



亜硝酸リチウム含有ポリマーセメントモルタルによる中性化抑制および塩害抑制の評価に関する研究

誌名:	<i>Transactions of the Architectural Institute of Japan</i>
論文ID	AIJ2102004-01.R1
部門:	01 材料施工
投稿日:	n/a
著者:	福田, 杉夫; 田島ルーフィング株式会社, 濱崎, 仁; 芝浦工業大学, 建築学部建築学科 榊田, 佳寛; 宇都宮大学工学部建築学科 名誉教授 大賀, 智史; 芝浦工業大学大学院理工学研究科
キーワード (Keywords):	亜硝酸リチウム, ポリマーセメントモルタル, 塩害, 中性化, 浸透, 拡散方程式
原稿種別:	「不採用」「取り下げ」となったことのない新規投稿
系列: カテゴリー:	構造系: カテゴリーII
部門 (再度選択してください):	01 材料施工
細分類:	0113 材料施工 改修・維持保全

SCHOLARONE™
Manuscripts

亜硝酸リチウム含有ポリマーセメントモルタルによる中性化抑制および 塩害抑制の評価に関する研究

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

福田杉夫*1, 濱崎仁*2, 梶田佳寛*3, 大賀智史*4
*Sugio FUKUDA, Hitoshi HAMASAKI, Yoshihiro MASUDA
and Satoshi OOGA*

The lithium nitrite-containing mortar surface coating method was exposed along the coast of Okinawa for 27 years. The surface coating method suppressed the progress of carbonation of concrete; it was also inhibited penetration of concrete airborne salt. In addition, the added nitrite ion was retained.

Using the diffusion equation proposed by the authors, we verified nitrite and chloride ions and carried out a 100-year simulation. The molar ratio of the amount of nitrite ion to the amount of chloride ion was the molar ratio having the effect of suppressing the corrosion of the reinforcing bar.

Keywords: *Lithium nitrite, Polymer cement mortar, Salt attack, Carbonation, Permeability, Diffusion equation*
亜硝酸リチウム, ポリマーセメントモルタル, 塩害, 中性化, 浸透, 拡散方程式

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。著者らは、沖縄の海岸沿いに設置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モルタルの塗布工法について、塩化物浸透抑制効果を評価してきた^{1) 2)}。

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³⁾。また、コンクリート内部の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⁴⁾。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による表面被

覆工法は、中性化進行抑制効果も良好であるとの報告がある^{6) 7)}。

本研究では曝露 27 年目の実大試験体により、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による表面被覆工法の中性化抑制効果および塩害抑制効果を評価した。中性化抑制効果は、中性化深さおよび pH の測定により評価を実施した。塩害抑制効果は、塩化物イオンの浸透抑制効果の評価および、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。

リチウムイオンは著者らが 19 年目測定の際は、亜硝酸イオンに比べコンクリート内部への浸透量が少なかった²⁾。本研究では、温水によって抽出される可溶性イオンの評価に加え、全リチウムイオンの測定を実施し、温水抽出されないリチウムイオンについても検討を実施した。

また、著者らが提案した亜硝酸リチウム含有ポリマーセメントモルタル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た拡散方程式²⁾を用い、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性の検証を実施した。さらに、提案した拡散方程式による結果を

*1 田島ルーフィング (株) 博士 (工学)

*2 芝浦工業大学建築学部建築学科 教授・博士 (工学)

*3 宇都宮大学工学部建築学科 名誉教授・工博

*4 芝浦工業大学大学院理工学研究科

Tajima Roofing INC., Dr. Eng.

Prof., Dept. of Architecture, School of Architecture, Shibaura Institute of Technology, Dr.Eng.

Prof. Emeritus, Utsunomiya University, Dr.Eng.

Graduate School of Engineering and Technology, Shibaura Institute of Technology

用い、100年後の亜硝酸イオンおよび、塩化物イオンの浸透予測を行い、長期にわたる亜硝酸リチウム含有ポリマーセメントモルタルによる表面被覆工法の効果について評価を実施した。

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、中性化の進行の評価および、塩化物イオンの浸透抑制効果を試験したものである。

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⁾。

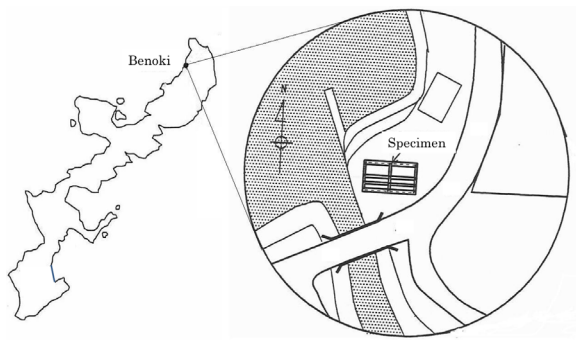


Fig.1 Location of exposure site

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 2.59, 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による表面被覆工法は、柱 1 (C1)、柱 2 (C2) および梁 3 (G3) 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 1.0~1.2 となるように亜硝酸イオン付与する仕様とするために、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。

C1 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 1.0 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 (LNM と略す) 5mm 塗布とした。C2 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。G3 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 200g/m^2 + 亜硝酸リチウム添加ポリマーセメントモルタル 5mm 塗布とした。LNM, LNP は亜硝酸リチウム混入 SBR エマ

Table1 Mix proportion and property of concrete

Unit amount of concrete (kg/m^3)					Slump	Air content
Cement	Water	Fine aggregate	Aggregate	Chemical admixtur	(cm)	(%)
294	184	877	928	1.76	18.0	4.0

Table2 Mix proportion and compressive strength of LNM and LNP

	Mass ratio			Solid content/Cement (%)		Compressive strength 28 days (N/mm^2)
	Cement	Silica sand ,etc.	Water	LiNO_2	SBR	
LNM	100	200	40	10	10	27.7
LNP	100	100	40	10	10	29.7

