

論文 亜硝酸系含浸材のコンクリートへの適用方法に関する基礎的研究

前山 誠志*1・久保 善司*2・木虎 久人*3・石井 一騎*4

要旨: 塩害を受けたコンクリート構造物の補修工法の1つに亜硝酸系補修材を用いた表面含浸工法がある。この工法では亜硝酸イオンを鉄筋近傍まで浸透・拡散させる必要があり、この効果を効率よく得るためには亜硝酸系補修材の含浸深さを大きくする必要がある。本研究では、コンクリートへの亜硝酸リチウム水溶液濃度および適用方法が含浸性状に与える影響を検討した。その結果、亜硝酸リチウム水溶液の濃度が高いほど含浸材の浸透速度は若干遅くなるものの、含浸深さに関しては濃度の影響を受けず、適用量のみ依存することが確認された。

キーワード: 亜硝酸リチウム, 亜硝酸イオン, 濃度, 含浸, 表面含浸工法

1. はじめに

コンクリート中の鉄筋は高アルカリ環境により鉄筋表面に不動態被膜が形成されており、腐食から保護されている。しかし、二酸化炭素の侵入による中性化や塩化物イオンの侵入によって不動態被膜が破壊されることで鉄筋に腐食が生じる。これら劣化因子の侵入を防ぐ工法として、表面処理工法がある。表面処理工法には、コンクリート表面を樹脂等で保護する表面保護工法と、表面性状を改質する成分をコンクリート表面から含浸させる表面含浸工法があり、いずれも劣化の初期段階における補修工法として知られている¹⁾。

コンクリート表面含浸工法に用いられる補修材料の1つに亜硝酸系補修材が挙げられる。この場合、亜硝酸イオンがコンクリート内部の鉄筋周辺まで浸透・拡散することにより、鉄筋の腐食抑制や破壊された不動態被膜の再生に効果があるとされており²⁾、防錆剤として用いられている。一般に防錆剤として用いられている亜硝酸塩の一つに亜硝酸リチウムがある。亜硝酸リチウムは亜硝酸イオンによる鉄筋の防錆効果のほかに、リチウムイオンによるアルカリ骨材反応抑制効果を有しており³⁾、塩害や中性化対策に加えアルカリ骨材反応対策にも幅広く用いられている補修材である。

亜硝酸イオンをコンクリート内に浸透させる手法としては、亜硝酸塩を練り込んだモルタルでコンクリート表面を被覆する方法³⁾や亜硝酸塩の水溶液を低圧注入する方法⁴⁾などが存在するが、いずれも塗布で含浸する方法と比較して補修規模・費用が大きくなる。亜硝酸系補修材を含浸させて防錆効果を得る場合、補修材をより効果的に内部に含浸させる必要があり、さらに含浸後については、防錆効果が得られる量の亜硝酸イオンが鉄筋近傍へと拡散しなければならない。しかし、かぶり深さが

大きい場合、亜硝酸イオンの鉄筋近傍までの拡散は長期にわたると考えられる。そのため、亜硝酸系補修材の含浸時の初期浸透深さは亜硝酸イオンをより深く拡散させるためには重要である。

青木ら⁷⁾は亜硝酸リチウム40%水溶液にコンクリートを浸漬させ、含水状態の異なる供試体の浸透深さを比較している。これによると、絶乾させた供試体では50mm以上、含水率8.96%の供試体では8mm程度の含浸深さが得られている。また、齊藤ら⁸⁾は亜硝酸リチウム40%水溶液200g/m²をW/C=40%、含水率概ね5%のコンクリートに塗布し、ラマン分光法により浸透深さを測定した結果、6~9mm深さまで亜硝酸リチウムが検出された。しかし塗布による適用において、濃度や適用方法が浸透に与える影響に関する検討をした例は極めて少ない。またこれまでの検討における標準的な適用方法においては、所定のかぶり深さまで十分な濃度の亜硝酸イオンを浸透させることは容易ではない。

