

シュミレーション試験

亜硝酸リチウムによる鉄筋腐食抑制効果

日産化学工業株式会社

1. はじめに

塩化物イオン存在下における鉄筋の腐食抑制を図るため、亜硝酸リチウムの使用を検討した。コンクリートが未中性化の条件下では、亜硝酸イオンと塩化物イオンのモル比が 1 以上であれば鉄筋の腐食を抑制できる。

亜硝酸リチウム水溶液の塗付と亜硝酸リチウム含有セメントペースト塗布の 2 通りの方法について、Fick の第 2 法則に基づく拡散方程式を利用してコンクリート内への亜硝酸イオンの拡散をシュミレーションし、鉄筋腐食抑制効果を検討した。

2. シュミレーションの条件

- ① 拡散係数 : コンクリートの拡散係数は、コンクリート強度が 33~38 N/mm² であることから W/C=0.5~0.6 と推定し、図 1 から拡散係数 $D=1.5 \text{ cm}^2/\text{year}$ とした。
- ② 外部への溶出 : 補修面には塗装仕上げが施されるものとして、塗布した亜硝酸リチウムは外部に溶出しないものとした。

③ 亜硝酸イオン濃度 :

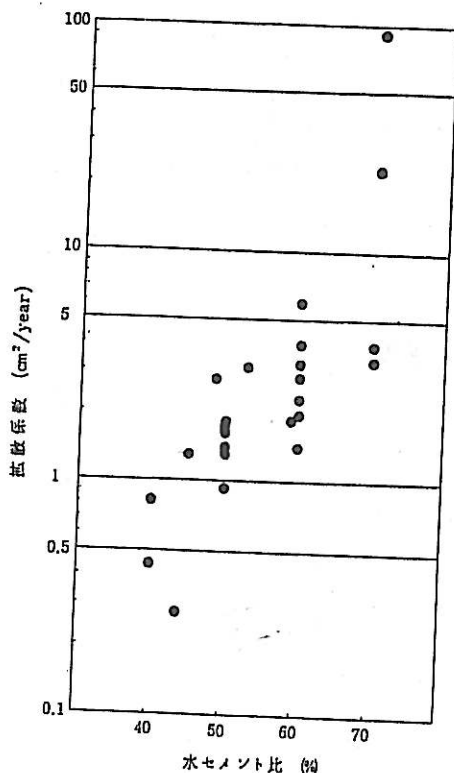
- 1) 亜硝酸リチウム 40% 水溶液塗付 : 塗付直後に 5 mm まで浸透するものとした。

100 g/m² 塗付時の浸透層の亜硝酸イオン濃度は 6.9 kg/m³ となる。

- 2) 亜硝酸リチウム含有セメントペースト塗布 :

配合 プレミクスモルタル 100 : 混和剤 35, ペーストの比重 2.0

混和剤中の亜硝酸イオン濃度 16%、ペースト中の 亜硝酸イオン濃度は 72 kg/m³



図一 / 拡散係数と水セメント比の関係^{9) (33) (34) (35)}
(図中の測点は既往の実験データをまとめたものである)

Fick の第 2 法則は以下の式で表される。

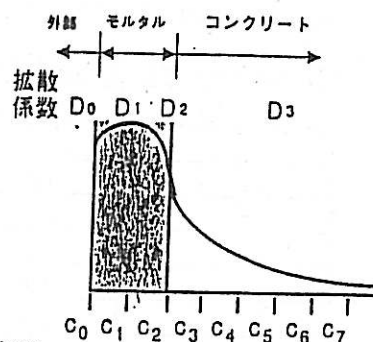
$$\partial C / \partial t = D (\partial^2 C / \partial x^2)$$

ここに、 C : イオン濃度 (%)

t : 期間 (year)

D : 拡散係数 (cm^2/year)

x : 表面からの深さ (cm)



計算例

$$C_1 = C_0 + D_1 \times \Delta t / \Delta x^2 \times (C_0 - C_1) + D_2 \times \Delta t / \Delta x^2 \times (C_1 - C_2)$$

$$C_2 = C_1 + D_1 \times \Delta t / \Delta x^2 \times (C_1 - C_2) + D_2 \times \Delta t / \Delta x^2 \times (C_2 - C_3)$$

