

報告 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

青木 優介*1・澤本 武博*2・嶋野 慶次*3

要旨: 硝酸銀溶液噴霧法によりコンクリート中の塩化物イオン浸透深さを測定する際の測定面の選定および浸透深さの測定について、著者らが得てきたいくつかの経験的知見を報告する。測定面の選定については、採取したコア側面を測定面とすることは適切ではないこと、乾式カッターによる切断面と割裂面では現れる変色境界の位置が一致することを報告する。浸透深さの測定については、コンクリートの含水状態が変色境界の発現に影響すること、変色境界が時間の経過とともに移動する現象が生じること、変色境界位置のコンクリートに含まれる塩化物イオン濃度が様々な要因により変動することなどを報告する。

キーワード: 硝酸銀溶液噴霧法, 塩化物イオン, 浸透深さ

1. はじめに

塩化物イオンを含む硬化コンクリートの表面に硝酸銀溶液を噴霧すると、銀イオンは空隙中の溶液中に溶解している塩化物イオンと優先的に結合し、また、水酸化イオンとも結合し、結果的に塩化銀と酸化銀が混在する沈殿が生成される。沈殿中に占める塩化銀の割合がほぼ100%となれば沈殿は白色となるが、それより低くなるにつれ褐色となる¹⁾。この反応によりコンクリート表面は図-1のように白色と褐色の領域に別れる。両領域の境界を本稿では変色境界と呼ぶ。

JSCE-G573-2010 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には、採取したコンクリートコアを深さ方向に割裂し、割裂面に0.1mol/l硝酸銀溶液を噴霧することで、塩化物イオンの浸透状況を確認できると記されている²⁾。一方、JIS A 1171:2000 ポリマーセメントモルタルの試験方法のうち塩化物浸透深さ試験では、塩水に浸漬した供試体の暴露面から変色境界までの深さを塩化物イオン浸透深さとして1mm単位で測定すると記されている³⁾。他にも、暴露面から変色境界までの深さを塩化物イオン浸透深さとして測定している研究例が散見される⁴⁾。

著者らはこの硝酸銀溶液噴霧法のうち、特に変色境界位置におけるコンクリート中の塩化物イオン量に関する研究を行ってきた⁵⁾。その過程にて測定面の選定および変色境界位置の特定に関して、いくつかの経験的知見を得てきた。その中には塩化物イオン浸透深さ測定方法として本方法を用了場合の結果を大きく変動させるものもある。本稿では、はじめに著者らが想定する硝酸銀溶液噴霧法による塩化物イオン浸透深さ測定方法を示し、

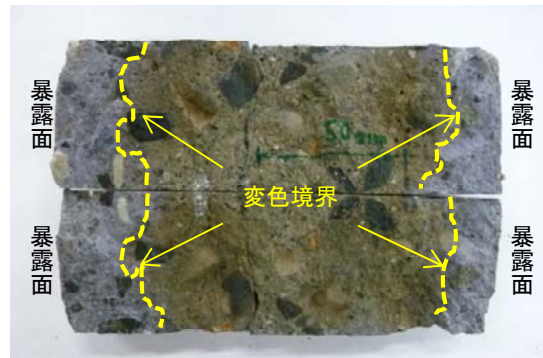


図-1 硝酸銀溶液を噴霧したコア割裂面の例

続いて測定面の選定と塩化物イオン浸透深さ測定の場合に大別して、著者らが得てきた経験的知見を紹介する。

2. 想定する塩化物イオン浸透深さ測定方法

硝酸銀溶液噴霧法によるコンクリート中の塩化物イオン浸透深さ測定方法として想定する手順を図-2に示す。本方法はJIS A 1152:2011 コンクリートの中性化深さの測定方法³⁾に基づき想定した。

最初に供試体を塩化物イオン浸透深さ方向に平行に割裂する。割裂面に付着するコンクリートの小片や粉を除去し、直ちに0.1mol/l硝酸銀溶液を噴霧する。噴霧面に白色と褐色の変色境界が現れれば、直ちにあるいは変色境界の位置が安定してから暴露面から変色境界までの深さを定規などで測定し、塩化物イオン浸透深さとする。深さ測定時の詳細については中性化深さ測定方法³⁾に準拠することとする。なお、本測定を終えた供試体は全塩化物イオン分布の測定に用いることができる²⁾。

