

論文 塩害劣化を受けたコンクリートへの亜硝酸リチウム圧入工法の適用性に関する基礎的研究

児島 あかり*1・樫原 弘貴*2・添田 政司*3・大塚 柚人*4

要旨：本研究は、塩害劣化を受けたコンクリート構造物に対して亜硝酸リチウムの圧入工法の適用性について検討を行ったものである。この結果、亜硝酸リチウムを鉄筋に供給することで、腐食の程度に関らず、腐食環境が圧入量に従って改善されることが分かった。また、腐食速度を 1/10~1/20 に抑制できる結果が得られている。ただし、亜硝酸イオンは、 Fe^{2+} との反応によって減少するため、Cl⁻が継続的に供給される様な環境では、長期的な劣化抑制を図るために NO_2^-/Cl^- (2.0) が望ましいと考えられた。

キーワード：亜硝酸リチウム、塩化物イオン、亜硝酸イオン、鉄イオン、鉄筋腐食

1. はじめに

海洋環境や山間部等での凍結融解剤の使用などから塩害によるコンクリートの劣化が顕在化してきており、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きている。

とりわけ、亜硝酸リチウムは、鉄筋防錆効果が期待できることや ASR を抑制すると言われており、正の電荷を帯びたリチウムイオン (Li⁺) と負の電化を帯びた亜硝酸イオン (NO₂⁻) とが結合することで水に溶けやすい性質を有しているため、その汎用性から様々な補修技術に用いられてきている¹⁾。

特に、亜硝酸リチウムは、ASR 対策や断面修復材に混和することで鉄筋防錆や再劣化を抑制できる研究事例や実績が多い^{2) 3)}。それ以外に、近年では、進展期や加速期の塩害劣化の段階におけるコンクリート構造物に対して、亜硝酸リチウムを直接コンクリートに内部圧入することで、劣化の進展を抑制する取り組みが進められている^{4) 5)}。

ただし、内部圧入工法による亜硝酸リチウムの防錆性能に関する知見は、主に健全な鉄筋に対する報告が多く、防錆性能が高い技術として示されてきているが、実際の塩害劣化が進行しているコンクリート構造物に内部圧入工法を適用する場合には、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、ひび割れを伴う加速期相当の腐食グレードを示すものや内在する塩化物量も様々であると考えられる。よって、付与される防錆効果は、大きく異なってくると予想される。

そこで本研究は、塩害劣化を受けたコンクリート構造物における亜硝酸リチウムの内部圧入工法の適用性について検討を行った。具体的には、ひび割れ発生に伴う

腐食状態を模擬し、さらに腐食グレードが異なる鉄筋を埋設したコンクリートに亜硝酸リチウム水溶液の圧入量を変えた供試体を作製した。その後は、腐食を促進するための環境に静置させながら、自然電位や分極抵抗法による防錆性の評価、ならびに実際に供試体を解体して、内部の腐食状況について検討を行った。

2. 実験概要

2.1 供試体概要および配合

供試体は、セメントに普通ポルトランドセメント (密度 3.16g/cm³)、細骨材に福岡県玄界灘産海砂 (2.58g/cm³)、粗骨材に福岡県産砕石 (2.67g/cm³)、を用いて水セメント比 55% で、150×150×150mm の亜硝酸リチウム圧入供試体ならびに 100×100×150mm の非圧入供試体の 2 種類を作製した。表-1 には、作製したコンクリート配合を示しており、塩害環境を模擬するために、予め内在 Cl⁻量として 5kg/m³ 添加した。

また、いずれの供試体もかぶり 40mm の位置に Φ10×130mm の磨き丸鋼鉄筋を 2 本、同形状のステンレス丸棒を 1 本配筋した。また、埋設した鉄筋は、腐食無し鉄筋、腐食グレード I 相当、腐食グレード II 相当の鉄筋を供試体ごとに埋設した。図-1、図-2 には、作製した供試体の概要を示す。腐食鉄筋は、銅板と磨き丸鋼鉄筋を電気的に通電させて 1%NaCl 水溶液中に浸漬させながら、直流電源装置にて一定電圧を流して鉄筋の腐食を促進させた。グレード I 相当の鉄筋は 5V の電圧を 15 分

