

補修剤に含有する亜硝酸イオンの溶脱量の検討

A Study on Leaching of Nitrite Ions Contained in the Repairing Materials

北見工業大学大学院 工学研究科 社会環境工学専攻 ○学生員 野田亮佑 (Kiyosuke Noda)

北見工業大学 工学部 社会環境工学科 正 員 井上真澄 (Masumi Inoue)

北見工業大学 工学部 社会環境工学科 正 員 崔 希燮 (Choi Heesup)

日産化学工業株式会社 化学品事業部 基礎化学品営業部 正 員 須藤裕司 (Yuhji Sudoh)

1. はじめに

コンクリート内部の鉄筋は、強いアルカリ性によって表面に不動態被膜を形成し、腐食から保護している。しかし、大気中の炭酸ガスがコンクリート内に浸透することでコンクリートが中性化し、コンクリート内部の鉄筋は不動態被膜が破壊され鉄筋に錆が発生する。また、塩分が鉄筋周辺まで浸透することで塩化物イオンが不動態被膜を破壊し鉄筋に錆が発生する。鉄筋に錆が生じることで鉄筋が膨張し、コンクリートのひび割れやかぶりの剥落が発生する。このように、コンクリート内部の鉄筋腐食は、コンクリート構造物の耐久性を低下させる大きな要因である。

一方、亜硝酸塩系補修剤をコンクリート表面に直接塗布したり、ポリマーセメントモルタル（以下、PCM と称す）やポリマーセメントペースト（以下、PCP と称す）に添加して表面被覆する方法がある。これは、亜硝酸イオン（以下、NO₂⁻と称す）がコンクリート内部の鉄筋周辺まで浸透することで、破壊された不動態被膜を再生されることが広く知られており、いわゆる”防錆剤”としての実用化が進められている¹⁾。しかし、NO₂⁻は水に溶けやすく、外部からの水に対して被覆面から溶脱する可能性があり、亜硝酸塩系補修剤で補修したコンクリートは、降雨雪等の気象作用により被覆面から NO₂⁻が溶脱することが懸念されている。

NO₂⁻は自然環境において植物の栄養源とされているが、多量の NO₂⁻が草木に付着することで枯れる場合がある。そのため、亜硝酸を使用する場合は環境省が規定している「水質汚濁に係る環境基準」や「水質汚濁防止法の排水基準」等の基準値を遵守する必要があるとされている。しかし、亜硝酸塩系補修剤で補修したコンクリートからの NO₂⁻の溶脱量に関するデータがなく溶脱特性を把握できていないのが現状である。

これまで、筆者らはコンクリート用補修剤からのイオンの溶脱に関する試験方法が確立されていないことから、溶脱試験方法の検討を行っている¹⁾。その上で、補修したコンクリート表面からの亜硝酸イオンの溶脱量を把握するため、亜硝酸塩系補修剤を用いて各種補修を施した供試体を作製し、雨水が作用した場合における補修面からの NO₂⁻の溶脱特性について実験的検討を行ってきた²⁾。しかし、NO₂⁻の溶脱量を評価するには、補修面からの溶脱量とともに、コンクリート内部への NO₂⁻の浸透量の把握が必要と考えられる。

本研究では、亜硝酸塩系補修剤を用いた各補修方法に

おける NO₂⁻の溶脱量およびコンクリート内部への NO₂⁻の浸透量を把握することを目的とする。亜硝酸系補修剤で補修を施した供試体を作製し、雨水を模擬した散水を作用させた場合における NO₂⁻の溶脱量およびコンクリート内部への浸透量を測定することにより、NO₂⁻の補修面内外への挙動について実験的検討を行った。

2. 実験体概要

2.1 使用材料

コンクリート供試体の作製に用いた材料を表-1 示す。セメントは普通ポルトランドセメントを用い、細骨材は陸砂、粗骨材は碎石を使用した。混和剤は空気量調整のために AE 混和剤を用いた。

表-1 使用材料

材料	略号	特性
セメント	C	密度：3.16 g/cm ³
細骨材	S	表乾密度：2.61 g/cm ³ 吸水率：1.43% 粗粒率：2.53
粗骨材	G	表乾密度：2.88 g/cm ³ 吸水率：1.30% 粗粒率：6.36
AE 剤	AE	主成分：天然樹脂酸塩、 密度：1.05～1.07 g/cm ³

