

論文 亜硝酸塩の濃度や種類の違いがモルタル中への塩化物イオンの浸透および鉄筋防錆に及ぼす影響

松本 涼*1・榎原 弘貴*2・添田 政司*3

要旨: 亜硝酸塩をポリマーセメントに添加することによって、耐久性や防錆性能が向上することが期待されている。しかし、防錆性能については未だ十分には検討されておらず、知見も少ないのが現状である。そこで本研究は、亜硝酸塩を添加したポリマーセメントモルタルの塩化物イオンに対する防錆性能を明らかにするため、塩水浸漬試験および腐食実験を行った上で、亜硝酸塩の濃度や種類の違いが鉄筋防錆に及ぼす影響について明らかにした。その結果、腐食発生時の Cl^-/NO_2^- は、亜硝酸塩の添加濃度が高くなるに従って低下することや、その種類の違いによって腐食発生までの期間が異なってくることを明らかにした。

キーワード: 亜硝酸リチウム, 亜硝酸カルシウム, 塩化物イオン, 鉄筋腐食, ポリマーセメント

1. はじめに

近年、コンクリート構造物の劣化が顕在化し、補修による維持管理が多数行われている。断面修復工法を適用する際には、既に鉄筋が腐食していることや塩化物イオン等の腐食因子が鉄筋位置よりも内部に侵入している場合が多い。しかし、施工の際には、鉄筋がはつりだせない場合や防錆材を鉄筋端部にまで塗装できていない場合があり、これらに起因する再劣化の恐れが危惧されている。

その一方で、予め断面修復材として使用するポリマーセメントモルタル（以下、PCM）に亜硝酸塩を添加することで防錆性能を高める取り組みがなされており、さらに、防錆性能の向上以外にも、強度の増進や劣化因子に対する抵抗性が高まることも報告されている^{1), 2), 3)}。

しかし、亜硝酸塩の働きによる塩化物イオンに対する防錆効果については、 Cl^-/NO_2^- で評価されているが^{3), 6)}、亜硝酸塩の種類や濃度の違いが与える影響については、未だ定量的には評価されておらず、既往の研究も少ないのが現状である^{4), 5)}。

そこで本研究は、亜硝酸リチウムおよび亜硝酸カルシウムを対象として、各種亜硝酸塩濃度を変化させた PCM

を用いて、塩水浸漬試験、乾湿環境下における重量変化、腐食実験等を実施し、亜硝酸塩の種類や濃度の違いが鉄筋防錆効果に与える影響について検討を行った。

2. 試験概要

2.1 使用材料

使用したポリマーセメント（略号:PC, 密度 $1.86g/cm^3$ ）に用いられているポリマーは再乳化型粉末樹脂であり、細骨材やガラスおよびビニロン繊維が予め混合された施工実績のあるものを用いた。亜硝酸リチウム水溶液（略号:Li, 密度 $1.17g/cm^3$ ）と亜硝酸カルシウム水溶液（略号:Ca, 密度 $1.30g/cm^3$ ）は、練混ぜ水に添加して使用し、表-1には、試験で用いた各種供試体の配合を示す。いずれの配合も水とプレミックス材の重量比は20%と一定とし、Liの練混ぜ水に対する置換率は、単位量の10, 25, 50%とした。また、事前の検討で置換率を50%よりも高く設定した場合には、脱型後においてもモルタルが固化しておらず、指で押すと変形する状態になることを確認している⁵⁾。一方の、Caの置換率は、ある一定以上になると異常凝結を起こしたため⁵⁾、打設が可能な範囲である5, 10, 25%とした。なお、試験体名における略号の

表-1 実験に用いたモルタル配合

配合名	W/PC (%)	単位量 (kg/m^3)				練混ぜ水に対する亜硝酸塩の置換率 (%)	練混ぜ水に対する各濃度 (mol/L)		
		練混ぜ水:W			PC		亜硝酸塩濃度	亜硝酸イオン濃度	金属元素濃度
		W	Li	Ca					
Li-0.047	20	245	27	-	1361	10	0.047	0.0411	0.0061
Li-0.118		205	68	-	1367	25	0.118	0.1027	0.0153
Li-0.236		138	138	-	1380	50	0.236	0.2053	0.0307
Ca-0.011		258	-	14	1358	5	0.011	0.0079	0.0034
Ca-0.023		246	-	27	1367	10	0.023	0.0159	0.0068
Ca-0.057		207	-	69	1380	25	0.057	0.0397	0.0170
PCM		271	-	-	1355	-	-	-	-