そこで、本研究では亜硝酸リチウムを対象とし、コンクリート表面からより多くの亜硝酸イオンを含浸・浸透させうる適用方法について検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本研究に使用するコンクリートには、普通ポルトランドセメント(表乾密度:3.16g/cm³)、手取川産細骨材(表乾密度:2.57g/cm³, 吸水率:2.04%)および粗骨材(表乾密度:2.58g/cm³, 吸水率:1.94%)を用いた。コンクリートの配合は水セメント比を55%とし、単位水量を175kg/m³(以下, W175)とブリーディングや初期欠陥により比較的緻密性の小さい個所を模擬した190kg/m³(以下, W190)の2水準を用いた。配合を表-1に示す。亜

*1 金沢大学 理工学域環境デザイン学類 (学生会員)

*2 金沢大学 理工学域地球社会基盤学類准教授 博士(工学) (正会員)

*3 西日本高速道路エンジニアリング関西(株) 構造技術部 専門エンジニア

*4 西日本高速道路エンジニアリング関西(株) 構造技術部

表-1 配合

W/C (%)	単位量 (kg/m ³)					
	W	C	S	G	減水剤	AE助剤
55	175	318	818	919	1	0.022
55	190	345	819	856	0.3	0.028

硝酸リチウム水溶液は濃度の異なる 5%, 10%, 20%および 40%の 4 種類を用意した。

2.2 亜硝酸リチウム水溶液の濃度が含浸性状に与える影響 (実験 1)

(1) コンクリート供試体

コンクリート供試体は、直径 100mm、高さ 200mm の円柱コンクリートを打設後、翌日脱型し、材齢 7 日まで水中養生を行った。養生終了後、円柱供試体の打設面と底面からそれぞれ約 30mm を除く範囲を厚さ 20mm に切断し、水中に 24 時間静置した。なお 1 つの円柱供試体から 4~5 体を切り出した。試験面は、土木学会規準「表面含浸材の試験方法 (JSCE-K571-2013)」を参考にして、切断面 2 面のうち 1 面とし、他の面をアルミテープで防水処理を施し、恒温恒湿槽 (40±2°C, 50±5%RH) で 5 日間乾燥させた。乾燥後、W175 および W190 の供試体に、所定の濃度で塗布を行った。切断した供試体は 1 要因につき 1 体使用した。

(2) 適用濃度および適用方法

亜硝酸リチウム水溶液の濃度がコンクリートの含浸性に与える影響を把握するため、濃度の異なる亜硝酸リチ

表-2 実験要因 (実験 1)

LiNO ₂ 濃度	塗布量 (g/m ²)	NO ₂ ⁻ 量 (kg/m ²)
5%	400	0.017
5%	800	0.038
5%	1000	0.043
40%	400	0.139
40%	800	0.278

表-3 実験要因 (実験 2)

記号	LiNO ₂ 濃度, 塗布量 (g/m ²)			総塗布量 (g/m ²)	NO ₂ ⁻ 量 (kg/m ²)
	1回目	2回目	3回目		
Sm	20%, 300	20%, 300	20%, 300	900	0.156
Sh1	40%, 300	40%, 300	40%, 200	800	0.278
Sh2	40%, 300	40%, 300	40%, 300	900	0.313
C1	20%, 300	20%, 300	40%, 300	900	0.209
C1r	40%, 300	20%, 300	20%, 300	900	0.209
C2	10%, 300	10%, 300	40%, 300	900	0.156
C3	40%, 300	40%, 300	10%, 400	1000	0.243
C4	40%, 300	10%, 400	10%, 400	1100	0.174
W	0%, 300	0%, 300	0%, 300	900	0



