論文 亜硝酸リチウム含浸による経年構造物の補修工法に関する屋外暴露 試験

濱崎 仁*1・山田 義智*2・福山 智子*3・須藤 裕司*4

要旨:本研究では、長崎県端島(軍艦島)における鉄筋コンクリート構造物群の保存・修復のための補修材料・ 工法を検討することを目的として、亜硝酸リチウムを含浸処理した補修工法の腐食抑制効果を暴露試験によって 確認した結果について報告する。補修工法は、亜硝酸リチウムの表面含浸、高圧注入、ポリマーセメントペース ト塗り付け、浸透性吸水防止材塗布等を行い、それぞれ試験体断面での塩化物イオンおよび亜硝酸イオン分布か ら補修工法ごとの断面内でのモル比を求めた。また、目視による腐食状況との関係から亜硝酸リチウムの腐食抑 制効果について確認し、必要な亜硝酸リチウム量の検討等を行った。

キーワード:補修工法, 亜硝酸リチウム, 塩化物イオン, 屋外暴露試験, モル比, 腐食グレード

1. はじめに

長崎県端島(軍艦島)は、長崎市の南西約20kmにある旧炭鉱の島であり、1974年(昭和49年)の炭鉱閉山により島は無人島となった。1916年(大正5年)には日本で最初のRC造集合住宅が建築され、今も現存している。端島に現存するRC構造物群は、いずれも少なからず中性化や塩害による劣化を生じており、コンクリート中の鉄筋は多くの箇所で腐食している。

2011 年から 2013 年にかけて日本建築学会による劣化 の現況調査が実施され,劣化外力の強さや劣化状況が報 告されている¹⁾。本研究は,その調査の一環として実施 したもので,端島における RC 構造物群の保存・修復の ための補修方法を検討するための各種補修工法に対する 暴露試験を行った結果である。本論は,これらの暴露試 験を実施した試験体のうち,主に亜硝酸リチウムを含浸 させた試験体について,亜硝酸イオンの浸透状況と腐食 抑制効果についてまとめたものである。

2. 暴露試験の概要

2.1 試験体

試験体は、現況調査の結果を踏まえ、初期内在塩化物 イオン量を1.2kg/m³と10kg/m³の2水準に調整し、腐食 評価用の鉄粉を混入させたモルタル供試体とした。この モルタル供試体を事前に中性化させ、その後各種の補修 を施したものとした。端島におけるコンクリート中の内 在塩化物イオン量(全塩化物イオン量)は構造物の建設 年代によって0.5kg/m³程度から20kg/m³程度まで幅広い 範囲にある¹⁾。また、試験体設置箇所における塩化物イ オン量の評価のためのモルタル供試体を用意した。 モルタル供試体の形状は、 $W \times D \times H = 100 \times 400 mm$ の 頭製型枠に 打ち込んだモルタルをコンクリートカッターによって 4 分割したものである。試験面は試験体の切断面および端 面の2面とし,試験面以外の面はエポキシ樹脂系の厚膜 表面被覆材によって保護した。試験体に使用した材料を **表**-1に、モルタルの調合を**表**-2に示す。内在塩化物は, 混練時に NaCl として混入した。また,腐食評価用の鉄 粉は,細骨材の質量比で 10%を置換して混入した。モル タル供試体の圧縮強度は、標準養生 28 日で 26.2N/mm² であった。

試験体の養生は、材齢2日まで20℃・湿空養生、材齢7日まで標準養生、その後3日間50℃の乾燥機内で乾燥させた後、JISA1153に従って21日間の促進中性化を行った。促進中性化による中性化深さは平均19mm、1年間の暴露後の平均は21mmであった。補修施工は、促進中性化終了後材齢31日~42日の間に行った。

表-1 試験体に使用した材料

材料	仕様				
セメント	普通ポルトランドセメント(密度:				
(C)	3.16g/cm ³ ・塩素濃度:200ppm)				
水 (W)	イオン交換蒸留水				
細骨材	大井川水系産陸砂(表乾密度:2.58g/cm³,				
(S)	粗粒率:2.97)				
鉄粉(Fe)	還元鉄粉(比重:7.85)				