表-1 作製したコンクリート配合

W/C (%)	単体量 (kg/m ³)				AE減水剤	AE剤	Cl ⁻ 量 (kg/m ³)
	水	C	S	G			
55	165	300	831	1009	4.8	1.2	5

*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 福岡大学大学院 工学研究科資源循環・環境工学 (学生会員)

間流した後、温度 20℃、湿度 60%の環境下に 24 時間静置させて作製した。グレードⅡ相当では、15V の電圧を 30 分間流し、24 時間同環境で静置させた後、再び 15V の電圧を 30 分間流して作製した。腐食グレードは、腐食が進行しているものほど、電気抵抗が増加することから、打設前に DC/AC マルチメータより鉄筋のみの抵抗値を測定することによって分類を行った。表-2 に示すように、鉄筋の抵抗値が 25kΩ~75kΩ まで範囲を示したものを腐食グレードⅠ、90kΩ~130kΩ の範囲を示したものを腐食グレードⅡとした。表中において、腐食無：G0、グレードⅠ：G1、グレードⅡ：G2 と表記している。供試体の養生は、亜硝酸リチウム水溶液の圧入期間を短縮する目的で、温度 20℃、湿度 60%の 28 日間の気中養生とした。亜硝酸リチウムの内部圧入方法は、図-1 に示すように φ10mm のドリルで深さ 80mm まで削孔し、圧入ピンを取り付けて 40%濃度の亜硝酸リチウム水溶液を入れたカプセルを取り付けた。その後は、コンプレッサーを用いて、0.3~0.5MPa で所定量の亜硝酸リチウム水溶液を最大 7 日間かけて圧入した。圧入量は、内在 Cl⁻量 5kg/m³ に対して、NO₂⁻/Cl⁻が 1.0, 2.0 になるように設定した。(以下、M1, M2, 非圧入を M0 と記す。) 圧入後は、温度 20℃、湿度 90%の湿潤環境に静置させながら、自然電位および分極抵抗の定期測定を行った。なお、圧入期間中にも自然電位に変化が見られる可能性があるため、自然電位については圧入以前より測定を行っている。測定開始 190 日目以降は、実際に供試体を解体して、亜硝酸リチウムの浸透状況、鉄筋の腐食状況、ならびに各種イオン量の測定を行った。

2.2 試験方法

(1) 自然電位

自然電位は、鉛照合電極を用いて DC/AC デジタルマルチメータにより測定を行った。測定した後は、銅硫酸銅電極(CSE)の電位に変換した。

(2) 分極抵抗

分極抵抗の測定方法は、埋設したステンレス丸棒を鉄筋の対極として用い、分極抵抗測定器を用いて行った。二周波数の矩形波交流を用い、測定周波数は高周波 400Hz、低周波 0.1Hz とした。分極抵抗値は、得られた見かけの分極抵抗値に埋設した鉄筋の表面積を乗じて算出した。自然電位は銀塩化銀電極 (Ag/AgCl) を鉄筋直上の試験体表面に設置して測定した後、銅硫酸銅電極 (CSE) の電位に変換した。

(3) 亜硝酸イオンの浸透範囲

亜硝酸イオンの浸透範囲は、注入直後に図-3 に示す様に鉄筋上面でカットした面を用いたケースと、190 日目における浸透範囲は、鉄筋位置での粉体試料を採取する必要があったことから、図-4 に示す位置にて供試体

