

論文 塩分吸着剤によるコンクリートの塩害補修効果に関する検討

曾田 信雄*1・武田 弘次*2・神谷 清志*3・諸橋 克敏*4

要旨: 塩害により劣化したコンクリート構造物に対しては、より再劣化が生じにくい補修方法の開発が求められている。そこで、塩化物イオンを吸着すると同時に、防錆に有効な亜硝酸イオンを放出する機能を持つ塩分吸着剤を添加した鉄筋防錆材および断面修復材による補修効果を、促進試験で評価した。その結果、鉄筋部分に 10kg/m^3 の塩化物イオンが存在する場合に、塩分吸着剤量が 10% の鉄筋防錆材と塩分吸着剤量が 1% または 5% の断面修復材により補修することで、断面修復材に接する側の鉄筋の再劣化を抑制できることを確認した。また、塩化物イオンが存在するコンクリートに接する側の鉄筋には若干の腐食の進行が認められた。

キーワード: 塩害, 補修, 塩分吸着剤, 断面修復材, 鉄筋腐食

1. はじめに

塩害は、塩化物イオンに起因した鉄筋の腐食により、コンクリート構造物の耐荷力が低下するという極めて深刻な劣化現象である。すでに鉄筋腐食が進行し、浮きやひび割れなどの変状が確認される場合の補修は、かぶりコンクリートをはつり、鉄筋表面の錆を除去した後に、モルタルで断面を修復するのが一般的な工法である。しかし、コンクリートに残留する塩化物イオンなどにより、補修後の短期間に再劣化する事例も生じている。再劣化を抑制するためには、鉄筋部分の塩化物イオン量を発錆限界濃度以下または亜硝酸イオンと塩化物イオンのモル比を 0.8 以下の環境にする必要がある¹⁾。

一方、コンクリート中の有害な塩化物イオンを吸着・固定し、鉄筋腐食抑制効果のある亜硝酸イオンを放出する機能を持つ塩分吸着剤を添加した鉄筋防錆材および断面修復材による塩害補修が提案されている²⁾。また、PC 橋桁端部の補修などでは構造上の観点から、劣化部分のはつり量を極力少なくし、かつ適切に補修できるような工法が求められている。

そこで本研究では、図-1 に示すように塩化物イオン量が 10kg/m^3 程度のコンクリートの劣化した部分の補修を対象に、鉄筋の半分程度まではつり深さでも適切な補修ができるような補修方法の確立を目的に、鉄筋防錆材の種類や塗布方法、断面修復材の諸元を変更した試験体を作製し、促進試験より鉄筋の腐食状態を評価することにより、最適な補修仕様の選定を行った。

2. 塩分吸着剤について

図-2 に塩分吸着剤の概念図を示す。塩分吸着剤は、層状物質である水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) のカルシ

ウムイオン (Ca^{2+}) の一部をアルミニウムイオン (Al^{3+}) に置き換えた構造のカルシウム・アルミニウム複合水酸化化物で、常に正に帯電する層の電気的中性を保つために、層間に亜硝酸イオン (NO_2^-) を保持させたものである。塩分吸着剤が塩化物イオン (Cl^-) に接すると、これを吸着・固定し、亜硝酸イオンを放出する。放出された亜硝酸イオンは、消失した鉄筋の不動態皮膜を再生し、鉄筋腐食を抑制することができる。すなわち、有害な塩化物イオンを吸着・固定して無害化し、同時に防錆効果のある亜硝酸イオンを放出し鉄筋腐食を抑制するという二重の効果をもたらすものである³⁾。