*1 福岡大学大学院 工学研究科資源循環・環境工学専攻 (学生会員)

*2 福岡大学 工学部社会デザイン工学科助教 博士(工学) (正会員)

*3 福岡大学大学院 工学研究科資源循環・環境工学教授 博士(工学) (正会員)

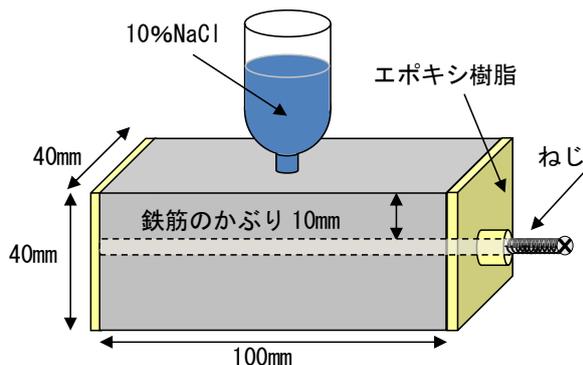


図-1 供試体概要



写真-1 実験状況

後に付く数字は、練混ぜ水に対する亜硝酸塩濃度 (mol/l) を表しており、PCMは無添加のものである。

2.2 練混ぜ方法および養生方法

試験では、現場施工を想定してハンドミキサーにて、練混ぜ容量を3lとし、次の(1)～(5)の手順で6分間練混ぜた。

- (1) 水および亜硝酸塩を練混ぜ容器に入れる。
- (2) ミキサーを回しながら、PCを30秒間かけて入れる。
- (3) PCを入れ終わった後、30秒間練混ぜる。
- (4) 練混ぜを休止し掻き落としを行う。
- (5) ミキサーを回し、5分間練混ぜる。

24時間後に脱型し、養生方法は、実施工において十分な養生がされなかったことを想定して、いずれの試験体も温度 $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度60%の環境下での気中養生とした。また、脱型直後には劣化環境下に曝されるため、この点を想定して、養生期間は1日と28日とした。

2.3 試験方法

亜硝酸塩を添加したPCMの塩化物イオンに対する抵抗性については、塩水浸漬試験により検討した。試験には、 $\phi 100\text{mm}\times 200\text{mm}$ の円柱供試体を作成し、養生材齢1、28日目にコンクリートカッターで $\phi 100\times 100\text{mm}$ に切断したものをを用いた。切断面を試験面とし、その他の面はエポキシ樹脂にて被覆した後、温度 $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ に保った環境で濃度10%のNaCl溶液中に浸漬させ、3ヶ月、5ヶ月目で試験面から10mm間隔で深さ40mmまでの粉体を採取し、JIS A 1155「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」に準じて電位差滴定試験により全塩化物イオン量を測定した。JSCE-G572「浸漬によるコンクリート中の塩化物イオンの見かけの拡散係数試験方法(案)」に準拠してFickの第2法則により見かけの拡散係数を算出した。また、養生材齢1日の供試体については、JCI-SC4「可溶性塩分定量方法」に準拠して、可溶性塩化物イオン量を算出し、全塩化物イオン量に対する固定化割合を算出した。

一方、各種亜硝酸塩が鉄筋防錆に及ぼす影響について

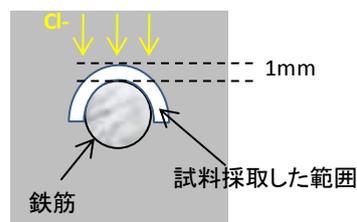


図-2 試料採取位置

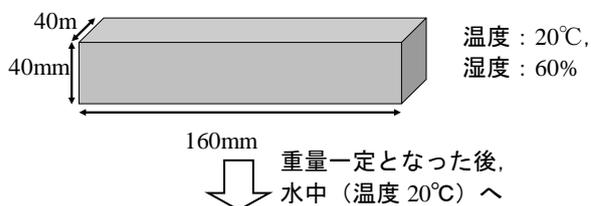


図-3 重量測定のプロフロー図

の実験には、図-1および写真-1に示す $40\times 40\times 100\text{mm}$ の角柱モルタルの中に、かぶり10mm位置に $\phi 9\text{mm}$ の磨き丸鋼鉄筋を埋設したものをを用いた。塩化物イオンの供試体中への浸透方法は、供試体の打設側面にペットボトルの口が埋設鉄筋上に位置するように設置し、温度 $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度60%の環境下で、ペットボトル内に濃度10%のNaCl水溶液を溜めて行った。なお、NaCl水溶液は、濃度の変動を避けるため7日ごとに交換している。また、鉄筋腐食に必要な十分な酸素量を供給するため、試験体の妻面のみエポキシ樹脂を被覆した。

