

論文 亜硝酸塩の鉄筋防錆性能に及ぼす影響に関する基礎的研究

久保田 崇嗣^{*1}・樫原 弘貴^{*2}・添田 政司^{*3}・山田 正健^{*4}

要旨：本研究は、腐食鉄筋に対する亜硝酸リチウムの防錆性能評価について検討を行った。その結果、腐食グレードⅡ程度までの鉄筋に対しては、亜硝酸リチウムによる防錆性能を確認できたが、グレードⅢになると顕著な防錆効果を得ることができなかった。また、ひび割れ補修における先行剤として亜硝酸リチウムを注入して、各種材料で注入した結果、腐食鉄筋に対しても防錆効果が発揮された以外にも、塩化物イオンのひび割れからの侵入抑制に寄与する結果を示した。

キーワード：亜硝酸リチウム、ひび割れ注入、塩化物イオン、腐食鉄筋

1. はじめに

コンクリート構造物の長寿命化対策としての補修が増加している。補修時の不具合や補修後の再劣化が散見されつつあり、不具合や再劣化を起こさないための補修材料の開発が重要となってきた。その中でも亜硝酸リチウムの性能に着目した補修材料が増加している¹⁾。

特に、亜硝酸リチウムは、ASR対策として知られており²⁾、研究事例や実績が多い。それ以外にも、亜硝酸イオンの防錆性能を期待して、亜硝酸リチウムを断面修復材にあらかじめ添加することで、防錆性能や保水性による内部養生効果での耐久性向上を付与したものや³⁾、塩害が想定されるコンクリート構造物に亜硝酸リチウム水溶液を高圧注入することで、鉄筋位置に供給して鉄筋防錆を図る対策が進められている。

亜硝酸リチウムの鉄筋の防錆性能は、主として健全な鉄筋に対する報告や知見が多く、防錆性能が高い材料の一つとして示されつつある。しかし、実際のコンクリート構造物に防錆対策を施す際には、腐食程度が軽微な状態の鉄筋は少なく、対策を施すタイミングによっては、腐食グレードも様々であると考えられる。当然、付与される防錆性能は、大きく異なってくるものと予測される。

そこで本研究では、腐食した鉄筋への亜硝酸リチウムの効果を評価することを目的に、主として2つの試験にて検討した。シリーズ1は、腐食程度の違いが亜硝酸リチウムの防錆性能に及ぼす影響について、模擬細孔溶液を作製し、その中で腐食グレードの異なる鉄筋を用いて亜硝酸塩を添加することで鉄筋防錆性能を評価した。

シリーズ2は、前者の試験において腐食鉄筋においても防錆効果が発揮されることが期待されたことから、例えばひび割れ注入において、注入材の先行剤としてひび割れ部から注入することで、鉄筋防錆が図られるため更なる耐久性の向上につながると考えられる。そのため、

あらかじめひび割れ箇所のみを腐食させた鉄筋を埋め込み、模擬ひび割れを導入したコンクリート供試体を作製した。そこに、先行剤として亜硝酸リチウム溶液を注入した後に、注入材として、エポキシ系樹脂および微細ひび割れの補修機能を有するけい酸塩系表面含浸材を用いて、0.2mmのひび割れに対して注入を行った。先行剤の塩化物イオンに対する防錆性能を自然電位と分極抵抗法により評価した。

2 実験概要

2.1 シリーズ 1：模擬細孔溶液を用いた亜硝酸リチウムの防錆性能

本検討では、コンクリートの細孔溶液を模擬した水溶液中に腐食鉄筋を浸漬させながら防錆性能を評価した。腐食鉄筋は、φ9mm×60mmの磨き丸鋼鉄筋を塩化ナトリウム水溶液に、浸漬と乾燥を繰り返すことで写真-1に示す腐食グレードⅡ、Ⅲに相当するまで腐食させた計2種類を用いた。試験の要因と水準を表-1に示す。模擬細孔溶液は、蒸留水にNaOHを混ぜ、pH13.0に調整したものを基本溶液とした。これにNaClを添加したものと亜硝酸リチウム水溶液を添加することでCl⁻とNO₂⁻のモル比が1, 0.2, 0.05となるように調整した計5水準の溶液を用いた。以下、Cl⁻/NO₂⁻(モル比)で示す。また、鉄筋の端部10mmでは、自然電位および分極抵抗測定のため



