

## 論文 防錆剤混入ゲル塗布材からコンクリート中への防錆成分の浸透性

青山 實伸<sup>\*1</sup>・有馬 直秀<sup>\*2</sup>・宮口 克一<sup>\*3</sup>・宮里 心一<sup>\*4</sup>

**要旨：**鉄筋コンクリート床版など、雨水の影響を受けない構造部材では、中性化が早く進行している。塩分の影響を受ける環境下では、中性化と塩害の複合劣化が発生する。これらの劣化に対して効率的に予防保全対策を実施する工法として、防錆剤混入ゲルをコンクリート表面に塗布し、防錆成分を浸透させて鉄筋防食を行う方法を考案した。その効果を検証するため、既設 RC 床版から採取したコンクリートコアを用いて、防錆成分の浸透性を調べた。その結果、防錆剤混入ゲル中の防錆成分は直ぐにコンクリート中に浸透して、塗布 1 年後には鉄筋防食に必要な量の防錆成分が鉄筋付近に供給されることを確認した。

**キーワード：**中性化, 塩害, 予防保全, 防錆剤, 防錆剤混入ゲル

## 1. はじめに

1970 年代以降に建設された北陸地方の道路橋の鋼橋鉄筋コンクリート (RC) 床版および RC 中空床版などの雨水の影響を受けない RC 部材では、中性化が早く進行している<sup>1)</sup>。鉄道高架橋等においても 1965 年代以降に建設された構造物は、中性化の進行の早いものが多い傾向にあることを報告されている<sup>2)</sup>。著者らが中性化深さを調べた構造物のうち、設計かぶりの小さい鋼橋 RC 床版や RC 中空床版等の部位は建設後 50 年を経過すると、鉄筋が腐食する確率は 10% 程度になると予測している<sup>3)</sup>。

中性化が生じると、表面に付着した塩分や中性化領域にある塩分は、乾湿繰り返しの影響によって、中性化領域と未中性化領域との境界付近 (以下、未中性化領域との境界付近) に移動・濃縮する現象が生じることを著者らは明らかにしている<sup>4)</sup>。したがって、海砂使用による内在塩分を有する部材や飛来塩分・凍結防止剤散布の環境下にある設計かぶりの小さい構造部材では、中性化深さが大きくなると塩分が鉄筋付近に濃縮され、塩害との複合劣化が生じて鉄筋が腐食する確率は更に高くなることが推察される。

中性化を生じた構造部位の予防保全対策工法としては、塗装による表面被覆や再アルカリ化工法等が提案されている<sup>5)</sup>。著者らは、中性化あるいは中性化と塩害の複合劣化が潜在化した部材に対する予防保全対策工法として高濃度の防錆剤混入モルタルを 2 mm 程度の厚さで塗布して、モルタル中の亜硝酸イオン (防錆成分) を鉄筋付近まで浸透させる工法を提案している<sup>6)</sup>。この工法は、中性化の進行抑止と共に鉄筋腐食の抑制が期待でき、施工工程と施工コストの削減が図れる工法である。

著者らは、中性化あるいは中性化と塩害の複合劣化が

潜在化した部材に対して、さらに効率的かつ効果的に鉄筋腐食を抑制する予防保全対策工法として、コンクリート表面に防錆剤混入ゲルを塗布する工法を考案した。防錆剤混入ゲルは、亜硝酸リチウム水溶液と増粘剤を混合した塗布材である。工法は未中性化領域との境界付近への塩分が移動・濃縮する特性を利用して、防錆剤混入ゲル中の亜硝酸リチウム水溶液を未中性化領域に浸透・拡散させて、腐食環境下にある鉄筋を防錆成分で防食することを意図している。本工法を用いると、防錆剤混入ゲルのコンクリート表面塗布が簡単にでき、塗布量管理が容易にできることから、施工性が向上し効率的かつ効果的な鉄筋防食の実施が期待できる。

本研究では、塩害や中性化等の劣化によって取り替えられる鋼橋 RC 床版下面から採取したコンクリートコアを用いて、防錆剤混入ゲルをコア表面等に塗布し防錆成分の浸透性を調べる基礎実験を行った。実験では、防錆剤混入ゲルの塗布量、中性化している面と中性化なしの面との違い、経時変化等に注目して防錆成分の浸透性を調べた。さらに、防錆剤混入ゲルを用いた予防保全対策工法の適用性に関して考察を行った。

