

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：10106

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K18098

研究課題名(和文) コンクリート表面における亜硝酸イオンの溶出・浸透メカニズムと各種要因の影響

研究課題名(英文) Leaching and penetration mechanism of nitrite ions on the surface of concrete and the effects of various factors

研究代表者

井上 真澄 (Inoue, Masumi)

北見工業大学・工学部・准教授

研究者番号：00388141

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)： 亜硝酸リチウムを用いて補修したコンクリート供試体を作製し、屋外暴露実験と模擬降雨を作用させる室内実験を行い、亜硝酸イオンの外部への溶出量と補修面内部への浸透量の関係を明らかにするとともに、補修方法が補修面での溶出・浸透に及ぼす影響について検討した。

亜硝酸イオンの溶脱の抑制には、亜硝酸イオンをペーストやモルタルに練り込んで被覆する補修方法や亜硝酸イオン含有溶液を塗布後にモルタルで被覆する方法が有効であること、イオンの溶出は1か月程度で収束することを明らかにした。また、全ての補修方法において各サイクルの亜硝酸イオン量は、排出基準で規定されている329ppmより小さな値を示すことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)： This study aimed to clarify the leaching and penetration properties of nitrite ions in nitrite-type repair materials exposed to rainfall. Repaired concrete specimens were prepared for leaching and penetration tests using a lithium nitrite solution, and the amounts of leaching and penetration of nitrite ions were measured under simulated rainfall and real site.

As a result, it was confirmed that the nitrite ion concentration in all repair methods changed at approximately cycle 10. And the nitrite ion leaching can be controlled using cement paste and cement mortar surface coatings with the addition of nitrite solution and surface coating by mortar after direct coating with the nitrite solution. Furthermore, the nitrite ion leaching amounts of all repair methods in all cycles were smaller than that of the discharge standard value (329ppm).

研究分野：コンクリート工学

キーワード：亜硝酸イオン 溶脱 浸透 補修 排出基準

1. 研究開始当初の背景

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、腐食から保護されている。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。

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(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、 NO_2^- 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」として実用化されている。しかし、 NO_2^- は水に溶けやすく、外部からの水に対して補修剤を塗布したコンクリート表面や被覆面などの補修部分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補修部分から NO_2^- が溶脱することが懸念されている。

一方、 NO_2^- 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 NO_2^- 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出基準」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 NO_2^- 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。

2. 研究の目的

本研究では、亜硝酸塩系補修剤を施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、亜硝酸リチウム 40%水溶液を用いて各種補修を施した供試体を作製し、模擬降雨を作用させる室内実験と屋外暴露実験を行った。また、 NO_2^- 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 NO_2^- の浸透量の把握が必要と考えられる。そこで、 NO_2^- の溶脱量とともにコンクリート内部への浸透量も測定することで、 NO_2^- の補修面内外への挙動を明らかにすることを試みた。

3. 研究の方法

(1) 基板コンクリート供試体の作製

補修対象とする基板コンクリート供試体

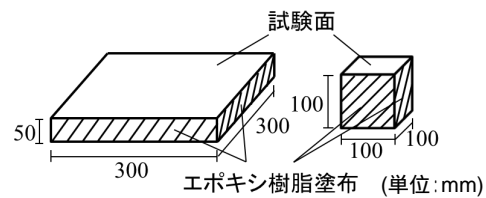


図1 コンクリート供試体概要

の作製には、普通ポルトランドセメントを使用し、細骨材は陸砂、粗骨材は砕石を使用した。混和剤は空気量調整のために AE 剤を用いた。補修対象となるコンクリートの品質は劣化していると想定されることから、水セメント比(W/C)は比較的大きい60%とした。

