



亜硝酸型ハイドロカルマイトを用いた コンクリート構造物の塩害補修材

The NO₂-Hydrocalumite-Containing Material for Repairing the
Concrete Structures Damaged by Salt Injury

小瀧秀樹

Hideki KOTAKI

Deterioration due to salt-induced damage is the principle cause of concrete degradation. The development of the substance that absorbs chloride ions was carried out. This chloride ion absorber has the layer structure, and it releases nitrous ions in its structure as counter substance. Released nitrous ions can suppress corrosion of an iron reinforcing rod within concrete structure. Even in a concrete structure exposed to a high salt density, the index $[NO_2^-] / [Cl^-]$, which signifies a rust prevention properties, is kept high value by executing the mortar added the chloride ion absorber.

1 緒 言

コンクリート構造物は私たちにとって必要不可欠なものとなっている。高度成長期には数多くのコンクリート構造物が建設され、今日の日本経済の基盤を支えてきた。しかし、この時期建設されたコンクリート構造物は早期劣化が見られ補修の必要性に迫られている。劣化の原因については各研究機関によって検討が行われ、明らかにされてきている¹⁾。

財団法人鉄道総合技術研究所では劣化の対策に着手し、劣化した構造物に対する補修材料および施工方法を考案し研究している²⁾。当社は塩害用の補修材料に添加する塩化物イオン吸着剤の開発を共同で行ない、補修材料の工業化を完了した。コンクリート補修材料はこの塩化物イオン吸着剤をセメントに混ぜてペーストやモルタルにしたものである。

本報告において鉄筋の腐食、防食に直接影響を及ぼす細孔溶液中のイオンの挙動について明らかにし、供試体を使った試験によりこの補修材料の効果を述べる。なお、本研究は財団法人鉄道総合技術研究所の指導のもと出向期間中に実施したものである。

2 理 論

2.1 塩化物イオン吸着材のコンクリート補修材料への適用

塩害によるコンクリート構造物の劣化に関する要因の1つに、細骨材として使用した海砂に含まれる塩化物イオンによるものがあることが明らかになっている³⁾。従来、コンクリートに使用される骨材は良質の山砂や河川砂が使用されてきた。しかし高度経済成長期には山砂や河川砂が多量に使用されたために欠乏し、代わりに海砂が使用される事例が多くなった。海砂の洗浄が充分に行うことができなかったことから、海洋成分である塩化ナトリウム等がコンクリート中に残る結果となっていた。この塩化ナトリウム等はコンクリート中では塩化物イオンとして存在する。塩化物イオンは鉄筋の不動態皮膜を破壊して腐食させる。腐食によって錆びた鉄筋はコンクリートを膨張させ、コンクリート構造物に亀裂が生じて劣化が進行する（このようにコンクリート構造物内に含有する塩化物イオンが原因で生じた塩害を内的塩害という）。また、海岸付近では海水成分が飛来したり地中から浸透して、前述と同様のプロセスによりコンクリート構造物の劣化が生ずる（このような場合を内的塩害に対して外的塩害という）。これら塩害によって劣化したコンクリート構造物を補修する場合、先ず劣化要因である塩化物イ

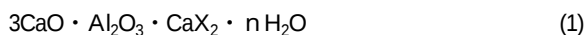
オンを除去するか或いは含有量を減らすことが有効となる。

そこで塩化物イオンを吸着固定し、更には鉄筋腐食に抑制効果のある亜硝酸イオンを放出する吸着剤の開発を行い、そして吸着剤を添加した補修材の普及を図っている。吸着剤を添加した補修材としては、鉄筋に直接塗布するペーストとその周囲に施工するモルタルがある。

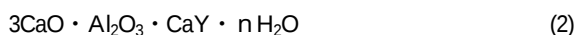
2.2 塩化物イオン吸着材

2.2.1 一般式

今回検討に使用する塩化物イオン吸着材は亜硝酸型ハイドロカルマイト（以下カルマイトと示す）と呼ばれるもので、Ca - Al複合水酸化物である。Ca - Al複合水酸化物の一般式は(1)式、(2)式で表される。



Xは1価の陰イオン, $n = 20$



Yは2価の陰イオン, $n = 20$

2.2.2 モデル

カルマイトはモデルに示すように六角板状をした層状物質で層間にはアニオンが存在する構造を持つ。今回補修材料に使用しているカルマイトは鉄筋の腐食抑制に効果のある亜硝酸イオン (NO_2^-) を製造段階において担持させてある。

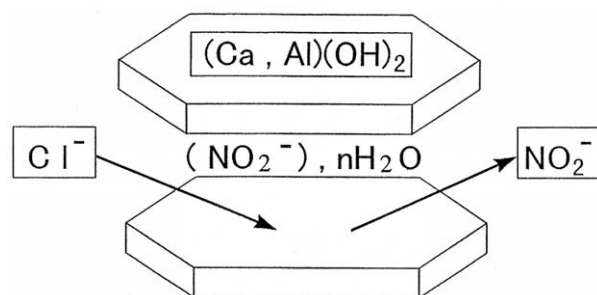


Fig. 1 Schematic structure model of the NO_2 - hydrocalumite, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

2.2.3 X線回折パターン

亜硝酸イオンを担持させたカルマイトの粉末X線回折パターンをFig.2に示した。カルマイトは $2\theta = 11\text{deg}$ ($\text{CuK}\alpha$) 付近に最強線を持つ。

