

論文 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

青木 優介^{*1}・佐藤 一也^{*2}・嶋野 慶次^{*3}

要旨：硝酸銀溶液噴霧法において、噴霧する硝酸銀溶液の濃度および噴霧量が変化すること、また、結合材に混和材が混入されることが、白色に変色する境界位置の全塩化物イオン量 (C_b) におよぼす影響について実験的に調査した。その結果、噴霧する硝酸銀溶液の濃度が高くなるほど、また、噴霧量が多くなるほど、 C_b は大きくなることがわかった。一方、普通ポルトランドセメントの一部をフライアッシュや高炉スラグ微粉末に置換した場合の C_b は、セメント単味の場合と異なることがわかった。これらに関する結果と考察から、現時点における硝酸銀溶液噴霧法の鋼材腐食原因推定方法としての実用性には課題が残ると結論した。

キーワード：硝酸銀溶液噴霧法、塩化物イオン、OH/Cl比、鋼材腐食

1. はじめに

塩害環境下にある鉄筋コンクリート構造物の内部鉄筋の腐食原因の推定には、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(案)¹⁾ が用いられている。同方法にて測定されたかぶり深さ位置での全塩化物イオン量が鋼材腐食発生限界量 (C_{lim}) に達していれば、鉄筋の腐食原因を塩害と推定するという方法である。

本方法は、これまでに多くの構造物に適用されている。しかし、その実施と測定結果の解釈については、以下に挙げる問題点があると考えられる。

- a) (中性化深さの測定のように) 塩化物イオンの滲入状況を即座に、かつ、視覚的に確認できない。
- b) 全塩化物イオン量の測定に手間と費用がかかる。
- c) 実際のコンクリートの C_{lim} に対応していない²⁾。

著者らは、上記 a)~c) の問題点を解消する方法として硝酸銀溶液噴霧法に着目してきた^{3) 4)}。本方法は、ある濃度以上の塩化物イオンを含むセメント硬化体の表面に硝酸銀溶液を噴霧すると、微細空隙中の溶液に溶解している塩化物イオン (Cl^-) と銀イオン (Ag^+) とが結合し、白色の塩化銀沈殿となって硬化体表面に析出することで、図-1に示すように、硬化体への Cl^- の滲入状況を即座に、かつ、視覚的に確認できる方法である。

ここで、塩化銀沈殿の析出により白色化する境界(白色化境界)位置の Cl^- 量がその硬化体の実際の C_{lim} に一致するとすれば、我々は構造物から採取したコアを割裂し、割裂面に硝酸銀溶液を噴霧し、現れる白色化境界の暴露面からの深さと構造物のかぶり深さとを比べるだけで、鉄筋の腐食原因が塩害であるかを、即座に、視覚的に、安価に、合理的に推定することができる。



図-1 硝酸銀溶液噴霧後の硬化体割裂面

大即ら⁵⁾ は、0.1mol/l の硝酸銀溶液を噴霧した場合の白色化境界位置の可溶性 Cl^- 濃度は単位セメント量の約0.15%となり、ACI が定める C_{lim} に偶然一致すると報告している。著者ら⁴⁾ は、0.1mol/l の硝酸銀溶液を噴霧した場合の白色化境界位置の全 Cl^- 量 (C_b) と堀口ら²⁾ が報告する C_{lim} とを水セメント比 (W/C) を横軸とした散布図上で比較し、 C_b は C_{lim} と同様に W/C が高くなるにつれ直線的に小さくなるものの、その値はおおむね C_{lim} よりも大きくなると報告している。

C_b と C_{lim} とを一致させる手段としては、噴霧する硝酸銀溶液の濃度を変えることが考えられる⁵⁾。また、このことは溶液の噴霧量を変えることと同義と考えられる。一方で、本方法の実施対象となるコンクリートの配合を考えれば、結合材にフライアッシュや高炉スラグ微粉末などの混和材が混入された場合に C_b が変化するかを把握しておく必要があると考えられる。

