

亜硝酸リチウム含有ポリマーセメントモルタルによる塩害抑制効果の 評価に関する研究

A STUDY ON EVALUATION REPRESSION EFFECT OF POLYMER CEMENT MORTAR CONTAINING LITHIUM NITRITE FOR SALT ATTACK ON CONCRETE

福田 杉夫*, 榊田 佳寛**

Sugio FUKUDA and Yoshihiro MASUDA

Mortar spreading methods, containing high density lithium nitrite, were applied on actual size concrete substrates and had been exposed along the coast of Okinawa for 19 years. During the above years, repression effects of flying salinity infiltration had been evaluated. It was found that nitrite ions permeated concrete structures promptly from mortar containing lithium nitrite. Understanding permeability of nitrite ions, lithium ions and chloride ions to concrete, authors provided diffusion equations to evaluate correlation between actual measurement and simulation derived values. It was inclined to show that diffusion coefficient of nitrite ions was greater than that of chloride and lithium, and that coefficient of lithium ions far much smaller than chloride: nitrite ions>chloride ones>lithium ones. As a result it was shown that little flux rate and small diffusion coefficient of nitrite ions produced continuous supplying into concrete.

Keywords: Lithium nitrite, Repression, Salt attack, Mortar, Permeability, Diffusion equation

亜硝酸リチウム, 抑制, 塩害, モルタル, 浸透, 拡散方程式

1. はじめに

海岸沿いに建設された鉄筋コンクリート構造物では、海から飛来する塩化物イオンがコンクリート中に浸透し、鉄筋周囲に蓄積することにより鉄筋腐食が発生し、コンクリートのひび割れ、はく落などの劣化が生じ、問題となっている。したがって、海岸沿いに建築される鉄筋コンクリート構造物の耐久性を確保するためには、飛来する塩化物イオンの長期にわたる浸透抑制性能が必要であり、ポリマーセメントモルタルなどによる表面被覆工法を行う事が有効であるとされている。一方、亜硝酸イオンは、塩化物イオンによる鉄筋腐食を抑制することが知られている。さらに亜硝酸リチウムをポリマーセメントモルタルに添加すると、飛来する塩化物イオンのコンクリート内への浸透抑制効果を有すると共に、亜硝酸イオンがコンクリート内部に浸透、拡散し、塩化物イオンが原因とされる鉄筋腐食に対する抑制効果にも有効であることが知られている。

亜硝酸リチウム含有ポリマーセメントモルタルに関して次の知見が報告されている。

亜硝酸リチウムを高濃度に添加したポリマーセメントモルタルによる表面被覆工法は、塩化物イオンを含んだコンクリート内の鉄筋腐食抑制効果が期待できる¹⁾。コンクリート内部にある塩化物イオ

ンに対し、亜硝酸イオンのモル比が0.6以上であれば腐食抑制効果が高いとされている²⁾。また、既に鉄筋が腐食している場合は、腐食していない場合に比べ、その後の腐食の進行を抑制するためにはモル比でその2倍程度が必要との報告もある³⁾。

亜硝酸リチウムを含有したポリマーセメントモルタルおよびペーストの塩化物イオンの浸透に関しては、長期に亘り抑制しているとの報告があり^{4) 5)}、さらに亜硝酸リチウムを添加したポリマーセメントモルタルは、添加していないポリマーセメントモルタルに比べ、塩化物イオンの浸透抑制効果が向上するとの報告もある⁵⁾。さらに亜硝酸リチウム含有ポリマーセメントモルタルおよびペーストは、中性化進行抑制効果も良好であるとの報告もある^{6) 7)}。

本研究では、亜硝酸リチウムを含有したポリマーセメントモルタルおよびペーストによる表面被覆工法の塩害抑制について、沖縄の海岸沿いに長期間曝露した実大試験体により、亜硝酸イオンの浸透、拡散性および塩化物イオンの浸透、拡散性を比較し、塩化物イオンに対する亜硝酸イオンのモル比の観点から効果を評価した。併せて亜硝酸リチウム含有ポリマーセメントモルタルおよびペーストの外部との境界条件とその方程式および、モルタルとコンクリートの境界条件とその方程式を新たに提案し、亜硝酸イオン、リチウムイオ

* 田島ルーフィング㈱

** 宇都宮大学工学部建築学科 教授・工博

Tajima Roofing INC.