*1 木更津工業高等専門学校 環境都市工学科准教授 博士(工学) (正会員)

*2 ものつくり大学 技能工芸学部建設学科准教授 博士(工学) (正会員)

*3 木更津工業高等専門学校 技術教育支援センター (正会員)

3. 測定面の選定に関する経験的知見

3.1 コア側面と割裂面との変色境界位置の比較

(1) 実験概要

既設構造物におけるコンクリート中の塩化物イオン浸透深さを測定する際には、採取するコアの側面を測定面にできれば便利だと考えられる。そこでコア側面と割裂面での変色境界の位置を比較することにした。

図-3(a)~(d)に示すように、150mm 角のコンクリートブロックから直径 46mm のコアを湿式および乾式で採取した。湿式では 1 ブロックから 3 本のコアを、乾式では 2 ブロックから各 1 本のコアを採取した。当該コンクリートブロックは 2001 年から 11 年間にわたって海岸飛沫帯に暴露されていたものであり、配合は不明である。

湿式採取のコアについては、採取後に側面を水道水で数秒間洗浄し、自然乾燥させたのち、側面に 0.1mol/l 硝酸銀溶液を噴霧し、ドライヤーで乾かしてから変色境界を油性ペンでマークした。続いて側面にアルミテープを巻き、コアを深さ方向に平行に割裂し、0.1mol/l 硝酸銀溶液をやや溶液が浮く程度の量で噴霧し、ドライヤーで乾かしてから変色境界を油性ペンでマークした。最後に側面のアルミテープをはがし、側面と割裂面の変色境界位置を比較した。乾式採取では採取作業に時間がかかりコアビットにかかる負担も大きいようであった。採取後のコア側面にはコンクリート粉の層が付着していたため、それをワイヤブラシで乱しつつ、ブロワーで除去した。その後は、湿式採取と同様の手順にて側面と割裂面との変色境界位置を比較した。

(2) 実験結果

湿式採取では 3 本のコアから 6 面の割裂面が得られ、その四隅の全 24 点のうち 21 点で側面と割裂面との境界位置を比較することができた。観察された 3 パターンの結果を図-4(a)(b)(c)に示す。最も多かったのは(a)のように割裂面には変色境界が現れるものの側面には現れないものであり、21 点中 12 点が該当した。続いて(b)のように側面の変色境界が割裂面よりも浅い位置に現れるものであり、7 点が該当した。(c)のように側面と割裂面とで変色境界位置が一致したのは 2 点にとどまった。以上の結果より、湿式採取では水流の作用により塩化物イオンが洗い流された可能性が高く、コア側面を測定面にすることは適切ではないと考えられる。

乾式採取では 2 本のコアから 4 面の割裂面が得られ、その四隅の全 16 点のうち 6 点で比較することができた。ここで観察されたパターンは図-4(d)のように割裂面では変色境界が現れるものの側面には現れないものだけであった。今回は採取作業に手間取ったため、コア側面が採取時の熱作用により極度に乾燥していたと考えられる。後述するが、コンクリートが著しく乾燥している場合に