写真-1 腐食程度
上：グレードⅡ
下：グレードⅢ

*1 福岡大学大学院 工学研究科資源循環・環境工学 (学生会員)

*2 福岡大学 工学部社会デザイン工学科 博士(工学)(正会員)

*3 福岡大学大学院 工学研究科資源循環・環境工学 博士(工学)(正会員)

*4 福岡大学 工学部社会デザイン工学科 (学生会員)

表-1 要因と水準（溶液中試験）

水準	1	2	3	4	5
溶液	NaOHのみ	NaOH+NaCl	Cl/NO ₂		
腐食グレード			1	0.2	0.05
酸素			有/無		

めに、電位測定用コードを取り付けて、腐食しないように絶縁テープで被覆した。腐食の進展には、溶液中の酸素が影響を及ぼすため、腐食鉄筋を溶液中に浸漬後は、速やかにアルゴンガスを溶液中に透過し、酸素を除去したものと未除去のもの、それぞれの検討を行った。

試験方法は、各種鉄筋をビーカーで作製した各種溶液に温度 20°C の環境で鉄筋を浸漬させながら、鉛照合電極により自然電位を 1 回/週で経時的に測定を行った。測定時以外は、ビーカー内の溶液が大気中に触れないようラップで常に密閉し、酸素除去するものについては、測定の際にアルゴンガスを溶液中に 1 分間透過させて除去を常時行った。自然電位に変化が見られなくなった場合には、日鉄住金テクノロジー（株）社の鉄筋腐食診断器を用いて分極抵抗値の測定を行った。水準ごとに 3 本ずつ腐食鉄筋を浸漬させ、結果はその平均値としている。また、所定の材齢にて各水準の溶液中の NO₂ 量の測定をイオンクロマトグラフィーにより、溶液の pH を pH メータにより測定した。

2.2 シリーズ 2：ひび割れ注入の先行剤としての防錆性能

試験に用いたコンクリートは、セメントに早強ポルトランドセメント（密度 3.04g/cm³）、細骨材には長崎県杵岐産海砂および福岡県玄界灘産海砂（ともに表乾密度 2.58g/cm³）、粗骨材には佐賀県唐津市産砕石（2.80g/cm³）および大分県津久見市産砕石（2.70g/cm³）を用いて表-2 に示す水セメント 45% の配合で作製した。

図-1 には、供試体の概要を示す。コンクリート供試体は、75mm×100mm×200mm のもので、打設時に、中央部にあらかじめ 0.2mm のプラスチック板を埋め込み、コンクリート硬化後に引き抜くことで模擬ひび割れを導入した。埋設した鉄筋は、φ9mm×150mm の磨き丸鋼の中心位置から±15mm の計 30mm の範囲を予め 3% の NaCl 水を含ませた吸水シートを巻き付けて、その後乾燥させることで腐食グレード II 相当まで腐食を促進させた腐食鉄筋を用いた。鉄筋は、腐食箇所部分の中心位置に模擬ひび割れが直交するように埋設した。供試体作成後は、水分を含ませた吸水シートで覆い密閉状態で温度 20°C の環境下で 28 日間の湿封養生を行った。

湿封養生後は、1 日間の乾燥を経てひび割れ注入を行った。表-2 には、ひび割れ注入剤と先行剤の要因と水準を示す。一般的な注入として、III 種のエポキシ樹脂（以下：EP）とけい酸塩系表面含浸材（以下：Si）、けい酸

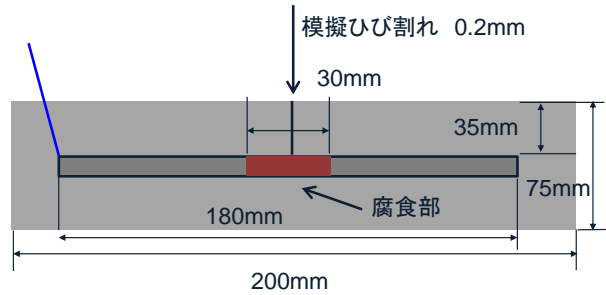


図-1 供試体概要

表-2 要因と水準（シリーズ 2）

ひび割れ幅	注入材
0.2mm	亜硝酸Li + エポキシ樹脂 (EP-Li)
	亜硝酸Li + けい酸塩系表面含浸材 (Si-Li)
	反応促進剤 + けい酸塩系表面含浸材 (Si-反)
	亜硝酸Li + 反応促進剤 + けい酸塩系表面含浸材 (Si-反-Li)
	エポキシ樹脂 (EP)
	けい酸塩系表面含浸材 (Si)