## 2. 実験概要

## 2.1 使用材料

## (1) 防錆剤混入ゲル

防錆剤混入ゲル (ゲル) は、亜硝酸リチウム 40 % 水溶液と変性アクリルアミド系増粘剤を質量比 100 : 6 で混合し、粘度が約 30,000 mPa・s となるように調整している。この粘度は、ローラで塗布作業ができるように選定したもので、塗布量 1000 g/m<sup>2</sup> 程度までローラ塗布が可能である。ゲルを 1000 g/m<sup>2</sup> 塗布すると、亜硝酸リチ

\*1 中日本ハイウエイ・エンジニアリング名古屋 (株) 金沢支店 道路技術部 上席調査役 博士(工)(正会員)

\*2 中日本ハイウエイ・エンジニアリング名古屋 (株) 金沢支店 道路技術部 構造技術課 技術主任 博士(工)(正会員)

\*3 デンカ (株) 青海工場 セメント・特混研究部 主任研究員 博士(工)(正会員)

\*4 金沢工業大学 工学部 環境土木工学科 教授 博士(工)(正会員)

表-1 鋼橋 RC 床版の示方配合

セメント種別	F <sub>ck</sub> (N/mm <sup>2</sup> )	W/C (%)	G <sub>max</sub> (mm)	水 W (kg)	セメント C (kg/m <sup>3</sup> )	粗骨材 G (kg/m <sup>3</sup> )	細骨材 S (kg/m <sup>3</sup> )	AE 剤 (kg/m <sup>3</sup> )
普通	24	50.7	25	152	300	1,186	683	0.75



写真-1 混合後の防錆剤混入ゲルの様子

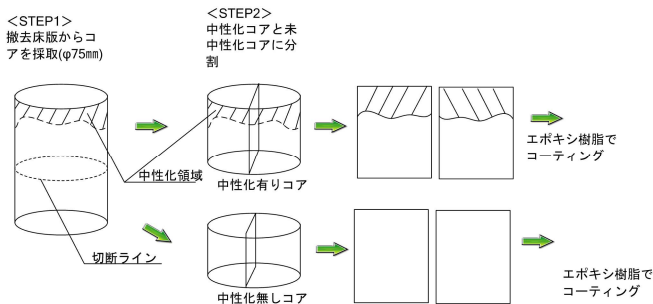


図-1 試験体作成の手順

ウム約 380 g/m<sup>2</sup> を塗布できることになる。混合後の防錆剤混入ゲルの様子を写真-1 に示す。

## (2) コンクリートコア

コアを採取する既設鋼橋 RC 床版は、建設後 41 年が経過し、22 年経過時に劣化が進行していたため車両大型化対応を兼ねて上面増厚工法(220 mm⇒270 mm)によって補強を行った経緯がある。補強後も塩害・中性化等に起因する RC 床版の劣化が進行し RC 床版の取替ることになった。RC 床版の建設時の示方配合を表-1 に示す。

実験に用いるコンクリートコアは鋼橋 RC 床版 (厚さ 270 mm) の下面から取替え直前に採取した。採取位置は、同じ主桁間 (3.0 m) と対傾構間 (5.5 m) にあるひび割れ発生が少ない床版パネルを選定した。採取したコア寸法は径 75 mm、長さ約 150 mm である。

## 2.2 実験方法

### (1) 試験体の作成と屋外曝露

試験体の一覧と実験条件を表-2 に示す。本実験は、中性化している試験体と中性化なしの試験体の違い、ゲル塗布量 (500g/m<sup>2</sup>, 1000g/m<sup>2</sup>) の違い、経過期間 (1 ヶ月, 3 ヶ月, 6 ヶ月, 12 ヶ月) の違いに着目して防錆成分の浸透性状の変化を調べるため、16 種類の試験体を作成して実験を行った。

