

亜硝酸を添加した PCM の中性化抑制効果に関する研究

福岡大学大学院 学生会員 ○ 林 亮太 福岡大学大学院 学生会員 行徳 圭洋
福岡大学 正会員 樋原 弘貴 福岡大学大学院 正会員 添田 政司

1. はじめに

近年、中性化による劣化が問題となっており、鉄筋防食効果の高い亜硝酸塩の適用が再着目されつつある。従来の断面修復工法では、鉄筋に防錆材を塗布した後に、ポリマーセメントモルタル（略号：PCM）による修復が行われるが、(1)鉄筋を完全にはつりだせない、(2)はつりだせても防錆材を鉄筋の細部まで塗布できない等により、再劣化する可能性がある。そこで、予め PCM に亜硝酸塩を添加し、防食効果をモルタル自体に持たせようとする取り組みがなされている。しかし、亜硝酸塩に含まれる亜硝酸イオン濃度や金属元素濃度の違いが PCM の中性化抑制効果に与える効果については明確になっていない。そこで本研究は、亜硝酸リチウムと亜硝酸カルシウムを対象として、亜硝酸塩濃度を変化させた PCM で、亜硝酸塩が PCM の中性化抑制効果に与える影響について検討を行った。

表-1 PCM の配合表

2. 実験概要

2.1 使用材料

ポリマーセメント(略号 PC:密度 1.86g/cm³)は、再乳化型ポリマーであり、細骨材やガラスおよびビニロン繊維が予め混合されたブレミックスのものを使用した。亜硝酸リチウム

配合名	W/PC (%)	単位量(kg/m ³)				練混ぜ水に対する 亜硝酸塩の 置換率(%)	練混ぜ水に対する各濃度(mol/L)		
		練混ぜ水:W			PC		亜硝酸塩 濃度	亜硝酸イオン 濃度	金属元素 濃度
		w	Li	Ca					
PCM	20	271	—	—	1355	—	—	—	—
Li-0.047		245	27	—	1361	10	0.0472	0.0411	0.0061
Li-0.118		205	68	—	1367	25	0.1180	0.1027	0.0153
Li-0.236		138	138	—	1380	50	0.2360	0.2053	0.0307
Ca-0.011		258	—	14	1358	5	0.0114	0.0079	0.0034
Ca-0.023		246	—	27	1367	10	0.0227	0.0159	0.0068
Ca-0.057		207	—	69	1380	25	0.0568	0.0397	0.0170

ム含有水溶液(略号 Li: 密度 1.17g/cm³)と亜硝酸カルシウム含有水溶液(略号 Ca: 密度 1.30g/cm³)は、練混ぜ水に添加して使用した。表-1 に配合を示す。配合名における略号の後に付く数字は練混ぜ水に対する亜硝酸塩濃度を表している。また、全配合の水セメント比は 20%と一定である。その他、練混ぜ水に対する亜硝酸塩濃度、亜硝酸イオン濃度、金属元素濃度をそれぞれ換算し、少数点以下第 5 位を四捨五入した値を記載している。

2.2 実験方法

練混ぜ方法は、実構造物を想定してハンドミキサーを使用し、次の(1)～(5)の手順で 6 分間練混ぜた。(1)まず水および Li を練混ぜ容器入れる(2)ミキサーを回しながら、a を 30 秒間かけて入れる。(3)a を入れ終わった後、30 秒間練混ぜる。(4)ストップウォッチを止め、練混ぜを休止し掻き落とし行う。(5)再びミキサーを始動させ、5 分間練混ぜる。また、養生方法は、全て温度 20℃、湿度 60%環境下での気中養生とした。なお、実構造物において、脱型直後に劣化環境下に曝されることも想定して、養生材齢は 1 日と 28 日とした。圧縮強度試験は JIS R 5201 に準拠して行った。細孔径分布測定試験は養生材齢 28 日の供試体を用いて、供試体内部のモルタルを砕いたものが、ふるいの呼び寸法 5mm を通過し、2.5mm に残るものを採取した。その後、40℃の炉乾燥に 1 日間入れ、真空脱気を行ったものを測定試料とし、水銀圧入法(圧力 0～200MPa)により細孔径分布の測定を行った。中性化促進試験は 40×40×160mm の角柱モルタルを養生材齢 1、28 日にて、CO₂ 濃度 5%、温度 20℃、湿度 60%の環境下に静置し、最大 91 日目まで中性化促進を行った。中性化深さは、1%フェノールフタレインアルコール溶液を噴霧し、呈色しなかった範囲とした。