2.2 供試体作製

図-1 に基盤となるコンクリート供試体の寸法を、表-2 にコンクリートの配合を示す。基盤となるコンクリート供試体の寸法は、溶脱試験で 300×300×50mm、浸透試験で 100×100×100mm とし、各試験を行った。コンクリートの配合は、補修対象となるコンクリートは品質が劣化していると想定される。そこで、基盤には水セメント比が 60%のコンクリートを用いた。試験面は型枠面とし、基盤を打設する際、剥離剤によって NO₂⁻がコンクリート内部に浸透しにくくなることを防ぐために、試験面に当たる部分には型枠面にビニールシートを設置した。基盤は、材齢 1 日で脱型し、恒温恒湿室（20±1℃，RH50±5%）で 6 日間水中養生を行い、さらに 21 日間の気中養生を行った。養生終了後は、試験面をワイヤーブラシおよび研磨紙での表面研磨および空気洗浄を行い、亜硝酸リチウム 40%水溶液（以下、LN40 と称す）を用いて各種補修を施した。補修後、7 日間の養生期間（20±1℃，RH50±5%）をおき、試験を行った。

なお、試験面以外からの NO_2^- の溶脱および浸透を防ぐために、試験面以外はエポキシ樹脂で被覆した。

表-3 に溶脱・浸透試験における LN40 を用いた各補修方法と補修剤に含有する NO_2^- の固形分量を示す。溶脱試験では、補修方法には実際の現場で採用されている方法として、LN (LN40 を塗布)、LNPCP (LN40 を添加した PCP による表面被覆)、LNPCM (LN40 を添加した PCM による表面被覆)、LN+PCM (LN40 を塗布した後、PCM による表面被覆)、これに N (無補修) を加えた計 5 ケースで行った、浸透試験では、LN、LNPCP、LNPCM の計 3 ケースで行った。

表-4 に PCP および PCM の配合比を、図-2 に補修剤施工完了後の供試体の外観を示す。LN40 の塗布量は、実際の施工で標準的な塗布量である $200\text{g}/\text{m}^2$ とした。また、被覆厚は LNPCP が 2mm 厚、LN+PCM、LNPCM については 5mm 厚とした。

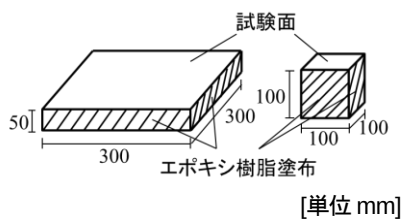


図-1 (左) 溶脱試験供試体
(右) 浸透試験供試体

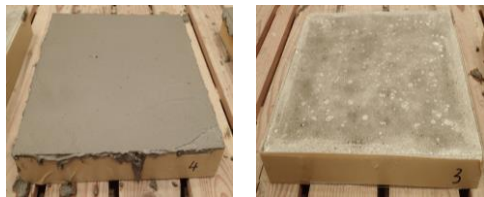


図-2 補修剤施工完了後の供試体

表-2 コンクリート配合表

W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m^3)				混和剤 ($\text{C}\times\%$)	スランプ (cm)	空気量 (%)
		W	C	S	G			
60	42.1	175	292	743	1164	0.025	8.5	5.4

表-3 各補修方法及び NO_2^- 固形分量

供試体名	補修方法	固形分量(NO_2^-)	
		溶脱	浸透
N	無補修	-	-
LN	LN40 を塗布	6.26g	0.70g
LNPCP	LN40 を添加した PCP による表面被覆	12.4g	1.34g
LNPCM	LN40 を添加した PCM による表面被覆	22.9g	2.54g
LN+PCM	LN40 を塗布後、PCM による表面被覆	6.26g	-

表-4 PCP および PCM の配合比

被覆材	配合比			固形分/セメント(%)	
	セメント	砂	水	LiNO_2	SBR
PCM	100	200	40	0	10
LNPCM	100	200	40	10	10
LNPCP	100	100	40	10	10