鉄筋腐食の判定は、鉛照合電極を用いて自然電位を3日おきに測定し、この値を飽和硫酸銅電極での測定値に変換して、ASTM C876における腐食判定基準である -350mV よりも卑になった場合を腐食発生とした。また、

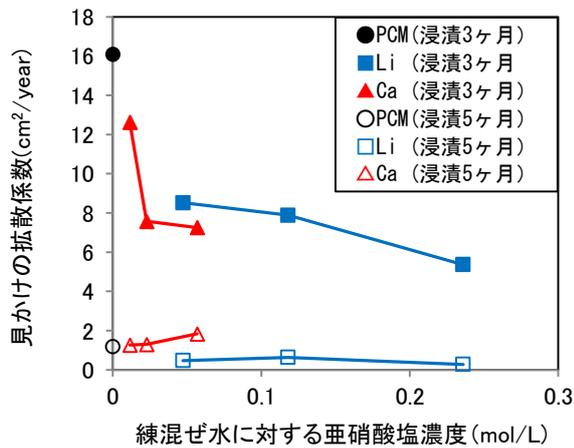


図-4 各塩水浸漬期間での亜硝酸塩濃度と塩化物イオン見かけの拡散係数との関係

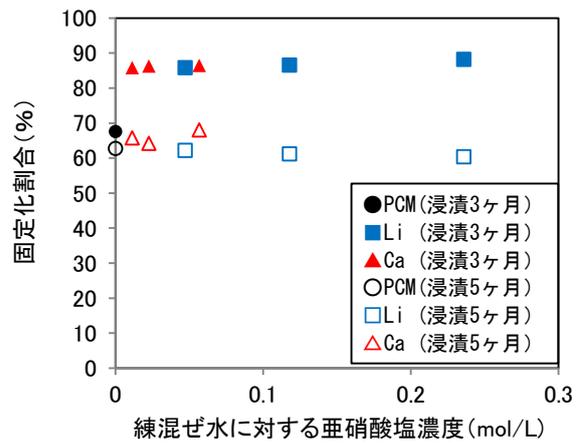


図-5 固定化割合と亜硝酸塩濃度との関係

腐食発生と判定された場合には、翌日にも自然電位を再測定し値を確認した後、直ちに供試体を解体して、まず目視で鉄筋腐食発生の有無を確認した。さらに、コンクリート用ドリルを用いて、図-2に示す範囲の粉体試料を採取し、電位差滴定装置により全塩化物イオン量の測定を行った。鉄筋の腐食に影響を及ぼすとされる供試体のOH量については、供試体内部の粉体試料0.3gと蒸留水29.7gを混合し、1日間の攪拌した溶液のpHを測定して算出した。さらに、亜硝酸塩を添加した場合には、保水性が高まること指摘されており²⁾、そのため供試体ごとの含水状態が異なってくるのが予想される。そこで、別途に図-3に示す40×40×160mmの角柱モルタルを配合ごとに3体作成し、温度20±2℃、湿度60%の環境下に静置して重量変化を測定した。その後、重量が一定となった場合には、温度20±2℃の水中に浸漬させ経時的に重量変化を測定し、図-1に示した供試体中の含水状態を間接的に把握することを試みた。

3. 結果および考察

3.1 亜硝酸塩が塩化物イオンの浸透に及ぼす影響

図-4は、一例として養生材齢1日における亜硝酸塩濃度と塩化物イオン見かけの拡散係数との関係を示す。浸漬期間3ヶ月での見かけの拡散係数は、亜硝酸塩の濃度が高くなるに従って小さくなる傾向を示し、同濃度における亜硝酸リチウムと亜硝酸カルシウムの間に明確な違いは確認されなかった。ただし、浸漬期間が5ヶ月になると、見かけの拡散係数は、いずれもが低下しており、亜硝酸カルシウムの場合には、PCMとの同程度となっている。一方の、亜硝酸リチウムの場合には、濃度の増加に伴う見かけの拡散係数の低下は確認されていないものの、依然として、PCMよりも低い値を示している。これは、リチウムがモルタル内の物性に何らかの影響を及ぼしている可能性が予想され、著者らの既往の研究におい