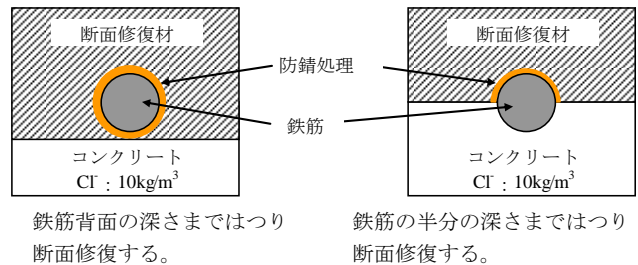


図-1 断面修復工法による塩害の補修

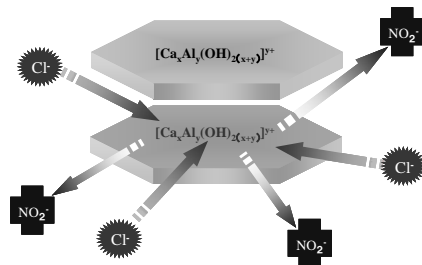


図-2 塩分吸着剤の概念図³⁾

*1 東日本高速道路(株) 東北支社 技術部 (正会員)

*2 (株)ネクスコ・メンテナンス東北 工務部

*3 三菱マテリアル(株) セメント事業カンパニーセメント研究所 (正会員)

*4 (株)ピーエス三菱 東北支店 土木営業部

3. 実験概要

3.1 補修材

本研究に用いた補修材の種類を表-1に示す。鉄筋防錆材には、塩分吸着剤を材料総量に対して10%プレミックスした防錆ペースト(鉄筋防錆材A)およびアミノカルボン酸系の液体防錆材(固形分27%, 鉄筋防錆材B)の2種類を用いた。断面修復材は、塩分吸着剤を材料総量に対して1%および5%をプレミックスしたポリマーセメントモルタル2種類(断面修復材1%および断面修復材5%)を用いた。なお、ポリマーセメントモルタルのポリマー種類はアクリル系の再乳化粉末樹脂であり、ポリマーセメント比は3.0%とした。

表-2に各種補修材の性能を示す。

3.2 試験体

図-3に試験体の断面図を示す。試験体の寸法は、幅120mm、長さ200mm、厚み80mmの直方体とし、その中央部に鉄筋を埋め込んだ。なお本実験では、マクロセルによる腐食の影響を除いて鉄筋の腐食を評価するために、直径16mm、長さ240mmのみがき丸鋼の断面を2つ割にし、切断面をエポキシ樹脂で接着した鋼材を用い、断面修復材に接する側と基材コンクリートに接する側の自然電位を独立して測定できるようにした。なお、試験体に埋設される部分の長さは200mmとした。また、試験前に鉄筋に塩水を噴霧し、ひび割れ発生限界腐食量に相当する10mg/cm²まで予め腐食させた⁴⁾。外観上の腐食状況は、土木学会編「コンクリート標準示方書〔維持管理編〕」に示された鉄筋の腐食グレードⅢ「断面欠損は目視では認められないが、鉄筋の全周または全長にわたって浮きさびが生じている」に相当する。試験前の鉄筋の腐食状態を、写真-1に示す。

表-3に基材コンクリートの配合を示す。基材コンクリート中の塩化物イオン量が10kg/m³になるように塩化ナトリウムを添加した。

表-4に試験体の補修仕様を示す。なお、試験体数は各補修仕様について1体とした。Case1からCase6は、鉄筋の半分の位置(高さ40mm)まで塩化物イオン量10kg/m³の基材コンクリートを打設し、7日間気中養生した後に、鉄筋の防錆処理、断面修復処理および表面保護処理による補修を組み合わせることで施した試験体である。比較として、無補修を想定して全層が塩化物イオン量10kg/m³のコンクリートのみ(Case7)の試験体を作製した。

鉄筋防錆材Aは水粉体比30%で練り混ぜた。Case1は鉄筋部分のみ厚さ2mm塗布、Case2およびCase4は基材コンクリート面および鉄筋部分に厚さ1mm塗布とした。Case3は、鉄筋部分のみ0.3L/m²の鉄筋防錆材Bを塗布した。断面修復材1%、断面修復材5%ともに水粉体比15%で練り混ぜた。Case1、Case2およびCase3は断面修復材Aを、

Case4、Case5およびCase6は断面修復材Bを用いて補修した。また、表面保護材の塗布量は、0.6L/m²とした(Case6)。

3.3 実験方法

(1) 乾湿繰返しによる促進劣化試験

試験体は、温度20℃の恒温室内で14日間封かん養生した後に、断面修復材の打設面(Case7はコンクリート打設面)を残し、エポキシ樹脂で被覆した。その後、JCI-SC3「塩分を含んだコンクリート中における補強用棒鋼の促進腐食試験方法—乾湿繰返し法—」に準拠し、図-4に示すような条件で乾湿の繰返しを行った。試験サイクル数は、20サイクルとした。

