

硬化コンクリートに含有する亜硝酸イオンの分析方法に関する検討

A study on nitrite ion analysis method in hardened concrete

北見工業大学工学部社会環境工学科
北見工業大学工学部地域未来デザイン工学科
北見工業大学工学部地域未来デザイン工学科
日産化学(株)

○学生員 佐藤光康 (Mitsuyasu Sato)
正 員 井上真澄 (Masumi Inoue)
正 員 崔 希燮 (Heesup Choi)
正 員 須藤裕司 (Yuhji Sudoh)

1. はじめに

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やコンクリート削孔しそこから圧入する方法などが注目されている。これは、亜硝酸塩系補修剤中に含まれ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して破壊された鉄筋の不動態被膜を再生し、腐食反応を抑制すること^{1),2),3)}が広く知られており、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)}からである。

このように亜硝酸塩系補修剤を用いて持続的な維持管理をしていく場合、補修後のコンクリート内部に存在する亜硝酸イオン量を把握する必要がある。これまで硬化コンクリートに含有する亜硝酸イオン量の分析は、「硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法(JCI-SC4)」⁶⁾に示される可溶性塩分の分析方法に基づき一般に測定されてきた。しかし、亜硝酸イオンは比較的不安定な物質であるため、加熱すると一酸化窒素を発生して硝酸イオン等に変化すること⁷⁾や、加熱に対する亜硝酸イオンの安定性については、90℃までの実験では安定性が認められる⁸⁾との報告がある一方で、電気化学便覧や無機化学の成書^{9),10),11)}などには熱的安定性に関する記載はあるものの、その詳細については触れられていない。このような性質を有する亜硝酸イオンについて、硬化コンクリート中に含有するイオン量を前述の JCI 規準に準じて分析する場合、例えば採取したコンクリートコアから試料を採取する過程では、コアをスライスカット、微粉碎するなどの試料調整作業が、その後の温水抽出過程においては温水による熱作用がイオン分析結果に影響を及ぼすことが懸念点として挙げられる。この点について和田らは、試料の切断粗砕方法および温水抽出時における水温と抽出時間が温水抽出イオン量に及ぼす影響を明らかにしている¹²⁾が、試料粗砕後の微粉碎過程における試料粒度や温水抽出時の試料量と液量の配合比による影響は定かではない。

本研究では、硬化コンクリート中に含有する亜硝酸イオン量の分析方法を確立することを目的として、モルタル硬化体を用いて基礎的データの収集を行った。測定は JCI 規準を骨子とし、試料切断粗砕後の微粉碎方法と温水抽出時における試料量と液量の配合比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、セメントモルタルとした。また、亜硝酸イオン含有量が既知の試料を分析対象とするため、所定量の亜硝酸イオンを含むセメントモルタル供試体(φ50×100mm)を作製した。

セメントには普通ポルトランドセメント(密度3.16g/cm³)、細骨材にはセメント強さ試験用標準砂(絶乾密度:2.64g/cm³)、モルタルの配合は水セメント 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、モルタル供試体に含有する亜硝酸イオン量が 2.5、5.0kg/m³ となるように亜硝酸リチウム 40%水溶液の添加量を決定した。供試体は材齢 28 日後まで封緘養生し、その後試料の調整とイオン分析を行った。

2.2 実験方法

表 1 に実験要因を、図 1 に試料作製からイオン分析まで流れを示す。本実験では、モルタル供試体からイオン分析用試料を作製する過程(試料切断粗砕⇒試料微粉碎⇒温水抽出)において、試料の微粉碎方法と温水抽出過程における試料量と液量の配合比をパラメータに設定した。なお、試料の切断粗砕については乾式コンクリー

表 1 実験要因

要因		仕様
亜硝酸イオン添加量		2.5,5.0kg/m ³
切断及び粗砕方法		乾式コンクリートカッター
微粉碎方法	手段	振動ディスクミル
	時間	1分,3分,5分,10分,15分,20分
温水抽出法	温度	50℃
	時間	30分
	試料量：液量	1:2,1:5,1:10,1:16,1:32,1:48,1:96

