

# 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

# OUTDOOR EXPOSURE TEST ON THE SALT DAMAGE REPRESSION EFFECT OF POLYMER CEMENT MORTAR CONTAINING LITHIUM NITRITE

福田杉夫 — \* 1      榎田佳寛 — \* 2  
鹿毛忠継 — \* 3

Sugio FUKUDA — \* 1      Yoshihiro MASUDA — \* 2  
Tadatsugu KAGE — \* 3

キーワード：  
亜硝酸リチウム, 塩害抑制, モルタル, 拡散, 長期暴露

Keywords:  
Lithium nitrite, Salt damage repression, Mortar, Diffusion, Outdoor exposure

The mortar spreading method, to which the high density lithium nitrite solution added, applied actual size substrates were exposed along the coast of Okinawa and the repression effect of salinity infiltration was evaluated. This method had repressed the infiltration of flying salinity form the Sea for approx. 15 years. It was estimated that the salinity infiltration had been repressed because pores in the mortar had become finer and the gap had been filled with the water. Moreover, it was confirmed that little sub-nitrate ion in mortar eluted from the surface of this mortar and diffusion factor in the mortar was low.

## 1. はじめに

海岸沿いに構築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、鉄筋周囲に短期間に蓄積することにより、鉄筋腐食による早期劣化が生じ、大きな問題となっている。したがって、海岸沿いに構築された鉄筋コンクリート構造物の耐久性を確保するためには、経時で飛来する塩化物イオンの浸透抑制性能が重要となる。

本実験は、沖縄の海岸沿いに長期間暴露した実大試験体によって、中性化進行抑制効果が良好な無機系の材料である<sup>1)</sup> 亜硝酸リチウムを高濃度に添加したモルタルの塗布工法について、その塩分浸透の抑制効果を試験したものであり、その結果について報告する。

## 2. 実験概要

### 2.1 亜硝酸リチウム添加ポリマーセメントモルタルに関する検証

亜硝酸リチウムを高濃度に添加したモルタルの塗布工法は、塩化物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<sup>2)</sup>。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<sup>3)</sup>。また、既に鉄筋が腐食している場合に、その後の腐食の進行を抑制するためにはモル比で1.5程度が必要との報告もある<sup>4)</sup>。

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、暴露後の塩化物イオン量を1.5~2.0 kg/m<sup>3</sup>と予測した。それに対する亜硝酸イオン量は、塩化物に対し有効とされているモル比1.0とした。

### 2.2 実験方法

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)で実験を実施した。

実大試験体の設置場所(海岸から約10m)の飛来塩分量は、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、3.7mg/d m<sup>2</sup>/day 観測された<sup>5)</sup>。

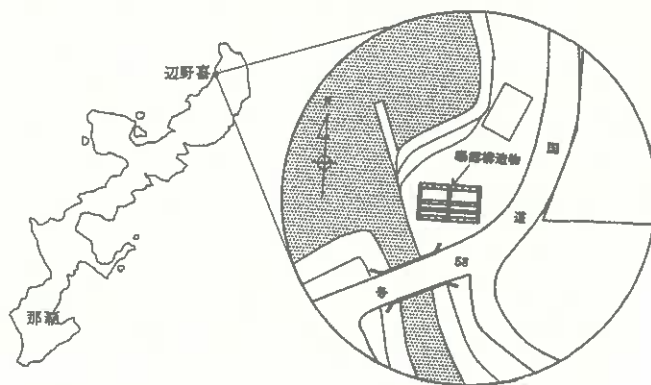


図1 実大試験体の立地

実大試験体の材料は、鉄筋は主筋D19、帯筋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。

実験は、実大試験体の柱を使用し実施した。柱の断面寸法は400

<sup>1)</sup> 田島ルーフィング(株)  
(〒120-8525 東京都足立区小台1-3-1)

<sup>2)</sup> 宇都宮大学工学研究科地球環境デザイン学専攻 教授・工博

<sup>3)</sup> 建築研究所 学術博士

<sup>1)</sup> Tajima Roofing INC.