塩系表面含浸材と反応促進材の併用（以下：Si-反）を用いて注入した。ここで用いた反応促進材とは、けい酸塩系表面含浸材の反応に必要なカルシウムを主成分とした材料であり、その中には、表面含浸材と良好な反応を示すために亜硝酸リチウムが含まれているものである⁴⁾。さらに先行剤として 0.4mol/L の亜硝酸リチウム水溶液を 0.8mL 注入して、1 日後の乾燥を経て、各種材料にて注入を行った EP-Li, Si-Li, Si-反-Li, の計 6 水準を設けた。

注入後は、注入材の硬化を行うために温度 20°C・湿度 60% の環境に 3 日間静置した。その後は、塩害環境を想定して、3% 濃度の塩水に湿らせた吸水シート上にひび割れ面を下にして温度 20°C 湿度 80% 環境で静置させ、14 日ごとに温度 20°C・湿度 60% の乾燥環境へ変化させた乾湿繰り返し試験を実施した。

測定項目は、鉛照合電極を用いた自然電位測定、およ

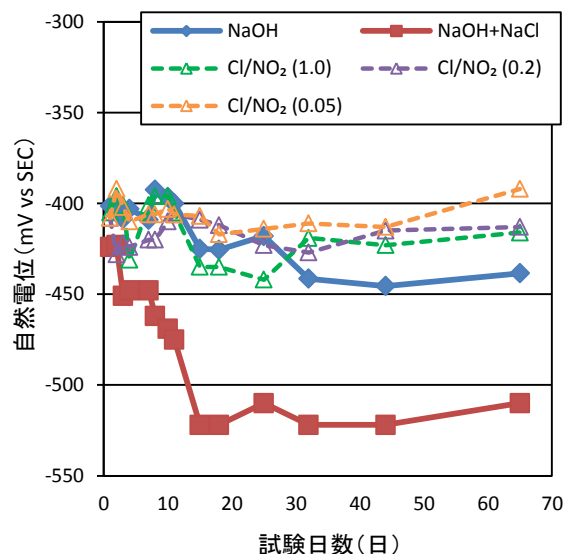


図-2 酸素除去下における自然電位の経時変化（腐食グレード II）

びステンレス板とガラス電極を用いて鉄筋腐食診断器を用い分極抵抗値の測定を行った。また、試験材齢 101 日目では、ひび割れ供試体を解体し、鉄筋位置におけるコンクリート粉末を採取して、JCI-SC4-2004「硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの分析方法」に準拠して電位差滴定装置によりひび割れ部の全塩化物イオン量を求めた。

3. 結果および考察

3.1 シリーズ 1：模擬細孔溶液を用いた亜硝酸リチウムの防錆性能

図-2 には、腐食グレードⅡに相当する鉄筋を用いて酸素除去を行った溶液中での自然電位の経時変化を示す。NaOH の自然電位は、幾分か卑化する傾向を示しているが、浸漬初期から安定しており、高アルカリ環境になったことで不動態被膜が形成されたと考えられる。それに対し、濃度 1% になる様に NaCl を添加したものは、試験初期から腐食が発生したことで自然電位が卑化し、さらに腐食が進展しているのを溶液の経時的な変色から確認した。一方の、亜硝酸リチウムを添加したものは、NaCl が混和されているのにも関わらず、いずれのケースにおいても浸漬初期から電位が安定し、試験材齢 68 日目では、NaOH 水溶液よりもむしろ貴な値となっている。これは、亜硝酸イオンが Fe^{2+} と反応して、酸化被膜が形成せられたと考えられる。なお、基本的な NO_2^- と Fe^{2+} の反応は式(1)として考えられている⁵⁾。

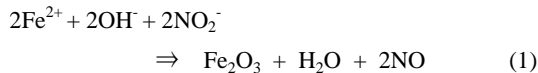


図-3 には、酸素存在下での溶液中での自然電位の経時変化を示している。NaOH+NaCl の自然電位は、酸素除去したものと同様に卑化する結果となった。この溶液に亜硝酸リチウム水溶液を添加した各種溶液では、 Cl/NO_2 が低くなるに従って、長期的な電位は貴を示す傾向となっており、そのいずれもが試験日数 30 日目以降から NaOH よりも貴な値となった。酸素の有無に関らず、 Cl の存在下でも腐食グレードⅡ程度の腐食に対しては、防錆性能を有するものと考えられる。