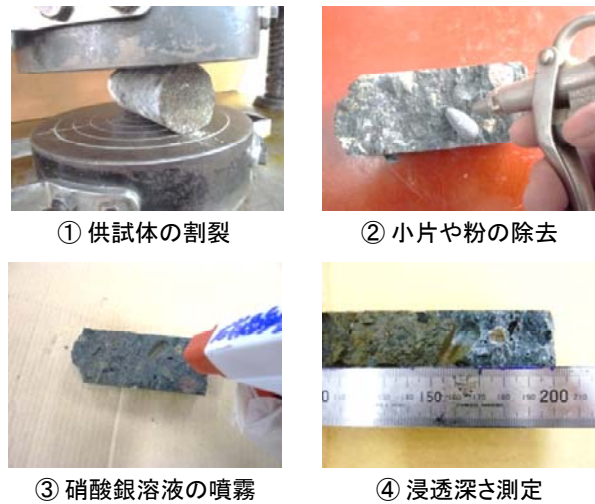


図-2 想定する塩化物イオン浸透深さ測定手順



図-3 コア採取の様子



図-4 コア側面と割裂面での変色境界位置の比較

は白色の沈殿が現れにくくなる。スムーズに採取できた場合の結果は確認できていないが、作業の困難さを考慮しても、乾式採取されたコア側面を測定面にすることは難しいと考えられる。

3.2 カッター切断面と割裂面との変色境界位置の比較

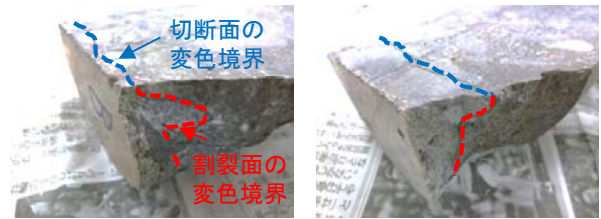
(1) 実験概要

3.1 節の結果からも、測定面を得るには供試体を割裂するか、乾式カッターで切断するかを選択すべきだと考えられる。そこで乾式カッター切断面と割裂面に現れる変色境界の位置を比較することにした。

供試体としたのは 3.1 節での実験と同じコンクリートブロックから採取した直径 46mm のコンクリートコアである。これを乾式カッターで深さ方向に平行に切断し、切断面をブロワーで清掃したのち、切断面に 0.1mol/l 硝酸銀溶液を噴霧し、現れた変色境界を油性ペンでマークした。続いて切断面の一部をタガネで割裂し、露出した割裂面に 0.1mol/l 硝酸銀溶液を噴霧し、現れた変色境界を油性ペンでマークした。最後に双方の面上のマークの位置を比較できるよう写真を撮影した。なお、カッターでの切断から最後の写真撮影までの作業時間はいずれも 5 分程度とした。

(2) 実験結果

乾式カッターによる切断面と割裂面での変色境界の位置の比較を図-5(a)~(d)に示す。なお、(d)の写真は同様の作業を東京湾岸沿いの実構造物から採取されたコンクリートコアについて行った結果である。いずれの結果からも、乾式カッター切断面と割裂面に現れる変色境界位置は一致するといえる。ただし、写真からは読み取りにくい、乾式カッターの切断面では硝酸銀溶液の乾燥が進むと、白色および褐色の発色がやや低下する傾向が認められる。

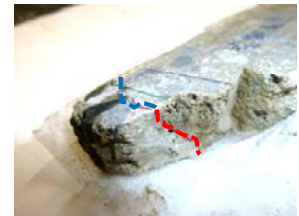


(a) 一致する例(1)

(b) 一致する例(2)



(c) 一致する例(3)



(d) 一致する例(4)

