

$\Delta x_{m0} : \Delta x_{m0} = \Delta x \cdot (ND_m / ND)$ (cm)

$\Delta x_0 : \Delta x_0 \approx 0$ (cm)

Δt : 期間 (year)、 $\Delta t = 0.005 \text{ year}$

N_s は、LNS からコンクリートに塗布され、コンクリートに含まれた亜硝酸イオン濃度である。コンクリート表層 ($i=8$ 、 $j=0$) の 1cm 部に含浸したとした。

$i=4$ の場合は、次のとおりである。

$$\frac{N(4,j+1) - N(4,j)}{\Delta t} = ND_m \frac{\frac{N(5,j) - N(4,j)}{\frac{1}{2}(\Delta x_m - \Delta x_{m0}) + \frac{1}{2}\Delta x_m} - \frac{N(4,j) - N(3,j)}{\Delta x_m}}{\frac{1}{2}(\Delta x_m - \Delta x_{m0}) + \frac{1}{2}\Delta x_m + \Delta x_m} \quad (13)$$

$i=5$ の場合は、次のとおりである。

$$\frac{N(5,j+1) - N(5,j)}{\Delta t} = ND_m \frac{\frac{N(6,j) - N(5,j)}{\frac{1}{2}\Delta x_m + \frac{1}{2}(\Delta x_m - \Delta x_{m0})} - \frac{N(5,j) - N(4,j)}{\frac{1}{2}(\Delta x_m - \Delta x_{m0}) + \frac{1}{2}\Delta x_m}}{\frac{1}{2}\Delta x_m + \frac{1}{2}(\Delta x_m - \Delta x_{m0}) + \frac{1}{2}(\Delta x_m - \Delta x_{m0}) + \frac{1}{2}\Delta x_m} \quad (14)$$

$i=6$ の場合は、次のとおりである。

$$\frac{N(6,j+1) - N(6,j)}{\Delta t} = ND_m \frac{\frac{N(7,j) - N(6,j)}{\frac{1}{2}\Delta x_0 + \frac{1}{2}\Delta x_{m0}} - \frac{N(6,j) - N(5,j)}{\frac{1}{2}\Delta x_{m0} + \frac{1}{2}(\Delta x_m - \Delta x_{m0})}}{\frac{1}{2}\Delta x_0 + \frac{1}{2}\Delta x_{m0} + \frac{1}{2}\Delta x_{m0} + \frac{1}{2}(\Delta x_m - \Delta x_{m0})} \quad (15)$$

$i=7$ の場合は、次のとおりである。

$$ND_m \frac{N(6,j) - N(7,j)}{\frac{1}{2}\Delta x_{m0} + \frac{1}{2}\Delta x_0} = ND \frac{N(7,j) - N(8,j)}{\frac{1}{2}\Delta x_0 + \frac{1}{2}\Delta x} \quad (16)$$

$i=8$ の場合は、次のとおりである。

$$\frac{N(8,j+1) - N(8,j)}{\Delta t} = ND \frac{\frac{N(9,j) - N(8,j)}{\Delta x} - \frac{N(8,j) - N(7,j)}{\frac{1}{2}\Delta x + \frac{1}{2}\Delta x_0}}{\Delta x + \frac{1}{2}\Delta x + \frac{1}{2}\Delta x_0} \quad (17)$$

柱 A (LNM5mm) の場合は、 N_s は 0 となる。また、柱 B (LNS+LNP2mm) は、 $x_m = 0.05 \text{ cm}$ とシミュレーションを行った。柱 B (LNS+LNP2mm) の境界層は、 $i=6$ となり、柱 B の N_s も LNS により塗布された亜硝酸イオン濃度は、 $i=7$ 、 $j=0$ のコンクリート部 ($x=1 \text{ cm}$) に含浸したとした。