表-2 試験体の一覧と実験条件

記号	中性化の有無	ゲル塗布量 (g/m <sup>2</sup> )	曝露期間 (ヶ月)
NC-500-1 ヶ月	無し	500	1
C -500-1 ヶ月	有り	500	1
NC-1000-1 ヶ月	無し	1000	1
C -1000-1 ヶ月	有り	1000	1
NC-500-3 ヶ月	無し	500	3
C -500-3 ヶ月	有り	500	3
NC-1000-3 ヶ月	無し	1000	3
C -1000-3 ヶ月	有り	1000	3
NC-500-6 ヶ月	無し	500	6
C -500-6 ヶ月	有り	500	6
NC-1000-6 ヶ月	無し	1000	6
C -1000-6 ヶ月	有り	1000	6
NC-500-12 ヶ月	無し	500	12
C -500-12 ヶ月	有り	500	12
NC-1000-12 ヶ月	無し	1000	12
C -1000-12 ヶ月	有り	1000	12

試験体の作成の手順を図-1 に、採取したコンクリートコアと作成した試験体と実験の種類との関係を図-2 に示す。試験体の作成は、採取した 1 本のコアを高さ方向の 1/2 位置で切断し、さらに半円柱状に切断して、半円柱状の試験体 4 ピースを作成した。下側のコア切断面は中性化なしの試験体の曝露面になる。試験体周囲は中性化しているコア表面および中性化なしの切断面を除いてエポキシ樹脂塗装を行った。

コア表面の半円柱状の切断面では中性化深さを測定した。測定は JIS A 1152 に準拠して、濃度 1.0 % フェノールフタレインエタノール溶液を噴霧し、コア表面から変色した部分までを中性化深さとして測定した。

防錆剤混入ゲルのコア曝露面への塗布は、コア採取から 34 日経過後に実施し、ゲルの塗布量は重量で管理した。作成した試験体は金沢市内の屋外に雨水の影響を受けないようにして曝露した。

### (2) 亜硝酸イオン濃度の測定

曝露後に防錆剤混入ゲルと周辺に塗布したエポキシ樹脂塗装被膜を取り除き、試験体の上面から深さ 40 ~ 80mm までの試験体コンクリートを厚さ 5 mm 毎にスライスカットした。亜硝酸イオン濃度は、スライスカット

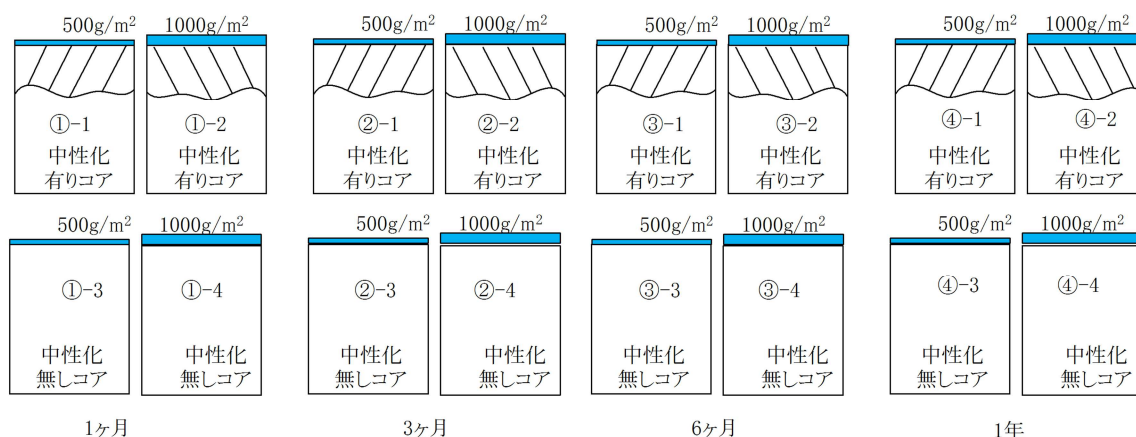


図-2 採取したコンクリートコアと作成した試験体と実験の種類との関係

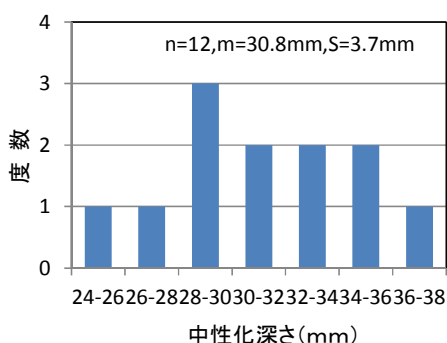


図-3 コアの中性化深さの測定結果の頻度分布

した各深さ毎のコアを微粉碎して、イオンクロマトグラフィーによって「JIS A 1154 硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法(付属書B 硬化コンクリート中に含まれる温水抽出塩化物イオンの分析方法)」に準拠して測定した。分析に使用した装置は電気伝導度検出器、陰イオン交換体はダイネスク AS12A、サプレッサーはダイネスク ERS-500 4mm、溶離液は 2.7mmol/L の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  と 0.3mmol/L の  $\text{NaHCO}_3$  の混合液である。