2.3 溶脱試験

実験条件を表-5 に示す。

表-5 実験条件

温度	20℃
湿度	50%
散水量	18.6mm
乾燥日数	3 日
散水日数	1 日

また、コンクリート供試体の設置方法を図-3 に、実験状況を図-4 に示す。供試体 ($300\times 300\times 50\text{mm}$) は恒温恒湿室 ($20\pm 1^\circ\text{C}$, $\text{RH}50\pm 5\%$) にそれぞれ 35° 傾けて設置し²⁾、霧吹きによる降雨を模擬した散水を行った。散水量は日本の年平均降水量 (約 1700mm)³⁾ を参考に 1 日当たりの散水量 $1.86\text{g}/\text{mm}^2$ とした。試験サイクルは日本の年平均降水日数 (約 128 日)³⁾ を参考に乾燥 (3 日)、散水 (1 日) を 1 サイクルとし、91 サイクル (約 1 年) まで乾湿の繰返しを作用させた。散水日は 10 時から 16 時まで 2 時間おきの計 4 回で行い、1 回の散水では総散水量の $1.86\text{g}/\text{mm}^2$ の 4 分の 1 の $0.465\text{g}/\text{mm}^2$ を散水した。散水した溶液はサイクルごとに回収し、イオンクロマトグラフィーを用いて NO_2^- 濃度を測定した。



図-3 設置方法



図-4 実験状況

2.4 浸透試験

供試体 ($100\times 100\times 100\text{mm}$) に前述と同様の実験条件、試験サイクルで溶脱試験を行い、45 サイクル (6 ヶ月) および 91 サイクル (1 年) 終了時点で NO_2^- の浸透量の測定を行った。浸透量の測定は、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 (JIS A 1154) に準拠して実施した。LNPCP および LNPCM 供試体では表面被覆した補修剤を剥がして採取した後、補修面から 0~50mm までの間を 10mm 毎にスライスカットした。LN 供試体では、補修面から同様のスライスカットを行った。スライスカットした供試体と採取した補修剤を粉碎した後、 50°C 温水で抽出作業を行い、測定溶液を作製した。その後、イオンクロマトグラフィーを用いて NO_2^- 濃度の測定を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 溶脱試験

図-5 に測定した NO_2^- 濃度の結果を、表-6 に 91 サイクル (1 年) 終了時点の NO_2^- の固形分が溶脱した割合を示す。

LN は、サイクル初期から溶脱量が最も多く、 NO_2^- の固形分の溶脱割合も約 22% を示した。LN+PCM は 1 サイクル終了時点における溶脱量は LN と比較し約 70% 減少しており、PCM を被覆することで溶脱量が抑制されている。

一方、LN40 を添加した LNPCP と LNPCM を比較すると、LNPCM の方が NO_2^- 濃度が高い数値を示した。こ

これは、LNPCM の方が補修時の被覆厚が 5mm と厚く、補修層に含まれる NO_2^- の固形分量が多いためである。しかし、表-6 に示す NO_2^- の固形分の溶脱した割合で比較すれば、LNPCP と LNPCM の溶脱割合はほぼ同等の値であり、LNPCP および LNPCM の NO_2^- の溶脱特性は同等であると推察される。

各補修方法における NO_2^- 濃度の経時変化をみると、10 サイクル程度までの変化はあるものの、それ以降では濃度の変化は小さい。微量の NO_2^- は検出されているものの、無補修の N と同等の値であり、本実験条件の範囲においては、10 サイクル以降では NO_2^- はほとんど溶脱していないと考えられる。なお、水質汚濁防止法の排出基準との関係を見ると、各補修方法で溶脱量は異なるものの、全ての補修方法において各サイクルの NO_2^- 濃度は排出基準で規定されている 329ppm⁴⁾ より小さな値を示した。

表-6 NO_2^- の溶脱した割合 (91 サイクル終了時点)

