イオン量の検討

コンクリート表面からの距離と全塩化物イオン量の関係を図-5に示す。そして、図-5からそれぞれの配合および経過時間の変色境界における全塩化物イオン量を表すと、表-3のようになる。経過時間60分の変色境

界における全塩化物イオン量は、普通ポルトランドセメント用いた供試体で概ね2kg/m³前後、高炉セメントB種を用いた供試体で概ね3kg/m³超となった。いずれの場合も、鋼材が腐食する可能性に達している塩化物イオン量であり、硝酸銀溶液を噴霧して塩化物イオン



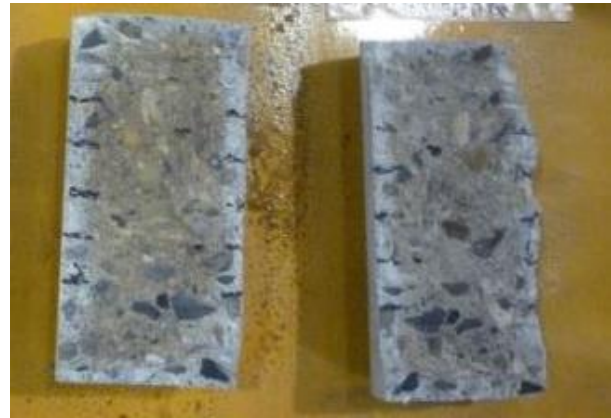
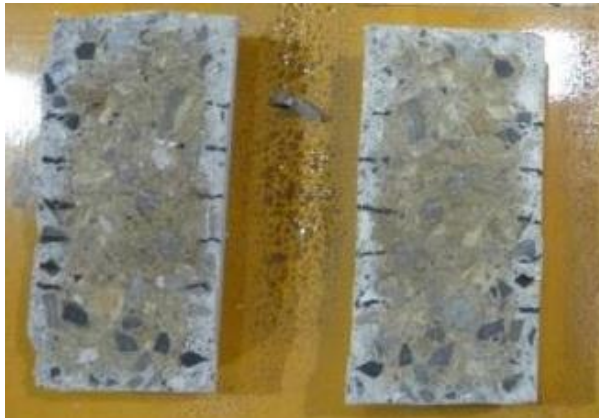
フェノールフタレイン溶液噴霧 硝酸銀溶液噴霧

写真-8 中性化はしているが塩化物イオンが浸透していない供試体への溶液噴霧(N-Fc18)



硝酸銀溶液噴霧 水酸化ナトリウム溶液噴霧

写真-9 中性化している供試体への水酸化ナトリウム溶液の噴霧(N-Fc18)



精製水事前噴霧 1mol/L 水酸化ナトリウム溶液事前噴霧

精製水事前噴霧 2mol/L 水酸化ナトリウム溶液事前噴霧

写真-10 水酸化ナトリウム溶液の事前噴霧の影響(BB-Fc36)

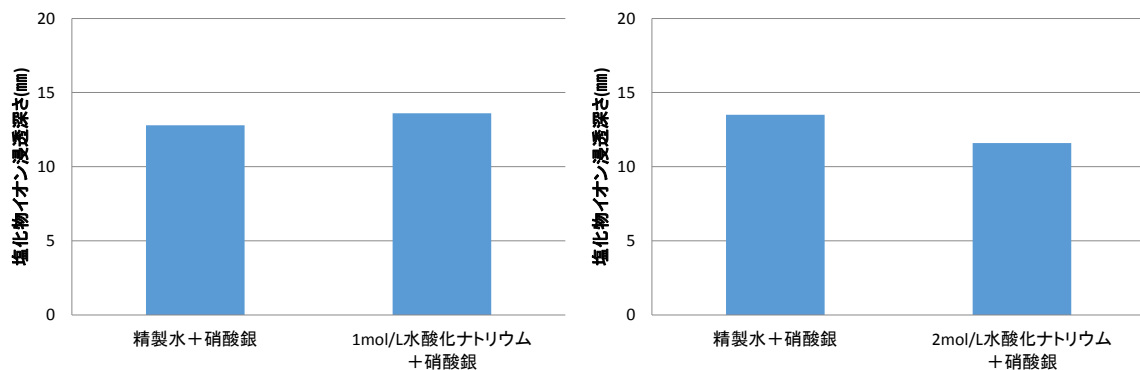


図-6 水酸化ナトリウム溶液事前噴霧の影響

浸透深さを測定することで、鋼材腐食の可能性の有無を簡易に確かめることができると考えられる。しかし、変色境界の測定のタイミングによって、変色境界における塩化物イオン量は大きく異なり、例えば、硝酸銀溶液を噴霧して直ちに变色境界を測定すると、60分経過してから測定した場合に比べて、塩化物イオン量が 2kg/m^3 程度大きい箇所でも塩化物イオン浸透深さを測定する結果となる。そのため、変色境界における塩化物イオン量あるいは鋼材腐食の可能性の有無を判断するためには、変色境界の測定のタイミングを定めておく必要があると考えられ、変色境界の移動がほぼ収まる噴霧後60分程度が実用的と考えられる。

3.3 試料の中性化の対応に関する検討

塩分が浸透していない供試体にフェノールフタレイン溶液と硝酸銀溶液を噴霧した状況を写真-8に示す。塩分が浸透していないにも関わらず硝酸銀溶液を噴霧した右側の割裂面にも変色境界が生じ、その変色境界は左側の中性化深さと同じ位置に現れた。これは、コンクリートが中性化すると水酸化物イオンが失われるため、褐色を呈する酸化銀が生成しないことによると考えられる。しかし、写真-9に示したように水酸化ナ