図1に基板コンクリート供試体の形状寸法を示す。本来、溶脱側と浸透側のデータを得るには、同一供試体にて評価すべきところではあるが、本実験では実験の都合上、溶脱試験では $300 \times 300 \times 50\text{mm}$ 、浸透試験では $100 \times 100 \times 100\text{mm}$ の基板を使用した。試験面は型枠面とし、基板を打設する際、剥離剤によって NO_2^- 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、試験面となる型枠面にビニールシートを設置した。基板は、材齢1日で脱型し、6日間水中養生(20 ± 1)を行い、さらに21日間の気中養生を行った。養生終了後、試験面は研磨紙で研磨および空気洗浄を行い、亜硝酸リチウム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 \pm 5%)をおき、溶脱および浸透試験を開始した。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。

(2) 補修方法

亜硝酸塩系補修剤としては、亜硝酸リチウム 40%水溶液(以下、LN40 と称す)を用いた。表1に各種補修方法の一覧を示す。補修方法は、実際の現場で採用されている方法を参考に選定した。LN は、補修面に LN40 を直接塗布したものであり、塗布量は実施工における標準的な塗布量として $200\text{g}/\text{m}^2$ とした。LNPCP および LNPCM は、亜硝酸リチウム混入 SBR エマルジ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る。LNPCP は一般に 1~2mm 厚の薄塗用セメントペーストとして、LNPCM は 2~6mm 厚の厚塗用セメントモルタルとして表面被覆工法に使用されている。本実験では、LNPCP は 2mm 厚、LNPCM は 5mm 厚で表面被覆を施した。LN+PCM は、LN40 を補修面に直接塗布した後に亜硝酸リチウム無添

表1 補修方法一覧

供試体名	補修方法	NO_2^- 固形分	
		溶脱用	浸透用
N	無補修	0 g	
LN	LN40 塗布	6.26g	0.70g
LNPCP	LN40 添加 PCP を表面被覆 (2mm 厚)	12.4g	1.34g
LNPCM	LN40 添加 PCM を表面被覆 (5mm 厚)	22.9g	2.54g
LN+PCM	LN40 塗布後、PCM を表面被覆 (5mm 厚)	6.26g	

加 SBR エマルジョンとセメントプレミックパウダーを混練した PCM を用いて 5mm 厚で表面被覆した。また、比較用として無補修の N を作製した。なお、浸透試験では、LN、LNPCM および LNPCM の計 3 ケースのみとした。

(3) 室内溶脱試験方法

図 2 に室内での溶脱試験における基板コンクリート供試体の設置状況と散水による乾湿繰返しの試験状況を示す。溶脱試験は、 20 ± 1 、RH50 \pm 5%の温湿度環境下で実施した。供試体の補修面は図に示すように 35° に傾け設置した。これは、補修面に対して均一に降雨を模擬した散水を作用させると同時に、補修面から流れ落ちる水を確実に回収するためである。試験装置の下部には、漏斗やゴム管を配して流れ落ちた散水をポリタンク内に回収した。模擬降雨には蒸留水を使用し、霧吹きによる散水を作用させた。散水量は、日本の年平均降水量(約 1700mm)を参考に 1 日当たりの散水量を 1.86g/mm²とした。乾湿サイクルは日本の年平均降水日数(約 128 日)を参考に乾燥(3 日)、散水(1 日)の計 4 日を 1 サイクルとし、91 サイクル(1 年)まで乾湿を繰返し作用させた。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 回の散水では散水量の 1.86g/mm²の 4 分の 1 の 0.465g/mm²を散水した。散水後の溶液は、サイクル毎に回収し、イオンクロマトグラフ法により NO₂ 濃度を測定した。

(4) 室内浸透試験方法

浸透試験では、図 1 に示した供試体に前述と同様の実験条件で散水による乾湿の繰返しを作用させ、45 サイクル(6 ヶ月)および 91 サイクル(1 年)終了時点で補修剤部分およびコンクリート中の NO₂ 濃度を測定した。浸透量の測定は、硬化コンクリート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 では表面被覆した補修剤を剥がして採取した後、補修面(コンクリート基板表面)から 50mm までの間を 10mm 毎にスライスカットを行った。また、LN 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 温水中で抽出作業を行い、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 NO₂ 濃度の測定を行った。