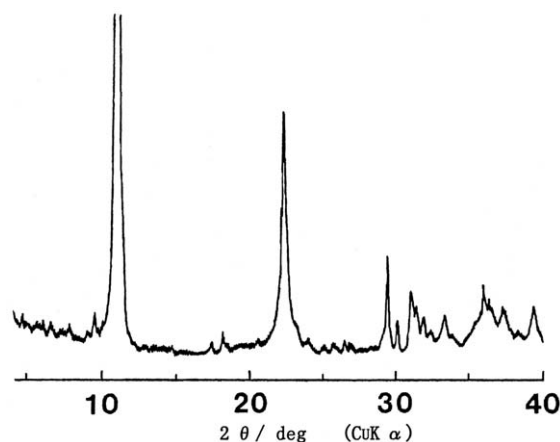
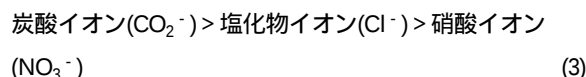


Fig. 2 XRD pattern of the NO_2 - hydrocalumite.

2.2.4 特性

カルマイトは塩化物イオン (Cl^-) が存在する環境では陰イオン交換反応により、塩化物イオンを吸着し、層間に担持している亜硝酸イオンを放出する。担持できる陰イオンの例として、硝酸イオン (NO_3^-)、亜硝酸イオン (NO_2^-)、水酸化イオン (OH^-)、シュウ酸イオン (CH_3COO^-)、炭酸イオン (CO_3^{2-})、硫酸イオン (SO_4^{2-}) がある。ある条件下において、塩化物イオン、硝酸イオン、炭酸イオンなどのイオン間では、符号に示した順（大きい順）に吸着選択性が示されることが明らかになっている⁴⁾。



また、塩化物イオンの吸着容量および亜硝酸イオンの放出量に関する理論量と実測値の一例をTable 1に示した。

Table 1 The absorbed amounts and the released amounts of each ion in NO_2 -hydrocalumite.

	Chloride ions (Cl^-)	Nitrous acid ions (NO_2^-)
Theory values	121(mg/g)	158(mg/g)
Measurement values	44(mg/g)	168(mg/g)

The measured value is larger than the theoretical value because of existing ions in the outside of layers.

3 実 験

3.1 セメントペースト内に含まれる亜硝酸型ハイドロカルマイトの塩化物イオン吸着特性⁵⁾

3.1.1 目的

カルマイトをセメントに混ぜて使用した場合の実用的な課題として、セメントの水和反応時に共存する水酸化物イオン (OH^-) あるいはセメントに含まれる硫酸イ

ン (SO_4^{2-}) がカルマイトの特徴である陰イオン交換反応にさまざまな影響を与えることが考えられる。そこでセメントの水和反応時におけるカルマイトの変化と、塩水や人工海水を使用してカルマイトの塩化物イオン吸着特性について検討を行った。

3.1.2 実験方法

実験方法をFig.3に示した。

(1) Table 2に示した配合により供試体を作成し、湿潤養生(7日, 28日)を行った。湿潤養生後に微粉碎し、粉末X線回折による分析および赤外線吸収スペクトル分析を行い、混合ペースト中のカルマイトの変化について調べた。

(2) 次にこの微粉末を0.5Nの塩化ナトリウム水溶液あるいは人工海水で3時間攪拌して塩化物イオンを吸着させ、十分に洗浄して真空乾燥した後、蛍光X線分析により塩化物イオンの吸着量を求めた。

(3) 混合ペースト微粉末10gを、0.5Nの塩化ナトリウム水溶液あるいは人工海水100ml中で攪拌し、塩化物イオン吸着させた場合の吸着量を測定した。

なお、本実験において粉末X線回折装置は理学電機(株)製RAD-C型を使用し電圧40kV、電流20mAの条件で測定した。蛍光X線分析装置は理学電機(株)製SYSTEM3270を使用し電圧50kV、電流50mAの条件で測定した。赤外線吸収スペクトルはパーキンエルマー社製の機種1760でKBr錠剤法により測定を行った。

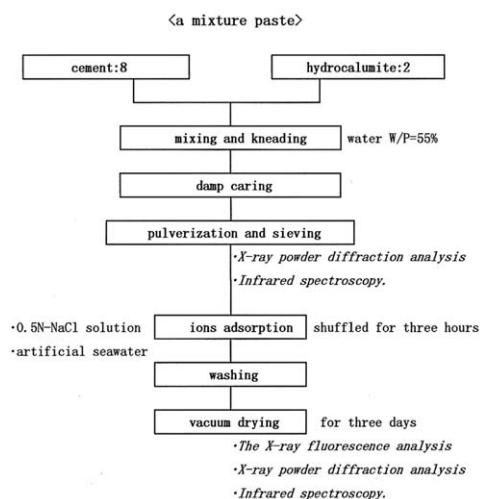


Fig. 3 The flow chart of the Experiment (3.1).

Table 2 The composition of a mixture paste.

	portland cement	hydrocalumite
ratio	8	2
W/P	55%	

W/P : The ratios of the volume of water to the weight of the powder. The powder amount is the sum of the cement and the hydrocalumite.

