

論文 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

松本 涼*¹・榎原 弘貴*²・添田 政司*³・林 亮太*¹

要旨：ポリマーセメントに亜硝酸塩を添加した防錆モルタルの断面修復工法への適用が検討されている。しかし、その防錆効果については、未だ定量的に評価されておらず、既往の研究も少ないのが現状である。本研究では、亜硝酸リチウムと亜硝酸カルシウムを添加したモルタルの塩化物イオン浸透に対する抵抗性およびモルタル中の鉄筋腐食を自然電位で評価するとともに、かぶり位置における塩化物イオンの測定により、各種亜硝酸塩の防錆効果について定量的評価を行った。その結果、亜硝酸塩の添加量により Cl^-/NO_2^- が変化し、防錆効果が異なることが分かった。

キーワード：ポリマーセメント、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

1. はじめに

近年、中性化や塩害等によりコンクリート構造物が劣化し、コンクリートのはく離やはく落等による第三者への影響が懸念され、補修による維持管理が多数行われている。補修工法の1つに劣化または損傷によって損失した断面や、コンクリート劣化部を除去した断面を、当初の断面寸法に復旧する断面修復工法がある。断面修復工法とは、コンクリート構造物中の鉄筋をはつり出し、鉄筋に防錆材を塗布した後に、ポリマーセメントモルタル（以下略号：PCM）で断面修復を行う工法であるが、実際には、鉄筋を完全にはつりだせない場合や、はつりだせても防錆材を鉄筋の細部にまで塗装できない場合があり、これが原因で再劣化することが危惧されている。

その様な中で、鉄筋防錆効果の高い亜硝酸塩の適用が着目され、この亜硝酸塩を予めPCMに添加し、モルタル自体に防錆効果を持たせる取り組みがなされている。モルタル自体に防錆効果を持たせることで、再劣化のリスクを低減できる可能性がある。また、亜硝酸塩をポリマーセメントモルタルに添加することによって、強度増進や劣化因子に対する抑制効果を向上させることができる^{1) 2) 3)}。

さらに、亜硝酸塩の種類によって、モルタルに及ぼす影響は異なっており、亜硝酸カルシウムの場合には、添加量を増加させると異常凝結を起こすのに対し、亜硝酸リチウムの場合には、凝結遅延が確認され、リチウム金属自体にも、長期的にモルタルの耐久性に寄与する働きがあることが報告されている⁴⁾。しかし、各種亜硝酸塩による鉄筋の防錆効果については、未だ定

量的に評価されておらず、既往の研究も少ないのが現状である。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、亜硝酸塩の濃度の違いが、PCMの塩化物イオン浸透抑制に与える影響について明らかにすると共に、モルタル中の鉄筋腐食を自然電位で評価して、かぶり位置における塩化物イオンの測定により、各種亜硝酸塩の防錆効果を定量的に評価したものである。

2. 試験概要

2.1 使用材料

ポリマーセメント（略号PC：密度 $1.86g/cm^3$ ）は、再乳化型ポリマーであり、細骨材やガラスおよびビニロン繊維が予め混合されたプレミックスのものを使用した。亜硝酸リチウム含有水溶液（略号Li：密度 $1.17g/cm^3$ ）と亜硝酸カルシウム含有水溶液（略号Ca：密度 $1.30g/cm^3$ ）は、練混ぜ水に添加して使用した。表-1に配合を示す。全配合の水セメント比は20%と一定である。Liは、練混ぜ水に対して、単位量の10, 25, 50%を置換した。一方、Caは、ある一定以上量を添加すると異常凝結を起こすため、練混ぜ水に対して5, 10, 25%とした。なお、試験体名における略号の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、配合名における略号の後に付く数字は練混ぜ水に対する亜硝酸塩濃度を示している。

2.2 練混ぜ方法および養生方法

実構造物の施工方法を想定してハンドミキサーを使用し、次の(1)～(5)の手順で6分間練混ぜた。

*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・環境工学専攻 教授 博士(工学) (正会員)

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				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	0.0472	0.0411	0.0061
Li-0.118		205	68	-	1367	25	0.1180	0.1027	0.0153
Li-0.236		138	138	-	1380	50	0.2360	0.2053	0.0307
Ca-0.011		258	-	14	1358	5	0.0114	0.0079	0.0034
Ca-0.023		246	-	27	1367	10	0.0227	0.0159	0.0068
Ca-0.057		207	-	69	1380	25	0.0568	0.0397	0.0170
PCM		271	-	-	1355	-	-	-	-