写真-1 浸透深さを示す濡れ色の例

ウム水溶液 (5%, 10%, 20%, 40%) をコンクリートに含浸した。コンクリートへの含浸は刷毛塗りで実施し、一度の塗布においては、表面が濡れ色を示し、液だれ等が生じない程度まで塗布を行った。含浸した溶液が浸透に伴い、表面の濡れ色がなくなった段階 (濡れ色は対象面積の 20~30%程度) で、次の塗布を行い、これを連続的に行うことで含浸を行った。

さらに、5%および 40%の濃度のものについては、塗布量を各種変化させ、その含浸深さに与える影響を検討した。濃度および塗布量を表-2 に示す。含浸深さは、塗布終了 30 分後にハンマーで供試体を割裂し、水溶液の浸透により濡れ色を示す深さ (写真-1) を、ノギスで 4 か所測定し、その平均値を含浸深さとした。

2.3 亜硝酸リチウム水溶液の濃度と塗布量の違いによる含浸深さと施工性の把握 (実験 2)

(1) 検討方法

コンクリート供試体は、2.2 と同様とした。亜硝酸リチウム水溶液の濃度および塗布量がコンクリートへの含浸深さと施工性に与える影響を検討することとした。濃度と塗布量の組合せの要因を表-3 に示す。ここでは、濃度が低いものは、より深い浸透性が得られることを期待し、異なる濃度のものを組合せた場合の含浸性状を検討することとした。濃度と塗布量の組合せについては、補修実施の際の現場での施工条件を次のように設定し、表-3 に示す組合せを用意した。補修期間を 1 日とし、当日中に施工が可能な適用回数および適用間隔を、含浸材の塗布回数を 3 回、塗布間隔を 3 時間で実施し、含浸を行うこととした。なお、比較用にイオン交換水を塗布した W も要因に加えた。表-3 中の記号において、単一濃度のみの適用は S とし、複数濃度の組合せは C とし、高濃度 (40%) は h とし、中濃度 (20%) は m とし、順序を反転させたものは r とした。

(2) 含浸深さと適用間隔

浸透深さは 2.2 と同様の方法で測定した。また、各回の塗布に要する時間 (塗布開始から所定量の塗布が終わるまでの時間) は現場での施工性に関与するため、その

時間も記録し、施工性の検討も行った。

(3) 亜硝酸リチウム溶液の揮発性・粘性

亜硝酸リチウム水溶液には高い保水性があるとされており、その保水性が含浸性および施工性に関与していることも考えられる。そこで、亜硝酸リチウム水溶液の各濃度（5%、10%、20%、40%）における揮発性について検討を行った。各濃度の亜硝酸リチウム水溶液を30g入れたディスポカップ（底面の直径約6.5cm）を恒温恒湿室（20℃、60%RH）に静置し、時間経過における質量変化を測定した。

さらに、浸透性に影響を与える溶液の粘性についても検討することとした。B型回転粘度計を用いて各種濃度の亜硝酸リチウム水溶液の粘度を測定した。なお、比較のためイオン交換水の粘度も測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 濃度が含浸性状に与える影響（実験1）

亜硝酸リチウム水溶液の累計塗布量と経過時間の関係を図-1に示す。

濃度の高い40%のものは、他の濃度のものと比較すると、累計塗布量が200g/m²以降、塗布間隔が長くなるとともに、一回当たりの塗布量が少ない傾向を示した。すなわち、濃度の高い40%のものは、所定の塗布量を適用するための時間が長くなり、塗布間隔も長い傾向にあった。他方、濃度の低い5~20%のものでは、顕著な相違が認め

