

塩害環境下における亜硝酸リチウムを用いた補修工法の腐食抑制効果の評価

Evaluation of the corrosion inhibiting effect of the repair method using lithium nitrite in salt damage environment

澁井 雄斗*1、濱崎 仁*2、須藤 裕司*3

1. はじめに

塩害環境下では、鉄筋コンクリート構造物の各部材内部の鋼材腐食の進行が著しい。塩害に対する補修工法は目的により選定され、劣化因子の遮断を目的とした表面保護工法やひび割れ注入工法、劣化因子の除去を目的とした断面修復工法や脱塩工法、鋼材腐食の抑制を目的とした電気防食工法や防錆材を用いた各工法が挙げられる。鋼材腐食に対する防錆材のひとつに亜硝酸リチウムが挙げられ、腐食抑制効果のある亜硝酸イオンをコンクリート中に浸透させるために、様々な補修工法が提案されている^{例えば1)}。亜硝酸リチウムは、無機系の水溶液でコンクリートにもなじみ易く、補修による構造物の美観性への影響が小さいことから、歴史的あるいは文化的価値の高い鉄筋コンクリート構造物の補修にも有効であると考えられる。しかしながら、補修後の構造物内における亜硝酸イオンの分布や腐食抑制効果の程度に関する知見は少ない。

著者らは、コンクリート中の鋼材の防錆を意図して、亜硝酸リチウムによる補修を施した鉄粉入りの試験体を用いて、厳しい塩害環境下である長崎県端島（軍艦島）において屋外暴露試験を実施している^{2) 3) 4)}。本稿では、暴露開始から1年および3年経過時点における試験体中の鉄粉の腐食状態の経時変化、試験体中の亜硝酸イオン濃度および塩化物イオン濃度を測定し算出したモル比 $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ と鉄粉の腐食状態の関係、また、中性化部・未中性化部や屋内外の環境条件の違いによる補修工法ご

との腐食抑制効果について紹介する。なお、本稿は参考文献4)における既報告の内容を基に再編したものである。

2. 屋外暴露試験の概要

2.1 暴露試験体

試験体は、腐食評価のために鉄粉を混入させたモルタル供試体とした。モルタル供試体の使用材料、計画調査を表-1、表-2に示す。端島のような厳しい塩害環境にさらされた鉄筋コンクリート構造物に補修をおこなうことを想定し、モルタル供試体中の初期内在塩化物イオン量を 1.2kg/m^3 、 10kg/m^3 の2水準とした。それぞれの塩化物イオン量について、 1.2kg/m^3 は鋼材腐食への影響が大

表-1 モルタル供試体の使用材料

材料	仕様
セメント (C)	普通ポルトランドセメント (密度: 3.16g/cm^3 、塩素濃度: 200ppm)
水 (W)	イオン交換蒸留水
細骨材 (S)	大井川水系産陸砂 (表乾密度: 2.58g/cm^3 、粗粒率: 2.97)
鉄粉 (Fe)	還元鉄粉 (比重: 7.85 、粒度範囲: $0.15\sim 2.5\text{mm}$)

表-2 モルタル供試体の計画調査

塩化物イオン量	W/C (%)	単位量 (kg/m^3)				
		C	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 SHIBUI Yuto : (一財)日本建築総合試験所 試験研究センター 材料部 材料試験室 修士 (工学)

*2 HAMASAKI Hitoshi : 芝浦工業大学 建築学部 建築学科 教授 博士 (工学)

*3 SUDOH Yuhji : 日産化学 (株) 化学品事業部 基礎化学品営業部 部長 博士 (工学)

きいとされている塩化物イオン量の参考例⁵⁾を基に決定し、10kg/m³は端島の実構造物中の塩化物イオン濃度の実測値を参考に決定した。供試体の製作時において、鉄粉は錆や表面のコーティングがない状態のものを使用し、細骨材の質量置換率で10%（内割）となるように混入した。試験体は図-1に示すような100×100×100mmのモルタル供試体とし、暴露する対面2面以外はエポキシ樹脂系の厚膜表面被覆材によって保護した。また、暴露面への補修の前に、促進中性化試験（JIS A 1153）により表面から約20mm程度中性化させた後、各補修を行った。