- (1) まず水およびLi又はCa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) ストップウォッチを止め、練混ぜを休止し掻き落としを行う。
- (5) 再びミキサーを始動させ、5分間練混ぜる。

また、養生方法は、全て温度20℃、湿度60%環境下での気中養生とした。なお、実構造物において、脱型直後に劣化環境下に曝されることも想定して、養生材齢は1日と28日とした。

なお、図-1には、練混ぜ後の亜硝酸塩濃度とフロー値の関係を示す⁴⁾。亜硝酸塩の種類に拘らず、添加量が増えるに従って、フロー値は小さくなり、流動性が低下することが分かった。亜硝酸塩の種類による違いについてみると、Liに比べてCaの方が添加量に対するフロー値の低下割合は大きかった。Caを練混ぜ水に対して0.0057mol/L添加した場合には、フロー値が128mmとなり、辛うじて打設が可能な状態となり、さらに、添加量を増やした場合には、練間でも困難であった。これは、Caがセメント中のSiと瞬時に反応して、けい酸カルシウムが生成されることによる。一方、Liの場合は、0.3mol/L以上の添加を試みたが、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であった。Liの場合は、Caに比べて大量に添加可能であるが、ある一定以上の範囲を超えると凝結時間が長くなると言った問題が確認された。

2.3 試験方法

亜硝酸塩の添加モルタル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を行った。φ100mm×200mmの円柱モルタルを作成し、養生材齢1、28日目にそれぞれ半分にて切断した後、切断面以外をエポキシ樹脂で被覆したものをを用いた。この供試体を温度20±2℃に保った濃度10%のNaCl水溶液の中で浸漬させ、3カ月目で深さごとにモルタル試料を採取し、電位差滴定装置により全塩化物イオン量を測定後、表面から10mmまでの塩化物イオンを除して、Fickの

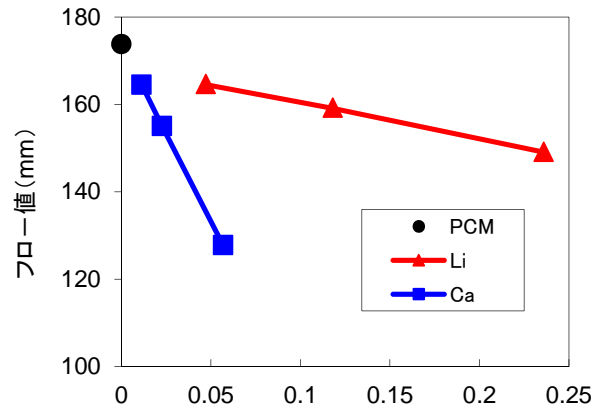


図-1 亜硝酸塩濃度とフロー値の関係⁴⁾

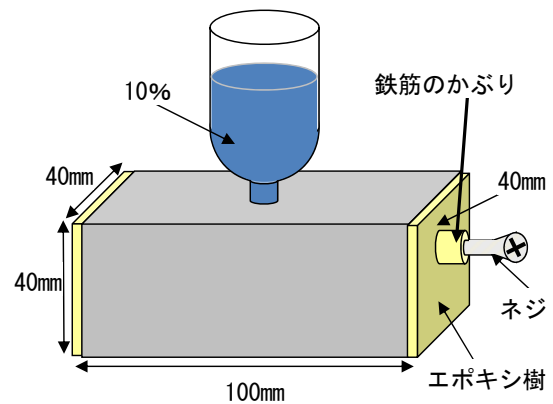


図-2 供試体概要

拡散方程式により見かけの拡散係数を算出した。一方、各亜硝酸塩の防錆効果についての実験には、図-2に示す40×40×100mmの角柱モルタルの中に、かぶり10mm位置にφ9mmの丸鋼鉄筋を埋設したものを配合ごとに3体ずつ作製して使用した。塩化物イオンのモルタルへの浸透は、図-2および写真-1に示す方法で、気中養生した材齢1日および28日のモルタル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、その中に濃度10%のNaCl水溶液を溜めて、温度20±2℃、湿度60%の環境下で行った。また、鉄筋腐食に必要な十分な酸素量を供給するため、試験体の妻面のみにエポキシ樹脂を被覆した。鉄筋の腐食判



