

論文 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

澤本 武博*1・青木 優介*2・舌間 孝一郎*3・川俣 孝治*4

要旨：本研究では、現場で容易に沢山の箇所の試験ができ、かつおおよその塩化物イオン量を求めることを目的として、ドリル削孔粉と硝酸銀溶液を混合し、目視による変色境界の判定から塩化物イオン量を推定する試験方法を検討した。その結果、ドリル削孔粉と混合する硝酸銀溶液の濃度を変えることで、変色境界における全塩化物イオン量および可溶性塩化物イオン量を変えることができ、現場で簡易に鉄筋位置におけるおおよその塩化物イオン量を求め、発錆限界に達しているかどうかを確認できると考えられる。

キーワード：ドリル削孔粉, 硝酸銀溶液, 塩化物イオン量, 塩化物イオン浸透深さ, 変色境界

1. はじめに

コンクリート構造物の長寿命化を図るには、その劣化の程度あるいは今後の劣化の予想に合わせた補修を行う必要がある。例えば、海岸地域や山間地域では、塩化物イオンによる鉄筋腐食が問題となり、かぶりコンクリートに含まれている塩化物イオン量が鉄筋腐食の進行を左右することになる。

そこで、硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオン量の測定には、JIS A 1154 や JCI-SC4, JCI-SC5 などが規定されている。これらの試験方法は、精度よく塩化物イオン量を求めることができる一方で、試料を分析機関に持ち込む必要があり、また試験方法も煩雑であるため、現場で容易に多くの試験を行うことは困難である。そのため、現場で硬化コンクリート中の塩化物イオン量を求める試験方法が検討されるようになった¹⁾。これらの試験方法は、JIS 法や JCI 法に比べて簡易に塩化物イオン量を求めることができるが、例えば塩化物イオン濃度を測定する専用の測定装置が必要となることや、塩化物イオンを抽出する試験工程が少し煩雑になる場合もある。

本研究では、現場で容易に沢山の箇所の試験ができ、かつおおよその塩化物イオン量を求めることを目的として、ドリル削孔粉と硝酸銀溶液を混合し、目視による変色境界の判定から塩化物イオン量を推定する試験方法を検討した。この試験方法は、コンクリート構造物の詳細調査の前段階の調査に活用することや、モニタリングに活用できると考えている。

2. ドリル削孔粉と硝酸銀溶液を用いた塩化物イオン浸透深さの測定に関する既往の研究

2.1 試験方法の検討

本研究に至るまで、硝酸銀溶液噴霧法^{2),3),4),5)}と日本非破壊検査協会規格 NDIS 3419 「ドリル削孔粉を用いたコンクリート構造物の中酸化深さ試験方法」を参考にして、ろ紙に 0.1mol/L の硝酸銀溶液を染み込ませ塩化物イオン浸透深さの判定を試みたが、ろ紙の上に粉が乗る感じでは、変色境界の判別が困難であったため、ドリル径を 20mm としたハンマドリルで深さ方向に 10mm ずつ削孔して硝酸銀溶液と混合する方法を検討した。

塩化物イオン浸透深さの判定の際には、ドリル削孔粉および 0.1mol/L の硝酸銀溶液を質量比で 1 対 1 に量り容器内で混合し、変色の程度を目視により判定する。なお、この比率は、これまでの研究で最も変色境界を判定しやすい比率である⁶⁾。

変色境界は、図-1 に示すように、塩化物イオン量が多い箇所は白色（粉砕されたコンクリートの色も混じる影響で薄い灰色に見える）に、塩化物イオン量の少ない部分を削孔した場合は褐色に変化する。また、薄い褐色となる領域も存在する場合がある。図-1 では、NaCl 濃度 10% の塩水浸漬試験において、0.1mol/L の硝酸銀溶液

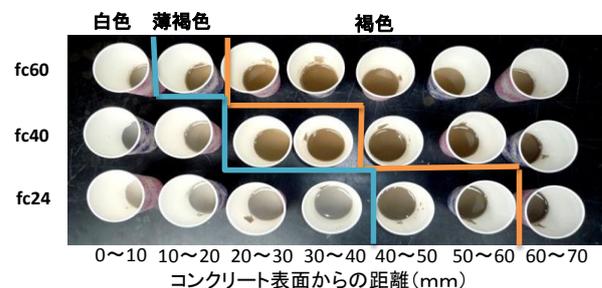


図-1 ドリル削孔粉と硝酸銀溶液を混合した時の変色境界の一例⁷⁾

*1 ものつくり大学 技能工芸部建設学科教授 博士(工学) (正会員)