3.1.3 結果および考察

セメントとカルマイトと一緒に練り混ぜて水和反応させた混合ペースト微粉末 (A_2 : 7日養生, A_1 : 28日養生) と比較用として準備したセメントペースト微粉末 (28日養生) とカルマイトを8:2の割合で単純に混合した試料 (B) の粉末X線回折分析結果をFig.4に示す。カルマイトは $2\theta = 11\text{deg}$ 付近に最強線を持ち、層間中のイオンの変化を観測できることから 11deg 付近に現れる回折線に着目して検討を行った。ここで、試料 (B) に含まれるカルマイトの回折線は変質を受けていない状態を示すものである。

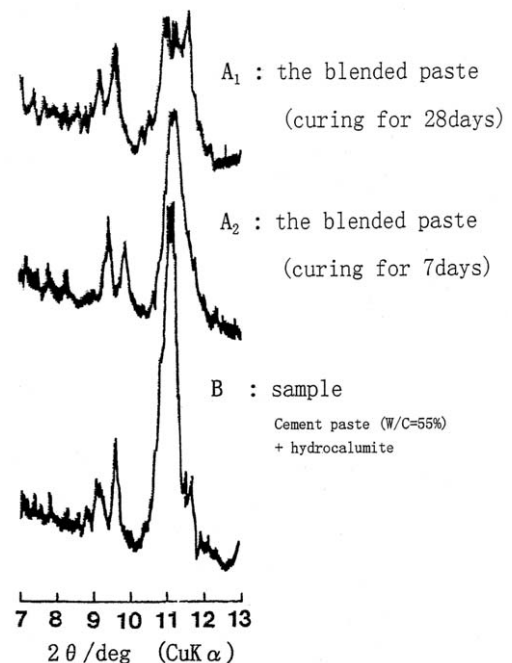


Fig. 4 XRD patterns of the samples.

結果、混合ペースト中のカルマイトの回折ピーク強度は比較用試料中のそれより低く、ブロードとなっている。また7日養生では比較用試料 (B) と比べて高角度側へわずかにシフトし、28日養生では高角度側へシフトしていると共にブロードになっている。これらの変化は、セメント成分の水和反応に伴い混合ペースト中で種々の陰イオンがカルマイトに取り込まれること、更に、セメントの水和反応の進行に伴い混合ペースト中の水分が不足するためにカルマイトの層間水が減少し層間が収縮することによると考えられる。

この変化を確認するために混合ペースト微粉末 (28日養生) と比較用試料の赤外線吸収スペクトル分析結果をFig.5に示す。

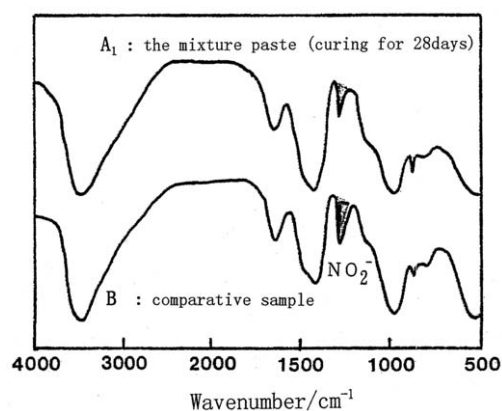


Fig. 5 Infrared spectra of the samples.

この結果、混合ペースト中の亜硝酸イオンの吸収は比較用試料中のその約半分に低下している。これは混合ペースト中で水和反応に伴って種々の陰イオンがカルマイトに取り込まれ、その結果、 NO_2^- がその分放出されたためと推測され、カルマイトの層間で陰イオン交換が起きていることが裏付けられる。

次に塩化物イオンを吸着させた場合のX線回折パターンをFig.6に示した。 A_1 は先ほど示した混合ペーストの吸着処理前の試料、Cはその吸着処理後の試料である。Cの回折線は強度が強くシャープになっている。これは吸着イオンが単一化されたことを意味し、状況から塩化物イオンが取り込まれたことが推察される。またFig.7に示した赤外線吸収スペクトルの結果から、試料(C)は NO_2^- の吸収ピークはなくなっており、ほぼ放出したことが分かる。すなわちセメントと練混ぜる際、種々の陰イオンの影響で NO_2^- がある程度放出され、 A_1 の状態、更に硬化後に Cl^- が侵入してくると Cl^- を吸着して残っている NO_2^- が放出される。

塩化物イオン吸着をさせた場合の吸着量の結果をTable 3に示した。

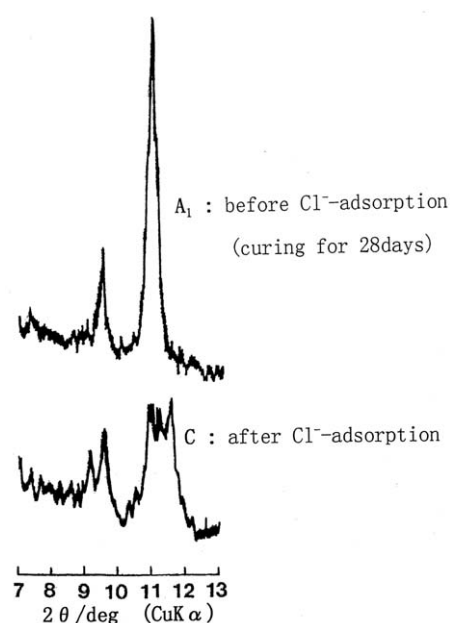


Fig. 6 XRD patterns of the before and the after Cl^- adsorption treatment.