3. 試験結果および考察

図-1 には、練混ぜ水に対する各種亜硝酸塩、金属元素濃度ごとに圧縮強度をそれぞれ示す。この結果、いずれの材齢においても亜硝酸塩濃度が増加するに従って、圧縮強度が増加し、亜硝酸塩濃度と強度との間に相関性が確認された。また、亜硝酸 Li においては、添加量が多くなるに従って材齢 1 日から 28 日における強度の増進が大きくなる傾向を示した。次に、金属元素の違いが強度に及ぼす影響についてみると、亜硝酸塩に対する亜硝酸イオン量が支配的であるため、金属元素量は極僅かではあるが、Ca に比べて Li の方が同濃度に対する曲げおよび圧縮強度が大きく、材齢 28 日になると、その差は顕著であった。以上のことから、強度増進には亜硝酸イオンが大きく寄与しているが、長期になると、Li の効果によっても強度増進が行われることが分かった。写真-1 には、

普通ポルトラセメントを用いた水セメント比 50% のセメントペーストに各種亜硝酸塩を混和し、材齢 28 日にて SEM により結晶構造を観察したものである。無混和の結晶は、一般的な C-S-H である。亜硝酸 Ca の場合は、無混和のものと顕著な差は確認できなかったが、亜硝酸 Li の場合には、明らかに無混和や亜硝酸 Ca のものとは異なり、針状の結晶が観察された。金属元素の種類によって、結晶構造が異なってくることを確認され、Li の場合には、結晶構造に大きく影響を及ぼすことが分かった。図-2 に、促進材齢 91 日目における中性化深さと亜硝酸塩、金属元素濃度との関係を示す。いずれの養生材齢においても亜硝酸塩濃度が高くなるに従って、中性化深さが小さくなる結果を示した。特に、亜硝酸塩を 0.1mol/L 以上の濃度にするこゝで、養生材齢を問わず中性化深さが 1mm 以下となった。次に、金属元素の種類による違いについてみると、Ca の場合には、養生日数による中性化深さの明確な違いは確認されなかったが、Li の場合には、低濃度になるに従って、材齢による違いが明確に現れている。これは、強度試験で得られた結果と同様に長期的になると Li の効果が発揮されていることを表していると考えられる。図-3 に、一般的にコンクリートの物質拡散性状と密接な関係があると言われている毛細管空隙(空隙径 $0.015\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$)¹⁾における累計細孔容積と中性化深さの関係を示す。同程度の累積細孔容積において、亜硝酸 Li の中性化深さは、亜硝酸 Ca と比べて、明らかに小さくなっている。これは、結晶構造の違いと Li の特性である高い保水性がモルタルに付与された²⁾ことによるものと考えられる。ただし、あまりにも顕著な抑制効果が得られているため、それ以外の要因についても、今後検討を行っていく必要がある。

4. まとめ

本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1)断亜硝酸塩を添加したモルタルは亜硝酸塩濃度が高くなるにつれ、中性化抑制効果が高くなることが分かった。
- (2)亜硝酸塩中の亜硝酸イオン濃度の割合が高いため、亜硝酸イオンが中性化抑制効果に与える影響は大きい。
- (3)Li や Ca を金属元素濃度に換算し比較した場合、Li を添加した方が、中性化抑制効果が高く、添加するものとして Li の方が効果的であると考えられる。
- (4)Li を添加したものは結晶構造が針状に変化するため、Ca を添加したものよりも中性化に対する抑制効果が高い。