そこで本研究では、噴霧する硝酸銀溶液の濃度および噴霧量の変化、そして、結合材への混和材の混入が C_b におよぼす影響を調べることを目的とする。また、その結果から、現時点における硝酸銀溶液噴霧法の鋼材腐食原因推定方法としての実用性について考察する。

*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 東電工業株式会社 土木建築本部 土木点検・診断グループ 工修

*3 木更津工業高等専門学校 教育研究支援センター (正会員)



図-2 実験の基本的な流れ

2. 実験方法

2.1 実験の概要

実験の基本的な流れを図-2 に示す。最初に、複数の配合でモルタル供試体を作製し（滲入深さ確認用の予備供試体を含む）、それらを塩水中に浸漬する。供試体内部へと塩化物イオンが適当に滲入したところを見はからって供試体を分割し、分割面に硝酸銀溶液を噴霧する。分割面に現れる白色化境界上をマークし、マーク上をドリルで削孔して粉末試料を得る。得られた粉末試料を分析試験に供して、白色化境界位置のモルタルに含まれる全 Cl^- 濃度を測定する。これを当該モルタルと粗骨材とで構成されるコンクリートでの全 Cl^- 量 (C_b) に換算する。以上の段階における詳細を次節にて説明する。

なお、実験は2シリーズに分けて行った。それぞれのシリーズの趣旨を以下に述べる。

a) シリーズ1

硝酸銀溶液の濃度および噴霧量の変化が C_b におよぼす影響について調べることを目的とした。硝酸銀溶液を噴霧する直前での供試体の分割は、図-2(d)に示すように、圧縮試験機による割裂とした。

b) シリーズ2

混和材の混入が C_b におよぼす影響について調べることを目的とした。硝酸銀溶液を噴霧する直前での供試体の分割は、乾式カッターによる切断とした。

シリーズ2にて供試体の分割方法をカッターによる切断に変えた理由は、実構造物から採取されるコア供試体を理想的な形に割裂することは、供試体の直径の小ささや側面における凹凸の存在により困難であるとシリーズ1の実験後に気づいたことにある。今後、硝酸銀溶液噴霧法を実構造物の診断に用いるための実験結果を集めようとするなら、割裂面を対象とするのではなく、カッターによる切断面を対象にすべきだと考えた。

表-1 実験シリーズ1,2のモルタルの配合と使用材料

配合名	W/Cor W/P	空気量 (%)	単位量 (kg/m^3)					
			W	C	FA	BFS	S	Ad.
1-OPC-0.4	0.40	7.9	246	615	-	-		0.06
1-OPC-0.5	0.50		270	540	-	-	1266	0.05
1-OPC-0.6	0.60		289	481	-	-		0.05
2-OPC-0.4	0.40		240	600	-	-		0.06
2-OPC-0.5	0.50		264	527	-	-	1290	0.05
2-OPC-0.6	0.60		282	470	-	-		0.05
OPC+FA-0.4	0.40	8.0	234	498	88	-		0.06
OPC+FA-0.5	0.50		258	438	77	-	1290	0.05
OPC+FA-0.6	0.60		276	391	69	-		0.05
OPC+BFS-0.4	0.40		236	325	-	266	1291	0.06
OPC+BFS-0.5	0.50		260	286	-	234	1291	0.05
OPC+BFS-0.6	0.60		278	255	-	208	1291	0.05

OPC: 普通ポルトランドセメント(密度: シリーズ1=3.15 g/cm^3 , シリーズ2=3.14 g/cm^3)

FA: フライアッシュ(密度: 2.27 g/cm^3 , 比表面積: 4130 cm^2/g)

BFS: 高炉スラグ微粉末(密度: 2.89 g/cm^3 , 比表面積: 4350 cm^2/g , せつこう添加有)