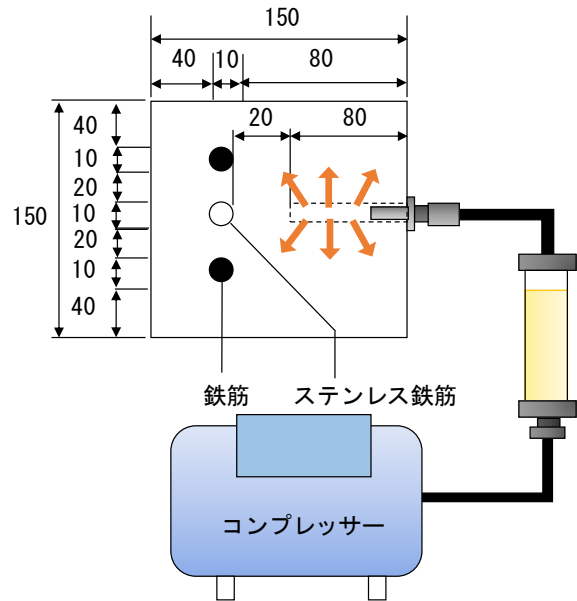


図-1 亜硝酸リチウムの圧入供試体および圧入方

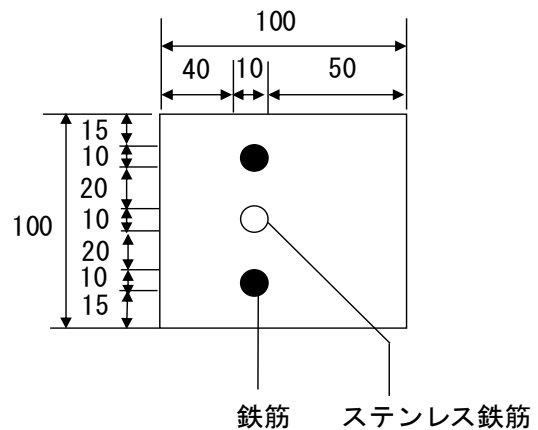


図-2 非圧入供試体

表-2 腐食グレードと抵抗値

供試体 No	腐食無		供試体 No	腐食グレードⅠ		供試体 No	腐食グレードⅡ	
	鉄筋	抵抗値 (kΩ)		鉄筋	抵抗値 (kΩ)		鉄筋	抵抗値 (kΩ)
1	G0-1	0.49×10 ⁻⁴	7	G I-1	72.55	13	G II-1	119.70
	G0-2	0.42×10 ⁻⁴		G I-2	48.28		G II-2	120.35
2	G0-3	0.40×10 ⁻⁴	8	G I-3	76.50	14	G II-3	110.76
	G0-4	1.33×10 ⁻⁴		G I-4	34.35		G II-4	127.25
3	G0-5	1.85×10 ⁻⁴	9	G I-5	63.29	15	G II-5	97.23
	G0-6	1.13×10 ⁻⁴		G I-6	25.26		G II-6	106.25
4	G0-7	1.42×10 ⁻⁴	10	G I-7	70.55	16	G II-7	112.34
	G0-8	1.72×10 ⁻⁴		G I-8	43.51		G II-8	109.33
5	G0-9	1.24×10 ⁻⁴	11	G I-9	61.72	17	G II-9	112.14
	G0-10	1.69×10 ⁻⁴		G I-10	75.49		G II-10	116.77
6	G0-11	1.02×10 ⁻⁴	12	G I-11	47.68	18	G II-11	92.56
	G0-12	0.50×10 ⁻⁴		G I-12	57.70		G II-12	95.83

を割裂した。いずれも亜硝酸イオンに茶褐色の呈色反応を示すトルエンジイソシアネート (TDI) 試薬を塗布した。この方法により、供試体内部における亜硝酸イオンの浸透範囲を確認した。