### 3. 実験結果

#### 3.1 コンクリートコアの中性化深さ

コアの中性化深さの測定結果の頻度分布を図-3に示す。測定結果は、中性化深さの平均値(m) 30.8 mm, 標準偏差(s) 3.7 mm であり、中性化の進行が大きい。試験体に使用したコアの中性化深さは、1ヶ月 33.4mm, 3ヶ月 28.5mm, 6ヶ月 24.4mm, 12ヶ月 34.4mm である。

#### 3.2 防錆成分の浸透状況

##### (1) 浸透状況の経時変化

防錆剤混入ゲル塗布量と中性化の有りに無しに区分して試験体コンクリート中の防錆成分の浸透量分布の経時変化を図-4に示す。図の上段は中性化なし、下段は中性化ありのケースを、図の左側上下段はゲル塗布量 500g/m<sup>2</sup>, 右側上下段はゲル塗布量 1000 g/m<sup>2</sup>の防錆成分の浸透量分布を示す。経時変化に着目した実験結果は、

使用しているコアが異なることから防錆成分の浸透性が多少異なると考えられるために正確な比較はできないが、防錆成分の浸透傾向は、次のようにいえる。1) 1ヶ月経過時の浸透量は、3ヶ月経過時の浸透量の60~100%である。2) ゲル塗布量が多くなると、試験体内部への防錆成分の浸透量も多くなっている。3) 中性化している試験体は時間経過とともに、防錆成分が内部に移動し、より深くまで浸透している。4) 中性化なしの場合は、塗布量 500 g/m<sup>2</sup>では3ヶ月経過以降、塗布量 1000 g/m<sup>2</sup>では6ヶ月経過以降の防錆成分は、ほぼ同じ浸透量分布になっている。5) 12ヶ月を経過した中性化なしの試験体では、表面部の防錆成分濃度が低下している。他方、中性化している試験体にはその現象は見られない。

##### (2) 試験条件の違いによる浸透状況

12ヶ月経過時の各試験条件の違いによる防錆成分の浸透量分布を図-5に示す。各試験体は同じコアから作成されていることから、試験条件の違いがより正確に示されると考える。図から防錆成分の浸透量分布には、次の特徴がより明確に示されている。1) 塗布量が多くなると試験体内部への浸透量は多くなる。2) 中性化なしの試験体は、表面の濃度が大きく内部が小さくなる塩化物イオンの浸透量分布に見られる形状を示している。3) 中性化している試験体の浸透量分布は、表層部の防錆成分が少なく内部が多い形状をしており、中性化なしの試験体に比べると、より深部まで防錆成分が浸透している。

### 4 実験結果の考察

#### 4.1 中性化速度係数

コアの中性化深さの測定値からコアの中性化速度係数を求め、その頻度分布を示すと図-6のようになる。中性化速度係数の平均値(m)は4.8 mm/√年, 標準偏差(s)は1.2 mm/√年である。この値は、著者が過去に調査した鋼橋 RC 床版の平均値 3.0 mm/√年より大きくなっている<sup>3)</sup>。コアを採取した鋼橋 RC 床版の中性化進行は早