写真-1 実験状況

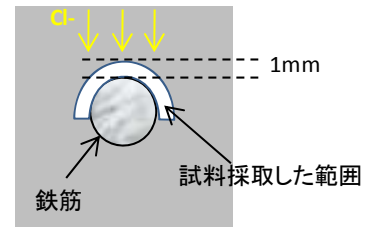


図-3 試料採取位置

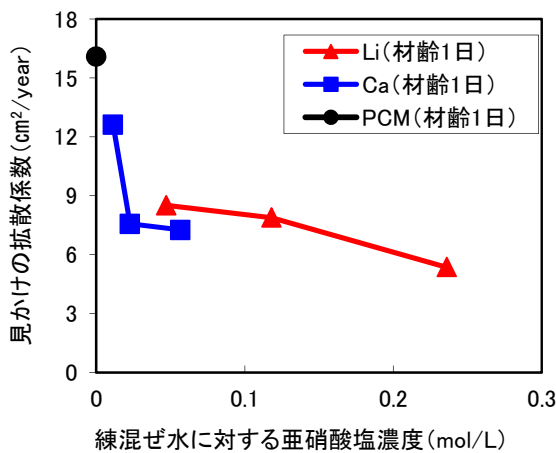


図-4 養生期間 1 日における亜硝酸塩濃度と塩化物イオン見かけの拡散係数との関係

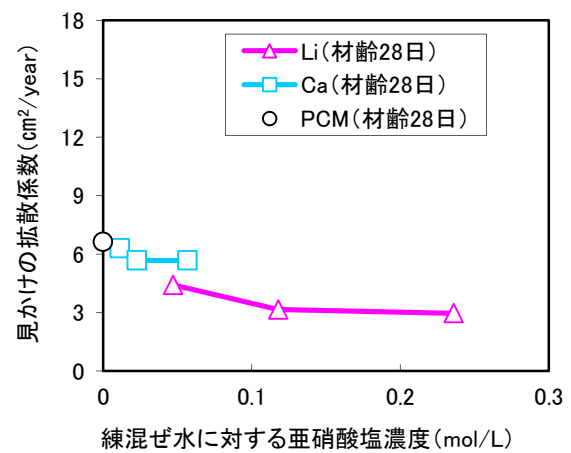


図-5 養生期間 28 日における亜硝酸塩濃度と塩化物イオン見かけの拡散係数との関係

定としては、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、腐食判定規準である -350mV よりも卑になった場合には、翌日にも測定を行い、電位の測定値を再確認した後、直ちにモルタルを解体して、目視で鉄筋腐食発生の確認を行い、さらに、腐食が発生していたものに対しては、コンクリート用ドリルを用いて、図-3 に示す範囲の試料を採取し、電位差滴定装置により全塩化物イオン量を測定した。なお、目視で腐食が確認されなかったものに対しては、例えば自然電位の測定結果が、腐食判定基準よりも卑となった場合でも、目視で腐食が確認できなかったものは、実験結果に反映させないこととした。

3. 結果および考察

3.1 塩化物イオンに対する抵抗性

図-4 は、養生期間 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。いずれの亜硝酸塩においても濃度が高くなるに従って、見かけの拡散係数が小さくなる傾向を示した。特に、亜硝酸塩濃度が 0.02mol/l 以上になると顕著な塩化物イオ

ンの侵入抑制効果が得られている。また、同濃度の亜硝酸リチウムとカルシウムの場合には、見かけの拡散係数に大きな違いは認められなかった。

図-5 は、養生期間 28 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の関係を示す。亜硝酸カルシウムの場合には、濃度の増加に伴う見かけの拡散係数の低下は、確認されなかったのに対し、亜硝酸リチウムにおいては、濃度の増加に伴って拡散係数が低下する傾向を示しているが、 0.1mol/l 以上になると、その後の見かけの拡散係数に変化はない。以上のことから、亜硝酸塩濃度が高くなるに従って、塩化物イオンに対する抑制効果は高まる傾向を示しているが、ある一定以上の濃度になると、それ以上の抑制効果は得られないことが分かった。

3.2 亜硝酸塩の防錆効果

図-6 は、養生期間 1 日における各種モルタルの自然電位の経時変化を示す。この自然電位の測定結果は、各種供試体の 3 体の平均で表しており、その中で、 -350mV よりも卑となった供試体においては、単独で