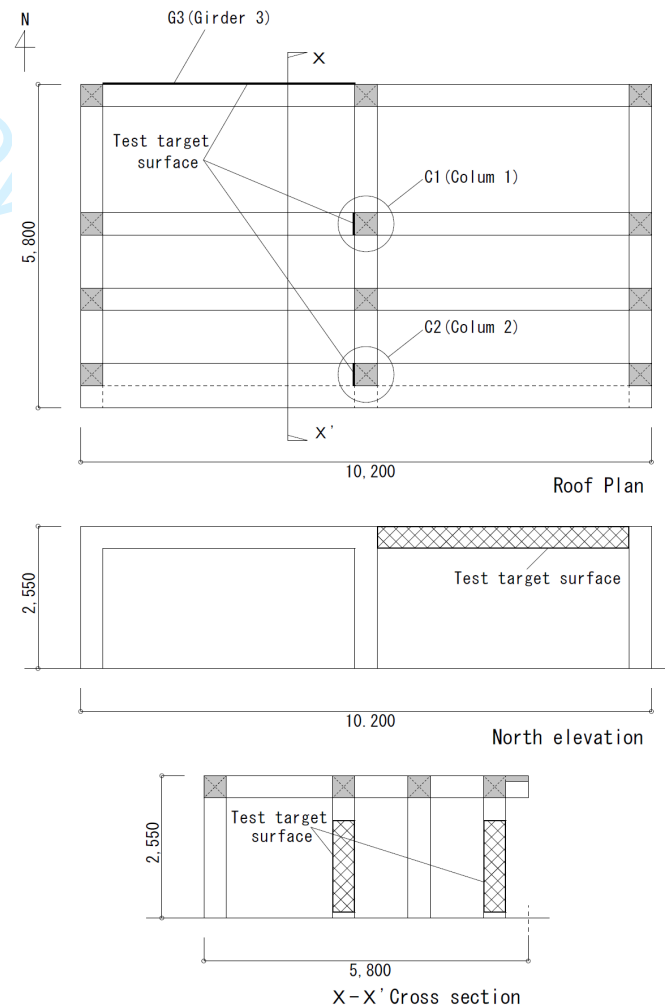


Fig.2 Full-scale specimen shape

ルシ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、その調合と試験結果を表 2 に示す。

3. 追跡調査

実大試験体は、定期的に外観調査、中性化の測定および、塩化物イオン、亜硝酸イオン、リチウムイオンの測定を実施した。

2007 年 3 月（15 年後）に外観調査を実施した。C1（LNM5mm）の外観を写真 1、コンクリート浮部を除いた後の鉄筋状態を写真 2 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。浮部を除去し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³⁾によるものと考ええる。この時に C1、C2 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からコアを 2 個採取した。無塗布部は、全塩化物イオンの測定を行った。表面被覆工法施工部は、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。



Photo1 C1 (March 2007)



Photo2 Reinforcing bar part of C1

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およびペーストにより、補修を実施した。なお無処理の鉄筋爆裂部を断面修復で補修した箇所は、2019 年 11 月時点において、再劣化等の不具合は生じていない。

2011 年 6 月（19 年後）にも実大試験体の C1、C2 および、G3 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。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。

2019 年 11 月（27 年後）に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。C1、C2 および G3 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による表面被覆工法施工部において、外観の不具合は認められなかった。C1、C2 は海岸方向の西面から左側より 14.5cm、地上面より 98cm を中心とした $\phi 77\text{mm}$ のコアを採取した。梁 C は海岸方向北面から右側から 276cm、梁下部から 14.5cm を中心とし $\phi 77\text{mm}$ のコアを採取した。

採取したコアにより、中性化深さを JIS A 1152（コンクリートの中性化深さの測定方法）に準じて測定を実施した。更にそのコアを用い、各仕様より可溶性塩化物イオン、可溶性亜硝酸イオンおよび可溶性リチウムイオンを測定した。なお C1 からは全塩化物イオンおよび全リチウムイオンの測定を実施した。

全塩化物イオンおよび全リチウムイオンの測定は、JIS A 1154（硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法）に拠って抽出を行った。全塩化物イオンは、電位差滴定法により測定し、全リチウムイオンは ICP 発光分光分析法で測定した。可溶性塩化物イオン、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、JIS A 1154 附属書 B（硬化コンクリート中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、可溶性塩化物イオンは、電位差滴定法により実施した。可溶性亜硝酸イオンはイオンクロマトグラフ法により測定し、可溶性リチウムイオンは ICP 発光分光分析法で測定した。

4. 中性化の試験結果

各仕様から採取したコアを割裂し、中性化の測定を実施した。中性化の結果を写真 3 に示す。なお、写真の上部が各仕様のモルタルおよびペースト部となる。また、可溶性イオンの測定用の溶液により表層およびコンクリートの深さ方向の pH を測定し、結果を図 3 に示す。全ての仕様でコンクリート部は呈色域となり、中性化深さの進行は認められなかった。しかし、C2 表層（LNP 部）および G3 表層（LNM 部）は呈色域であったのに対し、C1 表層（LNM 部）は、フェノールフタレイン溶液の呈色域と非呈色域の混在であった。

各仕様の pH の結果においても、柱 A の表層（LNM 部）の pH は、11.21 とコンクリート部より低い値であった。G3 の表層（LNM 部）の pH も 11.42 とコンクリートよりわずかに低い値であった。C1（LNM5mm）のコンクリート部、G3（LNS+LNM5mm）のコンクリート部、C2（LNS+LNP2mm）の表層およびコンクリート部の pH は、11.54～11.66 の高アルカリ性を示し、呈色域と同様に中性化進行は認められなかった。

表層の LNM は、二酸化炭素と反応が緩やかに起こり始めているもののコンクリート部の中性化進行を抑制した。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（LNM、LNP）は、27

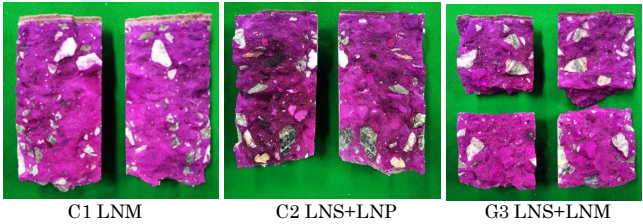


Photo3 Carbonation test 27 years after exposure

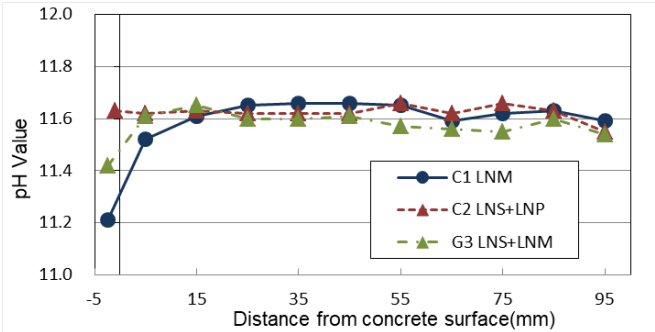


Fig.3 PH value 27 years after exposure

年間のコンクリート部の中性化進行を抑制し、良好な中性化抑制効果を示した。

5. 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4に15年後の実大試験体における無塗布部と表面被覆工法施工部の全塩化物イオン量の測定結果¹⁾を示す。図5に27年後の各仕様の可溶性塩化物イオン量の結果を示す。

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。無塗布部の塩化物イオンの拡散係数をフィックの拡散方程式により算出する。無塗布部は、主筋に沿ったクラック等の不具合が生じていたため、C2の深さ40mmよりも深い3点を用いて計算を実施した。結果は、表面塩化物イオン量は 8.5kg/m^3 、見掛けの拡散係数（以降、拡散係数と記す）は $1.2\text{ cm}^2/\text{year}$ となった。

それに対し、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による表面被覆工法（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。

27年後の結果においても、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による表面被覆工法（LNM5mm, LNS+LNP2mm, LNS+LNM5mm）は、塩化物イオンのコンクリート部への浸透抑制効果が維持されており、良好な塩害抑制効果を持っている。