LN	LNPCP	LNPCM	LN+PCM
22.2%	3.8%	3.6%	1.6%

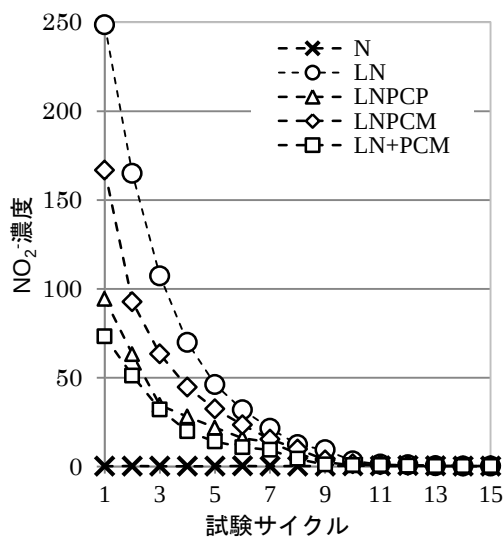


図-5 溶脱試験結果

3.2 浸透試験

図-6、図-7 に補修剤に含まれる固形分量に対する溶脱量と浸透量の割合を示す。

91 サイクル(1年)における NO_2^- に着目すると、LN では補修時の補修剤に含まれる NO_2^- 量に対してコンクリート内部に 73%が浸透したのに対して、22%が溶脱した。一方の LN を添加した LNPCP および LNPCM では、いずれも補修剤内の含有量およびコンクリート内部への浸透量を合わせると 89~91%を示しており、溶脱量は 4%程度あった。したがって、LN40 を単体の補修剤として用いるよりは、PCP や PCM に添加して補修することで、 NO_2^- の溶脱を抑制でき、それ以外の NO_2^- は補修剤内およびコンクリート内部に残存・浸透していることが確認された。

LNPCP および LNPCM における補修剤中の NO_2^- 含有量とコンクリート内部への NO_2^- 浸透量を比較すると、時間の経過に伴い補修剤に含有する NO_2^- 量は減少し、コンクリート内部の NO_2^- 浸透量は増加する傾向が確認された。 NO_2^- は、補修剤からコンクリート内部へ確実に浸透しているものと推察される。

各試験サイクル終了時点における NO_2^- 溶脱量と補修剤およびコンクリート内部に残存・浸透した NO_2^- 量を合計すると固形分量の割合は 92~95%となり、補修時点と各試験サイクル終了時点の NO_2^- の総量に若干の差異が生じた。しかし、これは分析における計測誤差の範囲であり、 NO_2^- の補修面内外への挙動を概ね評価できたものと考えられる。

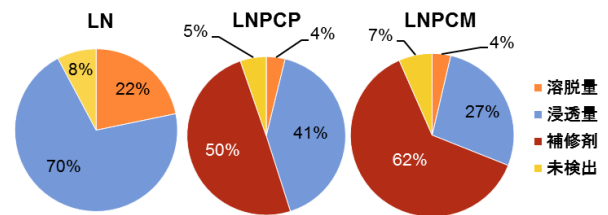


図-6 固形分量に対する溶脱量と浸透量の割合 (45 サイクル「6ヶ月」)

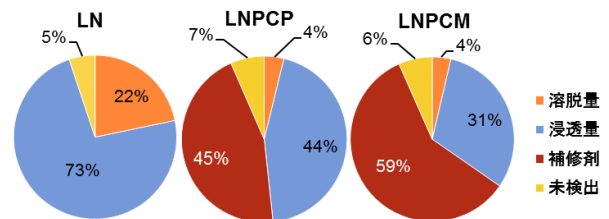


図-7 固形分量に対する溶脱量と浸透量の割合 (91 サイクル「1年」)

4. まとめ

- 1) 各補修方法において 10 サイクル程度で NO_2^- の溶脱量の変化は小さくなり NO_2^- がほとんど検出されなくなった。また、差異はあるものの、全てのサイクルで NO_2^- の溶脱量は水質汚濁防止法の排出基準で定められている 329ppm 以下であった。
- 2) LN40 を PCP や PCM に添加して補修することで、 NO_2^- の溶脱が抑制され、それ以外の NO_2^- は補修剤内およびコンクリート内部に残存・浸透していることが確認された。

【参考文献】

- 1) 野田亮佑, 井上真澄, 須藤裕司, 福田杉夫, 鮎田耕一, 岡田包儀: 亜硝酸系補修剤の溶脱試験方法の検討および亜硝酸イオンの溶脱量評価, 土木学会全国大会, 第 68 回年次学術講演会講演概要集, 2013.
- 2) 野田亮佑, 井上真澄, 須藤裕司: 補修剤に含有する亜硝酸イオンの溶脱に関する研究, 土木学会全国大会, 第 69 回年次学術講演会講演概要集, 2014.
- 3) 国立天文台: 理科年表 2010 年度版