また、亜硝酸イオンの分析結果と施工時に添加した亜硝酸イオン量と検出量の収支から、以下の要因が推察される。

- 1) 流出係数 Nk_m は、亜硝酸イオンの添加量と検出量により決定される。亜硝酸イオン量の収支が高いことから、流出係数 Nk_m は小さい値と推察される。
- 2) 亜硝酸イオンを添加したポリマーセメントモルタルおよびペースト内の亜硝酸イオンの残存量が多いことから、モルタル内の拡散係数 ND_m は小さい値と推察される。
- 3) 一旦、コンクリート内に浸透した亜硝酸イオンは、一定量浸

透、拡散していることから、コンクリート内の拡散係数 ND は一定の数値を有しているものと推察される。

また、各係数は、施工した材料の特性によっても決定されると推察した。

- 4) 亜硝酸イオンの同配合のコンクリートへの浸透、拡散性は一定であり、コンクリートの拡散係数 ND は施工仕様によって変化しない。
- 5) 流出係数 Nk_m と拡散係数 ND_m は、亜硝酸イオンを添加したポリマーセメントモルタルおよびペーストの配合により、決定される。但し、亜硝酸リチウム水溶液を施工した場合は、モルタル/コンクリート界面で局部的に濃度の高い部分が生じ、亜硝酸イオンの浸透抵抗が生じることも考えられたため、それを考慮する。

以上示した推察を参考にし、拡散方程式(7)および拡散方程式(1)、(4)、(10)を差分方程式に置き換えた式を用い、亜硝酸イオン量の実測値と近似となるように Nk_m 、 ND_m 、 ND の数値を変え、シミュレーションを実施した。

計算は、コンクリートの深さ $\Sigma x = 20 \text{ cm}$ 、期間 $\Sigma t = 20 \text{ year}$ の範囲で実施した。なお、柱 A (LNM5mm) と柱 B (LNS+LNP2mm) の亜硝酸イオン量は、15 年後と 19 年後の平均を用い、経年数を 17 年としてシミュレーションを行った。

シミュレーションは、以下の手順で実施した。最初に、推察した 1)~3) を参考にし、柱 A (LNM5mm) のシミュレーションを実施した。その中で、柱 A (LNM5mm) の実測値とシミュレーション値の差の 2 乗の和が最小となった結果を図 10 に示す。

次に、柱 B (LNS+LNP2mm) と梁 C (LNS+LNM5mm) のシミュレーションを実施した。柱 A (LNM5mm) のシミュレーションの結果と推察した 4)、5) を参考にした。柱 B (LNS+LNP2mm) と梁 C (LNS+LNM5mm) のシミュレーションでは、柱 A

(LNM5mm) のシミュレーションで求めた ND を用いた際、実測値とシミュレーション値の差の 2 乗の和が最小と近似になった場合は、その ND を採用した。柱 B (LNS+LNP2mm) の実測値とシミュレーション値の差の 2 乗の和が最小となった結果を図 11 に、梁 C (LNS+LNM5mm) の実測値とシミュレーション値の差の 2 乗の和が最小となった結果を図 12 に示す。各仕様で推察した条件を元に実測値とシミュレーション値の差の 2 乗が最小となった Nk_m 、 ND_m および ND を表 4 に示す。

拡散シミュレーションは、推察された要因に合致する結果となった。コンクリート内での拡散係数 ND は、全ての仕様で同じ値の $1.9 \text{ cm}^2/\text{year}$ となり、コンクリート内の拡散が速やかであることが確認できた。モルタルからの流出係数 Nk_m は小さい値となり、モルタル内の拡散係数 ND_m は、亜硝酸含有ポリマーセメントモルタルからコンクリートへの拡散に亜硝酸リチウム水溶液を塗布した仕様において、一定の抵抗があるとしたことに合致することを確認した。

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、外部への亜硝酸イオンの溶出が少なく、モルタル内での拡散が遅いため、長期に亘り高濃度の亜硝酸イオンを保持でき、コンクリート内部に継続的に亜硝酸イオンを供給できる。また、LNM に対し、LNP の ND_m が小さい値を示した。これは、LNP のポリマー分が高いため、亜硝酸イオンの拡散抵抗があるためと推察される。

