

論文 Article

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
試験方法に関する研究

原稿受付 2018 年 9 月 26 日

ものづくり大学紀要 第 8 号 (2018) 9~17

戸邊ころろ^{*1}, 澤本武博^{*2}, 森濱和正^{*2}, 青木優介^{*3}, 川俣孝治^{*4}^{*1} ものづくり大学 技能工芸学部 建設学科 学部生^{*2} ものづくり大学 技能工芸学部 建設学科^{*3} 木更津工業高等専門学校 環境都市工学科^{*4} 株式会社中研コンサルタントA Study on Test Method for Penetration Depth of Chloride Ions
into Hardened Concrete by Spraying AgNO₃ SolutionKokoro TOBE^{*1}, Takehiro SAWAMOTO^{*2}, Kazumasa MORIHAMA^{*2},
Yusuke AOKI^{*3}, and Koji KAWAMATA^{*4}^{*1} Undergraduate, Dept. of Building Technologists, Institute of Technologists^{*2} Dept. of Building Technologists, Institute of Technologists^{*3} Dept. of Civil and Environmental Eng., N.I.T. Kisarazu College^{*4} Chuken Consultant Co., Ltd.

Abstract

The test method for penetration depth of chloride ions into hardened concrete by spraying AgNO₃ solution has been applied since 1970. This test method makes use of discolored boundary between AgCl and Ag₂O by spraying AgNO₃ solution. However, this method has some problems. In this study, some problems of this test method were resolved. The main conclusions are as follows. (1) The movement of discolored boundary ends passage of an hour after spraying AgNO₃ solution. (2) The content of total chloride ions at the discolored boundary is about from 2kg/m³ to 4kg/m³. (3) Spraying NaOH solution before spraying AgNO₃ solution is effective when the specimen is carbonated.

Key Words : Concrete, AgNO₃ solution, Content of chloride ion, Penetration depth, Discolored Boundary Movement, Carbonation

1. はじめに

コンクリートの塩化物イオンの浸透深さを手早く測定するために、Photo. 1 のように試料の断面に硝酸銀溶液を噴霧し、断面に現れる白色域と褐色域の境界（変色境界）までの深さを測定する方法が国内外で利用されている^{1),2),3),4),5),6)}。

硝酸銀溶液を用いた比色法が開発されたのは

1970 年のイタリア、Colleparidi 氏によるもので、1978 年にイタリア規格 UNI 7928 として制定された。UNI 7928 は不確定要素が多いとされ 2000 年に廃止となったが、北欧規格 NT BUILD 492、国内では JIS A 1171 「ポリマーセメントモルタルの試験方法」や土木学会規準 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）」などの一部に記載がある。しかし、試験方法が統一されておらず、また試験手順を明確に示したものはない。

本研究では、明確になっていない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。

2. 本研究のフロー

供試体の環境条件を Fig. 1 に示す。供試体の環境条件は、干満帯部または海中部から採取したコアを想定とした湿潤状態にあった供試体を A 法、大気中部または飛沫帯から採取したコアなどを想定とした乾燥している供試体を B 法とした。B 法の場合は、中性化が進行している可能性があるため、中性化試験も併せて行うことにする。塩化物イオン浸透深さの試験フローを Fig. 2 に示す。

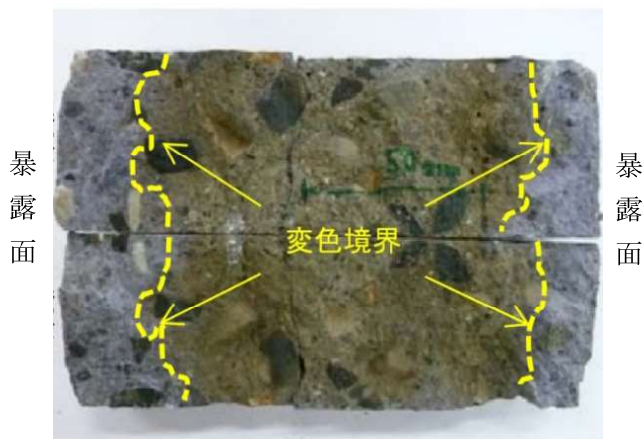


Photo. 1 Spray AgNO_3 Solution to concrete core

3. 実験概要

3.1 試験水準

コンクリートの配合を Table 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 $\phi 100 \times 200\text{mm}$ 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、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 Photo. 2 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。変色境界（塩化物イオン浸透深さ）の測定は、割裂した円柱供試体の片面を 15mm 間隔で 10 ヶ所ずつ、両面で合計 20 ヶ所をノギスで測定し、平

