

コンクリート中に含有する亜硝酸イオン量の測定方法に関する基礎的研究

Fundamental study on the measurement method for nitrite ion in concrete

北見工業大学工学部社会環境工学科	○学生員	和田修輔 (Shusuke Wada)
北見工業大学工学部地域未来デザイン工学科	正 員	井上真澄 (Masumi Inoue)
北見工業大学工学部地域未来デザイン工学科	正 員	崔 希燮 (Heesup Choi)
北見工業大学工学部地域未来デザイン工学科	正 員	岡田包儀 (Kaneyoshi Okada)
日産化学工業㈱	正 員	須藤裕司 (Yuhji Sudoh)

1. はじめに

近年、老朽化に伴う既設コンクリート構造物の劣化損傷が問題視されている。しかし、劣化損傷したコンクリート構造物のすべてを更新するのは難しいのが現状であり、コンクリート構造物の維持管理に対する社会的要請が高まっている。

このようにコンクリート構造物の適切な維持管理対策が求められる中、近年コンクリート内部の鉄筋腐食を抑制することを目的として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などに添加して表面被覆する方法が注目されている。これは、補修剤中に含有する亜硝酸イオンがコンクリート内部の鉄筋周辺まで浸透拡散することで、破壊された不動態被膜を再生し腐食反応を抑制する機能を有していることが広く知られており^{1)~3)}、塩害や中性化など鉄筋腐食に起因する劣化に対する補修剤として有効とされている^{4),5)}。

この亜硝酸塩系補修剤を用いてコンクリート構造物を維持管理していく際には、補修後のコンクリート中に存在する亜硝酸イオン含有量の把握は欠かせない。従来、亜硝酸イオン含有量の分析は、「硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法(JCI-SC4)」⁶⁾に示されている可溶性塩分の分析方法に準じて行われてきた。一般に亜硝酸イオンを加熱すると硝酸イオン等に変化する可能性があることから、試料採取における試料のスライスカットや微粉碎、温水抽出過程における熱作用が可溶性イオンの分析結果に及ぼす影響が懸念される。また、コンクリート中に含有する全亜硝酸イオン量に対して、可溶性の亜硝酸イオンとして抽出される量的割合も定かではない。

本研究では、コンクリート中に含有する亜硝酸イオン量の測定方法を確立することを目的として基礎的データの収集を行った。測定は JCI 規準(可溶性塩分の分析方法)をベースとし、試料の切断および微粉砕方法、温水抽出における水温や抽出時間などをパラメータとして分析用試料を作製し、イオンクロマトグラフ法により測定した亜硝酸イオン量を比較した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

分析対象とする供試体は、粗骨材に起因するイオン分析結果の誤差を極力小さくするためモルタルとした。セメントには普通ポルトランドセメント(密度: 3.16g/cm^3)、

細骨材にはセメント強さ試験用標準砂(絶乾密度：2.64g/cm³)を使用し、配合は水セメント比 50%、砂セメント比 3 とした。亜硝酸塩には、亜硝酸リチウム 40% 水溶液(密度：1.25g/cm³)を使用し、亜硝酸イオン量として 2.5、5kg/m³ となるように添加量を決定した。供試体はφ50×100mm のモルタル供試体とし、打設後材齢 1 日で脱型し、その後材齢 28 日まで封緘養生した。

2.2 実験要因

表-1 に実験要因を示す。採取したコンクリートコアに対して亜硝酸イオンの分析を行う場合、10～20mm の等間隔でコンクリートカッターを用いてスライスカットして分析用試料とするのが一般的である。本実験では、材齢 28 日まで封緘養生したモルタル供試体からイオン分析用試料を作製するに至る過程において、(1)供試体の切断および粗砕方法、(2)試料の微粉碎方法、(3)温水抽出方法の3点に着眼し、パラメータを設定した。以下に各要因の詳細について述べる。

