

報告 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 (NDIS 3437)

Test method for penetration depth of chloride ions into hardened concrete by spraying AgNO₃ solution

○澤本 武博*1・青木 優介*2・森濱 和正*3・川俣 孝治*4

Takehiro SAWAMOTO, Yusuke AOKI, Kazumasa MORIHAMA and Koji KAWAMATA

要旨：硬化コンクリートの塩化物イオンの浸透状況を，簡易にかつ視覚的に測定する試験方法として，2021年3月3日に **NDIS 3437**「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」が制定された．本報告では，**NDIS 3437** の試験方法の概要および留意点を紹介するとともに，今後の展望を述べる．

キーワード：日本非破壊検査協会規格，NDIS 3437，硝酸銀，塩化物イオン浸透深さ

1. はじめに

コンクリート構造物の塩害の多くは，コンクリート表面から内部へと浸透する塩化物イオンによって引き起こされる．コンクリート内部の塩化物イオンの浸透状況およびコンクリート自体の塩化物イオン浸透抵抗性を評価するためには，コンクリート表面からの塩化物イオン浸透深さの測定が必要になる．

当初は2017年9月12日に制定された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」の附属書Cとして検討されてきたが，塩化物イオン量を求める **NDIS 3433** の附属書よりも，塩化物イオン浸透深さの測定方法として独立した方がよいとのことになり，2017年4月から2019年3月までの期間において，標準化委員会 RC 専門別委員会の下に **NDIS 3437** 原案作成準備 WG を設置し，規格素案を作成した．その成果を踏まえて，2019年4月から原案作成委員会を設置し，規格原案を作成した．委員構成を表-1 に示す．そして，2021年3月3日に **NDIS 3437**「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」が制定された．

本報告では，**NDIS 3437** の試験方法の概要および留意点を紹介するとともに，今後の展望を述べる．

2. 制定の趣旨

2.1 塩化物イオンの浸透状況を簡易にかつ視覚的に測定する方法

塩化物イオン浸透深さの測定方法としては，供試体

を10 mm～20 mm の深さごとにスライスし，各スライス片に **JISA 1154**「硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオン試験方法」，**NDIS 3433**「硬化コンクリート中の塩化物イオンの簡易試験方法」などを適用して，深さごとの塩化物イオン量を測定する方法が用いられてき

表-1 NDIS 3437 原案作成委員会構成

委員長	澤本武博	ものつくり大学
幹事	青木優介	木更津工業高等専門学校
	川俣孝治	(株)中研コンサルタント
	森濱和正	(一社)日本非破壊検査工業会
	太田達見	静岡理科大学
委員	加藤絵万	(国研)海上・港湾・航空技術研究所
	櫻庭浩樹	(国研)土木研究所
	濱崎 仁	芝浦工業大学
	原田七瀬	(一財)建材試験センター
	宮里心一	金沢工業大学
	湯浅 昇	日本大学
	網野貴彦	東亜建設工業(株)
	臺 哲義	三井住友建設(株)
	高原幸之助	三菱マテリアル(株)
	戸邊こころ	(株)太平洋コンサルタント
	長井義徳	太平洋マテリアル(株)
	松田祐基子	(株)ジェイアール総研エンジニアリング
	渡邊悟士	大成建設(株)

*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(一社)日本非破壊検査工業会

*4(一社)国土技術研究センター

Dept. of Building Technologists, Institute of Technologists

National Institute of Technology, Kisarazu College

The Japanese Association for Non-Destructive Testing Industry

Japan Institute of Country-ology and Engineering

た。これらの方法では、塩化物イオン量の値と紐づけられた塩化物イオン浸透深さが測定されるが、複数回にわたる供試体の切断、粉碎、試料の調整、化学分析などが必要となる上、塩化物イオン浸透深さを視覚的に測定することができない。一方、土木学会規準 **JSCE-G 574**「EPMA 法によるコンクリート中の元素の面分析方法」を用いれば、塩化物イオン量の値と紐づけられた塩化物イオン浸透深さを視覚的に測定することができる。しかし、その実施にはより高度な機器と技術が必要となる。