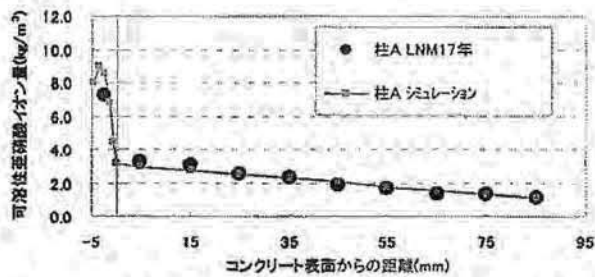


図 10 柱Aの曝露 17 年目の実測値とシミュレーション値

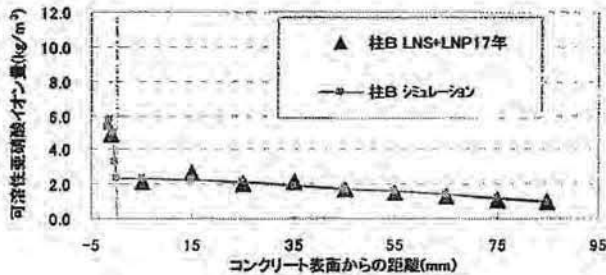


図 11 柱Bの曝露 17 年目の実測値とシミュレーション値

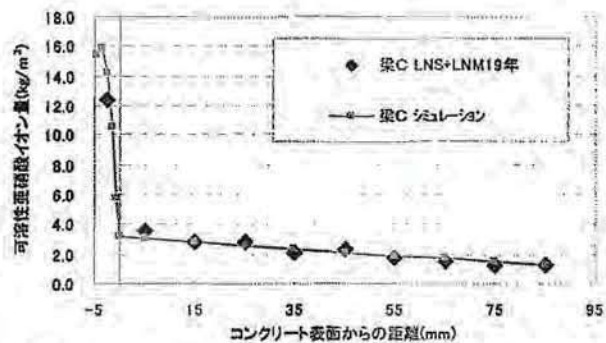


図 12 梁Cの曝露 19 年目の実測値とシミュレーション値

表 4 亜硝酸イオンのシミュレーションでの
流出係数(cm²/year)および拡散係数(cm²/year)

	Nk_m	ND_m	ND
柱A LNM17年	6.4×10^{-5}	1.1×10^{-2}	1.9
柱B LNS+LNP17年	8.6×10^{-5}	2.8×10^{-3}	1.9
梁C LNS+LNM19年	3.3×10^{-5}	6.9×10^{-3}	1.9

5.3 リチウムイオンの差分方程式による拡散方程式の解と考察

柱A (LNM5mm) と柱B (LNS+LNP2mm) および梁C (LNS+LNM5mm) のリチウムイオンの拡散について、亜硝酸イオンの拡散シミュレーションと同様の方法で実施した。拡散モデルにおいては、以下の係数で置き換えて評価した。

L_m : モルタルの初期リチウムイオン濃度 (kg/m³)

L_s : LNS からコンクリートに含浸した

初期リチウムイオン濃度 (kg/m³)

リチウムイオンの分析結果と施工時に添加したリチウムイオン量と検出量の収支から、以下の要因が推察される。

リチウムイオンの収支は、亜硝酸イオンの収支に比べ低いことから、流出係数 Lk_m は亜硝酸イオンに比べ大きい値と推察される。また、リチウムイオンは亜硝酸イオンと比べ、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あるため、モルタル内での拡散係数 LD_m およびコンクリート内の拡散係数 LD は、亜硝酸イオンと比べ、小さい値と推察される。

また、シミュレーションは、19 年後の実測値とシミュレーション値の差の 2 乗の和が最小となるように行った。この際、亜硝酸イオンのシミュレーションで推察した 4)、5) を参考にした。図 13 に柱 A (LNM5mm) の結果、図 14 に柱 B (LNS+LNP2mm) の結果および図 15 に梁 C (LNS+LNM5mm) の結果を示す。各仕様で推察した条件を元に実測値とシミュレーション値の差の 2 乗の和が最小となった Lk_m 、 LD_m および LD を表 5 に示す。