(5) 屋外暴露試験方法

屋外暴露試験は、前述の屋内試験と同じ仕様で供試体を設置した(図 3 参照)。補修ケースは、LN と LNPCP に N を加えた計 3 ケースと



図 2 供試体の設置および散水



図 3 屋外暴露実験

した。降雨水の回収は、連続降雨のあった翌日にタンク内の溶液を回収し、NO₂ 濃度を測定した。

4. 研究成果

(1) 溶脱試験結果

図 4 に室内模擬降雨実験における NO₂ 濃度の経時変化(11 サイクルまで)を、表 2 に 91 サイクル終了時点における NO₂ 固形分の溶脱割合を示す。LN は、サイクル初期から溶脱量が最も多く、NO₂ 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た。一方、LNPCP と LNPCM を比較すると、LNPCM の方が NO₂ 濃度が高い数値を示した。しかし、表 2 の NO₂ 固形分の溶脱割合で比較すれば両者の溶脱割合は同等であり、LNPCP および LNPCM の NO₂ の溶脱特性に差異はないものと考えられる。また、各補修方法における NO₂ 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 NO₂ 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 NO₂ はほとんど溶脱していないと判断される。

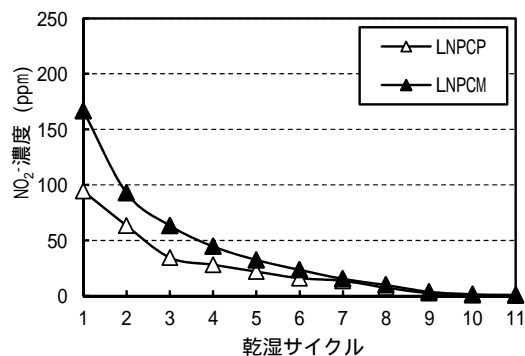
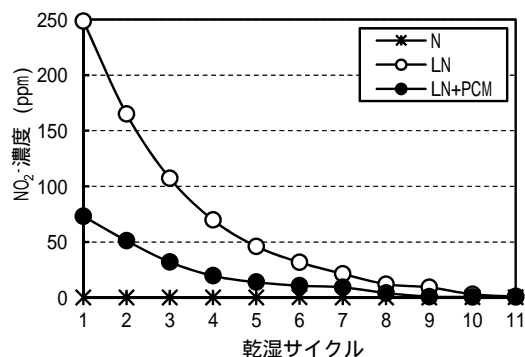


図 4 NO₂ 濃度の経時変化(模擬降雨による溶脱試験)

表 2 NO₂ 固形分の溶脱割合(91 サイクル終了時点)

補修方法		LN	LNPCP	LNPCM	LN+PCM
補修剤中の NO ₂ 固形分(g)		6.26	12.4	22.9	6.26
91 サイクル終了時点	NO ₂ 溶脱量(g)	1.39	0.52	0.93	0.49
	NO ₂ 溶脱割合(%)	22.2	4.2	4.1	7.8

図5に屋外暴露実験におけるNO₂濃度の経時変化を示す。図には暴露開始34日経過した時点までの結果を示す。LNおよびLNPCPともに暴露2日目の降雨時におけるNO₂濃度が最も大きく、その後降雨を繰り返す毎にNO₂濃度が徐々に減少しており、室内模擬降雨による乾湿繰返し実験の結果と概ね傾向が一致した。その後暴露1年が経過するまで測定を行ったが、NO₂濃度に変化はなく、暴露1ヶ月後はNO₂はほとんど溶脱していないと判断される。

一方、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、室内および屋外試験の全ての補修方法において各サイクルのNO₂濃度は、水質汚濁防止法の排出基準で規定されている329ppmより小さな値を示した。