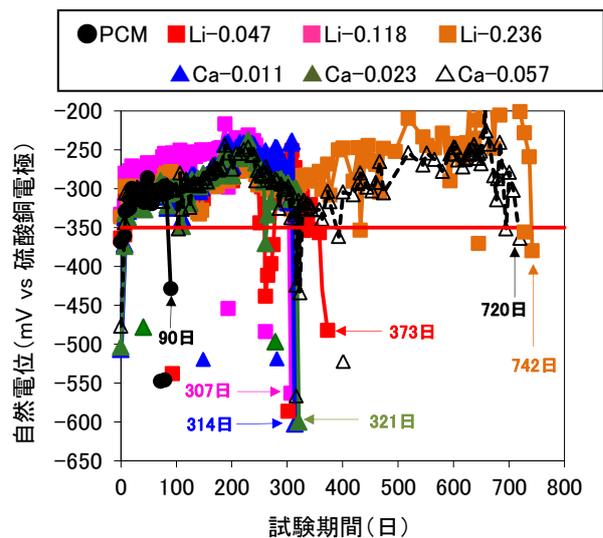


図-6 養生期間1日における各種供試体の自然電位の経時変化

ても中性化、強度等においても同様の傾向を確認している⁵⁾。

以上のことから、亜硝酸塩を添加した場合には、塩化物イオンに対する浸透抑制効果が高まる傾向を示し、特に亜硝酸リチウムにおいて顕著な抑制が得られることが分かった。

次に、図-5には、養生材齢1日の供試体における全塩化物イオンに対する固定化割合と亜硝酸塩濃度との関係を示す。浸漬期間3ヶ月では、亜硝酸塩を添加したことによって固定化割合が増加しているのが分かる。ただし、浸漬期間5ヶ月になると、いずれもPCMと大差ない結果となっている。この結果から、亜硝酸塩には、初期に浸透してきた塩化物イオンを早期に固定化する働きがあることが分かった。

3.2 亜硝酸塩が防錆性能に及ぼす影響

図-6は、養生期間1日における各種供試体の自然電位の経時変化を示す。なお、この自然電位の測定結果は、各試験体の平均で表しており、その中で、-350mVより

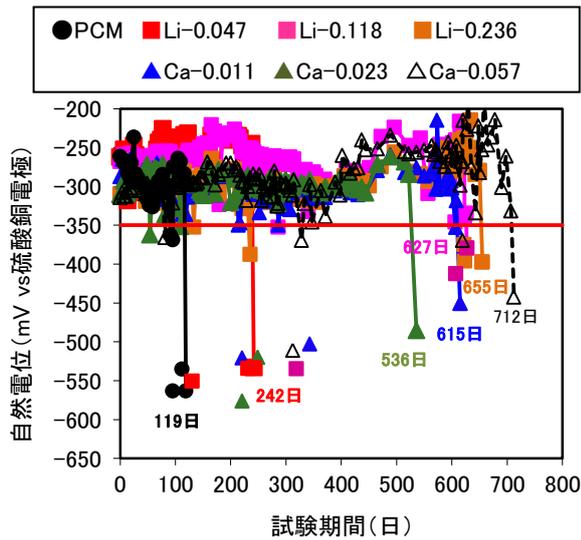


図-7 養生期間 28 日における各種供試体の自然電位の経時変化



写真-2 塩化物イオンによる鉄筋の腐食状況

も卑になった場合には、単独でプロットしている。また、プロットの横に記してある日数は、3 体のいずれもが -350mV よりも卑になった日数を示している。ただし、試験開始初期から、いずれも -350mV よりも卑になっている点については、材齢 1 日程度では鉄筋周囲に酸素が十分に供給されておらず、不動状態被膜が形成されていない状況にあったことによるものと推察される。

PCM の自然電位は、試験開始から 90 日目までに、3 体のいずれもが -350mV よりも卑となる結果を示し、亜硝酸塩を添加した場合には、PCM よりも腐食発生までの期間が長くなる傾向を示している。亜硝酸カルシウムを添加した場合には、Ca-0.011, Ca-0.023, Ca-0.057 の自然電位は、314 日, 321 日, 720 日までに 3 体のいずれもが腐食判定領域に達し、亜硝酸塩の濃度が高くなるに従って、腐食発生までの期間も長くなっている。一方の、亜硝酸リチウムの場合には、Li-0.047, Li-0.118, Li-0.236 の試験体で、それぞれ 373 日, 307 日, 742 日までに腐食の発生が確認されている。なお、写真-2 に示す様に、いずれの供試体においても塩化物イオンによる鉄筋腐食を確認している。

