

硝酸銀溶液の噴霧による塩化物イオン浸透深さ測定方法に関する 既往の知見と今後の課題

Existing knowledge and future subjects on measuring method of chloride ion penetration depth by spraying silver nitrate solution

○青木 優介	澤本 武博	森濱和正	川俣孝治
YUSUKE AOKI	TAKEHIRO SAWAMOTO	KAZUMASA MORIHAMA	KOJI KAWAMATA
木更津工業高等専門学校	ものづくり大学	ものづくり大学	(株)中研コンサルタント
N. I. T. Kisarazu College	Institute of Technologists		Chuken Consultant Co. Ltd.

概 要

コンクリート内部への塩化物イオンの浸透深さを簡易かつ視覚的に測定できる方法として、コンクリートの断面に硝酸銀溶液を噴霧する方法がある。現在、日本非破壊検査協会にて同方法の規格化が進められており、規格の素案も整えられつつある。

本稿では、同規格のさらなる洗練をはかるために、現段階の素案で想定されている測定方法の概要を紹介し、それに至った経緯について既往の知見をふまえながら論じる。また、同測定方法に関する今後の課題についても論じる。

キーワード (硝酸銀溶液, 噴霧, 塩化物イオン, 規格化)

1. まえがき

塩化物イオン (Cl^-) のコンクリート内部への浸透は、内部に埋設されている鉄筋を腐食させる原因となる。このことを防ぐために、構造物の新設および維持管理の場面にて、コンクリート内部への Cl^- の浸透深さの測定がもとめられることがある。すなわち、新設の場面では採用するコンクリートが有する Cl^- 浸透抵抗性を正しく評価するために、維持管理の場面では今後の Cl^- の浸透具合を評価するために、 Cl^- の浸透深さの測定がもとめられることがある。

従来、 Cl^- の浸透深さの測定方法としては、 Cl^- が浸透したコンクリート供試体やコア供試体を Cl^- の浸透面から数十 mm ごとの深さで切断し、各切断片を粉砕して粉末試料とし、各試料中に含まれる Cl^- 量を化学分析で定量することで、浸透面から内部までの Cl^- 量分布をもとめる方法が採られてきた。しかし、この方法では供試体の切断や粉砕、試料の化学分析といった手間が生じるため、これを非破壊検査の観点から簡易化にすることに期待が寄せられている。

コンクリートの断面に硝酸銀溶液を噴霧する方法は、上述の簡易化を実現する方法として、国内外の研究者らにより開発・検討されてきた¹⁾。2018年9月現在、日本非破壊検査協会において同方法の規格化が進められており、規格の素案も作成されつつある。著者らはその主要な役割を担っているが、現段階における規格の素案とそれに至った経緯、また、今後の課題について紹介することで、同規格のさらなる洗練をはかりたいと考えている。

本稿では、以上の背景のもと、規格の素案で想定されている同方法の概要について紹介し、それに至った経緯を既往の知見などをふまえて論じる。また、今後の課題についても論じる。

2. 規格の素案で想定されている試験方法

2017年4月、日本非破壊検査協会鉄筋コンクリート構造物の非破壊検査部門のもとにNDIS3437硝酸銀溶液の噴霧による硬化コンクリートの塩化物イオン浸透深さ試験方法原案作成準備WG（委員長：澤本武博）が設置され、規格の制定に向けた議論が重ねられてきた。2018年9月現在、同規格の素案として想定されているCl⁻浸透深さ試験方法の基本的な流れを図1に示す。

試験の対象とするのは、外部からCl⁻の浸透を受けた硬化コンクリートである。たとえば、塩水に浸漬されていた供試体や構造物から採取されたコアなどがこれに該当する。

これらを割裂する、あるいは、乾式コンクリートカッターで切断するなどして得られた断面を試験面として硝酸銀溶液を噴霧する。硝酸銀溶液の濃度は0.1mol/Lを標準とし、その噴霧量は溶液が試験面にやや浮く程度の量とする。

硝酸銀溶液の噴霧直後から、試験面には白色を呈する領域と褐色を呈する領域が現われてくる。前者の原因はコンクリートの細孔溶液中に溶解していたCl⁻と銀イオン（Ag⁺）との結合で生じた白色の塩化銀沈殿の発現である。後者の原因は細孔溶液中に溶解していた水酸化イオン（OH⁻）とAg⁺との結合で生じた褐色の酸化銀沈殿の発現である。両領域の境界は比較的明瞭であり、素案ではそれを変色境界と称している。そして、Cl⁻浸透深さとはCl⁻の浸透面から変色境界までの深さと定義している。ただし、素案ではCl⁻浸透深さを測定するまでに、硝酸銀溶液を噴霧してから60分を標準として、供試体を暗所で静置することを提案している。Cl⁻浸透深さの測定方法については、JIS A 1152 コンクリートの中酸化深さの測定方法に準じている。