*2 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)

*3 前橋工科大学 工学部社会環境工学科准教授 博士(工学) (正会員)

*4(株)中研コンサルタント プランニング事業部 博士(工学) (正会員)

表-1 コンクリートの配合（試験室練り）

W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)						試験結果		
		W	C	S1*	S2*	G	Ad**	スランプ (cm)***	空気量 (%)	圧縮強度 (N/mm ²)
60	49.4	184	307	435	431	924	3.07	19.0	3.7	31.9
50	46.8	184	368	395	392	954	3.68	20.0	3.9	42.6
40	48.4	165	413	416	413	924	3.51	19.5	4.8	58.9
30	48.0	165	550	402	399	902	6.60	52.0	2.1	87.9

* S1：君津市産山砂 S2：児玉郡産陸砂
 ** W/C60%, W/C50%：AE 減水剤 W/C40%, W/C25%：高性能 AE 減水剤
 *** W/C30%：スランプフロー

表-2 コンクリートの配合（実機練り）

呼び強度 (fc)	W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)					試験結果		
			W	C	S	G*	Ad**	スランプ (cm)***	空気量 (%)	圧縮強度 (N/mm ²)
24	58.5	48.5	181	310	856	919	3.72	16.0	3.0	34.1
40	42.0	48.4	170	405	791	935	4.05	20.5	4.9	53.6
60	31.0	46.1	170	549	773	851	7.67	57.0	5.0	84.1

*fc24～fc40：尻内町産砕石 fc60：会沢町産石灰岩砕石
 **fc24：AE 減水剤 fc40, fc60：高性能 AE 減水剤
 ***fc60：スランプフロー

を用い、呼び強度 24～60 のコンクリートの配合の違いによる塩化物イオン浸透深さが示されている⁷⁾。コンクリート表面側は塩化物イオン量が多いため白色に、内側は塩化物イオン量が少いため褐色になる。そして、呼び強度が小さくなるほど、すなわち水セメント比が大きくなるほど塩化物イオンが侵入しやすいので、コンクリート表面から白色に変色する箇所が多くなっている。

2.2 変色境界における塩化物イオン量の検討

0.1mol/L の硝酸銀溶液とドリル削孔粉を混合した場合、白色（薄い灰色）と薄褐色の境界における全塩化物イオン量は 6 kg/m³ 程度、薄褐色と褐色の境界は 3 kg/m³ 程度、また可溶性塩化物イオン量は、それぞれ 4kg/m³ 程度および 2kg/m³ 程度という実験結果であった⁸⁾。しかし、3 配合のみの試験結果であり、また硝酸銀溶液の濃度による違いなどが検討されておらず、更なる実験が必要とされた。

3. 実験概要

3.1 コンクリートの配合

実験では、様々な配合のコンクリートを試験することを目的として、試験室で練り混ぜたコンクリート（以下、試験室練りと呼ぶ）および実機練りのレディーミクストコンクリート（以下、実機練りと呼ぶ）を使用した。

試験室練りでは、水セメント比を 30%～60% と変化させ、セメントに普通ポルトランドセメント、細骨材に千葉県君津市産の砂および埼玉県児玉郡上里町産の砂、粗骨材に東京都青梅市産の砕石（最大寸法 20mm）を用いた。また、実機練りでは、呼び強度を 24～60（水セメント比 58.5%～31%）と変化させて、セメントに普通ポルトランドセメント、細骨材に栃木県栃木市尻内町産山砂、粗骨材には栃木県栃木市尻内町産砕石（呼び強度 24 と 40、最大寸法 20mm）または栃木県佐野市会沢町産石灰