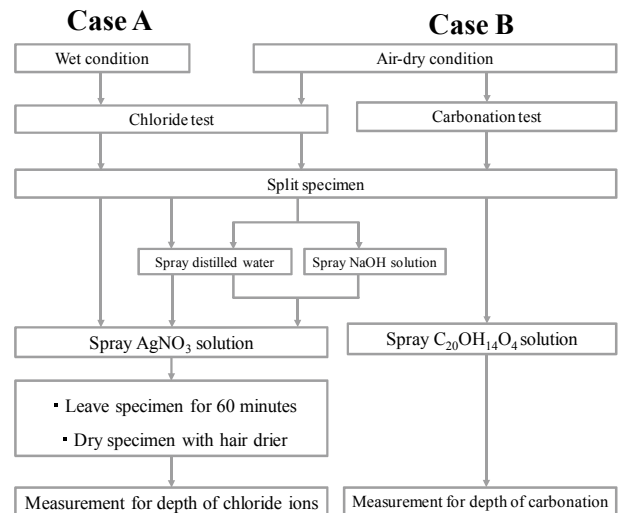


Fig. 2 Test flow of this study

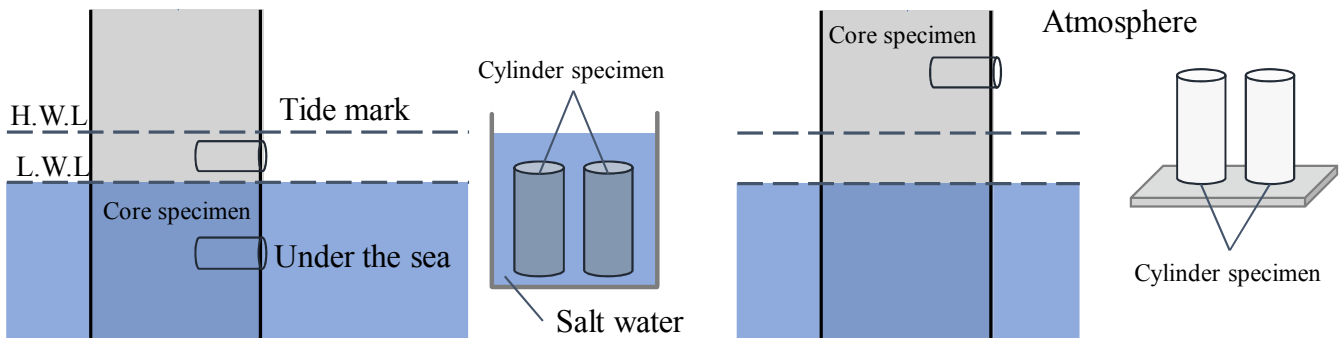


Fig. 1 Conditions of concrete specimens

Table 1 Mix proportions and test results

Cement	Nominal strength	G max (mm)	W/C (%)	Slump (cm)	Unit content (kg/m ³)				
					W	C	S	G	Ad
N	18	20	70.0	12.0	171	245	895	958	2.94
	27		51.5	12.0	166	323	791	1003	3.88
	36		44.0	18.0	170	387	793	935	3.48
	60		31.0	60.0*	170	549	773	851	7.69
BB	27	40	53.5	18.0	182	341	822	924	4.09
			51.5	12.0	160	311	754	1067	3.73

* : Slump flow

Photo. 2 Spray AgNO₃ Solution

Photo. 3 Spray distilled water



Photo. 4 Spray NaOH solution



Photo. 5 Radiate ultraviolet rays

均値を塩化物イオン浸透深さとした。

試験水準を Table 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。今回の実験では, 塩水浸漬した供試

体を取り出し, 1 週間乾燥させた A 法, 4 カ月以上乾燥させた場合あるいは中性化が進行している場合が B 法に相当する。

3.2 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、Photo. 3 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き、水が浸み込んだ後に硝酸銀溶液を噴霧する方法も行った。なお、供試体が乾燥している状態は、飛沫帯までの大気中からコアを採取した場合の状態に相当する。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。