W: 水道水

S: 山砂(シリーズ1,2ともに, 密度: 2.64 g/cm^3 , F.M.: 2.63)

Ad.: AE剤(アルキルエーテル系陰イオン界面活性剤)

2.2 実験の詳細

(1) 供試体の配合

供試体の配合には、のちにドリル削孔で採取する粉末試料中に粗骨材分が混じることで、全 Cl^- 量の測定結果に変動が生じることを避けるため、モルタルを用いることにした。シリーズ1,2の実験に用いたモルタルの配合と使用材料を表-1に示す。表中の上3段がシリーズ1の配合であり、以下の段はシリーズ2の配合である。

(2) 供試体の作製と塩水への浸漬

供試体の本数は、シリーズ1では各配合につき6体、シリーズ2では各配合につき3体とした。供試体は直径100mm、高さ200mmの円柱とした。図-2(a)のようにモルタルを練り混ぜた後、図-2(b)のように型枠に詰め、型枠上面をシールした状態として、 $20 \pm 1.0^\circ\text{C}$ の恒温室内で28日間以上養生した。

表－2 各供試体から採取された粉末試料中の全Cl⁻濃度とコンクリート中の全Cl⁻量への換算結果

シリーズ	硝酸銀溶液の濃度(mol/l)	硝酸銀溶液の噴霧量(mg/cm ²)	配合名	絶乾供試体の単位体積質量(kg/m ³)	粉末試料中の全Cl ⁻ 濃度(%)	粗骨材が占める体積割合(m ³ /m ³)	白色境界位置の全Cl ⁻ 量C _b (kg/m ³)
1	0.05	約15	1-OPC-0.4	1970	0.267	0.370	3.31
			1-OPC-0.5	1940	0.225		2.75
			1-OPC-0.6	1860	0.172		2.02
	1-OPC-0.4		1970	0.305	3.79		
	1-OPC-0.5		1940	0.275	3.36		
	1-OPC-0.6		1860	0.289	3.39		
	1-OPC-0.4		1970	0.364	4.52		
	1-OPC-0.5		1940	0.369	4.51		
	1-OPC-0.6		1860	0.376	4.41		
	0.075	11	1-OPC-0.4	1970	0.154	0.370	1.91
		17			0.396		4.91
		36			0.429		5.32
		7	1-OPC-0.5	1940	0.246		3.01
		19			0.308		3.76
		26			0.480		5.87
		10	1-OPC-0.6	1860	0.230		2.70
		16			0.319		3.74
		25			0.376		4.41
2	0.10	約7.5	2-OPC-0.4	2020	0.470	0.374	3.55
			2-OPC-0.5	1940	0.393		2.85
			2-OPC-0.6	2000	0.418		3.13
			OPC+FA-0.4	2010	0.311		2.34
			OPC+FA-0.5	1960	0.305		2.24
			OPC+FA-0.6	1920	0.264		1.90
			OPC+BFS-0.4	2060	0.340		2.62
			OPC+BFS-0.5	1990	0.390		2.90
			OPC+BFS-0.6	1960	0.340		2.49

OPC: 普通ポルトランドセメント, FA: フライアッシュ(OPCの15%置換), BFS: 高炉スラグ微粉末(OPCの45%置換)

養生終了後、供試体の上面と下面をエポキシ樹脂で被覆した。その後、供試体を図－2(c)のように濃度10%の塩水中に、各配合の予備供試体にて白色化境界の深さが約10mm程度になるまで浸漬した。なお、Cl⁻の滲入速度を速めるため、塩水の温度を40±1.0℃に保った。