また、既往の研究における健全鉄筋で同様の試験を行ったものと比較すると⁶⁾、健全鉄筋の場合には $Cl/NO_2(0.2)$ 以下で高い防錆性能が認められる結果となっているが、腐食鉄筋に対しては、低濃度の亜硝酸リチウムでも十分に防錆性能が発揮されている。これは、初期から腐食していることによって、 Fe^{2+} が十分に存在するため、即時に NO_2^- との反応によって酸化被膜が形成されたものと思われる。

図-4 には、一例として試験開始 48 日目で測定した分極抵抗を酸素有と無しのを併せて示す。分極抵抗は、

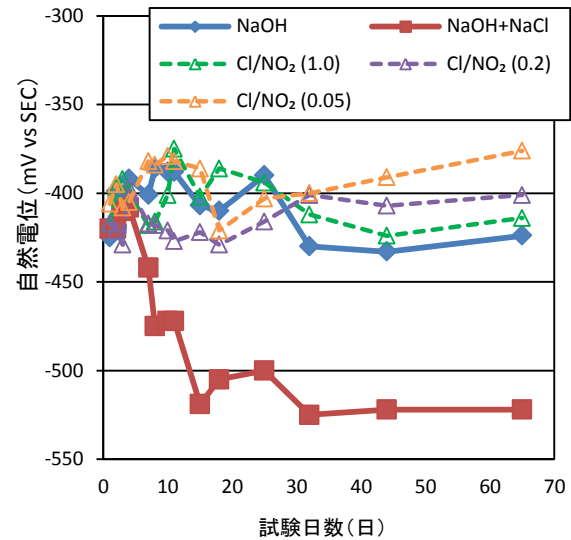


図-3 酸素存在下における自然電位の経時変化(腐食グレードⅡ)

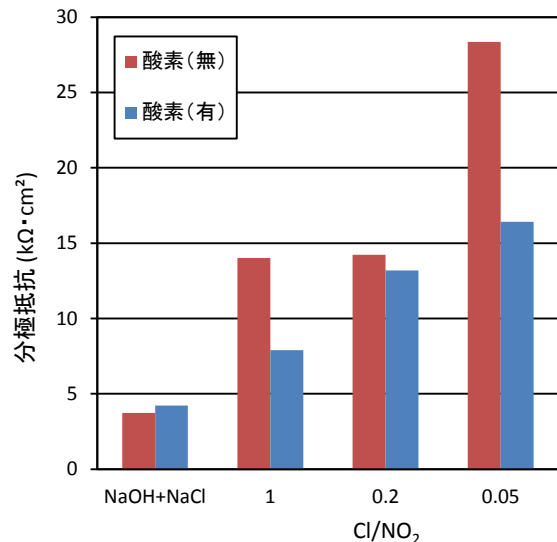


図-4 試験開始 48 日目における各環境下の分極抵抗値(腐食グレードⅡ)

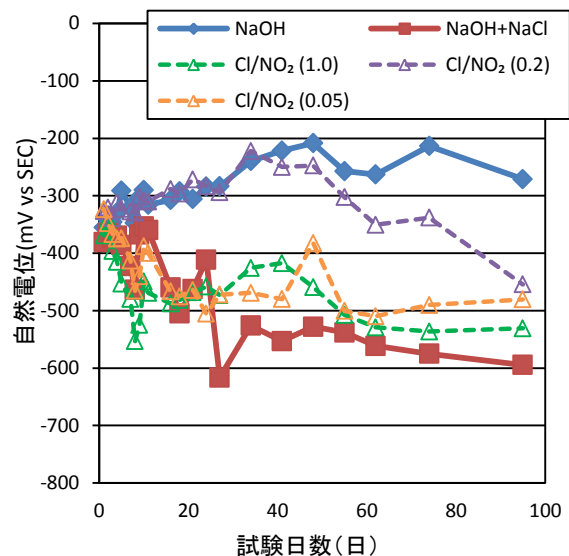


図-5 酸素除去下における自然電位の経時変化(腐食グレードⅢ)