<sup>2)</sup> Prof., Dept. of Architecture, Utsunomiya Univ., Dr. Eng.  
<sup>3)</sup> Building Research Institute, Ph.D.

×400mm であり、かぶり厚さは主筋位置で 30mm、帯筋位置で 20mm 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ポリマーセメントペーストの配合は、実際の施工に提供できる配合、仕様となるように考慮し、塩化物イオン量 1.5~2.0 kg/m<sup>3</sup> 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。

表1 コンクリートの調合と性状

単位量 (kg/m <sup>3</sup> )					スラフ <sup>*</sup> (cm)	空気量 (%)
セメント	水	細骨材	粗骨材	化学混和剤		
294	184	877	928	1.76	18.0	4.0

施工は、1992年9月に柱A、Bの2本に亜硝酸リチウムを高濃度に添加したモルタル塗布工法2仕様を梁下400mm及び柱下100mm除いた1.6m長さで実施した。1993年6月に撮影した実大試験体を写真1に示す。

柱Aの仕様は、塩化物イオン量 2.0 kg/m<sup>3</sup> 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メントモルタル (LNPCM と略す) 5mm 塗布とした。柱Bの仕様は、塩化物イオン量 1.5 kg/m<sup>3</sup> 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 200g/m<sup>3</sup> (LNS と略す) + 亜硝酸リチウム添加ポリマーセメントペースト (LNPCP と略す) 2mm 塗布とした。LNPCM、LNPCP は亜硝酸リチウム混入 SBR エマルジョンとプレミックスパウダーを混練したものであり、その調合と試験結果を表2に示す。

表2 LNPCP、LNPCM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 <sup>2</sup> )
	セメント	珪砂他	水	LiNO <sub>2</sub>	SBR	
LNPCM	100	200	40	10	10	27.7
LNPCP	100	100	40	10	10	29.7

実大試験体は、定期的に外観調査を実施した。暴露開始 4.2 年後の 1996 年 11 月の調査時に、梁下と柱下の無塗布箇所クラックが発生した。その後も梁下部、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。1996 年 11 月時点の柱 A (LNPCM5mm) の外観を写真2に示す。

2007 年 3 月に外観調査を実施すると共に、柱 A、B より海岸方向の西面から、梁下の無塗布 1 カ所と塗布箇所の上 90cm から 2 カ所からコアを採取し、亜硝酸リチウムを高濃度に添加したモルタルの塗布工法について、塩分浸透抑制効果の測定を実施した。

施工部の測定は、可溶性塩化物イオンと全塩化物イオン及び可溶性亜硝酸イオンの測定を実施し、無塗布部は全塩化物イオンの測定を行った。

### 3. 実験結果

#### 3.1 外観調査

2007 年 3 月時の柱 A (LNPCM5mm) 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、主筋は断面欠損が生じていた。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、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 (写真4、5)。この効果は、亜硝酸イオンの鉄筋腐食抑制効果<sup>2)</sup> によるものと考えられる。柱 B (LNS+LNPCP2mm) 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。



写真1 実大試験体の設置状況



写真2 1996年11月時点の柱A



写真3 2007年3月時点の柱A



写真4 柱Aの鉄筋外観



写真5 柱A境界部

#### 3.2 測定結果

図2に無塗布部と施工部の全塩化物イオン量の測定結果、図3に施工部の可溶性塩化物イオン量、図4に亜硝酸イオン量の測定結果を示す。

無塗布部は飛来塩分が浸透し、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モルタル塗布工法 (LNPCM5mm、LNS+LNPCP2mm) は、コンクリート内部への塩化物イオンの浸透が少なく、コンクリート表面からの塩分浸透を抑制する効果が高いことが判明した。

