

亜硝酸塩を利用した防錆及び中性化抑制ポリマーセメントモルタルの開発

池田幹友¹、池田佳絵²、添田 政司³、櫛原 弘貴³

ダイキ工業株式会社¹、エス・エルテック株式会社²、福岡大学³

概要：昨今、コンクリート構造物の劣化事例が多数報告され、効果が高く、ライフサイクルコストを念頭においた補修材料が必要とされる。本開発は、亜硝酸塩を用い、防錆効果と中性化抑制効果を併せ持つポリマーセメントモルタルの開発である。今回特に、亜硝酸リチウム、亜硝酸カルシウムを用いた際の性能比較試験を行い、ともに高濃度になるにつれて強度が増進し、中性化や塩化物イオンの抑制効果が高くなる傾向が得られた。

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。しかし実際には、(1) 鉄筋を完全にはつりだせない (2) はつりだせても防錆材を鉄筋の細部まで塗布できない場合などにより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再着目されつつあり、この亜硝酸塩を予めポリマーセメントモルタル(略号:PCM)に添加し、防錆効果をモルタル自体に持たせた取り組みがなされている。モルタル自体に防食効果を持たせることで、前述した(1)(2)の問題や、鉄筋防錆材を塗布する工程を無くし工期短縮を図ると同時にモルタル自体の高い中性化や塩化物イオン抑制効果の付与が期待されている。なお、モルタルに添加する亜硝酸塩としては、亜硝酸リチウムや亜硝酸カルシウムが使用される場合が多い。既往の研究によって、

そこで本研究は、亜硝酸リチウムと亜硝酸カルシウムを対象として、亜硝酸塩濃度を変化させたPCMで強度試験、中性化促進試験、塩水浸漬試験等を行い、亜硝酸塩がPCM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

ポリマーセメント(略号PC:密度1.86g/cm³)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/cm³)と亜硝酸カルシウム含有水溶液(略号Ca:密度1.30g/cm³)は、練混ぜ水に添加して使用した。表-1に配合を示す。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表している。また、全配合の水セメント比は20%と一定である。その他、練混ぜ水に対する亜硝酸塩濃度、亜硝酸イオン濃度、金属元素濃度をそれぞれ換算し、少数点以下第5位を四捨五入した値を記載している。

表-1 PCMの配合表

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	0.0472	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	-	-	-	-

特に亜硝酸リチウムを添加したPCMの凝結時間の遅延や圧縮強度の増進¹⁾、劣化因子抑制効果の向上^{1), 2), 3)}、鉄筋防錆効果の向上^{3), 4)}についてはある程度の知見が得られているが、亜硝酸カルシウムを添加したPCMの強度特性、劣化因子抑制効果は明確になっていないのが現状である。また、亜硝酸塩に含まれる亜硝酸イオン濃度や金属元素濃度の違いがPCMに与える影響や効果についても明確になっていない。

2.2 試験方法

2.2.1 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) 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°C、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。

2.2.2 フロー試験及び強度試験

JIS R 5201 に準拠し、フロー試験及び強度試験を行った。また、強度試験は 40×40×160mm の角柱供試体を作成し、材齢1日、28日目に試験を行った。

2.2.3 細孔径分布測定試験

養生材齢28日の供試体を用いて、供試体内部のモルタルを砕いたものが、ふるいの呼び寸法5mmを通過し、2.5mmに残るものを採取した。その後、40°Cの炉乾燥に1日間入れ、真空脱気を行ったものを測定試料とし、水銀圧入法(圧力0~200MPa)により細孔径分布の測定を行った。

2.2.4 中性化促進試験

40×40×160mmの角柱モルタルを養生材齢1,28日にて、CO₂濃度5%、温度20°C、湿度60%の環境下に静置し、最大91日目まで中性化促進を行った。中性化深さは、1%フェノールフタレインアルコール溶液を噴霧し、呈色しなかった範囲とした。

2.2.5 塩水浸漬試験

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用いた。この供試体を温度20±2°Cに保ったNaCl濃度10%の水溶液中に静置し、浸漬3カ月目で深さごとに試料を採取し、電位差滴定により全塩化物イオン量測定後、見かけの拡散係数を算出した。また、試料を採取した円柱モルタルを割裂し、割裂面に0.1Nの硝酸銀溶液を噴霧し、呈色した範囲を塩化物イオン浸透深さとして測定した。