これらの問題を解決する、または改善する試験方法として、コンクリートの断面に硝酸銀溶液を噴霧する方法（以下、噴霧法と称す）がある¹⁾²⁾。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、図-1 のように、断面のセメントペースト部分は塩化銀を生成することによる白色および酸化銀を生成することによる褐色に呈色する。白色に呈色した部分には、ある一定量の塩化物イオンが含まれていると見込まれる³⁾。よって、塩化物イオンが浸透してくる面から白色に呈色した部分の深さを、ある一定量の塩化物イオンが浸透している深さと見なすことができる。噴霧法なら、複数回にわたる供試体の切断、粉碎、試料の調整、化学分析などは必要ない。高度な機器及び技術も必要なく、視覚的な測定結果が短時間で得られる。塩化物イオン浸透深さの試験方法として、厳密な塩化物イオン量の値との紐づけを必要としない場合、および厳密な塩化物イオン量の測定に移る前に予備的な確認を行う場合などに有用な方法であると考えられる。

2.2 噴霧法の歴史

噴霧法は、1970 年以降に欧州の研究者らによって提案され、1978 年にはイタリア規格 **UNI 7928**「Concrete - Determination of the ion chloride penetration」として規格化もされている。**UNI 7928** は結果の信頼性が疑問視され 2000 年に廃止されたが、現在も北欧規格 **NT BUILD 492**「Chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments」、米国全州道路交通運輸行政官協会規格 **AASHTO T357**「Standard method of test for predicting chloride penetration of hydraulic cement concrete by the rapid migration procedure」、**JISA 1171**「ポリマーセメントモルタルの試験方法」、土木学会規準 **JSCE-G 572**「浸せきによるコンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数試験方法（案）」、**JSCE-G 573**「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）」などの規格の一部に噴霧法に関する記載がある。ただし、噴霧法の詳しい実施条件及び実施手順は、いずれの規格にも記載されていない。噴霧法の結果は実施条件および実施手順によって変化するため、安

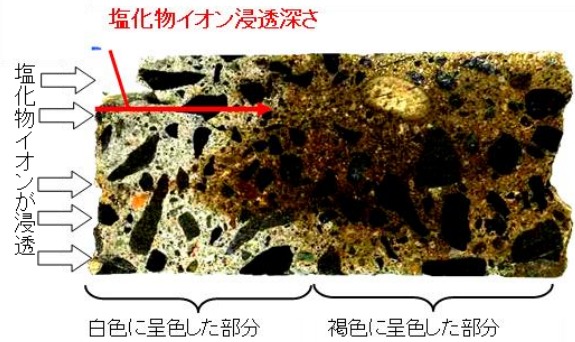
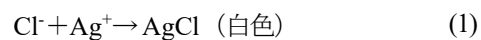


図-1 硝酸銀溶液を噴霧したコンクリート断面の例

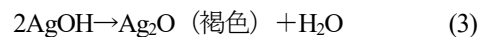
定した結果を得るためにはこれらを可能な限り標準化する必要がある。このことが、この規格を制定した趣旨である。

3. 噴霧法の原理

試験面に硝酸銀溶液を噴霧し白色に呈色するのは、コンクリートの細孔溶液中に溶解している塩化物イオン (Cl^-) と硝酸銀溶液の噴霧によってもたらされる銀イオン (Ag^+) とが結合して、式(1)のように白色の塩化銀 (AgCl) が生じることによる¹⁾²⁾。



一方、褐色に呈色するのは、コンクリートの細孔溶液中に溶解している水酸化物イオン (OH^-) と銀イオン (Ag^+) とが結合して、式(2)のように水酸化銀 (AgOH) が生成されるが、これは不安定なため、式(3)のように褐色の酸化銀 (Ag_2O) となることによる¹⁾²⁾。



白色の部分と褐色の部分が明確な境界をもつ理由を、図-2 および表-2 の実験で示す。図-2 は試験管①～⑩に 0.1 mol/L の NaOH 水溶液を 2.0 mL ずつ入れておき、そこに 0.1 mol/L の NaCl 水溶液を 0.4 mL 刻みで加え、全ての試験管中の液量が 5.6 mL となるように精製水を加えたものに、0.1 mol/L の AgNO_3 溶液を 2.0 mL 滴下した後の様子である³⁾。NaOH 水溶液をコンクリート中の細孔溶液に見立てれば、図-2 は、段階的な塩化物イオン量をもつ細孔溶液中に一定量の硝酸銀溶液を与えた状況と想定される。結果、試験管①～⑩内の溶液は白色に呈色したものと褐色に呈色したものに分かれ、その境界が⑤と⑥の試験管の間にある。