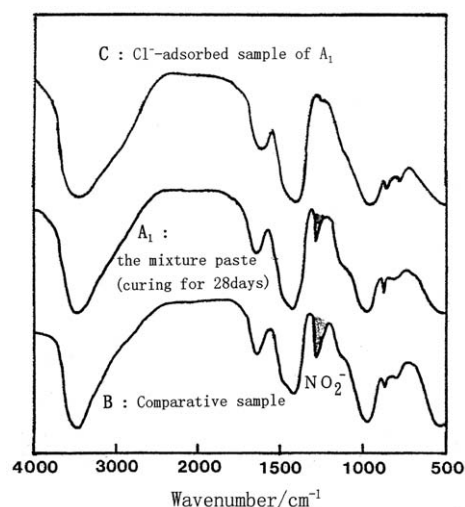


Fig. 7 Infrared spectra of the adsorbed and non-adsorbed sample.

Table 3 The $[\text{Cl}^-]$ and $[\text{NO}_2^-]$ in the micro-porous solution of the mortar.

			$[\text{Cl}^-]$ mol/l		$[\text{NO}_2^-]$ mol/l		$[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$	
added amounts of Cl (Ratio to the cement : wt%)			1.0	1.5	1.0	1.5	1.0	1.5
Added	Ratios	1.0	0.29	0.42	0.19	0.17	0.66	0.40
Calcium	to	2.0	0.26	0.48	0.38	0.41	1.46	0.85
Nitrite	the cement (wt%)	3.0	0.25	0.47	0.55	0.61	2.20	1.30
added hydro- calumite	cement : hydro- calumite 8 : 2		0.08	0.17	0.79	0.79	9.88	4.65

この結果から、塩化物イオンがカルマイト中の亜硝酸イオンや水酸化物イオンと交換して吸着されることが分かった。また、塩化物イオンの吸着量は、普通セメントと硫酸セメントでは普通セメントが1.70wt%であったのに対して、硫酸セメントを使用した場合は1.54wt%と少なくなり、塩水と人工海水では塩水が1.54wt%であったのに対して人工海水を使用した場合は1.36wt%とわずかに低下している。これらの原因は、硫酸イオンがカルマイトに吸着されるためと考えられるが、その影響は比較的小さい数値となっている。

3.2 亜硝酸型ハイドロカルマイトを含むモルタルの細孔溶液中における鉄筋の腐食防食に関するイオンの挙動と防錆作用との関連性⁶⁾

3.2.1 目的

次に鉄筋の腐食・防食に直接影響を及ぼす塩化物イオンと亜硝酸イオンのモルタルの細孔溶液中における挙動について明らかにするため、塩化物 (Cl^-) 量の異なるモルタルを作製して、細孔溶液中の各イオン濃度について調べ、防錆作用との関連性について検討を行った。

3.2.2 実験方法

(1) カルマイトを添加したモルタルの細孔溶液中の塩化物イオン (Cl^-) 濃度および亜硝酸イオン (NO_2^-) 濃度 (以下, $[\text{Cl}^-]$, $[\text{NO}_2^-]$ で表す) を調べるために、実験(3.1)と同様の組成でセメントにカルマイトを添加 (セメント:カルマイト=8:2) し、水粉体比を55%としてCl量を変えたモルタル供試体 (直径100×100mm) を作製した。供試体のCl量は、セメントに対して0.5, 1.0, 1.3, 1.5, 1.8, 2.0, 2.5, 3.0, 5.0となるように試薬のNaClを練混ぜ水に溶解させて調製した。また、比較用としてカルマイトを添加しないCl量を変えた同様の供試体を作製した。これらの供試体について、28日間密封養生を行った後、Fig.8に示した絞出し器を使用して細孔溶液を抽出し、 $[\text{Cl}^-]$ や $[\text{NO}_2^-]$ をイオンクロマトグラフ法により分析した。

(2) カルマイトを添加したモルタルと防錆剤として亜硝酸カルシウムを添加したモルタルの防錆効果を比較するために、水粉体比が65%の供試体を作製し、同様の方法により細孔溶液中の各イオン濃度について分析した。

以上の実験方法をFig.9に示した。なお本実験で使用するセメント原料中には Cl^- は含有していないものとみなした。

なお、本実験で使用したイオンクロマトグラフは東ソー (株) 社製のイオンクロマトグラフィースystemを使用し検量線法で測定した。

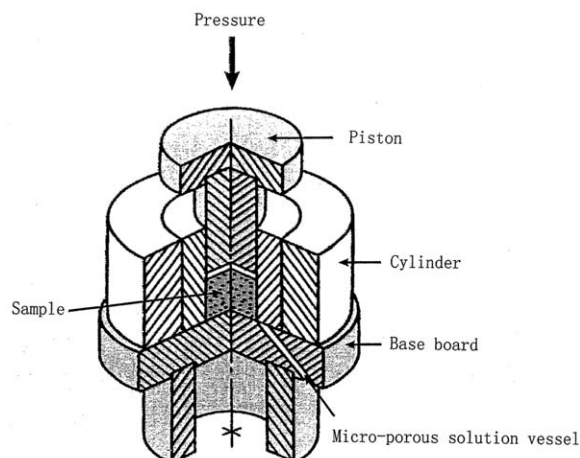


Fig. 8 The squeeze utensil of the micro-porous solution.