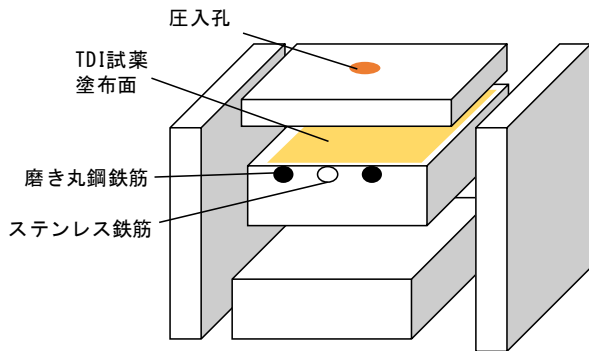


図-3 圧入直後に解体した供試体カット図

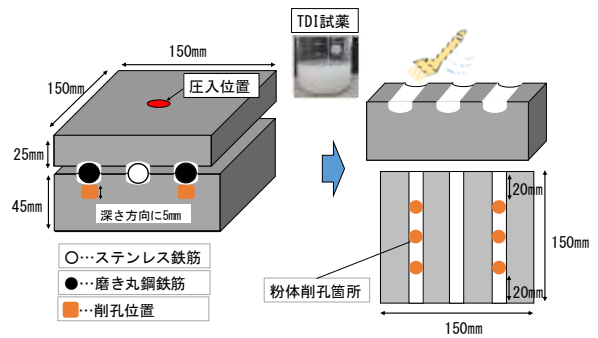


図-4 190日目に解体した供試体における粉体採取位置

(4) 各種イオン量測定

解体した後、図-4に示すように鉄筋跡に沿って、3ヶ所、1ヶ所あたり5mmごとに20mmの範囲までφ9mmのコンクリートドリルにて削孔粉を採取した。測定溶液は、削孔粉 0.300±0.001gを蒸留水 30±0.002gに混合した後、温度 20℃の環境下で 24 時間攪拌した。その後は、ブフナー漏斗により混合溶液を容器内に残留分が生じないように吸引濾過を行った。その溶液をイオンクロマトグラフィーにより、NO₂量の測定を行った。また、同じ測定溶液を用いてデジタル吸光光度計により Fe²⁺量の測定を行った。

(5) 鉄筋腐食状況

解体後に取り出した鉄筋は、デジタルカメラを用いて外観観察を行った。また、腐食面積率は、鉄筋にセロハンを巻きつけて、腐食箇所を描写した後に画像処理により算出した。腐食重量は、JCI-SCI「コンクリート中の鋼材の腐食評価方法」に準拠して、濃度 10%のクエン酸二アンモニウム水溶液に 2 日間浸漬した後に、腐食生成物を除去した。その後、腐食前と腐食後の重量差から腐食重量を算出した。

3. 結果および考察

図-5は、NO₂/Cl⁻ (1.0) とした圧入供試体および非圧入供試体における自然電位の経時変化を示す。なお、凡例における G0~2 および M0, M1 は、埋設鉄筋の腐食グレードおよび NO₂/Cl⁻をそれぞれ表している。この結果、非圧入供試体 (M0 シリーズ) の自然電位は、腐食グレードに関わらず、いずれもが 67 日以降から卑化しているのに対し、圧入した供試体は、いずれもが圧入前よりも貴化する傾向を示した。その後も自然電位は、安定しており、腐食グレードによる明確な違いは確認されなかったが、腐食グレード II 相当が最も貴な値を示していた。

図-6には、NO₂/Cl⁻ (2.0) とした M2 シリーズおよび非圧入供試体 M0 シリーズの自然電位の経時変化を示す。圧入した供試体の自然電位は、図-4 に示した NO₂/Cl⁻ (1.0) と同ように、いずれの供試体も圧入直後である 67 日目辺りから僅かではあるが貴化する傾向を示し、その

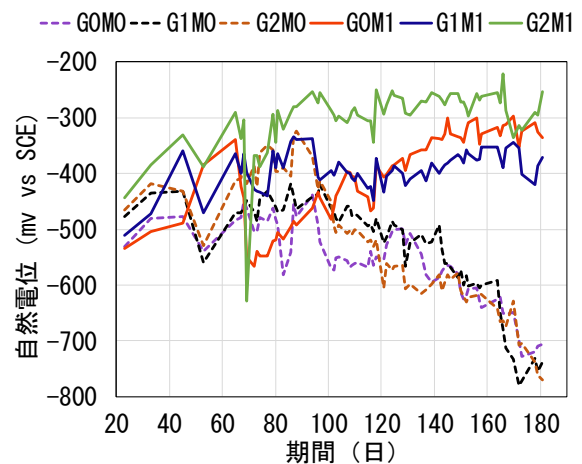


図-5 M0 シリーズおよび M1 シリーズにおける自然電位の経時変化

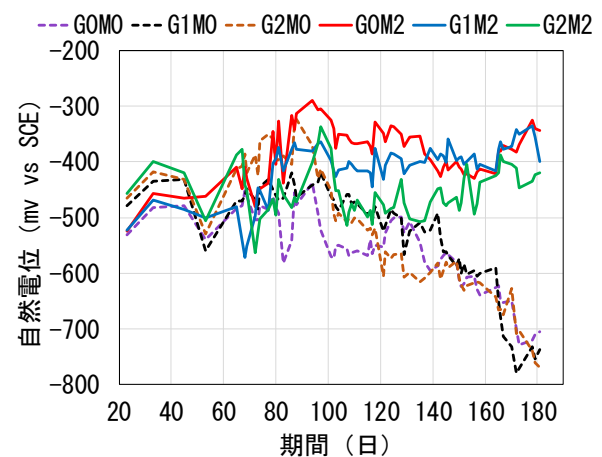


図-6 M0 シリーズおよび M2 シリーズにおける自然電位の経時変化

後も安定しているのが分かる。腐食した鉄筋に対しても、防錆効果を確認することができた。ただし、腐食鉄筋に対する亜硝酸イオンの防錆メカニズムは、未だ明らかになっていないが、これまでの知見をまとめると、NO₂が鉄筋から溶出した Fe²⁺と反応することで酸化被膜が形成されて、自然電位が長期的に安定状態を保持できたこと