Prof., Dept. of Architecture, Utsunomiya Univ., Dr. Eng.

ンおよび塩化物イオンの浸透、拡散について拡散方程式を用い評価したものである。

2. 実験概要

2.1 実験方法

本実験は、沖縄の海岸沿いに長期間曝露した実大試験体によって、亜硝酸リチウムを高濃度に添加したポリマーセメントモルタルおよびペーストの表面被覆工法について、塩化物イオンの浸透抑制効果を試験したものである。評価項目は、亜硝酸リチウム含有ポリマーセメントモルタルおよびペーストからの亜硝酸イオンとリチウムイオンのコンクリート内への浸透、拡散性、塩化物イオンの亜硝酸リチウム含有ポリマーセメントモルタルおよびペースト層の浸透、拡散性、およびコンクリート中での浸透、拡散性について、分析および解析を実施した。それらについて報告する。

実験に使用する実大試験体は、内部塩分を含まない構造物であるが、塩害環境が苛酷な沖縄の海岸沿いに設置することから、曝露後の塩化物イオン量を $1.5 \sim 2.0 \text{ kg/m}^3$ と予測した。それに対する亜硝酸イオン量は、塩化物イオンに対し有効とされているモル比 $1.0 \sim 1.2$ とした。

長期曝露試験は、図1に示す沖縄県国頭郡国頭村辺野喜の海岸に設置した実大試験体（1992年7月完成）で実施した。

実大試験体の設置場所（海岸から約10m）の飛来塩化物イオン量は、海岸方向の北西方向が大きな値を示し、1992年4月から1993年6月までの457日間の飛来塩化物イオン量は、 $3.7 \text{ mg/dm}^2/\text{day}$ 観測された⁸⁾。

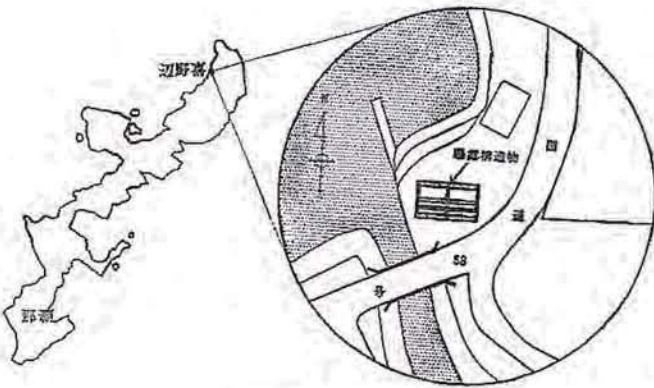


図1 試験体の立地

2.2 実大試験体の概要

実大試験体の材料は、鉄筋は主筋D19、帯筋およびあばら筋はD10、セメントは普通ポルトランドセメントを使用し、細骨材は国頭村佐手沖産海砂および国頭村半地産砕砂の混合比7:3の混合砂（絶乾比重2.69、吸水率1.23%、F.M.2.50、細骨材率49.6%）、粗骨材は国頭村半地産砕石（絶乾比重2.69、吸水率0.51%、F.M.6.74、最大骨材寸法20mm）を用いた。コンクリートの調合と性状を表1に示す。

実大試験体は図2に示すように柱と梁で構成されており、試験対象部材は雨がかりの条件にある。柱と梁の断面寸法は $400 \times 400 \text{ mm}$ であり、主筋のかぶり厚さは30mm、帯筋およびあばら筋のかぶり

厚さは20mmである。亜硝酸リチウム含有ポリマーセメントモルタルおよびペーストは、柱A、柱Bおよび梁Cの上部を除く3面において、1992年9月に施工を実施した。試験対象面は、図中の伏図の太線と北立面図および断面図の網掛け部である。

亜硝酸リチウム含有ポリマーセメントモルタルおよびペーストは、実際の施工に提供できる配合、仕様となるように考慮した。実大試験体の塩化物イオン量を表面から100mm深さまでの平均値を $1.5 \sim 2.0 \text{ kg/m}^3$ と想定し、それに対するモル比を $1.0 \sim 1.2$ となるように亜硝酸イオン付与する仕様とした。