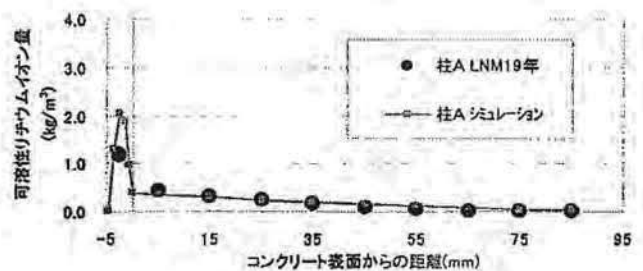


図 13 柱Aの曝露 19 年目の実測値とシミュレーション値

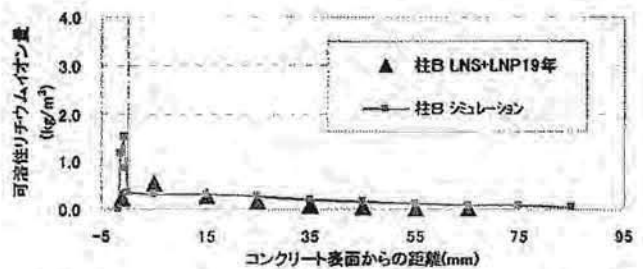


図 14 柱Bの曝露 19 年目の実測値とシミュレーション値



図 15 梁Cの曝露 19 年目の実測値とシミュレーション値

表 5 リチウムイオンのシミュレーションでの
流出係数(cm²/year)および拡散係数(cm²/year)

	Lk_m	LD_m	LD
柱A LNM19年	0.2×10^{-2}	1.9×10^{-3}	5.2×10^{-1}
柱B LNS+LNP19年	1.0×10^{-2}	3.8×10^{-4}	5.2×10^{-1}
梁C LNS+LNM19年	0.7×10^{-2}	1.9×10^{-3}	5.2×10^{-1}

リチウムイオンの拡散性に関し、以下の知見を得た。結果は、推察した要因に多くが合致した。

リチウムイオンのコンクリート内の拡散係数 L_D は、全ての仕様で $5.2 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{year}$ となり、推察 4) に合致した結果となった。また、リチウムイオンの L_D は、亜硝酸イオンの約 $1/5$ の値であり、浸透しにくいことを示す結果となった。

リチウムイオンの流出係数 lk_m は、亜硝酸イオンのそれと比べ、大きな値となった。これは、リチウムイオンがコンクリート内部へ浸透しにくく、相対的に外部への流出が増えたことが要因として考えられる。

モルタル内での拡散係数 L_{D_m} は、亜硝酸イオンと比べ小さい値になった。また亜硝酸リチウム水溶液を塗布した仕様において、一定の抵抗があると推察したが、LNS の有無で L_{D_m} の値はほぼ同じとなり、抵抗が生じるとした結果とはならなかった。また、亜硝酸イオンと同様に LNM に対し、LNP の L_{D_m} が小さい値を示した。これは、LNP のポリマー分が高いため、リチウムイオンの拡散抵抗があるためと推察される。

5.4 塩化物イオンの差分方程式による拡散方程式の解と考察

実大試験体で検出した可溶性塩化物イオン値を用い、亜硝酸リチウムの拡散シミュレーションの方法に準拠し、浸透抑制検証を実施した。塩化物イオンの拡散は、初期の塩化物イオンのない状態から表層に塩化物イオンが蓄積し、ある一定量の塩化物イオン C_m (kg/m^3) となり、それがモルタル内を拡散し、コンクリートに到達後、コンクリート内部へ拡散するモデルとして評価した。

ここで塩化物イオンの蓄積係数 ck_m は、LMN の場合は $x_m = 0.1 \text{cm}$ 部に、LNP の場合は $x_m = 0.05 \text{cm}$ 部に約 1 年後に設定した蓄積する塩化物イオン濃度 C_m に到達するように、 $10 \text{cm}^2/\text{year}$ とした。