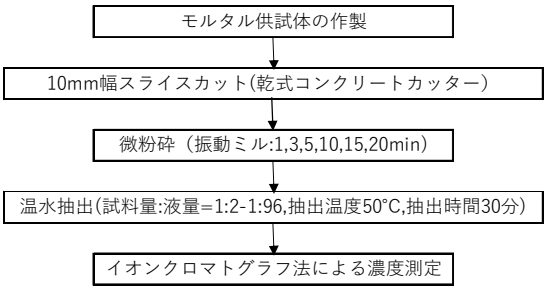


図 1 試料作製およびイオン分析の流れ

トカッターを、温水抽出における抽出温度は 50℃、抽出時間は 30 分とした¹²⁾。以下に実験パラメータの詳細について述べる。

(1) 振動ミルの微粉砕時間

和田らは、微粉砕方法について鉄乳鉢と振動ミルによる比較を行っており、振動ミルによって微粉砕した試料の方が亜硝酸イオンの抽出量が多くなることから振動ミルを用いた微粉砕を推奨している¹²⁾。これは振動ミルの方が試料粒度が細かくなることが要因と考えられるが、その粒度が亜硝酸イオンの抽出量に及ぼす影響は定かでない。そこで本実験では振動ミルによる微粉砕時間を変化させた場合のイオン量を比較した。微粉砕は、乾式コンクリートカッターにより切断した後に約 10mm 以下に粗砕した試料に対して、振動ミルで微粉砕した。振動ミルには、川崎重工製振動ディスクミル T-100 型(粉砕容器:100ml、クロムスチール製)を使用した。

(2) 温水抽出における試料量と液量の配合比

微粉砕した試料を温水に加えて保温振とうする際の試料量と液量の最適配合比を明らかにするため、試料量と液量の配合比を 1:2~1:96 の範囲で 7 水準設定し、イオン量の比較を行った。

2.3 イオン分析方法

上述した方法で温水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を測定した。

イオンクロマトグラフは ICS-1100(Thermo Fisher SCIENTIFIC 社製)、陰イオンの分離カラムには IonPac AS22 とガードカラムには IonPac AG22(Thermo Fisher SCIENTIFIC 社製)を用いた。溶離液には、4.5mmol/L の炭酸ナトリウム溶液と 1.4mmol/L の炭酸水素ナトリウム溶液を用いた。溶離液の流速は 1.2ml/分とし、カラム温度は 30℃で使用した。

なお本実験では、モルタル供試体の作製から温水抽出の溶液および試料の希釈液には超純水を使用した。

3. 実験結果および考察

3.1 微粉砕時間による比較

図 2 に振動ミルの微粉砕時間と亜硝酸イオン抽出率の関係を示す。なお、この結果は、試料量：液量=1:16 とした場合におけるイオン抽出率を示している。また、図 3 に微粉末の粒度分布を示す。粒度分布は、レーザ

一回折式粒度分布測定装置により測定した。亜硝酸イオン含有量に関わらず微粉砕時間が長くなるに伴い試料粒度が細かくなり、亜硝酸イオン抽出率が大きくなる傾向を示した。しかし、微粉砕時間 10 分以上では試料粒度に変化はなく、亜硝酸イオン抽出率はほぼ一定となった。

JCI 標準では 150 μm ふりを全通させた微粉砕試料を作製することが規定されているが、本実験では微粉砕時間 5min で粒径 150 μm を約 90%通過し、10min 以上で全量が 150 μm 以下となった。使用する振動ミルにより微粉砕性能は異なるため、一律に微粉砕時間を規定することは難しいが、試料の微粉砕には少なくとも振動ミルを使用して 150 μm 以下に微粉砕する必要があると考えられる。

3.2 試料量と液量の配合比による比較

図 4 に試料量と液量の配合比と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、振動ミルによる微粉砕時間を 5 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、試料量に対して液量が増加するに伴いイオン抽出率が増加する傾向にあり、1:16 を境に亜硝酸イオン濃度の増加傾向が緩やかになった。分析方法として温水抽出用の溶液作製やその後のろ過作業を考えると、試料量に対して液量を過度に増やすことは作業の煩雑化につながる。したがって、試料量と液量の割合は 1:16 に調整することが望ましいと考えられる。