2.2 補修仕様

モルタル供試体の補修仕様を表-3に示す。亜硝酸リチウムによる補修の他に、比較用として表面被覆材や浸透性吸水防止材による補修仕様も用意した。

表面被覆工法は、JIS A 6909建築用仕上塗材に規定される可とう形ポリマーセメント系複層仕上塗材 CE（CE）、防水形複層塗材 E（WPE）および JIS A 6021 建築用塗膜防水材に規定されるアクリルゴム系塗膜防水材（MC）を用いた。これらは建築物の補修の際に、表面被覆材として一般的に使用される機会が多い。

浸透性吸水防止材による補修は、試験体の外観をなるべく変化させない方法として、シラン系の浸透性吸水防止材（BP）を塗布した試験体を用意した。

亜硝酸リチウム（LiNO₂）による補修は、質量濃度40%、密度1.25g/cm³の亜硝酸リチウム溶液を使用し、表面含浸工法、内部圧入工法、ポリマーセメントペースト被覆工法を用いた。既往研究⁶⁾では、塩害環境下におけるコンクリートやモルタル中の亜硝酸イオンと塩化物イオンのモル比[NO₂⁻]/[Cl⁻]が0.6以上で防錆効果が発揮され、特に屋外環境のようなより高い防錆効果が必要とされる場合は、モル比が1.0以上であることが望ましいとされており、これを亜硝酸リチウムの使用量の参考とした。

LiNO₂表面含浸工法は、表面に亜硝酸リチウムを塗布し、かぶり部分に亜硝酸イオンを浸透させる工法である。LNP1は、一般的に垂直面での亜硝酸リチウムの最大塗布量とされる400g/m²を表面に塗布した。LNP2は、Cl⁻=1.2kg/m³の場合はモル比1.0相当にあたる224g/m²を表面に塗布し、Cl⁻=10kg/m³の場合はモル比0.6相当にあたる1120g/m²を表面に塗布した。また、亜硝酸リチウムを表面に塗布した後に浸透性吸水防止材を塗布したLNP1+BPを用意した。

LiNO₂内部圧入工法は、小径の削孔（径10mm、深さ100mm程度）を行い、そこから亜硝酸リチウムを加圧注入し鉄筋周辺部に浸透させた後に削孔部分を埋め戻

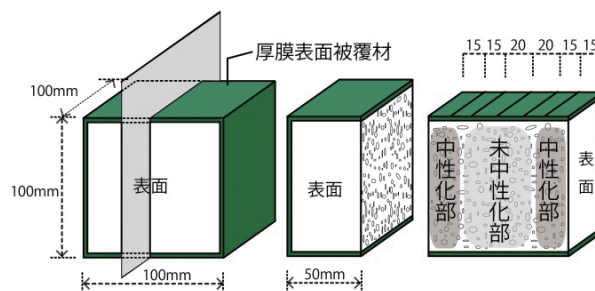


図-1 モルタル供試体の表面および割断面

表-3 補修仕様

分類	記号	仕様
補修なし	N	補修なし
表面被覆	CE	可とう形ポリマーセメント系複層仕上塗材 CE
	WPE	防水形複層塗材 E
	MC	アクリルゴム系塗膜防水材
浸透性吸水防止材	BP	シラン系浸透性吸水防止材塗布 (600g/m ²)
LiNO ₂ 表面含浸	LNP1	LiNO ₂ 表面塗布 (400g/m ²)
	LNP2	LiNO ₂ 表面塗布 (Cl ⁻ 1.2kg/m ³ : 224g/m ² 、Cl ⁻ 10kg/m ³ : 1120g/m ²)
	LNP1+BP	LiNO ₂ 表面塗布 (400g/m ²) 後、シラン系浸透性吸水防止材塗布 (600g/m ²)
LiNO ₂ 内部圧入	LNIJ	LiNO ₂ 高圧注入 (Cl ⁻ 1.2kg/m ³ 用 5cc/体、Cl ⁻ 10kg/m ³ 用 30cc/体)
	LNIJ+BP	LiNO ₂ 高圧注入後、シラン系浸透性吸水防止材塗布 (600g/m ²)
LiNO ₂ 入りポリマーセメントペースト被覆	LNP+PCP	LiNO ₂ 表面塗布 (約 280g/m ²) 後、LiNO ₂ 混入 (70kg/m ³) ポリマーセメントペースト 2mm 塗付け