柱Aの仕様は、塩化物イオン量 2.0 kg/m^3 に対し、亜硝酸イオンのモル比 1.0 となるように設定した亜硝酸リチウム添加ポリマーセ

表1 コンクリートの調合と性状

単位量(kg/m^3)					スランブ	空気量
セメント	水	細骨材	粗骨材	化学混和剤	(cm)	(%)
294	184	877	928	1.76	18	4

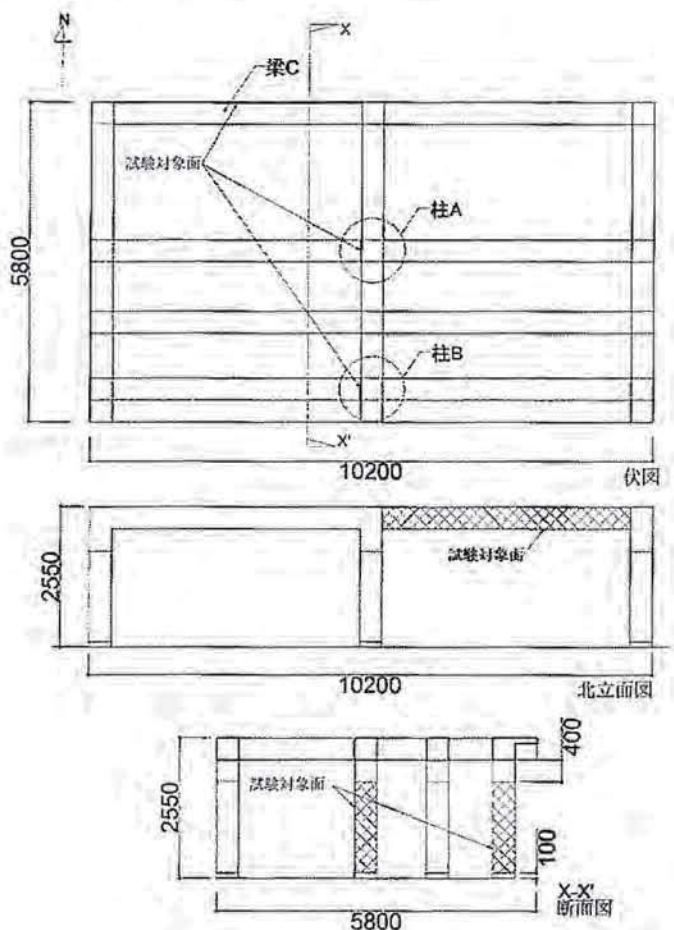


図2 実大試験体の形状

表2 LNP、LNMの調合と試験結果

	質量比			固形分/セメント(%)		圧縮強度28日 (N/mm^2)
	セメント	珪砂他	水	LiNO_3	SBR	
LNM	100	200	40	10	10	27.7
LNP	100	100	40	10	10	29.7

メントモルタル (LNM と略す) 5mm 塗布とした。柱Bの仕様は、塩化物イオン量 1.5kg/m^3 に対し、亜硝酸イオンのモル比 1.0 となるように設定した亜硝酸リチウム 40% 水溶液 (LNS と略す)

200g/m^2 + 亜硝酸リチウム添加ポリマーセメントペースト (LNP と略す) 2mm 塗布とした。梁Cの仕様は、塩化物イオン量 2.0kg/m^3 に対し、亜硝酸イオンのモル比 1.2 となるように設定した亜硝酸リチウム 40% 水溶液 (LNS と略す) 200g/m^2 + 亜硝酸リチウム添加ポリマーセメントモルタル (LNM と略す) 5mm 塗布とした。LNM、LNP は亜硝酸リチウム混入 SBR エマルジョンとセメントプレミックスパウダーを混練したものであり、その割合と試験結果を表 2 に示す。

3. 外観調査結果

実大試験体は、定期的に外観調査を実施した。曝露開始 4.2 年後の 1996 年 11 月の調査時の柱 A (LNM5mm) の外観を写真 1 に示す。1996 年 11 月に柱上部と柱下部の無塗布箇所にクラックを確認した。その後も柱上部、柱下部のクラックは進行し、無塗布部に隣接した施工箇所にも連続したクラックが発生した。

