

論文 塩分吸着剤を用いて補修した供試体の鉄筋腐食性状

佐々木孝彦^{*1}・飯島亨^{*2}・立松英信^{*3}・大城武^{*4}

要旨: 床版を模擬した大型供試体を作製して、その一部を塩分（塩化物イオン）吸着剤を含むモルタルを用いて補修し海塩環境下に暴露した。その後7年間経過した時点で、鉄筋の腐食状況や補修材と躯体の界面近傍の塩化物イオンや亜硝酸イオンの分布等を調べた。その結果、主筋はもとより補修モルタルと接していない深部の配力筋まで防錆されていることが判った。この事実は、躯体の深部まで防錆環境にあることを示唆し、塩化物イオンと亜硝酸イオンのモル比から防錆効果が理論的に裏付けられた。

キーワード: 塩害、鉄筋腐食、補修、塩分吸着剤、塩化物イオン、亜硝酸イオン

1. はじめに

塩害による鉄筋腐食の補修工法として、かぶり部分をはり取り、モルタルあるいはコンクリートで修復する断面修復工法が汎用されている。しかし、鉄筋背面などに塩分（塩化物イオン）が残存すると、これが原因で再劣化を引き起こすことがある。このようなケースは塩化物イオンの低減が最も有効と考えられ、この機能を持つ材料として、塩化物イオンを吸着し、かつ鉄筋腐食抑制作用のある亜硝酸イオンを放出する塩分吸着剤を既に開発¹⁾した。

塩分吸着剤による長期的な防錆効果の確認を

目的として、大型供試体を作製し、補修を施して暴露試験を実施している。本報告は、高温多湿の海塩環境に7年間暴露した後の外観観察、鉄筋の自然電位、塩化物イオンと亜硝酸イオンの深さ方向分布等を調べ、コンクリートの変状、鉄筋の腐食状況と塩分吸着剤の防錆効果について検討した結果を報告する。

2. 試験概要

2.1 供試体の作製

暴露した供試体は、コンクリート床版を模擬し、図-1に示す寸法と配筋でかぶりは25mm

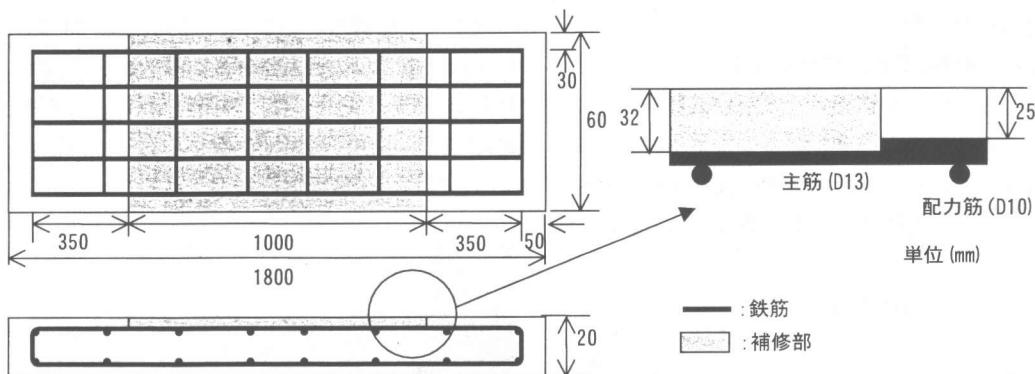


図-1 供試体の配筋と補修箇所

* 1 (財) 鉄道総合技術研究所 材料技術研究部 研究室長（正会員）

* 2 (財) 鉄道総合技術研究所 材料技術研究部 副主任研究員

* 3 (財) 鉄道総合技術研究所 企画室長 工博 （正会員）

* 4 琉球大学工学部環境建設工学科 教授 Ph.D （正会員）

表-1 コンクリートの配合

粗骨材の最大寸法 (mm)	スランプ (cm)	空気量 (%)	水セメント比 (%)	単位量 (kg/m ³)			
				セメント	水	細骨材	粗骨材
25	21.0	4.0	63.5	271	172	876	961

セメント：普通ポルトランドセメント 細骨材：川砂 粗骨材：陸砂利 混和剤：AE 減水剤

表-2 試作した補修モルタルの配合

フロー (mm)	水粉体比 (%)	単位量 (kg/m ³)			
		水	セメント	細骨材	混和材
150	65	338	416	1248	104 シルカヒューム