す工法である。LNIJは、Cl⁻=1.2kg/m³の場合はモル比1.0相当にあたる5ccを圧入し、Cl⁻=10kg/m³の場合はモル比0.6相当にあたる30ccを圧入した。また、内部圧入後に浸透性吸水防止材を塗布したLNIJ+BPを用意した。

LiNO₂入りポリマーセメントペースト被覆工法（LNP+PCP）は、まず亜硝酸リチウムを2回塗布（塗布量の合計値は約280g/m²）した後で、混練水に亜硝酸リチウム溶液を用いたペースト（亜硝酸リチウム溶液の混練量は約70kg/m³となった）で表面を被覆することにより、水分や塩化物イオンといった劣化因子の浸入を防ぎつつ、ペースト層から亜硝酸イオンを試験体内部へと徐々に浸透させることを意図した方法である。

2.3 暴露場所および暴露期間

暴露場所は長崎県端島島内とした。端島は、四方を海で囲まれた幅約160m、長さ約480mの小さな島で、島内全域が塩害環境となっている。島内における暴露試験体の設置場所を図-2に示す。屋外環境の59号棟外（海岸線から約10m程度）と69号棟外（海岸線から約30m程度）、および屋内環境の17号棟内の3箇所とした。それぞれの暴露場所の様子を写真-1に示す。いずれの暴露場所においても、暴露面2面のうち一方を海側へ、もう一方を山側（島の中心側）へ向けて設置した。暴露試験は2012年9月に開始し、暴露開始から1年および3年経過時点で試験体を回収し分析を行っており、2019年11月現在も暴露試験は継続している。なお、本稿では59号棟外と17号棟内の分析結果について紹介する。



図-2 暴露試験体の設置場所

3. 評価方法

3.1 目視による鉄粉の腐食状態の評価

図-1に示したモルタル供試体の表面および割断面面の中性化部と未中性化部に分けて、目視により鉄粉の腐食状態について評価を行った。表-4に示す5段階のレベル（以下、腐食グレードと呼ぶ）に分けた評価基準を基に、鉄粉の腐食状態を4人の評価者で評価し、その平均を腐食グレードとした。なお、本研究では腐食による鋼材の体積膨張によりコンクリートかぶり部分の剥落が生じないことを想定し、腐食グレード2以下であれば比較的、腐食抑制効果があるものとみなした。

3.2 塩化物イオンと亜硝酸イオンの分布

各イオンの深さ方向の分布を確認するために、図-1に示すようにモルタル供試体を6分割し、それぞれを微粉砕した後、JIS A 1154附属書Bに準じて50℃の温水抽出により試料溶液を作成した。塩化物イオン濃度および亜硝酸イオン濃度の測定は、イオンクロマトグラフ法により行った。なお、屋内環境の17号棟内については、海側に面した暴露面から深さ50mmまでのみを分析対象とした。



写真-1 暴露場所の様子

表-4 腐食グレードの評価基準

腐食グレード	0	1	2	3	4
鉄粉の腐食状態	全く腐食していない もしくは 被覆材により鉄粉が露出していない	一部の鉄粉が腐食している	ほぼ全ての鉄粉が腐食している	一部の鉄粉が腐食・膨張し、さび汁が見られる	ほぼ全ての鉄粉が腐食・膨張し、さび汁が見られる

4. 結果・考察

4.1 暴露環境による腐食グレードの経時変化

4.1.1 屋外環境における腐食グレードの経時変化

屋外環境である59号棟外に設置した試験体の表面および割断面における中性化部、未中性化部の腐食グレードの経時変化を表-5に示す。腐食の程度を分かり易くするために、腐食グレードが高くなるにつれて表中の塗りつぶしを濃くした。なお、試験体数の関係で、暴露1年目に比べて暴露3年目では一部の補修仕様が少なくなっている。全体的な傾向として、表面および断面の中性化部において腐食の進行が顕著であった。

