

2021

試験・検査・評価・診断・寿命予測の専門誌

11

検査技術



検査技術
オフィシャルサイト

Vol.26 No.11

製品ガイド：超音波応用機器

Inspection Engineering

発行：日本工業出版
<https://www.nikko-pb.co.jp/>



人と技術を「安全」という
強固な絆で結び、「安心」へ繋げる。

新日本非破壊検査は創業から半世紀以上にわたり、
誠実・品質・研鑽を社是に社会の発展と安全に貢献してきました。
人々が安全かつ安心して暮らせる未来を築くため、
これまで培った技術集団としての感性と独自の創造力に磨きをかけ、
社会インフラの安全を全力で支えています。

診るを究めて

非破壊検査業務

総合力

オリジナル非破壊検査業務

独創性

検査機器開発業務

開発力



新日本非破壊検査株式会社
SHIN-NIPPON NONDESTRUCTIVE INSPECTION CO.,LTD.
〒803-8517 福岡県北九州市小倉北区井堀4-10-13
<https://www.shk-k.co.jp/>



規格化された硝酸銀溶液噴霧法と 試験実施に関する留意点

Standardized silver nitrate solution spraying method and its considerations

木更津工業高等専門学校	青木 優介
ものづくり大学	澤本 武博
(一社)日本非破壊検査工業会	森濱 和正
(一財)国土技術研究センター	川俣 孝治

1. はじめに

鉄筋コンクリートにおいて、埋設された鉄筋の表面に接するコンクリート中に限界量以上の塩化物イオンが含まれると、鉄筋の表面に形成されていた不動態被膜が欠損し、鉄筋が腐食する可能性が高まる。塩化物イオンは、材料由来でコンクリート中に含まれることもあるが、海水やその飛沫、路面用の凍結防止剤などによって外部から浸透することが多い。そのため、鉄筋コンクリート構造物の新設・補修設計の場面では、コンクリートや補修材の塩化物イオン浸透抵抗性を評価することが必要となる⁽¹⁾。また、構造物の調査・診断の場面では、限界量の塩化物イオンがかぶりコンクリートのどの深さまで浸透しているかを把握することが重要となる⁽²⁾。これらの場面で求められるのが、コンクリートの塩化物イオン浸透深さの測定である。

従来、塩化物イオン浸透深さの測定には、コア供試体を深さごとにスライスして粉碎する、または、コンクリート表面から深さごとにドリルで削孔するなどして採取された粉末を試料とし、分析試験を行い、深さごとのコンクリート中に含まれる塩化物イオン量を算定する方法が用いられてきた⁽³⁾。この方法で得られた定量的な結果は、塩化物イオン浸透抵抗性の評価や限界量の塩化物イオンが浸透している深さの把握

に有用となる。しかし、試料の調整や試験に手間がかかる、塩化物イオンの浸透深さを視覚的に確認できない、などの不便さを感じることもある。

ここで注目されるのが、塩化物イオンが浸透し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、いわゆる、硝酸銀溶液噴霧法⁽⁴⁾である。塩化物イオンが浸透しているコンクリートの断面に硝酸銀溶液を噴霧すると、写真1のように、一定量以上の塩化物イオンが含まれている部分は白色に呈色し、それ以外の部分は褐色に呈色する。この原理については後述するが、本方法を用いることで、一定量以上の塩化物イオンが浸透している深さを手早く、視覚的に確認することができる。

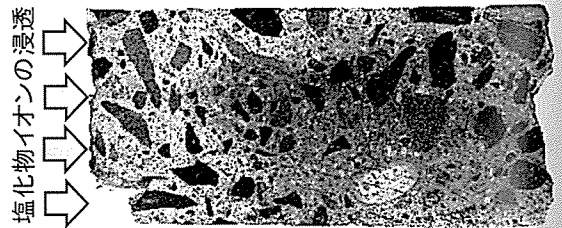


写真1 硝酸銀溶液噴霧法の実施例

本方法は、1970年以降に欧州の研究者によって提案され⁽⁵⁾⁽⁶⁾、1978年にはイタリア規格UNI7928⁽⁷⁾として規格化されたこともある。し

かし、同規格は2000年に廃止され、以降、関連するいくつかの規格⁽³⁾⁽⁸⁾の一部に本方法の実施が含まれてきたものの、詳しい条件や手順は示されてこなかった。一方、本方法の結果は、条件や手順によって無視できない程に変動するため、安定的な結果を得るためには、条件や手順を可能な限り標準化する必要があった。

