

論文 塩害劣化コンクリートに対するシリカフェームと亜硝酸リチウムを用いた断面修復による補修効果に関する検討

富田 苑未^{*1}・上田 隆雄^{*2}・江良 和徳^{*3}・高木 祐介^{*4}

要旨：塩害により劣化した鉄筋コンクリートに対して断面修復工法による補修を行う場合、一般に断面修復材としてポリマーセメントモルタルが用いられるが、本研究では、シリカフェームと亜硝酸リチウムを混和した普通モルタルを用いた場合の補修効果について、実験的検討を行った。この結果、シリカフェームと亜硝酸リチウムを併用した普通モルタル補修材は、ポリマーセメントモルタルを上回る電気抵抗率を示すとともに、塩分を含有するコンクリートとの打継供試体を用いて測定した電気化学的腐食指標の値から、マクロセル腐食を含む打継部分近傍の鉄筋腐食抑制効果が見られた。

キーワード：断面修復工法、シリカフェーム、亜硝酸リチウム、打継供試体、マクロセル腐食

1. はじめに

塩害によりコンクリート中の鉄筋腐食が進行した鉄筋コンクリート（以下 RC とする）構造物の補修工法として断面修復工法が適用される場合が多い。この場合、補修材としては母材コンクリートとの接着性や外部からの塩化物イオン（以下 Cl^- とする）等の劣化因子の再浸透抵抗性が高いことなどから一般にポリマーセメントモルタル（以下 PCM とする）が用いられる¹⁾。

これに対して、母材コンクリートに Cl^- が残存した場合や、補修材と母材コンクリートとの電氣的性質の違いが顕著な場合に、打継部分付近でマクロセル腐食による再劣化が発生しやすいことが指摘されている^{1), 2)}。このような再劣化による鉄筋腐食抑制を目的として、補修材に亜硝酸リチウム（以下 LiNO_2 とする）を添加することが検討³⁾され、亜硝酸イオン（以下 NO_2^- とする）の母材コンクリートへの拡散とともに、マクロセル腐食抑制が可能であることが報告されている⁴⁾。一方で、有機系材料であるポリマーを使用する PCM を用いた場合に、母材コンクリートと補修材との界面部分において電氣的性質の不連続性が高くなり、マクロセル腐食を誘発する可能性があることから、補修材に無機系の混和材を添加することで母材コンクリートとの電氣的親和性を高めることができるものと考えられる。

著者らは既往の検討⁵⁾において、 LiNO_2 とフライアッシュを PCM に添加した断面修復材の適用可能性について検討を行い、フライアッシュと LiNO_2 を併用することで補修後の打継部分近傍におけるマクロセル腐食抑制には効果的であることを報告したが、少量のポリマー成分を含有することで生じる断面修復材内における電気

的不連続性がマクロセル腐食を促進させる可能性も併せて指摘した。

本研究では、ポリマー成分を含有しない普通モルタルにシリカフェームを混和した補修材を用いて作製した断面修復供試体により、塩害劣化コンクリートの補修効果を、実験的に検討することとした。補修材種類としては、著者らがこれまで用いてきたフライアッシュを混和したもの、 LiNO_2 を併用したものに加えて、一般に用いられる PCM も比較検討の対象として選定した。

2. 実験概要

2.1 コンクリートおよび補修材の配合

本実験で用いたコンクリートの配合およびスランプ、圧縮強度を表-1 に示す。水セメント比 (W/C) を 60% とした母材コンクリートには、初期混入 Cl^- 量が 8.0 kg/m^3 となるようにあらかじめ NaCl を練混ぜ水に溶解させて混入した。セメントは普通ポルトランドセメント（密度： 3.16 g/cm^3 、比表面積： $3280 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、 R_2O :0.56%）、細骨材 S は、徳島県阿波市市場町砕砂（表乾密度： 2.57 g/cm^3 、F.M.：2.79）、粗骨材 G は、徳島県板野町大坂砕石（表乾密度 2.57 g/cm^3 、 G_{max} ：20 mm）を用いた。