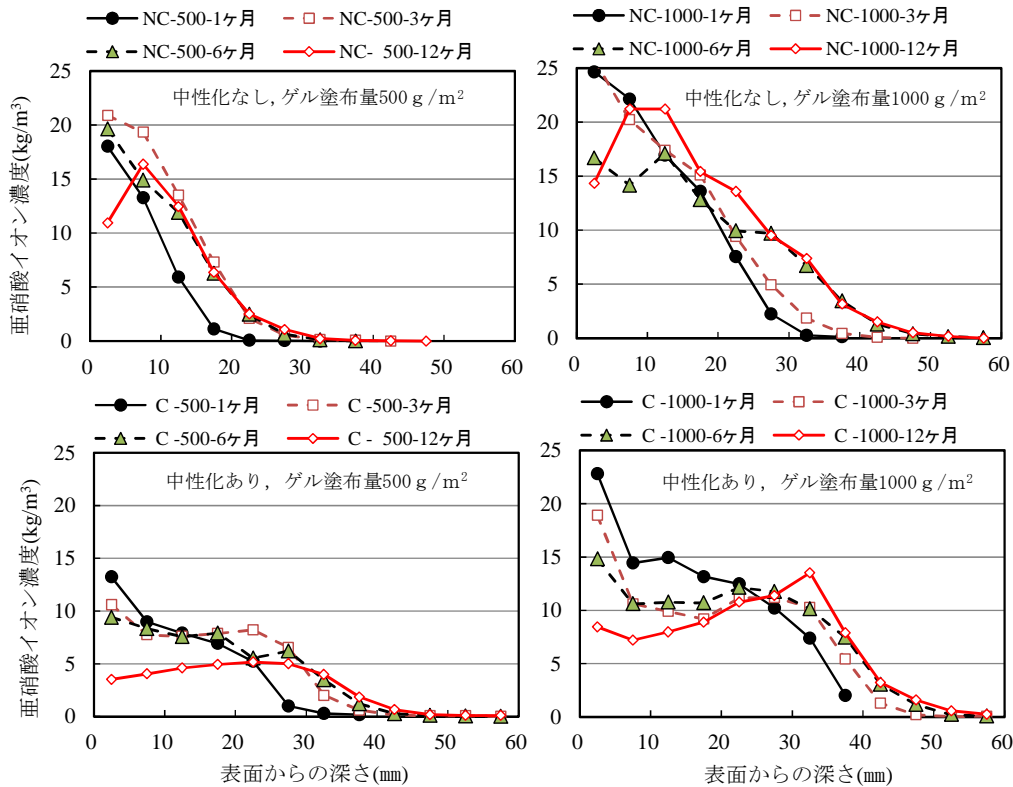


図-4 試験体コンクリート中の防錆成分の浸透量分布の経時変化

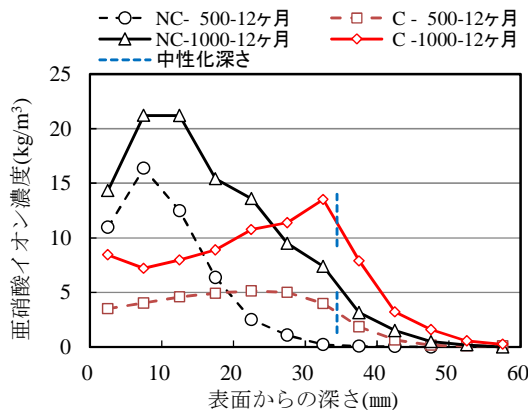


図-5 12ヶ月経過時の各試験条件の違いによる防錆成分の浸透量分布

いといえる。

#### 4.2 防錆成分の浸透性

##### (1) 防錆成分の塗布量

防錆剤混入ゲルの塗布量より塗布された防錆分量(亜硝酸イオン量)を求める。その結果、ゲル塗布量 500 g/m<sup>2</sup> の場合は 164 g/m<sup>2</sup> (塗布量 500 g/m<sup>2</sup> × 亜硝酸リチウム比率 (100/106 × 0.4) × 亜硝酸イオンモル比 46/53 (NO<sub>2</sub>/LiNO<sub>2</sub>)), ゲル塗布量 1000 g/m<sup>2</sup> の場合は 327 g/m<sup>2</sup> (1000 × 100/106 × 0.4 × 46/53) と算定される。

##### (2) 防錆成分の浸透総量

図-4 より試験体に浸透した防錆成分総量の経時変化を求めると図-7 に示すようになる。防錆成分総量は亜硝酸イオン濃度の深さ方向の積分値(面積: 単位 kg/m<sup>3</sup> ·