3.3 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、3.2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),9)}。

3.4 試料の中性化に関する実験

試料が中性化していると、水酸化物イオンが失われるため、Photo. 4 に示した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き、溶液が浸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%水酸化ナトリウム溶液を用いた海外の既往の研究を参考にしたことによる¹⁰⁾。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Photo. 5 に示したブラックライト照射について実験を行った。

4. 実験結果および考察

4.1 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 Fig. 3 および Fig. 4 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 Photo. 6 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分程度で移動はほぼ収まるようである。Fig. 3 右および Fig. 4 右のように、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、

Table 2 Test item

Classification of test		Drying time of specimens		
		a week	Four months	a year
Test of movement of discolored boundary	Natural dry	N-Fc36 N-Fc60 BB-Fc27 BB-Fc27(40mm)	N-Fc36 N-Fc60 BB-Fc27 BB-Fc27(40mm)	—
	Distilled water in advance	—	N-Fc36 N-Fc60 BB-Fc27 BB-Fc27(40mm)	—
	Dry specimen with hair drier	—	—	BB-Fc36
Test of content of total chloride ions at discolored boundary		—	N-Fc36 N-Fc60 BB-Fc27 BB-Fc27(40mm)	—
Test of carbonated specimen	Spraying NaOH solution in advance		—	—
	Radiation ultraviolet rays	Sunshine	—	—
		Black light	—	—

Fig. 3 (供試体を塩水浸漬後1週間乾燥)に比べて Fig. 4 (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(Fig. 4 に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、Fig. 3 に比べて Fig. 4 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 Fig. 5 に示す。Fig. 5 左より、精製水を事前噴霧すると、N-Fc60の場合に噴霧から15分で変色境界が明瞭になり、また Photo. 7 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。Fig. 4 左(精製水の事前噴霧なし)と Fig. 5 左(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 Fig. 6 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、Photo. 8 に示したように変色境界が直ちに見やすくなり、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