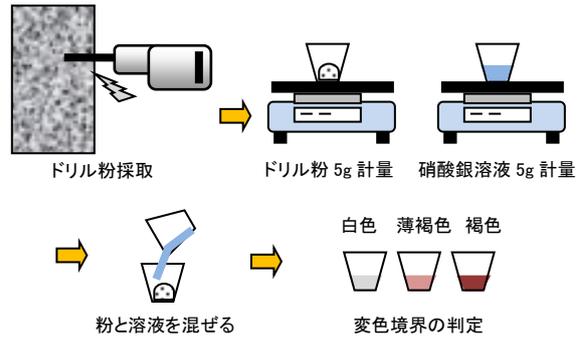


図-2 ドリル削孔粉と硝酸銀溶液を混合することによる変色境界の判定

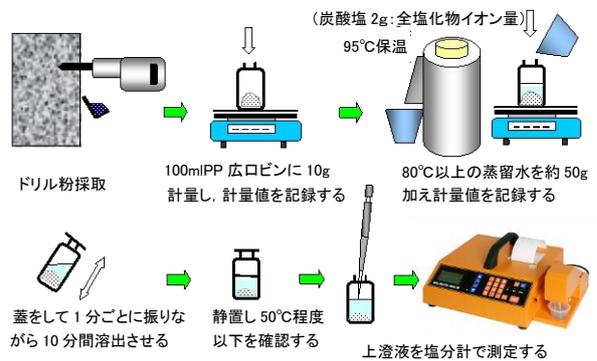


図-3 電量滴定法による全塩化物イオン量の測定⁹⁾

岩砕石（呼び強度 60、最大寸法 20mm）を用いた。試験室および実機練りの配合を、それぞれ表-1 および表-2 に示す。

3.2 塩水浸漬試験

コンクリート供試体は 150×150×530mm とし、材齢 4 年まで気中養生した後、供試体の打込み面および底面をエポキシ樹脂でシールし、側面のみを測定面とした。そして、NaCl 濃度 10% の塩水に 1 ヶ月間浸漬し、塩水から引き上げ実験室内で 2 年間乾燥させた。

3.3 試料採取方法

試料採取方法は、ドリル径を 20mm としたハンマドリルを用いて、コンクリート表面から 10mm ずつ削孔する方法とした。まず、コンクリート表面から 10mm の深さまで削孔して 0mm～10mm までの試料を採取、次に 20mm まで削孔して 10mm～20mm の試料を採取するといった手順である。実験では、コンクリート供試体の短辺方向の寸法が 150mm であるため、最大で 70mm まで削孔することとした。なお、各供試体の同じ深さ位置での削孔箇所は 6 箇所とし、同じ深さの試料を混合して、変色境界の判定用および塩化物イオン量の測定用の試料に分けた。