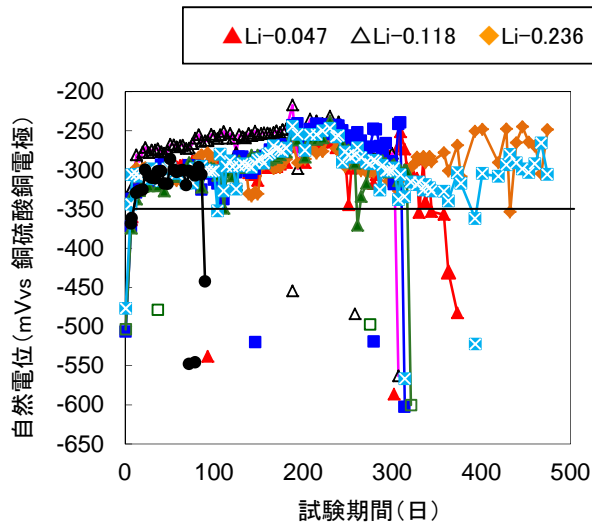


図-6 養生期間1日における各種モルタルの自然電位の経時変化

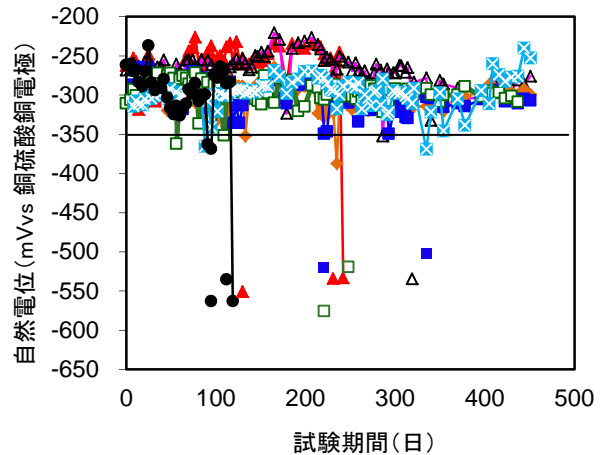


図-7 養生期間28日における各種モルタルの自然電位の経時変化

プロットしている。なお、試験開始初期においては、いずれも-350mV よりも卑になっているが、これは、材齢が1日と打設直後からの期間が短いため、鉄筋周囲に酸素が十分に供給されていないため、自然電位の測定結果が-350mV よりも卑になっている。現在、測定開始から450日目まで終了しており、この測定期間の範囲において、亜硝酸塩が無添加のPCMの自然電位は、試験開始から比較的早期に90日までに-350mV よりも3体とも卑となる結果を示し、いずれの場合も写真-2に示すように、塩化物イオンによる鉄筋の腐食が確認された。また、いずれかの亜硝酸塩を添加した場合には、PCMよりも電位が-350mV よりも卑となるまでの期間が長くなる傾向を示しており、これまでのところ、亜硝酸カルシウムを添加した場合には、Ca-0.011、Ca-0.023の自然電位は、314日、321日までに3体のいずれもが腐食判定領域に達しており、Ca-0.057の2体がこれまでに腐食と判定されている。一方の、亜硝酸リチウムの場合には、Li-0.047、Li-0.118の供試体で、それぞれ373日、307日までに自然電位が3体のいずれもが卑となっており、腐食の発生も同時に確認されているが、Li-0.236の試験体においては、今のところ、いずれも-350mV よりも貴な値となっている。なお、いずれの供試体においても解体して鉄筋腐食の有無を確認した結果、塩化物イオンによる鉄筋腐食が認められている。

図-7は、養生期間28日における各種モルタル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、鉄筋の腐食も確認されている。亜硝酸塩を添加した場合には、いずれも鉄筋が腐食するまでの期間が養生期間1日のものと同様に長くなる傾向を示した。また、これまで