6)。また、亜硝酸イオンが供給されたことでアノード電流が大きく抑制されたことや、亜硝酸イオンが鉄筋表面に吸着することで塩化物イオンとの接触が制限されたことが考えられる⁷⁾⁸⁾。これらの防錆効果への相互作用については、今後の検討課題としたい。

以上のことから、圧入した供試体の自然電位には、腐食グレードや圧入量による明確な違いは確認されなかったことから、 $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ (1.0) 以上になるように圧入量を設定することで、防錆効果が得られると考えられた。

図-7 は、解体前に測定した各種供試体における分極抵抗の結果を示す。非圧入供試体の分極抵抗は、いずれの腐食グレードにおいても $10\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であった。分極抵抗値が $20\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 程度よりも小さくなると、腐食が進行する環境にあると言われており、そのため非圧入供

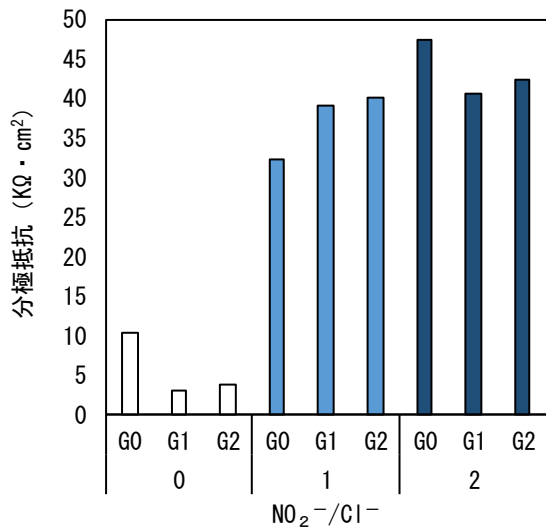


図-7 供試体解体前の分極抵抗測定結果

試体では、比較的早い速度で腐食が進行していると予想される。一方、圧入した供試体では、腐食グレードに関わらず、いずれも $30\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上の値を示し、亜硝酸リチウムの防錆効果により腐食環境が改善されたことが分かる。また、分極抵抗は、圧入量に従って高くなる傾向を示し、圧入量を増加させることで腐食環境をより改善できると考えられた。

次に、写真-1には、圧入直後に解体し、 $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ (1.0) および(2.0)供試体に TDI 試薬を塗布して茶褐色の呈色状況により、 NO_2^- の浸透状況を確認した結果を示す。 $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ (1.0) では、圧入孔から 5cm 程度、 $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ (2.0) では 10cm 程度までの範囲に確実に浸透していることが確認できた。

写真-2 は、190 日目に解体を行った各種供試体における TDI 試薬の呈色状況を示す。この結果、 $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ (1.0) における呈色状況は、圧入直後のものと比べると呈色範囲が狭く、色も薄まるような状況であった。