である。また、コンクリートの配合は表-1に示すとおりで、水セメント比は63.5%である。塩化物イオン量は、海砂を使用したコンクリートの平均的な塩化物イオン量1~3 kg/m³よりやや多い4 kg/m³に調整した。

打設後約半年間経過した段階で、図-1に示す中央部を補修した。補修は、まず長手方向の主筋の半分が現れるまでかぶりコンクリートをはつり取った。次に、塩分吸着剤を含むモルタルを用いて所定の断面に修復した。したがって、補修材は主筋の約半分（上面）が接することになり、主筋より深部に配置された配筋は塩化物イオンを含むコンクリート中に埋設された状態である。なお、補修した段階では鉄筋の腐食は認められなかった。

2.2 塩分吸着剤と補修モルタル

塩分吸着剤の構造模式図は図-2に示すとおりで、カルシウムとアルミニウムを主成分とする板状の水酸化物層の間に腐食抑制作用のある亜硝酸イオンを担持している物質である。この

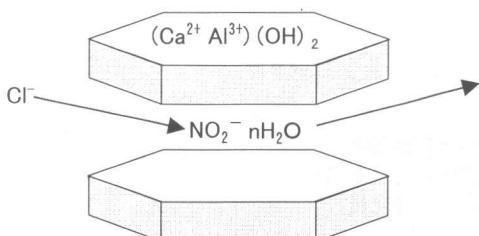


図-2 塩分吸着剤の構造模式図

物質は、塩化物イオンと接するとイオン交換反応により層間に塩化物イオンを吸着し、同時に亜硝酸イオンを放出する性質を有する。したがって、塩化物イオンの低減と亜硝酸イオンの付与の二つの効果により防錆するものである。

本実験で使用した補修モルタルの配合は表-2に示すとおりで、塩分吸着剤の防錆効果の確認のために試作したものである。

2.3 暴露条件

鉄筋腐食は、高温、かつ多湿の海岸付近において活発に進行する。そこで、沖縄県中頭郡中城村の防波堤の上（写真-1）に暴露した。

日本ウェザリングセンターによって平成4年～11年に行われた環境調査によれば、西原（琉球大学工学部構内）では、年平均気温は23.2°C、降水量は2032mm、飛来塩分量は0.35mg/dm²/dayである。暴露箇所は、この観測点から数km程度離れてはいるが、海岸に位置しており、高温多湿のきびしい海塩環境と推察される。

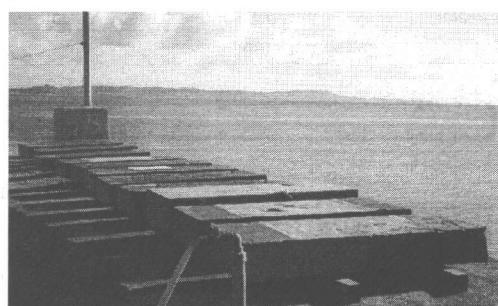


写真-1 暴露試験状況

暴露した供試体は、中央部を塩分吸着剤を含むモルタルで補修したもの（以下、補修供試体という）、比較検討用の補修しないもの（以下、比較供試体という）の2種類である。

3. コンクリート供試体の状況

3.1 外観観察

7年間暴露した補修供試体の補修部には鉄汁や変色などは認められないが、幅0.2mm程度のひび割れがある。このひび割れの深さは最大で5mm程度であり、鉄筋腐食は生じていない。これは補修後数ヶ月程度で生じ以降進展が認められなかつたことから、初期材齢に生じた乾燥収縮によるものであると考えられる。

一方、未補修部には、幅0.3～0.5mm程度の主筋に沿うひび割れが認められる。主筋に沿うひび割れは、比較供試体でも同様であるが、補修供試体より幅、長さとも大きく、端部では、主筋に沿う幅1mm程度のひび割れが全長にわたって認められる。

3.2 中性化深さ

中性化深さは、垂直方向に採取したコアを用い、フェノールフタレン法により求めた。補修部では発色しない領域は1mm以下で、中性化的進行は極めて小さい。水セメント比は比較的高いもののポゾラン活性の高いシリカヒュームの添加等によりセメント硬化体組織が緻密化したために、中性化はほとんど進行していないと考えられる。一方、未補修部および比較供試体の中性化深さは、いずれも11mm程度であった。