試験管⑥～⑩内の溶液の色は、生成した塩化銀に由

表-2 試験管①～⑩の溶液の構成³⁾

試験管 No.	0.1 mol/L NaOH (mL)	0.1 mol/L NaCl (mL)	H ₂ O (mL)	溶液の合計 (mL)	0.1 mol/L AgNO ₃ (mL)
①	2.0	0.0	3.6	5.6	2.0
②	2.0	0.4	3.2	5.6	2.0
③	2.0	0.8	2.8	5.6	2.0
④	2.0	1.2	2.4	5.6	2.0
⑤	2.0	1.6	2.0	5.6	2.0
⑥	2.0	2.0	1.6	5.6	2.0
⑦	2.0	2.4	1.2	5.6	2.0
⑧	2.0	2.8	0.8	5.6	2.0
⑨	2.0	3.2	0.4	5.6	2.0
⑩	2.0	3.6	0.0	5.6	2.0

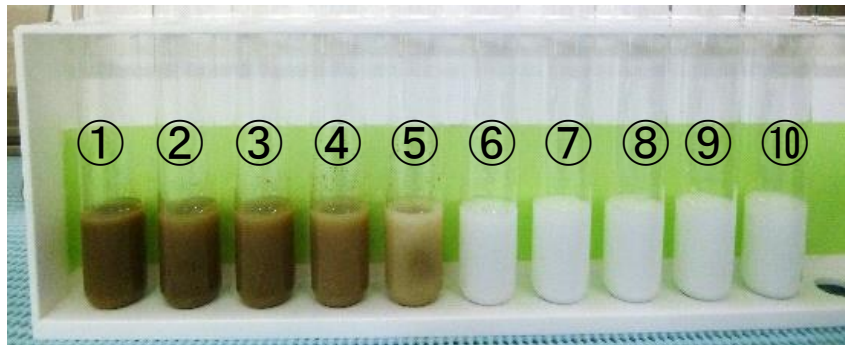


図-2 試験管内での溶液の反応³⁾

来する純粋な白色である。⑦～⑩の溶液には塩化物イオンよりも少ないとはいえ水酸化物イオンが混入されていたが、酸化銀に由来する褐色は見受けられない。⑥の溶液に至っては、塩化物イオンと同量の水酸化物イオンが混入されていたにもかかわらず、同じ結果である。このことは、試験管内の溶液中において、銀イオンが水酸化物イオンよりも塩化物イオンと優先的に結合したことを示している³⁾。

実際の噴霧法の場合で考えると、硝酸銀溶液の噴霧によって細孔溶液にもたらされた銀イオンは、溶解している塩化物イオンと優先的に結合して白色の塩化銀となる。この反応は細孔溶液中の塩化物イオンが尽きるまで続くため、もたらされた銀イオンと同量以上の塩化物イオンが溶解している部分では一定量の塩化銀が生成される³⁾。よって、白色の部分の明度は、溶解している塩化物イオン量に応じて変わることはなく、均等になる。硝酸銀溶液噴霧により発生する境界の原理のイメージを図-3に示す。

4. 噴霧法の概要

噴霧法の概要を図-4に示す。試験面は構造物から採取したコア供試体（小径コアも含む）、塩水浸漬あるい

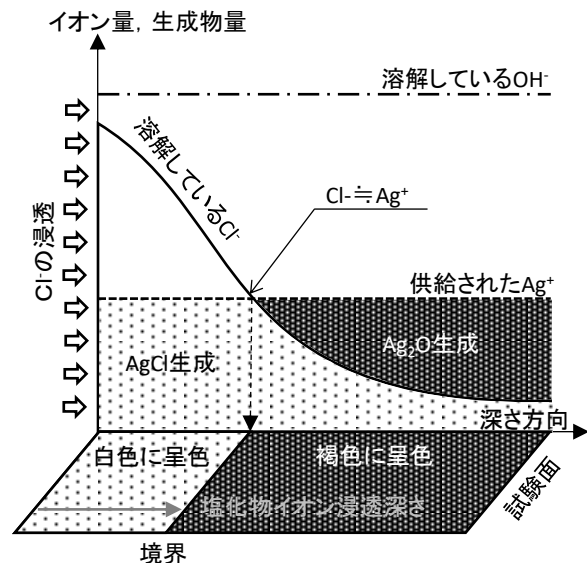


図-3 硝酸銀溶液噴霧により発生する境界の原理

は暴露した供試体の割裂面または切断面、はつり面としている。試験面を切断面とする場合は、乾式カッターで切断する必要がある。これは、湿式カッターで切断すると試験面が水で乱され、正確な測定値が得られないことによる。湿式でコアを採取した場合には、側面も水で乱