3.4 変色境界の判定

変色境界の判定は、図-2 に示すようにドリル削孔粉 5g と硝酸銀溶液 5g（質量比で 1 対 1）を量り容器内で混

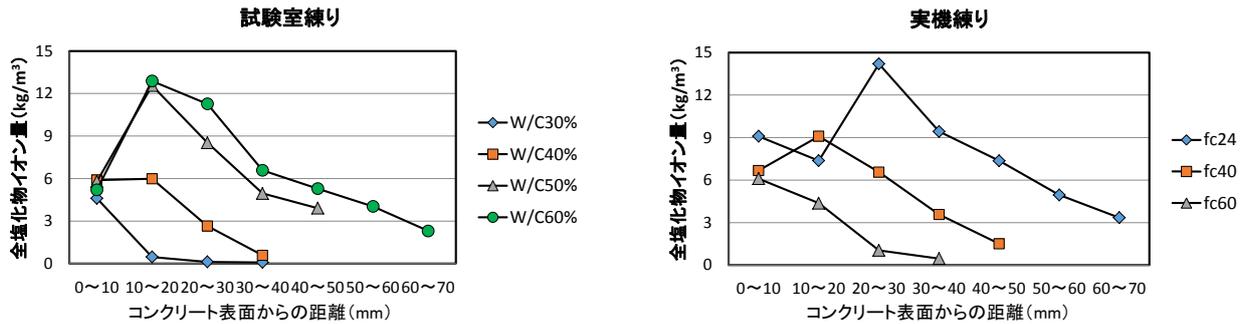


図-4 コンクリート表面からの距離と全塩化物イオン量の関係

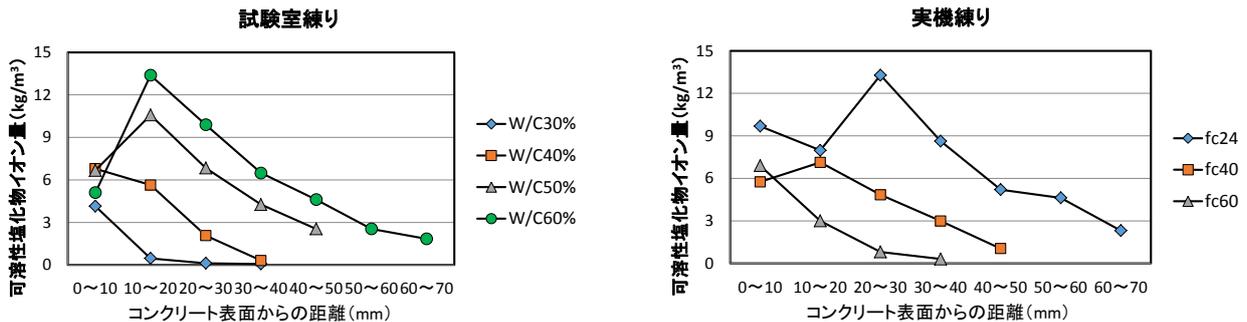


図-5 コンクリート表面からの距離と可溶性塩化物イオン量の関係

合し、変色の程度を目視で判定した。また、目視で変色境界を判定する際に、ドリル削孔粉と硝酸銀溶液を混合して30分～1時間程度の時間を置くと、混合物の色合いも安定して判定しやすくなる⁷⁾。

変色の原理として、塩化物イオン量が多い箇所は塩化物イオンと硝酸銀とが反応し塩化銀 (AgCl) を生成し白色 (粉砕されたコンクリートの色も混じる影響で薄い灰色に見える) に、塩化物イオン量の少ない部分を削孔した場合は、水酸化イオンと硝酸銀が反応し酸化銀 (Ag₂O) の生成が卓越し褐色に変化する^{2),3)}。そして、ハンマドリルを用いて深さ10mmずつ削孔すると、塩化物イオン量が多い部分と少ない部分の試料が混合している可能性があるため、薄い褐色となる領域もある。なお、変色境界の判定は、白色 (薄い灰色) と薄褐色の変色境界が判定しやすく、薄褐色と褐色の変色境界は判定しづらいことがある⁶⁾。

硝酸銀溶液の濃度に関しては、濃度が薄くなるほど、塩化物イオン量が少ない箇所でも白色 (薄い灰色) に変色することが確認されているため^{2),3)}、硝酸銀溶液の濃度を0.1mol/L、0.05mol/L および0.025mol/Lの3種類について実験を行った。

3.5 塩化物イオン量の測定

塩化物イオン量の測定は、C社製の電量滴定装置を用いて行った。測定方法を図-3に示す。なお、全塩化物イオン量を測定する際には、塩化物イオンの抽出に炭酸塩を使用した。そして、この試験方法で求めた塩化物イオン量は、JISの方法で求めた場合とほぼ同じであることが確認されている⁹⁾。実験では、全塩化物イオン量お

表-3 各供試体の中性化深さ

試験室練り				実機練り		
W/C30%	W/C40%	W/C50%	W/C60%	fc24	fc40	fc60
0.4mm	2.1mm	8.1mm	11.6mm	18.6mm	7.5mm	0.6mm

よび可溶性塩化物イオン量の両方を測定した。

3.6 中性化深さの測定

コンクリートが中性化していると水酸化カルシウムが炭酸カルシウムに変化し、水酸化イオンが失われ、硝酸銀溶液と混合しても酸化銀が生成されないため、試料に塩化物イオンが含まれていなくても、褐色にならず白色 (薄い灰色) に見えることがある。これは、酸化銀も塩化銀も生成しないため硝酸銀溶液は無色のままとなり、結果として試料の色すなわちコンクリートの色として見えると考えられている^{5),7)}。そのため、硝酸銀溶液を用いて塩化物イオン浸透深さを測定する際には、中性化深さも測定して、白く変色する領域が中性化深さより深いかどうかを確認する必要がある。実験では、中性化深さをNDIS 3419のドリル法を用いて測定した。

4. 実験結果および考察

4.1 コンクリート表面からの距離と全塩化物イオン量および可溶性塩化物イオン量の関係

コンクリート表面からの距離と全塩化物イオン量および可溶性塩化物イオン量の関係を、それぞれ図-4および図-5に示す。また、各供試体の中性化深さを表-3に示す。試験室練り、実機練りいずれの場合もコンクリート表面からの距離が大きくなるほど全塩化物および可