表-2 モルタル試験体の調合

全塩化物	W/C	単位量(kg/m ³)					
イオン量	(%)	С	W	S	Fe	NaCl	
1.2kg/m ³	70	373	260	1507	167	1.98	
10kg/m ³	70	373	260	1507	167	16.5	

*1 芝浦工業大学 工学部建築学科准教授 博士(工学) (正会員)
*2 琉球大学 工学部環境建設工学科教授 博士(工学) (正会員)
*3 北海道大学大学院 工学研究院空間性能システム部門助教 博士(工学) (正会員)
*4 日産化学工業(株) 化学品事業部 博士(工学) (正会員)

2.2 補修仕様

端島の構造物群のような歴史的構造物の補修仕様を考 える上では、オーセンティシティ(正統性)を確保する ことが求められる。オーセンティシティとは、1)当時と 同じ材料・工法を用いること、2)外観を変えないこと、 3)外観が変わる場合にあっても可逆性を損なわないこと

(元に戻せること),などの要件が該当する。このうち 1)の要件は実際には不可能であるため,2)および3)の要 件を考慮することになる。このような理由から,亜硝酸 リチウムの含浸および注入,あるいは当時の打放しコン クリートと同様の外観となることを前提に補修工法を検 討した。試験体の補修仕様を表-3に示す。

塩害に対する亜硝酸リチウム(LiNO₂)の必要量は, 亜硝酸イオンと塩化物イオンのモル比([NO₂⁻]/[Cl⁻])が 0.6以上と言われている。また,屋外環境下などでより高 い防錆効果を得るためには,モル比が 1.0 程度以上であ ることが望ましいと言われている²⁾。しかしながら、表 層部が中性化した状態や屋内環境と屋外環境の違いなど、 経年構造物(特に建築物)に関しての知見は少ない。

本実験における供試体の場合,片面の補修範囲は深さ 約5cmである。今回の補修施工に使用した亜硝酸リチウ ムが40%水溶液であることから,この場合に必要となる 塗布量は,塩化物イオン量が1.2kg/m³の場合,モル比0.6 が134g/m²,モル比1.0は224g/m²,10kg/m³の場合,モ ル比0.6が1120g/m²,モル比1.0は1866g/m²となる。ま た,亜硝酸リチウムの最大塗布量は400g/m²程度とされ ており,これは塩化物イオン量1.2kg/m³の場合にモル比 1.79,10kg/m³の場合にモル比0.21に相当する。なお, 本実験では試験体を水平にして塗布しているため LNP2-10のような大量の塗布が可能であったが,実際の 構造物の垂直面では,数回に分けての塗布が必要になる。 また,大量の注入には,記号LNIJのような高圧注入に よる方法³が有効である。

2.3 暴露試験の方法

暴露試験体は,端島島内の3カ所に設置した。試験体の設置箇所を図-1に,設置状況を写真1に示す。図中の16-59号棟間(以下,59号棟外と記す)は,西側防波堤から約10mの位置で外海からの波しぶきを浴びる重塩害環境である。69号棟横(以下,69号棟外と記す)は,北側防波堤から約25mの位置で直接波しぶきを浴びることは少ない。17号棟室内(以下,17号棟内と記す)は屋内環境であるが,建具がないため若干の飛来塩分がある。これらの3カ所について,各補修を施した試験体および飛来塩分量測定のための同調合のモルタル試験体を設置した。設置の向きは片面を最も近い海側に向けて置いている。写真-1に設置状況(59号棟外)を示す。

暴露試験は,2012年9月下旬に開始し,2013年9月中

旬に材齢1年で回収した。試験体の残り約半数は試験を 継続中である。なお,試験体は亜硝酸リチウム含浸等を 行った補修仕様のほか,建築用仕上塗材および塗膜防水 材による補修仕様についても試験を行っている。

3. 評価方法

3.1 目視評価

回収した試験体について,目視による腐食グレードの 評価を行った。評価は,試験体表面,割裂断面内での中 性化域と未中性化域に分け,表-4 に示す基準で二人の 評価者で評価し、その平均を腐食グレードとした。