トリウム溶液を事前に噴霧し、水酸化物イオンを供給しておくことで、塩化物イオンが浸透して中性化している部分でも褐色を呈するため、中性化の影響をキャンセルできると考えられる。精製水を事前噴霧した場合と水酸化ナトリウム溶液を事前噴霧した場合の塩化物イオン浸透深さを図-6および写真-10に示す。1mol/Lおよび2mol/Lの水酸化ナトリウム溶液を事前噴霧しても精製水を事前噴霧した場合と同程度の塩化物イオン浸透深さとなり、試料が中性化していると疑われる場合には、水酸化ナトリウム溶液の事前噴霧は有効な手段と考えられる。

日光による紫外線照射の影響を写真-11および写真-12に示す。写真-12のように硝酸銀溶液を噴霧した測定面を日光に当てると、10分程度で塩化銀沈殿による白色がダークグレイ(黒っぽい)に変色した。これは、紫外線により塩化銀が光分解を起こし銀単体となり黒っぽくなるためと考えられ、塩化銀が中性化による変色境界かを判別できると考えられる。また、写真-13および写真-14に示したように塩化銀による白色沈殿にブラックライトを10分程度照射すると、同様の傾向が見受けられた。

4. まとめ

- (1) 変色境界は、硝酸銀溶液の噴霧後の経過時間に伴い移動するが、60分程度でその移動はほぼ収まった。
- (2) 試料が乾燥している場合には、精製水を測定面に事前に噴霧しておき、その後硝酸銀溶液を噴霧することで、変色境界が判別しやすくなる。
- (3) 変色境界における塩化物イオン量は、硝酸銀溶液を噴霧してから測定するまでの経過時間によって大きく異なるため、測定する時間を硝酸銀溶液を噴霧して60分後に定めるとよい。
- (4) 中性化したコンクリートには、水酸化ナトリウム溶液を測定面に事前に噴霧しておき、その後硝酸銀溶液を噴霧することで、塩化銀沈殿による変色境界を判別できる。また、紫外線を照射することで塩化銀の生成の有無を判別できる。

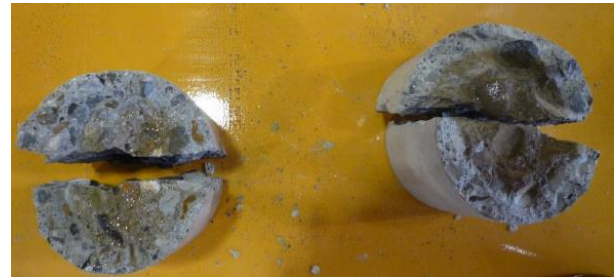
今後は、試料が中性化している場合について、事前噴霧する水酸化ナトリウム溶液の濃度など、さらに実験を行う予定である。

謝辞

本研究を行うにあたり、(一社)日本非破壊検査協会「NDIS 3437 硝酸銀溶液を用いたコンクリートの塩化物イオン浸透深さの試験方法 WG」の皆様、ならびにものづくり大学建設学科澤本研究室の皆様にご多大なご協力を賜りました。ここに記して深謝いたします。

参考文献

- 1) Nobuaki Otsuki, Shigeyoshi Nagataki, Kenji Nakashita: Evaluation of AgNO₃ Solution Spray Method for Measurement of Chloride Penetration into Hardened Cementitious Matrix Materials, ACI Material Journal / November-December, Title no.89-M64, pp.587-592, 1992
- 2) 大即信明: 硝酸銀噴霧法によるセメント硬化体の塩化物イオンの意味, 東京工業大学土木工学科研究報告, No.42, pp.11-18, 1990
- 3) Fuqiang He, Caijun Shi, Qiang Yuan, Changping Chen, Keren Zheng : AgNO₃-based colorimetric methods for measurement of chloride penetration in concrete Construction and Building Materials, Volume 26, Issue 1, January, pp.1-8, 2012
- 4) 青木優介, 佐藤一也, 嶋野慶次: 硝酸銀溶液噴霧法の諸条件の変化による影響と鋼材腐食原因推



塩化物イオンによる境界 中性化による境界
写真-11 硝酸銀溶液噴霧後の変色境界



塩化物イオンによる境界 中性化による境界
写真-12 日光による紫外線照射



写真-13 ブラックライトによる紫外線照射



写真-14 紫外線照射拡大

- 定方法としての実用性に関する考察, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.832-837, 2012
- 5) 澤本武博ほか: 硝酸銀溶液噴霧法によるコンクリートの塩化物イオン浸透深さに及ぼす試料採取方法の影響, 日本非破壊検査協会平成 25 年度春季講演大会講演概要集, pp.27-30, 2013
 - 6) 青木優介, 澤本武博, 嶋野 慶次: 硝酸銀溶液噴霧法による塩化物イオン浸透深さ測定におけるいくつかの経験的知見, コンクリート工学年次論文集, 第 35 巻, No.1, pp.1843-1848, 2013.7
 - 7) 日本非破壊検査協会規格: NDIS 3433 硬化コンクリート中の塩化物イオン量の簡易試験方法, 2018
 - 8) 原田七瀬ほか: 硬化コンクリートの塩化物イオン量の簡易試験方法に関する適用性の検証, 日本非破壊検査協会平成 28 年度秋季講演大会講演概要集, pp.129-132, 2016
 - 9) M. Collepardi : Quick method to determine free and bound chlorides in concrete, RILEM International Workshop on Chloride penetration into concrete, Saint Remy-les-Chevreuse, pp. 10-16, 15-18 October, 1995.