図6に27年後のC1の全塩分量と可溶性塩化物イオン量の測定結果を示す。全塩化物イオン量においても、亜硝酸リチウム含有ポリマーセメントモルタル表面被覆工法（LNM5mm）は、塩化物イオンのコンクリート部への浸透抑制効果を示している。全塩化物イオンに対する可溶性塩化物イオン量は、亜硝酸リチウム含有ポリマーセメントモルタル部で91%、コンクリート部（0～60mm平均）で19%であった。

図7に27年後の各仕様の可溶性亜硝酸イオン量の結果を示す。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。C1（LNM5mm）の添加量に対する検出量の27年後の収支は、84%であり、C2（LNS+LNP2mm）の収支は99%、G3（LNS+LNM5mm）

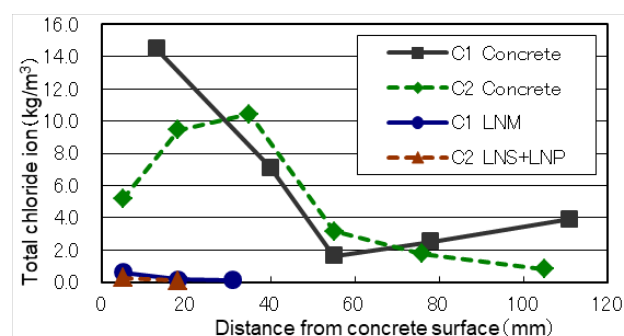


Fig.4 Amount of total chloride ion 15 years after exposure¹⁾

の収支は85%であった。評価の結果、添加した亜硝酸イオンが27年後も保持されていることを確認した。

27年後の鉄筋付近（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量に対する可溶性亜硝酸イオン量のモル比を表3に示す。

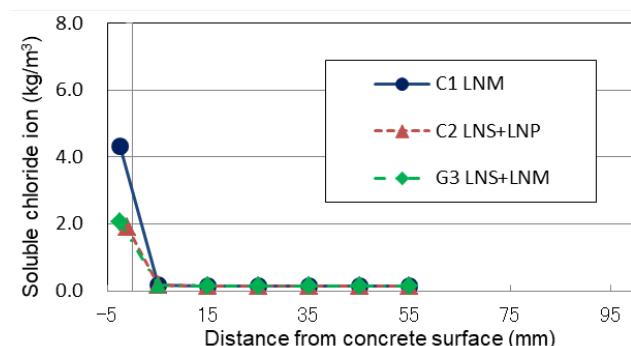


Fig.5 Amount of soluble chloride ion 27 years after exposure

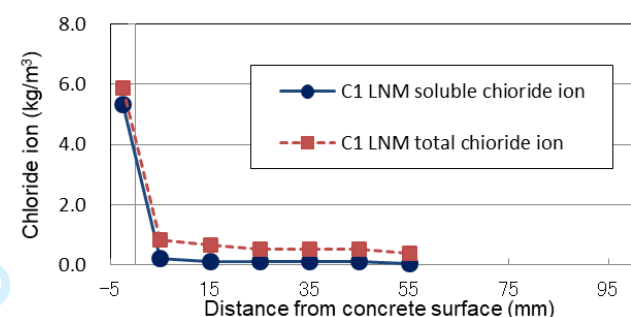


Fig.6 Amount of chloride ion 27 years after exposure

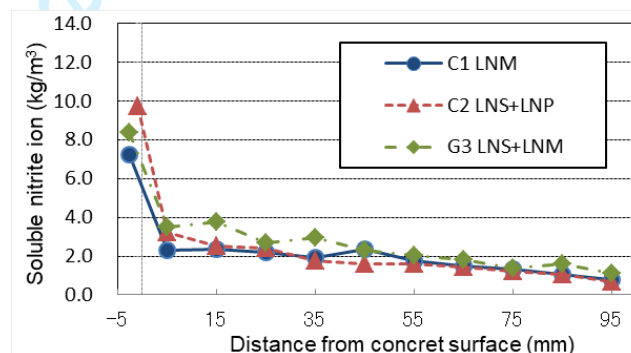


Fig.7 Amount of soluble nitrite ion 27 years after exposure

Table3 Soluble ion amount (kg/m^3) and molar ratio ($\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$) near the reinforcing bar
(Average of 20 to 50 mm from the concrete surface)

	27 years after exposure			Molar ratio ²⁾
	Soluble nitrite ion	Soluble chloride ion	Molar ratio	
C1 LNM	2.15	0.11	14.8	15.4(17 years)
C2 LNS+LNP	1.93	0.11	13.2	12.5(17 years)
G3 LNS+LNM	2.65	0.15	13.4	9.8(19 years)

併せて、著者らが 15 年後と 19 年後に測定した可溶性塩化物イオン量および可溶性亜硝酸イオン量から算出したモル比²⁾を表 3 に示す。なお、C1 および C2 は、15 年後と 19 年後の平均を用い 17 年後とした。

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約 13~15 となり、鉄筋の腐食抑制を発揮するための亜硝酸イオンを供給した。

また、C1 (LNM5mm) に関しては、全塩化物イオン量に対する可溶性亜硝酸イオン量の鉄筋付近 (コンクリート表面から 20~50mm の平均) のモル比を算出した。結果は、モル比 3.2 となり、亜硝酸イオンによる鉄筋の腐食抑制環境であることを確認した。

図 8 に 27 年後の各仕様の可溶性リチウムイオン量の結果を示す。リチウムイオンは亜硝酸イオンと比較すると、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 27 年後のリチウムイオンの収支を求めた。C1

(LNM5mm) は 64%であり、C2 (LNS+LNP2mm) は、62%、G3 (LNS+LNM5mm) は 46%であった。

リチウムイオンについては、C1 (LNM5mm) の全リチウムイオン量の測定も実施した。リチウムイオンはコンクリート部へ浸透しにくいいため、可溶性イオンで見るとコンクリート表面から 80~100mm の値が、0.00kg/m³であった。それに対し、全リチウムの 80~100mm の値が、0.05kg/m³であった。リチウムイオンは、地殻平均含有量が 20ppm⁹⁾ との知見がある。同含有量が、コンクリート中に含まれるとすると、コンクリートに換算すると 0.05kg/m³