断面修復を模擬した打継供試体作製に用いた補修材 6 配合とそのフローおよび圧縮強度は表-2 に示す。配合名の FA はフライアッシュを混和した普通モルタル、SF は、シリカフェームを混和した普通モルタルで混和量は、粉体量（セメント+混和材）の 15% となっている。P は断面修復用の PAE 系 PCM で、ドライモルタルの形で市販されているものである。セメント：ポリマー：細骨材の質量割合を 14：1：29 として W/B が 42% となるよう

*1 徳島大学大学院 創成科学研究科理工学専攻 社会基盤デザインコース (学生会員)

*2 徳島大学大学院 社会産業理工学研究部社会基盤デザイン系教授 工博 (正会員)

*3 極東興和(株) 営業本部補修技術課課長 工博 (正会員)

*4 (株)IHI インフラ建設 開発部 開発グループ (正会員)

表-1 コンクリートの配合

| W/C (%) | s/a (%) | G _{max} (mm) | 単位量 (kg/m ³) | | | | | | | スランブ (cm) | 空気量 (%) | 28 日圧縮強度 (N/mm ²) |
|---------|---------|-----------------------|--------------------------|-----|-----|-----|------|------|-------|-----------|---------|-------------------------------|
| | | | C | W | S | G | NaCl | WRA* | AEA* | | | |
| 60 | 48 | 20 | 300 | 180 | 820 | 902 | 13.2 | 0.9 | 0.006 | 18 | 5.3 | 34.0 |

*WRA: AE 減水剤, AEA: AE 剤

表-2 補修材の配合およびフロー値

| 配合名 | W/B (%) | P/C (%) | 単位量 (kg/m ³) | | | | | | | モルタルフロー(mm) | 56 日圧縮強度 (N/mm ²) |
|------|---------|---------|--------------------------|---|------|-----|---------|---------|--------------------------|-------------|-------------------------------|
| | | | ドライモルタル | | | W | フライアッシュ | シリカフェーム | 40% LiNO ₂ 溶液 | | |
| | | | C | P | S | | | | | | |
| FA | 42 | 0 | 544 | — | 1120 | 269 | 96 | — | — | 201 | 67.8 |
| FALi | | 0 | 544 | — | 1120 | 205 | 96 | — | 64 | 183 | 70.6 |
| SF | | 0 | 543 | — | 1118 | 268 | — | 96 | — | 140 | 73.0 |
| SFLi | | 0 | 543 | — | 1118 | 204 | — | 96 | 64 | 138 | 72.5 |
| P | | 7 | 1775 | | | 238 | — | — | — | 159 | 57.6 |
| PLi | | 7 | 1775 | | | 174 | — | — | 64 | 137 | 64.7 |

表-3 フライアッシュの物性値

| 種類 | 密度 (g/cm ³) | 比表面積 (cm ² /g) | ガラス化率 (%) | 強熱減量 (%) | 化学組成 (%) | | | | | | |
|----|-------------------------|---------------------------|-----------|----------|------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|-------------------|------------------|---------------------|
| | | | | | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | Fe ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | Na ₂ Oeq |
| Ⅱ種 | 2.33 | 3240 | 71.4 | 2.80 | 61.6 | 22.3 | 1.91 | 4.53 | 0.71 | 1.41 | 1.64 |

表-4 シリカフェームの物性値

| 密度 (g/cm ³) | 比表面積 (m ² /g) | 強熱減量 (%) | 化学組成 (%) | | | | |
|-------------------------|--------------------------|----------|------------------|------|-----------------|-------|-----|
| | | | SiO ₂ | MgO | SO ₃ | Cl | 湿分 |
| 2.23 | 15.6 | 1.70 | 93.4 | 0.77 | 0.35 | 0.042 | 0.3 |

に配合設計した。フライアッシュとシリカフェームの物性一覧をそれぞれ表-3 および表-4 に示す。FALi, SFLi および PLi は、それぞれ FA, SF, P に LiNO₂ を添加した配合で、40%LiNO₂ 溶液を練混ぜ水置換で混入した。添加量は、母材コンクリートの Cl⁻濃度に対して、練混ぜた NO₂⁻の 70%がコンクリートに浸透して NO₂⁻/Cl⁻モル比が 1.5 となるように決定した。