拡散モデル

3. 1シミュレーション試験1 亜硝酸リチウム水溶液の塗布

亜硝酸リチウム40%水溶液の塗布量 400 g/m²

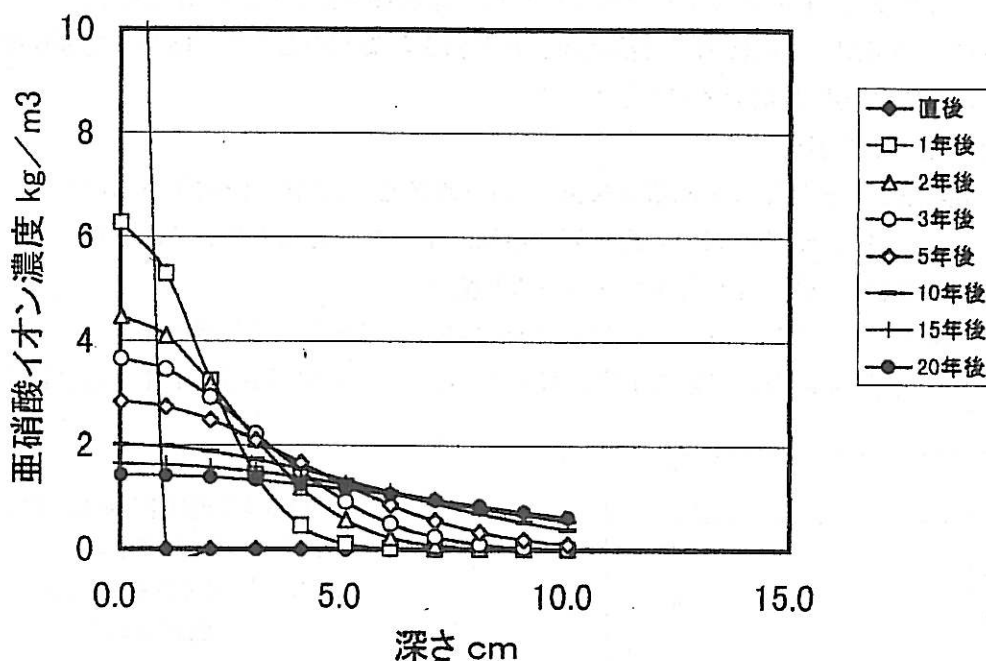
含浸層中の亜硝酸イオン濃度 27.6 [Kg/m³]

含浸深さ 0.5 [cm]

コンクリートの拡散係数 1.5 [cm²/year]

経過年数 year	コンクリート表面からの距離 cm										
	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0
0	27.6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	6.270	5.296	3.234	1.428	0.456	0.105	0.018	0.002	0.000	0.000	0.000
2	4.464	4.098	3.191	2.109	1.182	0.562	0.227	0.078	0.023	0.006	0.001
3	3.653	3.450	2.918	2.211	1.500	0.912	0.497	0.242	0.106	0.041	0.015
5	2.835	2.739	2.476	2.095	1.659	1.229	0.852	0.553	0.336	0.191	0.102
10	2.008	1.973	1.876	1.725	1.534	1.320	1.099	0.885	0.689	0.519	0.378
15	1.640	1.621	1.567	1.482	1.371	1.240	1.097	0.949	0.803	0.665	0.538
20	1.421	1.408	1.373	1.317	1.242	1.152	1.051	0.943	0.832	0.722	0.616

亜硝酸イオンの拡散



塩化物イオンに対してモル比が1となる亜硝酸イオン濃度

塩化物イオン濃度 kg/m ³	亜硝酸イオン濃度 kg/m ³
1.0	1.3
1.2	1.6
1.5	1.9
2.0	2.6
2.5	3.2
3.0	3.9
4.0	5.2
5.0	6.5

3. シミュレーション試験2 亜硝酸リチウム含有ペースト2mm塗布

ペースト中の亜硝酸イオン濃度 72 [Kg/m³]