表-1 実験要因

要 因		仕 様
亜硝酸イオン含有量		2.5、5 kg/m ³
切断および 粗砕方法		D：乾式コンクリートカッター W：湿式コンクリートカッター H：ハンマー+タガネ
微粉砕方法		M：振動ディスクミル N：鉄乳鉢
抽出 方法	抽出温度	20、50、80 ℃
	抽出時間	5、10、20、30、40、50、60 分
	試量：液量	1：2、1：4、1：5、1：6、 1：10、1：16

(1) 供試体の切断および粗砕

切断に使用するコンクリートカッターとして乾式と湿式の2ケースに加え、比較用としてハンマーおよびタガネにより割裂・粗砕するケースを加えた。

(2) 試料の微粉砕

切断および粗粉碎した試料に対して、振動ディスクミルおよび鉄乳鉢の2ケースで微粉碎した。いずれのケースも $150\mu\text{m}$ ふるいを全通されるように粉碎した。塩分分析においては、どちらの粉碎方法も標準となっている。

(3) 温水抽出

微粉碎した試料を温水に加えて保温振とうし、亜硝酸

イオンを抽出する。保温静置した後、溶液を吸引ろ過し、ろ液を作成した。ここでは、抽出温度(液温)は 20、50、80℃の 3 水準、抽出時間は 5～60 分の範囲で 7 水準、試料質量と液量の割合について 1:2～1:16 の範囲で 6 水準を設定した。塩分分析では、試料質量:液量=1:5、抽出温度は 50℃、抽出時間は 30 分が標準となっている。

以上の過程を経て抽出されたろ液に対して、イオンクロマトグラフ法により亜硝酸イオン量の測定を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 供試体の切断および粗砕方法による比較

図-1 に供試体の切断および粗砕方法による亜硝酸イオン抽出率を比較したものを示す。なお、この結果は、

切断粗砕後の微粉碎は振動ディスクミルを使用、温水抽出時における抽出温度 50℃、抽出時間 30 分、試量:液量=1:5 とした場合における亜硝酸イオン抽出率を示している。亜硝酸イオンの抽出率は、亜硝酸イオン含有量 2.5kg/m³ のケースでは 61～63%程度、同 5kg/m³ のケースでは 68～70%程度を示しており、供試体の切断および粗砕方法に関わらず概ね同程度の値を示した。事前の予想では、乾式コンクリートカッターにより供試体をスライスカットする場合には切断時にカッターの刃と供試体間で発生する摩擦熱による亜硝酸イオンの分解の影響や、湿式コンクリートカッターでは切断時に冷却水を使用することで亜硝酸イオンが溶出することが考えられた。しかし、本実験においては、いずれのケースもハンマー