以上の背景から、(一社)日本非破壊検査協会標準化委員会RC専門別委員会のもとに、2017年4月に規格原案作成WGが設置され、規格の素案が作成された。2019年4月には規格原案作成委員会が設置され、前記素案をもとに、規格原案が作成された。これらの審議・検討を経て、2021年3月に、NDIS3437:2021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として、本方法は正式に規格化された⁽⁹⁾。

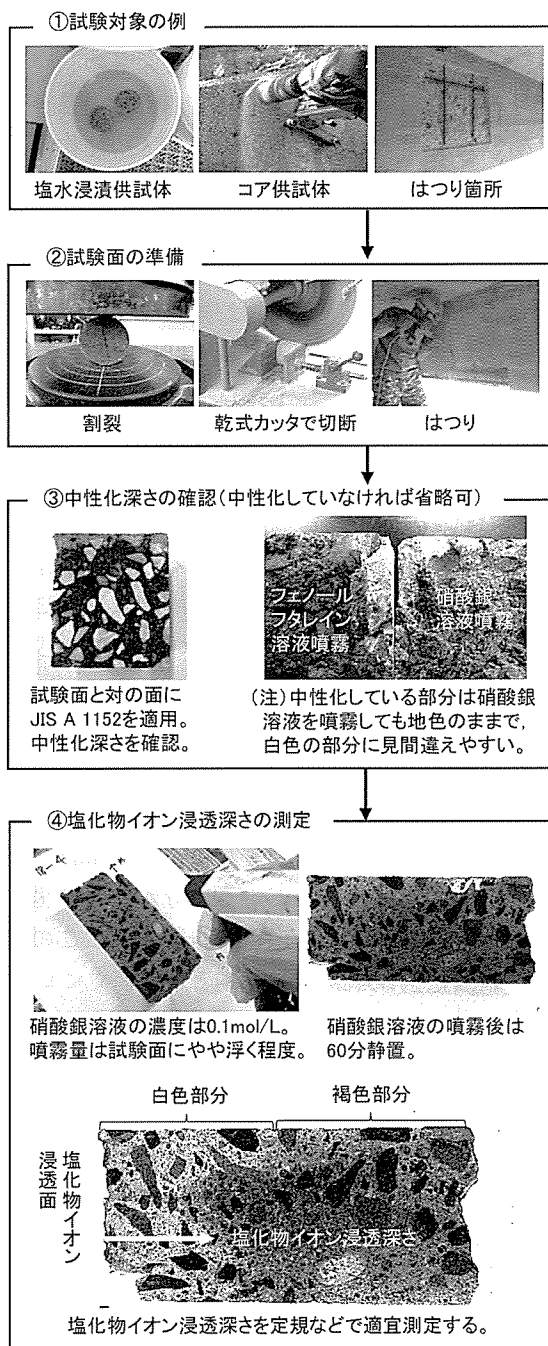
本稿では、今回規格化された試験方法の概要を紹介するとともに、硝酸銀溶液噴霧法の原理、試験の実施に関する留意点について紹介する。

2. 規格化された試験方法

試験方法の概要を第1図に示す。なお、本誌2019年8月号に素案段階の試験方法を紹介したが⁽¹⁰⁾、規格化された試験方法は当時の素案段階からいくらか変更されている。

本規格を適用するのは、外部から塩化物イオンが浸透した硬化コンクリートとする。これを割裂、乾式カッタで切断、または、はつることによって得られた断面の片方を試験面とする。試験面に噴霧する硝酸銀溶液の濃度は0.1mol/Lとし、その噴霧量は試験面にやや浮くくらいとする。

硝酸銀溶液の噴霧後は、試験面を60分間静置し、その後、測定箇所を適宜設定し、定規などを用いて塩化物イオン浸透深さ（塩化物イオンの浸透面から、白色に呈色した部分の深さ）を測定する。なお、硝酸銀溶液噴霧後の静置時間