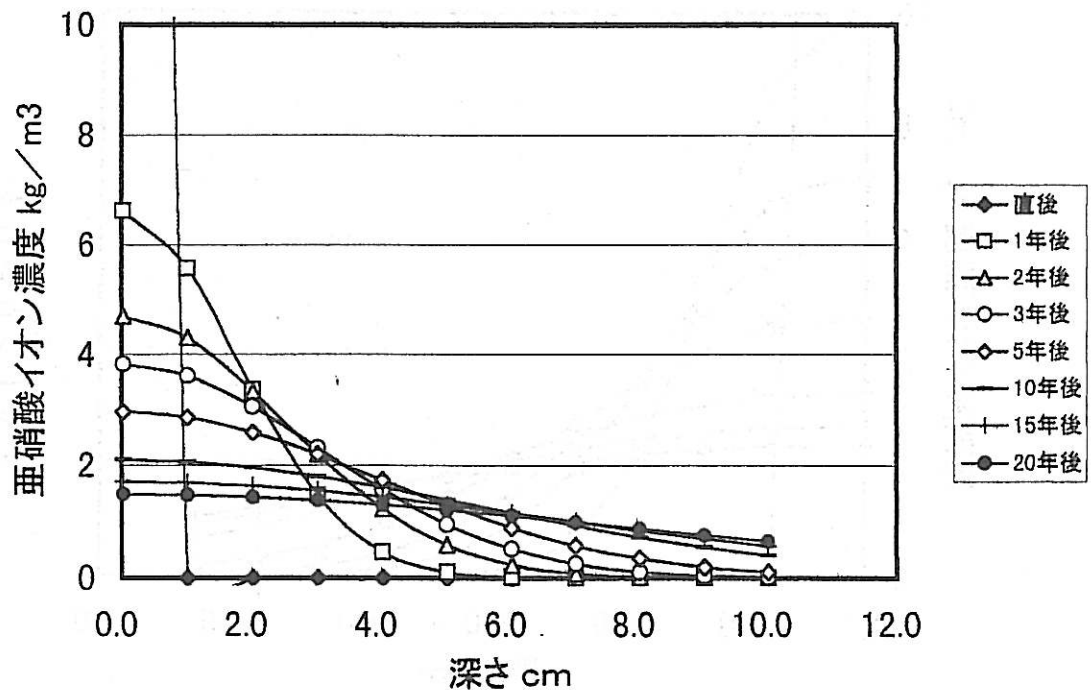
ペースト厚み 0.2 [cm]

コンクリート中の拡散係数 1.5 [cm²/year]

亜硝酸イオン濃度 kg/m³

経過年数 year	コンクリート表面からの距離 cm										
	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0
0	72	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	6.619	5.569	3.363	1.457	0.453	0.101	0.016	0.002	0.000	0.000	0.000
2	4.685	4.297	3.337	2.195	1.222	0.576	0.230	0.078	0.022	0.005	0.001
3	3.827	3.612	3.052	2.307	1.561	0.946	0.513	0.249	0.108	0.042	0.015
5	2.965	2.864	2.589	2.189	1.731	1.281	0.887	0.574	0.348	0.197	0.105
10	2.097	2.061	1.959	1.802	1.602	1.378	1.147	0.923	0.718	0.541	0.394
15	1.713	1.693	1.637	1.548	1.431	1.294	1.145	0.991	0.838	0.694	0.561
20	1.483	1.470	1.434	1.375	1.296	1.202	1.097	0.984	0.868	0.753	0.643

亜硝酸イオンの拡散



塩化物イオンに対してモル比が1となる亜硝酸イオン濃度

塩化物イオン濃度 kg/m ³	亜硝酸イオン濃度 kg/m ³
1.0	1.3
1.2	1.6
1.5	1.9
2.0	2.6
2.5	3.2
3.0	3.9
4.0	5.2
5.0	6.5