3. 試験結果及び考察

3.1 フレッシュ性状

図-1に、亜硝酸塩濃度とフロー値の関係を示す。亜硝酸塩の種類に拘らず、添加量が増えるに従って、フロー値が小さくなり、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見ると、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、打設が辛うじて可能な状態であり、また、亜硝酸Caの添加量をさらに増やした場合には、異常凝結を起こし、練混ぜも困難であった。これは、亜硝酸Caがセメント中のSiと瞬時に反応

することで、けい酸カルシウムが生成されることによると考えられる。一方、亜硝酸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。亜硝酸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いった問題が確認された。これは、既往の研究においても同様のことが報告されている¹⁾。

3.2 強度特性

図-2,3には、練混ぜ水に対する各種亜硝酸塩、亜硝酸イオン、金属元素濃度ごとに曲げおよび圧縮強度をそれぞれ示す。この結果、いずれの材齢においても亜硝酸塩濃度が増加するに従って、曲げおよび圧縮強度が増加し、亜硝酸塩濃度と強度との間に相関性が確認された。また、亜硝酸Liの圧縮強度においては、添加量が多くなるに従って材齢1日から28日における強度の増進が大きくなる傾向を示した。

次に、金属元素の違いが強度に及ぼす影響について見ると、亜硝酸塩に対する亜硝酸イオン量が支配的であるため、金属元素量は極僅かではあるが、Caに比べてLi、

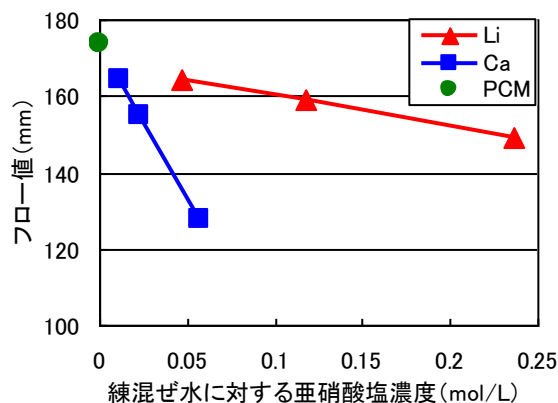


図-1 亜硝酸塩濃度とフロー値の関係

の方が同濃度に対する曲げおよび圧縮強度が大きく、材齢28日になると、その差は顕著であった。このことから強度増進には、亜硝酸イオンが大きく寄与しているが、長期になると、Liの効果によっても強度増進が行われることが分かった。