表-1 補修材の種類

補修材の種類	特徴	記号
鉄筋防錆材A	塩分吸着剤10%添加品	B-A
鉄筋防錆材B	アミノカルボン酸系	B-B
断面修復材1%	塩分吸着剤1%添加品	D-1
断面修復材5%	塩分吸着剤5%添加品	D-5
含浸系表面保護材	アルコキシシラン系	S

表-2 補修材の性能

補修材の種類	Cl ⁻ 吸着量 (mg/g)	NO ₂ ⁻ 放出量 (mg/g)	材齢28日強度 (N/mm ²)	
			圧縮	曲げ
鉄筋防錆材A	4.2	17.8	—	—
断面修復材1%	0.6	1.8	48.8	8.4
断面修復材5%	3.6	8.5	46.5	8.2

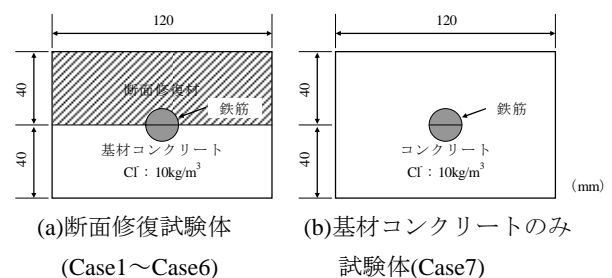


図-3 試験体の断面図

表-3 基材コンクリートの配合

W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)				
		W	C	S	G	NaCl
45	46	165	367	818	987	16.48

セメント:早強ポルトランドセメント(密度:3.14g/cm³)

細骨材:君津産山砂(密度:2.64g/cm³,吸水率1.30%)

粗骨材:両神産硬質砂岩砕石

(密度2.72g/cm³,吸水率1.30%)

塩化物イオン量が10kg/m³になるようにNaClを添加

表-4 試験体の補修仕様

Case	補修工程				
	鉄筋防錆		断面修復		表面保護
	B-A	B-B	D-1	D-5	S
1	○ ¹⁾	—	○	—	—
2	○ ²⁾	—	○	—	—
3	—	○ ¹⁾	○	—	—
4	○ ²⁾	—	—	○	—
5	—	—	—	○	—
6	—	—	—	○	○
7	コンクリートのみ(無補修)				

1)鉄筋部分のみ塗布(厚さ 2mm)

2)鉄筋部分および基材コンクリート全面に塗布
(厚さ 1mm)