実大試験体は、部位で飛来する塩化物イオン濃度が異なるため、表層に蓄積する塩化物イオン濃度を変えてシミュレーションを実施した。また、施工された仕様により塩化物イオンの拡散が異なると考えられ、亜硝酸イオンの拡散で示した 4)、5) の推察を考慮した。なお、柱 A (LNM5mm) と柱 B (LNS+LNP2mm) の可溶性塩化物イオン量は、15 年後と 19 年後の平均を用い、経年数を 17 年としてシミュレーションを行った。

シミュレーションは、実測値とシミュレーション値の差の 2 乗の和が最小となるように行った。図 16 に柱 A (LNM5mm) の結果、図 17 に柱 B (LNS+LNP2mm) の結果および図 18 に梁 C (LNS+LNM5mm) の結果を示す。各仕様で推察した条件を基に検証した蓄積する塩化物イオン濃度 C_m および拡散係数 cD_m と cD を表 6 に示す。

拡散シミュレーションの結果、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表層に蓄積する塩化物イオン量は、 $4.3 \sim 15.8 \text{kg}/\text{m}^3$ となり、施工された部位で異なった。

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部での拡散係数 cD_m は小さい数値となり、ポリマー分の高い LNP がより低い数値となった。また、亜硝酸リチウム水溶液を塗布した仕様は、モルタル層とコンクリート間で、塩化物イオンの拡散係数が小さく、塩化物イオンの浸透抵抗がある結果となった。

一般的なポリマーセメントモルタルの見かけの塩化物イオンの拡散係数は、既往の研究では以下の報告がある。ポリマー種類として、SBR 混入、EVA 混入および PEA 混入で、ポリマーセメント比 10、20% での結果として、見かけの塩化物イオンの拡散係数は $0.76 \sim 2.02 \text{cm}^2/\text{year}$ との報告³⁾がある。また、アクリル系ポリマーセメントを使用した補修用ポリマーセメントモルタルで、見かけの可溶性塩化物イオンの拡散係数として、 $0.4 \text{cm}^2/\text{year}$ との報告¹⁰⁾がある。それらに対し、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の塩化物イオンの拡散係数は、 $2.0 \times 10^{-3} \sim 8.0 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{year}$ の単位となり、塩化物イオンが浸透しにくい評価となった。

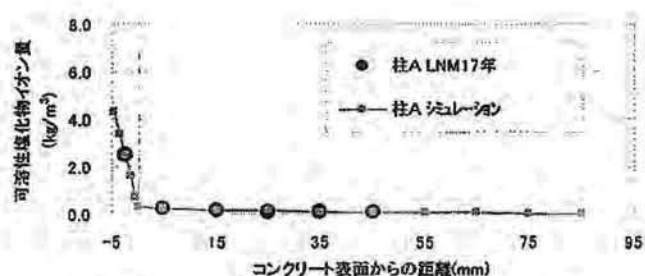


図 16 柱 A の曝露 17 年目の実測値とシミュレーション値

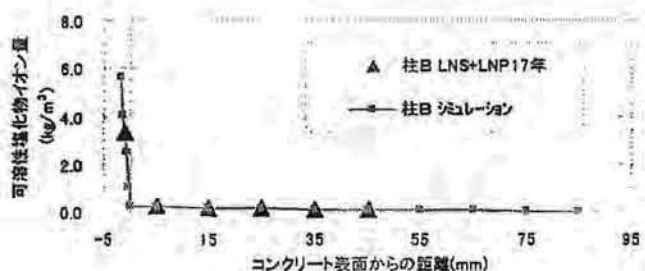


図 17 柱 B の曝露 19 年目の実測値とシミュレーション値



図 18 梁 C の曝露 19 年目の実測値とシミュレーション値

表 6 塩化物イオンのシミュレーションでの蓄積する塩化物イオン濃度 (kg/m^3) および拡散係数 (cm^2/year)

	C_m	cD_m	cD
柱 A LNM17年	4.3	8.0×10^{-3}	1.3
柱 B LNS+LNP17年	5.6	2.0×10^{-3}	1.3
梁 C LNS+LNM19年	15.8	4.8×10^{-3}	1.3

コンクリート内での塩化物イオンの拡散係数 cD は、全ての仕様で $1.3\text{cm}^2/\text{year}$ となり、推察した 4) に合致した結果となった。