補修なしのNは、Cl⁻量によらず暴露1年目の時点で表面、断面の中性化部、未中性化部で腐食が進行していた。

表面被覆工法のWPE、MCは、被覆材により表面では腐食の視認が困難であったが、Cl⁻=10kg/m³の断面の

中性化部における腐食の進行が比較的大きかった。表面被覆工法では水分の浸透防止を意図しているが、著者らの研究³⁾では湿潤状態が続くような環境では表面被覆工法においても吸水することが確認されている。59号棟外は海岸線から約10mの距離に位置する屋外環境であることから、雨水や波飛沫により湿潤状態が続くような環境であったと考えられ、水分が試験体内部へ浸透し腐食が進行したと考えられる。

浸透性吸水防止材のBPは、Cl⁻=10kg/m³の試験体表面における腐食の進行が著しいが、断面の中性化部や未中性化部ではほぼ腐食が進行していなかった。

LiNO₂表面含浸工法のLNP1やLNP2は、Cl⁻量によらず表面および断面の中性化部において腐食が著しく進行していた。浸透性吸水防止材を併用したLNP1+BPは、Cl⁻量によらず表面の腐食グレードは高い傾向が見られた

表-5 59号棟外における腐食グレードの経時変化

Cl ⁻ (kg/m ³)	暴露期間	補修仕様	腐食グレード					
			海側			山側		
			表面	中性化	未中性化	未中性化	中性化	表面
1.2	暴露 1年目	N	3.50	2.50	1.50	1.50	3.00	4.00
		CE	0.00(被覆)	1.50	0.50	0.50	2.00	0.00(被覆)
		WPE	0.00(被覆)	2.50	0.50	0.50	2.50	0.00(被覆)
		MC	0.00(被覆)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50(被覆)
		BP	2.00	0.50	0.50	0.50	0.50	3.50
		LNP1	3.00	3.50	1.50	1.50	3.50	3.50
		LNP2	2.50	3.00	1.50	1.50	3.50	3.00
		LNP1+BP	3.00	1.00	0.00	0.00	1.00	2.00
		LN1J	0.50	0.50	0.00	0.00	0.50	1.00
	暴露 3年目	LN1J+BP	1.00	1.00	0.00	0.00	0.50	1.00
		LNP+PCP	0.00	0.00	0.50	0.50	0.00	0.00
		N	4.00	3.25	1.25	1.75	4.00	3.75
		WPE	0.00(被覆)	2.50	0.50	0.50	2.75	3.00(被覆)
		MC	0.00(被覆)	1.25	0.00	0.00	1.75	0.00(被覆)
		BP	2.00	1.50	0.25	0.00	1.50	4.00
		LNP1	3.25	3.75	1.75	1.50	3.75	4.00
		LNP2	3.50	3.75	2.25	1.75	4.00	3.50
		LNP1+BP	3.00	1.75	0.25	0.25	1.75	3.00
10	暴露 1年目	LN1J	3.00	1.75	0.25	0.25	0.50	1.00
		LN1J+BP	3.00	1.50	0.50	0.00	2.00	2.00
		LNP+PCP	0.00(被覆)	0.50	0.25	0.25	0.25	0.00(被覆)
		N	4.00	4.00	2.50	2.50	4.00	3.50
		CE	0.00(被覆)	2.00	2.00	2.00	2.00	0.00(被覆)
		WPE	0.00(被覆)	2.00	1.50	1.50	2.00	0.00(被覆)
		MC	0.00(被覆)	2.00	2.00	2.00	2.00	0.00(被覆)
		BP	2.50	2.00	1.50	1.50	2.00	2.50
		LNP1	2.00	3.00	2.00	2.00	3.00	3.00
	暴露 3年目	LNP2	1.50	2.00	2.00	2.00	2.00	3.00
		LNP1+BP	3.50	1.50	2.00	2.00	1.50	3.00
		LN1J	1.50	1.00	0.50	0.50	1.00	0.50
		LN1J+BP	1.00	1.00	0.50	0.50	1.00	1.50
		LNP+PCP	0.00(被覆)	1.00	1.50	1.50	1.00	0.00(被覆)
		N	3.75	3.25	2.00	1.75	3.75	3.75
		WPE	0.25(被覆)	2.75	1.50	1.75	2.75	0.50(被覆)
		MC	0.00(被覆)	2.75	2.00	1.75	2.75	0.00(被覆)
		BP	3.75	2.25	1.00	1.75	2.50	3.75
		LNP1	4.00	3.00	0.75	1.00	4.00	4.00
		LNP2	4.00	3.25	1.00	1.00	3.50	3.75
		LNP1+BP	2.75	2.25	0.50	0.50	3.00	3.00
		LN1J	3.75	2.50	0.25	0.75	2.75	3.75
		LN1J+BP	3.75	2.00	0.75	1.00	1.75	2.25
		LNP+PCP	0.00(被覆)	1.75	0.75	1.00	2.00	0.00(被覆)
		N	3.75	3.25	2.00	1.75	3.75	3.75
		WPE	0.25(被覆)	2.75	1.50	1.75	2.75	0.50(被覆)
		MC	0.00(被覆)	2.75	2.00	1.75	2.75	0.00(被覆)
		BP	3.75	2.25	1.00	1.75	2.50	3.75
		LNP1	4.00	3.00	0.75	1.00	4.00	4.00
		LNP2	4.00	3.25	1.00	1.00	3.50	3.75
		LNP1+BP	2.75	2.25	0.50	0.50	3.00	3.00
		LN1J	3.75	2.50	0.25	0.75	2.75	3.75
		LN1J+BP	3.75	2.00	0.75	1.00	1.75	2.25
		LNP+PCP	0.00(被覆)	1.75	0.75	1.00	2.00	0.00(被覆)