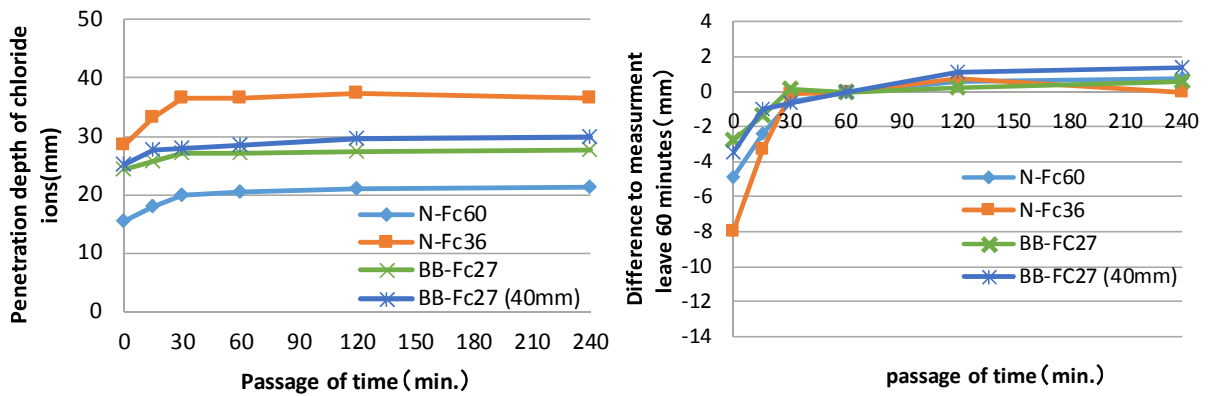


Fig. 3 Specimens dried for a week after taking out from salt

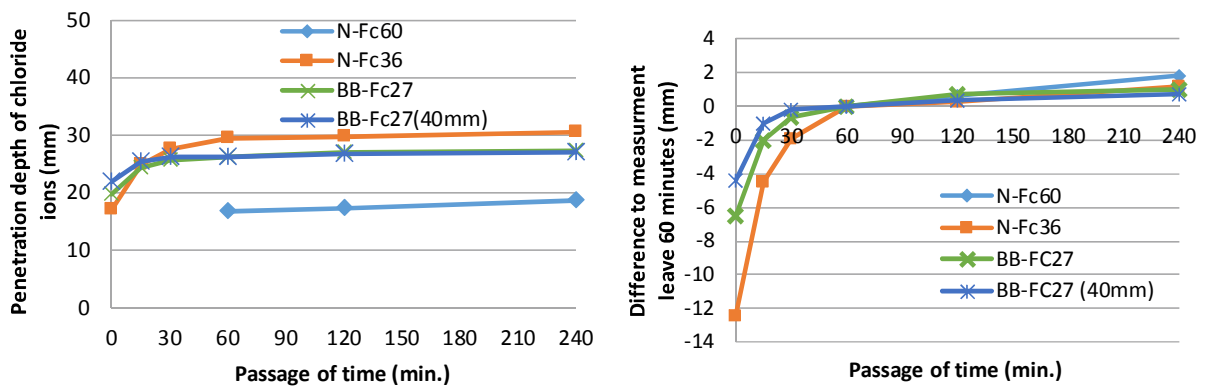


Fig. 4 Specimens dried for 4 months after taking out from salt water

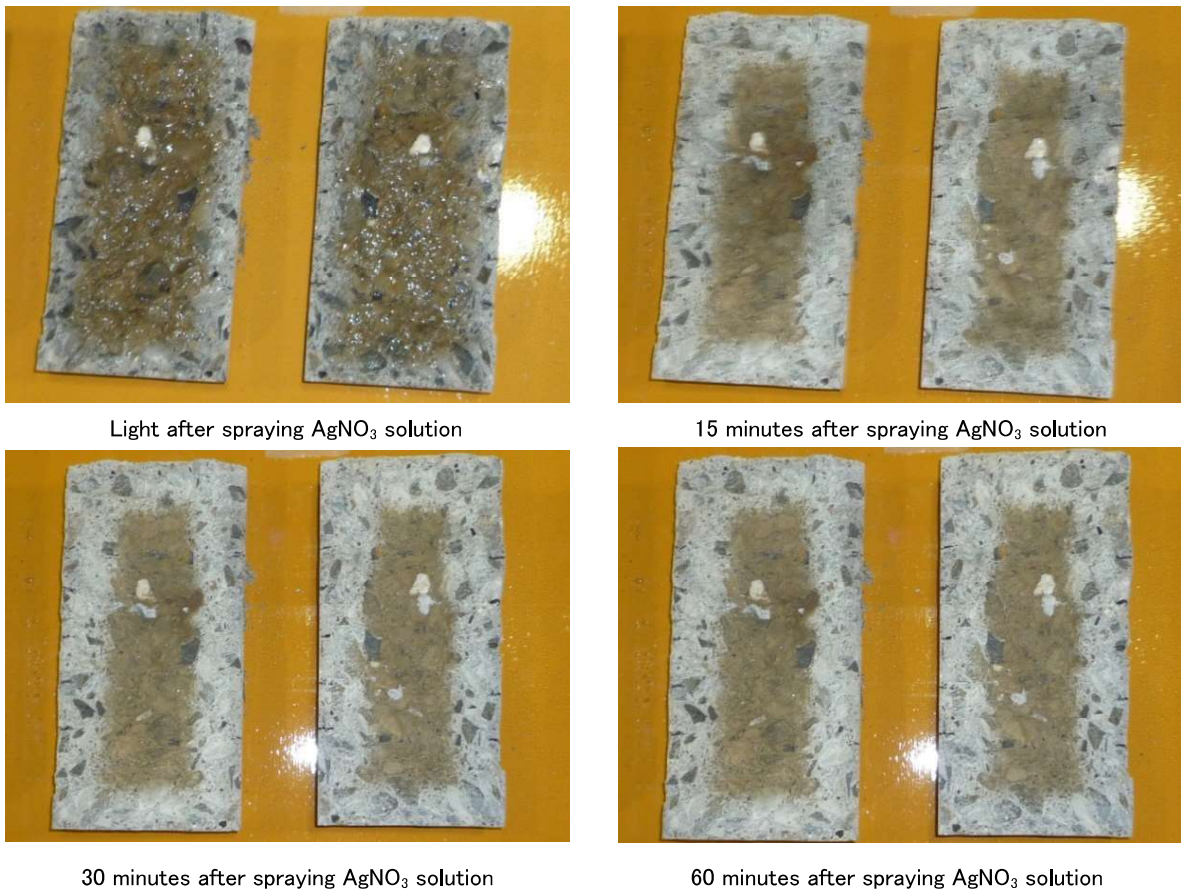


Photo. 6 Passage of time after spraying $AgNO_3$ solution and movement of discolored boundary (Fig. 3 BB-Fc27)

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.