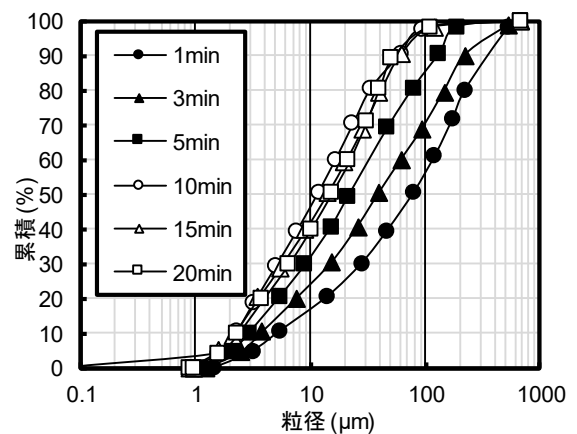


図 3 微粉砕試料の粒度分布

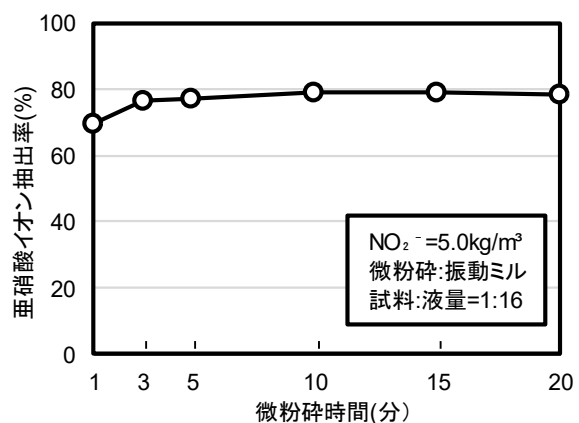
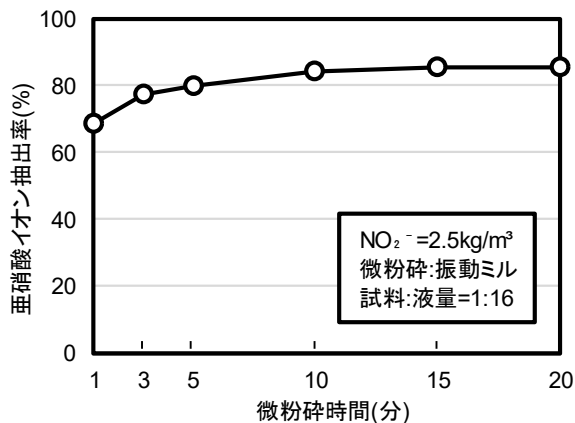