各種補修材のモルタルフロー値 (JIS R 5201 : 2015 セメントの物理試験方法) を表-2 に示す。フライアッシュを混和した普通モルタルFAのフロー値が最も大きく、フライアッシュのボールベアリング効果が寄与しているものと考えられる。粒子径の非常に小さいシリカフェームをフライアッシュと同質量添加することによって粘性が高くなり、一般的な PCM である P よりも若干フロー値が小さくなっているが、断面修復材としてハンドリングには大きな影響はない程度の流動性を確保していた。また、LiNO₂ を添加した配合は、LiNO₂ 溶液を練混ぜ水と置換して添加していることもあり、やや流動性が低下する傾向を示した。

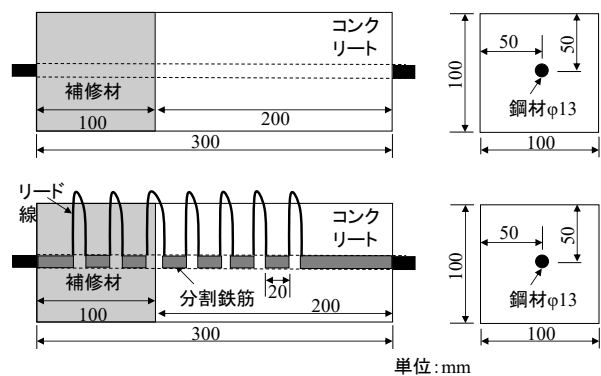


図-1 打継 RC 供試体の概要

2.2 供試体の作製および養生

本研究で作製した鉄筋コンクリート供試体は、図-1 に示すような母材コンクリートと補修材の打継 RC 供試体とし、各補修材に対し 3 体ずつ作製した。図-1 上段は、連続鉄筋を用いた打継 RC 供試体とし、母材コンクリートと補修材を打ち継いだ角柱の正方形断面中央位置に長さ 380 mm の丸鋼鉄筋 φ13 (SR235) を 1 本配置した。図-1 下段は、分割鉄筋を用いた打継 RC 供試体

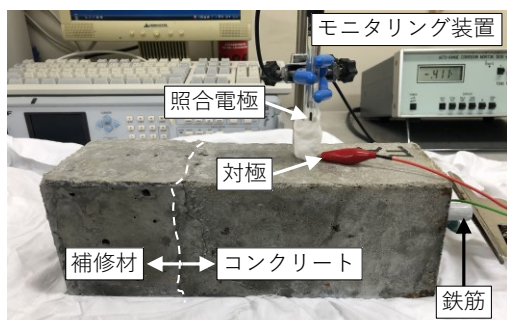


写真-1 打継 RC 供試体の電気化学的測定状況

とし、打継部分周辺のマクロセル電流を測定するために、分割鉄筋を埋め込んだ⁶⁾。各分割鉄筋長さは 20 mm とし、両端部鉄筋を含めて 8 つの要素に分割した。各分割鉄筋要素間はエポキシ樹脂で絶縁接着された上でリード線によって電氣的に接続され、鉄筋要素間の流入および流出電流量を測定した。

母材コンクリート打設翌日に、打継部分表層のペースト部分をワイヤーブラシで除去することで、打設表面の骨材の凹凸部分を露出させた後、20℃恒温室中で 14 日間の封緘養生を行った。母材コンクリートの養生終了後に各種補修材を打ち継いだ。これらの供試体は補修材打設翌日に脱型し、20℃の恒温室中でさらに 14 日間の封緘養生を行った。補修材の養生終了後、鉄筋突出部を含む供試体端面は、エポキシ樹脂で被覆することで防食処理を行った。

2.3 促進保管期間中の各種試験

養生が終了した打継RC供試体は、湿布で包み、ジップ付きのビニール袋に入れて40℃恒温環境で保管しながら、電気化学的鉄筋腐食評価指標の測定を定期的を実施した。測定の前日には、供試体を20℃恒温室に移動した。