第1図 規格化された試験方法の概要

は、目的によって変更してよいが、15分以上とする。

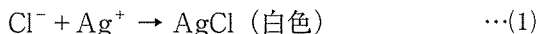
素案段階から変更された点として、硝酸銀溶

液を噴霧する前に、試験面の対となる断面に JIS A 1152 コンクリートの中性化深さの測定方法を適用して、中性化深さを確認する項目が加えられた。その目的は、試験面にて中性化深さと塩化物イオン浸透深さを見間違えないことである。中性化している部分では、硝酸銀溶液が噴霧されても（塩化物イオンがなければ）呈色は生じず、コンクリートは地色のままになる。この地色のままの部分、第1図中③（注）にあるように、塩化物イオンの浸透によって白色に呈色した部分に見間違われやすいのである⁽¹⁾。本項目が加えられたことで、この見間違えを防ぐだけでなく、中性化による塩化物イオンの濃縮も確認しやすくなると考えられる。なお、中性化が進行してないと判断される場合には、この作業を省略することができる。

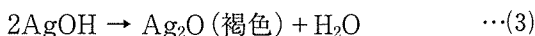
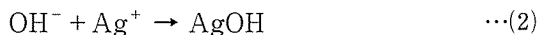
3. 硝酸銀溶液噴霧法の原理

塩化物イオンが浸透しているコンクリートの断面に硝酸銀溶液を噴霧すれば、一定量以上の塩化物イオンが含まれている部分が白色に呈色し、それ以外の部分は褐色に呈色する。この現象が硝酸銀溶液噴霧法の基本となる。

白色に呈色する理由は、コンクリート中の空隙内の液中に溶解している塩化物イオン (Cl⁻) と硝酸銀溶液中の銀イオン (Ag⁺) とが化合して、式(1)のように、白色の塩化銀 (AgCl) が生じることである。



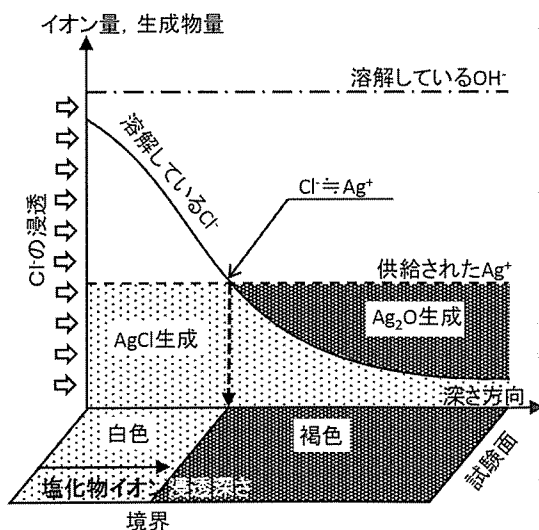
一方、褐色に呈色する理由は、コンクリート中の空隙内の溶液中に溶解している水酸化物イオン (OH⁻) と硝酸銀溶液中の Ag⁺ とが化合して、式(2)のように、水酸化銀 (AgOH) となるが、AgOH は不安定なため、式(3)のように、褐色の酸化銀 (Ag₂O) として生じることである。



コンクリートの空隙中の溶液中に Cl⁻、OH⁻ の両方が溶解していれば、硝酸銀溶液の噴霧によって Ag⁺ が供給されると、AgCl、Ag₂O の両方が生じる⁽²⁾。ただし、AgCl の溶解度積が 1.7 × 10⁻¹⁰ であるのに対し、AgOH の溶解度積は 1.9 × 10⁻⁸ と 2 オーダー大きい。よって、仮に Cl⁻ と OH⁻ が同量で溶解している溶液中に Ag⁺ が供給されたとしても、AgCl の生成反応が優先して進む。単純に言えば、溶液中に供給された Ag⁺ は、Cl⁻ と優先的に化合して白色の AgCl が生じ続け、化合しうる Cl⁻ が尽きると OH⁻ と化合して褐色の Ag₂O が生じる⁽³⁾。