3. シミュレーション試験1 亜硝酸リチウム含有モルタル5mm塗布

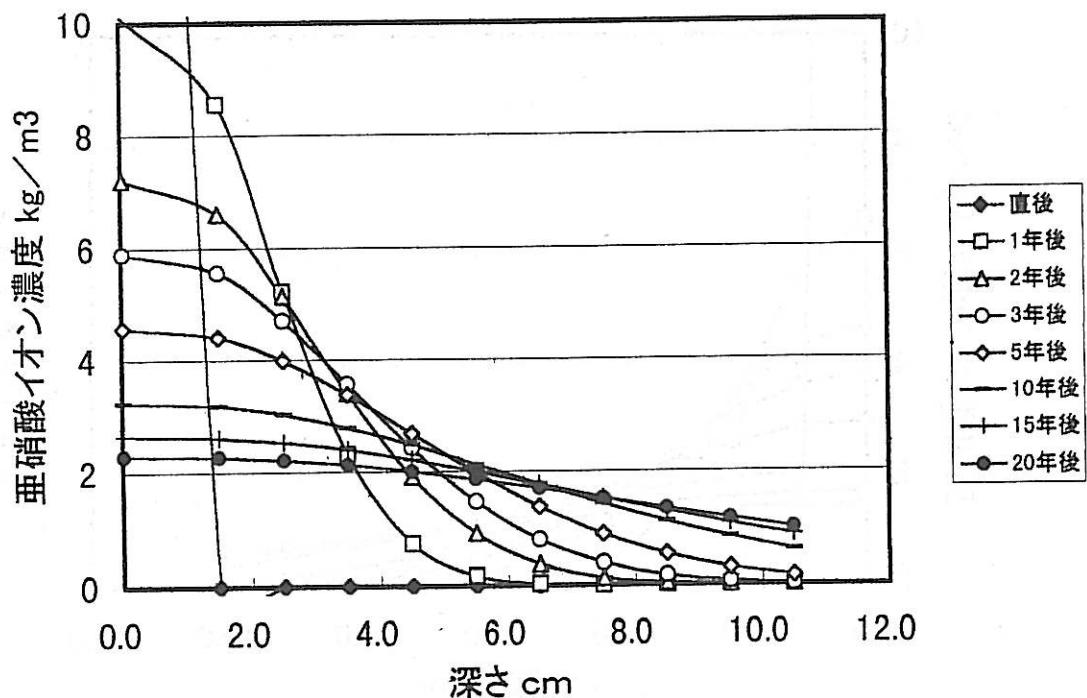
モルタル中の亜硝酸イオン濃度 44.5 [Kg/m³]

モルタル厚み 0.5 [cm]

コンクリート中の拡散係数 1.5 [cm²/year]

経過年数 year	コンクリート表面からの距離 cm										
	0.0	1.5	2.5	3.5	4.5	5.5	6.5	7.5	8.5	9.5	10.5
0	44.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	10.109	8.538	5.214	2.302	0.735	0.169	0.028	0.003	0.000	0.000	0.000
2	7.198	6.607	5.146	3.400	1.906	0.906	0.366	0.125	0.036	0.009	0.002
3	5.890	5.562	4.705	3.564	2.419	1.471	0.801	0.391	0.171	0.067	0.023
5	4.571	4.416	3.992	3.378	2.675	1.982	1.374	0.892	0.542	0.308	0.164
10	3.237	3.181	3.024	2.781	2.474	2.129	1.772	1.427	1.111	0.837	0.610
15	2.644	2.614	2.527	2.390	2.210	1.999	1.769	1.531	1.295	1.072	0.868
20	2.290	2.271	2.214	2.123	2.002	1.857	1.694	1.520	1.341	1.164	0.994

亜硝酸イオンの拡散



塩化物イオンに対してモル比が1となる亜硝酸イオン濃度

塩化物イオン濃度 kg/m ³	亜硝酸イオン濃度 kg/m ³
1.0	1.3
1.2	1.6
1.5	1.9
2.0	2.6
2.5	3.2
3.0	3.9
4.0	5.2
5.0	6.5