が、断面の中性化部では亜硝酸リチウムのみで補修を行ったLNP1やLNP2に比べて腐食の進行を抑えられていた。

LiNO₂内部圧入工法のLNIJは、Cl⁻量によらず表面の腐食は進行しているが、断面の中性化部における腐食グレードは表面含浸工法のLNP1やLNP2に比べて小さく抑えられていた。浸透性吸水防止材を併用したLNIJ+BPは、LNIJと同様に表面の腐食は進行しているが、断面の中性化部では亜硝酸リチウムのみで補修を行ったLNIJに比べて腐食の進行を抑えられていた。

LiNO₂入りポリマーセメントペースト被覆のLNP+PCPは、断面の中性化部で若干腐食が進行しているものの暴露3年目においても腐食グレード2以下に抑えられていた。

以上より、屋外環境では、Cl⁻量によらず、浸透性吸水防止材BP、LiNO₂表面含浸工法のうち浸透性吸水防止材を併用したLNP1+BP、LiNO₂内部圧入工法のLNIJ、LNIJ+BP、LiNO₂入りポリマーセメントペースト被覆工法のLNP+PCPによる補修が、腐食の進行を抑えられていた。亜硝酸リチウムのみによる補修ではな

く、水分の浸透を防ぐことを意図した浸透性吸水防止材やポリマーセメントペースト被覆を併用することで腐食抑制効果を高めることができた。

なお、一部の補修仕様において、暴露1年目から3年目にかけて腐食グレードが小さくなっているが、腐食が回復したのではなく、試験体のばらつきによる結果であることを留意して頂きたい。

4. 1. 2 屋内環境における腐食グレードの経時変化

屋内環境である17号棟内に設置した試験体の表面および割断面における中性化部、未中性化部の腐食グレードの経時変化の結果を表-6に示す。なお、59号棟外と同様に試験体数の関係で、暴露1年目に比べて暴露3年目では一部の補修仕様が少なくなっている。全体的な傾向として、屋外に比べて腐食グレードは小さく、暴露1年目から3年目にかけての腐食の進行は緩やか、もしくはほぼないことが確認された。端島の構造物の多くは建具が損壊しているが、屋内は屋外に比べて雨掛り等による水分の浸透がほぼないためであると考えられる。