3.2 塩化物イオンおよび亜硝酸イオンの浸透状況

塩化物イオンおよび亜硝酸イオン量の浸透状況を評価 するため、イオンクロマトグラフによる各イオンの定量

	E C					
分類	記号	仕様				
補修なし	Ν	補修無し				
	LNP1	LiNO ₂ 表面塗布(400g/m ²)				
	LNP2-1.2	LiNO ₂ 表面塗布 224g/m ²				
	LNP2-10	LiNO ₂ 表面塗布 1120g/m ²				
LiNO2 処理	T NIT T	LiNO ₂ 高圧注入処理(Cl ⁻ 1.2kg/m ³ 用				
	LNIJ	5cc/体, Cl [·] 10kg/m ³ 用 30cc/体)				
		LiNO ₂ 表面塗布(約 280g/m ²)後,				
	LNP+PCP	LiNO2 混入 (70kg/m ³) ポリマーセメ				
		ントペースト 2mm 塗付け				
浸透性吸	DD	シラン系浸透性吸水防止材塗布				
水防止材	DP	$(600g/m^2)$				
	I ND1 DD	LiNO ₂ 表面塗布(400g/m ²)後,浸透				
LiNO₂+ 浸透性吸 水防止材	LNP1+BP	性吸水防止材塗布(600g/m²)				
		LiNO2高圧注入処理後,浸透性吸水防				
	LNIJ + BP	止材塗布(600g/m ²)				
		(59 号棟のみに設置)				

表-3 試験体の補修仕様



図-1 暴露試験の設置位置



写真-1 暴露試験体の設置状況(59号棟外)

分析を行った。分析に供した試料は、図-2 に示すよう に供試体を表面からの深さによって6分割し、それぞれ のモルタル片を微粉砕し、JIS A 1154 附属書 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) に準じて溶液試料を作成した。そのため両表面から 2 つめのスライス片にも若干の中性化域が含まれること になる。ここで、本論文における測定値については、以 降は温水抽出塩分を塩化物イオン量として表す。また、 塩化物および亜硝酸イオン量は、計画調合上のモルタル の単位容積質量 (2,306kg/m³) によって、単位容積質量 (kg/m³) に換算して表している。

表-4 腐食グレード

グレード	鉄粉の腐食状態				
0	全く腐食していない				
1	一部の鉄粉が腐食している				
2	ほぼ全ての鉄粉が腐食している				
3	一部の鉄粉が腐食・膨張し、さび汁が見られる				
4	ほぼ全ての鉄粉が腐食膨張し、さび汁が見られる				



図-2 試験体の分割方法・破断面の状況

実験結果および考察

4.1 塩化物イオンの深さ方向分布

図-3 に塩分捕集用のモルタル供試体による塩化物イ オン量の深さ方向分布を示す。深さ方向分布は,試験体 を設置した向きにより海側表面からの距離(各スライス 片の中央)で表しているため,図-3の左右両側(深さ 0mm および 100mm)が試験面となる。また,表-5 に Fickの拡散方程式により求めた表面塩化物イオン量およ び拡散係数を示す。ここで,内在塩化物イオン量は0で, 反対側試験面からの塩化物イオンの拡散はないものと仮 定して求めている。また,17号棟内については飛来塩分 量が少ないため除外している。

いずれの環境についても厳しい塩害環境であり,特に 海岸に近く遮蔽物の少ない 59 号棟外の環境の方が厳し い塩害環境にある。また,設置の向きによっても海側の 方がより厳しい環境にあることが分かる。なお,暴露箇 所近傍において土研式飛来塩分捕集器で測定した飛来塩 分量(2012年10月から2013年9月の1年間のNaCl量 の平均値)は、59 号棟外の海側が122.3mg/dm²/day,山 側が116.3mg/dm²/day,69号棟外の海側が20.1 mg/dm²/day, 山側が 2.9 mg/dm²/day であった。

補修を施した暴露試験体の塩化物イオン分布は,混練時の内在塩分のほか,飛来塩分が加わる。塩化物イオン 分布の全体的な傾向として,暴露試験開始前の促進中性 化による塩化物イオンの濃縮が確認され,表層部分では 塩化物イオン量が低下している。暴露箇所ごとの塩化物 イオン量の傾向は図-4 に示す結果と同様の傾向を示す。



図-3 塩化物イオン分布(塩分捕集用試験体)