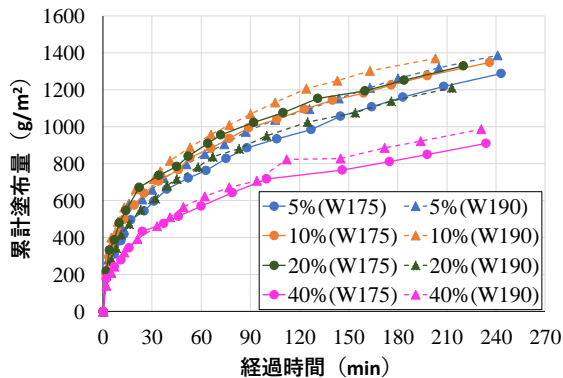


図-1 濃度別の累計塗布量と経過時間の関係

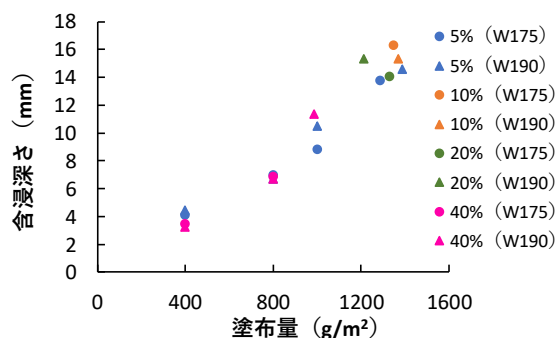


図-2 含浸深さと塗布量と関係（単一濃度別）

られなかった。この原因については、溶液の粘性あるいは揮発性などの影響が考えられる。粘性および揮発性が与える影響については後述の3.2において述べることにした。

単位水量の相違については、濃度20%を除き、単位水量の大きいW190の方が塗布量は多くなった。同一水セメント比においては、単位水量が大きいほど単位体積中の空隙量は多いため、W175のものよりW190のものの方が浸透量は若干大きくなったものと考えられる。

濃度および塗布量と含浸深さの関係を図-2に示す。濃度にかかわらず、塗布量が多いものほど大きな含浸深さが得られた。図-1の結果からは、内部への溶液の浸透は、濃度が低いものほど容易となり、深い含浸が得られるものと予想されたものの、濃度にかかわらず同程度の含浸深さとなった。濃度によって粘性あるいは揮発性は異なり、浸透性に若干の影響を与えるものの、現場施工を念頭においた短期間における浸透深さに影響を与えるほどの浸透速度の相違はないものと推察される。

3.2 濃度と塗布量が含浸深さと施工性に与える影響

(1) 含浸深さ

含浸深さと塗布量の関係を図-3に示す（凡例の記号は表-3参照）。単位水量の違いにおける明確な傾向は見られなかったため、グラフ上ではW175、W190ともに同一記号で示している。また、各組合せにおける含浸される亜硝酸イオン量を図-4に示す。

濃度および適用方法（組合せ）にかかわらず、塗布量（適用量）が大きいほど、含浸深さは大きくなった。単一濃度で行った3.1の結果と同様に、濃度と塗布量を組合せた場合にも、含浸深さは塗布量に大きく支配され、塗布量が多いものほど、含浸深さは大きくなるものと考えられる。この結果から、塗布量と同じ場合には、高濃度のものほど、含浸する亜硝酸量は増加することとなり、適用可能な範囲で高濃度のものを適用することで、より有効な含浸が行えるものと考えられる。他方、高濃度の場合には、多量に塗布する場合には塗布間隔が長く