図-5 切断面と割裂面での変色境界位置の比較

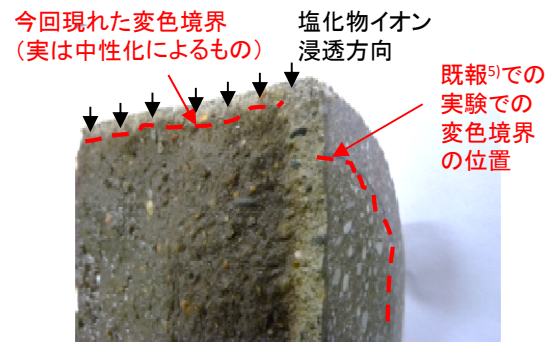


図-6 1年以上乾燥させた供試体での噴霧後の様子

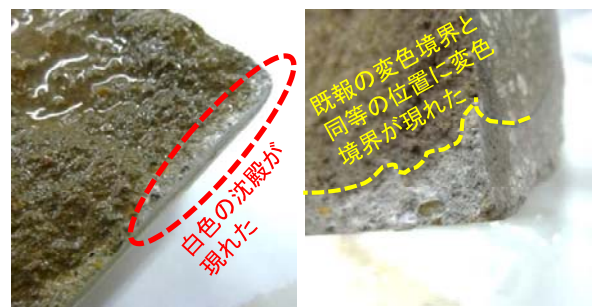
4. 塩化物イオン浸透深さ測定に関する経験的知見

4.1 コンクリートの含水状態の影響

意図してはなかったが、コンクリートの含水状態が硝酸銀溶液噴霧後の白色の沈殿の発現に大きな影響を与えることが、以下の実験より判明した。

供試体としたのは既報⁵⁾での実験用に著者らが作製していた数種類のモルタル供試体である。これらの供試体は材齢 28 日経過後から温度 40℃ の 10%濃度の塩水中に 1 か月以上浸漬され、既報での実験に用いられていた。著者らは、長期材齢経過後の実験結果も得ようと考え、既報での実験終了後もこれらの供試体を室温 20±1.0℃、相対湿度 15~65%の室内に 1 年間以上静置していた。

これらの供試体のうち、結合材を普通ポルトランドセメント単味とし、水セメント比を 50%としていた供試体を割裂し、直ちに割裂面に 0.1mol/l 硝酸銀溶液をやや溶液が浮く程度の量で噴霧したあとの様子を図-6 に示す。供試体右側の平坦な面は既報での実験にて乾式カッターにより切断した面であり、そこに描かれている線は当時の変色境界位置である。当時より 1 年以上経過している



(a) 事前に蒸留水を多量に噴霧した場合

(b) (a)に重ねて蒸留水を噴霧した場合

図-7 事前および事後に蒸留水を噴霧した場合の様子

ことから、当時よりも深い位置に変色境界が現れると予想したが、白色の沈殿は一切現れなかった。なお、図-6 の写真に現れている変色境界は中性化によるものである。このことについては後述する。

一方、図-6 の割裂面と一対の割裂面に蒸留水を多量に噴霧し、それが染み込みきってから 0.1mol/l 硝酸銀溶液を噴霧したあとの様子を図-7(a)に示す。供試体の右端にわずかに白色の沈殿が現れたことを確認できる。さらに同面に重ねる形で蒸留水を噴霧し、それが乾いたあとの様子を図-7(b)に示す。既報での実験と同等の位置に変色境界が現れたことを確認できる。

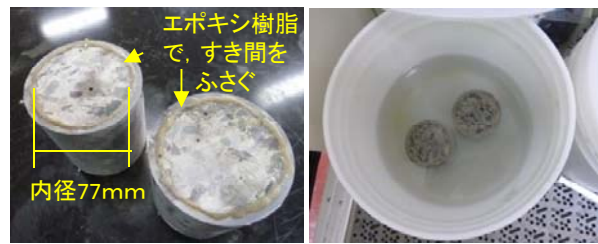
以上の結果から、コンクリートが著しく乾燥している場合には、十分な量の塩化物イオンが含まれていたとしても白色の沈殿は生成されず、褐色の沈殿のみが生成されるといえる。この理由については十分に考察できていないが、噴霧する硝酸銀溶液の濃度が高くなるほど変色境界位置での塩化物イオン量が多くなる、つまり、より多くの塩化物イオンが含まれていなければ沈殿は白色にならないという、既報での実験結果に関係していると考えている⁵⁾。コンクリートが著しく乾燥していると噴霧した硝酸銀溶液の水分が硬化組織中に吸収されるため、実質的には非常に高い濃度の硝酸銀溶液を噴霧することになる。そのため十分な量の塩化物イオン量を含んでいたとしても白色の沈殿は現れず、一方で、蒸留水を多量に染み込ませておいた場合には噴霧した硝酸銀溶液の高濃度化が軽減され、なおかつ、重ねて蒸留水を噴霧したことで硝酸銀溶液の濃度が低下したために、白色の沈殿が現れたのではないかと考えている。なお、今回は極端な条件であったが、コンクリートの硬化組織中への硝酸銀溶液の水分の吸収による硝酸銀溶液の実質的な濃度変動は、飽水状態にないコンクリートでは例外なく生じると考えられる。また、本節の論旨からは外れるが、硬化組織中の空隙構造が異なれば水分の吸収性は異なると考えられることから、硬化組織中の空隙構造も硝酸銀溶液の実質的な濃度変動に影響すると考えられる。