また、LNPCM5mm、LNS+LNPCP2mm からコンクリート内部へ亜硝酸イオンが良好に浸透することを確認した。更に、施工された LNPCM5mm、

LNPCP2mm 部には、15 年経過後も高濃度に亜硝酸イオンを保持していることも確認した。

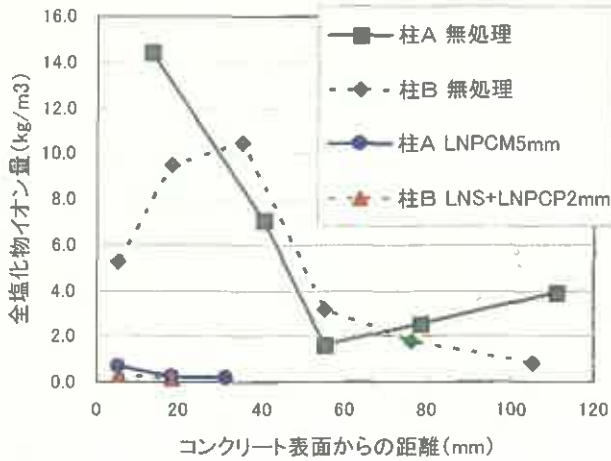


図2 コンクリート中の全塩分量

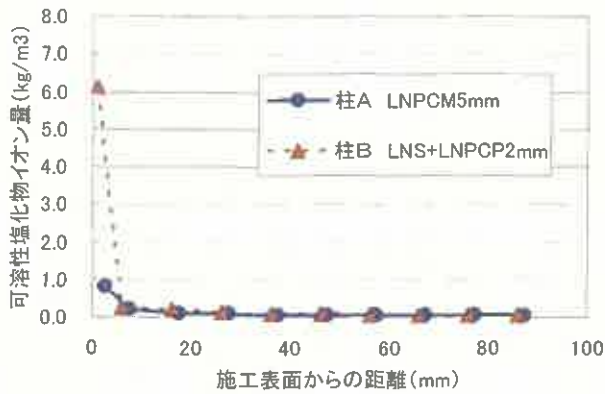


図3 コンクリート中の可溶性塩化物イオン量

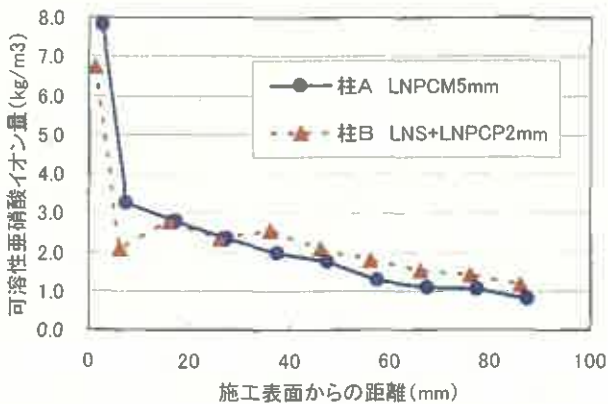


図4 コンクリート中の可溶性亜硝酸イオン量

#### 4. 考察

##### 4.1 亜硝酸イオンの浸透性検証

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 (LNPCM5mm) は、添加量に対する検出量の収支は79%であり、柱B (LNS+LNPCP2mm) の収支は96%であった。添

加した亜硝酸イオンが、15年後も保持されていることを確認した。

亜硝酸イオンの浸透性検証について、実測値と拡散シミュレーションにより検証を行う。

コンクリート内での亜硝酸イオンの拡散は、既存研究<sup>2)</sup>で提案されている拡散モデルにより検証を行った。コンクリート内のイオンの移動は、以下に示すFickの拡散第2方程式が適応されることが多い。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (1)$$

C : イオン濃度 (%)

t : 期間 (year)

D : 拡散係数 (cm<sup>2</sup>/year)

x : 表面からの深さ (cm)