写真-2 鉄筋の腐食状況

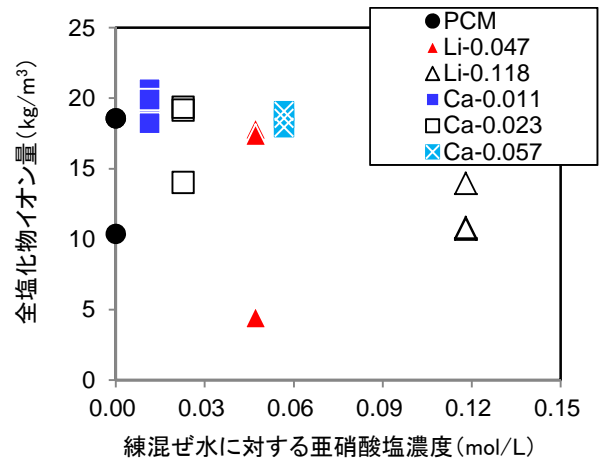


図-8 養生期間1日における鉄筋腐食発生時の全塩化物イオン量と亜硝酸塩濃度との関係

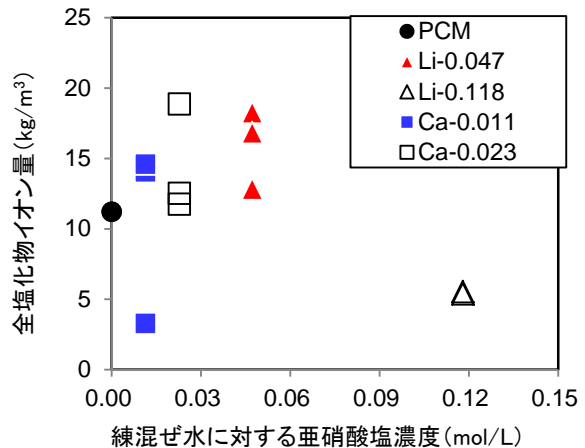


図-9 養生期間28日における鉄筋腐食発生時の全塩化物イオン量と亜硝酸塩濃度との関係

のところ、Li-0.047 供試体も 242 日までに、3 体のいずれもが腐食判定領域に達し、同時に鉄筋の腐食についても確認された。以上のことから、亜硝酸塩の種類に拘らず、濃度が増加するに従って、防錆効果が高まること分かった。これは、濃度の増加に伴って、亜硝酸イオンによる鉄筋への吸着による不働態皮膜の保護やモルタル自体の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。

図-8 は、養生期間 1 日における鉄筋腐食発生時の全塩化物イオン量と亜硝酸塩濃度との関係を示す。亜硝酸カルシウムの場合には、濃度が変化しても、腐食発生時の全塩化物イオン量は、然程変わらないのに対し、亜硝酸リチウムは、濃度の増加に従って、低下する傾向を示している。亜硝酸塩の種類によって防錆性能が異なることが分かった。

図-9 は、養生期間 28 日における鉄筋腐食発生時の全塩化物イオン量と亜硝酸塩濃度の関係を示している。この結果、亜硝酸カルシウムを添加した供試体の場合には、いずれの濃度においても PCM よりも腐食発生時の全塩化物イオン量は高くなる傾向を示しているのに対し、亜硝酸リチウムの場合には、材齢 1 日の供試体の結果と同様に、むしろ濃度の増加に従って、腐食発生限界塩化物イオン量は低下することが分かった。これは、亜硝酸リチウムの特性である保水性によるモルタル内の含水量の差がなんらかの影響を及ぼしたことが考えられる¹⁾。また、山城らは、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⁵⁾。

図-10 は、鉄筋の腐食が確認された供試体の pH を示す。ここでの pH とは、供試体の内部の粉体試料 0.3g と蒸留水 29.7g を混合し、1 日間の攪拌した溶液の pH である。この結果、いずれの亜硝酸塩においても添加量を増やすに従って、pH は低下する傾向を示しており、亜硝酸カルシウムは、その低下割合がリチウムに比べて大きい。ただし、今回の試験の範囲において、主に腐食が確認されているものは、亜硝酸塩の濃度が比較的低い、Ca-0.011、Ca-0.023、Li-0.047、Li-0.118 であり、これらの間の pH に大差はなかったため、塩化物イオン濃度と亜硝酸イオン濃度の比によって、各種亜硝酸塩の防錆性能を定量的に評価することにした。

図-11 は、亜硝酸カルシウムおよび亜硝酸リチウムを添加したモルタルの腐食発生時のかぶり位置の全塩化物イオン濃度と亜硝酸イオン濃度の比を示す。この結果、亜硝酸リチウムの Cl^-/NO_2^- は、養生材齢による明確な違いは確認されず、概ね 0.5 までの範囲であった。一方、亜硝酸カルシウムの場合には、0.3~2.1 の範囲で腐食の発生を確認することができた。