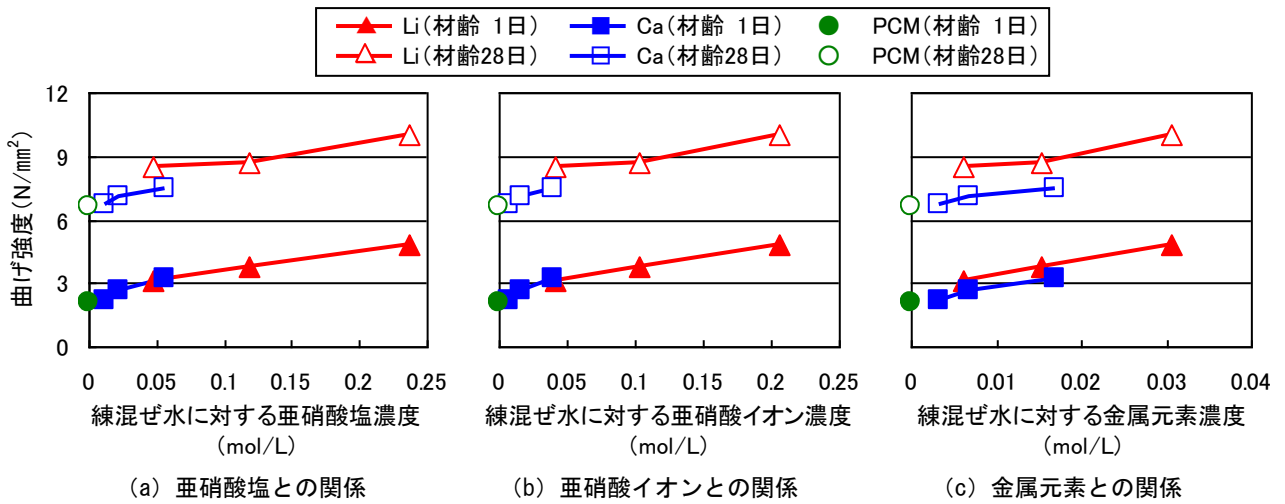


図-2 練り混ぜ水に対する各濃度と曲げ強度の関係

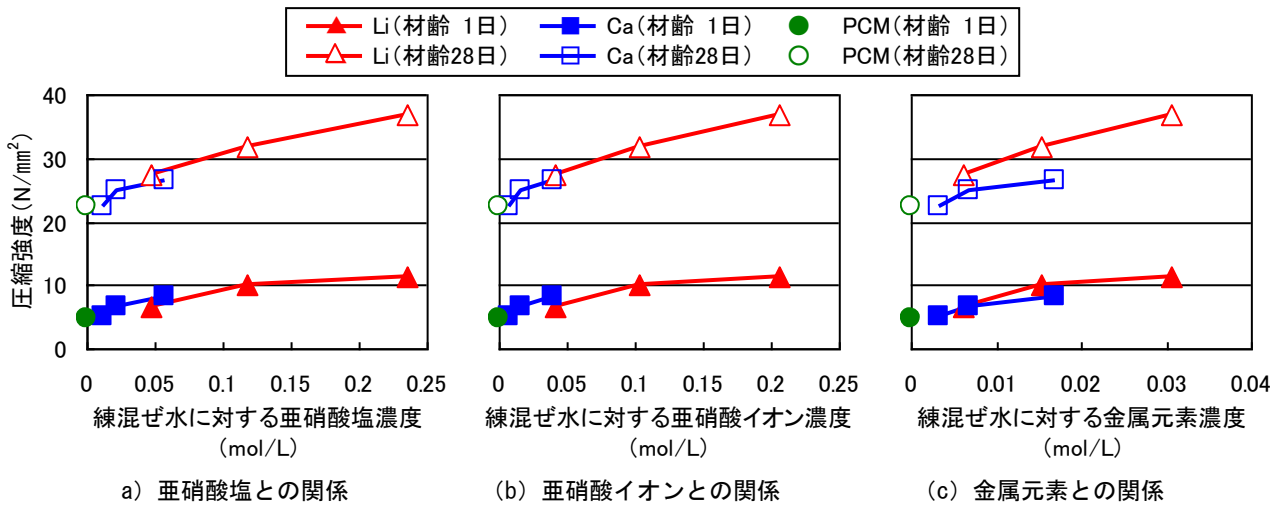
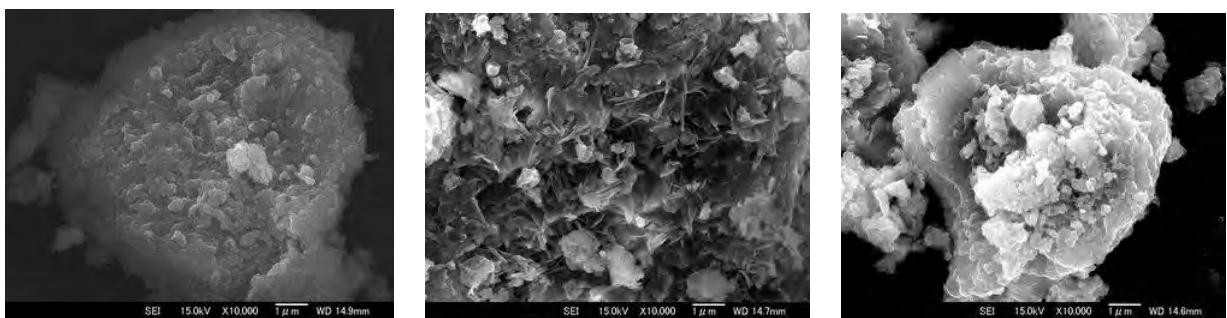


図-3 練り混ぜ水に対する各濃度と圧縮強度の関係



(a) 無混和

(b) 亜硝酸 Li

(c) 亜硝酸 Ca

写真-1 SEM画像 ($\times 1000$)