表-6 17号棟内における腐食グレードの経時変化

Cl ⁻ (kg/m ³)	暴露期間	補修仕様	腐食グレード					
			海側			山側		
			表面	中性化	未中性化	未中性化	中性化	表面
1.2	暴露 1年目	N	1.50	1.00	0.00	0.00	1.00	1.00
		CE	0.00(被覆)	1.00	0.00	0.00	1.00	0.00(被覆)
		WPE	0.00(被覆)	1.00	0.00	0.00	1.00	0.00(被覆)
		MC	0.00(被覆)	1.50	0.00	0.00	1.50	0.00(被覆)
		BP	1.50	1.00	0.00	0.00	1.00	1.50
		LNP1	1.50	0.50	0.00	0.00	0.50	1.00
		LNP2	1.50	0.50	0.00	0.00	0.50	0.50
		LNP1+BP	1.50	0.50	0.00	0.00	0.50	0.50
		LNIJ	0.00	0.50	0.00	0.00	0.50	0.00
		LNP+PCP	0.00(被覆)	0.50	0.00	0.00	0.50	0.00(被覆)
	暴露 3年目	N	1.25	1.50	0.50	0.50	1.50	1.25
		WPE	0.00(被覆)	1.75	0.25	0.25	1.75	0.00(被覆)
		MC	0.00(被覆)	0.50	0.50	0.50	0.75	0.00(被覆)
		BP	2.00	1.50	0.25	0.25	1.50	1.00
		LNP1	1.00	0.75	0.25	0.25	0.75	1.25
		LNP1+BP	1.00	0.75	0.25	0.25	1.00	1.00
		LNIJ	0.00	0.75	0.00	0.25	0.50	0.00
		LNP+PCP	0.00(被覆)	0.25	0.25	0.00	0.25	0.00(被覆)
10	暴露 1年目	N	2.00	3.00	2.00	2.00	3.00	2.50
		CE	0.00(被覆)	2.50	0.50	0.50	2.50	0.00(被覆)
		WPE	0.00(被覆)	2.50	0.50	0.50	2.50	0.00(被覆)
		MC	0.00(被覆)	1.50	0.50	0.50	1.50	0.00(被覆)
		BP	2.00	2.50	1.50	1.50	2.50	2.50
		LNP1	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.50
		LNP2	2.50	2.00	2.00	2.00	2.00	1.50
		LNP1+BP	2.50	2.00	1.50	1.50	2.00	2.00
		LNIJ	1.50	1.50	0.50	0.50	1.50	1.00
		LNP+PCP	0.00(被覆)	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00(被覆)
	暴露 3年目	N	2.25	2.50	2.50	2.25	2.75	2.25
		WPE	0.00(被覆)	2.75	1.25	1.00	2.50	0.00(被覆)
		MC	0.00(被覆)	1.25	1.00	1.00	1.75	0.00(被覆)
		BP	2.50	2.75	1.00	0.50	2.75	1.75
		LNP1	2.00	2.50	1.75	2.00	2.25	2.00
		LNP1+BP	2.25	2.50	0.50	0.50	2.25	2.00
		LNIJ	0.75	1.50	0.50	0.50	2.00	1.00
		LNP+PCP	0.00(被覆)	1.75	0.75	1.00	1.75	0.00(被覆)

補修なしのNは、暴露1年目の時点で $\text{Cl}^- = 10\text{kg/m}^3$ の表面、断面の中性化部、未中性化部で腐食グレード2以上であった。

表面被覆工法のうちCE、WPEは、 $\text{Cl}^- = 10\text{kg/m}^3$ の場合、断面の中性化部では、補修なしのNと同様に腐食グレード2以上であったが、未中性化部では腐食を抑えられていることが分かった。MCは、断面の中性化部および未中性化部においても、腐食グレード2を下回っていた。

浸透性吸水防止材のBPは、 Cl^- 量によらず補修なしのNと同程度の腐食グレードであり、腐食の進行も類似した傾向が見られた。

LiNO_2 表面含浸工法のLNP1および浸透性吸水防止材を併用したLNP1+BPは、 $\text{Cl}^- = 1.2\text{kg/m}^3$ の場合、亜硝酸リチウムを用いていない補修仕様に比べて、表面および断面の中性化部における腐食の進行を抑えられている傾向が確認された。 $\text{Cl}^- = 10\text{kg/m}^3$ の場合は他の補修仕様との明確な差は確認されなかった。