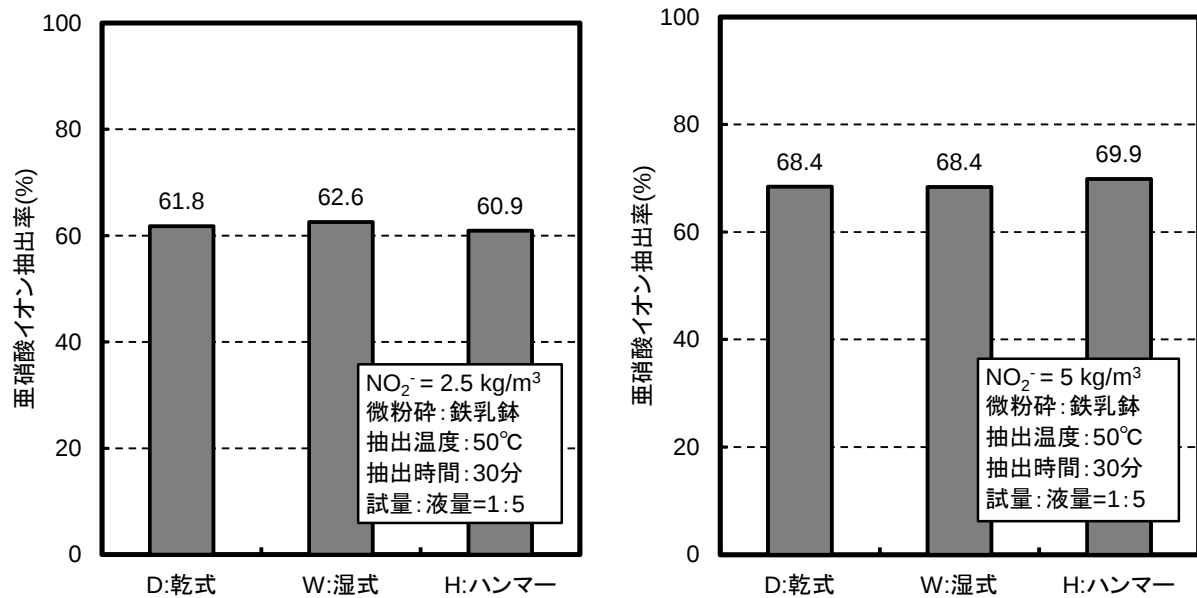


図-1 供試体の切断および粗砕方法による亜硝酸イオン抽出率の比較

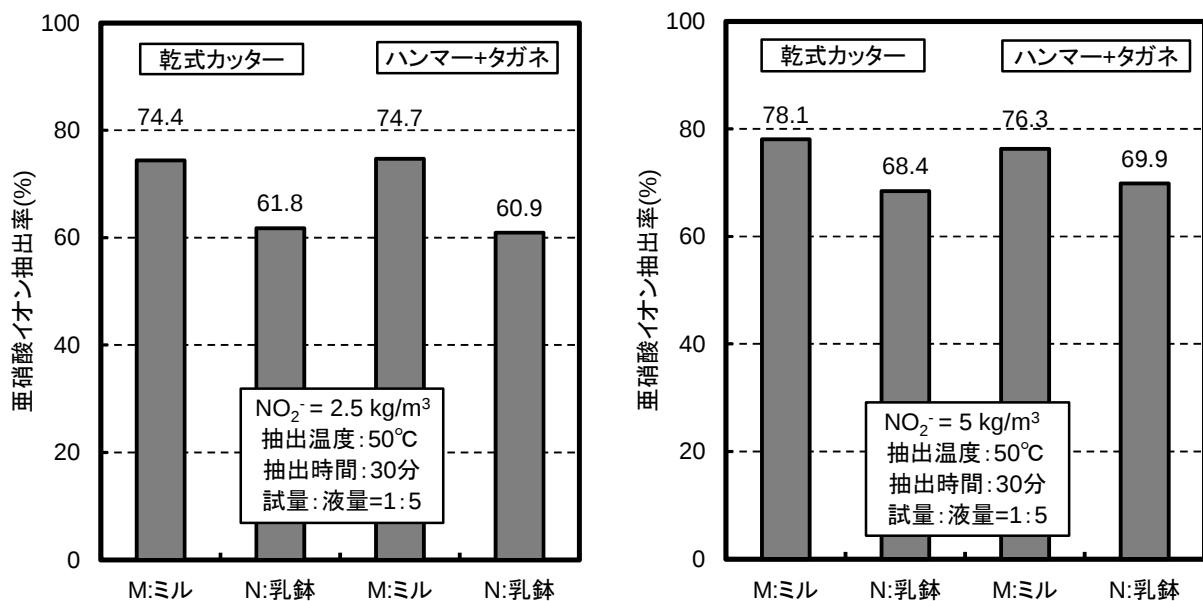


図-2 試料の微粉碎方法による亜硝酸イオン抽出率の比較

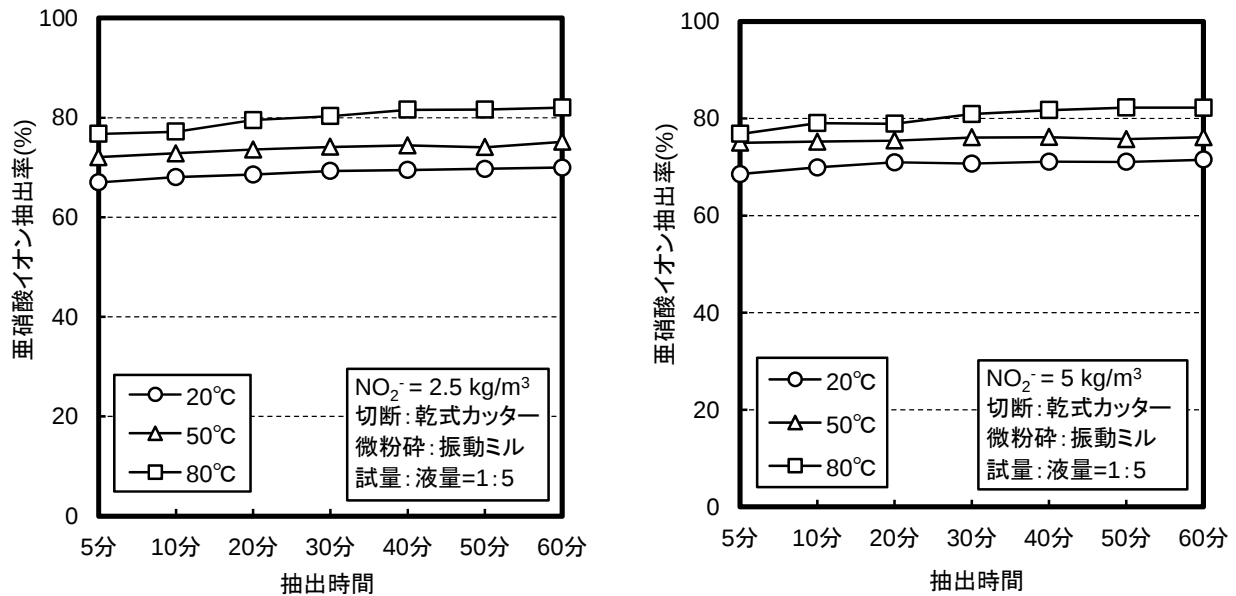


図-3 抽出温度と抽出時間による比較

とタガネによる割裂方式で粗砕した場合と大きな差異はないことを確認した。したがって、供試体の切断および粗砕においては、乾式および湿式のコンクリートカッターの使用は亜硝酸イオンの分析量に及ぼす影響は小さいものと考えられる。

3.2 試料の微粉碎方法による比較

図-2 に試料の微粉碎方法による亜硝酸イオン抽出率を比較したものを示す。なお、この結果は、温水抽出時における抽出温度 50°C、抽出時間 30 分、試量：液量 = 1：5 とした場合における亜硝酸イオン抽出率を示している。