4.2 変色境界の移動現象

(1) 実験概要

硝酸銀溶液噴霧後に現れる変色境界が、時間の経過とともに塩化物イオンの浸透深さ方向に移動していく現象が生じることがある。これが生じる条件を特定しようと以下の実験を行った。

供試体としたのは、図-8(a)に示すようにビニル管の内部にコンクリートを打ち込み、半年以上経過したのちにビニル管ごと湿式カッターで切断して、両側の切断面を露出させたものである。コンクリートの結合材は普通ポルトランドセメントであり、水セメント比は50%である。これを室温 $20\pm 1.0^{\circ}\text{C}$ の恒温室内にて、図-8(b)に示すように10%濃度の塩水中に約1年間浸漬させた。浸漬後、ビニル管からコンクリート円柱を抜き取り、それを室温 $20\pm 1.0^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $20\pm 5.0\%$ の恒温室内に7日間置いた。この後、乾式カッターで円柱を長さ半分に切断して2本の円柱に分け、1本の円柱を深さ方向に平行に割裂し、残る1本の円柱を同方向に乾式カッターで切断した。そして、図-9 左上および図-10 左上のように一对の割裂面および切断面のうち片方の面だけに蒸留水を噴霧した。各面に蒸留水が染み込んだのち、0.1mol/l 硝酸銀溶液をすべての面に溶液がやや浮く程度の量で噴霧した。以降それぞれの面の様子を0, 5, 10, 30, 60分後に撮影した。



(a) 供試体の外観 (b) 塩水への浸漬状況

図-8 変色境界の移動の検証実験用供試体



図-9 割裂面における変色境界の移動の様子



図-10 切断面における変色境界の移動の様子

(2) 実験結果

硝酸銀溶液噴霧後の割裂面の様子を図-9に、切断面の様子を図-10に示す。写真上の破線は、写真上にて判別した変色境界である。また、割裂面では供試体下側が、切断面では供試体上側が塩水への暴露面である。

まず、事前に蒸留水を噴霧していない割裂面・切断面での変色境界に注目する。変色境界は、噴霧後0分ではいずれの面でも暴露面のごく近傍だけに現れている。5分後になると、切断面では特に移動していないものの、割裂面では明らかに塩化物イオン浸透深さ方向に移動している。10分後になると、割裂面では移動が一層進み、切断面でもわずかに移動が見られるようになる。30分後になると、切断面でも移動が明らかになる。60分後の様子は、割裂面・切断面ともに30分後の様子とほとんど変わらない。なお、割裂面と切断面は同一の供試体のものであり、塩水への浸漬条件も同じであったことを考えると、両面での変色境界の発現は同じでも、移動の速さと移動量の大きさは異なるといえる。

次に、事前に蒸留水を噴霧した場合の結果に注目する。事前に蒸留水を噴霧しない場合に比べ、事前に蒸留水を噴霧した場合には、切断面では硝酸銀溶液が乾く速さが鈍るものの、変色境界の発現やその後の移動に大きな違いは現れない。一方、割裂面では変色境界の発現には大きな違いは現れないものの、その後の移動の速さが明らかに鈍っている。ただし、60分後の様子から、最終的な変色境界の移動量は同程度になると推測される。

以上のように、割裂面でも切断面でも硝酸銀溶液噴霧後に現れる変色境界が時間の経過とともに塩化物イオン浸透深さ方向に移動することが改めて確認された。その移動は切断面よりも割裂面の方で速く、移動量も大きくなるようである。また、移動は面上での硝酸銀溶液の乾き具合に関係していると考えられる。この理由については十分に考察できておらず、今後の課題としたい。以上のことから、本方法により塩化物イオン浸透深さを測定する際には、変色境界位置を特定するタイミングを固定