溶性塩化物イオン量は小さくなる傾向にはあるが、水セメント比の大きい配合において、10~30mmの箇所では塩化物イオン量が最も大きくなる場合が見受けられた。これは、コンクリートの中性化により、中性化フロントに塩化物イオンが濃縮したためと考えられる。なお、同じ配合でかつコンクリート表面からの距離も同じ箇所において、可溶性塩化物イオン量の方が全塩化物イオン量より若干大きくなっている箇所がごく一部に見受けられるのは、試料のサンプリングによるばらつきと考えられる。

4.2 硝酸銀溶液の濃度と変色境界の関係

硝酸銀溶液の濃度と変色境界の関係の一例を、図-6に示す。ドリル削孔粉と混合する硝酸銀溶液の濃度を薄くするほど、塩化物イオン量の少ないコンクリート内側で変色境界が見られることが分かる。今回の実験では、塩水浸漬後2年間程度室内で乾燥させた供試体を用いており、既往の研究の図-1は、塩水浸漬後1ヶ月間程度室内で乾燥させた同じ供試体を用いている⁷⁾。0.1mol/Lの硝酸銀溶液を用い、fc40の変色を見てみると、変色境界はほぼ同じであるが、今回の実験の2年間乾燥させた供試体の方が、全体的に色が薄くなる傾向が確認できた。試料の乾湿によって見え方が若干異なる傾向にはあるが、今回の実験と既往の研究における変色境界の位置は、試料の乾湿の影響を受けてもほぼ同じであった。

4.3 変色境界と全塩化物イオン量の関係

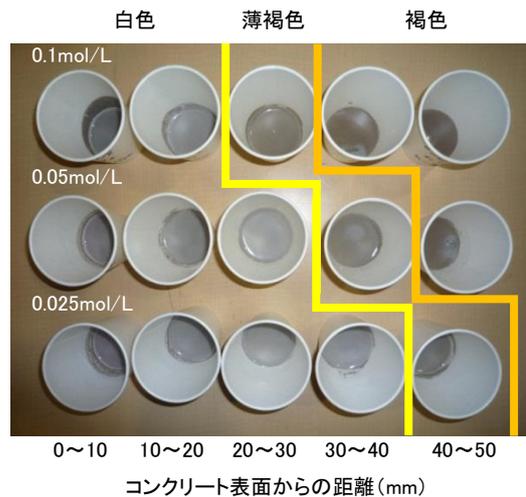


図-6 硝酸銀溶液の濃度と変色境界の関係
(実機練り：fc40の場合)

ドリル削孔粉と硝酸銀溶液を混合した時の変色と全塩化物イオン量との関係を図-7に示す(図-4の全データと変色の関係)。図-7左側より、0.1mol/Lの硝酸銀溶液を混合した場合は、全塩化物イオン量は試験室練り、実機練りいずれの場合も、白色(薄い灰色)に変色する境界は塩化物イオン量が概ね6kg/m³程度であるが、3~9kg/m³において薄褐色や褐色に変色する場合も混在している。既往の研究では、白色(薄い灰色)と薄褐色の境界における全塩化物イオン量は6kg/m³程度、薄褐色と