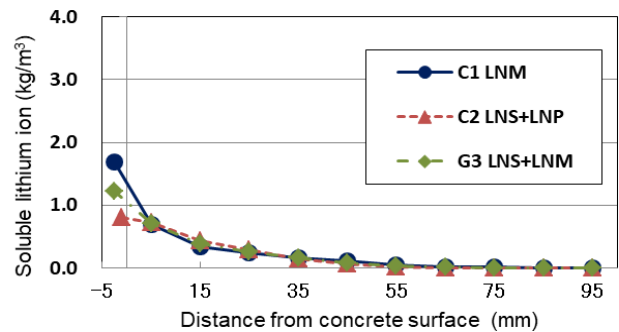


Fig.8 Amount of soluble lithium ion 27 years after exposure

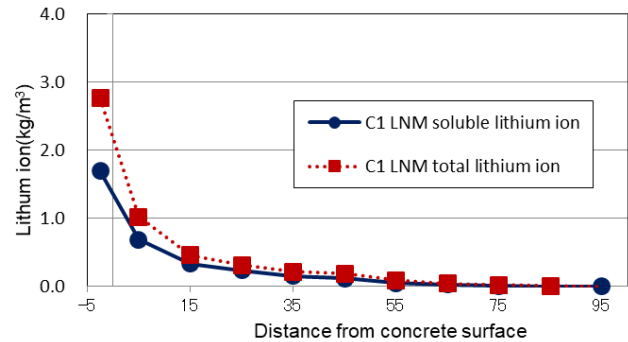


Fig.9 Amount of lithium ion 27 years after exposure

となる。そのため、全リチウムイオン量から一律に 0.05 kg/m³を引いた値を全リチウムイオン量と換算した。

C1 (LNM5mm) の可溶性リチウムイオン量および全リチウムイオン量の結果を図 9 に示す。可溶性リチウムイオン量は、全リチウムイオン量に対し、表層部 (LNM5mm) では 61%、コンクリート部では平均 69% (各深さでは 41~77%)、全体では 66%となった。50℃温水で溶出されたリチウムイオン量は、全リチウムイオン量に対し、60%強の量であり、残りの量は温水抽出されないリチウムイオンが存在していることを確認した。また、C1 (LNM5mm) における全リチウムイオン量の収支は、施工時に添加したリチウムイオン量に対し、97%であった。全リチウムイオンでみると、添加したリチウムイオンが 27 年後も保持されていることを確認した。

6. 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

6.1 各種イオンの拡散方程式

著者らは、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²⁾した。提案した式を差分方程式に置き換えて計算を実施し、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、拡散について評価を実施した。

6.2 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

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を実施した。

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 は期間の順番を表す。G3 (LNS+LNM5mm), $j=0$ の場合の $i=3\sim9$ におけるモルタルとコンクリートとの境界層のモデルを図 10 に示す。

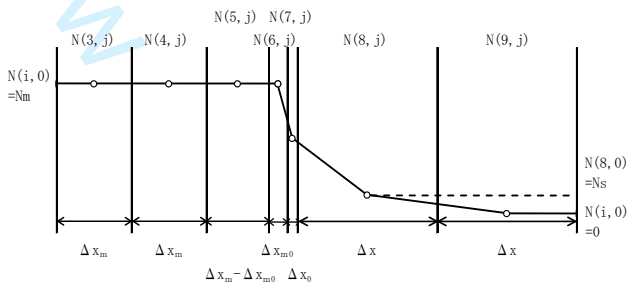


Fig.10 Boundary layer model of mortar and concrete

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)
- nD_m : 亜硝酸含有モルタル内での拡散係数 (cm²/year)
- nD : コンクリート内での拡散係数 (cm²/year)
- nK_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), $\Delta x = 1\text{cm}$
- Δx_{m0} : $\Delta x_{m0} = \Delta x \cdot (nD_m / nD)$ (cm)

Δx_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、コンクリートに含浸し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 部に含浸したこととした。

C1 (LNM5mm) の場合は、 N_s は 0 となる。また、C2 (LNS+LNP2mm) は、 $x_m = 0.05 \text{ cm}$ としシミュレーションを行った。C2 (LNS+LNP2mm) の境界層は、 $i=6$ となり、C2 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 ($x=1 \text{ cm}$) に含浸したこととした。

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た解析は、亜硝酸イオン量の実測値と近似となるように $n k_m$, $n D_m$, $n D$ 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 $\Sigma t = 30 \text{ year}$ の範囲で実施した。シミュレーションは、以下の手順で実施した。最初に、C1 (LNM5mm) のシミュレーションを実施した。その中で、C1 (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 11 に示す。

次に、C2 (LNS+LNP2mm) と G3 (LNS+LNM5mm) のシミュレーションを実施した。既往の文献で、亜硝酸イオンのコンクリート内での拡散係数 $n D$ は、同配合のコンクリートにおいては、施工仕様に依らず一定であると推察しシミュレーションを行い、一定であることを確認した²⁾。今回の C2 (LNS+LNP2mm) と G3 (LNS+LNM5mm) のシミュレーションにおいても、C1 (LNM5mm) のシミュレーションで求めた $n D$ 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 $n D$ を採用した。C2 (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 12 に、G3 (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 13 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 $n k_m$, $n D_m$ および $n D$ を表 4 に示す。併せて、曝露 15 年と 19 年の測定を基にした結果²⁾ も表 4 に示す。なお、C1 (LNM5mm) および C2 (LNS+LNP2mm) は、曝露 15 年と 19 年の測定値を平均し、曝露 17 年とした。

27 年後のコンクリート内での拡散係数 $n D$ は、全ての仕様で同じ値の $1.9 \text{ cm}^2/\text{year}$ となり、曝露 15 年と 19 年の測定を基にシミュレーションの結果²⁾ より算出された値と同じになった。コンクリート内の拡散が、継続して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 $n k_m$ は、前回同様に小さい値であるが、27 年目の結果はさらに減少する傾向となった。また、モルタル内の拡散係数 $n D_m$ は、C1 (LNM5mm) および C2 (LNS+LNP2mm) の 27 年目の結果は減少傾向であった。それに対し、G3 (LNS+LNM5mm) は若干の増加であった。これらの結果から、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に保持される亜硝酸イオンは、経時によってイオン量の減少する速度が小さくなっていく可能性が考えられる。また、G3 の亜硝酸イオン収支が、前回 (19 年後) は 79%²⁾ に対し、27 年目は 85% となっており、亜硝酸イオンを精度よく測定できたことも影響していると思われる。それらについては、今後さらに長期的な経時での解析が必要と考える。

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、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、長期にわた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。

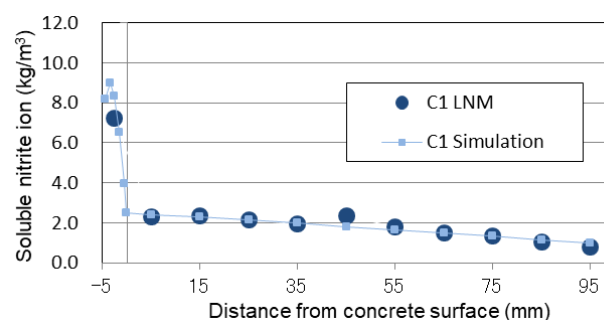


Fig.11 Measured and simulated values of C1 27 years after exposure

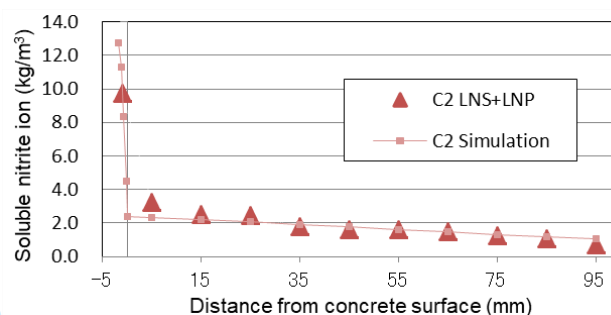


Fig.12 Measured and simulated values of C2 27 years after exposure

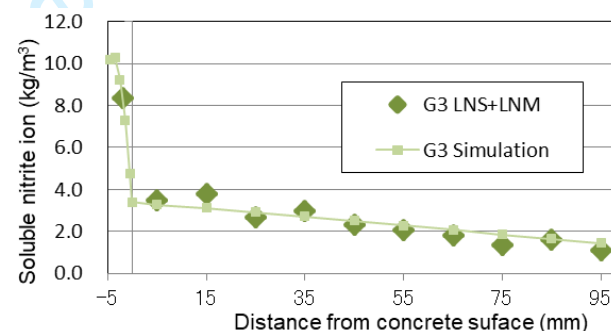


Fig.13 Measured and simulated values of G3 27 years after exposure

Table4 Outflow coefficient ($\text{cm}^2 / \text{year}$) and diffusion coefficient ($\text{cm}^2 / \text{year}$) in simulation of nitrite ion