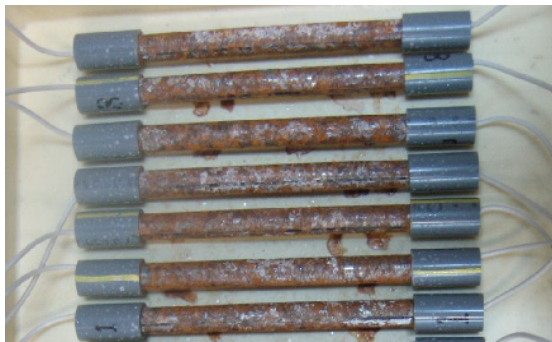


写真-1 試験前の鉄筋の腐食状態

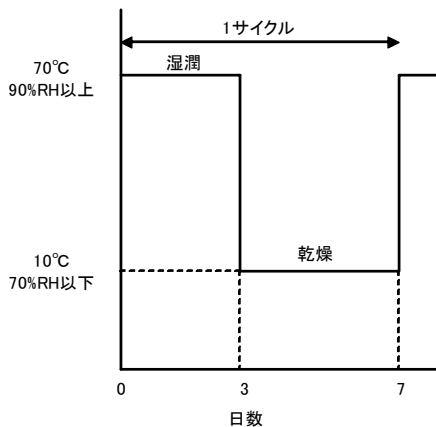


図-4 乾湿繰返し試験の条件

(2) 鉄筋の腐食状態の評価試験

鉄筋の腐食状態は、乾湿繰返し1サイクルごとに鉄筋と試験体表面間の自然電位を測定して評価した。自然電位は、JSCE-E 601-2007「コンクリート構造物における自然電位測定方法」に準拠し、鉛照合電極(日本防蝕工業(株), PbM-4型)を用いて測定した。鉛照合電極による測定値(E_M)は、式(1)により飽和硫酸銅電極に対する自然電位(E_{CSE})に換算して評価した。なお、Case1~Case6の断面

修復試験体については、鉄筋の上側と断面修復材上面間および鉄筋の下側とコンクリート下面間の自然電位を測定した。なお、測定は試験体を乾湿繰返し試験装置から取り出した後、20°Cの試験室に3時間放置した後に行なった。また、自然電位は試験体の鉄筋に沿った方向の3位置で測定し、その平均値とした。

$$E_{CSE} = E_M - 800 \quad \text{式(1)}$$

E_{CSE} : 飽和硫酸銅電極に対する自然電位換算値(mV)

E_M : 鉛照合電極による測定値(mV)

また、乾湿繰返し20サイクルを終了した試験体については、鉄筋を取出し腐食状況を目視により観察した。さらに鉄筋の質量減少を測定し、鉄筋全面の鉄筋腐食量を求めた。

(3) 基材コンクリート中の塩化物イオン量および亜硝酸イオン量の測定

断面修復を行った試験体(Case2, Case4)については、乾湿繰返し20サイクルを終了した後に、基材コンクリート中の塩化物イオン量と亜硝酸イオン量を把握するため、基材コンクリート表面から0~4mm, 4~8mmおよび8~12mmの間隔で基材コンクリートを切断し、各々の部分の塩化物イオン量と亜硝酸イオン量を分析した。

4. 実験結果と考察

4.1 鉄筋防錆材が鉄筋の腐食抑制に及ぼす効果

鉄筋防錆の仕様が異なる Case1, Case2 および Case3 の試験体の乾湿繰返しによる自然電位の推移を図-5 および図-6 に、鉄筋腐食量を図-7 に、鉄筋の腐食状態を写真-2 に示す。

断面修復材上面-鉄筋上側間の自然電位(以下、 E_{CSE} と略記)について、鉄筋防錆材 A を用いた試験体(Case1, Case2)は、乾湿繰返し試験前はそれぞれ Case1 が-360mV, Case2 が-230mV とばらついたが、20 サイクル後はともに-350mV 程度になった。鉄筋防錆材 B を用いた試験体(Case3)の E_{CSE} は、試験前は-260mV 程度の値を示したが、20 サイクル後は-420mV まで低下した。一方、無補修を想定したコンクリート単独の試験体(Case7)の E_{CSE} は、-500mV 程度で推移した。また、基材コンクリート下面-鉄筋下側間の E_{CSE} は、いずれの試験体も乾湿繰返し試験前、試験後ともに-400~-500mV の値を示した。

乾湿繰返し後の鉄筋の腐食状態の観察より、断面修復した試験体(Case1~Case3)では、断面修復側の鉄筋腐食の進行はほとんど認められなかったが、基材コンクリート側の腐食が少し進行していた。一方、無補修を想定したコンクリート単独の試験体(Case7)では、鉄筋全面での

腐食の進行し、膨張性の錆の発生が認められた。

また、断面修復した試験体(Case1, Case2, Case3)の鉄筋腐食量は、コンクリート単独の試験体(Case7)の 30~40%であった。この鉄筋腐食量は鉄筋全面に対するものであることから、断面修復した試験体では、基材コンクリートに接する鉄筋面の腐食のみが進行したという外観観察の結果を裏付けるものと考えられる。