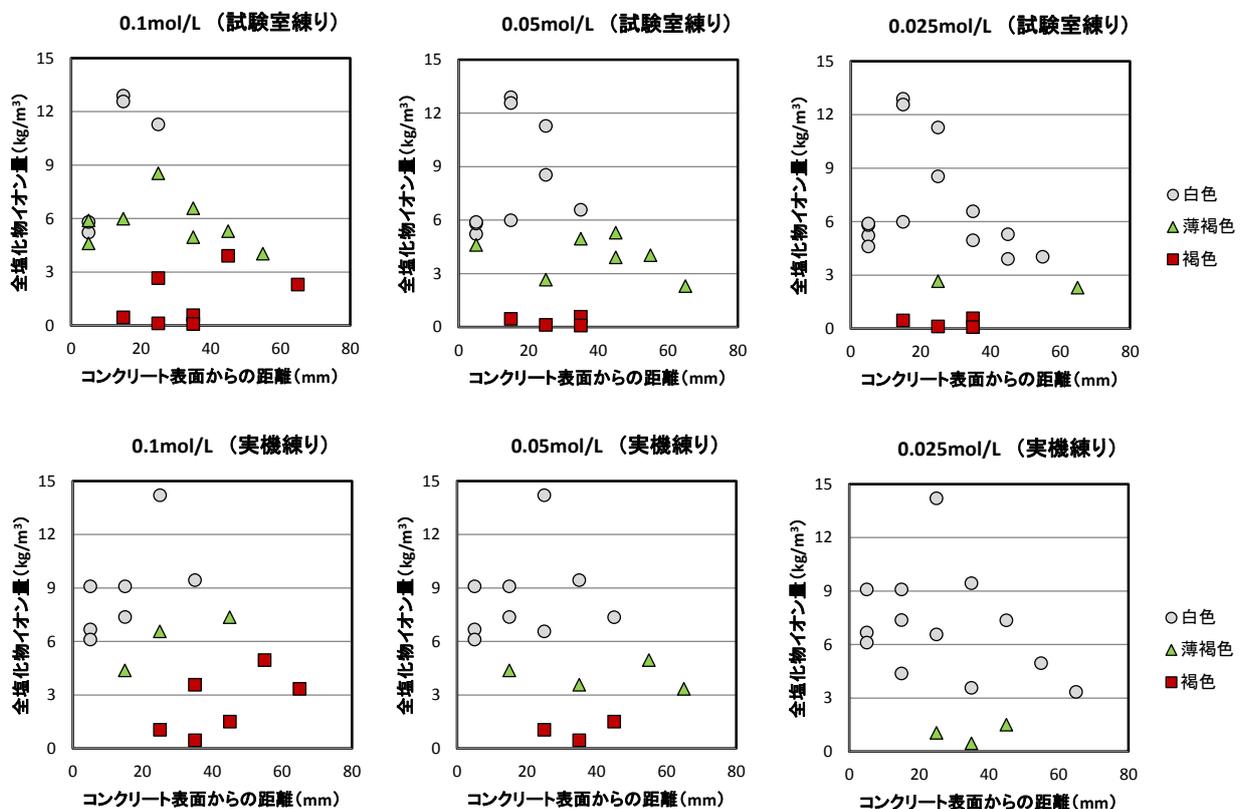


図-7 ドリル削孔粉と硝酸銀溶液を混合した時の変色と全塩化物イオン量との関係

褐色の境界は 3 kg/m^3 程度となっており⁸⁾、概ね変色境界における全塩化物イオン量は一致するが、今回の実験では、少しばらつきが見受けられた。なお、中性化深さは、概ねコンクリート表面から1回目の削孔の範囲であるため、変色境界に及ぼす影響はほとんどないと考えられる。

図-7 中央より、 0.05 mol/L の硝酸銀溶液を混合した場合は、 0.1 mol/L の硝酸銀溶液を混合した場合と比べて、白色(薄い灰色)に変色する境界の全塩化物イオン量が概ね 6 kg/m^3 程度は変わらなかったが、薄褐色となる領域が概ね $6 \sim 2 \text{ kg/m}^3$ となり、褐色となる境界は概ね 2 kg/m^3 程度となった。これは、硝酸銀溶液の濃度を薄くすることで、塩化物イオン量の少ない箇所において褐色に変色する酸化銀の生成が少なくなり、白色に変色する塩化銀の生成が卓越することによると考えられる。また、図-7 中央の 0.05 mol/L の硝酸銀溶液を混合した場合の変色と全塩化物イオン量の相関性は、図-7 左側の 0.1 mol/L の硝酸銀溶液を混合した場合よりも高くなった。これは、硝酸銀溶液を薄くした方が、塩化物イオン量の変動が少

ないコンクリート内部で変色境界が現れたためと考えられる。

図-7 右側より、ドリル削孔粉と 0.025 mol/L の硝酸銀溶液を混合した場合は、白色(薄い灰色)に変色する境界の全塩化物イオン量は概ね 3 kg/m^3 程度、薄褐色となる領域が概ね $3 \sim 1 \text{ kg/m}^3$ となり、褐色となる境界が概ね 1 kg/m^3 となった。

これらの結果より、ドリル削孔粉と硝酸銀溶液を混合して塩化物イオン浸透深さを測定する方法では、硝酸銀溶液の濃度を変えることで、変色境界における全塩化物イオン量を変えることができる。そして、変色領域と全塩化物イオン量の相関性が良い 0.05 mol/L および 0.025 mol/L の結果をまとめると、表-4 のようになる。鋼材の発錆限界の全塩化物イオン量が 2 kg/m^3 程度¹⁰⁾とすると、硝酸銀溶液の濃度を 0.025 mol/L とし、薄褐色の領域を見つけることで、現場で簡易に発錆限界の位置を確認できると考えられる。