図 2 微粉砕時間による比較

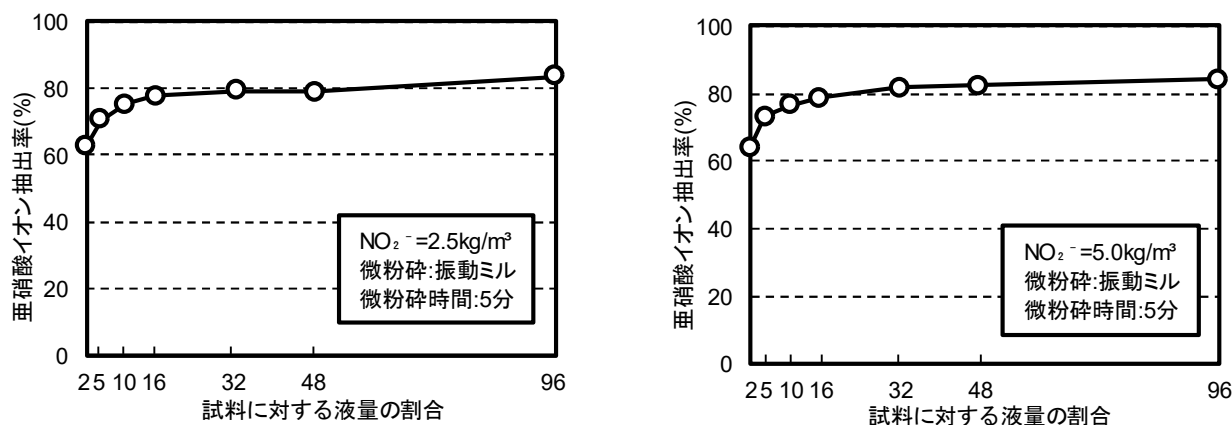


図4 試料量と液量の配合比による比較

3.3 亜硝酸イオン量の収支

各実験における亜硝酸イオンの抽出率は、試料の微粉砕時間や抽出時の試料量と液量の配合比により差異があり、最も抽出率が高いケースで 80~85%程度を示した。既報告では、塩分の温水抽出率が 50~60%程度¹³⁾を示しており、亜硝酸イオンの抽出率はそれを上回る結果となった。一方で、15~20%程度の亜硝酸イオンが抽出されていないが、セメントモルタル中で亜硝酸イオンが何らかの作用により分解してその一部が硝酸イオンに変化している可能性がある。また、本実験では亜硝酸塩をモルタルに練り込んだ供試体を対象に分析しているため、亜硝酸イオンが練混ぜ直後からの C_3A との水和の過程でエトリンガイトに類似の水和物としてセメント硬化体中に固定化されている可能性も考えられる。この点については、今後詳細な検討を要する。

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ことを目的として、モルタル硬化体を用いて基礎的データの収集を行った。本実験の範囲において得られた知見をまとめる。

- (1) 微粉砕時間が長くなるほど試料粒度は細くなり、亜硝酸イオン抽出率は上昇する傾向にあるが、10分以上の微粉砕では試料粒度の差異は小さく、亜硝酸イオン抽出率もほぼ一定となった。
- (2) 試料量に対して液量が増加するに伴い亜硝酸イオン抽出率は増加する傾向にあり、試料量：液量=1:16を境に亜硝酸イオン抽出率の増加傾向が緩やかになった。
- (3) 既報告¹²⁾と本実験の成果に基づき硬化コンクリート中に含有する亜硝酸イオンの分析方法の素案を図5に示す。

参考文献

- 1) M. Rosenberg, et al., "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、Vol.420、V-13、pp.51-60、1990

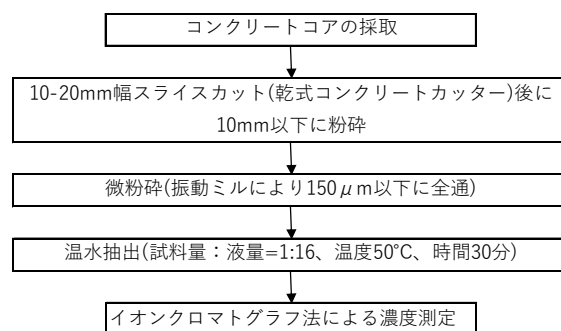


図5 亜硝酸イオン分析法の素案

- 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
- 4) 榊原弘幸、杉浦章雄、宮脇賢司、大崎敬一、小林茂広：各種防錆剤の鉄筋防食性に関する研究、材料、Vol.50、No.8、pp.830-834、2001
- 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：JCI 規準集、2004
- 7) F. A. Cotton、G. Wilkinson、中原勝嚴：無機化学(上)、培風館、pp.423-424、1987
- 8) 永井恭三、吉田早苗：亜硝酸(イオン)の安定性に及ぼす pH、温度、空気の相互作用について、茨城大学農学部学術報告、Vol. 24、pp.85-92、1976
- 9) 電気化学会：電気化学便覧(第6版)、丸善出版、2013
- 10) 増田秀樹、長嶋雲兵：ベーシックマスター無機化学、丸善出版、p.197-198、2010
- 11) J. E. House、山下正廣ほか(訳)：無機化学、東京化学同人、p.493、2012
- 12) 和田修輔、井上真澄、崔希燮、岡田包儀、須藤裕司：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、土木学会北海道支部論文報告集、No.74、E-06、2018.1
- 13) 肩脇清士、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