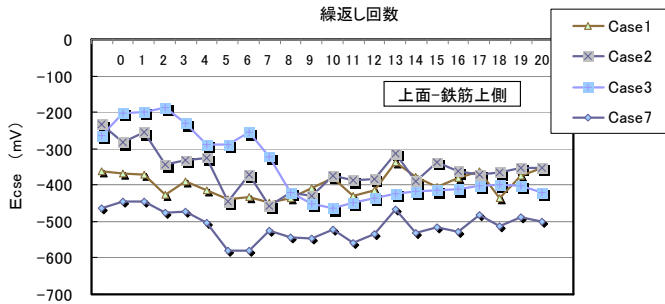


図-5 自然電位の推移(断面修復材上面-鉄筋上側)

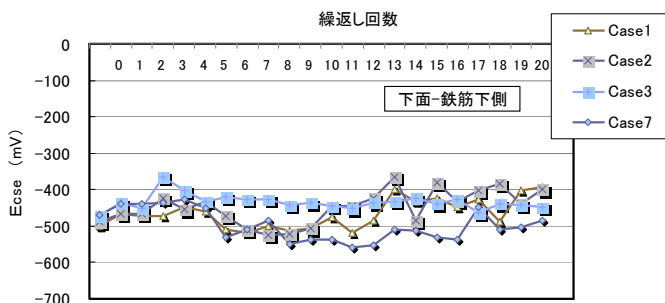


図-6 自然電位の推移(基材コンクリート下面-鉄筋下側)

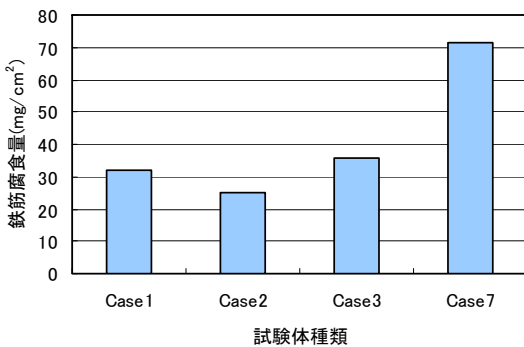


図-7 乾湿繰返し試験による鉄筋腐食量

4.2 補修仕様の相違が鉄筋の腐食抑制に及ぼす効果

補修仕様の相違として、断面修復材の塩分吸着剤添加量が異なる場合(Case2, Case4)、鉄筋防錆材を塗布しない場合(Case5)および断面修復材の表面に含浸系表面保護材を塗布した場合(Case6)における乾湿繰返しによる自然電位の推移を図-8 および図-9 に、鉄筋腐食量を図-10 に、鉄筋の腐食状態を写真-3 に示す。

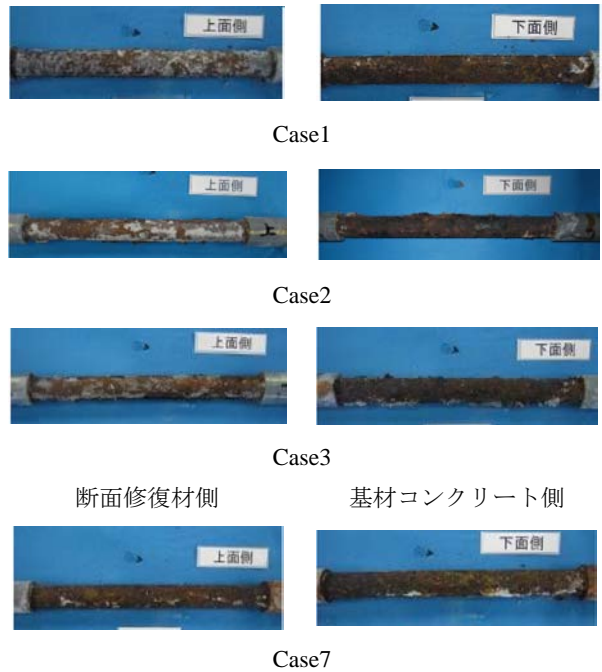


写真-2 乾湿繰返し試験後の鉄筋の腐食状態

断面修復材上面-鉄筋上側間の E_{CSE} の乾湿繰返し試験による推移は、断面修復材の塩化物吸着剤添加量が 1% の場合(Case2)と 5% の場合(Case4)とで明確な相違は認められなかった。また、鉄筋に鉄筋防錆材を施工しない場合(Case5)、断面修復材の表面に含浸系表面保護材を塗布した場合(Case6)とも大きな相違は認められなかった。また、基材コンクリート下面-鉄筋下側間の E_{CSE} は、いずれの試験体も乾湿繰返し試験前、試験後ともに -400~-500mV の値を示した。