間接的に腐食速度を表す指標として考えることができ、分極抵抗が大きいものほど腐食速度が遅いと判断できる。これを基に考察すると、各種溶液中での分極抵抗は、NaOH+NaCl が酸素の有無に関らず、最も小さくなる結果を示したのに対し、亜硝酸リチウムを添加した場合には、Cl/NO₂が低下するに従って増加しているのが分かる。この結果、腐食グレードⅡ相当の腐食鉄筋に対しては、十分な防錆効果を発揮できるとともに、NO₂が高濃度になるに従って防錆効果も向上することが示唆された。

図-5 は、腐食グレードⅢにおける酸素除去した各種溶液中での自然電位の経時変化を示す。NaOH 溶液の自然電位は、初期から安定し、試験開始 100 日目でも保持されているのに対し、NaOH+NaCl のものは、試験開始 11 日目以降で腐食により明らかに卑化する結果を示した。亜硝酸リチウムを添加したものは、長期的にみると NaOH+NaCl よりもわずかに貴な値となっている程度であり、また NaOH よりも卑となっている。Cl/NO₂の違いでは、(1.0)の自然電位が最も卑であり、Cl/NO₂(0.2)は、むしろ(0.05)よりも試験日数 100 日目においても貴な値となった。亜硝酸リチウムの濃度を高くするほど、腐食抑制が図れると予想していたが、腐食グレードⅢになると、いずれにおいても顕著な防錆性能を確認できず、ある一定以上の濃度になると Cl/NO₂の違いによる明確な差は確認されなかった。

図-6 には、腐食グレードⅢにおける酸素存在下の各種溶液中での自然電位の経時変化を示す。いずれも図-5 に示した酸素無しとの結果と同様の傾向を示した。Cl/NO₂の違いについてみると、長期的には、Cl/NO₂(1.0)が最も卑な値を示し、試験日数 100 日目において Cl/NO₂(0.2)と(0.05)は、同程度の自然電位となった。

以上のことから、グレードⅡ程度までの腐食に対しては、亜硝酸リチウムによる防錆性能を期待できる結果が得られたが、腐食グレードⅢ程度になると、防錆効果は低下し、また高濃度に亜硝酸リチウムを添加してもその性能は、むしろ低下する可能性があることが示唆された。

そこで、試験日数 100 日目において残存している溶液中の NO₂量をイオンクロマトグラフで測定した結果を腐食グレードごとに図-7 に示す。腐食グレードⅢの NO₂量は、いずれの Cl/NO₂においても腐食グレードⅡに比べて少ない結果となった。腐食が進展しているほど、酸化被膜の形成のために消費される NO₂量は、多くなることから腐食グレードⅢになると、長期的に残存している NO₂が少ないため腐食グレードⅡのように防錆効果が発揮されなかったものと考えられた。

図-8 には、試験日数 100 日目における腐食グレードⅢ溶液中の pH を示している。腐食グレードⅢにおける Cl/NO₂(0.05)の pH 値が最も低下していることがわか

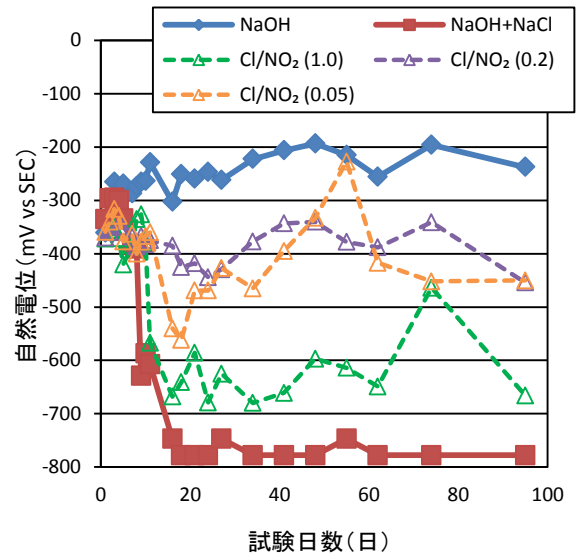


図-6 酸素存在下における自然電位の経時変化(腐食グレードⅢ)