以上の化学反応にもとづく硝酸銀溶液噴霧法の基本的な原理を第2図に示す。同図から考えれば、空隙中の溶液中に溶解している Cl⁻ 量 > 空隙中の溶液中に供給された Ag⁺ 量となる部分には、当該 Ag⁺ 量に応じた AgCl が均等に生じる。つまり、この部分は均等な白色に呈色することになる。

そして、白色の部分と褐色の部分の境界は、空隙中の溶液中に溶解している Cl⁻ 量 = 空隙中の



第2図 硝酸銀溶液噴霧法の基本的な原理

溶液中に供給された Ag^+ 量となる位置に現れると考えられる。なお、 Cl^- 量 $<$ Ag^+ 量となりはじめる部分では、 Ag_2O が生じるものの、生成物全体に占める割合は AgCl の方が大きい。しかし、この部分はほぼ褐色に視認される。それは、白色の AgCl が先に生じた後で、褐色の Ag_2O が生じていることに関係していると考えられる⁽¹²⁾⁽¹⁴⁾。このことによって、白色の部分と褐色の部分の境界は比較的明瞭となり、本方法における「塩化物イオン浸透深さ」の測定が可能になっていると考えられる。

なお、上述の原理はあくまで基本的なものである。実際には、空隙中の溶液中への硝酸銀溶液の混じり方、 AgCl と Ag_2O の溶液中での凝集・沈降速度の差なども影響し、上述の原理と異なっている部分もあると考えている。

4. 試験の実施に関する留意点

一定量の塩化物イオンが浸透している深さを手早く、視覚的に確認できる本方法だが、試験を実施するに、留意すべき点はいくつかある。

(1) コンクリートの乾燥の影響

本方法ではコンクリートの空隙中の溶液中に Cl^- や OH^- が溶解していることが前提となる。コンクリートが乾燥し、空隙中の溶液が少なくなっていると、 Cl^- や OH^- が十分に溶解しえず、硝酸銀溶液を噴霧したとしても明確な反応が現れないことがある⁽¹⁵⁾。

この問題の対策として、規格中には、「試験面が乾いている場合には、硝酸銀溶液を噴霧する前に、蒸留水または精製水を試験面に適量噴霧する」ことが記されている。ただし、このことを実施したとしても、飽水状態のコンクリートでの塩化物イオン浸透深さを完全に再現しうるとは言い切れない⁽¹⁵⁾。

(2) 硝酸銀溶液の噴霧量の影響

第2図から、白色の部分と褐色の部分の境界の位置は、空隙中の溶液中に供給された Ag^+ 量

によって変化することがわかる。具体的には、供給された Ag^+ 量が多くなるほど、溶解している Cl^- 量が多い位置になることがわかる。つまり、本方法で測定される塩化物イオン浸透深さは、空隙中の溶液中に供給された Ag^+ 量の増減によって変動する。

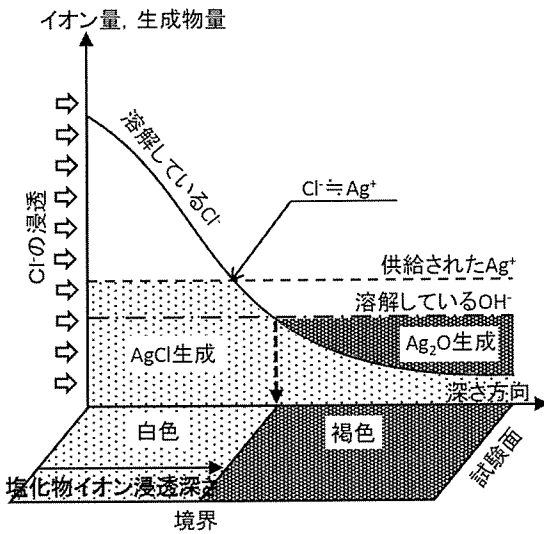
Ag^+ 量の増減要因にはいくつかあるが、最も影響の大きい要因は硝酸銀溶液の噴霧量だと考えられる⁽¹²⁾。