亜硝酸リチウムの拡散

日産化学工業株式会社

1. 試験個所 高速道路下部構

2. 経過年数 10年

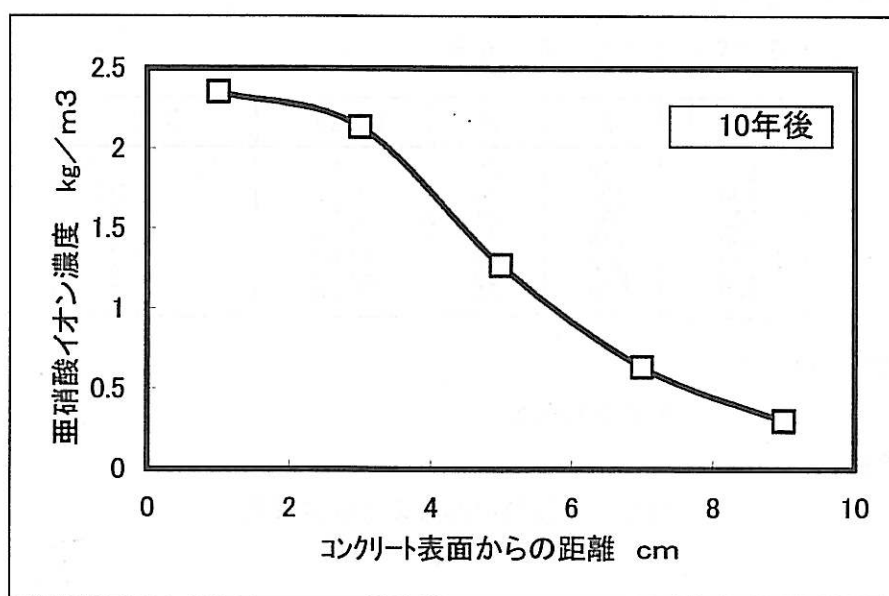
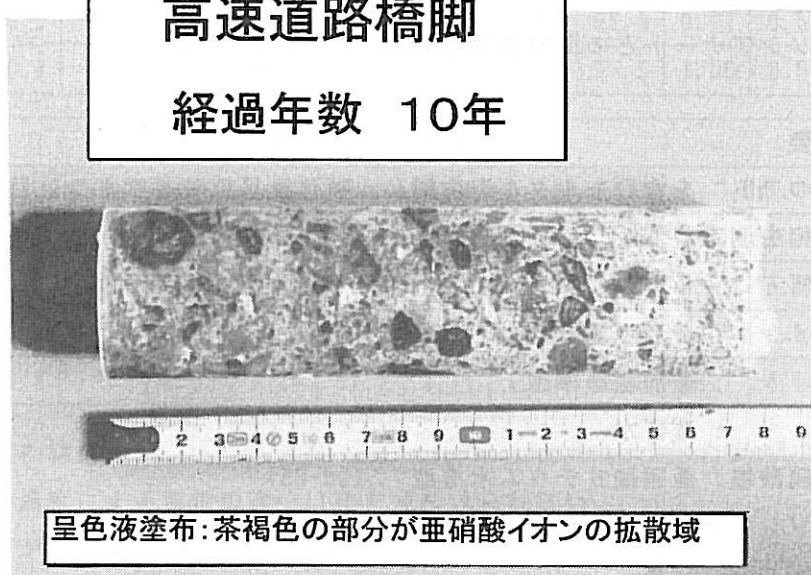
3. 塗布量

・27%亜硝酸リチウム水溶液200g/m²

・モルタル(亜硝酸リチウム4.7%含有)0.5mm厚

高速道路橋脚

経過年数 10年



亜硝酸イオンの呈色方法

日産化学工業(株)中央研究所

1. はじめに

亜硝酸イオンの呈色方法としては、グリース試薬を初めとしたジアゾカップリング反応を利用した方法が良く知られている。しかし、この方法は非常に鋭敏な反応を利用しているため微量分析には適しているが、コンクリート、モルタル等に直接吹きつけて浸透深さを測定するには、 NO_2^- が浸透していない所でも場合によっては着色があること、ジアゾカップリング反応は本来酸性下での反応であるため、中性化していないコンクリートでは酸性の指示薬を多量に吹きつけなければならないことなどの欠点がある。

本報告により提案する方法は、簡便にコンクリート、モルタル等に吹きつけて、 NO_2^- の浸透深さを確認し、併せて半定量分析を可能とするものである。

2. 呈色方法の原理

NO_2^- とイソシアナートとの反応を利用。

3. 実験

3.1 実験概要

所定量の NO_2^- を含むモルタルを作製し、硬化後呈色液を吹きつけ目視観察及び色差計で色相を測定する。

3.2 使用材料

セメント：普通ポルトランドセメント

砂：豊浦産標準砂

水：蒸留水

亜硝酸塩：亜硝酸リチウム水溶液 (LN-25)

イソシアナート：トルエン2,4 ジイソシアナート(TDI)