保管期間中の測定項目は、コンクリート中铁筋の自然電位、分極抵抗、かぶり部分の電気抵抗と、分割鉄筋供試体を用いたマクロセル電流量とした。電気化学的測定は、矩形波電流分極法で、高低2周波数(800 Hzおよび0.1 Hz)の矩形波電流の重畳パルスを印加し、両周波数のインピーダンス値の差から分極抵抗を、高周波数側のインピーダンス値から電気抵抗を求めた。なお、今回の印加電流は100 μAで一定とした。これらの電気化学的測定に関して、照合電極には飽和Ag/AgCl電極、対極にはチタンメッシュ(20×20 mm)を使用し、水道水で湿らせたスポンジを介して照合電極と対極を供試体表面(型枠側面)に付着させながら供試体中の分布を測定した(写真-1参照)。連続鉄筋供試体の測定点は、打継界面と補修材側に界面から25 mmおよび50 mm離れた点、コンクリート側に25 mmおよび100 mm離れた点の計5点とした。分割鉄筋供試体については、各鉄筋要素を電氣的に独立させた状態で、各要素の直上位置を測定点とした。マク

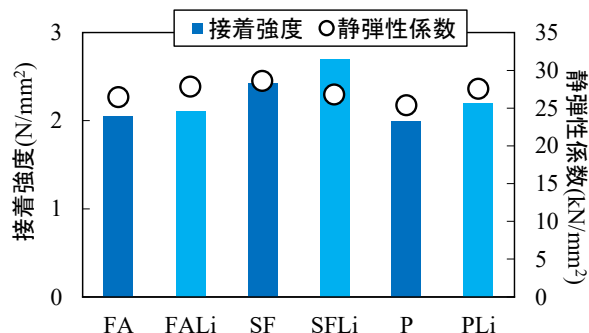
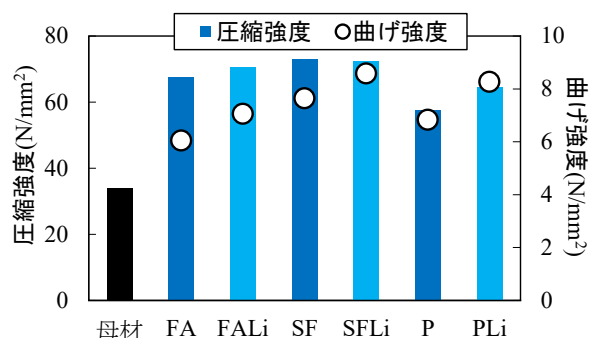


図-2 各種補修材の圧縮強度、曲げ強度比、接着強度および静弾性係数

ロセル電流量は、リード線は無抵抗電流計に接続し、分割鉄筋要素間を流れる電流量を測定した。

3. 各種補修材の基礎物性

材齢 56 日における各種補修材の圧縮強度、曲げ強度、静弾性係数および母材コンクリートに対する接着強度を図-2 に示す。ただし母材コンクリートの圧縮強度は材齢 28 日で測定したものを示した。圧縮強度および曲げ強度は別途作製したモルタルバー(40×40×160 mm)を用いて「JIS R 5201:2015 セメントの物理試験方法」にしたがって測定した。静弾性係数は別途作製したΦ100×200 mmの供試体を用いて「JIS A 1149:2017 コンクリートの静弾性係数試験方法」にしたがって測定した。また接着強度は100×100×400 mm角柱コンクリートに厚さ10 mmの補修材を打継いだ供試体を別途作製し、建研式接着強度試験装置を用いて測定した。

図-2 上図によると、圧縮強度については、すべての補修材で母材コンクリートの強度を大きく上回る 55 N/mm²以上の強度を確保しているが、特にシリカフェームを混和した SF および SFLi が 70 N/mm²を超える強度を示している。これは、主としてシリカフェームのマイクロファイラー効果によって緻密な細孔構造が形成されたことによるものと考えられ、今後のポズラン反応の進行によってさらに強度が増進する可能性が高い。また、フライアッシュを混和した場合も高い圧縮強度が得られているが、曲げ強度が比較的強く、やや脆性的な材料