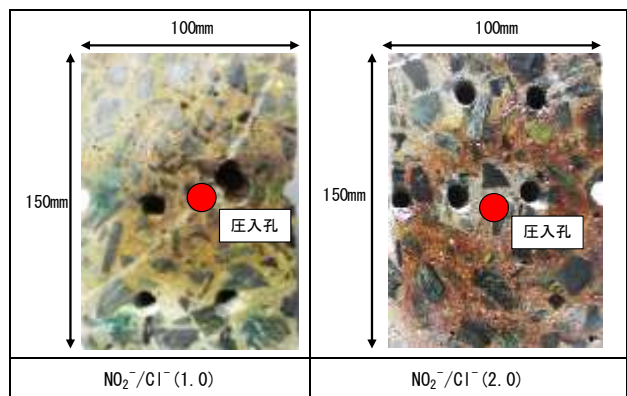


写真-1 圧入直後の呈色状況

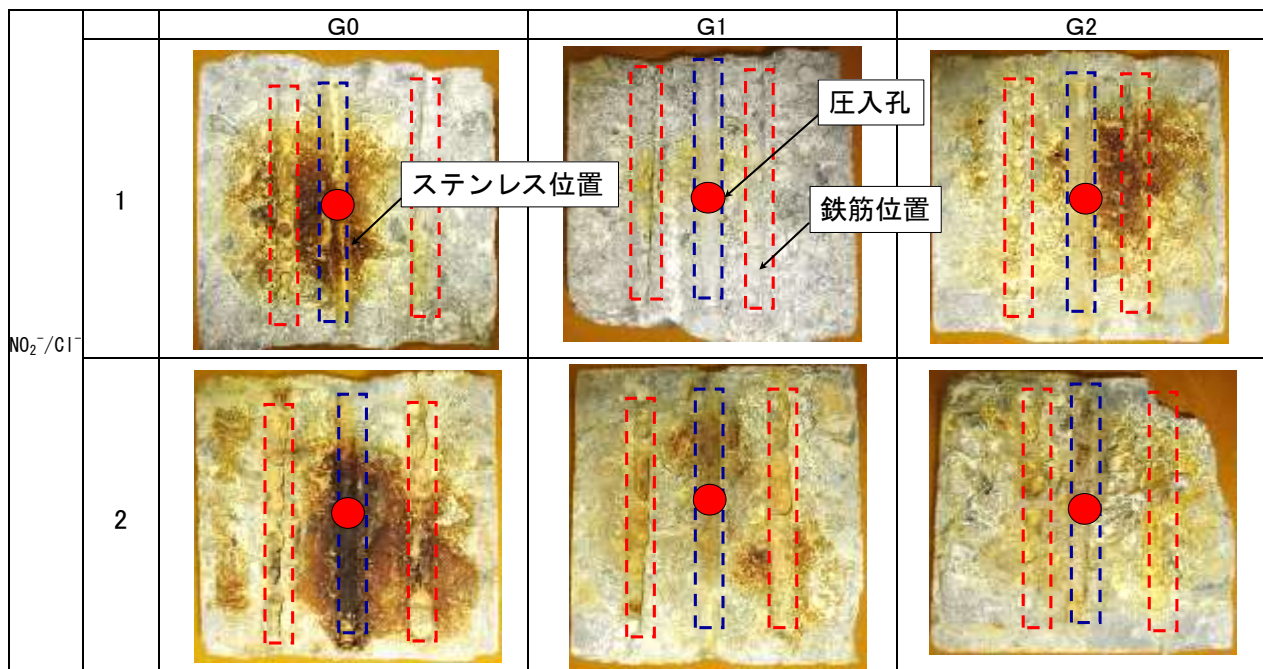


写真-2 TDI 試薬による亜硝酸イオン呈色状況の様子

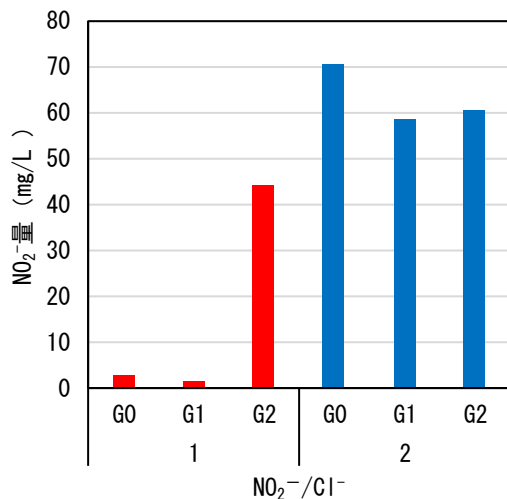


図-8 NO₂⁻/Cl⁻ごとの鉄筋位置におけるNO₂⁻量

そこで、図-8には、NO₂⁻/Cl⁻ごとの鉄筋位置におけるNO₂⁻量を示す。この結果、NO₂⁻/Cl⁻ (1.0) のG0, G1鉄筋において、NO₂⁻量が極めて少ない結果を示した。これは、再不動態化形成のために鉄筋から溶出したFe²⁺とNO₂⁻の反応により減少したものと思われる。また、G2のNO₂⁻は、さほど減少はしていなかった。写真-2よりG2鉄筋に圧入したものは、G0, G1供試体に比べて均等に浸透している様な状況であることから、その違いが測定結果に現れた可能性がある。一方、NO₂⁻/Cl⁻ (2.0) になると、いずれもNO₂⁻量は、ある一定以上量を示しており、写真-2を見ても比較的均一にNO₂⁻が浸透している様な状況であった。よって、NO₂⁻/Cl⁻ (1.0) では、浸透のバラツキやFe²⁺との反応による消費を考慮すると、長期的な防錆効果を期待するのは難しいと思われる。