	$n k_m$	$n D_m$	$n D$
C1 LNM 27 years	2.5×10^{-5}	7.0×10^{-3}	1.9
C2 LNS+LNP 27 years	2.2×10^{-5}	2.0×10^{-3}	1.9
G3 LNS+LNM 27 years	2.2×10^{-5}	9.1×10^{-3}	1.9
C1 LNM 17 years	6.4×10^{-5}	1.1×10^{-2}	1.9
C2 LNS+LNP 17 years	8.6×10^{-5}	2.8×10^{-3}	1.9
G3 LNS+LNM 19 years	3.3×10^{-5}	6.9×10^{-3}	1.9

6.3 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

C1, C2, G3の可溶性リチウムイオンおよび、C1の全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)

シミュレーションは、27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。可溶性リチウムイオン量のシミュレーションについて、図14にC1 (LNM5mm)の結果、図15にC2 (LNS+LNP2mm)の結果および図16にG3 (LNS+LNM5mm)の結果を示す。また、図17にC1 (LNM5mm)の全リチウムイオンの結果を示す。

(LNS+LNM5mm)の結果を示す。また、図17にC1 (LNM5mm)の全リチウムイオンの結果を示す。

27年目の測定値によりシミュレーションで算出された L_{k_m} , L_{D_m} および L_D を表5に示す。併せて、19年後の測定値によりシミュレーションで得られた結果²⁾も表5に示す。ただし、リチウムイオンの27年目の分析方法はICP発光分光分析法で測定したのに対し、19年目の測定方法はイオンクロマトグラフ法により測定を行った。

27年目のリチウムイオンのコンクリート内の拡散係数 L_D は、全リチウムイオンも含め、全ての仕様で0.1cm²/yearとなり、19年目の結果の約2倍となった。しかし、コンクリート内部での拡散係数は亜硝酸イオンの1/19であり、19年目と同様に浸透しにくい結果となった。これは、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。

27年目の可溶性リチウムイオンのモルタル内での拡散係数 L_{D_m} は、19年目の結果とほぼ同様な値になった。C1 (LNM5mm)の全リチウムイオン L_{D_m} は、可溶性リチウムイオンの約2倍であった。

全リチウムイオンのモルタルからの流出係数 L_{k_m} および、モルタル内での拡散係数 L_{D_m} は、亜硝酸イオンと同レベルの小さい値であった。全リチウムイオンで見ると、リチウムイオンは、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から外部へのリチウムイオンの溶出が少なく、モルタル内での拡散が遅いため、長期にわたりリチウムイオンを保持できることを示した。

Table5 Outflow coefficient (cm² / year) and diffusion coefficient (cm² / year) in simulation of lithium ion

	L_{k_m}	L_{D_m}	L_D
C1 LNM 27 years soluble lithium	0.8×10^{-3}	1.1×10^{-3}	0.1
C2 LNS+LNP 27 years soluble lithium	5.0×10^{-3}	3.0×10^{-4}	0.1
G3 LNS+LNM 27 years soluble lithium	9.0×10^{-3}	1.5×10^{-3}	0.1
C1 LNM 27 years total lithium	1.4×10^{-5}	2.3×10^{-3}	0.1
C1 LNM 19 years soluble lithium	0.2×10^{-2}	1.9×10^{-3}	5.2×10^{-1}
C2 LNS+LNP 19 years soluble lithium	1.0×10^{-2}	3.8×10^{-4}	5.2×10^{-1}
G3 LNS+LNM 19 years soluble lithium	0.7×10^{-2}	1.9×10^{-3}	5.2×10^{-1}

6.4 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

C1, C2, G3の可溶性塩化物イオンおよび、C1の全塩化物イオンの拡散について、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/m³)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 c_{k_m} は、LMNの場合は