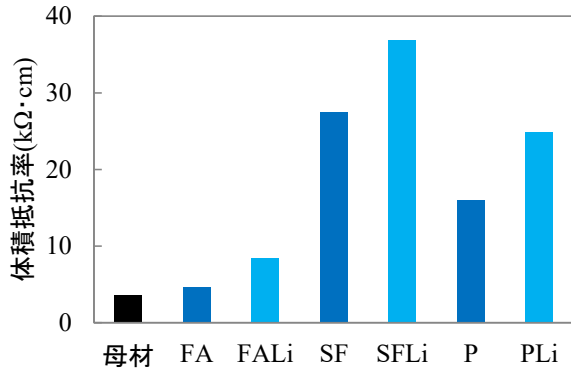


図-3 各種補修材の体積抵抗率

となっているのに対して、シリカフェームを混和した配合は、曲げ強度も高く、ポリマーの効果で曲げ強度が有利となる PCM より高い曲げ強度を確保している。さらに各配合に LiNO_2 を添加することによって強度が増進する傾向を示している。このような傾向は既往の検討^{3), 5)}でも見られ、 LiNO_2 の影響による水和生成物の変化を指摘する報告もある³⁾。

図-2 下図からは、各補修材の静弾性係数と母材コンクリートとの接着強度はほぼ同程度であり、今回の混和材を添加した普通モルタルは、外力に対する変形性能やコンクリートからの剥離しやすさに関して、一般的な PCM と同程度の性能を有しているものと考えられる。また、接着強度の値は、一般的に断面修復材に求められる 1.5 N/mm^2 を大きく上回っており、いずれの材料も基礎物性の観点からは実用上問題ないと言える。

材齢 56 日における各種補修材の体積抵抗率を図-3 に示す。体積抵抗率は別途作製した 1 辺 100 mm の立方体供試体を用いて 2 電極法⁷⁾により測定した。これによると、いずれの補修材も母材コンクリートより高い体積抵抗率を示しているが、絶縁性の高いポリマー成分を含有する P, PLi とシリカフェームを混和した SF, SFLi の値が高い。これらの材料は、腐食電流の通過抑制に有利であると言えるが、体積抵抗率が大きくなっているメカニズムが異なると考えられるため、各材料の防食性については、実際の鉄筋腐食状況を確認した上で判断する必要がある。

4. 打継 RC 供試体の電気化学的鉄筋腐食モニタリング

4.1 自然電位

養生終了後に 91 日間 40°C 湿空保管を行った打継 RC 供試体中における鉄筋自然電位分布を図-4 に示す。図-4 上図は連続鉄筋供試体、下図は分割鉄筋供試体の測定結果を示している。

連続鉄筋供試体の自然電位の測定値については、補修材種類によらず、ASTM C876-91 の判定基準における腐

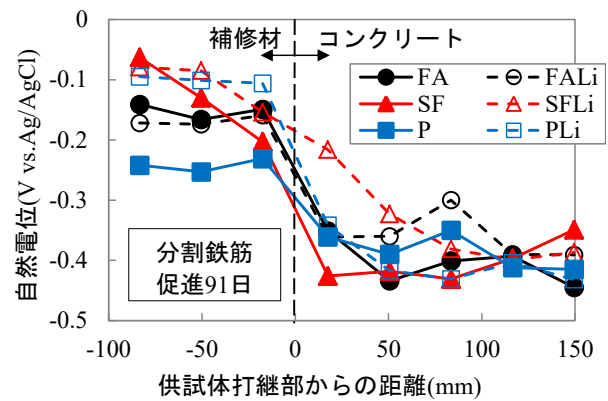
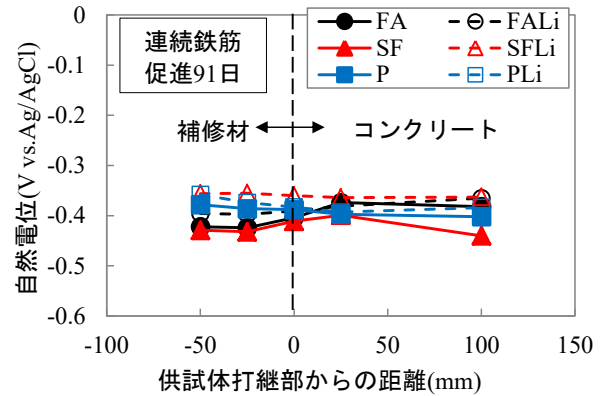