亜硝酸イオンを添加したポリマーセメントモルタルからコンクリート内への拡散を図5に示すモデルで検証する。

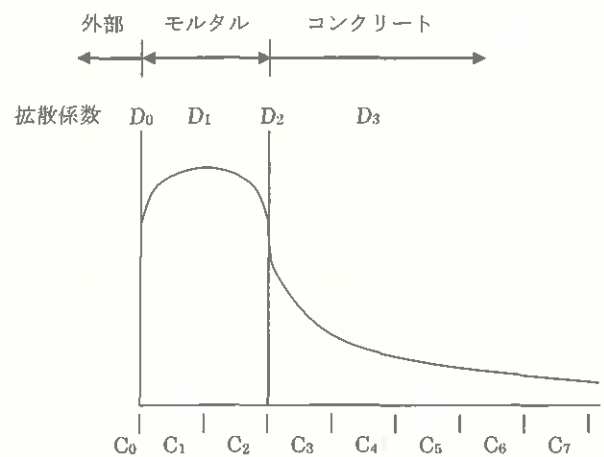


図5 拡散モデル

拡散モデルにおけるD<sub>0</sub>は、添加ポリマーセメントモルタルから外部への溶出係数、D<sub>1</sub>は添加ポリマーセメントモルタル内の拡散係数、D<sub>2</sub>は添加ポリマーセメントモルタル/コンクリート界面での拡散係数、D<sub>3</sub>はコンクリート内での拡散係数である。

図4に示した結果と亜硝酸イオンの添加量と検出量の収支から、以下の要因が推察される。

- 1) 添加量と検出量の収支が高いことから、溶出係数D<sub>0</sub>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内の亜硝酸イオンの残存量が多いことから、拡散係数D<sub>1</sub>は、小さいと推察される。
- 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、拡散係数D<sub>3</sub>は一定の数値を有しているものと推察される。

以上の推察を基に、(1)式をD<sub>0</sub>、D<sub>1</sub>、D<sub>2</sub>、D<sub>3</sub>の数値を用い、実測値に近似となるように差分法で拡散シミュレーションを実施する。

コンクリート内での拡散係数であるD<sub>3</sub>は、既存研究<sup>2)</sup>で実際の測定データとシミュレーションが良く一致された0.5～1.5cm<sup>2</sup>/yearを用いた。添加ポリマーセメントモルタル/コンクリ

ート界面での拡散係数 $D_2$ は、既存研究<sup>2)</sup>でコンクリートへの付着が良好であれば、コンクリート内での拡散に大きな影響を与えないことから、 $D_3$ と同じ数値を用いた。

柱A (LNPCM5mm) と柱B (LNS+LNPCP2mm) の拡散シミュレーションを $D_2$ 、 $D_3$ の値0.5~1.5を用いた。 $D_0$ 、 $D_1$ は推察した値を用い、計算を繰り返し実施した。その中で、柱A (LNPCM5mm) の実測値とシミュレーションが近似となった結果を図6に、柱B (LNS+LNPCP2mm) の結果を図7に示す。