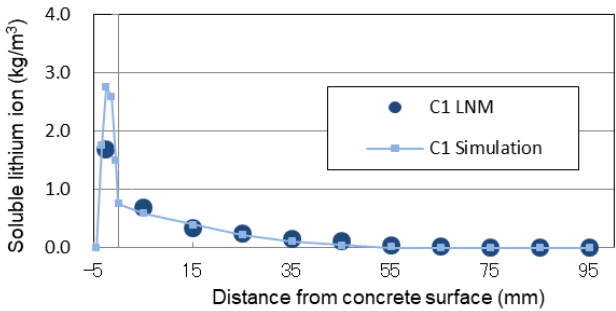


Fig.14 Measured and simulated values of C1 27 years after exposure

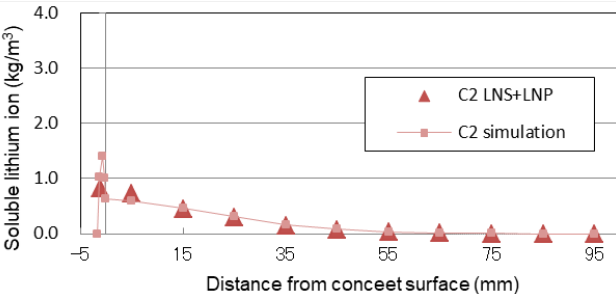


Fig.15 Measured and simulated values of C2 27 years after exposure

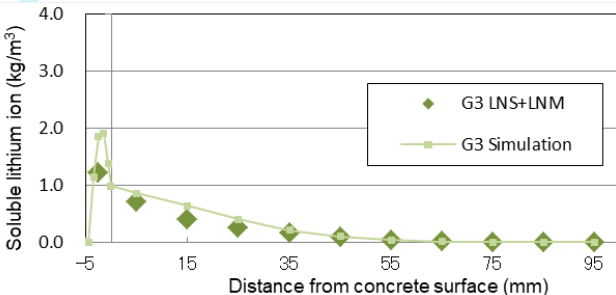


Fig.16 Measured and simulated values of G3 27 years after exposure

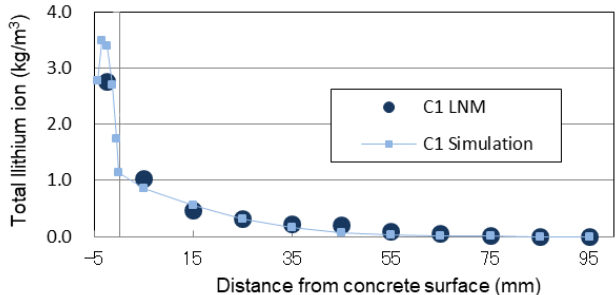


Fig.17 Measured and simulated values of C1 27 years after exposure

$x_m=0.1\text{cm}$ 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。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。可溶性塩化物イオンの結果について, 図 18 に C1(LNM5mm)の結果, 図 19 に C2(LNS+LNP2mm)の結果および, 図 20 に G3 (LNS+ LNM5mm)の結果を示す。また, C1 (LNM5mm) の全塩化物イオンの結果を図 21 に示す。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。併せて, 曝露 15 年と 19 年の測定値によりシミュレーションで得られた結果²⁾も表 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, $3.5\sim 9.8\text{kg}/\text{m}^3$ となり, 施工された部位で異なった。曝露 15 年と 19 年のシミュレーションの結果²⁾は, $4.3\sim 15.8\text{kg}/\text{m}^3$ であり, 同じ箇所であっても大小の傾向は異なった。

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 は小さい値となり, 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, 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¹⁰⁾がある。それらに対し, 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による表面被覆工法の塩化物イオンの拡散係数は, $3.0\times 10^{-3}\sim 9.5\times 10^{-3}\text{cm}^2/\text{year}$ の単位となり, 塩化物イオン浸透抵抗性が高いことが確認された。

コンクリート内での可溶性塩化物イオンの拡散係数 cD は, 全ての仕様で曝露 15 年と 19 年のシミュレーションで得られた結果²⁾と同様に $1.3\text{cm}^2/\text{year}$ となった。また, C1 の全塩化物イオンの拡散係数も同様に $1.3\text{cm}^2/\text{year}$ であった。この値は, 15 年後の無塗布部の全塩化物イオン量により算出した $1.2\text{cm}^2/\text{year}$ と近似であった。

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。

Table6 Accumulated chloride ion concentration (kg/m^3) and diffusion coefficient (cm^2/year) in chloride ion

	C_m	cD_m	cD
C1 LNM 27 years soluble lithium	9.6	3.0×10^{-3}	1.3
C2 LNS+LNP 27 years soluble lithium	3.5	3.0×10^{-3}	1.3
G3 LNS+LNM 27 years soluble lithium	4.3	8.0×10^{-3}	1.3
C1 LNM 27 years total lithium	9.8	9.5×10^{-3}	1.3
C1 LNM 17 years soluble lithium	4.3	8.0×10^{-3}	1.3
C2 LNS+LNP 17 years soluble lithium	5.6	2.0×10^{-3}	1.3
G3 LNS+LNM 19 years soluble lithium	15.8	4.8×10^{-3}	1.3

7. 長期の亜硝酸イオンおよび塩化物イオンの浸透・拡散性の予測

著者が提案した拡散方程式²⁾を用い, 27 年目のデーターにより亜硝酸イオン, リチウムイオンおよび, 塩化物イオンの浸透拡散

性の検証を実施した。その結果, 提案した拡散方程式²⁾は, 27 年目の測定値の評価も曝露 15 年と 19 年の評価と同様に, 亜硝酸リチ

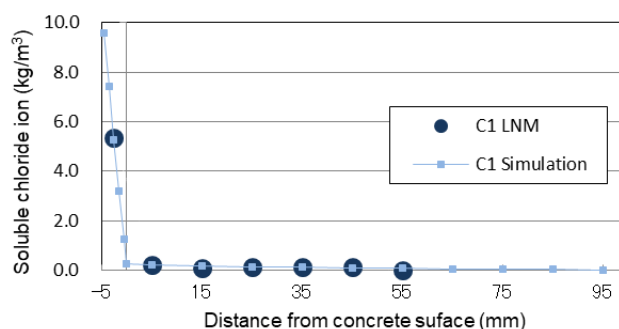


Fig.18 Measured and simulated values of C1 27 years after exposure

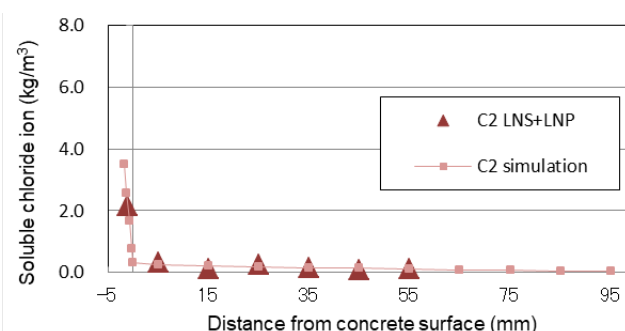


Fig.19 Measured and simulated values of C2 27 years after exposure

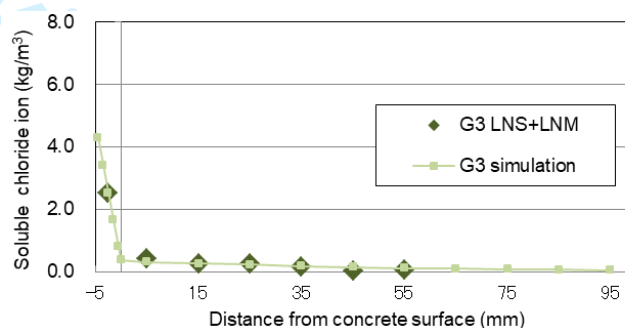


Fig.20 Measured and simulated values of G3 27 years after exposure

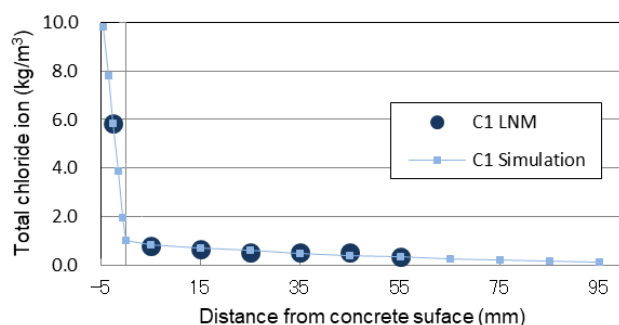


Fig.21 Measured and simulated values of C1 27 years after exposure

ウム含有ポリマーセメントモルタルおよびペーストについて、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、拡散について評価を行えることを検証した。

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、長期にわたり亜硝酸イオンをコンクリート内部に供給できる。更に、塩化物浸透抑制効果を長期にわたり有している。拡散方程式で求めた結果を用い、100年間のシミュレーションをC1について実施した。C1における亜硝酸イオンのシミュレーションの30年から100年の結果を図22、可溶性塩化物イオンの結果を図23および、全塩化物イオンの結果を図24に示す。その結果を基に各深さに対する可溶性塩化物イオン量に対する亜硝酸イオン量のモル比を表7および、全塩化物イオン量に対する亜硝酸イオン量を表8に示す。