2007 年 3 月 (15 年後) に外観調査を実施した。柱 A (LNM5mm) の外観を写真 2、コンクリートの浮き部を除いた後の鉄筋状態を写真 3 に示す。無塗布部は主筋に沿ったクラックの発生により、全てのコーナー部にはく落が生じており、その影響を受け、隣接した表面被覆工法部のクラックも増大していた。はく落部を除去し施工部の鉄筋をはつり出したところ、無塗布部は鉄筋の断面欠損が認められた。一方、表面被覆工法の施工部は無塗布部の境界付近にも関わらず、表層のさびのみの発生であった。この効果は、亜硝酸イオンの鉄筋腐食抑制効果¹⁾によるものと考えられる。柱 B (LNS+ LNP2mm) は 3 カ所のコーナー部にはく落が生じており、鉄筋の状態は柱 A と同様であった。また、梁 C (LNS+ LNM5mm) の外観はクラック等の発生はなく、健全であった。

2007 年 3 月に柱 A、B より海岸方向の西面から、梁下の無塗布 1 カ所と無塗布部の劣化の影響を受けないと考えられる施工上部より下へ 90cm の箇所から 2 個コアを採取し、亜硝酸リチウムを高濃度に添加したポリマーセメントモルタルおよびペーストの表面被覆工法について、15 年間の塩化物イオンの浸透抑制効果と亜硝酸イオンの浸透性の評価を実施した。無塗布部は、全塩化物イオンの測定を行った。施工部は、全塩化物イオンと可溶性塩化物イオンおよび可溶性亜硝酸イオンの測定を実施した。

その後 2007 年 7 月に鉄筋腐食で劣化した無処理の箇所を亜硝酸リチウム含有ポリマーセメントモルタルにより、補修を実施した。

2011 年 6 月 (19 年後) にも実大試験体から当初の劣化および補修の影響を受けないと考えられる箇所から、コアの採取を実施した。柱 A、B は海岸方向の西面から当初の施工上部より下へ約 115cm および、梁 C は海岸方向北面から梁下部から約 17cm よりコアを採取した。コアを採取した箇所を写真 4、5 に示す。19 年後の測定は、可溶性塩化物イオンと可溶性亜硝酸イオンおよび可溶性リチウムイオンについて実施した。この際、各コアの中性化深さを測定した結果、全ての仕様で中性化深さの進行は認められなかった。

全塩化物イオン測定は、JIS A 1154 (硬化コンクリートに含まれる塩化物イオンの試験方法) に拠って、塩化物イオン電極を用い

た電位差滴定法により実施した。可溶性塩化物イオンは、JIS A 1154 付属書 B (硬化コンクリートに含まれる温水抽出塩化物イオンの分析方法) に拠って、イオンクロマトグラフ法により測定した。可溶性亜硝酸イオンおよび可溶性リチウムイオンの測定は、JCS A 1154 付属書 B (硬化コンクリートに含まれる温水抽出塩化物イオンの分析方法) に準拠して各々のイオンを抽出し、イオンクロマトグラフ法により測定した。



写真 1 1996 年 11 月時点の柱 A



写真 2 2007 年 3 月時点の柱 A

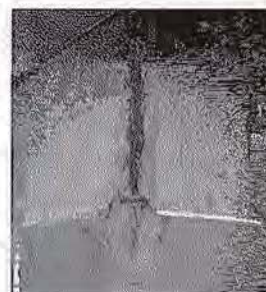


写真 3 柱 A の鉄筋外観



写真 4 柱 A、柱 B の 19 年目のコア採取箇所

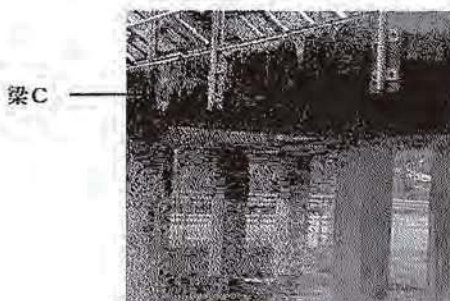


写真 5 梁 C の 19 年目のコア採取箇所

4. 亜硝酸イオン・塩化物イオンおよびリチウムイオンの分析結果

図 3 に実大試験体の 15 年後の無塗布部と施工部の全塩化物イオン量の測定結果を示す。

無塗布部は飛来する塩化物イオンの浸透と、鉄筋腐食によるクラックの影響を受け、内部まで高濃度の塩化物イオンの浸透が認められた。それに対し、亜硝酸リチウムを高濃度に添加したポリマーセメントモルタルおよびペースト塗布工法 (LNM5mm、LNS+LNP2mm) を施工した箇所は、コンクリート内部への塩化物イオンの浸透が少なく、飛来する塩化物イオンの浸透を抑制する効果が高いことを確認した。