(3) 供試体の分割と硝酸銀溶液の噴霧

図－2(d)のように、シリーズ1では中央の位置で割裂することにより、シリーズ2では同位置を乾式カッターで切断することにより供試体を分割した。

分割直後、図－2(e)のように供試体の分割面に硝酸銀溶液を噴霧した。シリーズ1, 2の供試体に噴霧した硝酸銀溶液の濃度と噴霧量を以下に示す。

a) シリーズ1

濃度の影響を調査する系列：

濃 度：0.05mol/l, 0.075mol/l, 0.10mol/l

噴霧量：約15mg/cm²

噴霧量の影響を調査する系列：

濃 度：0.075mol/l

噴霧量：約10 mg/cm², 約20 mg/cm², 約30 mg/cm²

b) シリーズ2

濃 度：0.10mol/l 噴霧量：約7.5mg/cm²

硝酸銀溶液の噴霧量は式(1)によって計算した。

$$\text{噴霧量}(\text{mg}/\text{cm}^2) = \frac{m_a - m_b}{A} \quad (1)$$

ここで、m_b, m_a：溶液噴霧前、後の供試体の質量(mg), A：分割面の面積(cm²)である。

(4) 粉末試料の採取と全Cl⁻量の測定

硝酸銀溶液を噴霧した直後、噴霧面をヘアドライヤーで乾燥させた。本作業は白色化境界をすばやく明瞭にするために行うものであり、これを行なったとしても、現れる白色化境界の位置は自然乾燥させた場合と変わらないことを事前に確認している。明瞭になった白色化境界上を図－2(f)のようにマーカーペンでマークした。

このあと少なくとも2日以内に、図－2(g)のようにマークされた位置を直径3mmのドリル刃を用いて削孔し、そこから粉末試料を採取した。採取した粉末試料 JIS A 1154:2003 硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法(シリーズ1の試料には塩化物イオン電極を用いた電位差滴定法、シリーズ2の試料には硝酸銀滴定法を用いた)⁶⁾に供して、粉末試料中に含まれる全Cl⁻濃度を測定した。

3. 実験結果

3.1 白色化境界位置の全Cl⁻量C_b

各供試体から採取した粉末試料中の全Cl⁻濃度の測定結果と、この濃度を当該モルタルと粗骨材により構成されるコンクリートでの全Cl⁻量、すなわちC_bに換算した結果を表－2に示す。なお、C_bは粉末試料中の全Cl⁻濃度に絶乾状態とした各供試体の単位体積質量を乗じ、これにコンクリート中に占めるモルタルの体積割合(=1－粗骨材が占める体積割合)を乗じて算出している。ここで、乗じる単位体積質量を絶乾状態の供試体の値とした理由

は、粉末試料は採取の際にドリル刃より高い熱作用を受けたことでほぼ絶乾状態になっており、それに含まれる全 Cl 濃度を算出するにあたっては、その単位体積質量に絶乾状態とした供試体の値を用いるべきと考えたことにある。また、上記の計算では、コンクリート中の粗骨材には Cl は一切含まれていないと仮定している。

3.2 硝酸銀溶液の濃度が C_b におよぼす影響

シリーズ 1 の実験において、噴霧する硝酸銀溶液の濃度を 0.05mol/l, 0.075mol/l, 0.10mol/l (噴霧量はいずれも約 15mg/cm²) とした供試体の C_b と W/C との関係を図-3 に示す。同じ W/C では、硝酸銀溶液の濃度が高くなるほど C_b が大きくなっている。同じ硝酸銀溶液の濃度では、W/C が高くなるほど C_b は小さくなるが、その傾向は硝酸銀溶液の濃度が低くなるほど顕著となっている。

3.3 硝酸銀溶液の噴霧量が C_b におよぼす影響

シリーズ 1 の実験において、噴霧する硝酸銀溶液の噴霧量を約 10 mg/cm², 20 mg/cm², 30 mg/cm² (濃度はいずれも 0.075mol/l) とした供試体の C_b と噴霧量との関係を図-4 に示す。同じ W/C でみれば、硝酸銀溶液の噴霧量が多くなるほど C_b が大きくなっている。同じ噴霧量では、図-3 の結果からすれば、W/C が低いもののほど C_b は高くなると考えられるが、ここでは明確な傾向は認められなかった。