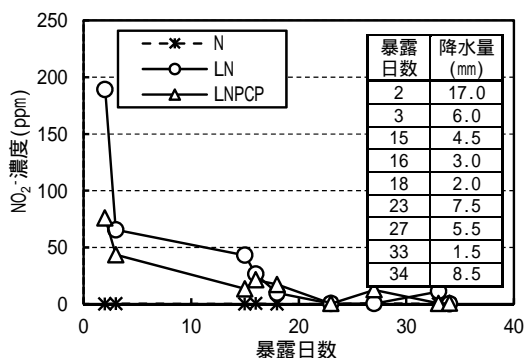


図5 NO₂濃度の経時変化(屋外暴露による溶脱試験)

(2) 浸透試験結果

表3に試験開始後6ヶ月(45サイクル)および1年(91サイクル)の時点における補修剤に残存するNO₂量およびコンクリート内部に浸透したNO₂量を示す。また、図6にコンクリート内部のNO₂濃度分布を示す。試験期間に関わらず、補修時に補修剤内部に含有するNO₂の固形分量が最も多いLNPCMのNO₂濃度が最も高い値を示しており、次いでLNPCP、LNの順となった。また、6ヶ月と1年を比較すると、1年では0-10mmの表層部の濃度が低下する一方で、10-20mm以降のコンクリート内部における濃度が全体的に増加しており、NO₂が時間の経過とともにコンクリート内部に浸透・拡散していることが確認された。

次に、補修時に補修剤内部に含有していたNO₂の固形分量と、試験後の降雨サイクル下で外部に溶脱したNO₂の固形分量、補修剤内部に残存しているNO₂の固形分量、コンクリート中に浸透したNO₂の固形分量の関係からNO₂の収支について考察する。図7には、補修時に補修剤に含まれるNO₂固形分量を100%とした場合における、その固形分量に対するNO₂溶脱量、補修剤内部のNO₂残存量、コンクリート内部のNO₂浸透量の割合を示す。1年におけるNO₂に着目すると、LNでは補修時の補修剤に含まれるNO₂量に対してコンクリート内部に74%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

表3 浸透したNO₂量

試験期間	亜硝酸イオン濃度 (kg/m ³)						
	6ヶ月 (45サイクル)			1年 (91サイクル)			
	LN	LNPCP	LNPCM	LN	LNPCP	LNPCM	
補修材料		38.7	34.2		34.8	32.6	
補修面からの距離 (mm)	0-10	3.10	3.93	5.06	2.98	3.31	4.43
	10-20	1.18	1.04	1.14	1.39	1.65	2.02
	20-30	0.24	0.24	0.28	0.37	0.62	0.83
	30-40	0.23	0.21	0.14	0.23	0.22	0.50
	40-50	0.10	0.11	0.11	0.14	0.11	0.18

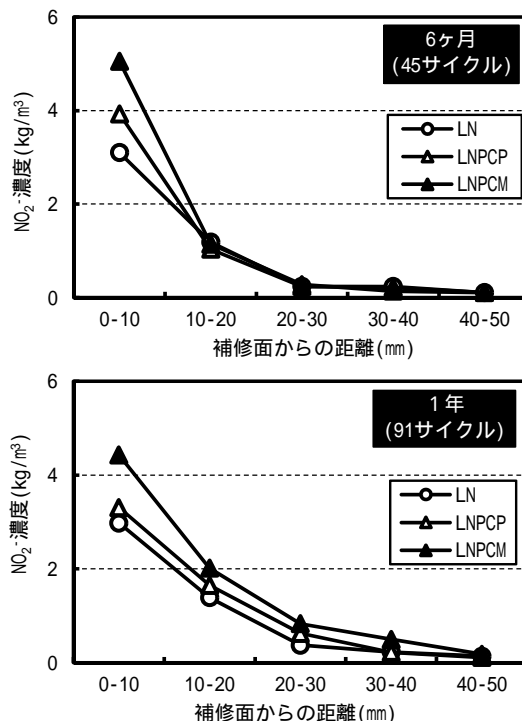


図6 NO₂濃度分布(浸透試験)