トルエン：試薬

3.3 試験体の作製

・モルタルの調合

C : S : W = 1 : 2 : 0.65

セメント	砂	水	LN-25	備考
100	200	65	0	NO_2^- 0 %
100	200	64	0.87	0.05
100	200	64	1.75	0.1
100	200	63	3.49	0.2
100	200	59	8.73	0.5
100	200	53	17.46	1.0

・試験体の形状

50φ × 100mm

・養生

打設1日後脱型28日まで湿空養生

・成形

ダイヤモンドカッターを用いて上端より10mmをカットした後、20mm間隔で乾式法でスライスし、切断面をワイヤーブラシで清掃した。

3.4 呈色液の調整

TDIを10, 50, 98% となるようにトルエンで希釈し、呈色液を調整した。

3.5 呈色液の吹きつけ

3.3で調整した試験体に、3.4 で調整した呈色液を噴霧(約100g/m²)し、室内で2時間乾燥させた。

3.6 色差の測定

色差計を用いて、L(明度), a(-緑, +赤), b(-紫, +黄) 及び ΔE (色差) を測定した。

4. 結果

4.1 色差計測定結果

TDI 溶液	NO ₂ ⁻ %, モルタル										
	0 %			0.05%				0.10%			
	L	a	b	L	a	b	ΔE	L	a	b	ΔE
TDI 10%	61.4	0.11	5.81	62.0	0.54	6.79	1.21	61.3	0.77	7.79	2.10
TDI 50%	59.2	-0.2	4.22	59.9	0.13	6.32	2.22	57.8	0.61	6.68	2.97
TDI 98%	60.1	-0.2	3.56	65.7	-0.0	3.92	5.54	57.5	1.06	8.51	5.72

TDI 溶液	NO ₂ ⁻ %, モルタル											
	0.20%				0.50%				1.00%			
	L	a	b	ΔE	L	a	b	ΔE	L	a	b	ΔE
TDI 10%	60.6	1.34	11.1	5.48	60.6	2.50	13.5	8.07	53.9	5.02	13.5	11.8
TDI 50%	57.2	0.88	6.99	3.58	50.2	4.49	12.7	13.2	50.5	4.00	11.9	12.4
TDI 98%	59.8	1.17	8.62	5.24	57.2	2.11	12.7	9.8	48.7	4.25	12.0	14.8

4.2 目視観察の結果

- ・ TDI 溶液の濃度による色相の違いは殆ど見分けられない。
- ・ NO₂⁻ 濃度が0.05% では、着色しているかどうか見分けられないが、0.1%以上では明らかに着色しているのが認められる。
- ・ NO₂⁻ 濃度が高くなると、無着色から黄色へ、更に黄褐色に着色していくのが認められる。0と0.05, 0.1 と0.2 の間の区別は困難だが、それ以外は明らかに段階別に区別できる。

5. まとめ

- (1) TDI のトルエン溶液をコンクリート、モルタル表面に塗布することにより、コンクリート、モルタル内の NO₂⁻ 量を半定量的に測定できる。
- (2) 呈色は、NO₂⁻ 濃度の増大に伴い無着色から黄色へ、更に黄褐色に変化していく。
- (3) TDI の濃度は、着色に余り影響せず、10% で充分である。

亜硝酸イオンの呈色液について

日産化学工業(株)

呈色液：TDI（トルエン-2,4ジイソシアナート） 10wt%トルエン溶液

（TDIをトルエンで10%に希釈したもの）

使用方法：試験面に刷毛を用いて塗布するか、硝子製の霧吹きを用いて吹き付けて下さい。

使用量は $100\text{g}/\text{m}^2$ を目安として下さい。

判定方法：塗布又は吹き付けた呈色液が乾燥すると、

 NO_2^- 0.1%, コンクリート以上の濃度で黄褐色を呈します。

着色の程度は、亜硝酸イオン濃度が高いほど濃くなります。

使用上の注意

- ・塗布は塗布面のコンクリートが乾燥してから行って下さい。
- ・有機溶媒なので火気には十分注意して下さい。
- ・TDIはウレタン樹脂モノマーで人体に対して有害であり、吸入すると喘息等の障害を引き起こします。換気の良い所で作業し、マスク、手袋を必ず着用し、皮膚や衣服に付着させないようにして下さい。