図-11 硝酸銀溶液と蒸留水を再噴霧した後の状況

する必要があると考えられる。たとえば、硝酸銀溶液噴霧直後、あるいは、噴霧から一定時間経過して変色境界位置が安定したと考えられる時点特定のタイミングとすることが考えられる。

図-11に示すのは硝酸銀溶液を噴霧してから60分後の割裂面（図-9の右下にある2つの面）の一方に0.1mol/l硝酸銀溶液を、残る一方に蒸留水を再噴霧したあとの様子である。蒸留水を再噴霧した面では特に変化はないが、硝酸銀溶液を再噴霧した面では変色境界位置がほぼ初回の噴霧直後の位置に戻っている。初回の噴霧後から60分以上経過した場合については確かめられていないが、本実験の条件下では、硝酸銀溶液の再噴霧により変色境界位置を移動前の位置にほぼ戻すことが可能であった。

4.3 変色境界位置での塩化物イオン濃度

Heらは硝酸銀溶液噴霧法に関する既往の研究成果から変色境界位置でのコンクリート中に含まれる自由（可溶性）塩化物イオン濃度および全塩化物イオン濃度について表-1のようにとりまとめている⁶⁾。なお、表-1ではHeらが記載している表中から0.1mol/l硝酸銀溶液のみを噴霧溶液に用いている例を抜粋している。これによれば、変色境界位置のコンクリート中に含まれる自由塩化物イオン濃度は単位結合材量の0.1~1.7%程度、全塩化物イオン濃度は0.2~1.0%程度となる。これらの値は、仮に単位結合材量を300kg/m³とすれば、自由塩化物イオン量で0.3~5.1kg/m³、全塩化物イオン量で0.6~3.0kg/m³に相当する。著者らは既報にて全塩化物イオン量は1.5~4.5kg/m³になると報告している⁵⁾。

表-1 変色境界位置のコンクリートに含まれる塩化物イオン濃度⁶⁾

No.	塩化物イオンの浸透方法	試料採取方法	自由塩化物イオン濃度測定方法	全塩化物イオン濃度測定方法	自由塩化物イオン濃度	全塩化物イオン濃度
1	屋外暴露など	供試体研磨	攪拌抽出法	酸抽出法	C×0.1-0.4%	C×0.2-1.0%
2	塩水浸漬	供試体スライス	攪拌抽出法	蛍光X線分析	C×0.15%	C×0.4-0.5%
3	塩水浸漬	ドリル削孔	イオンクロマトグラフィ	—	B×0.84-1.69%	—
4	塩水浸漬	ドリル削孔	イオンクロマトグラフィ	—	B×0.28-1.41%	—
5	電気泳動など	供試体研磨	攪拌抽出法	酸抽出法	0.071-0.714mol/l	Co×0.02-0.17%

C:単位セメント量(kg/m³) B:単位結合材量(kg/m³) Co:コンクリートの単位体積質量(kg/m³)

変色境界位置の塩化物イオン濃度が変動する要因として、Heらは空隙中の溶液中の水酸化イオン濃度の影響、硝酸銀溶液噴霧量の影響、試料採取方法や塩化物イオン測定方法の相違などを挙げている⁹⁾。本稿で挙げたコンクリートの含水状態の影響や変色境界の移動もこれらに加わると考えられる。これらの要因のうち測定方法を統一することで解消できるものもあるが、空隙中の溶液中の水酸化イオン濃度やコンクリートの含水状態の影響などは解消しがたいと考えられる。したがって、硝酸銀溶液の噴霧により変色境界が現れたとしても、その位置の塩化物イオン濃度にはある程度のばらつきが含まれていることを認識しておく必要がある。また、値はばらついているとしても、変色境界位置の塩化物イオン濃度は設計上の鋼材腐食発生限界濃度⁷⁾に近い、それを超えると考えられ、変色境界以深にも塩化物イオンが存在することを認識しておく必要がある。