図-9には、鉄筋位置におけるFe²⁺量を示しているが、非圧入供試体(M0)のFe²⁺量は、圧入供試体に比べて、いずれの腐食グレードにおいても多くなっている。また、非圧入供試体は、腐食の進展に伴ってFe²⁺量も増加していると考えられるのに対し、圧入供試体は、いずれもFe²⁺量が抑制されているのが分かる。ただし、NO₂⁻/Cl⁻ (1.0) では、残存しているNO₂⁻量が少ないことから、今後Fe²⁺量が増加していくと予想される。

以上のことから、NO₂⁻/Cl⁻ (1.0) では、腐食の進行を抑制することが可能であるが、その後、さらにCl⁻が浸透してくるような状況が想定される場合には、別途にCl⁻の侵入抑制を目的とした表面含浸工法や表面被覆工法との併用が必要になってくるとと思われる⁹⁾。一方、NO₂⁻/Cl⁻ (2.0) では、NO₂⁻が十分にコンクリート内部に存在しているため、より長期的に継続した腐食抑制が期待できる。

写真-3には、G0鉄筋における解体後の腐食状況を示す。なお、G1, 2鉄筋においては、初期に腐食をさせているため、目視による判断が不可能であった。そのた

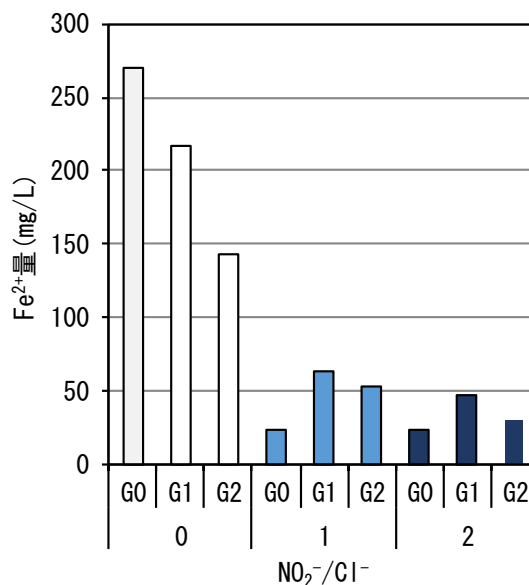


図-9 各供試体のFe²⁺量

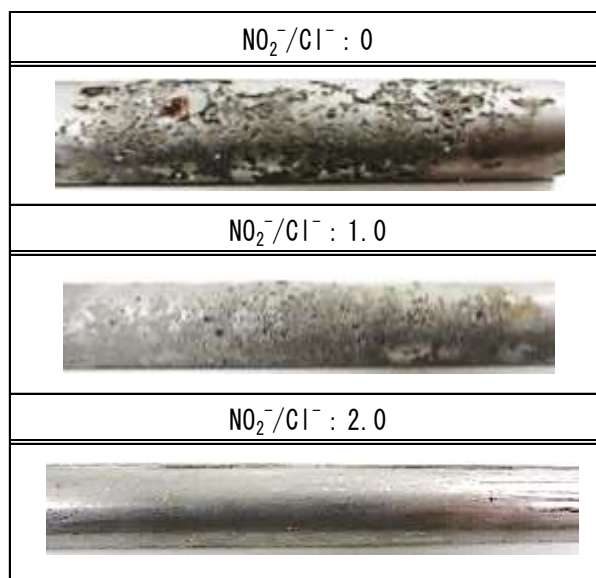


写真-3 G0鉄筋における解体後の腐食状況

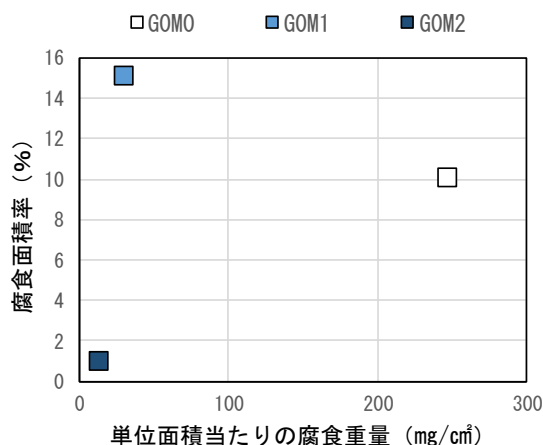


図-10 腐食面積率と腐食重量の関係

め、ここでは G0 鉄筋のみを掲載している。この結果、非圧入供試体の腐食は、広範囲に孔食が確認されたのに対し、圧入供試体は、腐食が少ないことが分かる。また、圧入量が多いものほど、腐食が抑制されていた。

図-10 は、G0 鉄筋における腐食重量と腐食面積率の関係を示す。腐食面積率は、 $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ (1.0) が最も大きくなっているが、これは、微小な点錆びが点在していることによるものである。一方、腐食重量を見ると、非圧入供試体の腐食重量は、1.1g 程度であったのに対し、圧入供試体は、いずれも 0.15g 以下であった。さらに、圧入量が増加するに従って、腐食重量が減少していた。亜硝酸リチウムを圧入することで、腐食速度を 1/10～1/20 程度に抑制出来ることが確認された。

現在は、未解体の供試体を塩水浸漬により腐食を進行させており、今後はより長期的な性能を含めて明らかにする予定である。

4. まとめ

本研究は、塩害劣化が進行しているコンクリートに対して、亜硝酸リチウムの内部圧入工法の防錆効果について検討を行ったものである。以下に、本実験で得られた知見を記す。

- 1) 亜硝酸イオンは、注入量に従って、より広範囲に浸透しており、注入孔から 10cm の範囲まで浸透していることを確認した。