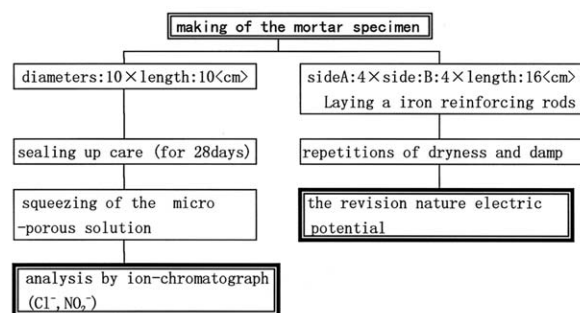


Fig. 9 The flow chart of the Experiment (3.2).

3.2.3 結果および考察

(1) 各モルタルに添加したCl量 (セメントに対する重量割合) と細孔溶液中の $[\text{Cl}^-]$ あるいは $[\text{NO}_2^-]$ の関係をFig.10に示す。

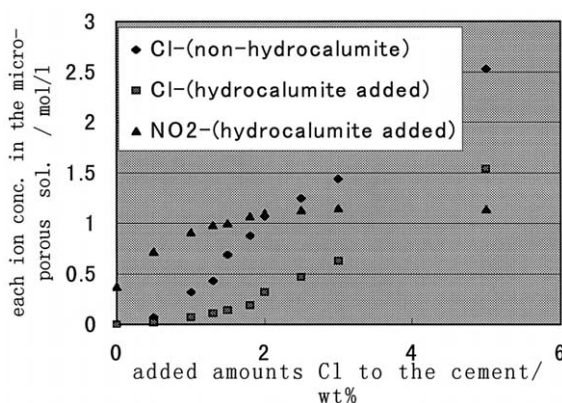


Fig. 10 The $[\text{Cl}^-]$ and the $[\text{NO}_2^-]$ in the micro-porous solution.

結果から、カルマイトを含まないモルタルではモルタル中のCl量が多くなるにつれて細孔溶液中の $[\text{Cl}^-]$ が高くなっている。これに対して、カルマイトを添加したモルタルでは著しく $[\text{Cl}^-]$ が低くなっており、相当量の $[\text{NO}_2^-]$ が検出されている。この結果から、カルマイトを添加し

たモルタルでは、イオン交換反応により Cl^- は吸着され、 NO_2^- が放出されていることが実証された。細孔溶液中の $[\text{Cl}^-]$ はモルタル中のCl量が15%を超えると増加し始める。これは実験(3.1)で報告したようにカルマイトを含むペースト（セメント：カルマイト＝8：2）のCl吸着量の限界は1.7%程度であるとした実験結果と良く対応している。しかし、この限界を超えても、 $[\text{Cl}^-]$ はカルマイトを含まないモルタルと比べて低く、 $[\text{NO}_2^-]$ も十分に高いことから、川村ら⁷⁾が亜硝酸塩の防錆効果の評価指標に用いた $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ 比は依然として高い値を示し、十分に防錆効果を発揮すると考えられる。

(2) 防錆剤として亜硝酸カルシウムを添加したモルタルとカルマイトを添加したモルタルの細孔溶液中の各イオン濃度はTable 4に示す通りである。カルマイトを添加したモルタルは、亜硝酸カルシウムを3.0%添加したモルタルと比較しても $[\text{Cl}^-]$ は著しく低く、 $[\text{NO}_2^-]$ は高くなっており、結果的に $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ 比が極めて大きく、防錆効果は非常に高いと考えられる。

Table 4 Composition of the mortar (Experiment(3.3)).

kinds		added Hydrocalumite in mortar	non-adeed in mortar
Powder	cement	80	100
	hydrocalumite	20	-
water		W/P = 55%	W/C = 55%
Added amounts of Cl (to the cement)		0, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 5.0(%) NaCl use	

3.3 亜硝酸型ハイドロカルマイトを含むモルタルの防錆効果 (1)⁸⁾

3.3.1 目的

実験(3.1)、実験(3.2)と同様のモルタル配合で、塩化物(Cl)量の異なるモルタルにカルマイトを添加し、実験(3.1)、実験(3.2)で得られた結果が実際の鉄筋の防錆にどう作用しているか調査するため、Fig.11に示すように中心部にみがき鋼棒を埋設した供試体を作製して防錆効果に関する試験を行った。みがき鋼棒の腐食反応の大小は補正自然電位⁹⁾の変化により観測を行った。また、測定結果から防錆効果と細孔溶液の組成との関連について検討を行った。

[sizes]

mortar : 4×4×16 (cm)
iron reinforcing rods : Diameters 1×13 (cm)

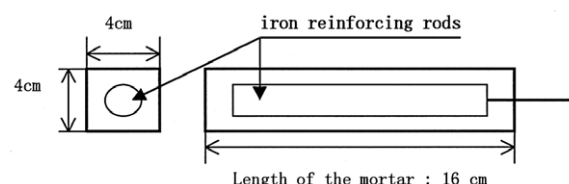


Fig. 11 Outlook of the specimen (Experiment(3.3)).