4. 鉄筋腐食状況

4.1 自然電位

鉄筋の腐食状況を調べるため、鉛照合電極と高入力抵抗電位差計を用いて自然電位を求めた。また、かぶりの性状（含水率、中性化深さ、塩化物イオン量）に起因する電位変動分を補正¹⁾するため、高周波容量式水分計を用いて表層部の含水率を求めた。補修供試体の補修部では5%程度であるが、未補修部と比較供試体では

4%程度であり、総じて補修部の含水率は高い傾向にある。

なお、補正に用いる中性化深さは、採取コアを用いて求めた値（補修部：0mm、未補修部および比較供試体：11mm）、塩化物イオン量は供試体作製時の添加量4kg/m³を用いた。

補修供試体の補正自然電位の全体的な傾向としては、補修部では-250mV程度、また未補修部では-400mV程度であり、補修部と未補修部の違いは明らかである。図-3には一例として端部の鉄筋の補正自然電位を示す。

補正自然電位と鉄筋腐食度の関係を示した表-3によれば、補修部は鉄筋腐食度I、即ち鉄筋腐食なしと判定される。補修部の自然電位は暴露開始当初から変化しておらず、7年間経過し

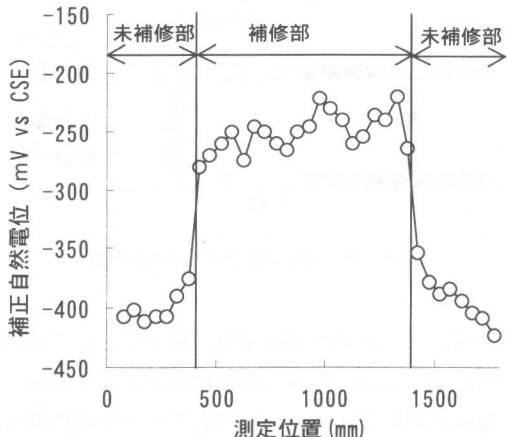


図-3 補正自然電位の一例

表-3 補正自然電位と鉄筋腐食度の関係¹⁾

補正自然電位 (E)	腐食度	評価基準
-250mV < E	I	腐食がない状態
-350mV < E ≤ -250mV	II	表面に僅かな点錆が生じている状態
-450mV < E ≤ -350mV	III	薄い浮き錆が拡がって生じている状態
E ≤ -450mV	IV以上	膨張性の錆が生じて断面欠損がある状態

(銅／硫酸銅照合電極基準)

ても十分に防錆環境を維持していることが推察される。一方、未補修部の補正自然電位は、 -400mV 程度で、鉄筋腐食度Ⅲ、即ち薄い浮き錆が拡がって生じている状態と判定される。

また、比較供試体の補正自然電位も同様に -400mV 程度で、補修供試体の未補修部と比較供試体は同程度の腐食状況にあると推察される。

4.2 はつり調査

前節で述べた鉄筋腐食状況を確認するために、未補修部と補修部の境界部分を含む範囲のかぶりコンクリートをはつり取り、目視により鉄筋腐食状況を観察した。その結果を模式的に図-4に示す。補正自然電位による判定で腐食なし

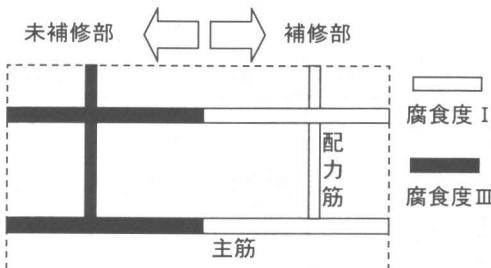


図-4 鉄筋腐食状況の模式図

と判定された補修部の主筋、配力筋とともに腐食は認められず、塩分を含む環境下に7年間あった補修供試体の配力筋に対しても十分な防錆効果が発現していることが明らかになった。また、未補修部の主筋、配力筋とも薄い浮き錆が拡がって生じている状態であった。比較供試体についても、同様の状態であり、補正自然電位による判定と実際の腐食状況はよく符合している。

断面修復による補修を実施した場合、未補修部をアノード、補修部をカソードとするマクロセルが形成され、補修材と軸体の打継ぎ箇所近傍の鉄筋の腐食が却って助長される可能性が指摘²⁾されている。補修供試体の未補修部と補修部から鉄筋を採取し、錆を除去して腐食減量を求めた。錆の除去には腐食抑制剤としてポリカチオニ性アミン誘導体を0.1%添加した硫酸溶