図-4 打継 RC 供試体中における鉄筋自然電位分布

食領域 ($E < -0.24 \text{ V vs Ag/AgCl}$) を推移している。これは、母材コンクリートが鋼材発錆限界 Cl^- 濃度を大きく上回る 8.0 kg/m^3 の初期混入 Cl^- を含有しているためである。補修材部分もコンクリート部分と同様の卑な電位を示しているが、これは供試体が小さく、腐食傾向の強いコンクリート部分の影響を強く受けているためと考えられる。

分割鉄筋供試体の自然電位分布は、補修材部分とコンクリート部分で大きく変化しており、各鉄筋要素の腐食状況を精度よく示しているものと考えられる。全体的な傾向として、 LiNO_2 を添加した補修材を打継いだ場合には、無添加の補修材を用いた場合より高い電位を示しており、 LiNO_2 の供給による鉄筋防食効果が確認できる。特に SFLi を打継いだ場合に、コンクリート部分の打継面に近い鉄筋要素の電位が他の場合より高くなっている。これより、シリカフェームを混和した SFLi 配合は、他の配合よりも LiNO_2 の母材方向への拡散が大きかった可能性がある。

4.2 分極抵抗

40°C 湿空保管を 91 日間行った打継 RC 供試体中における鉄筋分極抵抗の分布を図-5 に示す。これによると、いずれの場合も補修材側で大きく、母材コンクリート側で小さい分極抵抗値の分布を示しており、母材コンクリ

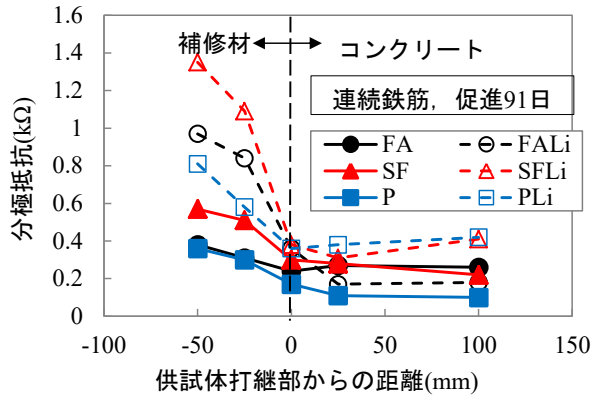


図-5 打継 RC 供試体中における鉄筋分極抵抗分布

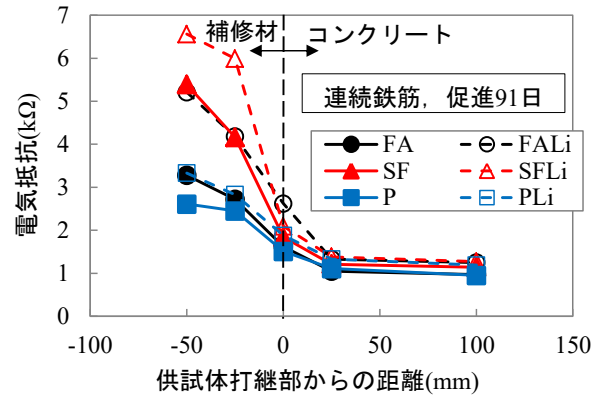
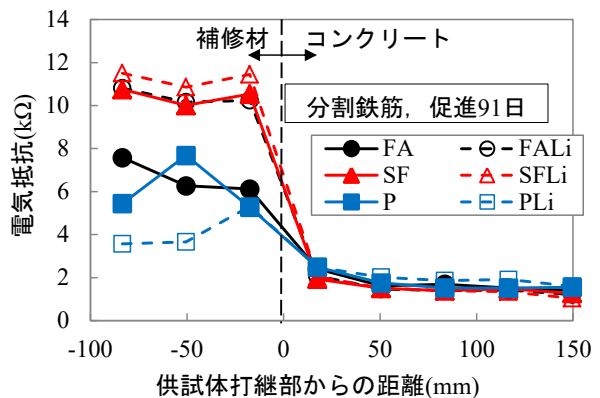
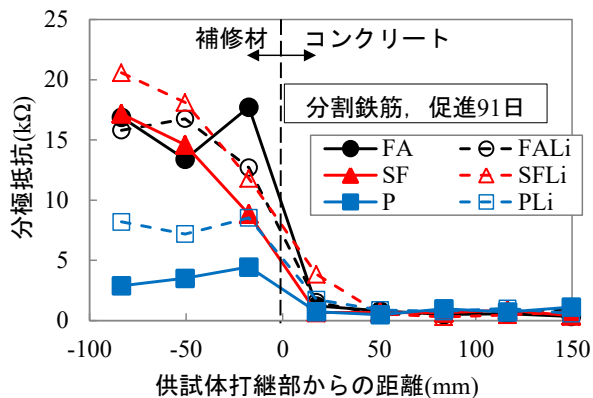