3.3.2 実験方法

(1) 供試体の作製および乾湿繰返し試験

モルタル供試体(40×40×160mm)は、みがき鋼棒(直径10mm)を中心に埋設したもので、セメントとカルマイトの比率を8：2、水粉体比(粉体＝セメント＋カルマイト)を55%とし、Cl量を粉体に対して0(無添加)、1、2、3、5%に調整した。また、比較用としてカルマイトを添加せず、Cl量を変えた同様の供試体を作製した(Table 5参照)。養生は密封養生を2週間行い、その後乾湿繰返し試験(4日乾燥 - 3日間水中浸漬)を行った。

(2) 補正自然電位による腐食診断

みがき鋼棒の腐食の進行を診断するため、乾湿繰返し試験開始後、補正自然電位の経時変化を約7箇月間調べた。補正自然電位は乾湿繰返し試験における水中浸漬直後に測定した自然電位を補正したものである。

3.3.3 結果および考察

みがき鋼棒の補正自然電位の経時変化は、Fig.12、Fig.13に示す通りで、カルマイトを含むモルタルでは(Fig.12)、Cl量が5%の場合を除いて、急速に貴側(腐食なし側)に移行し、20日以内に-250mV以上の値(腐食なし)となる。Cl量が5%の場合でも徐々に貴側に移行し、ほぼ80日を経過した時点で-200mV以上の値(腐食なし)となる。一方、カルマイトを含まないモルタルでは(Fig.13)、Cl量が0%(無添加)の場合のみ当初から-250mV以上の値(腐食なし)を示し、そのままの値を維持している。Cl(1%以上)が含まれると、初期は極端に卑側(腐食側)となっているが、Cl量の違いによりその後の変化に特徴が現れている。Cl量が1%および2%の場合では徐々に貴側に移行し、約7箇月でそれぞれ、-200mV(腐食なし)、-350mV(腐食軽微)程度となっている。これに対してCl量が3%および5%の場合は、初期の変動は大きい、100日を超える時期から-500～-600mVの値(腐食大)となっている。

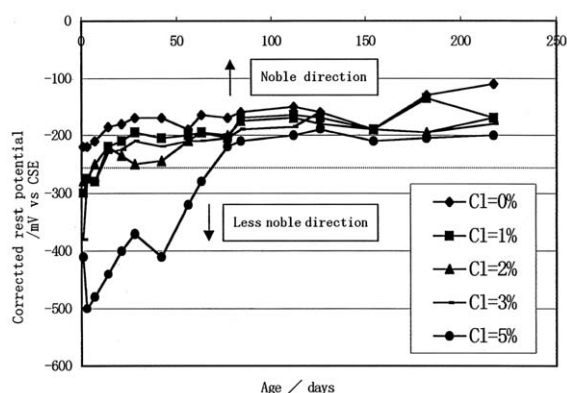


Fig. 12 The corrected rest potential changes on time of the iron reinforcing rods in the hydrocalumite containing mortar.

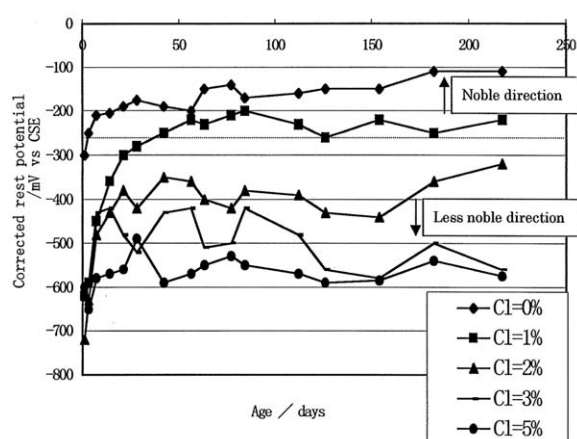


Fig. 13 The corrected rest potential changes on time of the iron reinforcing rods in the normal mortar.

このように、補正自然電位はカルマイトの有無で大きな違いを示し、カルマイトを含む場合では、Cl量が5%でも -200mV以上となり、確実に防錆されることが分かった。なお、Cl量5%はモルタル中の単位Cl量に換算するとおおよそ25kg/m³という過剰量である。

カルマイトを添加したモルタルが高い防錆効果を示すのは、実験(3.2)の結果と同様に、細孔溶液中のCl⁻が吸着されて減少し、同時にNO₂⁻が供給されて防錆されるためである。実験(3.3)で作製した各モルタル供試体の細孔溶液の分析結果についてTable 5に示した。防錆効果の指標となるモル比[NO₂⁻]/[Cl⁻]の境界値は、通常0.6~1.0程度で、これ以下の値となると効果は期待できなくなるとされている。Cl量が5%の場合でもカルマイトを含むモルタルでは前述のモル比は0.75となり、この記述を裏付ける結果となっている。しかし、0.75という値を示したことからCl量5%は防錆効果を示す限界に近い値と考えられる。この防錆効果は、乾湿繰り返し試験200日以上を経過しても安定しており、長期的に持続するものと考えられる。

Table 5 Results of the micro-porous solution in mortar by ion-chromatographic method.