①試験対象の例



塩水浸漬供試体

コア

②試験面の準備



割裂

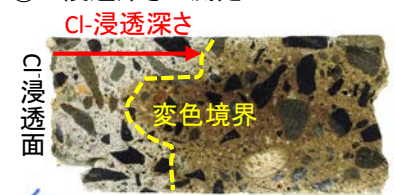
乾式カッターで切断

③硝酸銀溶液の噴霧



濃度は0.1mol/Lを標準とする。
溶液が試験面にやや浮く程度に。
噴霧後は供試体を暗所に静置。

④Cl⁻浸透深さの測定



静置後60分での測定を標準とする。
中性化深さ測定方法に準じる。

図1 素案での試験方法の流れ

3. 素案の試験方法に至った経緯

(1) 試験面について

硝酸銀溶液を噴霧する試験面は、割裂面あるいは乾式コンクリートカッターでの切断面（はつり面も可）としている。コアの側面を試験面としたい要望もあると考えられるが、著者らの検討によると²⁾、湿式法で採取されたコア側面ではCl⁻の分布が採取時の水流によって乱されてしまうこと、乾式法で採取されたコア側面では塩化銀沈殿が採取時の熱負荷による極度の乾燥によって発現しにくくなってしまふことが確認されている。したがって、やむを得ずコア側面を試験面とする場合には、Cl⁻浸透深さの測定値を参考値扱いとするように注記している。

(2) 硝酸銀溶液のみを噴霧することについて

コンクリートの断面に硝酸銀溶液を噴霧することでCl⁻の浸透状況を可視化しようとする試験方法にはもともと3つある¹⁾。それは、①フルオレセイン溶液を噴霧したあと硝酸銀溶液を噴霧する方法、②硝酸銀溶液を噴霧したあと1時間置いてからクロム酸カリウム溶液を噴霧する方法、③硝酸銀溶液のみを噴霧する方法、である。特に、①の方法は、1970年にイタリアのColleparidiらによって提案

され³⁾，1978年には同国規格 UNI7928 “Determination of the ion chloride penetration”として規格化されるなど（ただし，試験結果に信頼性に問題ありと指摘され，2000年に廃止されている⁴⁾），これらの試験方法の先駆けとして認識されている。

これら3つの方法のうち，素案では③の方法，つまり，硝酸銀溶液のみを噴霧する方法を採用している。その理由は，3つの方法で得られる試験結果には大差がないと確認されていること^{1)・5)・6)}，それでいて，①の方法では変色境界が不明瞭になりやすいこと^{1)・5)}，②の方法では途中で1時間の待ち時間が生じるうえにクロム酸カリウム溶液の安全性が懸念される⁶⁾こと，などにある。

(3) 硝酸銀溶液の濃度と噴霧量について

素案では，噴霧する硝酸銀溶液の濃度を「標準として0.1mol/L」としている。Colleparadiら³⁾による提案の時点で0.1mol/Lが用いられており，以降の研究者らも同濃度を標準的に用いている¹⁾。Otsukiら⁷⁾は，別途検討を行い，白色領域の視認性の良さや変色境界が現われる位置でのCl⁻濃度の見地からも0.1mol/Lの使用が適切と指摘している。一方，既報⁸⁾に示したが，変色境界は実質的にはコンクリートの細孔溶液中に到達したAg⁺の量と細孔溶液中に溶解しているCl⁻の量とが等しくなる位置に現れると考えられる。このことから，噴霧する硝酸銀溶液の濃度を高低させれば，変色境界位置でのCl⁻濃度もつれて高低すると考えられ，そして，それは事実と認められる^{7)・9)}。したがって，検知したいとするCl⁻量のレベルによっては，噴霧する硝酸銀溶液の濃度を高低させることも有効と考えられたため，0.1mol/Lの濃度はあくまで「標準」とすることとした。

一方，硝酸銀溶液の噴霧量は「試験面に溶液がやや浮く程度の量」と曖昧である。上述の変色境界の発現原理に勘案すれば，硝酸銀溶液の噴霧量を増減させれば，変色境界位置でのCl⁻濃度もつれて高低すると考えられ，やはり，それは事実と認められる⁹⁾。Heら¹⁾は，変色境界位置でのCl⁻濃度は様々な要因によって変動するが，硝酸銀溶液の噴霧量はその最たる要因だと指摘している。そして，本方法の利用価値を高めるためにも，確実な噴霧量を規定すべきだと指摘している。

著者らは，Heら¹⁾の指摘に納得しながらも，確実な噴霧量を規定することは難しいと考えた。たとえば，硝酸銀溶液の噴霧前後の供試体の質量差を測定し，それを試験面の面積で除すれば，単位面積あたりの噴霧量を測定できるように思われる。しかし，スプレーの噴霧むら，試験面の凹凸による表面積の変動，骨材の量や吸水性の差による影響などは，考慮し得ない。試験面の傾きも硝酸銀溶液の偏りを生じさせ，噴霧量を変動させる要因になる。仮に，これら問題をすべてクリアできたとしても，試験面の細孔組織の緻密さが異なれば，肝心の，細孔溶液中に到達しうるAg⁺の量が異なる。つまり，確実な噴霧量を与えることは，作業的にも実質的にも難しいと考えられる。このため，曖昧な表現に留めざるを得なかった。なお「試験面にやや浮く程度の量」とは，試験面全体にできる限り均等に，かつ，反応に十分な量の硝酸銀溶液を噴霧するための表現と考えている。