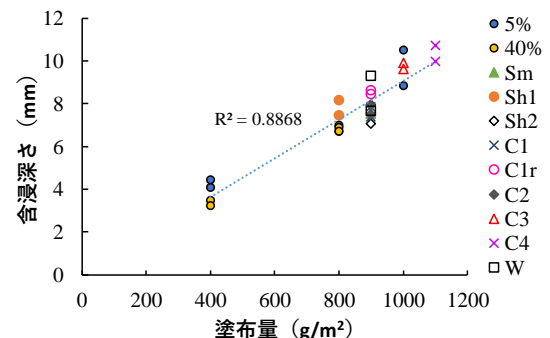


図-3 含浸深さと塗布量の関係（適用方法別）

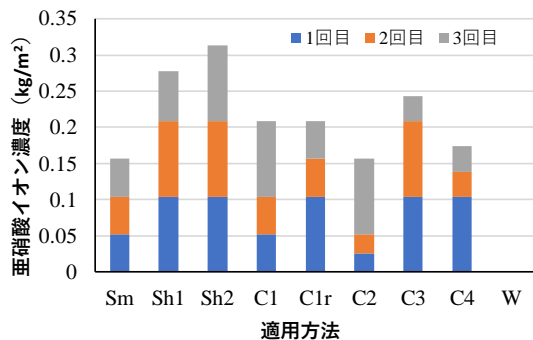


図-4 含浸される亜硝酸イオン量

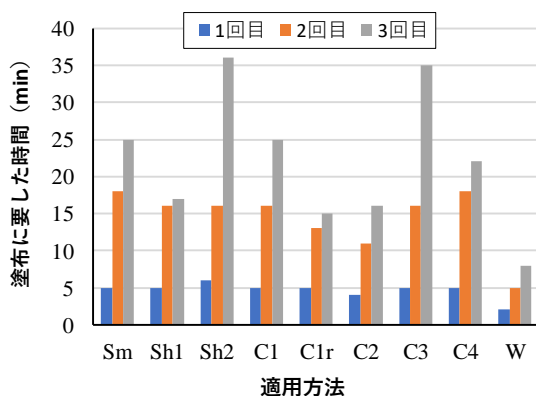


図-5 塗布に要した時間の比較 (W175)

なるため、施工条件を考慮した適切な組合せで適用する必要があるものと考えられる。

(2) 施工性 (塗布時間)

各適用方法において、W175 の場合の各回の塗布に要した時間を比較したものを図-5に示す(記号は表-3参照)。1回目の塗布はいずれも5分前後で終わっているが、2回目以降は相違が認められた。なお、以下の記号の()内の数字は、塗布量あるいは濃度を示す。

3回とも40%濃度で適用したSh1(300-300-200 g/m²)とSh2(300-300-300 g/m²)を比較すると、3回目の塗布において塗布時間に大きな差が生じた。Sh2は3回目の適量が300 g/m²とAよりも100 g/m²多い。高濃度のものは塗布量が多くなると、適用間隔が長くなるため、3回目の適用における適用間隔に大きな差が生じたものと考えられる。なお、適用間隔が長くなり始める塗布量は高濃度ほど小さい。

C4は今回の実験の中で最も塗布量が多いものの、2回目および3回目は10%の低濃度で適用したため、3回目の塗布においても比較的短時間で完了した。高濃度と低濃度を組合せることによって、より大きな含浸深さを得ることができるものと考えられる。

C1(20%,300-20%,300-40%,300)とC1r(40%,300-20%,300-20%,300)は1回目と3回目の適用の順番を入

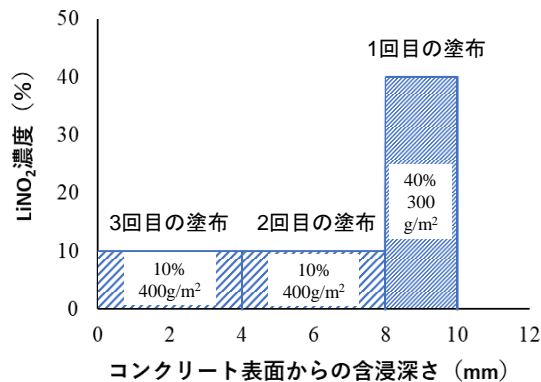


図-6 含浸直後のイメージ (C4)

れ替えた適用方法であり、順番を変えることで塗布に要する時間に変化があるかを検討した。その結果、3回目に40%を適用したC1の方が時間を要した。塗布量の累計が多くなった場合に、濃度が高い場合には、要する施工時間が増加する可能性が推察される。なお、供試体間や濡れ色の判断によるばらつきの影響も考えられるため、原因の特定については更なる検討が必要である。