- 2) 自然電位の貴化や分極抵抗の増加により、亜硝酸リチウムによる防錆効果を把握することが可能である。
- 3) 亜硝酸リチウムを圧入することで、既に塩化物イオンが浸透し、加速期相当の腐食状態を示す鉄筋に対しても防錆効果が得られることが分かった。
- 4) $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ (1.0) でも十分に防錆効果が得られるが、さらに Cl^- が供給される状況では、防錆効果が低下する恐れがある。
- 5) $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ (2.0) では、さらに Cl^- が供給されても、 NO_2^- が十分にコンクリート内部に存在するため、長期的

に防錆効果が発揮されると考えられた。

謝辞：本研究は、(株)極東興和による受託研究で実施した成果の一部を報告したものである。ここに、関係者各位に謝意を記す。

5. 参考文献

- 1) 西嶋大貴ら：断面修復材に混和した亜硝酸リチウムがマクロセル腐食に及ぼす影響に関する研究，土木学会 71 回年次学術講演会，pp.477-478，2016
- 2) 江良和徳ら：リチウムイオン内部圧入工を施工した構造物の長期耐久性について，アップグレード論文報告集，Vol.10，pp.167-172，2010
- 3) 横山直哉ら：フライアッシュと亜硝酸リチウムを用いた断面修復材の適用性に関する研究，コンクリート工学年次論文集，pp.1675-1680，2017
- 4) 李春鶴ら：相対湿度および亜硝酸リチウムが鉄筋腐食に及ぼす影響に関する基礎的研究，日本コンクリート工学年次論文集，Vol.39，No.1，pp.973-978，pp.1663-1668，2017
- 5) 金好昭彦ら：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，日本コンクリート工学年次論文集，Vol.23，No.1，pp.403-408，2001
- 6) 大塚柚人ら：腐食鉄筋に対する亜硝酸リチウムの防錆性能効果に関する基礎的研究，アップグレード論文報告集，Vol.18，pp.13-18，2018
- 7) 高谷哲ら：コンクリート中における亜硝酸イオンの鋼材腐食抑制メカニズム，日本コンクリート工学年次論文集，Vol.36，No.1，pp.1270-1275，2014
- 8) D.Nishijima,etc: Fundamental study on the Corrosion prevention property of nitrite in mortar by electrochemical evaluation, The East Asia-Pacific Conference on Structural Engineering and Construction, pp.1765-1769, 2016
- 9) 土木学会：けい酸塩系表面含浸工法的设计施工指針(案)，コンクリートライブラリー137，2012