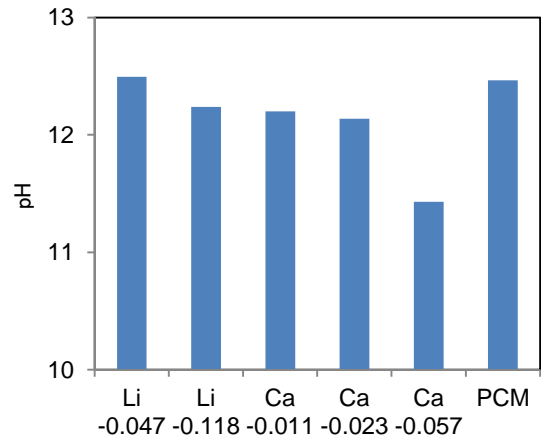


図-10 各種供試体の pH

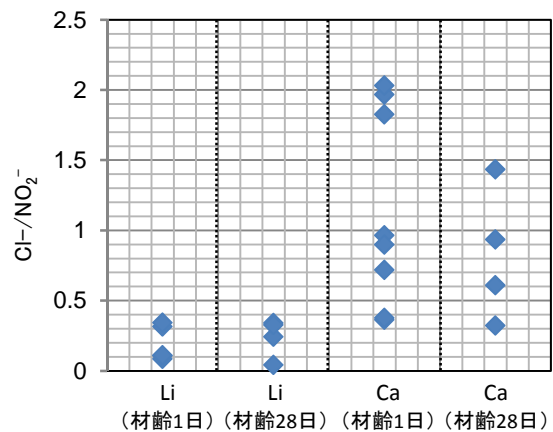


図-11 鉄筋腐食発生時の亜硝酸イオンと塩化物

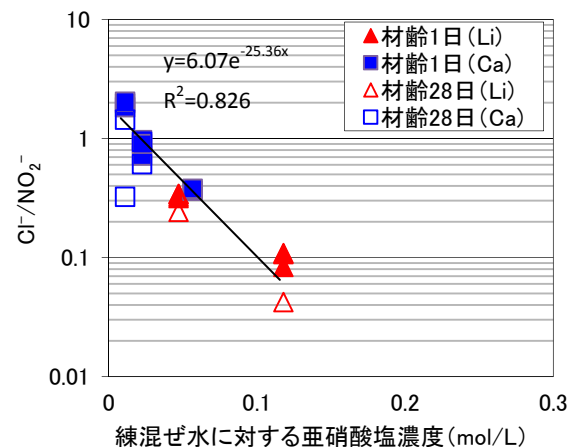


図-12 鉄筋腐食発生時の亜硝酸塩濃度と Cl^-/NO_2^- の関係

図-12 は、鉄筋腐食発生時の亜硝酸塩濃度と Cl^-/NO_2^- の関係を示す。この結果、亜硝酸塩種類に拘らず、濃度が高くなるに従って、 Cl^-/NO_2^- は減少していくことが確認され、亜硝酸塩濃度によって、その値は変化することが明らかとなった。

亜硝酸リチウムの場合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、掘ら³⁾は1以上、佐々木ら⁷⁾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。本試験においては、亜硝酸リチウムの濃度が比較的高い範囲で試験を行っていることを考慮すると、今回の試験結果は、概ねこれまでの報告と対応している。

以上のことから、亜硝酸塩の添加量を増やすに従って、 $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ は、低下するが、一方では、塩化物イオンのモルタル内への浸透を抑制効果が高まるため、結果として、亜硝酸塩の添加量が増加するに従って、腐食発生までの日数が長くなることが分かった。

4. まとめ

亜硝酸リチウムと亜硝酸カルシウムを対象として、モルタルの塩化物イオン浸透に対する抵抗性および防錆効果について定量的評価を行った結果、以下の知見が得られた。

- (1) 亜硝酸塩濃度が高くなるに従って、塩化物イオンの浸透に対する抑制効果は高まる傾向を示しているが、ある一定以上の濃度になると、それ以上の浸透抑制効果は得られないことが分かった。
- (2) 亜硝酸塩の添加量は、モルタルの流動性や施工性能を低下させるため、限定されてくる。その添加量の範囲において、鉄筋腐食発生時の亜硝酸リチウムの $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ は、0.4~0.5であり、亜硝酸カルシウムの $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ は、0.3~2.1の範囲であった。また、亜硝酸塩種類に拘らず、濃度が高くなるに従って、

$\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ は減少していくことが分かった。

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, 1988.12
- 2) 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) 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
- 5) 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.
- 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) 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.