3.3 細孔構造

写真-1には、普通ポルトラセメントを用いた水セメント比50%のセメントペーストに各種亜硝酸塩を混和し、材齢28日にてSEMにより結晶構造を観察したものである。無混和の結晶は、一般的なC-S-Hである。亜硝酸

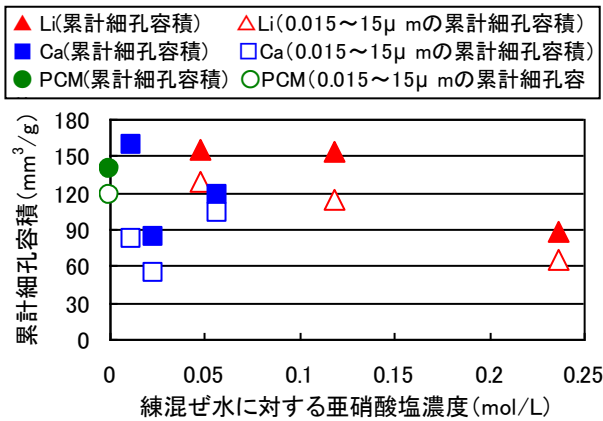


図-4 各配合における累計細孔容積

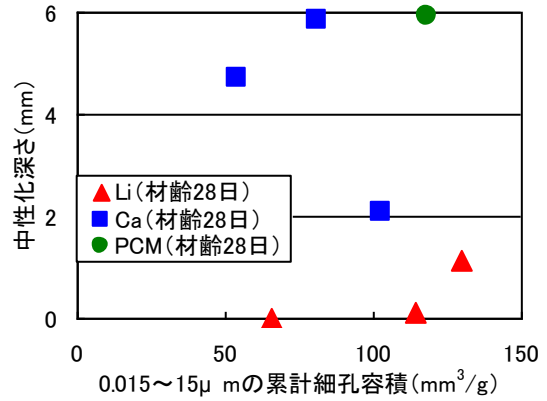


図-6 0.015~15 μ mの累計細孔容積と中性化深さの関係（促進91日）

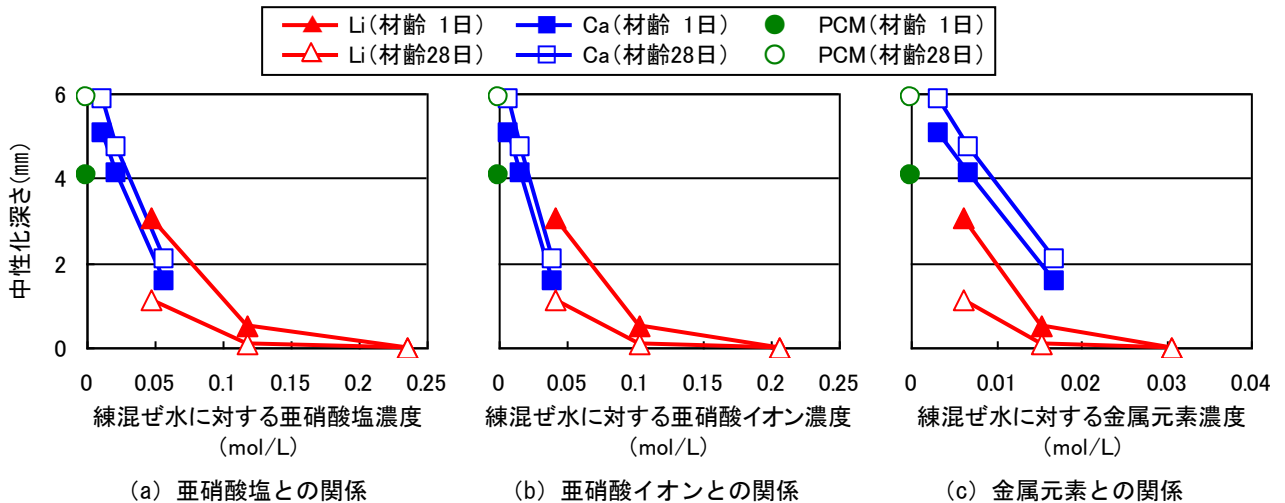


図-5 練り混ぜ水に対する各濃度と中性化深さの関係（促進91日目）

Ca の場合は、無混和のものとは顕著な差は確認できなかったが、亜硝酸 Li の場合には、明らかに無混和や亜硝酸 Ca のものとは異なり、針状の結晶が観察された。金属元素の種類によって、結晶構造が異なってくる事が確認され、Li の場合には、結晶構造に大きく影響を及ぼすことが分かった。