コンクリート内の亜硝酸イオンは、曝露30年から徐々に減少していく。一方、塩化物イオン量は徐々に蓄積されていく。しかし、可溶性塩化物イオン量に対する亜硝酸イオン量のモル比は、鉄筋付近(20~50mm)において、100年後のシミュレーションの結果は1.19~1.39となり、鉄筋腐食抑制効果を有しているモル比となった。全塩化物イオン量に対する亜硝酸イオン量の鉄筋付近(20~50mm)のモル比は、75年後のシミュレーションでは、腐食抑制効果があるとされる0.6を上回る0.63~0.74となった。

これは、モルタルの表層の境界条件を、単位時間当たりの亜硝酸イオン濃度に比例し減少するとし、27年目の流出係数で100年間のシミュレーションしたためである。表層からは、継続して亜硝酸イオンが流失することになる。そのため、コンクリート内部の亜硝酸イオンも経時で減少する結果となった。しかし、6.2(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)で示したように、亜硝酸イオンの流出係数は、経時での減少の可能性が考えられる。また、モルタル層とコンクリート部の境界部の亜硝酸イオン濃度が近似になった場合は、亜硝酸イオンの移動が起こりにくくなり、コンクリート内部の亜硝酸イオンの濃度が保たれる状態になることも考えられる。その場合、亜硝酸イオンの減少は生じにくくなることも考えられる。それについては、今後の亜硝酸イオン量および塩化物イオン量の測定を継続することにより、亜硝酸イオンの移動状況、塩化物イオンの蓄積状況が明確になると考える。

8. まとめ

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について、沖縄の海岸沿いに27年間曝露した実大試験体によって、塩化物イオンの浸透抑制効果および、中性化抑制効果を試験した。併せて、著者らが提案した拡散方程式²⁾を用い、27年目の測定値により亜硝酸イオン、リチウムイオンおよび、塩化物イオンの浸透拡散性の検証を実施した結果、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(LNM, LNP)の中性化抑制効果は高く、27年間コンクリート部の中性化進行を抑制した。

(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による表面被覆工法は、沖縄の海岸沿いで27年間飛来塩分の浸透を抑制し、良好な塩害抑制効果を有していることを確認した。

(3)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による表面被覆工法は、亜硝酸イオンの初期値に対する収支が高

く、添加した亜硝酸イオンが27年間保持された。

(4)27年後の鉄筋付近の塩化物イオン量に対する亜硝酸イオン量は、鉄筋の腐食抑制を発揮する十分な亜硝酸イオン量であることを確認した。

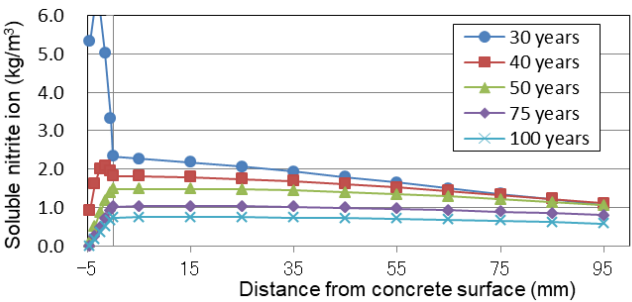


Fig.22 Simulation of soluble lithium ion of C1

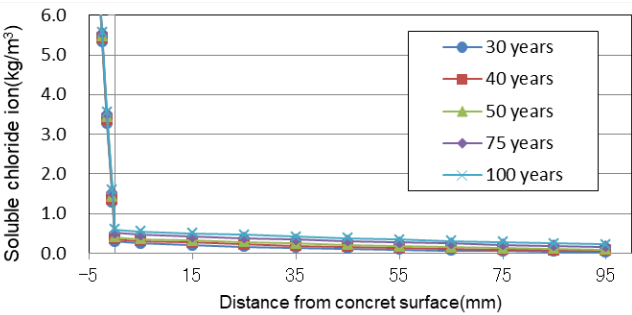


Fig.23 Simulation of soluble chloride ion of C1

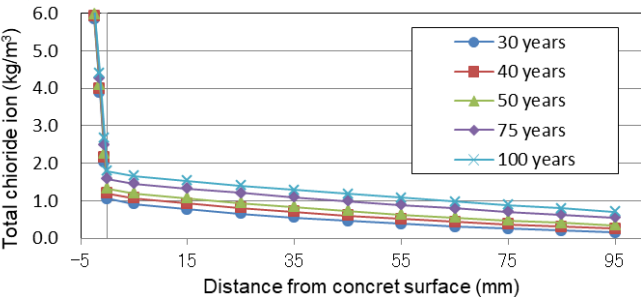


Fig.24 Simulation of total chloride ion of C1

Table7 Mole ratio of nitride ion to soluble chloride ion of C1

Distance (mm)	5	15	25	35	45	55	65	75	85	95
30 years	6.83	7.89	9.09	10.47	12.05	13.89	16.01	18.47	21.34	24.69
40 years	4.33	4.96	5.67	6.45	7.33	8.31	9.40	10.63	12.00	13.51
50 years	3.04	3.45	3.90	4.39	4.94	5.53	6.19	6.90	7.67	8.50
75 years	1.63	1.80	1.99	2.19	2.40	2.62	2.85	3.09	3.34	3.60
100 years	1.00	1.10	1.19	1.29	1.39	1.49	1.60	1.70	1.81	1.92

Table8 Mole ratio of nitride ion to total chloride ion of C1

Distance (mm)	5	15	25	35	45	55	65	75	85	95
30 years	1.84	2.06	2.31	2.57	2.87	3.19	3.56	3.96	4.42	4.92
40 years	1.26	1.41	1.58	1.77	1.96	2.18	2.41	2.66	2.93	3.22
50 years	0.92	1.03	1.15	1.28	1.41	1.56	1.71	1.88	2.05	2.24
75 years	0.52	0.57	0.63	0.68	0.74	0.81	0.87	0.94	1.00	1.07
100 years	0.33	0.36	0.39	0.42	0.45	0.48	0.51	0.54	0.57	0.60

(5)亜硝酸リチウム含有ポリマーセメントの表面被覆工法に於いて、可溶性リチウムイオン量は全リチウムイオン量の 66%であった。また、全リチウムイオンの収支は 97%と高い値を示した。

(6)亜硝酸イオンの拡散シミュレーションの結果、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、長期にわた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。

(7)全リチウムイオンのシミュレーションの結果、亜硝酸リチウム含有モルタルから外部へのリチウムイオンの溶出が少なく、モルタル内での拡散が遅いため、長期にわたりリチウムイオンを保持できる。ただし、リチウムイオンのコンクリート内部での拡散係数は亜硝酸イオンの 1/19 であり、浸透しにくい結果となった。

(8)塩化物イオンの拡散シミュレーションの結果、塩化物イオンは、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拡散係数は、小さい数値となり塩化物イオン浸透抵抗性が高いことが確認された。

(9) 提案した拡散方程式²⁾は、27 年目の測定値の評価において、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について、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、拡散について評価を行えることを検証した。