LNPCMでは、いずれも補修剤内の残存量およびコンクリート内部への浸透量を合わせると約90%を示しており、溶脱量は4%程度であった。したがって、LN40を単体の補修剤として用いるよりPCPやPCMに添加して補修することでNO₂の溶脱が抑制され、それ以外のNO₂は補修剤内に残存およびコンクリート内部に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NO₂含有量とコンクリート内部へのNO₂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NO₂量は減少し、コンクリート内部のNO₂浸透量は増加する傾向が確認された。NO₂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。

<引用文献>

- 堀孝廣、山崎聡、榎田佳寛、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、1994、pp.89-97
- 上條達幸、徳重英信、川上洵、ポリマーセメントモルタルによる鉄筋防錆に関する研究、セメント・コンクリート論文集、No.53、1999、pp.669-673
- 武内道雄、須藤裕司、渡辺二夫：飛来塩

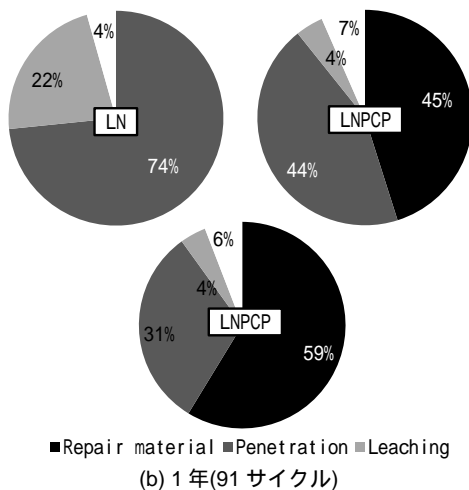
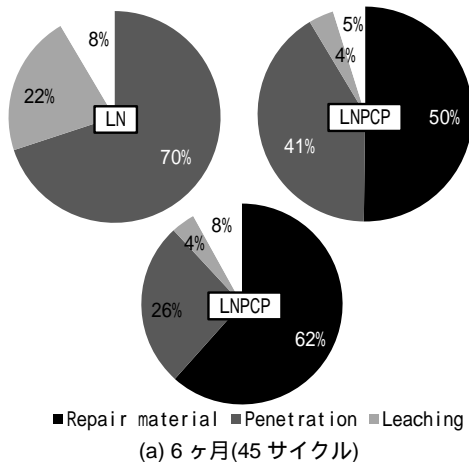


図7 補修剤中のNO₂固形分に対する溶脱・浸透量の割合

分環境下に 20 年間曝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、2010、pp.797-802

JIS D 0205、自動車部品の耐候性試験方法、1987

国立天文台、理化学年表、2010

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

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、査読無、Vol.74、2018、E-06

井上真澄、須藤裕司、崔希燮、岡田包儀、鮎田耕一、亜硝酸塩系補修剤のモルタルへの浸透性に関する基礎的研究、材料、査読有、Vol.66、2017、pp.359-364
<https://doi.org/10.2472/jsms.66.359>

井上真澄、野田亮祐、崔希燮、須藤裕司、

亜硝酸塩系補修剤に含有する亜硝酸イオンの溶脱特性、セメント・コンクリート論文集、査読有、Vol.69、2016、pp.611-617
<https://doi.org/10.14250/cement.69.611>

〔学会発表〕(計3件)

井上真澄、崔希燮、須藤裕司、亜硝酸塩系補修剤から溶脱する亜硝酸イオン量の評価、日本建築学会学術講演会、2016.8、福岡大学(福岡市)

Masumi Inoue, Heesup Choi, Yuhji Sudoh, Koichi Ayuta, Experimental study of leaching and penetration of nitrite ions in nitrite-type repair materials on the surface of concrete, International Conference on Advanced Technology Innovation 2016, 2016.6, バリ(インドネシア)

Hessup Choi, Masumi Inoue, Yuhji Sudoh, A study on the leaching and impregnation of the nitrite ion contained in the repair materials, KCI Spring National Conference 2016, 2016.5, 麗水(韓国)

6. 研究組織

(1)研究代表者

井上 真澄(INOUE, Masumi)
 北見工業大学・工学部・准教授
 研究者番号：00388141