亜硝酸リチウムを高濃度に添加したポリマーセメントモルタルおよびペースト塗布工法 (LNM5mm、LNS+LNP2mm、LNS+LNM5mm) におけるモルタルおよびペースト部とコンクリート部の亜硝酸イオン、塩化物イオンおよびリチウムイオンの挙動については、可溶性イオンにより検討を行った。図4、図5に15年後と19年後の施工部の可溶性塩化物イオン量の測定結果、図6、図7に15年後と19年後の可溶性亜硝酸イオン量の測定結果および図8に19年後の可溶性リチウムイオン量の測定結果を示す。

亜硝酸イオンは亜硝酸リチウム含有ポリマーセメントモルタルおよびペーストの表面被覆工法 (LNM5mm、LNS+LNP2mm、LNS+LNM5mm) から、コンクリート内部へ良好に浸透することを確認した。亜硝酸イオンの分析結果から、施工時に添加した亜硝酸イオン量と検出された亜硝酸イオン量の収支を求めた。柱A (LNM5mm) の添加量に対する検出量の収支の15年後と19年後の平均は、86%であり、柱B (LNS+LNP2mm) の収支は同様に83%であった。梁C (LNS+LNM5mm) の19年後の収支は、79%であった。評価の結果、添加した亜硝酸イオンが19年後も保持されていることを確認した。

鉄筋付近 (コンクリート表面から20~50mmの平均) の可溶性亜硝酸イオン量と可溶性塩化物イオン量および可溶性塩化物イオンに対する可溶性亜硝酸イオンのモル比を表3に示す。なお、柱A (LNM5mm) と柱B (LNS+LNP2mm) の亜硝酸イオン量は、