コンクリート内での亜硝酸イオン、リチウムイオンおよび塩化物イオンの拡散係数を比較する。拡散係数は、亜硝酸イオン > 塩化物イオン > リチウムイオンとなった。リチウムイオンは電価が + であり、水和半径も大きいことから、拡散係数が小さくなると考えられる。一方、電価が - である亜硝酸イオンと塩化物イオンは共にコンクリート内で一定の拡散係数を有し、コンクリート内部へ浸透、拡散するが、亜硝酸イオンの浸透、拡散性がより大きい結果となった。

6. まとめ

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、沖縄の海岸沿いで長期間曝露した実大試験体によって、その塩分浸透の抑制効果を試験した。併せて、亜硝酸イオンとリチウムイオンおよび塩化物イオンのコンクリート内への浸透性について、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と外部との境界条件とその拡散方程式および、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とコンクリートの境界条件とその拡散方程式を提案し、実測値とシミュレーション値との相関性を評価した結果、以下の知見を得た。

(1) 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は、沖縄の海岸沿いで 19 年間、飛来塩分の浸透を抑制した。また、コンクリートの中性化の進行は生じなかった。

(2) 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亜硝酸イオンは、コンクリート内部へ速やかに浸透した。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。

(3) 拡散シミュレーションの結果、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塩化物イオンの拡散係数は、小さい数値となり塩分浸透抑制効果が確認された。

(4) 拡散シミュレーションの結果、亜硝酸イオン、リチウムイオンおよび塩化物イオンのコンクリート内での拡散係数の大きさは、亜硝酸イオン > 塩化物イオン > リチウムイオンの傾向となった。

(5) 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外部への亜硝酸イオンの流出が少なく、モルタル内での拡散が遅いため、長期に渡りモルタル内に留まり、継続的にコンクリート内部へ亜硝酸イオンを供給できた。

(6) リチウムイオンは亜硝酸イオンに比べ収支が低く、外部への拡散係数を大きな値とすると拡散シミュレーションに合致する結果となり、また、モルタルおよびコンクリート内の拡散係数は小さな値となった。

参考文献

- 1) 堀孝廣、榊田佳寛他：防錆モルタルに関する研究、コンクリート工学論文集、第 5 巻第 1 号、pp.89~98、1994.1
- 2) A.M. Rosenberg, et al : The Inhibition of Chloride-Induced Corrosion in Reinforced Concrete by Calcium Nitrite. American Society for Testing and Materials. 1980
- 3) 小松明夫他：塗布型腐食抑制剤によるコンクリート中の鉄筋腐食に関する研究、土木学会論文集、第 420 号、V-13、pp.51~60、1990.8
- 4) 稲田杉夫、榊田佳寛他：亜硝酸リチウム含有ポリマーセメントモルタルの塩害抑制効果に関する長期暴露試験、日本建築学会技術報告集、第 17 巻、第 35 号、pp.27~30、2011-02
- 5) 武内道雄他：飛来塩分環境下に 20 年間曝露したコンクリート供試体に対する亜硝酸系防錆剤の効果、コンクリート工学年次論文集、Vol.32、NO.1、pp.797~802、2010
- 6) 稲田杉夫、榊田佳寛他：中性化したコンクリートの補修工法に関する研究、コンクリート工学年次論文集、Vol.19、NO.1、pp.1153~1158、1997
- 7) 堀孝廣他：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
- 8) 掛川勝、榊田佳寛他：飛来塩分とコンクリートへの塩分浸透に関する調査、日本建築学会大会学術講演概要集、A、pp.147~148、1994.9
- 9) 大濱嘉彦他：ポリマーセメントモルタル及びコンクリートにおける塩化物イオン拡散性状、セメント技術年報、No.40、pp.87~90、1986
- 10) 林大介他：有機繊維補強セメント複合材料の耐久性に関する研究、コンクリート工学年次論文集、Vol.27、NO.1、pp.1585~1590、2005

(2012年6月4日原稿受理、2012年10月19日採用決定)