液を用いた。なお、プランクとしてコンクリートに埋設した腐食していない鉄筋を用いた。未補修部の鉄筋の腐食減量は約8%であるが、補修部では腐食減量は認められない。また、比較供試体腐食減量は11%であり、未補修部の鉄筋では比較供試体のそれよりやや小さい傾向にある。マクロセル腐食が生じているか否かを正しく把握するには腐食電流を求めるなどさらに詳細な検討が必要であるが、鉄筋の腐食状態から判断する限り、塩分吸着剤を用いる補修によってマクロセル腐食が生じる可能性は小さいと考えられる。

5. 塩分吸着剤の防錆能

補修供試体の補修部の配力筋は当初、塩分を含む環境にあったが、7年間経過しても腐食していないことが判った。そこで、補修材と軸体の界面近傍における塩化物イオンと硝酸イオンの深さ方向分布を調べ、防錆効果について検討した。

5.1 塩化物イオン

全塩化物イオン量は蛍光X線分析法を活用した外挿法³⁾により求めた。全塩化物イオン量は、固定分と可溶性分に区分される。鉄筋腐食に直接関与するのは可溶性分であり、JCI-SC4⁴⁾に従ってこれを求めた。試料は補修供試体の補修部から垂直に採取した $\phi 100\text{mm}$ のコアを、厚さ10mmにスライスしたものを破碎して分級後、所定の粒度に調整した粉末である。

図-5には塩化物イオンの深さ方向分布を示した。補修材は深さ30mmまであり、それより深部は軸体である。主筋の芯の位置は深さおよそ30mm、配力筋では深さおよそ40mmである。

軸体側に着目すると、深部の全塩化物イオン量は $3.7\text{kg}/\text{m}^3$ 、可溶性分は $1.2\text{kg}/\text{m}^3$ であり、全量に対する可溶性分の割合はおよそ30%である。また、7年間を経て、塩化物イオンは補修材へ拡散し、その量は界面に向けて低下しているが、とくに低下が著しいのは配力筋付近（深さ40mm）から界面までである。

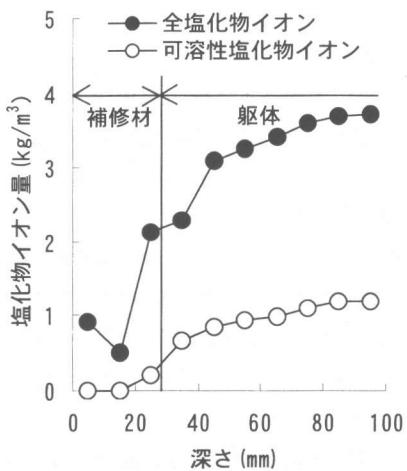


図-5 塩化物イオン量の深さ方向分布

補修材側では、界面から10mm（深さ20mm位置）の範囲で浸透量が多くなっている。主筋と接するこの部分には、全量で2kg/m³、可溶性分は0.2kg/m³の塩化物イオンが検出されている。この塩化物イオン量は、拡散により補修材に移動したものであるから、拡散時には可溶性であったと考えられる。当該箇所の全量と可溶性分の量比から、およそ90%の塩化物イオンが塩分吸着剤を含む補修モルタルに吸着固定されたことになる。

塩分吸着剤は、層間に塩化物イオンを吸着すると、塩化物イオン型に変化し、この変化はX線回折分析により回折線のシフトから調べることができる。主筋と接する補修材部分には塩化物イオン型と亜硝酸イオン型がいずれも検出され、十分な防錆環境を保持しつつもなお相当程度の塩分吸着能を保持していることも明らかとなった。

なお、補修材の表面では1kg/m³程度の全塩化物イオン量が検出されている。これは飛来塩分等により外部から浸入したものであり、可溶性分が検出されないのは、浸入した塩分が吸着剤に捕捉された結果である。