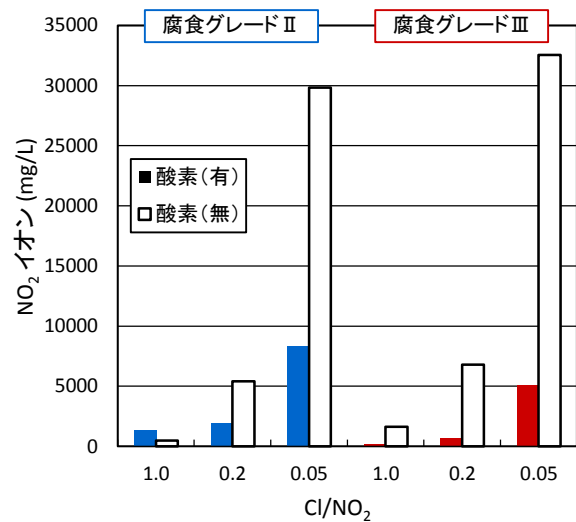


図-7 腐食グレードごとの溶液中 NO₂⁻量

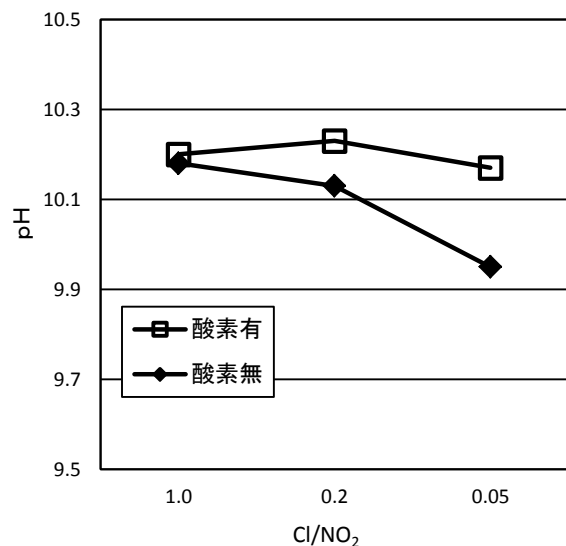


図-8 腐食グレードⅢにおける pH

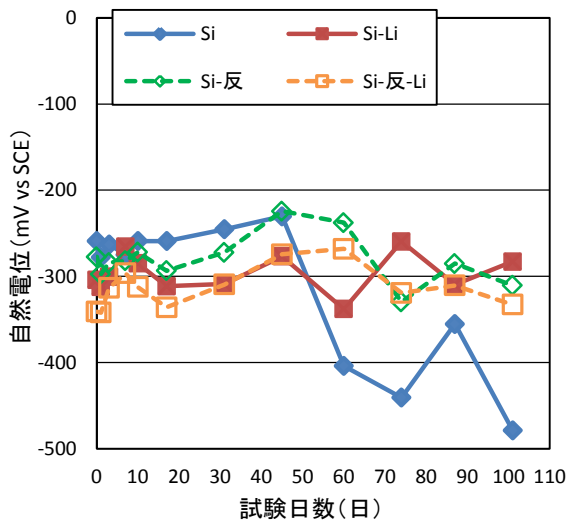


図-9 腐食鉄筋におけるけい酸塩系表面含浸材補修供試体の自然電位経時変化

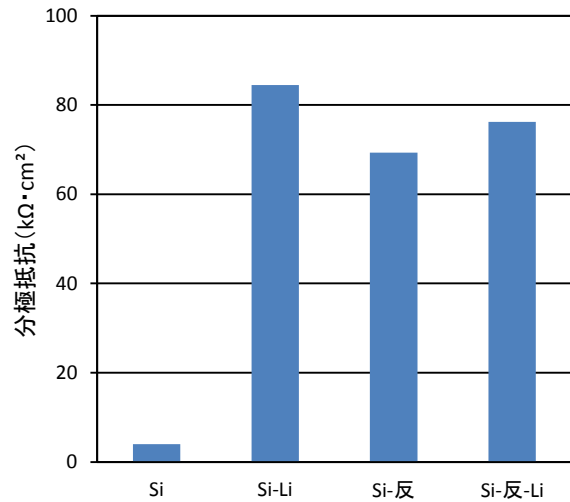


図-10 腐食鉄筋におけるけい酸塩系表面含浸材補修供試体の分極抵抗値

る。測定結果から考察すると、腐食グレードⅢの様に腐食が進行している場合には、式(1)で記した $\text{NO}_2^- + \text{Fe}^{2+}$ の反応において生成される NO 量が最も多いと考えられ、 NO の生成が pH に影響を及ぼしたと推察される。 pH の低下によって不動態被膜を保持できなくなったものと考えられる。 NO の増加に伴う pH への影響については、今後のさらに検討する必要がある。