(10) 拡散方程式で求めた係数を用い、100 年間のシミュレーションを C1 について実施した。その結果、可溶性塩化物イオン量に対する亜硝酸イオン量のモル比は、鉄筋付近 (20~50mm) において 1.19~1.39 となり、鉄筋腐食抑制効果を有しているモル比となった。全塩化物イオン量に対する亜硝酸イオン量の鉄筋付近 (20~50mm) のモル比は、75 年後のシミュレーションでは、腐食抑制効果があるとされる 0.6 を上回る 0.63~0.74 となった。

参考文献

- 1) Fukuda,S.and Masuda,Y.and others. : Outdoor Exposure Test on the Salt Damage Repression Effect of Polymer Cement Mortar Containing Lithium Nitrite , AIJ Journal of Technology and Design, Vol. 17, No. 35, pp. 27-30, 2011. 2 (in Japanese)
福田杉夫, 榎田佳寛他: 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, 2011.2
- 2) Fukuda,S.and Masuda,Y.and : A Study on Evaluation Repression Effect of Polymer Cement Mortar Containing Lithium Nitrite for Salt Attack on Concrete , Journal of Structural and Construction Engineering (Transactions of AIJ), Vol. 78, No. 684, pp. 251-259, 2013. 2 (in Japanese)
福田杉夫, 榎田佳寛: 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, 日本建築学会構造系論文集, 第 78 巻, 第 684 号, pp.251~259, 2013.2
- 3) Hori,T.and Masuda,Y.and others.:Study on the Anti-corrosion Mortar, Concrete Research and Technology, Vol. 5, No. 1, pp. 89-98, 1994.1
堀孝廣, 榎田佳寛他: 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
- 4) A.M.Roscnberg,et al : The Inhibition of Chloride-Induced Corrosion in Reinforced Concrete by Calcium Nitrite. American Society for Testing and Materials.1980
- 5) Komatu A and others. : A Study the Protection of Steel in Concrete by Penetrative corrosion Inhibitor, Journal of JSCE, No. 420, , V-13, pp.51~60, 1990.8 (in Japanese)
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

- る研究, 土木学会論文集, 第 420 号, V-13, pp.51~60, 1990.8
- 6) Hori,T.and others. : The Carbonation Inhibiting of Mortar Containing Lithium Nitrite, Cement Science and Concrete Technology, No.45, pp.550~555, 1991.12 (in Japanese)
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. 12
 - 7) Fukuda,S.and Masuda,Y.and others. : Tyuuseikasitatekinnkonkuri-tonohosyuukouhounikannsurukennk yuu (Study on the Repair Method of the Carbonated Reinforced Concrete), Proceedings of the Japan Concrete Institute, Vol.19, NO.1, pp.1153~1158, 1997.7 (in Japanese)
福田杉夫, 榎田佳寛他: 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
 - 8) Kakegawa,M. Masuda,Y.and others. : Investigation of Salinity in Atmosphere and Chloride Ion Penetration into Concrete, Summaries of Technical Papers of Annual Meeting, Architectural Institute of Japan, A, pp.147~148, 1994.9 (in Japanese)
掛川勝, 榎田佳寛他: 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梗概集, A, pp.147~148, 1994.9
 - 9) Hori,S. : Lithium—Today's metal, Materials Science & Technology, Vol.71, No.7, pp.669~675, 2001.7 (in Japanese)
堀茂徳他: リチウム—今日の金属, 金属, Vol.71, No.7, pp.669~675, 2001.7
 - 10) Ohama,Y. and others. : Properties of Chlorid Ion Diffusion in Polymer Cement Mortar and Concrete, The annual report of Cement and Concrete Engineering, No.40, pp.87~90, 1986.5 (in Japanese)
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, 1986.5

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

*Sugio FUKUDA^{*1}, Hitoshi HAMASAKI^{*2}, Yoshihiro MASUDA^{*3},
and Satoshi OOGA^{*4}*

^{*1} Tajima Roofing INC., Dr.Eng.

^{*2} Prof., Dept. of Architecture, School of Architecture, Shibaura Institute of Technology, Dr.Eng.

^{*3} Prof. Emeritus, Utsunomiya University, Dr.Eng.

^{*4} Graduate School of Engineering and Technology, Shibaura Institute of Technology.

We constructed the full-scale specimens with the surface coating method of the lithium nitrite-containing polymer modified cement mortar. The test specimens were exposed to the Okinawa coastal area for 27 years; we evaluated carbonation suppression effect and salt damage suppression effect. Furthermore, using the diffusion equation proposed by the authors, the osmotic diffusivity of nitrite ion, lithium ion, and chloride ion was verified by the measured values in the 27th year, and the following findings were obtained.

- (1) The surface coating method suppressed the progress of carbonation of the concrete for 27 years.
- (2) The surface coating method suppressed the penetration of airborne salt into the concrete for 27 years.
- (3) The surface coating method for the lithium nitrite-containing polymer modified cement mortar had a high balance with respect to the initial value of nitrite ion, and the added nitrite ion was retained for 27 years.
- (4) Nitrite ion amount to chloride ion content of around reinforcing bars after 27 years, it was confirmed to be sufficient nitrite ion amount which exhibits corrosion inhibition of reinforcing bars.
- (5) In the surface coating method for lithium nitrite-containing polymer cement, the amount of soluble lithium ions was 66% of the total amount of lithium ions. In addition, the balance of total lithium ions showed a high value of 97%.
- (6) As a result of the diffusion simulation of nitrite ion, the outflow of nitrite ion to the outside is small and the diffusion in the mortar is slow, so it stayed in the mortar for a long time and could continuously supply the nitrite ion to the inside of the concrete.
- (7) As a result of the simulation of total lithium ions, the lithium ions are less eluted from the lithium nitrite-containing mortar to the outside and diffused slowly in the mortar, so that the lithium ions can be retained for a long period of time. However, the diffusion coefficient of the concrete inside of the lithium-ion is a 1/19 of nitrite ion, became the penetration difficult result.
- (8) As a result of the diffusion simulation of chloride ions, the diffusion coefficient of the lithium nitrite-containing polymer cement modified mortar and the paste was small, and the salt permeation inhibitory effect was confirmed.
- (9) The proposed diffusion equation verified that the lithium nitrite-containing polymer modified cement mortar and paste could be evaluated for the penetration and diffusion of nitrite, lithium and chloride ions in the evaluation of the measured values in the 27th year.
- (10) A 100-year simulation was performed for column 1 using the coefficients obtained by the diffusion equation. As a result, the molar ratio of the nitrite ion to the soluble chloride ion was 1.19 to 1.39 in the near of the reinforcing bar (20 to 50 mm), which was the molar ratio having the effect of suppressing the corrosion of the reinforcing bar. The molar ratio of the nitrite ion to the total chloride ion near the reinforcing bar (20 to 50 mm) was 0.63 to 0.74, which exceeds 0.6, which is said to have a corrosion suppressing effect, in the simulation 75 years later.