図-4 に、各配合における累計細孔容積を示す。また、一般的にコンクリートの物質拡散性状と密接な関係があるとされている毛細管空隙(空隙径 0.015 μ m ~ 15 μ m)⁵⁾における累計細孔容積と平均細孔直径も併せて示す。亜硝酸塩の種類の違いについてみると、亜硝酸 Li よりも亜硝酸 Ca を添加した方が、少量の添加でモルタルがより緻密化する傾向を示したが、亜硝酸 Li は、濃度が高くなるに従って、累計細孔容積、平均細孔直径共に低下している。しかし、亜硝酸 Ca を添加したものは、濃度との間に相関性は確認されず、累計細孔容積、平均細孔直径共にバラつく結果を示した。これは、亜硝酸 Ca を添加した場合に、異常凝結が局所的に起きた可能性があり、

そのためモルタルの品質にバラつきが生じたものと考えられる。

3.4 中性化抑制効果

図-5 に、促進材齢 91 日目における中性化深さと亜硝酸塩、亜硝酸イオン、金属元素濃度との関係を示す。いずれの養生材齢においても亜硝酸塩濃度が高くなるに従って、中性化深さが小さくなる結果を示した。特に、亜硝酸塩を 0.1mol/L 以上の濃度にする事で、養生材齢を問わず中性化深さが 1mm 以下となった。

次に、金属元素の種類による違いについてみると、Ca の場合には、養生日数による中性化深さの明確な違いは確認されなかったが、Li の場合には、低濃度になるに従って、材齢による違いが明確に現れている。これは、強度試験で得られた結果と同様に長期的になると Li の効果が発揮されていることを表していると思われる。

図-6 に、0.015~15 μ m の累計細孔容積と中性化深さの関係を示す。同程度の累積細孔容積において、各種供試体を比較すると、亜硝酸 Li の中性化深さは、亜硝酸

Ca と比べて、明らかに小さくなっている。これは、結晶構造の違いとLi の特性である高い保水性がモルタルに付与された²⁾ ことによるものと考えられる。ただし、あまりにも顕著な抑制効果が得られているため、それ以外の要因についても、今後検討を行っていく必要がある。

3.5 塩化物イオン抑制効果

図-7 に、一例として材齢 28 日供試体を用いた塩水浸漬 3 カ月時における深さごとの全塩化物イオン量を示す。この結果より各供試体の見かけの拡散係数を算出し、図-8 に見かけの拡散係数と亜硝酸塩、亜硝酸イオン、金