LiNO_2 内部圧入工法のLNIJおよび LiNO_2 入りポリマーセメントペースト被覆工法のLNP+PCPは、 Cl^- 量によらず腐食グレードを小さく抑えられていた。

4.2 塩化物イオンおよび亜硝酸イオンとモル比 $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ の分布

4.2.1 屋外環境下の試験体中のイオン量とモル比の分布

屋外環境である59号棟外に3年間暴露した試験体（ $\text{Cl}^- = 10\text{kg/m}^3$ ）のうち、亜硝酸リチウムによる補修をした試験体中の塩化物イオン量と亜硝酸イオン量の分布をそれぞれ図-3、図-4に示す。また、試験体中のモル比 $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ の分布について、 $\text{Cl}^- = 1.2\text{kg/m}^3$ 、 $\text{Cl}^- = 10\text{kg/m}^3$ の場合をそれぞれ図-5、図-6に示す。なお、図-4、図-5、図-6中のLNIJ、LNIJ+BP、LNP+PCPのイオン量およびモル比については、その他の補修仕様に比べて値が非常に大きいため、別途、図中の右側の縦軸により示している。また、試験体は海側表面からの距離が0～20mm、80～100mmの部分は中性化している。

図-3より塩化物イオン量の分布をみると、いずれの補修仕様においても、おおむね中性化部と未中性化部の境界付近（20mmおよび80mm付近）で濃度のピークが確認された。これは、中性化によりフリーデル氏塩から細孔溶液中に解離した塩化物イオンや外来塩化物イオンが、降雨や波飛沫による乾湿繰返し作用により試験体内部へ移動し、未中性化部でフリーデル氏塩として固定化されたためであると考えられ、端島の実構造物においても同様の傾向が確認されている⁷⁾。BP単体およびBPを併用した補修とLNP+PCPは、補修なしのNに比べて

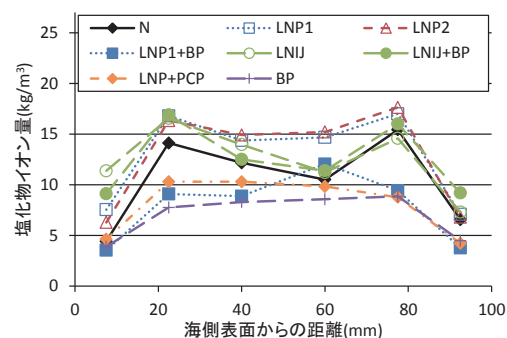


図-3 塩化物イオン量の分布
(59号棟外、 $\text{Cl}^- = 10\text{kg/m}^3$ 、暴露3年目)

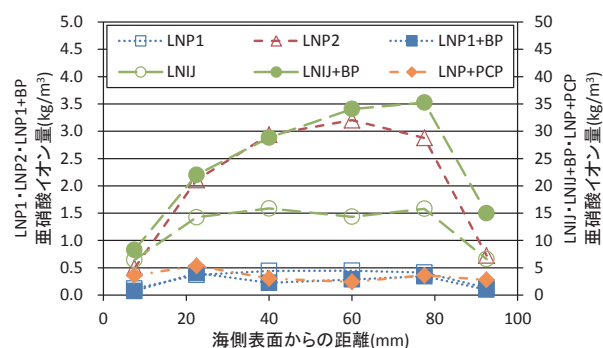


図-4 亜硝酸イオン量の分布
(59号棟外、 $\text{Cl}^- = 10\text{kg/m}^3$ 、暴露3年目)

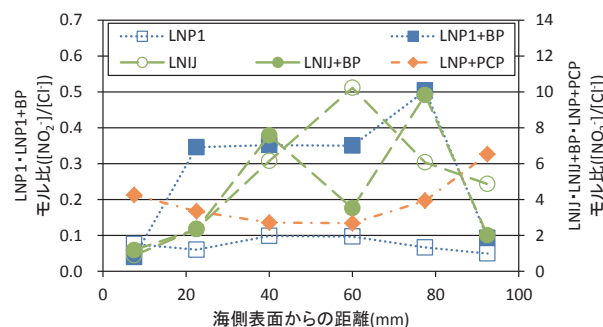


図-5 モル比の分布
(59号棟外、 $\text{Cl}^- = 1.2\text{kg/m}^3$ 、暴露3年目)