[参考文献]

- 1) 佐々木謙二ら：セメント系硬化体の細孔構造と塩化物イオン拡散係数の関係に関する検討，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレード論文報告集，第 5 巻，pp.275-280,2005.10
- 2) 堀孝廣ら：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

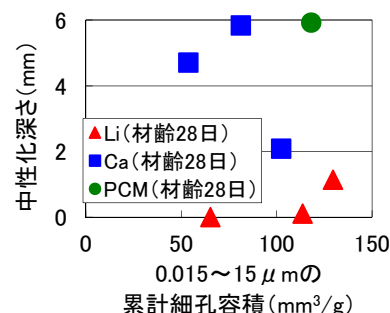
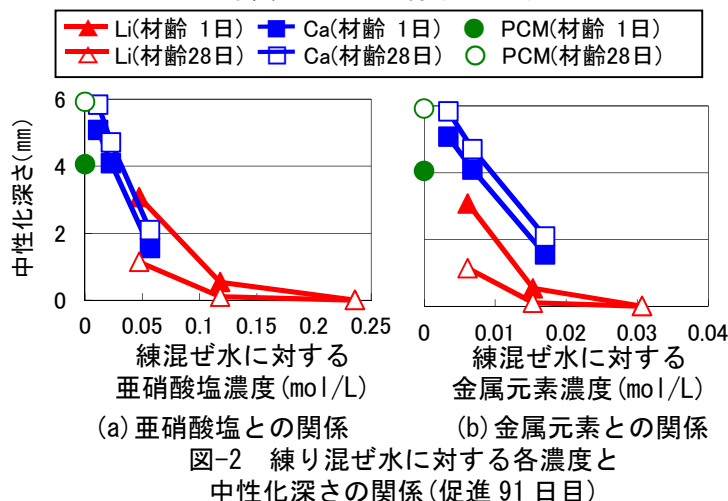
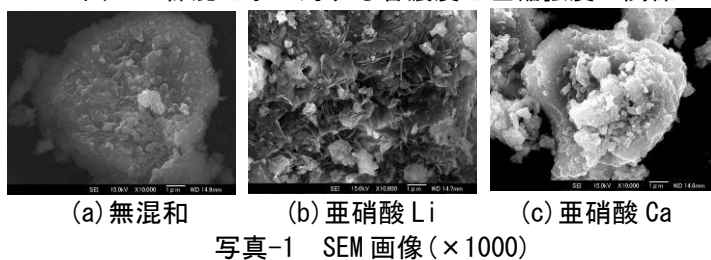
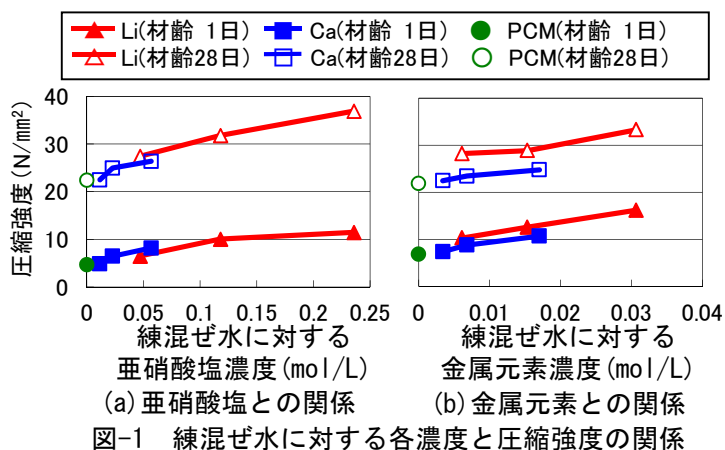


図-3 0.015~15 μm の累計細孔容積と中性化深さの関係