亜硝酸イオン抽出率は、亜硝酸イオン含有量に関わらず振動ディスクミルを用いた場合の方が大きくなった。試料の微粉碎においては、いずれの方法においても 150 μ m ふるいを全通されるように微粉碎しているが、粉碎手段が異なることで微粉碎後の粒径に差異が生じている可能性がある。鉄乳鉢よりも振動ディスクミルで粉碎した場合の方が細かい粒径のものが多かったことで、温水との接触面積が多くなり抽出される亜硝酸イオン量が多くなったものと推察される。今後、微粉碎後における試料の粒度分布について確認が必要であると考えられる。

3.3 温水抽出方法による比較

図-3 に抽出温度と抽出時間で亜硝酸イオン抽出率を比較したものを示す。なお、この結果は、供試体の切断には乾式コンクリートカッターを使用、微粉碎は振動ディスクミル、温水抽出時の試量：液量 = 1：5 とした場合における亜硝酸イオン抽出率を示している。

抽出時間に着目すると、5～10 分では抽出率が若干低い傾向はあるものの、20～30 分以降では抽出率にほとんど差異はない結果となった。既報告において塩化物イオンに対して塩分抽出量を測定した結果⁵⁾では、抽出時間を 30 分にすると可溶性塩分はほぼ一定なることが報