3.4 混和材の混入が C_b におよぼす影響

シリーズ 2 の実験において、結合材を OPC 単味とした供試体, OPC の 15% を FA で置換した供試体, OPC の 45% を BFS で置換した供試体の C_b と W/P との関係を図-5 に示す。なお、いずれの供試体でも噴霧した硝酸銀溶液の濃度は 0.10mol/l, 噴霧量は約 7.5mg/cm² である。同じ W/P でみれば、OPC 単味の C_b に対して、OPC+FA の C_b は 25% 程度小さくなる、OPC+BFS の C_b は明確ではないが、同程度～15% 程度小さくなるようである。

4. 考察

4.1 実験結果について

(1) 考察の前提

噴霧する硝酸銀溶液の濃度または噴霧量を変えること、また、配合中に混和材が混入されることは、いずれも C_b の値を変化させることがわかった。これらの結果が得られた理由として、セメント硬化体中の微細空隙中の溶液の水酸化イオン (OH⁻) と Cl⁻ との比の変化と、結合材による塩素固定化特性に着目する。

Qiang ら⁷⁾ は、塩化ナトリウム (NaCl) と水酸化ナトリウム (NaOH) を異なる割合で混ぜ合わせた溶液中に硝酸銀溶液を添加し、生成される沈殿中における塩化銀沈殿と酸化銀沈殿の質量割合とその白色度合について報告している。Cl⁻ と Ag⁺ が同濃度になるように硝酸銀溶液