図-7 は、養生期間 28 日における各種供試体の自然電位の経時変化を示す。PCM の自然電位は、119 日目で 3 体のいずれもが腐食判定領域に達しており、亜硝酸塩を添加した場合には、養生期間 1 日のものと同様に腐食するまでの期間が長くなる結果を示している。以上のことから、亜硝酸塩の種類に関らず、濃度が増加するに従っ

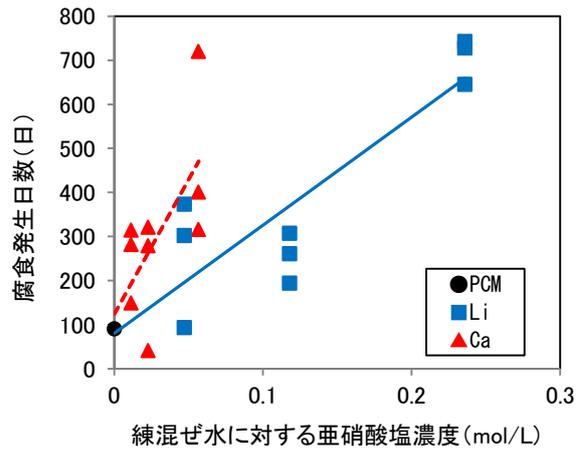


図-8 養生期間 1 日における亜硝酸塩濃度と腐食発生期間との関係

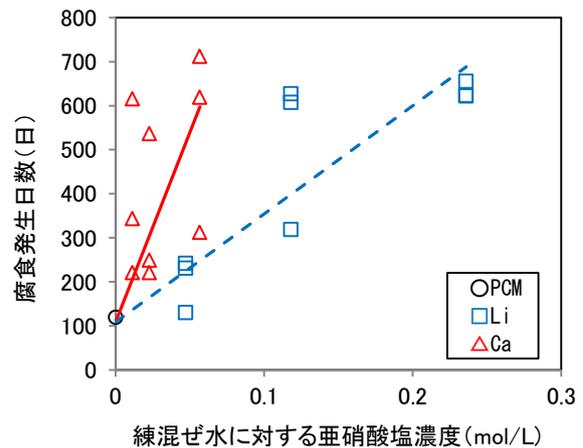


図-9 養生期間 28 日における亜硝酸塩濃度と腐食発生期間との関係

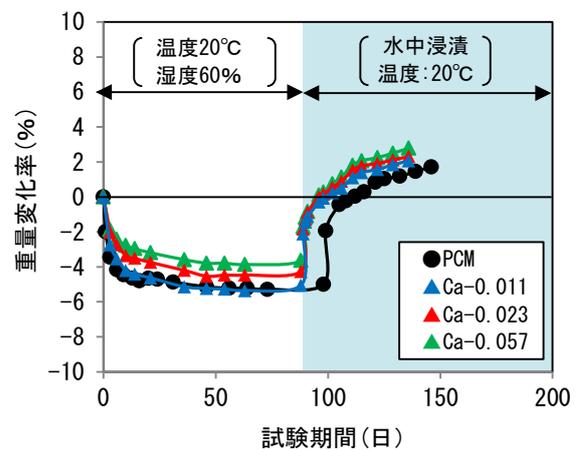


図-10 亜硝酸 Ca を添加した供試体の乾燥過程および吸水過程における重量変化

て防錆効果が高まることが分かった。これは、亜硝酸イオンによる不動状態被膜の保護や塩化物イオンに対する抵抗性が向上したことによるものと考えられる^{1), 6)}。

図-8, 9 には、養生期間 1 日および 28 日における亜硝酸塩濃度と腐食発生期間との関係をそれぞれ示す。この結果、亜硝酸塩の種類によって、亜硝酸塩濃度と腐食

発生までの関係性は異なっており、同濃度に対する腐食発生までの期間は、亜硝酸カルシウムの方が亜硝酸リチウムに比べて長くなっている。これは、供試体ごとの含水状態の差の影響によるものと予想される。