図-6 打継 RC 供試体中における電気抵抗分布



ート側では初期混入 Cl^- による鉄筋腐食が進行していることがわかる。また、補修部分の分極抵抗の測定値は、分割鉄筋供試体の方が連続鉄筋供試体の場合より大きく、連続鉄筋供試体の分極抵抗値は、自然電位の場合と同様に、コンクリート部分の鉄筋腐食の影響を受けていると言える。

全体的に LiNO_2 を添加した補修材を打継いだ場合に分極抵抗値が大きくなる傾向を示しているが、特に分割鉄筋供試体の打継界面に近いコンクリート部分の鉄筋要素に着目すると、SFLi を打継いだ場合に最も大きな分極抵抗値を示しており、FALi や PLi も LiNO_2 無添加の場合より分極抵抗値が上昇している。これは補修材から母材コンクリートへの LiNO_2 の拡散・浸透によるものと考えられ、自然電位の測定結果とも整合している。

SFLi を打継いだ場合に関して、シリカフェームを混和した補修材は強度が大きく、緻密な細孔構造が形成されているため、カソード反応を律速する酸素の供給量が抑制されたものと推定されるが、一方で細孔容積が著しく減少することで、細孔溶液中の防せい成分である NO_2^- が濃縮され、母材コンクリート側への濃度拡散が促進された可能性もある。この点については、実際の供試体中における鉄筋腐食状況と併せて、今後さらに詳細な検討を行う予定である。

4.3 電気抵抗

40°C湿空保管を91日間行った打継 RC 供試体について、電気抵抗の供試体中における分布を図-6 に示す。全体的な傾向として、補修材部分の電気抵抗が大きくなっており、図-3 に示した材齢56日における体積抵抗率の測定結果と整合している。ただし、図-6 では混和材を用いた SF, SFLi と FALi の電気抵抗が大きく、PCM の電気抵抗は相対的に小さくなっている。これは、混和材を用いた各種補修材は40°C湿空保管期間中のポズラン反応の進行によって経時的に電気抵抗が増大したためと考えられる。6種類の補修材の中ではSFLiの電気抵抗が最も大きく、緻密な細孔構造が形成されているものと考えられる。一方でPCMが含有するポリマー成分は電気抵抗の大きい絶縁性物質であるが、ドライモルタル中で2.3 wt.%と配合量が少ない上にセメントのような水和反応はせず、電気的に不均質な固相が形成されることで、補修材内での電気抵抗値のばらつきが発生している可能性がある。

シリカフェームは表-4 に示したようにフライアッシュよりも比表面積が大きいため、マイクロファイバー効果やポズラン反応による補修材細孔構造の緻密化への寄与が大きく、電気抵抗が増大することで供試体中のマクロセル腐食電流抑制に寄与するものと推定される。