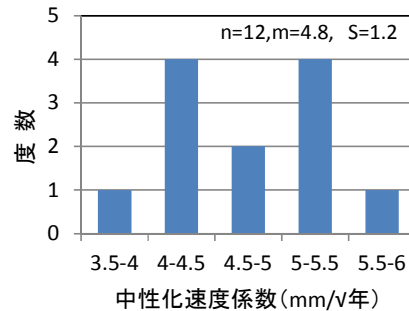


図-6 コアの中性化速度係数の頻度分布

mm) である。防錆成分総量は、中性化ありなしに係わらず概ね近似した値になっている。また、ゲル塗布量 1000 g/m<sup>2</sup> の防錆成分総量の平均値は、ゲル塗布量 500 g/m<sup>2</sup> の防錆成分総量の平均値の 1.9 倍であり、浸透総量は概ね塗布量に比例している。表面に塗布した防錆成分がすべてコンクリート中に浸透すると、コンクリート中の防錆成分総量の算定値は、ゲル塗布量 500 g/m<sup>2</sup> の場合は 164 kg/m<sup>3</sup> · mm, ゲル塗布量 1000 g/m<sup>2</sup> の場合は 327 kg/m<sup>3</sup> · mm となる。図に示される浸透総量は、塗布量からの算定値と比べると差異が生じている。この差異は、ゲル塗布時のゲル付着量の変動に起因すると考える。

上述した事象を勘案すると防錆剤混入ゲル中の亜硝酸リチウム水溶液は、ほとんどが塗布直後に試験体中の空隙に吸水されていると推察する。これは、1ヶ月が経過するとゲル塗布面が半乾きの状態になっていたことから伺える。試験体表面の防錆成分濃度は最大 25 kg/m<sup>3</sup> で

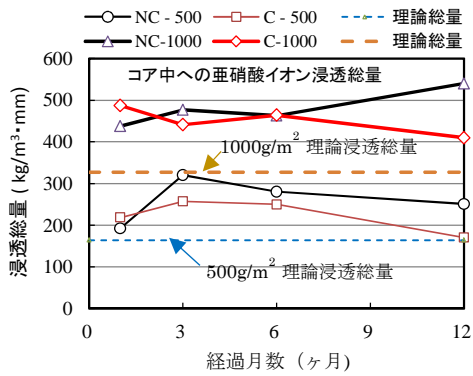


図-7 試験体に浸透した防錆成分総量の経時変化

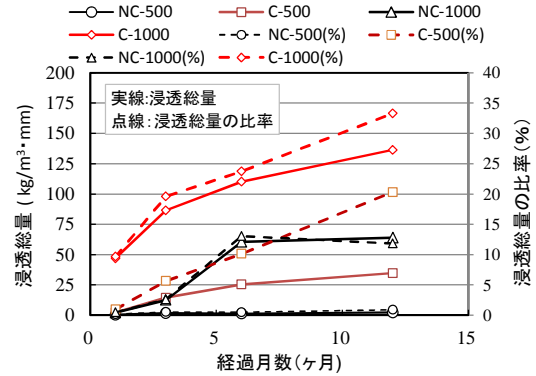


図-8 30 mm 以深への防錆成分浸透総量およびその全浸透総量に対する比率の経時変化

あり、コンクリート中に約 2 % の空隙があれば十分に吸水される量である。

### (3) 試験体深部への防錆成分の浸透総量

鋼橋 RC 床版の設計かぶりである 30 mm 以深への防錆成分浸透総量およびその全浸透総量に対する比率の経時変化を求めて図-8 に示す。図より中性化している試験体は、時間経過に伴って 30 mm 以深への浸透総量およびその全浸透総量に対する比率が増大している。他方、中性化していない試験体は 30 mm 以深への浸透総量およびその比率は小さく、ゲル塗布量 500 g/m<sup>2</sup> の試験体は 30 mm 以深にほとんど到達していない。

中性化している試験体は、防錆剤混入ゲル塗布 1 年後には、表面側鉄筋が配置されている深さ 30 mm~50 mm の防錆成分量の平均値は塗布量 500 g/m<sup>2</sup> で 1.7 kg/m<sup>3</sup>、塗布量 1000 g/m<sup>2</sup> で 6.6 kg/m<sup>3</sup> になっている。ゲル塗布量 1000 g/m<sup>2</sup> の試験体は、仮に塩害と中性化による複合劣化によって表面側鉄筋が腐食する環境になったとしても、十分な防錆成分が供給されて鉄筋の防食環境（亜硝酸イオン濃度/塩化物イオン濃度のモル比 0.8 以上）が形成される<sup>7)</sup>。