4.2 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 Fig. 7 に示す. そして, Fig. 7 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

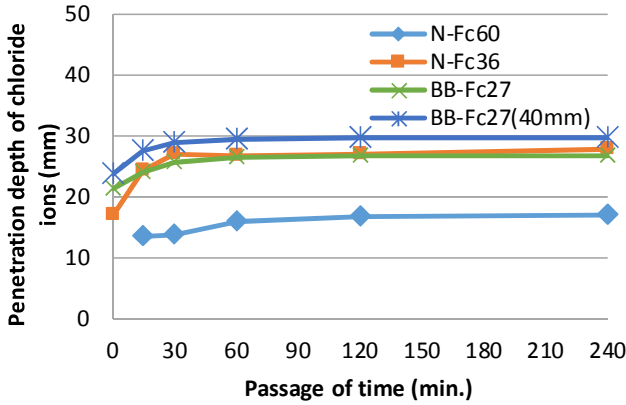


Fig. 5 Specimens dried for 4 months after taking out from salt water (Spray distilled water in advance)

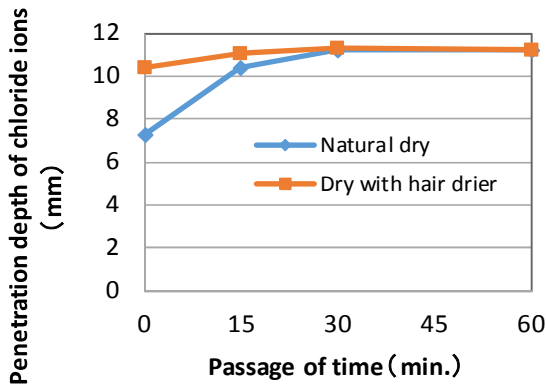
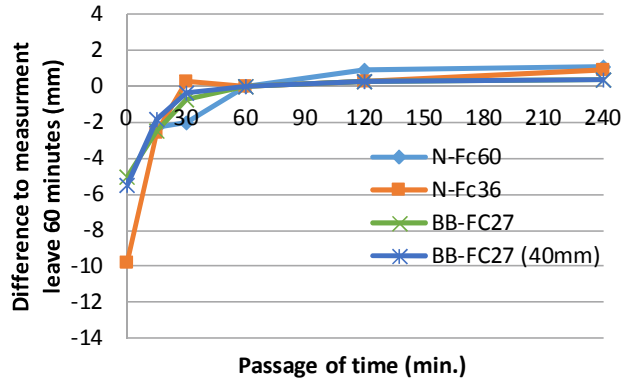


Fig. 6 Effect of drying specimen with hair drier



Spray AgNO₃ solution Spray distilled water in advance

Photo. 7 Effect of spraying distilled water in advance (N Fc60)

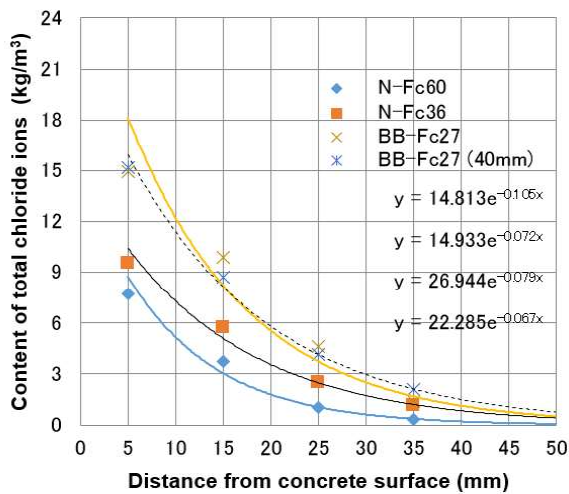


Fig. 7 Relation between content of total chloride ions and distance from concrete surface



Photo. 8 Dry specimen with hair drier for a minute (BB Fc36)

塩化物イオン量を表すと、Table 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/m^3 前後、高炉セメント B 種を用いた供試体で概ね 3kg/m^3 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浸透深さを測定することで、鋼材の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、