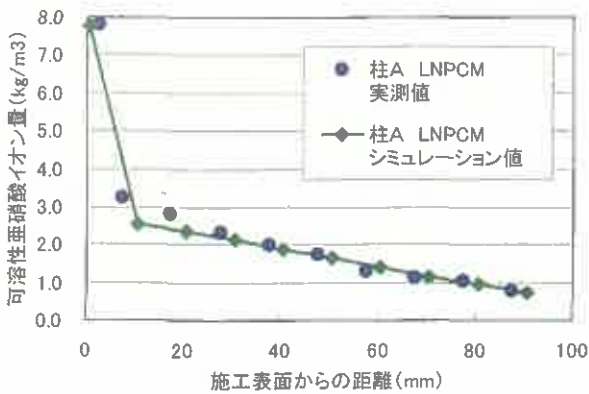


図6 拡散シミュレーション 1

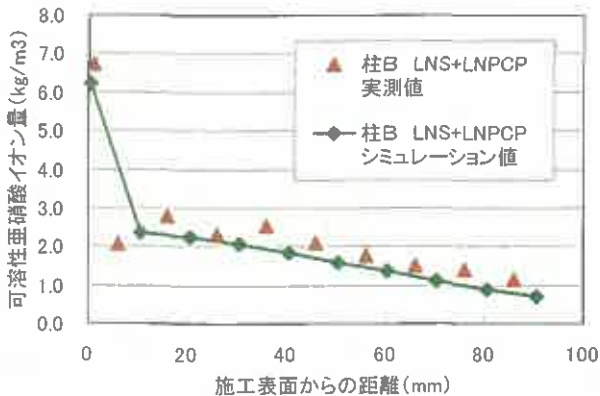


図7 拡散シミュレーション 2

図6は、柱A (LNPCM) について、 $D_0=0.0015$ 、 $D_1=0.0075$ 、 $D_2=1.5$ 、 $D_3=1.5$ として、拡散シミュレーションを実施した結果である。図7は、柱B (LNS+LNPCP) について、 $D_0=0.0006$ 、 $D_1=0.0012$ 、 $D_2=1.2$ 、 $D_3=1.2$ として、拡散シミュレーションを実施した結果である。 $D_1$ は $D_3$ に対し、 $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ 程度の値となり、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は、コンクリートに比べ拡散しにくいことがわかる。

拡散シミュレーションの結果は、推察された要因に合致する結果を得た。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は、含有する亜硝酸イオンの外部への溶出が少なく、モルタル内の拡散が遅いため、長期間に亘り高濃度に亜硝酸イオンを保持できる。一旦、コンクリート内に浸透すると速やかに確実に拡散していることが確認された。

#### 4.2 塩化物の浸透性抑制効果の考察

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は、既存研究<sup>6)</sup>において中性化の抑制効果が高いことが判明している。亜硝酸リチウムを含有させることによって、モルタル内の細孔の平均径が小さくなるとともに、亜硝酸リチウムの持つ保水性により、モルタル内の微細な空隙が水で満たされていると推定されている。

今回の実大試験体の長期暴露試験により、塩化物の浸透を抑制することが明らかになった。浸透抑制効果の機構は、次のように考えられる。

(1) 亜硝酸リチウムを含有することによりモルタル内の細孔の平均径が小さくなりかつ、ポリマー成分の効果により、塩化物イオンが進入しにくくなる。

(2) 亜硝酸リチウムの持つ保水性と、亜硝酸イオンの浸透性で検証したように、ポリマーセメントモルタル内に長期間に亘り亜硝酸イオンを保持するため、モルタル中の細孔に高濃度の亜硝酸リチウムを含んだ水が満たされ、塩化物イオンが細孔溶液に溶解し難く、内部への浸透が抑制される。

その結果、表層のポリマーセメントモルタル層に塩化物イオンが留まった。これは、図3の柱B (LNS+LNPCP2mm) において、表層のLNPCP2mm部に可溶性塩化物イオン量が多く検出されたことに現れている。

#### 5. まとめ

亜硝酸リチウムを高濃度に添加したモルタル塗布工法について、沖縄の海岸沿いで長期間暴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は、沖縄の海岸沿いで約15年の期間、飛来塩分の浸透を抑制した。その機構としては、亜硝酸リチウムを添加させることにより、モルタル内の細孔が小さくなりかつ、モルタル内の空隙に高濃度の亜硝酸リチウムを含有した水が満たされるため、塩分浸透が抑制されたものと推察した。

(2) ポリマーセメントモルタル中の亜硝酸イオンは表層からの溶出が少なく、モルタル中の拡散係数が小さいことも確認した。また、コンクリート中に浸透した亜硝酸イオンは、速やかに確実に拡散していることを確認した。

#### 参考文献

- 1) 福田杉夫、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, 1997, pp.1153~1158
- 2) 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、1994年1月、pp. 89~98
- 3) A. M. Roscnberg, et al : The Inhibition of Chloride-Induced Corrosion in Reinforced Concrete by Calcium Nitrite. American Society for Testing and Materials. 1980
- 4) 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
- 5) 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、日本建築学会学術講演概要集、pp. 147~148, 1994. 9
- 6) 堀孝他：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

[2010年6月18日原稿受理 2010年9月1日採用決定]