### (4) 中性化した試験体の防錆成分浸透性に関する考察

中性化した試験体の 12 ヶ月後の防錆成分浸透量分布と中性化深さ（平均値）の関係を図-9 に示す。図はゲル塗布量 500 g/m<sup>2</sup> の試験体とゲル塗布量 1000 g/m<sup>2</sup> の試験体の状況を示している。防錆成分量の分布形状は、中性化深さ付近で濃度が最大になっている。この分布は塗布量 1000 g/m<sup>2</sup> の試験体で、より明確に示されている。この特徴は、図-4 の下段に示される中性化した試験体の 3 ヶ月および 6 ヶ月経過時の防錆成分浸透量分布においても共通して見られる。この現象は、中性化領域に浸透した防錆成分が大気中の乾湿繰り返しの影響を受け、未中性化領域との境界付近に移動・濃縮し、未中性化領域に拡散することによって生じていると推察する。

この移動・濃縮する現象は、塩害環境下の塩化物イオンでも確認されている<sup>8)</sup>。著者は、中性化領域に浸透し

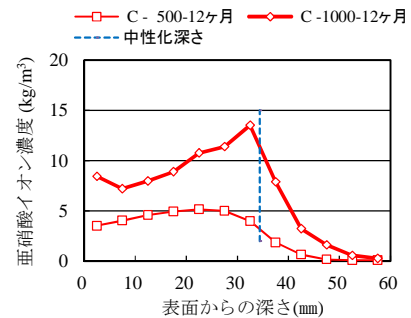


図-9 中性化した試験体の 12 ヶ月後の防錆成分浸透量分布と中性化深さ（平均値）の関係

た塩化物イオンが未中性化領域との境界付近へ移動・濃縮する現象を、図-10 に示すように考察している。中性化した領域は、吸水過程で半日程度で高い飽和度になり、乾燥過程で水分が短時間に逸散する。他方、未中性化領域は、吸水過程で短時間に内部空隙に水分が浸透して飽和状態近くに達するが、内部空隙中の水分が逸散しにくいことを確認している<sup>4)</sup>。この性状の違いによって、未中性化領域に浸透した塩化物イオンは外部の乾湿繰り返しの影響を受けて吸水と水分逸散が繰り返され、未中性化領域との境界付近へ移動・濃縮する現象が生じると推察している<sup>8)</sup>。また著者らは、実際の構造物で浸透した塩化物イオンが未中性化領域との境界付近に移動・濃縮している事象をコアの切断面の EPMA 観察によって確認している<sup>4)</sup>。

ゲル中の亜硝酸リチウム水溶液においても同様な現象が生じると考える。亜硝酸リチウム水溶液は比較的短時間にコンクリート内部に吸水されたと推察する。乾燥過程での水分逸散は、コンクリート表面から始まり、時間の経過とともに次第に内部に向かって進み、この過程において水分に含まれる防錆成分は、次第に内部に向かって濃縮されていくと考える。内外の湿度勾配が乾燥側にある状態が長時間続くと、乾燥部分が未中性化領域との境界付近まで進み、濃縮された防錆成分を含む水分が未中性化領域に浸透し拡散すると推察する。

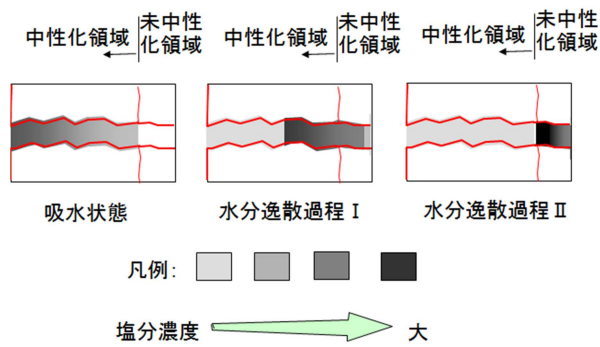


図-10 細孔での塩分移動・濃縮現象の模式図

また、図-4で12ヶ月経過時に中性化なしの試験体で表面部の防錆成分濃度が低下している現象は、1年間に中性化が進行して、防錆成分が未中性化領域に移動したことによって生じたと推察する。