5.2 亜硝酸イオンと防錆能

亜硝酸イオンについては、可溶性塩化物イオンを求める場合と同様の手順によって試料調整

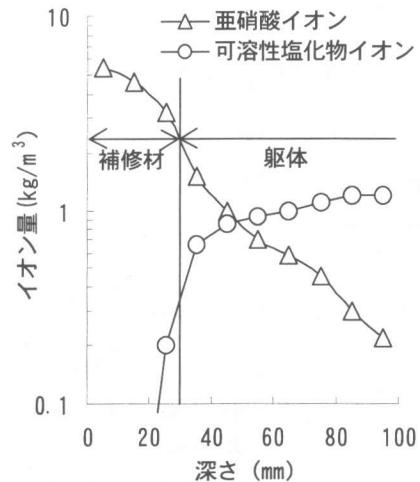


図-6 可溶性塩化物イオンと亜硝酸イオンの深さ方向分布

を行った後、イオンクロマトグラフ法により定量した。

図-6には、亜硝酸イオンと可溶性塩化物イオンの深さ方向分布を示す。補修材と躯体の界面から20mm程度、すなわち配力筋を含む位置で、両イオンとも約1kg/m³である。また、亜硝酸イオンは、躯体の水セメント比が高いことにも起因して深部の躯体側50mm程度まで浸透していて、塩化物イオンが低減していない深部にまで拡散浸透しているのが判る。

亜硝酸イオンによる腐食抑制効果については多くの研究があり、亜硝酸イオンと塩化物イオンのモル比を指標として検討されている。

A.M. Rosenbergら⁵⁾はこのモル比が0.6以上、堀ら⁶⁾は1以上であれば高い防錆効果が得られるとしている。モル比と腐食抑制効果の関連はコンクリートの品質にも大きく影響されるが、0.6~1以上であれば防錆できると考えられる。

亜硝酸イオンと塩化物イオンのモル比の深さ方向の変化を図-7に示す。モル比が1以上である範囲は界面から10mm（深さ40mm）まで、また0.6以上である範囲は界面から20mm（深さ50mm）までであり、いずれにせよ配力筋の位置は、十分な防錆環境にあるといえる。

この結果から、配力筋は当初は腐食環境下に

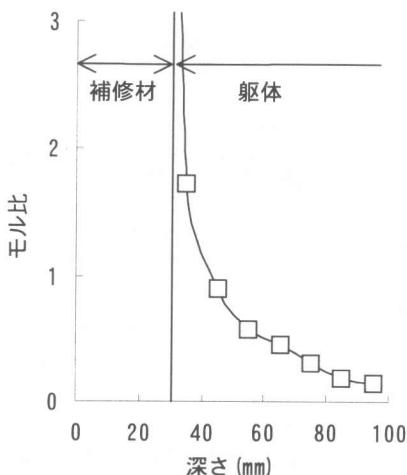


図-7 モル比（亜硝酸イオン/塩化物イオン）の深さ方向の変化

あったが、塩化物イオンの低減と亜硝酸イオンの拡散浸透によって軸体コンクリートの環境改善が図られ、暴露7年を経過しても十分な防錆環境にあることが明らかとなった。

6. まとめ

塩害による鉄筋腐食を抑制するために開発した塩分吸着剤の長期的な防錆効果の確認を目的として、床版を模擬した大型供試体を作製し、その一部分を塩分吸着剤を含むモルタルで補修して高温多湿の海塩環境に7年間暴露した。この供試体の鉄筋の腐食状況や補修材と軸体の界面近傍の塩化物イオンや亜硝酸イオンの分布等を調べた。その結果、以下のことが明らかになった。

- ①塩分吸着剤を含むモルタルで補修することによって塩化物イオンの低減と亜硝酸イオンの付与という二つの効果により、補修モルタルと接していない配力筋までも防錆されている。
- ②配力筋の位置は、防錆効果の指標である亜硝酸イオンと塩化物イオンのモル比が約1であり、十分な防錆環境に改善されている。
- ③補修モルタル中の塩分吸着剤は未だ十分な量が残存していて、塩分吸着能を保持しており、今後も十分な防錆環境を持続することが期待される。

参考文献

- 1)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、11巻2号、pp. 11~20, 2000年5月
- 2)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（コンクリート技術シリーズNo.26），pp. 43~46，土木学会，平成9年12月
- 3)立松英信・高田潤：蛍光X線法によるアルカリ量・塩素量の推定、土木学会第45回年次学術講演会講演概要集第5部、pp. 450~451, 1990.9
- 4)JCI-SC4「硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法」、コンクリート構造物の腐食・防食に関する試験方法ならびに規準（案）、日本コンクリート工学協会、1987.4
- 5)A.M. Rosenberg, et al : The Inhibition of Chloride-Induced Corrosion in Reinforced Concrete by Calcium Nitrite, American Society for Testing and Materials, 1980
- 6)堀孝廣・山崎聰・舛田佳寛：防錆モルタルに関する研究、コンクリート工学論文集、5巻1号、pp. 89~98, 1994年1月