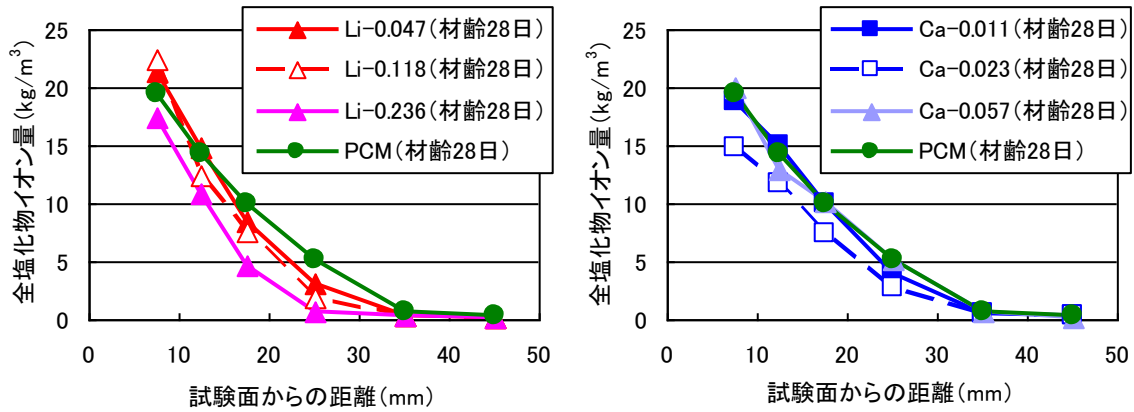


図-7 深さごとの全塩化物イオン量（浸漬 3 カ月）

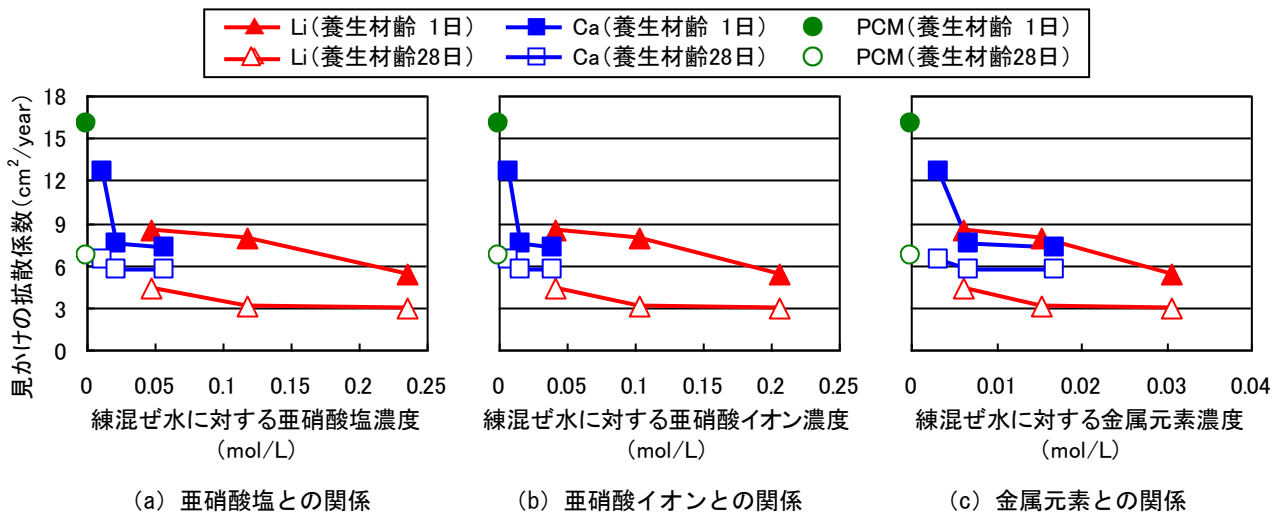


図-8 練り混ぜ水に対する各濃度と見かけの拡散係数の関係（浸漬 3 カ月）

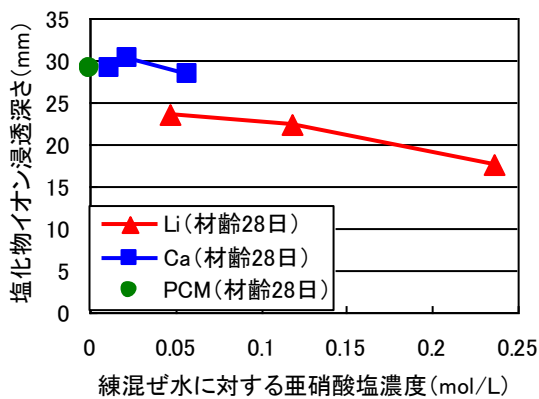


図-9 塩化物イオン浸透深さ（浸漬 3 カ月）

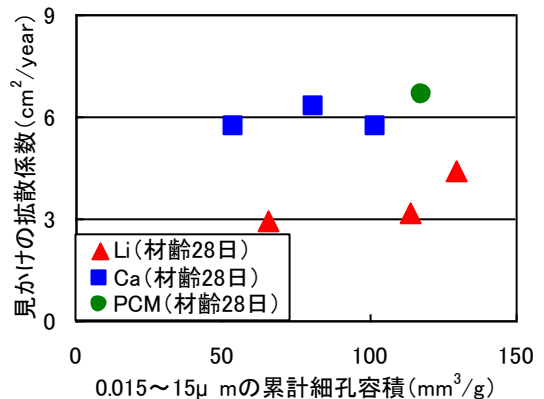


図-10 0.015~15 μm の累計細孔容積と見かけの拡散係数の関係（浸漬 3 カ月）

属元素濃度との関係を示す。いずれの養生材齢においても亜硝酸塩を混和することで、見かけの拡散係数は、小さくなる結果を示したが、中性化に見られた様な亜硝酸塩の添加による顕著な塩化物イオンに対する抵抗性の向上は確認されなかった。特に、材齢 28 日養生を行ったものは、亜硝酸 Li の場合には、多少なりとも添加することで、見かけの拡散係数は、小さくなっているが、亜硝酸 Ca の場合には、濃度に拘らず、PCM と大差ない結果を示している。