乾湿繰返し後の鉄筋の腐食状態の観察より、断面修復材の塩分吸着剤添加量や鉄筋防錆材の施工の有無によらず、断面修復側の鉄筋腐食の進行はほとんど認められなかったが、基材コンクリート側の腐食が少し進行した。また、鉄筋腐食量は、補修仕様によらず 30 mg/cm^2 程度と小さかった。

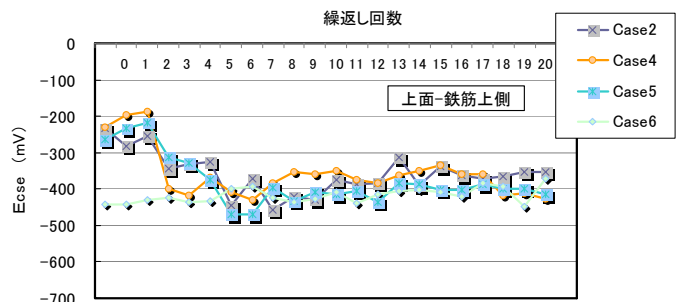


図-8 自然電位の推移(断面修復材上面-鉄筋上側)

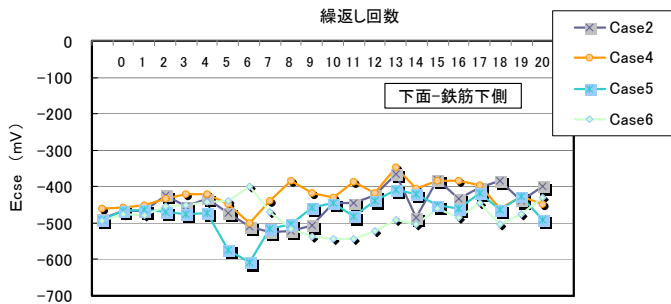


図-9 自然電位の推移(断面修復材下面-鉄筋下側)

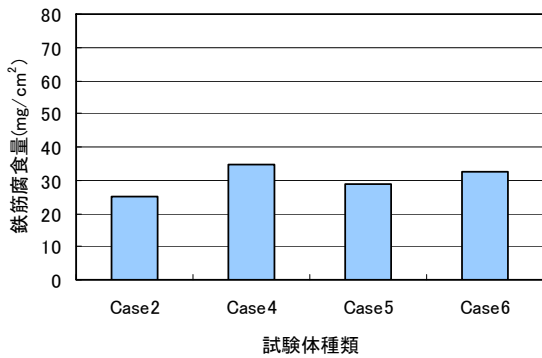
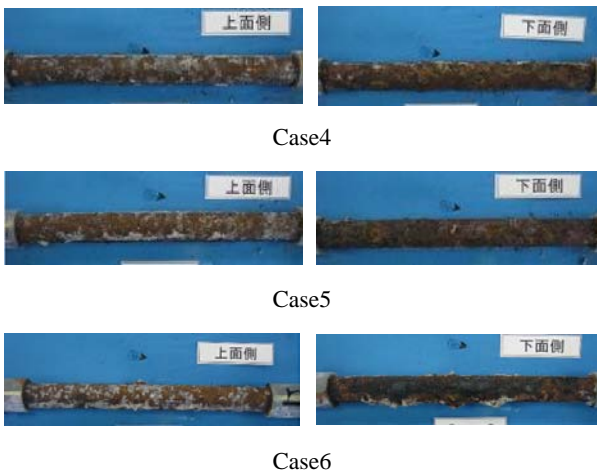