(5) 塩化物イオン浸透深さの定義について

素案では，Cl⁻浸透深さの定義を「Cl⁻の浸透面から変色境界までの深さ」としている。ただし，変色境界位置でのCl⁻濃度が明確になっていなければ，それは，工学的な意味をもたない。現状では，この濃度について各研究者が各々異なる値を報告している¹⁾。その原因はHeら¹⁾が指摘するように様々な変動要因が結果に影響しているためだと考えられる。ただし，濃度0.1mol/Lの硝酸銀溶液を試験面にやや浮く量だけ噴霧することで現われる変色境界の位置には，設計上の鋼材腐食発生限界濃度に近いか，それをやや上回る程度のCl⁻濃度が含まれていると見込まれる^{1)・7)・10)}。したがって，上述のように定義しているが，変色境界より深い位置にCl⁻が存在しないというわけではないことを素案においても注記している。

(6) 噴霧後、60 分間、暗所で静置することについて

素案では、試験面に硝酸銀溶液を噴霧したあと、60 分を標準として、供試体を暗所で静置してから Cl⁻浸透深さの測定を行なうこととしている。これは、噴霧後に現われた変色境界が、時間の経過とともに Cl⁻濃度の低い方へと移動する現象が生じやすいためである^{2), 10)}。移動の理由は明確になっていないが、著者らは、移動は 60 分程度で概ね終息するケースが多いとする実験結果を報告している¹⁰⁾。なお、NT BUILD 492¹¹⁾の規格中では、硝酸銀溶液の噴霧から 15 分後に Cl⁻浸透深さを測定することが規定されている。素案においても、静置時間の最短は 15 分としている。

一方、その間の供試体を暗所に置くとする理由は、試験面上の白色領域の変色を防ぐことにある。白色のもととなる塩化銀沈殿は、太陽光などに含まれる紫外線を浴びることにより分解し、銀粒子が析出して、灰色から暗灰色へと変色する¹²⁾。この反応を利用することで塩化銀沈殿が生成された領域をより明確に視認しうるとする研究例¹²⁾もあるが、著者らが確認した限りでは、灰色に変化していくことによってコンクリートの地色との区別がつきにくくなる場合もあるように感じられた。そのため暗所に置くこととしている。

4. 今後の課題

細やかな課題も多いが、最大の課題は、試験面の調整方法の確立、および、変色境界位置での Cl⁻量に関するデータの蓄積にあると考えている。前者については、乾燥が進んでいたり、中性化が進んでいたりする場合の試験面にどのような調整を施せば明確な試験結果が得られるかを検討しなければならない¹⁰⁾。後者については、これまでの議論によって試験条件が整えられてきたので、この試験条件のもとで測定される変色境界位置での Cl⁻量がどの程度になるかを、様々なコンクリートを対象として測定することが必要になろう。

参考文献

- 1) Fuqiang He. et al.: AgNO₃-based colorimetric methods for measurement of chloride penetration in concrete, Construction and Building Materials, Vol. 26, pp.1-8, 2012
- 2) 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
- 3) Collepardi M. et al. : Penetration of chloride ions into cement pastes and concretes, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 55, No. 10, pp. 534-535, 1972. 10
- 4) L.V.Real et al. : AgNO₃ spray method for measurement of chloride penetration, ALCONPAT Journal, Vol. 5-2, pp.141-151, 2015. 8
- 5) Panthawit Watanasrisin et al. : Three colorimetric methods for evaluating chloride penetration of cracked and coated concrete, CCEE'2014, pp.26-30, 2014. 11
- 6) Véronique Baroghel Bouny et al. : AgNO₃ spray tests - Advantages, weaknesses, and various applications to quantify chloride ingress into concrete - Part 1, MATERIALS AND STRUCTURES MATERIAUX ET CONSTRUCTION, Vol. 40, No. 8, pp 759-781, 2007
- 7) N.Otsuki, et.al. : Evaluation of AgNO₃ solution spray method for measurement of chloride penetration into hardened cementitious matrix materials, ACI Materials Journal, No. 84, pp. 587-592, 1992. 10
- 8) 青木優介, 板倉あい, 天野誠次郎, 澤本武博: 硝酸銀溶液の噴霧量が硝酸銀溶液噴霧法の結果に及ぼす影響, 日本非破壊検査協会コンクリート構造物の非破壊検査シンポジウム論文集, Vol. 6, pp. 13-16, 2018. 8
- 9) 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, 第 34 巻, No. 1, pp. 832-837, 2012. 7
- 10) 戸邊ころ, 澤本武博, 青木優介, 森濱和正, 川俣孝治: 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, 日本非破壊検査協会コンクリート構造物の非破壊検査シンポジウム論文集, Vol. 6, pp. 5-11, 2018. 8
- 11) NT BUILD 492 chloride migration coefficient from non-steady state migration experiments
- 12) Schoeppel K. et al. : Indication of free chloride ions on concrete surfaces by the UV-test, Betonwerk Fertigtell-Tech, Vol. 54, No. 11, pp. 80-85, 1988. 11