以上のことから、亜硝酸リチウムを用いて防錆性能を期待できる腐食程度はグレードⅡ相当までが妥当と考えられ、それ以上の腐食グレードに対しては、 pH の低下を招く恐れがあり、亜硝酸の添加量に伴う防錆効果が発揮されなくなる可能性が示唆された。

3.2 シリーズ 2：ひび割れ注入の先行剤としての防錆性能

図-9には、一例として、腐食鉄筋に対してけい酸塩系表面含浸材あるいは反応促進材と併用したひび割れ補修において、先行剤の有無による自然電位の経時変化を示す。自然電位は、腐食鉄筋位置の測定結果である。けい酸塩系のみで補修を行った Si の自然電位は、45日目で-350mV よりも卑化したのに対し、Si に先行剤として亜硝酸リチウムを注入した Si-Li では、100日目においても自然電位が卑化していないのが分かる。また、反応促進材と併用した Si-反と Si-反-Li は、いずれも現時点で電位の卑化は確認されていない。反応促進材を併用することで、けい酸塩単独よりもひび割れ修復性能が高まることや、反応促進材にもけい酸塩系表面含浸材と良好な反応を得るために亜硝酸リチウムが混和されているため⁴⁾、鉄筋防錆が図られたものと考えられる。

図-10には、100日目における分極抵抗の測定結果を示しているが、Si の分極抵抗は最も低く、その他の工法は、いずれも同程度の結果となっている。

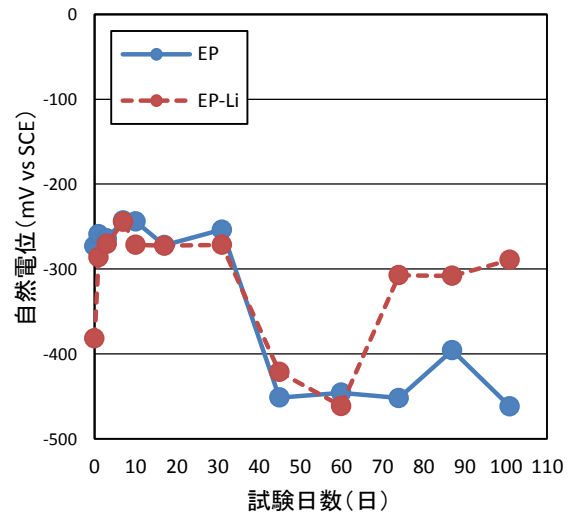


図-11 腐食鉄筋におけるエポキシ樹脂補修供試体の自然電位経時変化

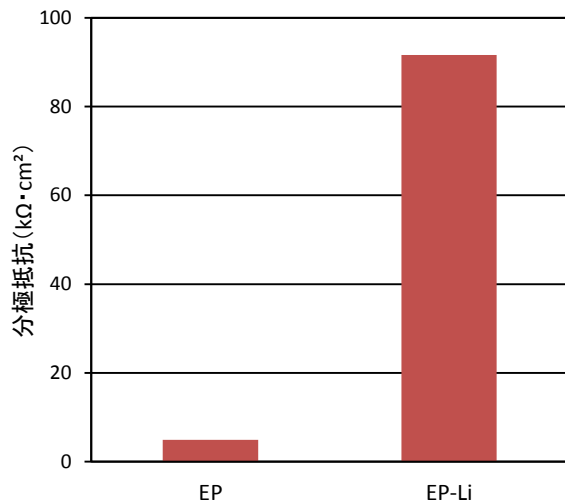


図-12 腐食鉄筋におけるエポキシ樹脂補修供試体の分極抵抗値

図-11は、腐食鉄筋に対して、エポキシ樹脂を用いてひび割れ補修を行った先行剤有無しの自然電位の経時変化を示す。この結果、エポキシ樹脂 EP と先行剤を注入した EP-Li の電位は、いずれも試験開始 45 日目で同様に卑化した。しかし、EP-Li は、74 日目で貴化に転じ、その後の電位は安定している。腐食発生による Fe^{2+} と NO_2^- が反応して酸化被膜を形成したことで自然電位が貴化したと考えられた。

図-12には、100 日目における EP および EP-Li における分極抵抗値を示す。EP-Li の分極抵抗は、EP よりも高くなっており、腐食の進展が遅いのが分かる。亜硝酸リチウムを先行剤として注入することで、エポキシ樹脂との併用において防錆効果が発揮されることが分かった。