告されており、亜硝酸イオンにおいても抽出時間としては 30 分が目安になると考えられる。

温水による抽出温度に着目すると、亜硝酸イオン抽出率は、亜硝酸イオン含有量に関わらず、抽出温度が高い方が亜硝酸イオン抽出率が大きくなる傾向を示した。抽出時間 30 分における抽出率は、抽出温度 20°C で約 70%、50°C では約 75%、80°C では約 80% であった。塩化物イオンに関する既報告では、抽出温度 20°C で約 30%、50°C では約 60% の抽出率であることが報告されている⁷⁾。亜硝酸イオンは塩化物イオンよりも可溶性として抽出されるイオン量が多い結果となった。なお、塩化物イオンの抽出温度の設定に対して JCI 規準では、夏季硬化コンクリートの表面温度が 40°C 台に上昇することから安全をみて上限温度を 50°C に設定している⁶⁾。本実験における亜硝酸イオンの抽出率の傾向と実構造物のコンクリートの温度条件を考慮すると、抽出温度は塩化物イオンと同じく 50°C に設定するが適切であると考えられる。

図-4 に試量と液量の割合により亜硝酸イオン抽出率を比較したものを示す。なお、この結果は、供試体の切断には乾式コンクリートカッターを使用、微粉碎は振動ディスクミル、温水抽出時における抽出温度は 50°C、抽出時間 30 分とした場合における亜硝酸イオン抽出率を示している。これより、亜硝酸イオン含有量に関わらず試量と液量の割合が 1：2 の場合が亜硝酸イオンの抽出率が最も低く、試量に対する液量が増加するに伴い亜硝酸イオンの抽出率が増加する傾向を示した。特に、試量：液量が 1：16 の場合、亜硝酸イオンの抽出率は 2.5kg/m³ の場合で 87.6%、5kg/m³ の場合で 89.0% を示した。また、試量に対する液量の増加に伴う亜硝酸イオン抽出率の増加傾向からみると、さらに液量を増加させることで亜硝酸イオン抽出率が増加する可能性が伺える。試量に対して液量が多くなるほど、保温振とうにおける容器内での試料と溶液の攪拌性が高まるため抽出イオン