4.4 中性化による呈色境界との見分け

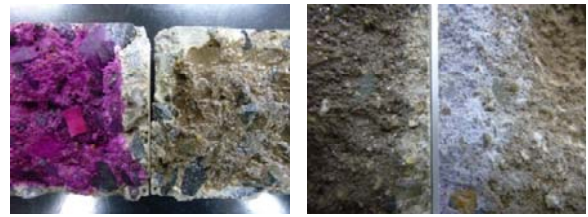
図-12(a)に示すのは、長期間気中に放置しておいたコンクリート角柱の1対の割裂面に、それぞれフェノールフタレイン1%溶液と0.1mol/l硝酸銀溶液を噴霧した様子である。両者の呈色境界位置はほぼ一致している。

ここで注意すべきは、十分な量の塩化物イオンが含まれておらず、なおかつ中性化していたために硝酸銀溶液を噴霧しても沈殿が現れず、結果として無色になった領域を白色の沈殿が生成した領域だと見間違わないことである。図-12(b)に無色の領域と白色の領域の比較を示す。白色の領域は母材よりも明らかに白くなる。

5. まとめ

硝酸銀溶液噴霧法による塩化物イオン浸透深さ測定に関して、以下に示す経験的知見を紹介した。

- (1) 湿式・乾式の採取方法別にかかわらず、コア側面に現れる変色境界位置は、コア割裂面に現れるそれと異なる可能性が高い。
- (2) 乾式カッターによる切断面に現れる変色境界位置は割裂面に現れるそれと一致する。
- (3) 供試体が著しく乾燥していると、本来は白色になるはずの領域が白色にならない。これは、噴霧した硝酸銀溶液の水分がコンクリートの硬化組織中に吸収されるために、実質的には非常に高濃度の硝酸銀溶液を噴霧したことによるためだと考えられる。
- (4) 硝酸銀溶液の噴霧後から変色境界が徐々に深さ方向に移動していく現象が生じることがある。この場合、変色境界位置を特定するタイミングを固定する必要がある。なお、噴霧後から短時間のうちであれば、測定面に硝酸銀溶液を再噴霧することで変色境界をほぼ元の位置に戻すことができる。



(a) フェノールフタレイン溶液 (左)と硝酸銀溶液(右)の噴霧後の状況 (b) 中性化による無色領域 (左)と白色の沈殿領域 (右)との比較

図-11 中性化領域での硝酸銀溶液噴霧後の様子

- (5) 変色境界位置での塩化物イオン濃度は様々な要因により変動する。また、その値は設計上の鋼材腐食発生限界濃度に近い、それを超えると考えられ、変色境界以深にも塩化物イオンは存在する。
- (6) 十分な量の塩化物イオンが含まれず、なおかつ中性化した領域では、硝酸銀溶液噴霧後も沈殿が生じず無色のままとなる。この領域を白色の領域だと見間違えないように注意する必要がある。

謝辞

本稿に挙げた実験を進めるにあたり、木更津工業高等専門学校専攻科藤田直輝君に大いに協力いただきました。ここに記し、深く感謝いたします。

参考文献

- 1) Qiang Y. et al.: Effect of hydroxyl ions on chloride penetration depth measurement using the colorimetric method, Cement and Concrete Research, Vol.38, pp.1177-1180, 2008
- 2) 土木学会編：2010年制定コンクリート標準示方書（規準編，土木学会規準および関連規準）
- 3) 土木学会編：2010年制定コンクリート標準示方書（規準編，JIS規格集）
- 4) たとえば，D.Henry et al.: Effect of hydroxyl ions on chloride penetration depth measurement using the colorimetric method, Second International RILEM Workshop on Testing and Modeling the Chloride Ingress into Concrete, pp.471-486, 2000
- 5) 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
- 6) Fuqiang He. et al.: AgNO₃-base colorimetric methods for measurement of chloride penetration in concrete, Construction and Building Materials, Vol.26, pp.1-8, 2012
- 7) たとえば，土木学会編：2007年制定コンクリート標準示方書（設計編）