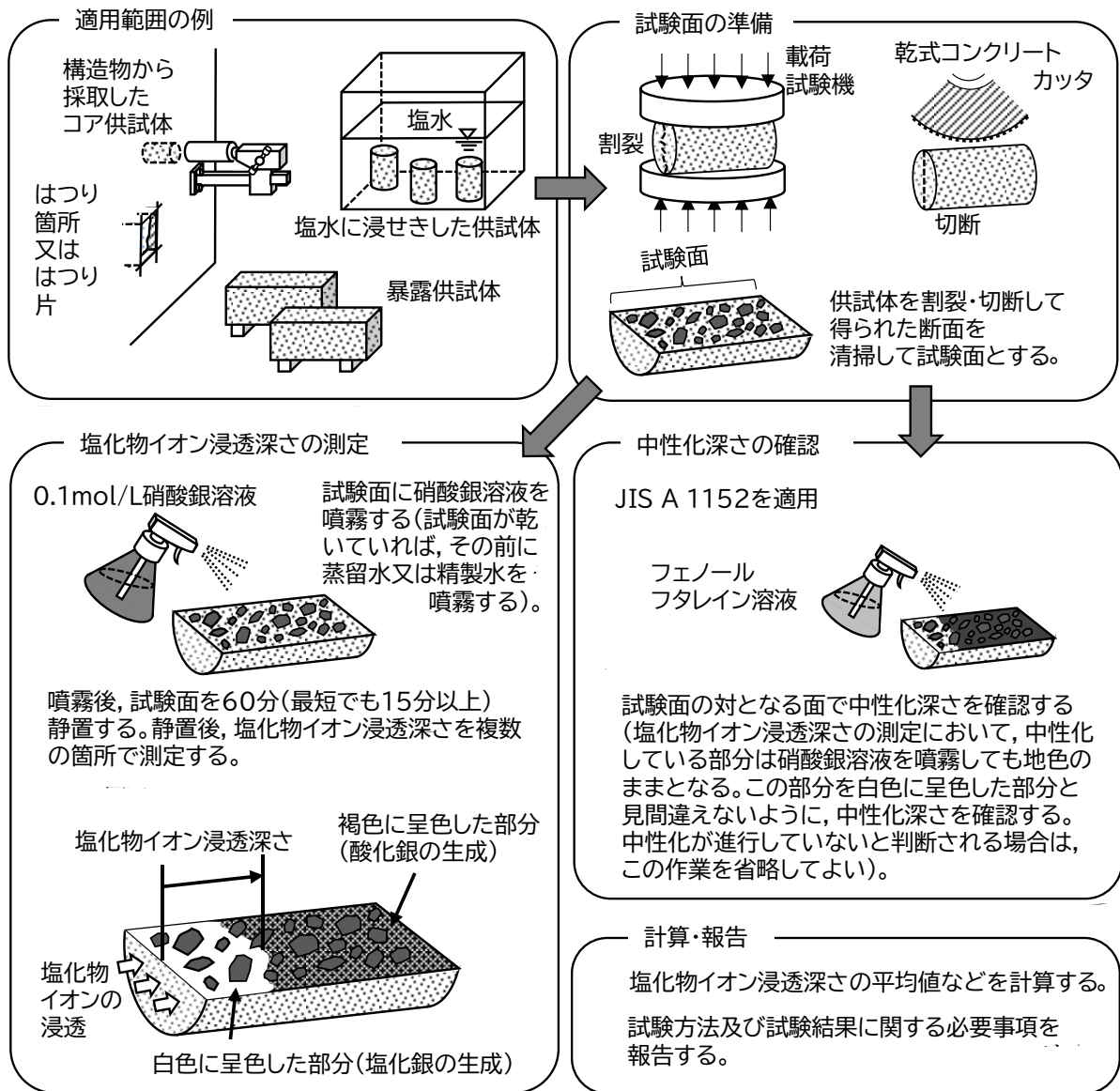


図-4 噴霧法の概要

されるため、側面を試験面としてはならない。

噴霧する硝酸銀溶液の濃度を 0.1mol/L とし、噴霧する量は試験面に溶液がやや浮くくらいとする。試験面が乾燥している場合には、蒸留水または精製水を事前噴霧しておくといよい。また、噴霧後に変色境界が移動することがあるので、60 分間静置して測定することを標準としている。

コンクリートが中性化している部分は水酸化物イオンが消失しているため、塩化物イオンが浸透してなくても酸化銀を生成しないためコンクリートの地色になる。これを塩化物イオン浸透深さと見間違える可能性があるため、片方の断面はフェノールフタレイン溶液による中性化深さを測定することとしている。