これらの結果から、C4の方法で適用した場合の浸透イメージを図-6に示す。1回目に塗布した溶液は、2、3回目の塗布で奥に押し込まれるように浸透していくと考えられる。そのためより深い位置に高濃度の亜硝酸イオンを浸透させることができる。したがって、含浸深さと含浸される亜硝酸イオン量、さらには、施工条件を考慮し、効果的な濃度と塗布量の組み合わせを選定することが重要である。また、コンクリートの乾燥状態によって浸透時間や塗布可能量が大きく左右されると考えるため、適用方法については更なる検討も必要である。

(3) 揮発性および粘性が与える影響

各濃度の亜硝酸リチウム水溶液の粘度を図-7に示す。この粘度計は比較的高粘度の液体の測定を目的としたものであるため、ここで得られた粘度はあくまで本実験で用いた溶液間の粘性を比較に用いた。

濃度が高いものほど粘性は高くなり、5%あるいは10%の粘度は概ねイオン交換水と同程度の粘性を示した。コンクリート中の溶液浸透においては、粘性が高くなるほどその浸透速度は小さくなるものと考えられる。粘性の観点からは、濃度が高いものほど塗布した溶液の浸透速度は小さくなるものと考えられる。他方、井上ら⁹⁾は透水試験により亜硝酸リチウム水溶液と亜硝酸カルシウム水溶液を比較しており、粘性の高い亜硝酸リチウムの方が高い浸透性を示すことを報告している。そのため、コンクリート中への浸透は粘性以外の要素が関与している可能性、あるいは上記の粘性の相違はそれほど顕著に浸透速度に影響しない可能性が推察される。

揮発性試験の結果を図-8に示す。濃度が5%、10%、

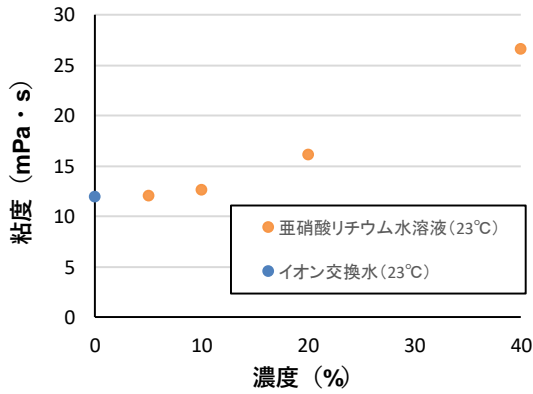


図-7 粘度測定結果

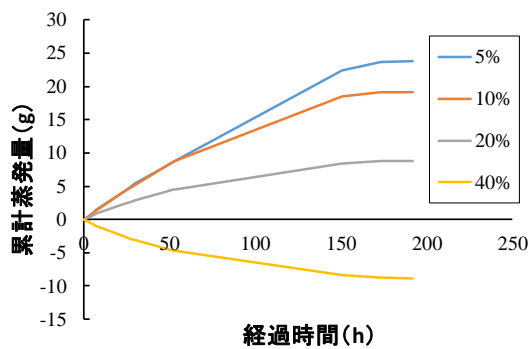


図-8 揮発性試験結果

および 20%のものは時間の経過とともに水分が蒸発し、その傾きは徐々に小さくなっていく傾向が見られた。また、濃度が高いものほど蒸発量が小さくなった。他方、40%のものは実験開始直後から質量が増え続け、蒸発量としてはマイナス、すなわち吸湿を示す結果となった。したがって、高濃度の 40% 垂直酸リチウム水溶液は保水性を持ち、今回の実験環境 (20°C, 60%RH) において 40% 水溶液は吸湿性を示すことが明らかになった。この吸湿性が浸透性や施工性に影響していることが推察される。