図-13には、各種補修方法の違いによるひび割れ位置における全塩化物イオン量を示す。亜硝酸リチウムを先行剤として注入した場合には、同注入剤において全塩化物イオンの浸透が抑制される結果を示した。亜硝酸リチウムには、ひび割れを閉塞させる効果がないため、この点については、今後の検討課題となるが、亜硝酸イオンは、負の電荷であることから、ひび割れ界面に NO_2^- が浸透すると、界面が負の電荷に覆われたことで侵入してきた Cl^- と電気的作用によって侵入し難くなったと思われる。

以上のことから、シリーズ 1 の結果と同様に、先行剤としての亜硝酸リチウムの効果により、グレード II 程度までの腐食に対しては、分極抵抗値が高いことから、その後の腐食の進展を抑制できる可能性が期待された。

4. まとめ

模擬細孔溶液を用いた腐食鉄筋に対する亜硝酸リチウムの防錆性能の評価と亜硝酸リチウムを先行剤としてコンクリート中のひび割れ補修に適用した場合の防錆効果について検討を行った結果、以下の知見を得ることができた。

- 1) 腐食グレード II 程度までの腐食鉄筋に対しては、亜硝酸リチウムによる防錆性能を確認し、濃度が増加するに従って防錆性能が発揮された。
- 2) 腐食グレード III 程度の鉄筋に対しては、亜硝酸リチウムの防錆性能は低下した。高濃度に添加しても pH が低下するため、防錆する鉄筋規準としてグレード II 相当までと考えられた。
- 3) ひび割れ補修に先行剤として亜硝酸リチウムを注入した場合には、いずれの注入剤においても防錆性能が向上する結果を示した。
- 4) 亜硝酸リチウムを先行剤として注入した場合には、塩化物イオンのひび割れからの侵入が低減され、防

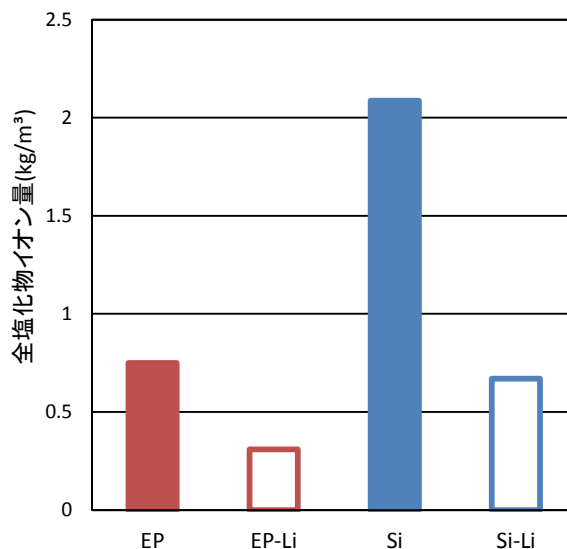


図-13 ひび割れ位置における全塩化物イオン量

錆効果の観点からも有用なひび割れ注入工法であると考えられた。

4. 参考文献

- 1) 福田杉夫, 榊田佳寛, 鹿毛忠継, 亀井雅弘: 中性化した鉄筋コンクリートの補修工法に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.19, No.1, pp.1153-1158, 1997.7
- 2) 金好昭彦, 内田博之, 狩野裕之: 大型コンクリート部材におけるリチウムの ASR 抑制効果に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No.1, pp.403-408, 2001.7
- 3) 松本涼, 樋原弘貴, 添田政司, 林亮太: 亜硝酸塩を添加したモルタルの塩化物イオンに対する防錆性能に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.1093-1098, 2013.7
- 4) 金堀雄吾, 樋原弘貴, 添田政司, 久保田崇嗣, 阿部稜: けい酸塩系表面含浸材に併用する反応促進剤の違いがコンクリートの品質改善に与える影響, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文集, 第 16 巻, pp.529-534, 2016.10
- 5) Nishijima,D, Hazehara.H & Soeda.M, Fundamental study on the corrosion prevention property of nitrite in mortar by electrochemical evaluation. Journal of EASEC: Structural Engineering and Construction, 14, pp.181-184, 2015
- 6) 西嶋大貴, 樋原弘貴, 添田政司: 電気化学的評価による亜硝酸塩の防錆性能に関する基礎的研究, 土木学会第 70 回年次学術講演会 pp.177-178, 2015.9