#### 4.3 補修材としての適用性

防錆剤混入ゲルを中性化したコンクリートに塗布すると、防錆成分が未中性化領域との境界付近に移動・濃縮して鉄筋付近に短期間に多くの防錆成分が供給される特性を有する。この特性を活用すれば、中性化あるいは中性化と塩害の複合劣化が潜在化した部材に対して、効率的かつ効果的な予防保全対策を実施できると考える。

この工法は、ゲル塗布が簡単に施工でき、塗布量管理も容易にできる。適用できる構造物は、防錆剤混入ゲルを塗布する関係上、雨水でゲルが洗い流されない部位である必要がある。また、安全上、塗布後のゲルに人が触れない位置にある部位である必要がある。これらの観点から、鋼橋RC床版やRC中空床版橋の主版等へ適用が有効と考える。

工法を確立するための今後の課題として、適切な塗布量の設定、材料の供給方法、現場での施工管理手法、施工歩掛の把握などがある。これらの課題に関して、さらに検討を加えていく必要がある。

#### 5. まとめ

防錆剤混入ゲル塗布材からコンクリート中への防錆成分の浸透性に関する研究で得られた知見をまとめると、次のようになる。

- 1) 防錆剤混入ゲル中の亜硝酸リチウム水溶液は、ほとんどが塗布直後に試験体中の空隙に吸水されると推察する。
- 2) 中性化している試験体は、時間経過に伴って30mm以深への浸透総量およびその全浸透総量に対する比率が増大する。他方、中性化していない試験体は30mm以深への浸透総量およびその比率は小さく、ゲル塗布量500g/m<sup>2</sup>の場合は30mm以深に到達していない。

- 3) ゲル塗布量1000g/m<sup>3</sup>の塗布1年後には、仮に塩害と中性化による複合劣化によって表面側鉄筋が腐食環境になったとしても、鉄筋の防食環境を形成するのに十分な防錆成分が供給されるといえる。
- 4) 中性化した試験体の防錆成分浸透量の分布形状は、中性化深さ付近の濃度が最大になっている。これは、中性化領域に浸透した防錆成分が乾湿の繰り返しの影響を受け、未中性化領域との境界付近に移動・濃縮する現象によって生じると推察する。
- 5) 防錆剤混入ゲルを中性化したコンクリートに塗布すると、防錆成分が未中性化領域との境界付近に移動・濃縮して鉄筋付近に短期間に多くの防錆成分が供給される特性を活用すれば、中性化あるいは中性化と塩害の複合劣化が潜在化した部材に対して、効率的かつ効果的な予防保全対策を実施できると考える。

#### 参考文献

- 1) 青山實伸, 石川裕一, 足立嘉文, 西尾守広: 北陸地方での道路構造物の中性化深さの進行特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.635-640, 2010
- 2) 石橋良忠, 古谷時春, 浜野直行, 鈴木博人: 高架橋等からのコンクリート片剥落に関する調査研究, 土木学会論文集, No.711/V-56, pp.125-134, 2002.8
- 3) 足立嘉文, 川原和弘, 青山實伸: 北陸地域でのコンクリート構造部位の中性化進行状況と計画保全の必要性, 高速道路と自動車, 第53号, 第9巻, pp.38-42, 2010.9
- 4) 青山實伸, 有馬直秀, 北川勝明, 川村満紀: 中性化領域における塩分移動メカニズムに関する考察, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.817-822, 2013
- 5) 土木学会: コンクリート標準示方書[維持管理編], pp.158-160, 2013
- 6) 藤田竜輔, 宮里心一, 有馬直秀, 青山實伸: 中性化と塩害の複合劣化に対する防錆剤混入被覆モルタルによる補修方法の開発, 第68回土木学会年次学術講演会講演概要集, No.5, pp.553-554, 2013
- 7) 青山實伸, 平野誠志, 浅江大介, 鳥居和之: 防錆剤混入モルタルによる塩害コンクリート中の鉄筋の防食効果, コンクリート工学年次論文集, Vol.27, No.1, 2005
- 8) 青山 實伸, 石川裕一, 武内道雄, 川村満紀: 中性化の進行した道路構造物の塩化物イオン浸透特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.809-814, 2011