噴霧量の個人差による試験結果への影響を調べた筆者らの研究⁽¹⁶⁾では、規格どおり「試験面にやや浮くくらい量」という指示のもとで噴霧した硝酸銀溶液の噴霧量の変動係数は、同一人物なら8~15%だが、10名の個別の人物だと37~45%になった。また、後者の場合、白色部分と褐色部分の境界位置での全 Cl^- 量は、(モルタル供試体で)2.0~4.5kg/m³の範囲で変動した。このことは、個別の人物が規格に従って同一の試験面に硝酸銀溶液を噴霧したとして、測定される塩化物イオン浸透深さに、数mm~十数mm以上の差が生じる可能性があることを示唆している。

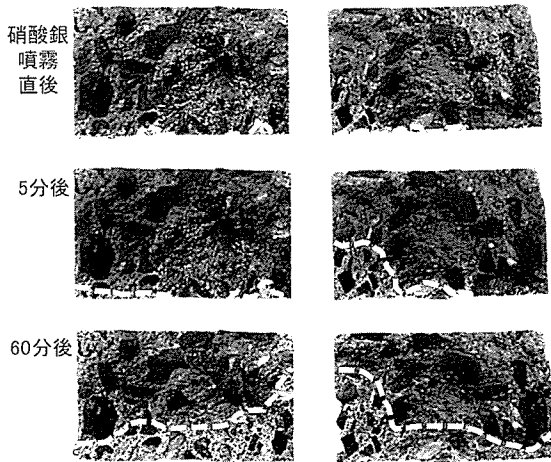
(3) コンクリートのpH低下の影響

コンクリート自体のpHが混和材の混入や経年などによって10程度以下まで低下していると、pH10を上回っていた状態に比べて、測定される塩化物イオン浸透深さが大きくなる可能性がある。

このことは、第2図中の OH^- ラインを降下させた、第3図から推測される。試験面の OH^- 量が小さいと、硝酸銀溶液の噴霧によって供給された Ag^+ 量が、 $\text{Cl}^- + \text{OH}^-$ 量を上回ることがあり得る。この場合、 AgCl の生成による白色部分と Ag_2O の生成による褐色部分との境界は、前述の「空隙中の溶液中に溶解している Cl^- 量 \equiv 空隙中の溶液中に供給された Ag^+ 量となる位置」よりも深い位置に現れると考えられる。また、 Ag_2O の生成量が少なくなるため、褐色部分が視認しづらくなることも懸念される⁽¹⁴⁾。



第3図 コンクリートのpHが低下した場合



(a) 事前に蒸留水噴霧 (b) 蒸留水噴霧なし
第4図 時間経過ともなう白色部分の拡大例

(4) 噴霧後の静置時間や静置環境の影響

規格では、硝酸銀溶液を噴霧した後、試験面を60分間静置してから塩化物イオン浸透深さの測定を行うことになっている。これは第3図にあるように、AgClの生成による白色部分が時間の経過とともに拡大することがあり、その収束を待つためである⁽¹⁰⁾⁽¹⁷⁾。

白色部分が拡大する理由については考察中だが、コンクリート中の空隙中の溶液中に周囲か

らCl⁻が新たに移動してくると、褐色だった部分が白色に移り変わることがあり得ると考えている。

その意味では、試験面の温度や含水状態などが塩化物イオン浸透深さを変動させる可能性がある。なお、60分という静置時間も数例の実験結果から決定されたものであり⁽¹⁷⁾、筆者らの経験では数日間に渡って白色部分の拡大が続いた例もある。

(5) 境界位置での塩化物イオン量

本方法は、一定量以上の塩化物イオン量が含まれている部分の深さを視覚的に確認できる方法であるが、その「一定量」が曖昧なままでは、測定される塩化物イオン浸透深さが持つ意味が薄れる。

多くの研究者らがこの「一定量」、つまり、白色の部分と褐色の部分の境界位置のコンクリートに含まれる塩化物イオン量の特定を試みてきたが、前述の変動要因に加えて、試料の採取方法や塩化物イオン量の測定方法も異なっていたため、統一的な値が得られてこなかった⁽¹²⁾。今後は、本規格の試験方法に沿いつつ、試料の採取方法や塩化物イオン量の測定方法も特定した上で、白色部分と褐色部分の境界位置での塩化物イオン量の測定結果を蓄積していくことが重要と考えている。