表-5 表面塩化物イオン量および見かけの拡散係数

暴露場所	向き	表面塩化物イ オン量(kg/m ³)	見掛けの拡散 係数(cm ² /year)		
59 号棟外	海側	3.24	0.17		
	山側	2.86	0.20		
69 号棟外	海側	1.97	0.22		
	山側	1.90	0.17		



図-4 塩化物イオン分布(59 号棟外・1.2kg/m³試験体)





屋外設置の試験体について見た場合, 亜硝酸リチウム を塗布したのみの仕様(LNP1およびLNP2)では, 塩化 物イオン分布は, 無補修の場合と概ね同様である。浸透 性吸水防止材塗布, 亜硝酸リチウム塗布・注入後に浸透 性吸水防止材塗布およびポリマーセメントペーストを塗 布した仕様(BP, LNP1+BP, LNIJ+BP およびLNP+PCP) については, 浸透性吸水防止材による塩化物イオンの遮 蔽効果により, 飛来塩分による塩分浸透が低減されてい ることが確認される。亜硝酸リチウムの高圧注入仕様

(LNIJ) については,無補修と比較すると 59 号棟では 小さくなっているものの、69 号棟では無補修と同等であ り,リチウムイオンによる飛来塩分浸透の抑制効果⁴⁾に ついては明瞭な傾向は確認されなかった。

4.2 亜硝酸イオンの深さ方向分布およびモル比

図-10~図-12 に塩化物イオン 10kg/m³ 試験体の亜硝 酸イオンの深さ方向分布を示す。図を見やすくするため, は亜硝酸リチウム高圧注入仕様(LNIJ および LNIJ+BP) については軸を変えて表している。なお、塩化物イオン 量 1.2kg/m³試験体についても概ね同様の傾向を示す。ま た,図-13および図-14にモル比分布の例として59号 棟外の 1.2kg/m³試験体と 10kg/m³試験体における亜硝酸 イオンと塩化物イオンのモル比([NO2]/[CI])分布を示 す。亜硝酸イオンは、200~400g/m²程度の一般的に適用 されている量の塗布のみの場合には、塗布後の流出や亜 硝酸イオンの分解などによってモルタル中に含まれる量 は少なくなっている。塗布量の多い 10kg/m³ 試験体の LNP2-10 仕様のように多量の塗布を行った場合には、残 存する量も多い。当初の塗布量と残存量の比を残存率と すると,残存率はLNP1 仕様および LNP2-1.2 仕様の平均 が 10.0%, LNP2-10 仕様の平均が 22.6% であった。これ らのことから、塗布のみの場合には必要量よりも多めの 量を塗布する必要があることが分かる。浸透性吸水防止 材の影響については、塗布した場合の方が内部への浸透 が小さくなる。これは、亜硝酸イオンの内部への浸透が 水分移動を伴うものであることから、水分移動が小さく 内部への浸透も小さくなったものと推察される。そのた め,補修工法の検討に当たっては,塩分浸透抑制の効果 との両者を考慮する必要がある。

高圧注入仕様では、十分な量を注入が可能である。試験 体中央部からの拡散になるため、表層部では小さくなる が、塩化物イオンとのモル比を見ても十分な量が注入可 能である。また、内部からの浸透になるため内部での浸 透性吸水防止材の影響は小さいことが考えられる。問題 点としては、注入用の削孔によって歴史的構造物に対し て損傷を与えることになる。

ポリマーセメントペーストを塗布した場合は、ペース ト層からの継続的な供給が可能であるので、塗布のみと



図-6 塩化物イオン分布(69 号棟外・1.2kg/m³試験体)



図-7 塩化物イオン分布 (69 号棟外・10kg/m³試験体)



図-8 塩化物イオン分布(17 号棟内・1.2kg/m³試験体)



図-9 塩化物イオン分布(17号棟内・10kg/m³試験体)

比較して多くの亜硝酸イオンが内部への浸透している状況が確認される。これらは、福田らの研究⁴⁾よっても報告されており、ペースト層の塩化物イオンの遮蔽効果もあるため、10kg/m³試験体でも表層部のモル比は1程度が得られるため、腐食抑制効果が期待できることになる。