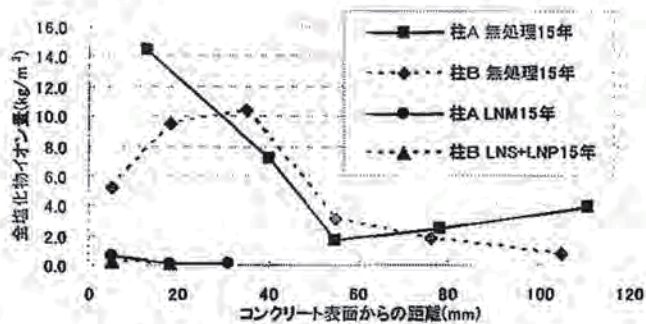


図3 曝露15年後の全塩化物イオン量

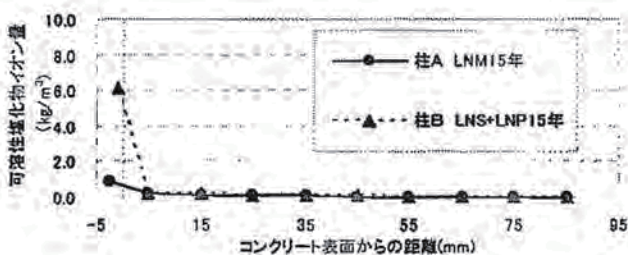


図4 曝露15年後の可溶性塩化物イオン量

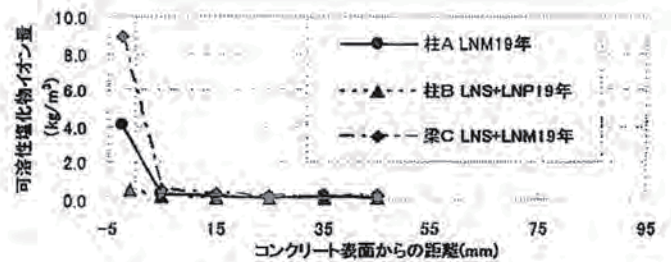


図5 曝露19年後の可溶性塩化物イオン量

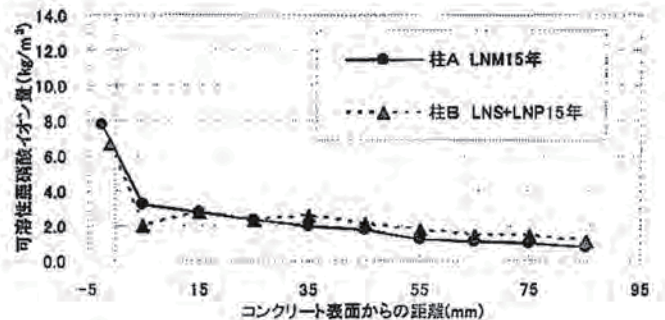


図6 曝露15年後の可溶性亜硝酸イオン量

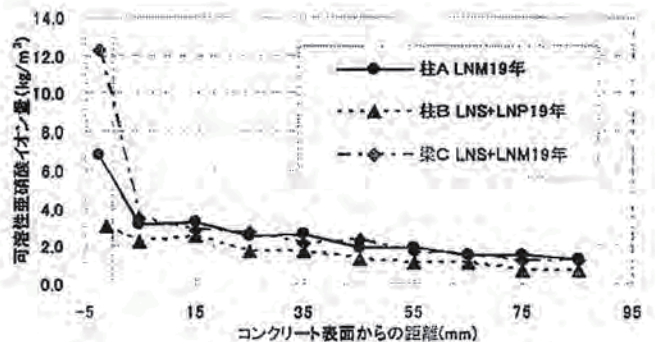


図7 曝露19年後の可溶性亜硝酸イオン量

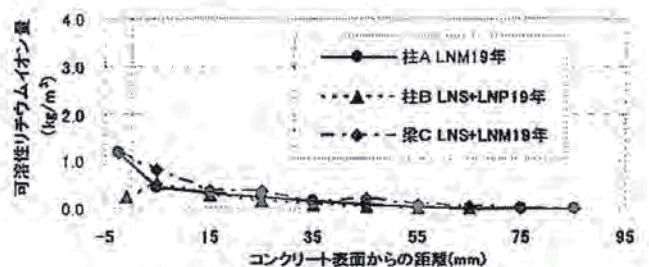


図8 曝露19年目の可溶性リチウムイオン量

表3 鉄筋付近 (コンクリート表面から20~50mmの平均) の可溶性イオン量 (kg/m³) とモル比 (NO₂⁻/Cl⁻)

	亜硝酸イオン量	塩化物イオン量	モル比
柱A LNM17年	2.19	0.11	15.4
柱B LNS+LNP17年	1.78	0.11	12.5
梁C LNS+LNM19年	2.42	0.19	9.8

15 年後と 19 年後の平均を用い、経年数を 17 年とした。亜硝酸リチウムを高濃度に添加したポリマーセメントモルタルおよびペースト塗布工法 (LNM5mm、LNS+LNP2mm、LNS+LNM5mm) は、飛来する塩化物イオンの浸透を抑制し、コンクリート内部へと亜硝酸イオンを浸透、拡散させた結果、塩化物イオンに対する亜硝酸イオンのモル比は 10~15 となり、鉄筋の腐食抑制を発揮するための十分な亜硝酸イオンを供給した。

一方、リチウムイオンは、亜硝酸イオンに比べ、コンクリート内部への浸透量も少なく、浸透深さも浅い傾向が認められた。亜硝酸イオンと同様に 19 年後のリチウムイオンの収束を求めた。柱 A (LNM5mm) は 48% であり、柱 B (LNS+LNP2mm) は、37%、梁 C (LNS+LNM5mm) は 53% であった。

5. 亜硝酸イオン・リチウムイオンおよび塩化物イオンの移動に対する拡散方程式に基づく考察

5.1 各種イオンの拡散方程式

本研究では、亜硝酸リチウム含有ポリマーセメントモルタルおよびペースト (以下モルタルと略す) の外部との境界条件とその方程式および、モルタルとコンクリートの境界条件とその方程式を新たに提案し、亜硝酸イオン、リチウムイオンおよび塩化物イオンの浸透、拡散について拡散方程式を用い評価を実施した。

モルタル (LNM5mm、LNP2mm) 中の亜硝酸イオン (N)、リチウムイオン (L) および塩化物イオン (C) の拡散方程式は、各々 (1) ~ (3) 式で表される。

$$\frac{\partial N}{\partial t} = N D_m \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \quad (1)$$

$$\frac{\partial L}{\partial t} = L D_m \frac{\partial^2 L}{\partial x^2} \quad (2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = C D_m \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3)$$

同様にコンクリート中では、(4) ~ (6) 式で表される。

$$\frac{\partial N}{\partial t} = N D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \quad (4)$$

$$\frac{\partial L}{\partial t} = L D \frac{\partial^2 L}{\partial x^2} \quad (5)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = C D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (6)$$