なお、現時点で、本規格の試験方法に沿って行われた検討結果がいくつか報告されている。白色部分と褐色部分の境界位置におけるコンクリート中の全塩化物イオン量は、2~4kg/m³になるという実験結果が報告されている^{(16)~(18)}。また、同境界が鉄筋の表面を3~7mm通過した時点で鉄筋の腐食が開始されたという実験結果も報告されている⁽¹⁸⁾。ただしこれらも、限られた実験条件下で得られた結果である。

5. おわりに

硝酸銀溶液噴霧法は、コンクリート中への塩

化物イオン浸透深さを把握するうえで、手早く実施でき、結果も明快な試験方法である。これまでも多くの研究者や実務者らに実施されてきたが、その試験結果は「やりよう」によっていくらか変動する。その変動を抑えるための規格化ではあるが、完全に抑え込むことは難しい。現状では、「試験結果にはいくらか変動が含まれる」と認識したうえで実施することがよいと思われる。本規格ならびに本稿が実施への一助になれば幸いである。

【謝辞】

本稿の内容には、NDIS3437原案作成WG、および原案作成委員会で議論・検討された事項が含まれている。また、硝酸銀溶液噴霧法の原理について木更津工業高等専門学校 基礎学系准教授 藤井翔博士よりアドバイスを頂いた。深く感謝いたします。

＜参考文献＞

- (1) 土木学会編：2017年度制定コンクリート標準示方書【設計編】、pp.156-164 (2018.3)
- (2) 土木学会編：2018年度制定コンクリート標準示方書【維持管理編】、pp.131-152 (2018.10)
- (3) 例えば、JSCE-G573-2018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）
- (4) N.Otsuki et al., Evaluation of AgNO₃ solution spray method for measurement of chloride penetration into hardened cementitious matrix materials, ACI Materials Journal, Vol.89, No.6, pp.587-592 (1992.11)
- (5) 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)
- (6) Maultzsch M., Concrete related effects on chloride diffusion (in German), Contribution to Int. coll. Chloride Corrosion, Vienna, Feb.22-23, BAMAMts-und. Mitteilungsblatt 13(3), pp.387-389 (1983)
- (7) UNI7928 Determination of the ion chloride penetration (ただし、2000年に廃止)
- (8) NT BUILD492 chloride migration coefficient from non-steady state migration experiments (1999)
- (9) 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 (2021)
- (10) 青木・澤本・森濱・川俣：“硝酸銀溶液の噴霧による塩化物イオンの浸透深さ測定方法”、検査技術、Vol.24、

No.8, pp.7-12 (2019.8)

- (11) 青木・澤本・嶋野：“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)
- (12) Fuqiang He et al., AgNO₃-based colorimetric methods for measurement of chloride penetration in concrete, Construction and Building Materials, Vol.26, pp.1-8 (2012.1)
- (13) 青木・板倉・天野・澤本：“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)
- (14) Myung-Yu Kim et al., Application of the colorimetric method to chloride diffusion evaluation in concrete structures, Construction and Building Materials, Vol.41, pp.239-245 (2013.4)
- (15) 青木・佐藤・澤本・森濱・川俣：“コンクリートの含水状態の違いが硝酸銀溶液噴霧法の結果に及ぼす影響”、第76回土木学会全国大会年次学術講演会講演概要集、V-338 (2021.9)
- (16) 大橋・三澤・青木：“硝酸銀溶液の噴霧量の個人差が変色境界の塩化物イオン量に及ぼす影響”、コンクリート工学年次論文集、第42巻、No.1, pp.1564-1569 (2020.7)
- (17) 戸邊・澤本・青木・森濱・川俣：“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)
- (18) 青木・森本・澤本：“硝酸銀溶液の噴霧によって現われる変色境界と鋼材の腐食との関係”、コンクリート工学年次論文集、第41巻、No.1, pp.731-736 (2019.7)

【筆者紹介】

青木 優介

木更津工業高等専門学校 環境都市工学科 教授

澤本 武博

ものづくり大学 技能工学部 建設学科 教授

森濱 和正

(一社)日本非破壊検査工業会 学術会員

川俣 孝治

(一財)国土技術研究センター 道路政策グループ
主席研究員