4.3 腐食抑制効果の確認とモル比の関係

表-6 に目視による腐食グレードの一覧を示す。本実 験における腐食の進行は、鉄筋の腐食形態とは異なるこ とが予想されるが、本実験では腐食開始の可能性やその 程度を評価する目安としている。

暴露期間は1年であるが,補修無しの試験体(N)で は,塩化物イオン量が多い場合には未中性化域でも腐食 が始まっていることが確認できる。塩化物イオン量が少 ない場合でも、中性化域や試験体表面では腐食は進行し ている。また、暴露箇所による違いは塩害環境の厳しさ に対応して異なっており、塩分量が多い場合には、屋内 環境でも腐食が開始することが確認される。浸透性吸水 防止材については、補修無し試験体と比較すると、試験 体表面は腐食しているものの、モルタル内部では腐食が 抑制されていることが分かる。

ここで、モル比と腐食グレードの関係について、中性 化域と未中性化域に分け、暴露箇所ごとに整理した結果 について図-15 および図-16 に示す。中性化域のモル比 は海側および山側のそれぞれ最外部 15mm の試験片とし、 未中性化域は、海側表面から 15mm~50mm、山側は 50 ~85mm の試験片の平均としている。

一般に言われているようにモル比が大きくなると,腐 食が抑制されていることが分かる。また,屋内環境(17 号棟内)や未中性化域では,より小さいモル比で腐食を 抑制している。腐食抑制に必要なモル比を見た場合,中 性化域では,モル比が1を超えると腐食は小さく,未中 性化域ではモル比が0.6を超えた範囲では腐食が小さい。

現時点では、暴露期間が1年間と短いため今後の傾向 には留意する必要があるものの、必要な亜硝酸イオン量 を供給することによって腐食を抑制できる効果があるこ







図-11 亜硝酸イオン分布(69 号棟外・10kg/m³試験体)



図-12 亜硝酸イオン分布(17 号棟内・10kg/m³試験体)





C1.	日命	** 167	腐食グレード						
Cl 恭露 (kg/m ³) 箇所		補修	海側			山側			
		仕様	表面	中性化	未中性化	未中性化	中性化	表面	
		N	35	2.5	15	15	3.0	40	
59	L NP1	3.0	3.5	1.5	1.5	3.5	3.5		
	LNP2-1 2	2.5	3.0	1.5	1.5	3.5	3.0		
	LNP1+BP	3.0	1.0	0.0	0.0	1.0	2.0		
	号棟	LNIJ	0.5	0.5	0.0	0.0	0.5	1.0	
外	LNIJ+BP	1.0	1.0	0.0	0.0	0.5	1.0		
	BP	2.0	0.5	0.5	0.5	0.5	3.5		
		LNP+PCP	0.0	0.0	0.5	0.5	0.0	0.0	
		Ν	2.0	2.5	1.0	1.0	2.5	3.0	
		LNP1	2.0	3.0	1.0	1.0	3.0	2.5	
	69	LNP2-1.2	2.0	3.0	1.0	1.0	3.0	3.0	
1.2	号棟	LNP1+BP	2.5	1.0	0.5	0.5	1.0	2.0	
	外	LNIJ	0.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.0	
		BP	2.0	1.0	0.5	0.5	1.0	2.5	
		LNP+PCP	0.0	1.0	0.5	0.5	1.0	0.0	
		Ν	1.5	1.0	0.0	0.0	1.0	1.0	
		LNP1	1.5	0.5	0.0	0.0	0.5	1.0	
	17	LNP2-1.2	1.5	0.5	0.0	0.0	0.5	0.5	
	号棟	LNP1+BP	1.5	0.5	0.0	0.0	0.5	0.5	
	内	LNIJ	0.0	0.5	0.0	0.0	0.5	0.0	
		BP	1.5	1.0	0.0	0.0	1.0	1.5	
		LNP+PCP	0.0	0.5	0.0	0.0	0.5	0.0	
		Ν	4.0	4.0	2.5	2.5	4.0	3.5	
		LNP1	2.0	3.0	2.0	2.0	3.0	3.0	
	50	LNP2-10	1.5	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0	
	59	LNP1+BP	3.5	1.5	2.0	2.0	1.5	3.0	
	方侬	LNIJ	1.5	1.0	0.5	0.5	1.0	0.5	
	21	LNIJ+BP	1.0	1.0	0.5	0.5	1.0	1.5	
		BP	2.5	2.0	1.5	1.5	2.0	2.5	
		LNP+PCP	0.0	1.0	1.5	1.5	1.0	0.0	
		Ν	2.0	3.5	2.0	2.0	3.5	3.5	
		LNP1	2.0	2.5	2.0	2.0	2.5	2.5	
10	69	LNP2-10	1.0	1.5	1.5	1.5	1.5	2.0	
10	号棟	LNP1+BP	2.5	2.0	1.5	1.5	2.0	2.0	
	外	LNIJ	0.5	1.5	0.5	0.5	1.5	1.0	
		BP	2.5	2.0	1.5	1.5	2.0	2.5	
		LNP+PCP	0.0	1.5	1.5	1.5	1.5	0.0	
		Ν	2.0	3.0	2.0	2.0	3.0	2.5	
		LNP1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5	
	17	LNP2-10	2.5	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5	
号相	号棟	LNP1+BP	2.5	2.0	1.5	1.5	2.0	2.0	
	内	LNIJ	1.5	1.5	0.5	0.5	1.5	1.0	
		BP	2.0	2.5	1.5	1.5	2.5	2.5	
		LNP+PCP	0.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.0	
-									
5	ſ		□59号棟外-1.2kg			■ 59号	■59号棟外-10kg		
						▲ 60문			
4	4 017号棹内-1 2kg				05与 17号	●17号棟内-10kg			