ここで、N、L、C は各種イオンの濃度 (kg/m³)、 $N D_m$ 、 $L D_m$ 、 $C D_m$ は各種イオンのモルタル (LNM、LNP) 内の拡散係数 (cm²/year) および、 $N D$ 、 $L D$ 、 $C D$ はコンクリート内の拡散係数 (cm²/year) を示し、t は期間 (year)、x はモルタル (LNM、LNP) およびコンクリートの深さ (cm) を示す。

また、モルタル表面における境界条件は、亜硝酸イオンおよびリチウムイオンのように雨水等で流出する場合と、飛来する塩化物イオンがモルタル表面に付着し表層に蓄積しながら、内部へ浸透する場合がある。流出する場合は、単位時間当たり表層のイオン濃度に比例して減少するものとし、蓄積する場合は、ある時間後に一定の濃度に収束するものとして設定した。従って、モルタル (LNM、LNP) 表層における亜硝酸イオンおよびリチウムイオンは (7)、(8) 式で表され、また、塩化物イオンは (9) 式で表される。

$$N = N_m e^{-N k_m t} \quad (7)$$

$$L = L_m e^{-L k_m t} \quad (8)$$

$$C = C_m \left(1 - e^{-C k_m t} \right) \quad (9)$$

ここで、 N_m 、 L_m 、 C_m はモルタル (LNM、LNP) 表層の各種イオン濃度 (kg/m³) を示す。また、 $N k_m$ 、 $L k_m$ はモルタル (LNM、LNP) 表層からの亜硝酸イオンおよびリチウムイオンの流出係数 (cm²/year) を示し、 $C k_m$ はモルタル (LNM、LNP) 表層に蓄積する塩化物イオンの蓄積係数 (cm²/year) を示す。

モルタルとコンクリートとの境界の方程式は、各々 (10) ~ (12) 式で表される。

$$N D_m \frac{\partial N}{\partial x} = N D \frac{\partial N}{\partial x} \quad (10)$$

$$L D_m \frac{\partial L}{\partial x} = L D \frac{\partial L}{\partial x} \quad (11)$$

$$C D_m \frac{\partial C}{\partial x} = C D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (12)$$

(1) ~ (6) 式および (10) ~ (12) 式を差分方程式に置き換えて解くこととした。

5.2 亜硝酸イオンの差分方程式による拡散方程式の解と考察

各種イオンのうち代表とし、亜硝酸イオンについて拡散方程式を差分方程式に置き換えて解析する手順を示す。

差分法による亜硝酸イオン濃度の位置および時間は、 $N(i, j)$ で表される。i は表面からの深さ方向の順番を示し、j は期間の順番を示す。

計算例として梁 C (LNS+LNM5mm)、j=0 の場合のモルタルとコンクリートとの境界層のモデルを図 9 に示し、i=4~8 の差分方程式を (13) ~ (17) 式に示す。

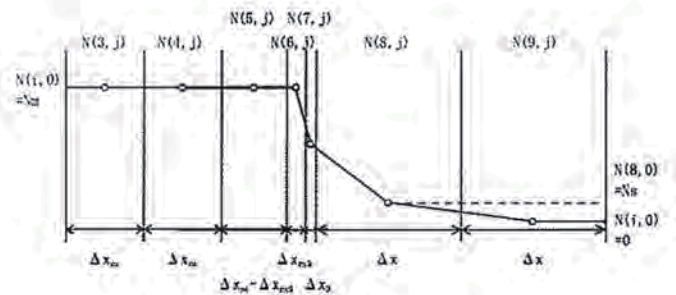


図 9 モルタルとコンクリートの境界層モデル

上記の拡散モデルの係数は、以下のとおりである。

N_m : モルタルの初期亜硝酸イオン濃度 (kg/m³)

N_s : LNS からコンクリートに含浸した

初期亜硝酸イオン濃度 (kg/m³)

$N D_m$: 亜硝酸含有モルタル内での拡散係数 (cm²/year)

$N D$: コンクリート内での拡散係数 (cm²/year)

$N k_m$: 亜硝酸含有モルタルからの流出係数 (cm²/year)

Δx_m : 亜硝酸含有モルタルの深さ (cm)、 $\Delta x_m = 0.1 \text{ cm}$

Δx : コンクリートの深さ (cm)、 $\Delta x = 1 \text{ cm}$