図-10 乾湿繰返し試験による鉄筋腐食量



断面修復材側 基材コンクリート側
写真-3 乾湿繰返し試験後の鉄筋の腐食状態

4.3 基材コンクリートの塩化物イオン量および亜硝酸イオン量の分布

鉄筋防錆材 A を厚さ 1mm で塗布し断面修復材 1% で補修した試験体(Case2)および鉄筋防錆材 A を厚さ 1mm で塗布し断面修復材 5% で補修した試験体(Case4)における乾湿繰返し試験後の基材コンクリート中の塩化物イオン量の分布を図-11 に、亜硝酸イオン量の分布を図-12 に示す。また、亜硝酸イオンと塩化物イオンのモル比($\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$)の分布を図-13 に示す。

塩分吸着剤添加量が 5% の断面修復材を用いた場合は、塩分吸着剤の塩化物イオン吸着および亜硝酸イオンの放出効果により、コンクリート面から 0~4mm の深さでは、 $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ モル比が 0.8 以上となり、防錆環境が形成されていることが判った。しかし、4mm より深い箇所では $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ モル比が 0.8 以下であった。すなわち鉄筋の背面部分は十分な防錆環境となっていないといえる。

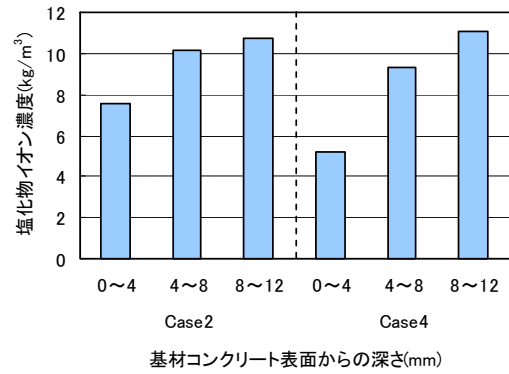


図-11 塩化物イオン濃度の分布

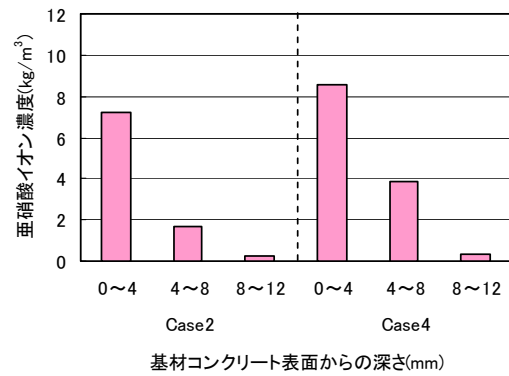


図-12 亜硝酸イオン濃度の分布

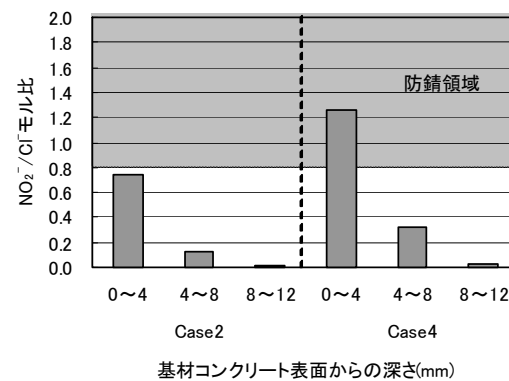


図-13 $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ モル比の分布

Case2 および Case4 の補修仕様について、コンクリート面から 8mm の深さにおける塩化物イオン量と亜硝酸イオン量の拡散による経年変化を差分法により計算し、 $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ モル比を算出した。表-5 に計算に用いた各補修仕様における 1 m^2 あたりの塩化物イオン吸着量と亜硝酸

イオン放出量を示す。また、塩化物イオンの見掛けの拡散係数は、コンクリートが $1.5\text{cm}^2/\text{年}$ 、断面修復材が $0.85\text{cm}^2/\text{年}$ とした。亜硝酸イオンの拡散係数は未測定であるので、塩化物イオンのそれと同じと仮定した。図-14 にコンクリート面から 8mm の深さ(鉄筋の背面に相当)における経過年数による $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ モル比の推定値を示す。推定結果から、Case2 の条件では約 2.5 年で、Case4 の条件では約 1 年で $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ モル比が 1.0 以上となる。