表-6 目視による腐食グレード



図-16 モル比と腐食グレードの関係(未中性化域)

とが確認された。また,長期的な維持保全を考えた場合 には,塩化物イオンの浸透抑制と腐食の進行抑制を同時 に行う必要があり,亜硝酸リチウム塗布後の亜硝酸リチ ウム混入ポリマーセメントペーストによる被覆は遮塩性 と亜硝酸イオン供給の点から効果的であるといえる。

5. まとめ

本研究では,長崎県端島において実施している亜硝酸 リチウムを用いた補修工法検討のための屋外暴露試験の 結果から,以下の知見を得た。

- 塩化物イオンの深さ方向分布により、補修工法ごとの塩化物イオンの浸透抑制効果を明らかにした。
- 2) 亜硝酸イオンの深さ方向分布を求め、亜硝酸イオンの浸透および残存状態を明らかにし、塩化物イオンとのモル比を求めた。表面塗布のみでは亜硝酸イオンの残存率は小さく十分な効果を得ることが難しいが、注入やポリマーセメントを塗布した場合には亜硝酸イオン量は十分量が供給できる。
- 3) 目視による腐食グレードとの関係から、中性化部分では少なくともモル比1.0以上程度、未中性化域や屋内環境下では少なくともモル比0.6以上が必要であることを確認した。

謝辞

本研究は、長崎市から特別の許可を得て実施したもの であり、日本建築学会に設置された軍艦島コンクリート 構造物劣化調査 WG(主査:東京大学野口貴文教授)の 一環として実施したものである。また、暴露試験の実施 にあたっては、BASF ジャパン(株)、(一社)コンクリ ートメンテナンス協会、菊水化学工業(株)、太平洋マテ リアル(株)、東亞合成(株)各位、芝浦工業大学黑川え み、本多めぐみ両氏、琉球大学崎原康平氏の協力を得た。 記してここに謝意を表す。

参考文献

- 日本建築学会材料施工委員会軍艦島コンクリート構 造物劣化調査 WG:軍艦島コンクリート構造物の劣化 調査報告書,2013.2
- 小泉徹,高桑信一,枷場重正:ポリマーエマルジョンと亜硝酸リチウムによる鉄筋の防錆効果,コンクリート工学年次論文報告集, Vol.14, No.1, pp.777-782, 1992.7
- 3) 江良和徳、三原孝文、岡田繁之、宮川豊章:リチウムイオン内部圧入工によるアルカリシリカ反応対策について、材料、Vol.57, No.10, pp993-998, 2008.10
- 4) 福田杉夫,桝田佳寛:亜硝酸リチウム含有ポリマー セメントモルタルによる塩害抑制効果の評価に関す る研究,日本建築学会構造系論文集,第78巻,第684 号, pp.251-259, 2013.2