そこで、図-10, 11には、乾燥過程および水中浸漬過程における重量変化率を亜硝酸塩種類ごとにそれぞれ示す。乾燥過程においては、腐食実験を実施した環境と一致させており、ここでは、モルタル端部の含水状態を間接的に把握でき、一方の水中浸漬過程においては、ペットボトルの口から塩水が浸透する近傍の環境を想定できると考えられる。この結果、いずれの場合も亜硝酸塩の濃度が高くなるに従って、水分の逸散が難しくなり、さらに、水の存在下では吸水性が高くなっている。亜硝酸塩の違いについてみると、この傾向は亜硝酸リチウムに顕著に表れている。つまり、今回行った自然電位による腐食試験においては、亜硝酸リチウムの方が同濃度の亜硝酸カルシウムに比べて、高い含水状態にあったものと考えられ、腐食しやすい環境にあったものと推察できる。また、図-4に示した様に亜硝酸カルシウムの方が亜硝酸リチウムに比べて塩化物イオンは浸透しやすい結果となっているが、実際の腐食発生までの日数は、亜硝酸カルシウムの方が長くなっている。つまり、この含水状態の差が、腐食発生までの期間が異なった一因と考える。

図-12は、各種供試体における解体時のpHを示す。この結果、いずれの亜硝酸塩においてもPCMと明確な違いが確認されなかった。また、浜ら⁶⁾は、亜硝酸塩を添加したモルタルの腐食発生には、OH⁻の影響よりもNO₂⁻の影響の方が卓越することを報告している。よって、今回の試験においても、供試体間でpHに大差がなかったことを考慮して、塩化物イオン濃度と亜硝酸イオン濃度の比を用いて、亜硝酸塩の防錆性能を評価することにした。

図-13は、亜硝酸カルシウムおよび亜硝酸リチウムを添加した供試体のかぶり位置における全塩化物イオン濃度と亜硝酸イオン濃度の比(Cl⁻/NO₂⁻)を示す。なお、亜硝酸塩を添加した場合でも、長期的になると塩化物イオンの固定化能力に違いが確認されなかったため、全塩化物イオン濃度を用いて評価している。この結果、いずれの亜硝酸塩においても、濃度が高くなるに従って、Cl⁻/NO₂⁻は減少しており、0.1mol/L以上になると、あまり変動が見られなくなっている。

この点について、山城⁷⁾は、イオン強度の影響により、防錆モル比が変動することが予想されることを報告している。また、亜硝酸リチウムにおける塩化物イオンと亜硝酸イオンのモル比については、浜ら⁶⁾は1.25以下、堀ら³⁾は1以上、佐々木⁸⁾は1程度であれば高い防錆効果が得られるとの報告がある。本試験における亜硝酸