"Cl" addition amounts The ratios to the powder(%)	Cl⁻ conc. (mol/l)	NO₂⁻ conc. (mol/l)	NO₂⁻ / Cl⁻ (mol ratio)
1.0	0.07	0.93	13.3
2.0	0.31	1.10	3.6
3.0	0.65	1.17	1.8
5.0	1.56	1.17	0.8

3.4 亜硝酸型ハイドロカルマイトを含むモルタルの防錆効果 (2)⁹⁾

3.4.1 目的

実験(3.3)では鉄筋の背面を含む鉄筋の廻りを全てはつり補修したのと同じ状況となる。しかし実際には鉄筋より前面をはつり補修材料で埋め戻す方法が取られる。そこで実際に補修したのと同じ条件に合わせるため、塩分を含む供試体と補修材料で作製した供試体とを接合させた供試体を作製した(Fig.14参照)。実験(3.4)では特に鉄筋の塩分を含む供試体側(鉄筋の背面側)の防錆効果について、細孔溶液の組成を中心に検討を行った。

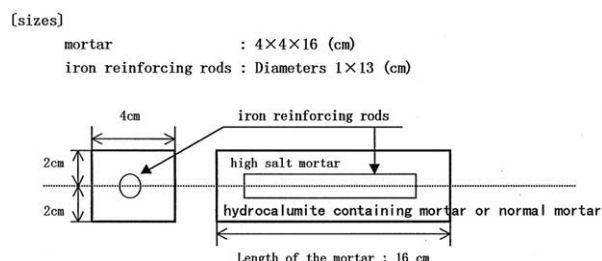


Fig. 14 Outlook of the specimen(Experiment(3.4)).

3.4.2 実験方法

(1) 供試体の作製および乾湿繰り返し試験

実際には鉄筋位置まではつり補修することを考慮して、供試体は高塩分モルタル(20×40×160mm)の表面に鉄筋を模擬したみがき鋼棒(直径10mm)の下半分が埋まるように設置し、その上部に補修モルタル(20×40×160mm)を接合した。高塩分モルタルのCl量は、セメントに対して2.0, 3.0, 5.0%とし、補修モルタルはカルマイト添加(セメントの20%を置換)と無添加のものとした。なお、各モルタルの水粉体比は全て65%である。養生は密封養生2週間後に乾湿繰り返し試験(4日間乾燥 - 3日間水中浸漬)を開始し、補正自然電位の変化と細孔溶液分析を行った。

細孔溶液の分析は高塩分モルタルのCl量が5%の接合供試体について、乾湿繰り返し6サイクル時点での分析を行っ

た。細孔溶液は、高塩分補修モルタルとともに、接合面～5、5～10mmの部分を取り切った各試料を抽出器（Fig.8）で採取した。

3.4.3 結果および考察

鉄筋の補正自然電位の経時変化は、Fig.15に示すとおりである。カルマイト無添加の補修モルタルを接合した場合、腐食を抑制できる高塩分モルタルのCl量の限界値は約2%であり、これ以上のCl量では腐食することが確かめられた。接合供試体では接合部を通してCl⁻が拡散し、鉄筋付近のCl量は2%以下となるため、腐食が抑制されると考えられる。この値は、実験(3.2)、実験(3.3)での結果で示したモルタルのCl量の限界値1～2%とよく符合している。

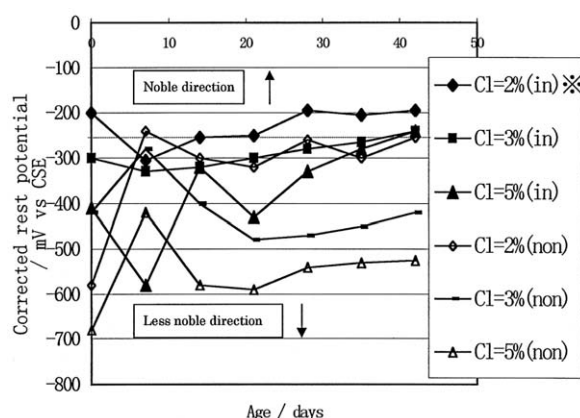


Fig. 15 The corrected rest potential changes on time of the iron reinforcing rods.

一方、カルマイトを含むモルタルを接合すると、Cl量5%の高塩分モルタルでも腐食は抑制される。カルマイト添加に伴うイオンの拡散を調べるために、Cl量5%の高塩分モルタル接合供試体の細孔溶液を分析した結果をFig.16に示す。

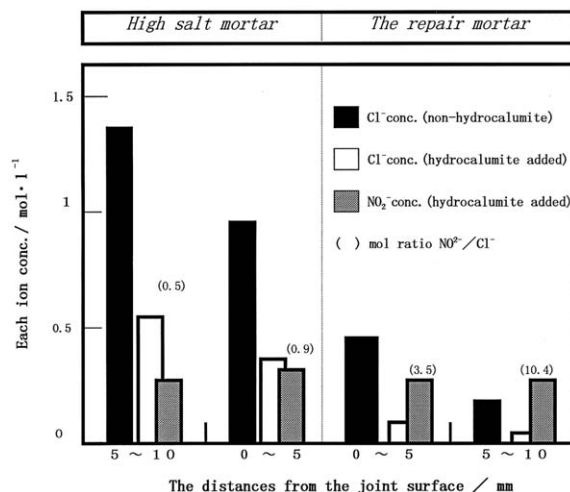


Fig. 16 The analysis results of the micro-porous solution.