5. 噴霧法の留意点

5.1 噴霧する溶液の組合せ

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は、主に 3 種類の溶液噴霧の組合せがある。フルオレセインナトリウム溶液を噴霧した後に硝酸銀溶液を噴霧する方法、硝酸銀溶液を噴霧した後に 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、そして、硝酸銀溶液だけを噴霧する方法ある。三つの方法から得られる測定結果には大差ないことが確認されていること²⁾、フルオレセインナトリウム溶液を併用する方法では呈色する部分の境界が不明瞭になりやすいこと、クロム酸カリウム溶液を併用する方法では途中で 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を噴霧することの安全性が懸念されることなどから、硝酸銀溶液だけを噴霧する方法を採用することとした。アンケート調査においても、硝酸銀溶液だけを噴霧しているという回答が多かった⁴⁾。

5.2 硝酸銀溶液の濃度



図-5 中性化促進試験後の断面へフェノールフタレイン溶液(左)と硝酸銀溶液(右)を噴霧した結果

噴霧する硝酸銀溶液の濃度として、過去の規格 (UNI 7928) および現存する関連規格 (NTBUILD 492, AASHTO T357, JISA 1171, JSCE-G 572, JSCE-G 573) では、いずれも 0.1 mol/L が採用されている。0.1 mol/L の溶液を噴霧した後の呈色は明瞭であること¹⁾、白色に呈色した部分の境界における塩化物イオン量は鋼材が腐食し始める限度に近く、塩化物イオン浸透深さ試験方法としての利用価値が高まると考えられることなどから²⁾⁵⁾⁶⁾、この規格でも 0.1 mol/L を採用した。アンケート調査においても、0.1 mol/L の濃度を用いているという回答が多かった⁴⁾。

5.3 硝酸銀溶液の噴霧量

白色に呈色した部分が現れる位置は噴霧量によって変動する。He らは、噴霧法の結果は、コンクリート中の細孔溶液の量など複数の要因によって変動するが、とりわけ硝酸銀溶液の噴霧量の影響が大きいと指摘している²⁾。しかし、硝酸銀溶液の噴霧量を一定とすることは作業的に困難であり、噴霧法の利点である簡易性を損なうと考え、噴霧量を一定にするとは規定せず、“試験面にやや浮くぐらいの量を適量とする”と規定することとした。アンケート調査においても、試験面にやや浮くぐらいの量を噴霧しているという回答が多かった⁴⁾。

5.4 中性化部分への対策

図-5 は、JISA 1153「コンクリートの促進中性化試験方法」を行った供試体の 1 対の断面にフェノールフタレイン溶液、0.1 mol/L 硝酸銀溶液を各々噴霧した結果である⁷⁾。この供試体に塩化物イオンは浸透していないが、硝酸銀溶液を噴霧した断面 (右) を見ると、白色の部分と褐色の部分が見えており、塩化物イオンの浸透があったように見える。しかし、フェノールフタレイン溶液を噴霧した断面 (左) と見比べれば、白色に見えた部分は、実は中性化していた部分とわかる。中性化した部分には水酸化物イオンが存在しないため、硝酸銀溶液を噴霧しても褐色の酸化銀が生成されず、コンクリ



図-6 中性化によって地色のままの部分(左)と塩化物イオンの浸透によって白色に呈色した部分(右)の比較

ートは地色のままとなる。一方、未中性化部分では酸化銀が生成されるため、褐色に呈色する⁵⁾⁷⁾。その結果、図-5 の断面 (右) のような状態となる。このように、中性化していた部分は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。

図-6 は、中性化によってコンクリートの地色のままとなった部分と塩化物イオンの浸透によって白色に呈色した部分との比較である⁷⁾。白色に呈色した部分の色は、コンクリートの地色に比べて白く、紫外線を受ければ黒ずむ性質をもっている。しかし、判別が難しいため、硝酸銀溶液の噴霧を行う前に、試験面の対となる面に JISA 1152「コンクリートの中性化深さの測定方法」を適用して、中性化深さを確認しておくこととした。ただし、中性化が進行していないと判断される場合、例えば、常時水中に浸せきしていた供試体などを対象とする場合には中性化深さの確認を省略してもよいこととした。