次に、金属元素の種類による違いについてみると、養生 1 日の場合は、同濃度における金属元素の違いによる明確な差は、確認されなかったが、養生 28 日の場合には、Li の方が Ca よりも多少なりとも見かけの拡散係数が小さくなる結果を示している。このことから、Li が長期的にポリマーセメントモルタルに何らかの影響を及ぼしていることが改めて確認された。

図-9 に、一例として材齢 28 日供試体を用いた浸漬 3 カ月時における塩化物イオン浸透深さを示す。この結果、見かけの拡散係数と同様に亜硝酸 Li の場合には、多少なりとも添加することで、塩化物イオン浸透深さは小さくなっているが、亜硝酸 Ca の場合には、濃度に拘らず、PCM と大差ない結果を示し、亜硝酸 Li の方が塩化物イオン浸透深さが小さくなることが分かった。

図-10 に、0.015~15 μm の累積細孔容積量と見かけの拡散係数との関係を示す。亜硝酸 Ca の累積細孔容積は、PCM と比べて減少しているにも拘らず、見かけの拡散係数に大差がない。一方の、亜硝酸 Li の場合には、同程度の累積細孔容積であっても見かけの拡散係数が小さくなっている。これは、累積細孔容積の大小よりも Li を添加したことによる結晶構造の複雑化が卓越したことによるものと考えられた。

以上のことから、亜硝酸を添加することで、組織を緻密化し、強度や中性化に対する抵抗性が向上する結果を示したが、塩化物イオンに対しての抵抗性は、今回の検討からでは、あまり向上しない結果を示した。亜硝酸塩による違いについては、亜硝酸 Ca の場合には、流動性の低下が大きくなり異常凝結を起こす可能性がある。また、モルタル内のバラつきが大きいものの、少量の添加で組織を緻密化する傾向を示した。一方の、亜硝酸 Li の場合は、流動性の低下は小さい。添加量を増やすと凝結時間が長くなる可能性があるが、ある一定以下の添加量の範囲では、添加量の増加に伴って組織を緻密化し、

結晶構造が異なってくるということが分かった。Li が多少なりとも長期になると強度や劣化因子の侵入抑制に寄与してることが確認された。

4. まとめ

本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) 亜硝酸塩の添加量を増やすに従い、Ca は、流動性の低下が大きくなり異常凝結を起こす可能性がある。一方、Li は流動性の低下は小さいが、凝結時間が長くなる可能性がある。
- (2) 亜硝酸塩を添加したモルタルは亜硝酸塩濃度が高くなるにつれ組織が緻密化し、強度の増進や、中性化、塩化物イオン抑制効果が高くなることが分かった。
- (3) 塩化物イオン抑制効果は中性化ほど高くはない。
- (4) 亜硝酸塩中の亜硝酸イオン濃度の割合が高いため、亜硝酸イオンが強度や中性化抑制効果に与える影響は大きい。
- (5) Li や Ca を金属元素濃度に換算し比較した場合、Li を添加した方が効果が高く、添加するものとして Li の方が効果的であると考えられる。
- (6) Li を添加したものは結晶構造が針状に変化するため、Ca を添加したものよりも中性化、塩化物イオンに対する抑制効果が高い。

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) 北川明雄, 堀孝廣, 中村裕二: コンクリート表面被覆型亜硝酸塩含有モルタルの防錆効果, セメント・コンクリート論文集, No.43, pp.520-525, 1989
- 5) 佐々木謙二, 品田健太, 佐伯竜彦: セメント系硬化体の細孔構造と塩化物イオン拡散係数の関係に関する検討, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, 第 5 巻, pp.275-280, 2005.10