4.4 変色境界と可溶性塩化物イオン量の関係

ドリル削孔粉と硝酸銀溶液を混合した時の変色と可

表-4 変色境界における全塩化物イオン量

硝酸銀溶液の濃度	白色	薄褐色	褐色
0.05 mol/L	6 kg/m^3 以上	$6 \sim 2 \text{ kg/m}^3$	2 kg/m^3 以下
0.025 mol/L	3 kg/m^3 以上	$3 \sim 1 \text{ kg/m}^3$	1 kg/m^3 以下

表-5 変色境界における可溶性塩化物イオン量

硝酸銀溶液の濃度	白色	薄褐色	褐色
0.05 mol/L	5 kg/m^3 以上	$5 \sim 1 \text{ kg/m}^3$	1 kg/m^3 以下
0.025 mol/L	2 kg/m^3 以上	$2 \sim 0.5 \text{ kg/m}^3$	0.5 kg/m^3 以下

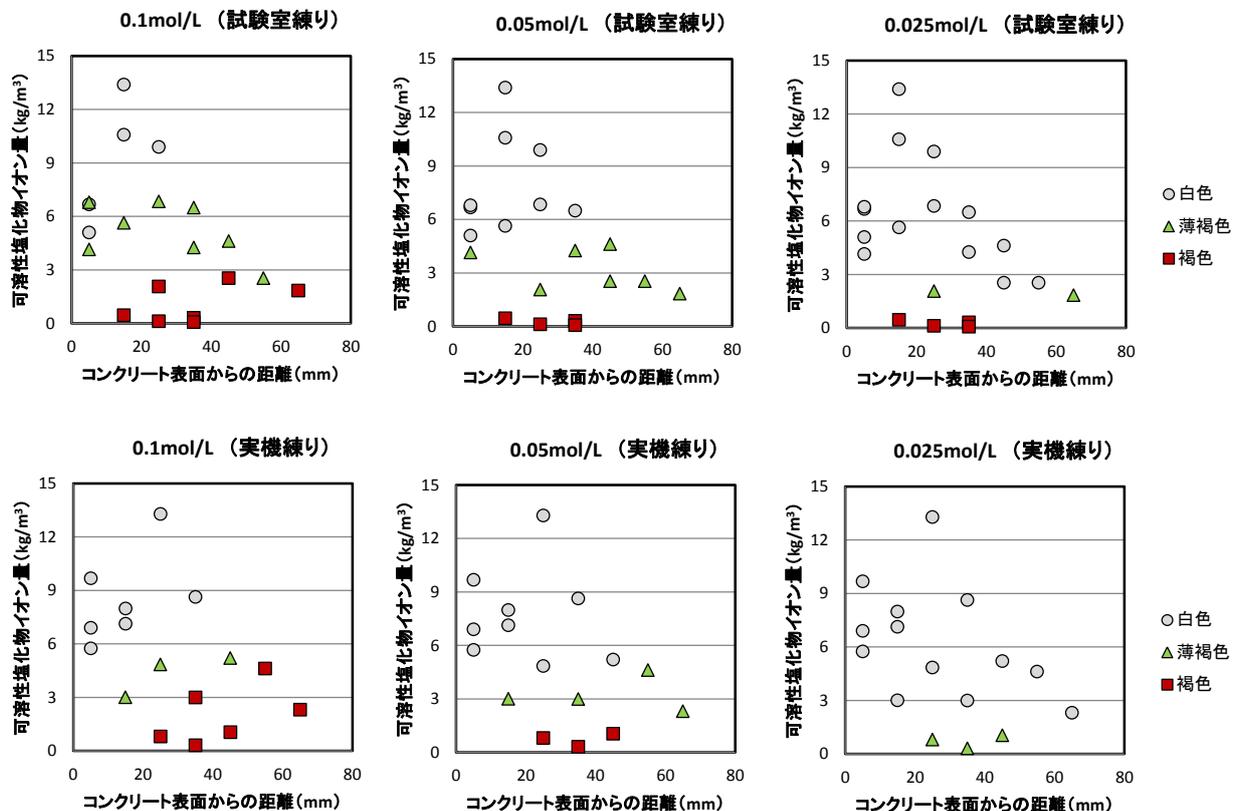


図-8 ドリル削孔粉と硝酸銀溶液を混合した時の変色と可溶性塩化物イオン量の関係

溶性塩化物イオン量の関係を図-8に示す(図-5の全データと変色の関係)。図-8左側より、0.1mol/Lの硝酸銀溶液を混合した場合は、変色境界と塩化物イオン量の関係において、可溶性塩化物イオン量の方が全塩化物イオン量よりも相関性は高くなった。これは、硝酸銀溶液噴霧法においても、変色境界における塩化物イオン量は、可溶性塩化物イオン量に相関性があると報告している事例とも一致する^{2),3)}。全塩化物イオン量の場合と同様に、硝酸銀溶液の濃度が0.05mol/Lおよび0.025mol/Lの変色境界と可溶性塩化物イオン量の結果をまとめると表-5のようになり、鉄筋腐食に寄与するおおよその可溶性塩化物イオン量も求めることができると考えられる。

5. まとめ

ドリル削孔粉と硝酸銀溶液を混合し、目視による変色境界の判定から塩化物イオン量を推定する試験方法を検討した結果、(1)~(4)が明らかとなった。

- (1) ドリル削孔粉と混合する硝酸銀溶液の濃度を変えることで、変色境界における全塩化物イオン量および可溶性塩化物イオン量を変えることができ、硝酸銀溶液の濃度を薄くすると塩化物イオン量の少ない箇所に変色境界が見受けられた。
- (2) ドリル削孔粉と0.05mol/Lの硝酸銀溶液を混合した場合、白色(薄い灰色)と薄褐色の変色境界における全塩化物イオン量は概ね $6\text{kg}/\text{m}^3$ 程度、薄褐色と褐色における変色境界は概ね $2\text{kg}/\text{m}^3$ 程度となった。
- (3) ドリル削孔粉と0.025mol/Lの硝酸銀溶液を混合した場合、白色(薄い灰色)と薄褐色の変色境界における全塩化物イオン量は概ね $3\text{kg}/\text{m}^3$ 程度、薄褐色と褐色における変色境界は概ね $1\text{kg}/\text{m}^3$ 程度となった。