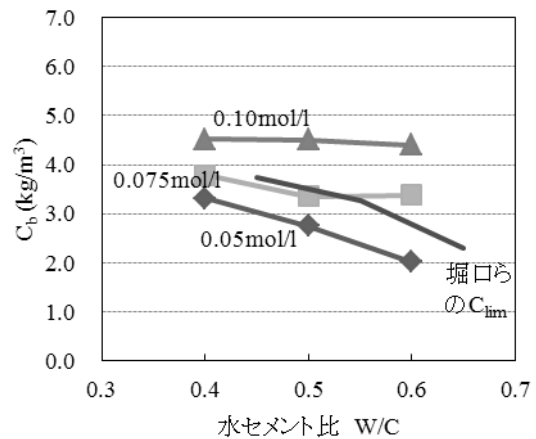


図-3 硝酸銀溶液濃度を変えた場合の C_b

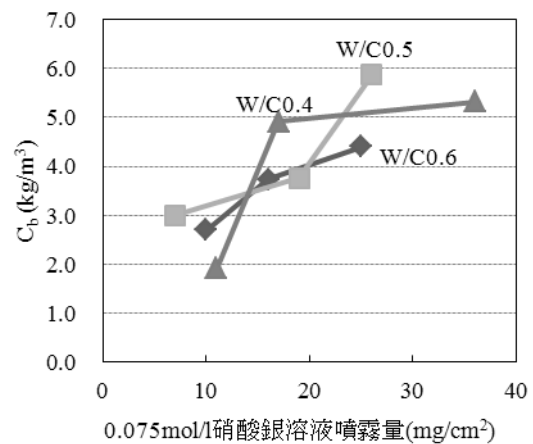


図-4 硝酸銀溶液噴霧量を変えた場合の C_b

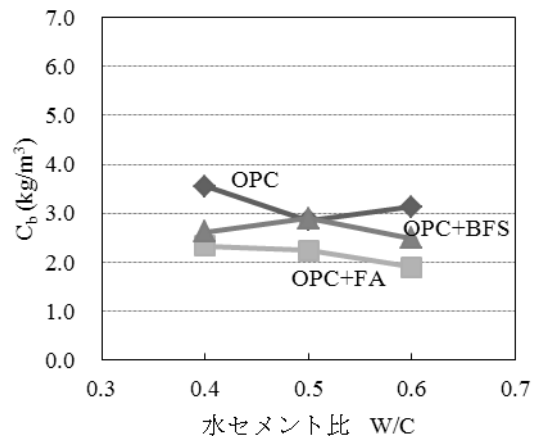


図-5 混和材が混入された場合の C_b

を添加した場合、NaCl-NaOH 溶液における OH⁻/Cl⁻ 比が高いほど、生成される沈殿中に占める塩化銀沈殿の割合は直線的に低下し、OH⁻/Cl⁻ 比が 4 になるとときには塩化銀沈殿の割合が 97.5% にまで低下する。この塩化銀沈殿 97.5% という割合が生成される沈殿を白色と視認できる限界なので、NaCl-NaOH 溶液の OH⁻/Cl⁻ 比が 4 以上となれば、生成される沈殿を白色と認めることは困難となり、以降の沈殿の色には酸化銀沈殿の褐色が強まっていくと指摘している。

他方、石田ら⁸⁾は、各種結合材を用いたモルタルの塩素固定化特性について報告している。セメント硬化体中に存在する塩素は、微細空隙中の溶液に溶存する塩化物イオンと水和生成物に取り込まれるあるいは空隙壁面に吸着する固定化塩素とに分けられる。そして、材料内部に存在する全塩素量はこの両者の総和となるが、高い固定化能力を持つ硬化体の場合には全塩素量に占める塩化物イオンの割合が相対的に小さくなると指摘している。また、そのあとに続く実験結果として、OPCの20%をFAに置換した結合材の固定化能力はOPC単味の場合と差がないこと、OPCの40%をBFSに置換した結合材の固定化能力はOPC単味の場合の1.1~1.5倍となることを報告している。

以上をふまえて、本研究の実験結果について考察する。ただし本考察では、硝酸銀溶液の噴霧により塩化銀沈殿となるCl⁻とは、石田ら⁸⁾が述べるところの微細空隙中の溶液に溶存する塩化物イオンであり、固定化塩素ではないという前提に立つ。事実のところは明らかにできていないが、硝酸銀溶液噴霧法に関する多くの研究はこの前提に立っていると考えられる^{7) 9)}。

(2) 硝酸銀溶液の濃度および噴霧量の影響について

噴霧する硝酸銀溶液の濃度が高くなるほど C_b が大きくなることと、噴霧量が多くなるほど C_b が大きくなることの理由は共通すると考えられる。それは、 Ag^+ の供給量の増大により、微細空隙中の溶液のOH⁻/Cl⁻比が上昇し、生成される沈殿中に占める塩化銀沈殿の割合が低下することだと考えられる。

Qiangら⁷⁾らの試験結果では、OH⁻/Cl⁻比が1の場合、生成される沈殿中に占める塩化銀沈殿の割合は約98%となっている。このことは、溶液中にOH⁻とCl⁻とが同濃度で含まれていたとして、供給された Ag^+ は優先的にCl⁻と結合することを示唆している。微細空隙中の溶液でも同じことが生じていると考えれば、硝酸銀溶液の噴霧によって供給された Ag^+ は溶液中のCl⁻と優先的に結合するため、結果的に溶液のOH⁻/Cl⁻比が上昇すると考えられる。 Ag^+ が供給されるほどにこの上昇が続くとすれば、いずれ溶液のOH⁻/Cl⁻比は閾値(Qiangらの試験では4)を超え、生成される沈殿中に占める塩化銀沈殿の割合が沈殿全体が白色と視認される限界値(Qiangらの試験では97.5%)を下回り、沈殿全体が褐色化すると考えられる。すなわち、噴霧される硝酸銀溶液の濃度が高くなるほど、あるいは噴霧量が多くなるほど、 Ag^+ が多く供給され、微細空隙中の溶液のOH⁻/Cl⁻比が上昇するため、微細空隙中の溶液により多くのCl⁻が含まれていなければ、生成される沈殿全体は白色として確認されがなくなる。その結果、白色化境界位置のコンクリート中に含まれる全Cl⁻量すなわち C_b は大きくなると考えられる。