これまでの結果を総合すると、濃度が高いものほど粘性は高くなるものの、塗布後の浸透速度には顕著な影響はないものと考えられる。3.1 の含浸深さにおいて濃度の異なる 5% および 40% の結果において、濃度にかかわらず塗布量が多いものほど含浸深さが大きくなり、同一塗布量において同程度の含浸深さが得られたのはその証左であるものと考えられる。他方、塗布間隔については、濃度の影響は顕著に現れ、高濃度のものほど塗布時間を要する。これは揮発性の相違により、塗布した溶液からの水分逸散量が異なり、濃度が低いものほど乾燥が早く、塗布後に濡れ色さなくなる時間が短くなるものと考えられる。

3.3 垂直酸イオンの拡散予測

異なる濃度を組合せて適用を行う場合、図-6 に示す

表-4 適用方法と各適用回の浸透厚さおよび深さの仮定

記号	適用順	濃度 (%)	適用量 (g/m ²)	浸透厚さ (mm)	深さ (mm)
C4	1回目	40	300	2	8-10mm
	2回目	10	400	4	4-8mm
	3回目	10	400	4	0-4mm
C4r	1回目	10	400	4	6-10mm
	2回目	10	400	4	2-6mm
	3回目	40	300	2	0-2mm
N	1回目	40	300	2	0-2mm

ように、垂直酸イオン濃度は深さにより異なる。この組合せの相違により、その後の内部への拡散性状が異なることは容易に推察される。ここでは、適用方法が異なる場合に得られた浸透分布を仮定し、その後の拡散予測を行い、有効な適用方法すなわち組合せについて検討を行うこととした。

適用方法と各適用回の浸透厚さおよび深さの仮定を表-4 に示す。これらの予測は、図-2 および図-3 の塗布量と含浸深さの関係から、塗布ごとの浸透深さを推定することで仮定した。この仮定においては、含浸した溶液には外部からの圧力等が作用していないため、その浸透速度は大きくないとことから上記の浸透深さを拡散予測の初期条件とした。含浸直後の初期条件としては控えめな浸透深さを仮定している。C4 は表-3 と同一で、C4r は C4 の 1 回目と 3 回目を入れ替えたものである。

コンクリート内のイオンの移動は Fick の第 2 法則である拡散方程式が適用されることが多い。以下に Fick の第 2 法則の式を示す。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

ここに、 C : 濃度 (kg/m³)

t : 期間 (year)

D : 拡散係数 (cm²/year)

x : コンクリート表面からの深さ (cm)

式(1)を用いて差分法で拡散解析を行った。垂直酸イオンの拡散係数は、既存の研究³⁾では 0.5~1.5cm²/year が実際の測定データとシミュレーションでよく一致しているとされているため、見掛けの D はコンクリート標準示方書に示されている塩化物イオンの見掛けの拡散係数を算出する式¹⁾から、 $D=0.708\text{cm}^2/\text{year}$ ($W/C=0.55$) と同じ値で仮定した。含浸直後 ($t=0$) は図-5 のような分布 (C4 の例) をしていると仮定した。

解析結果を図-9, 10 に示す。高濃度の 40% を先に適用した C4 の方が深さ 5cm における拡散後の濃度が高くなった。したがって、異なる濃度で複数回適用する場合、高濃度のものを初めに適用する方がイオンの拡散に有利