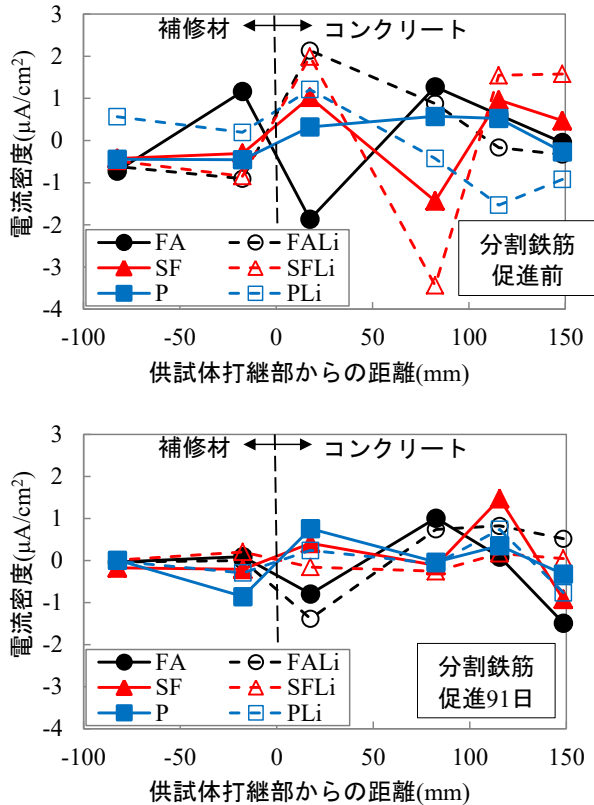


図-7 打継RC供試体中におけるマクロセル腐食電流密度分布

4.4 マクロセル腐食電流密度

40℃湿空保管を91日間行った打継RC供試体について、マクロセル腐食電流密度の供試体中における分布を図-7に示す。図-7上図に示した促進前の測定結果では、補修材種類に関わらず、比較的大きな正負の電流変動が検出されており、打継ぎ界面付近を中心にマクロセルが形成されていると思われる。また、母材コンクリート内部においても比較的大きなマクロセル電流密度が検出されている。これに対して、図-7下図に示した91日間保管時の分布では、全体的にマクロセル腐食電流密度の値は小さくなっている。これは、保管期間中に各種補修材のセメントや混和材の反応が進行し、電気抵抗が増大したことが一因と考えられる。また、LiNO₂を添加した配合では、補修材から母材コンクリート側に拡散浸透したNO₂⁻の効果でアノード反応が抑制されたものと考えられる。特に図-4や図-5で打継ぎ界面付近のコンクリート側鉄筋に関して防食傾向が確認され、図-6で高い電気抵抗が示されたSFLiを打継いだ供試体の場合には、促進前にはコンクリート内において大きなマクロセル腐食電流が検出されているものの、促進91日の時点では、他の場合と比較してマクロセル腐食電流密度が顕著に小さくなっている。

6. まとめ

本研究結果をまとめると次のようになる。

- (1) シリカフェームを結合材の15%添加した普通モルタルは、一般的なPCMよりやや流動性が低下したが、断面修復材として実用可能な施工性を示した。
- (2) シリカフェームを混和した普通モルタルであるおよびSFLiは、一般的なPCMよりも高い体積抵抗率を示した。
- (3) シリカフェームとLiNO₂を併用した普通モルタルであるSFLiを補修材として打継いだ打継ぎ供試体は、打継ぎ界面部分を中心にマクロセル腐食電流が抑制され、高い防食性能が確認された。

謝辞：本研究を遂行するに当たり、太平洋セメント(株)からシリカフェーム、四国電力(株)からフライアッシュのご提供をいただいた。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 土木学会：コンクリートライブラリー119 表面保護工法設計施工指針(案)，2005.4
- 2) 宮崎悠太，宮里心一，網野貴彦，花岡大伸：断面修復材の種類と母材コンクリートの塩分含有量が鉄筋腐食に及ぼす影響，土木学会第71回年次学術講演会，V-409，pp.817-818，2016.9
- 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，Vol. 5，No. 1，pp. 89-98，1994.1
- 4) 行徳圭洋，樋原弘貴，添田政司，大和竹史：亜硝酸塩がポリマーセメントモルタルに与える影響に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol. 34，No. 1，pp.1684-1689，2012.7
- 5) 横山直哉，上田隆雄，高玉荃，塚越雅幸：フライアッシュと亜硝酸リチウムを用いた断面修復材料の適用性に関する検討コンクリート工学年次論文集，Vol. 38，No.1，pp.1905-1910，2016.7
- 6) 宮里心一，大即信明，小長井彰祐：分割鉄筋を用いたマクロセル電流測定方法の実験的・理論的検討，コンクリート工学年次論文集，Vol. 23，No. 2，pp. 547-552，2001.7
- 7) 川俣孝治，守屋 進，内藤英晴，皆川 浩：セメント系材料の電気抵抗率測定方法に関する基礎的検討，コンクリート工学年次論文集，Vol. 26，No. 1，pp. 1107-1112，2004.7