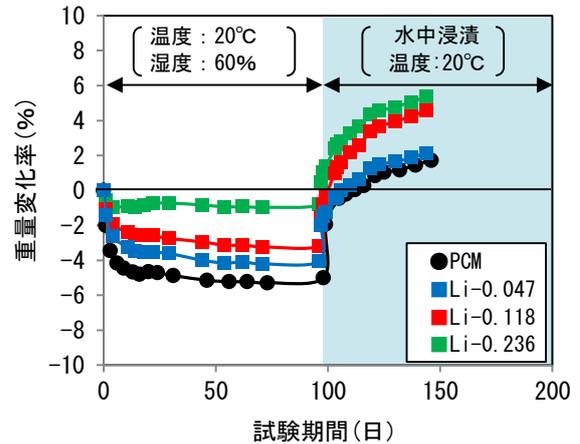


図-11 亜硝酸Liを添加した供試体の乾燥過程および吸水過程における重量変化

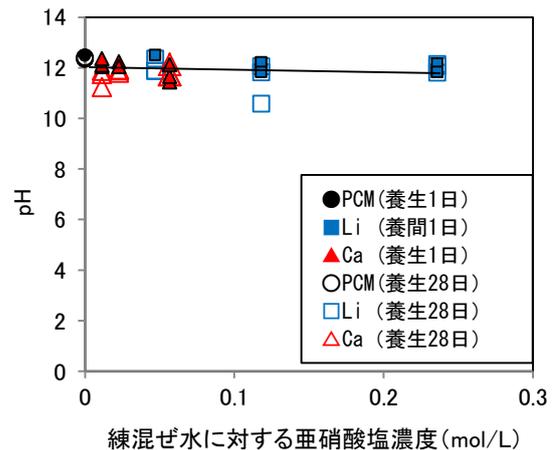


図-12 各種供試体における解体時のpH

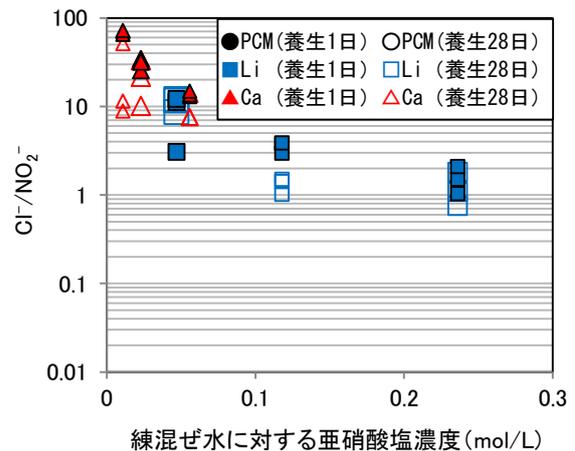


図-13 亜硝酸塩濃度と全塩化物イオン濃度と亜硝酸イオン濃度の比(Cl⁻/NO₂⁻)の関係

リチウムの結果は、概ねこれまでの既往の研究成果と対応しているものと考えられる。

しかしながら、同濃度付近の亜硝酸カルシウムとリチウムのCl⁻/NO₂⁻に大きな差異がなかったのに対し、図-7, 8に示した腐食発生までの期間では、種類による明確な違いが確認されている。よって、Cl⁻/NO₂⁻を用いて防錆モ

ルタルの腐食発生時期を予測する場合には、亜硝酸塩による含水状態の違いを考慮する必要があることが示唆された。

4. まとめ

亜硝酸塩の種類や濃度の違いが塩化物イオンの浸透および防錆性能に与える影響について検討を行った結果、以下の知見が得られた。

- (1) 亜硝酸塩を添加した場合には、塩化物イオンに対する抵抗性が向上すること。また、塩化物イオンに対して早期に固定化する能力が発揮されることが分かった。
- (2) Cl/NO_2^- は、亜硝酸塩の種類に関らず、濃度が高くなるに従って、低下していくことが分かった。また、同濃度に対する亜硝酸塩種類による Cl/NO_2^- に明確な差は確認されなかった。
- (3) 腐食発生までの期間は、亜硝酸カルシウムの方がリチウムに比べて同濃度に対して長くなる結果を示した。これは、モルタルの含水状態による違いによる影響であると考えられた。

なお本研究は、平成 25 年度文部科学省科学研究費、基盤研究 C「防錆性能を有する断面修復材の開発に関する研究、代表：添田政司、課題番号：25420469」の補助を受け実施したことを付記する。

謝辞

本研究の遂行にあたっては、福岡大学の仁木裕士氏に多大なる助力を得た。ここに厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 高倉誠, 堀孝廣, 中村裕二: 高濃度亜硝酸塩含有モルタルの防錆効果に関する研究, セメント協会, セメント技術年報42, pp.379-382, 1988.122) 堀孝廣, 北川明雄, 中村裕二: 亜硝酸塩含有モルタルの中性化抑制効果, セメント・コンクリート論文集, No. 45, pp.550-555, 1991
- 3) 堀孝廣, 山崎聡, 榊田佳寛: 防錆モルタルに関する研究, コンクリート工学論文集, Vol. 5, No1, pp.89-98, 1994.1
- 4) 松本 涼・樋原 弘貴・添田 政司・林 亮太: 亜硝酸塩を添加したモルタルの塩化物イオンに対する防錆性能に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, 2013
- 5) 行徳圭洋, 樋原弘貴, 添田政司, 大和竹史: 亜硝酸塩がポリマーセメントモルタルに与える影響に関する研究, 日本コンクリート工学年次論文集34/1, 1684-1689, 2012.7
- 6) 浜幸雄, 千歩修ら: コンクリート中の鋼材腐食に及ぼす亜硝酸イオンおよび塩化物イオン濃度の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.22, NO.2, 2000
- 7) 山城博隆, 太田和宏, 岡田一興, 鳥取誠一: 水溶液とコンクリート細孔溶液における鉄筋防錆剤の防食に関する解析的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No.1, 2001.
- 8) 佐々木孝彦, 飯島亨ら: 塩分吸着剤を用いて補修した供試体の鉄筋腐食性状, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No.1, 2001.