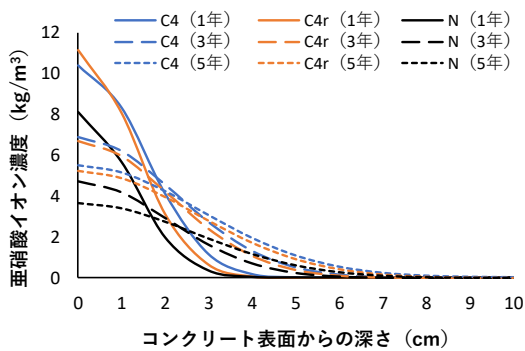


図-9 経年別濃度分布

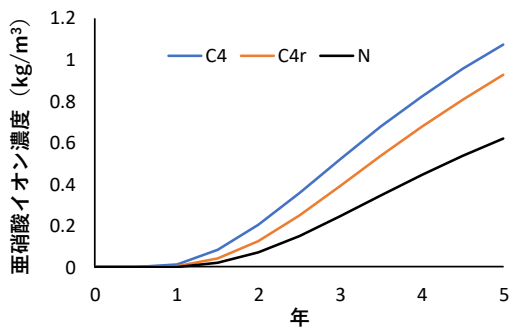


図-10 5cm 深さにおける濃度の経年変化

である。また、標準適用量を塗布する N のものは、C4 と C4r と比較して拡散される亜硝酸イオン量がかなり小さくなった。理想的には、高濃度のもののみを用いて複数回、可能な限りの塗布量を適用することが望ましい。しかし、現場におけるコンクリートの品質および含水状態によっては、複数濃度を組合せることで、施工条件に応じたより有効な亜硝酸系材料の適用が可能となるものと考えられる。

4. まとめ

本研究では亜硝酸リチウム水溶液の濃度と適用方法がコンクリートへの浸透性状に与える影響に関する実験的検討を行った。本研究の範囲内で得られた主な結果を以下に示す。

- (1) 亜硝酸リチウム水溶液の含浸深さは、濃度にかかわらず、塗布量が多いものほど大きくなった。
- (2) 亜硝酸リチウム水溶液の濃度が高いほど、適用間隔は長くなる傾向にあった。
- (3) 複数の濃度を組合せて適用した場合にも、塗布量が多いものほど、含浸深さは大きくなった。ただし、

可能であれば、高濃度のものを用いて塗布する方が、含浸させた亜硝酸イオンの総量は多くなる。

- (4) 施工条件等を考慮し、濃度と適用量を組合せて適用することで、より有効な亜硝酸イオンの浸透・拡散が期待できる。

謝辞

本研究の実施にあたり、(一社)コンクリートメンテナンス協会の方々より多大な協力をいただきました。ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 土木学会：コンクリート標準示方書 [維持管理編]，2013
- 2) 小林明夫，牛島栄，家室育夫，越川松宏：塗布型腐食抑制剤によるコンクリート中の鉄筋防食に関する研究，土木学会論文集，第 420 号/V-13，1990.8
- 3) 堀孝廣，山崎聡，榊田佳寛：防錆モルタルに関する研究，コンクリート工学論文集，第 5 巻，第 1 号，pp.89-98，1994.1
- 4) 北川明雄，友澤史紀，阿部道彦：亜硝酸リチウムの含浸によるコンクリートのアルカリ骨材反応膨張抑制効果，コンクリート工学年次論文報告集，11-1，pp.117-122，1989
- 5) 齊藤満，北川明雄，柳場重正：亜硝酸リチウムによるアルカリ骨材膨張の抑制効果，「材料」(Journal of the society of Materials Science, Japan)，Vol.41，No.468，pp.1375-1381，1992.9
- 6) 友澤史紀，野口貴文，廖年祈：防錆剤の低圧注入による鉄筋防食工法の開発，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.14，No.1，pp.793-796，1992
- 7) 青木優介，上原龍，嶋野慶次，鈴木正志：硬化コンクリート中への亜硝酸リチウム溶液の浸透実験，土木学会第 63 回年次学術講演会，pp.717-718，2008.9
- 8) 齊藤亮介ほか：ラマン分光法による塗布型防せい剤のコンクリートへの浸透深さ評価，「材料」(Journal of the society of Materials Science, Japan)，Vol.66，No.8，pp.553-558，2017.8
- 9) 井上真澄，須藤裕司，崔希燮，岡田包儀，鮎田耕一：亜硝酸系補修材のモルタルへの浸透性に関する基礎的研究，「材料」(Journal of the society of Materials Science, Japan)，Vol.66，No.5，pp.359-364，May 2017