- (4) 本試験方法を用いると、現場で容易に測定でき、かつ鉄筋位置におけるおおよその塩化物イオン量を求め、発錆限界に達しているかどうかを確認できると考えられる。

謝辞

本研究を行うにあたり、日毛沙紀さんをはじめとする、ものつくり大学澤本研究室の学生に多くの実験を実施して頂きました。また、日本非破壊検査協会「ドリル削孔粉および小径コアを用いたコンクリート構造物中の塩化物イオン量の試験方法原案作成委員会」の皆様に多大なご協力を賜りました。

参考文献

- 1) 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
- 2) Otsuki, N., Nagataki, S. and Nakashita, K.: 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
- 3) 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
- 4) 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，Vol.34，No.1，pp.832-837，2012.7
- 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，Vol.35，No.1，pp.1843-1848，2013.7
- 6) 澤本武博，藤原翼，湯浅昇，笠井芳夫：ドリル削孔粉と硝酸銀溶液を混合することによるコンクリートの塩分浸透深さの簡易測定方法に関する研究，セメント・コンクリート論文集，No.64/2010，pp.196-202，2011.2
- 7) 澤本武博，青木優介，舌間孝一郎，地頭菌博：ドリル削孔粉を用いた硬化コンクリートの塩化物イオン浸透深さ簡易測定方法及び各種要因，コンクリート工学年次論文集，Vol.37，No.1，pp.1705-1710，2015.7
- 8) 澤本武博，菊田弘之，地頭菌博，湯浅昇，舌間孝一郎：ドリル削孔粉を用いた硬化コンクリートの塩化物イオン浸透深さの簡易測定方法に関する研究-変色境界における塩化物イオン量の検討-，第4回シンポジウムコンクリート構造物の非破壊検査論文集，pp.357-362，2012.8
- 9) 後藤年芳，近藤英彦，野島昭二：硬化コンクリート中の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.785-790，2010.7
- 10) 2012年制定土木学会コンクリート標準示方書[設計編]，pp.148-151，2013.3