(3) 混和材の混入による影響について

OPC単味、OPC+BFS、OPC+FAの順に C_b が大きくなった理由は、微細空隙中の溶液のOH⁻/Cl⁻比の変化に加えて、混和材の混入による塩素固定化能力の変化にあると考えられる。

石田らの実験結果⁸⁾より、本実験でのOPC+FAの配合はOPC単味の場合と差がないレベルの塩素固定化能力を有していると考えられる。一方、FAはポズラン反応のためにOH⁻を消費すると考えられる。つまり、OPCをFAで15%程度置換した場合、塩素固定化能力はOPC単味と同程度なのにOH⁻が消費されてしまうために微細空隙中の溶液のOH⁻/Cl⁻比が下降し、より少ないCl⁻濃度でも沈殿全体は白色となる。これがOPC+FAの配合の C_b が最も小さくなった理由だと考えられる。

一方、石田らの実験結果⁸⁾より、本実験でのOPC+BFSの配合はOPC単味の1倍強程度の塩素固定化能力を有していると考えられる。OPCをBFSで置換することは物理的にOH⁻を減じるため、微細空隙中の溶液のOH⁻/Cl⁻比はそれに応じて下降するように思われるが、一方で増大した塩素固定能力が溶液中へのCl⁻の溶解量を減じるため、単純なOH⁻/Cl⁻比の下降とはならない。これがOPC+BFSの配合の C_b がOPC単味に比べ同程度か若干低い値でとどまった理由だと考えられる。

なお、OH⁻/Cl⁻比の影響を論じるには可溶性Cl⁻濃度を測定しておくことが望ましい。今後の課題としたい。

4.2 硝酸銀溶液噴霧法の鋼材腐食原因推定方法としての実用性について

図-3に、堀口ら²⁾が報告する鋼材腐食発生限界濃度すなわち C_{lim} の平均値を追加する。これと0.075mol/lの硝酸銀溶液を噴霧した場合の C_b とを比べれば、噴霧する硝酸銀溶液の濃度や噴霧量をさらに検討することで、 C_b を C_{lim} に一致させることは不可能ではないと感じられる。仮に両者を一致させることができれば、硝酸銀溶液噴霧法の実用性は大きく高まると考えられる。

しかし、図-3の結果はいずれも実験室レベルのものである。混和材の混入による影響からも明らかなように、セメント組成の変化や混和材の混入、骨材や練混ぜ水の違いによる影響、あるいは養生条件や環境条件の違い、中性化の影響などにより、コンクリートの微細空隙中の溶液のOH⁻濃度が不明となる場合には、すなわち、ほとんどの実構造物のコンクリートでは、図-3のような C_b と C_{lim} との一致は保障されない。仮に微細空隙中の溶液のOH⁻濃度変化を把握できたとしても、当該のOH⁻濃度下において、どの濃度の硝酸銀溶液をどの噴霧量で噴霧すれば白色化境界位置の全Cl⁻量とそのコンクリートの実際の C_{lim} に一致するのかは、再度検討しなおさなければならない。

以上をふまれば、現時点における硝酸銀溶液噴霧法の鋼材腐食発生限界推定方法としての実用には課題が残ると結論される。ただし、本方法がコンクリート中へのCl⁻の滲入状況、具体的にはコンクリート中で同程度のOH⁻/Cl⁻比を有する位置を即座に、視覚的に、安価に確認できる方法であることは変わらない。今後はこのことに活路を見出すべきだと考える。たとえば、鋼材腐食発生限界をOH⁻/Cl⁻比で定め¹⁰⁾、その一方で、コア供試体の分割面上のOH⁻/Cl⁻比をスポット的に求められる技術があれば、噴霧する硝酸銀溶液の濃度や噴霧量を調整して白色化境界を鋼材腐食発生限界OH⁻/Cl⁻比をもつスポット上に合わせるにより、コア供試体の分割面上に鋼材腐食発生限界ラインを現すことができる。このことは、従来の鋼材腐食原因の推定精度や鋼材腐食時期の予測精度を大きく向上させると考えられる。