今回の実験は、乾湿繰返しによる促進試験による評価であり、実環境との相違が考えられることから、実環境での暴露による評価試験を実施中である。

表-5 各補修仕様における塩化物イオン吸着量と亜硝酸イオン放出量

補修仕様	塩化物イオン吸着量(mol/m^2)	亜硝酸イオン放出量(mol/m^2)
Case2 ¹⁾	1.44	3.98
Case4 ²⁾	5.22	18.06

1)鉄筋防錆材 A(2mm)+断面修復材 1%(50mm)

2)鉄筋防錆材 A(2mm)+断面修復材 5%(50mm)

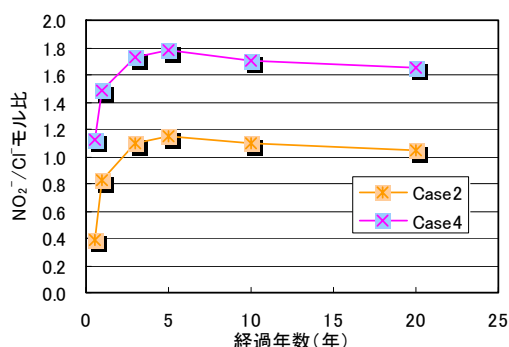


図-14 コンクリート面から 8mm の深さの $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ モル比推定値

5. まとめ

塩害による劣化を受けたコンクリート構造物の補修において、塩分吸着剤を添加した補修材による補修仕様を促進試験により評価し、その結果、以下の知見を得た。

- (1) 塩化物イオンが $10\text{kg}/\text{m}^3$ 程度のコンクリートの劣化した部位の補修を対象に、鉄筋の半分程度までの深さでも適切に補修できるような補修方法を検討した。今回の促進試験の範囲では、塩分吸着剤を 10% 添加した鉄筋防錆材を鉄筋表面およびコン

クリートのはつり面に塗布し、塩分吸着剤を 1% および 5% 添加した断面修復材を施工する仕様を検討したが、促進試験の範囲では 1% と 5% で補修効果に大差はなかった。

- (2) 自然電位により鉄筋の腐食状態を把握する方法は、今回の実験では鉄筋を試験前から予め錆びさせておいたため測定値のばらつきが大きく、適正に評価するのは難しいと考えられる。一方、鉄筋腐食量による評価が、外観の目視観察の結果と一致した。
- (3) 今回の実験では、鉄筋防錆材と断面修復材による補修試験体において、断面修復に接する側の腐食の進行は抑制できたが、基材コンクリートに接する側の鉄筋の腐食の進行がわずかに認められた。
- (4) 塩分吸着剤の塩化物イオン吸着作用および亜硝酸イオン放出作用により、基材コンクリートの表面から 4mm までの深さまでは $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ モル比が 0.8 以上となり防錆環境が形成されたが、それより深い部分では 0.8 以下となり十分な防錆環境が形成されなかった。乾湿繰返しによる促進条件と実条件では両イオンの拡散状態が異なる可能性が考えられ、実条件での暴露による効果を検証している。

PC 橋桁端部を構成するコンクリートの塩害劣化に対する補修は、道路の閉鎖を伴う工事となるため、施工時間の短縮が要求される。今後は、これに対応するために、早期に実用強度を発現するような速硬型の断面修復材にも塩分吸着剤を添加し、同様に塩害補修効果を確認し、実用化を図ることとしている。

参考文献

- 1) Y.P.Virmani, K.C.Cleear and T.J.Pasco, Jr.: Time to Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete Slabs, V.5, Calcium Nitrite Admixture or Epoxy-Coated Reinforced Bars as Corrosion Protection Systems, Report No FHWA-RD-83-012, Federal Highway Administration D.C, 1983
- 2) 立松英信, 佐々木孝彦, 高田 潤: 塩害による鉄筋腐食の診断と抑制に関する研究, コンクリート工学論文集, Vol.11, No.2, pp.11-20, 2000
- 3) 立松英信: 塩分吸着剤による鉄筋の防錆, Re+tech, Vol.4, pp.28-31, 2000
- 4) (社)土木学会: コンクリート標準示方書 [維持管理編], pp.95-96, 2007.12