5.5 硝酸銀溶液噴霧後の静置時間

試験面に硝酸銀溶液を噴霧した後、白色に呈色した部分が時間の経過につれて拡大していくことがある⁵⁾⁷⁾。安定した測定のためには、この現象が収束するまで試験面を静置する必要がある。この現象が数日以上続く事例も確認されたが、おおむね、硝酸銀溶液の噴霧から 15 分までの変化が大きく、60 分程度でほぼ収束すると見込まれた⁷⁾。よって、硝酸銀溶液の噴霧後からの静置時間を 60 分とした。

なお、NTBUILD 492 及び AASHTO T357 では、硝酸銀溶液の噴霧から 15 分後に白色に呈色した部分の深さを測定することとされている。この規格がそれら規格の一部として利用されることも考慮し、静置する時間は試験の目的に応じて変更してよいが、15 分以上にすることとした。

5.6 白色に呈色した部分の境界における塩化物イオン量及び鋼材の腐食状態

硝酸銀溶液の噴霧によって白色に呈色した部分の境界における塩化物イオン量及び鋼材の腐食状態は、噴

霧法の実用性を左右する重要な項目である。白色に呈色した部分の境界における塩化物イオン濃度として、Heらは各研究者らが測定した結果を取りまとめている²⁾。0.1 mol/Lの硝酸銀溶液を噴霧した場合、境界における自由塩化物イオン濃度は単位結合材量の0.1%~1.7%、全塩化物イオン濃度は0.2%~1.0%になっている。これらの値を単位結合材量300 kg/m³のコンクリートにあてはめれば、自由塩化物イオン量は0.3 kg/m³~5.1 kg/m³、全塩化物イオン量は0.6 kg/m³~3.0 kg/m³となる。一方、境界における鋼材の腐食状態について、Otsukiらはモルタルの中心に丸鋼を埋め込んだ供試体を塩水に浸せきした後、断面に0.1 mol/L硝酸銀溶液を噴霧して、白色に呈色した部分内にある丸鋼の自然電位を測定している。その結果、丸鋼の不動態は約50%の確率で失われていたとしている¹⁾。

近年、今回の規格のもとで試験した場合の結果が幾つか報告されている。白色に呈色した部分の境界におけるコンクリート中の全塩化物イオン量は2 kg/m³~4 kg/m³であるとする実験結果が報告されている⁵⁾⁶⁾。また、白色に呈色した部分の境界が鉄筋表面を3 mm~7 mm通過した時点で鉄筋の腐食が開始されるとする実験結果も報告されている⁹⁾。

6. 今後の展望

現在のNDIS 3437では、噴霧する硝酸銀溶液の濃度を0.1 mol/Lと固定しているが、濃度を薄くすると供給される銀イオンが少なくなるため、図-3の点線の「供給されたAg⁺」が下がり、内部の少ない塩化物イオン量のところまで、逆に濃度を濃くすると点線が上がり塩化物イオン量の多い場所で白色に呈色する。このように、硝酸銀溶液の濃度を変化させることで白色に呈色する場所の塩化物イオン量を変えることができ、深さ方向の塩化物イオン量を数段階に把握することができる⁷⁾。

試料の採取方法に着目すると、NDIS 3419「ドリル削孔粉を用いたコンクリート構造物の中性化深さ試験方法」のように、ドリル削孔粉を試料とし、硝酸銀溶液を用いて塩化物イオンの浸透深さを測定する方法も検討されている。中性化深さ試験のようにろ紙で試料を受ける方法では、呈色の判別が困難なため、ドリル削孔粉と硝酸銀溶液を混合する方法を検討している⁸⁾。

噴霧する硝酸銀溶液の濃度を変えて深さ方向の塩化物イオンの浸透状況を数段階において把握する方法、また試料の採取に着目したドリル削孔粉を用いる方法が、今後何らかの形で規格化されていくことが期待さ

れる。

謝辞

NDIS 3437 原案作成委員会の皆様には多大なる御協力を賜りました。ここに記して深謝いたします。

参考文献

- 1) 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
- 2) 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
- 3) 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
- 4) 澤本武博, 川俣孝治, 青木優介, 森濱和正: 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関するアンケート調査, 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, Vol.6, pp.1-4, 2018.8
- 5) 戸邊こころ, 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
- 6) 青木優介, 森本健太, 澤本武博: 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
- 7) 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
- 8) 澤本武博, 青木優介, 舌間孝一郎, 川俣孝治: ドリル削孔粉と硝酸銀溶液を用いた硬化コンクリート中の塩化物イオン量の簡易測定方法に関する研究, コンクリート工学年次論文集, 第39巻, No.1, pp.1939-1944, 2017.7