5. まとめ

本研究では硝酸銀溶液噴霧法における諸条件の変化が白色化境界位置の全塩化物イオン濃度(C_b)におよぼす影響について調査した。またその結果から、同法の鋼材腐食発生原因推定方法としての実用性について考察した。本研究で得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 噴霧する硝酸銀溶液の濃度が高くなるほどC_bは大きくなった。硝酸銀溶液の濃度が同じ場合、コンクリートのW/Cが高くなるほどC_bは小さくなった。
- (2) 噴霧する硝酸銀溶液の噴霧量が多くなるほどC_bは大きくなった。
- (3) 普通ポルトランドセメント(OPC)の15%をフライアッシュで置換した配合のコンクリートでは、C_bはOPC単味の場合に比べて25%程度低下した。OPCの45%を高炉スラグ微粉末で置換した配合のコンクリートでは、明確ではないが、C_bはOPC単味の場合に比べて同程度～15%程度低下にとどまった。
- (4) 上記のようなC_bの変動は、セメント硬化体中の微細空隙中にある溶液のOH⁻/Cl⁻比の変化および結合材の塩素固定化能力の変化に起因すると考えられる。
- (5) 現時点における硝酸銀溶液噴霧法の鋼材腐食原因推定方法としての実用には課題が残ると結論される。今後は、本方法がコンクリート中で同等のOH⁻/Cl⁻比を有する位置を即座に、視覚的に、安価に確認できる方法であることに活路を見出すべきと考える。

謝辞

本研究の実験を行うにあたり、木更津工業高等専門学校環境都市工学科の上野あかね氏(当時)、板倉茉央氏、内山志穂氏、藤田直輝氏には多大なる協力をいただいた。また、塩化物イオン濃度の測定試験について弘前大学の上原子晶久博士よりご協力をいただいた。ここに記し、深く感謝させていただきます。

参考文献

- 1) 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)
- 2) 堀口賢一，丸屋 剛，武若耕司：腐食発生限界塩化物イオン濃度に及ぼすコンクリート配合の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.29，No.1，pp.1377-1382，2007
- 3) 青木優介，嶋野慶次，三好佑果，鈴木正志：硝酸銀溶液噴霧法による硬化コンクリート中への塩化物イオン浸透予測，コンクリート工学年次論文集，Vol.30，pp.759-764，2008
- 4) Y. Aoki, K. Shimano, M. Suzuki : Chloride ion concentration on the discoloration boundary produced by spraying AgNO₃ solution, 35th Conference on OUR WORLD IN CONCRETE & STRUCTURES, Proceedings, pp.179-184, 2010
- 5) N.Otsuki, S.Nagataki, K.Nakashita : Evaluation of AgNO₃ solution spray method for measurement of chloride penetration into hardened cementitious matrix materials, ACI Materials Journal, No.84, pp.587-592, Nov.1992
- 6) 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)
- 7) 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
- 8) 石田哲也，宮原茂禎，丸屋 剛：ポルトランドセメントおよび混和材を使用したモルタルの塩素固定化特性，土木学会論文集 E, Vo.63, No.1, pp.14-26, 2007
- 9) E. Meck, V. Siriviatnanon.: Field indicator of chloride penetration depth, Cement and Concrete Research, Vol.33, pp.1113-1117, 2003
- 10) 細川佳史，森 大介，山田一夫，大竹淳一郎：コンクリート中における塩化物イオンの鋼材発錆限界濃度の表記に関する一考察，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp.909-914，2004