カルマイトを添加することにより高塩分モルタルの細孔溶液中のCl⁻濃度は、無添加の場合に比較して半分以下に激減している。この理由として、まず初期には高塩分モルタルから補修モルタルへCl⁻が拡散し、次の段階として補修モルタル中でCl⁻が直ちに固定されるため、さらに拡散が進み高塩分モルタル中のCl⁻濃度が大きく低下する。また、補修モルタル中で放出されたNO₂⁻は逆に高塩分モルタルへ拡散し、ほぼ同レベルのNO₂⁻濃度になると考えられる。その結果、防錆効果の指標となるモル比[NO₂⁻]/[Cl⁻]は高塩分モルタル側の鉄筋から0～5mm、5～10mmの部位では0.9、0.5となっている。この比は、通常0.6～1.0程度以上で防錆効果があるとされ、鉄筋位置に相当する0～5mmでは防錆効果の期待できる値となっており、補正自然電位による「腐食なし」の診断結果と一致している。

このように、Cl量5%（25kg/m³）の高塩分モルタルにおいても、補修材にカルマイトを添加することにより、十分に[Cl⁻]は低減されNO₂⁻が付与されるため、鉄筋の背面側も防錆されることが裏付けられた。

4 結 論

モルタル供試体の細孔溶液における鉄筋の腐食・防食に直接影響を及ぼすイオンの挙動について考察を行ない、亜硝酸型ハイドロカルマイトを添加したコンクリート補修材の効果について検討を行った。その結果、以下のような結論が得られた。

- (1) カルマイトはセメントの水和反応時に於ける水酸化物イオンや硫酸イオンの影響を多少受けるものの、セメントに添加されたカルマイトの機能は失われることなく、セメント中に含有する塩化物イオンを吸着し、層間中の亜硝酸イオンを放出する。
- (2) セメントへのカルマイト添加により、高塩分濃度のコンクリートに対しても防錆効果を表す指標N/C比（=[NO₂⁻]/[Cl⁻]）は高い値を維持する。すなわち、カルマイトはコンクリート構造物中の塩化物イオンを軽減し、加えて亜硝酸イオンの付与による相乗効果によって鉄筋の腐食抑制効果が高められることが明らかとなった。
- (3) カルマイトは亜硝酸カルシウムだけを添加した場合より、防錆効果を表す指標を高く持続させる効果がある。
- (4) 5%という高塩分の場合でも自然電位の測定値から鉄筋は防錆されている状態であることが分かった。この時の防錆効果を表す指標は0.75という値であり、防錆効果を示す範囲にある。5%は単位Cl量でおおよそ25kg/m³という高い濃度であり、カルマイトの添加が高い防錆効果を発揮していることが示された。

(5) 実際にコンクリート構造物を補修した場合を模擬し、高塩分モルタルと補修材を接合させて、中心に鉄筋を埋設した供試体では、カルマイトを添加したことにより鉄筋廻りの $[Cl^-]$ は十分に低減され、鉄筋の背面側も防錆されることが裏付けられた。

謝 辞

本研究は、現在社会問題となっているコンクリートの劣化に関して研究をしている財団法人鉄道総合技術研究所の指導のもとで取り組んできたテーマである。セメントを基本とするこの補修材料は「スリーJ」として商品化され、1997年に上市した。このスリーJは塩化物イオン吸着剤（「ソルカット」）の研究から企業化、補修材料（「スリーJ」）としての研究および企業化、評価技術の確立、施工方法の確立など長年にわたり多くの方々が携わってきた。その一端で、同研究所へ出向させていただいた。出向期間中、立松基礎研究部長（現企画室長）を始め、来海主幹、高田主幹、佐々木主任、水野係長、飯島主席、工藤技師および材料開発推進部無機材料の方々の御指導のもと数回にわたる学会発表を行い、このレポートの基本とさせていただいた。また実験に際して御協力いただいた総研サービス株式会社の方々にお礼申し上げます。



著 者

氏名 小瀧 秀樹

Hideki KOTAKI

所属 研究開発本部

無機開発部

環境材料グループ

文 献

- 1) 土木学会コンクリート委員会腐食防食小委員会，“鉄筋腐食・防食および補修に関する研究の現状と今後の動向”（1997），p.3.
- 2) 立松英信，高田潤，飯島亨，工藤輝大，吉田敦，コンクリート構造物の補修工法に関するシンポジウム論文集，日本コンクリート工学協会（1996），p.1.
- 3) 土木学会コンクリート委員会腐食防食小委員会，“鉄筋腐食・防食および補修に関する研究の現状と今後の動向”（1997），p.20.
- 4) 加藤仁，工学院大学工業化学課卒業論文（1991）.
- 5) 小瀧秀樹，飯島亨，高田潤，立松英信，無機マテリアル学会第94回学術講演会要旨集，1997，p.50.
- 6) 小瀧秀樹，飯島亨，高田潤，立松英信，無機マテリアル学会第95回学術講演会要旨集，1997.
- 7) 川村満紀，谷川伸，古東秀文，コンクリート工学論文集，8，1997，p.75.
- 8) 小瀧秀樹，飯島亨，高田潤，立松英信，無機マテリアル学会第96回学術講演会要旨集，1998.
- 9) 佐々木孝彦，飯島亨，立松英信，コンクリート工学論文集，18，1996，p.801.
- 10) 小瀧秀樹，飯島亨，高田潤，立松英信，無機マテリアル学会第97回学術講演会要旨集，1998，p.66.