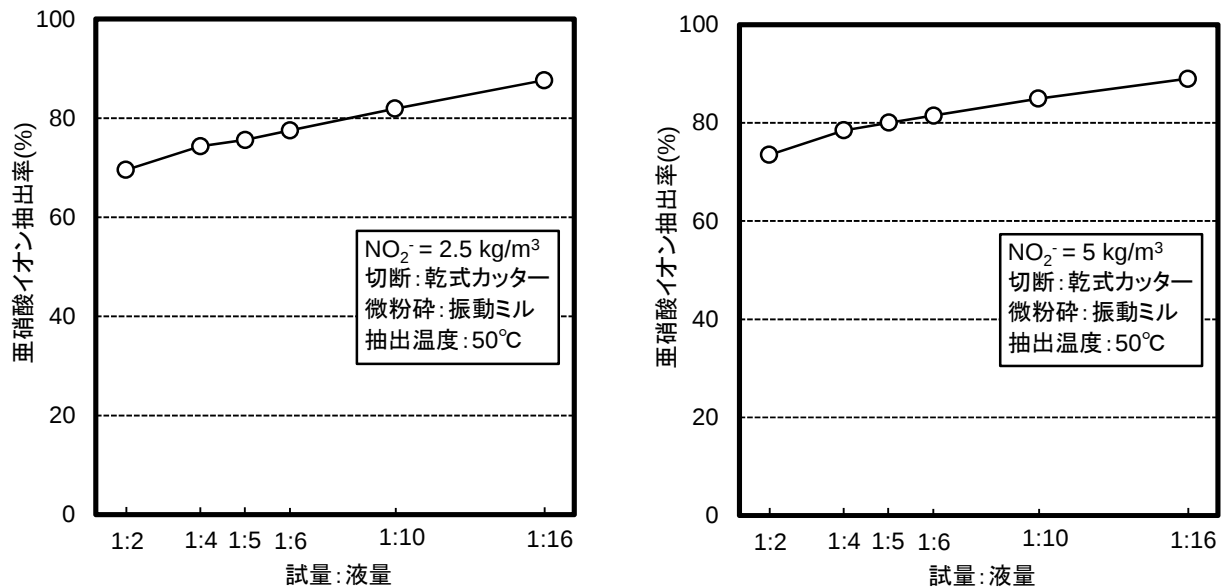


図-4 試量と液量の割合による比較

量が増加しているものと推察される。

亜硝酸イオンの抽出率は、試料の微粉碎方法や抽出方法により差異があるが、可溶性イオンとして 70～90% 程度抽出された。既報告では、可溶性塩分の抽出率が 50～60%程度⁷⁾を示しており、亜硝酸イオンはそれを上回る結果となった。一方で 10～30%の亜硝酸イオンが抽出されなかった。これは、コンクリート中に存在する塩化物イオンがフリーデル氏塩($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)としてセメント水和物中に固定化されることと同様、亜硝酸イオンもフリーデル氏塩の CaCl_2 に $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ が入り込んだ形で固定化されているものと推察される⁸⁾。

4. まとめ

本研究では、コンクリート中に含有する亜硝酸イオン量の測定方法を確立するため、JCI 規準(可溶性塩分の分析方法)をベースとして試料の切断および微粉碎方法、温水抽出における水温や抽出時間などをパラメータとして分析用試料を作製し、イオンクロマトグラフ法により測定した亜硝酸イオン量を比較した。本実験の範囲において得られた結果をまとめる。

- 1) 供試体の切断および粗砕においては、乾式および湿式のコンクリートカッターの使用は亜硝酸イオンの分析量に及ぼす影響は小さい。
- 2) 振動ディスクミルを用いて試料を微粉碎した場合の方が鉄乳鉢を用いた場合よりも亜硝酸イオンの抽出率が大きくなった。これは、微粉碎後の粒度分布の違いが影響しているものと考えられる。
- 3) 抽出時間が 20～30 分以降では、亜硝酸イオンの抽出率がほぼ一定になった。
- 4) 抽出温度が高くなるほど亜硝酸イオンの抽出率は大きくなる傾向を示した。ただし、実構造物におけるコンクリートの温度条件を考慮すると、亜硝酸イオンの抽出温度は可溶性塩分と同じく 50°C が適切であると考えられる。

- 5) 液量に対して試量が少なくなるほど亜硝酸イオンの抽出率は増加する傾向を示し、試量と液量の割合が 1:16 の場合で亜硝酸イオンの抽出率が 90%程度になることを確認した。

参考文献

- 1) A. M. Rosenberg, J. M. Gaidis, T. G. Kossivas and R.W. Previte, "A corrosion inhibitor formulated with calcium nitrite for use in reinforced concrete", ASTM, STP 629, pp.89-99, 1977
- 2) 小林明夫、牛島栄、家屋育夫、越川松宏：塗布型腐食抑制剤によるコンクリート中の鉄筋の防食に関する研究、土木学会論文集、第 420 号、V-13、pp.51-60、1990.8
- 3) 堀孝廣、山崎聡、榊田佳寛：防錆モルタルに関する研究、コンクリート工学論文集、Vol.5、No.1、pp.89-98、1994.1
- 4) 武内道雄、須藤裕司、渡辺二夫：飛来塩分環境下に 20 年間暴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
- 5) 福田杉夫、榊田佳寛：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、Vol.78、pp.251-259、2013
- 6) 日本コンクリート工学協会：硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法(JCI-SC4)
- 7) 片脇清士、澤田森夫：コンクリート中の塩分の定量および形態に関する研究、土木研究所資料第 1987 号、建設省土木研究所、1983
- 8) 浅野壮洋、Osvaldo Andrade、Irfan Prasetya、鳥居和之：透過拡散セルによるリチウム化合物の相互拡散性の検討、コンクリート工学年次論文集、Vol.34、No.1、pp.646-651、2012