Table 3 Content of total chloride ions at discolored boundary

Content of total chloride ions at discolored boundary (kg/m^3)						
Time (minutes)	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
Difference to measurement leave 60 minutes (kg/m^3)						
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



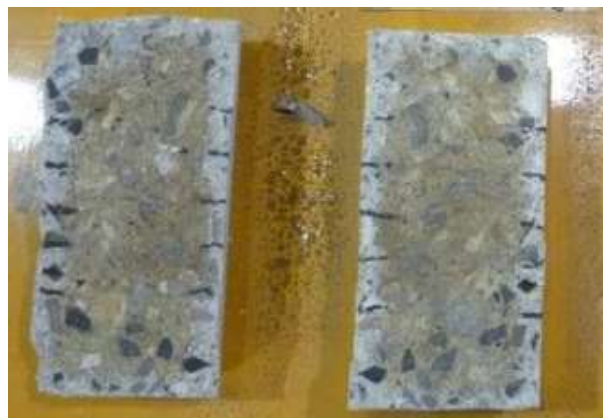
Spray $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ solution Spray AgNO_3 solution

Photo. 9 Spray AgNO_3 solution and $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ solution to carbonated specimen (N-Fc18)



Spray AgNO_3 solution Spray NaOH solution

Photo. 10 Spray NaOH solution to carbonated specimen (N-Fc18)



Spray distilled water in advance Spray 1mol/L NaOH solution in advance



Spray distilled water in advance Spray 2mol/L NaOH solution in advance

Photo. 11 Effect of spraying NaOH solution in advance (BB-Fc36)

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變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。

4.3 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 Photo. 9 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。そのため、硝酸銀溶液による変色境界が中性化深さと同程度の場合は、中性化によるものと疑う必要がある。しかし、Photo. 10 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を事前噴霧した場合の塩化物イオン浸透深さを Fig. 8 および Photo. 11 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 Photo. 12 および Photo. 13 に示す。Photo. 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

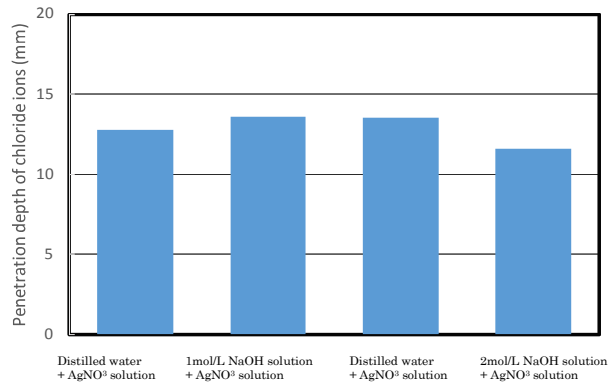


Fig. 8 Effect of spraying NaOH solution in advance (BB Fc36)



Discolored boundary
by chloride ions

Discolored boundary
by carbonation

Photo. 12 Before radiation ultraviolet rays by sunshine



Discolored boundary
by chloride ions

Discolored boundary
by carbonation

Photo. 13 After radiation ultraviolet rays by sunshine



Photo. 14 Radiate ultraviolet rays by black light

くなるためと考えられ、塩化銀か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、Photo. 14 の丸で囲った部分の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。

5. 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し、60 分程度でその移動はほぼ収まった。
- (2) 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 分後に定める必要がある。
- (3) 変色境界における全塩化物イオン量は、概ね $2\sim 4\text{kg/m}^3$ であった。
- (4) 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。
- (5) 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。

謝 辞

本報告を行うにあたり、(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、ならびにものつ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。ここに記して深謝致します。

文 献

- 1) Nobuaki Otsuki, Shigeyoshi Nagataki, Kenji Nakashita: Evaluation of AgNO_3 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, 1990.12
- 3) Fuqiang He, Caijun Shi, Qiang Yuan, Changping Chen, Keren Zheng : AgNO_3 -based colorimetric methods for measurement of chloride penetration in concrete Construction and Building Materials, Volume 26, Issue 1, January, pp.1-8, 2012.1
- 4) 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
- 5) 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
- 6) 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
- 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) 後藤年芳, 近藤英彦, 野島昭二: 硬化コンクリート中全塩化物イオン濃度迅速測定法の開発, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.785-790, 2010
- 9) 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
- 10) 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