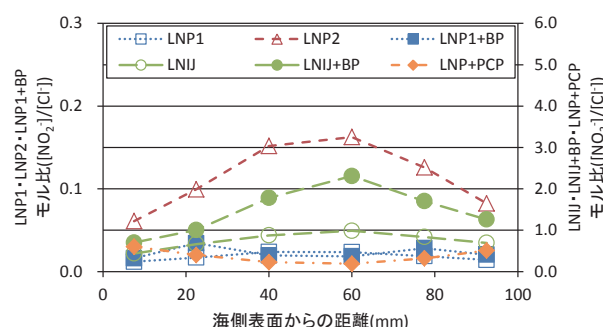


図-6 モル比の分布
(59号棟外、 $\text{Cl}^- = 10\text{kg/m}^3$ 、暴露3年目)

塩化物イオンの浸透を抑えられていた。ただし、LNIJ+BPについては塩化物イオンの浸透抑制効果を確認できなかった。

図-4、図-6より、 LiNO_2 表面含浸工法の亜硝酸イオン量とモル比の分布をみると、LNP1のほうがLNP1+BPに比べて亜硝酸イオンがより内部へ浸透しており、試験体中心付近のモル比も大きかった。亜硝酸リチウムによる補修をおこなった試験体は吸水率が高く³⁾、水分移動にともない亜硝酸イオンも移動するため、BPを用いていないLNP1の試験体表面付近の亜硝酸イオンが、雨水等により試験体内部へと浸透したためであると考えられる。また、LNP2のように亜硝酸リチウムの塗布量を増やすことで亜硝酸イオンをより内部へ浸透させることができ、モル比もLNP1やLNP1+BPに比べて大きくなるのが分かった。

図-4、図-5、図-6より、 LiNO_2 内部圧入工法の亜硝酸イオン量とモル比の分布をみると、LNIJもLNIJ+BPも試験体内部へと十分な量の亜硝酸イオンを供給できている。LNIJ+BPのほうが亜硝酸イオン量が多いことから、BPを併用することで、水分、塩化物イオンの浸透抑制効果だけではなく、試験体中に含浸させた亜硝酸イオンの流出を防止していると考えられる。亜硝酸リチウムの使用量は、 $\text{Cl}^- = 10\text{kg/m}^3$ のほうが $\text{Cl}^- = 1.2\text{kg/m}^3$ に比べて大きく、LNIJに対するLNIJ+BPの相対的なモル比も同様に、 $\text{Cl}^- = 10\text{kg/m}^3$ のほうが大きい。そのため、亜硝酸リチウムの使用量が大きいほど、BPを併用することが効果的であると考えられる。

図-5、図-6より、 LiNO_2 入りポリマーセメントペースト被覆LNP+PCPのモル比の分布をみると、表面付近のモル比が大きく、ペースト層により塩分浸透抑制と試験体内部へと亜硝酸イオンが供給されていることが分かった。

4. 2. 2 屋内環境下の試験体中のイオン量とモル比の分布

屋内環境である17号棟内に3年間暴露した試験体 ($\text{Cl}^- = 10\text{kg/m}^3$) のうち、亜硝酸リチウムにより補修をした試験体中の塩化物イオン量と亜硝酸イオン量の分布をそれぞれ図-7、図-8に示す。また、試験体中のモル比 $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ の分布について、 $\text{Cl}^- = 1.2\text{kg/m}^3$ 、 $\text{Cl}^- = 10\text{kg/m}^3$ の場合をそれぞれ図-9、図-10に示す。

図-7より塩化物イオン量の分布をみると、補修仕様の違いによる塩化物イオン量の分布に明確な差は確認されなかった。

図-8、図-9、図-10より、 $\text{Cl}^- = 1.2\text{kg/m}^3$ の場合はLNP1が、 $\text{Cl}^- = 10\text{kg/m}^3$ の場合はLNIJが試験体の中心付近にいくにつれてモル比が大きくなった。LNP+PCPは、

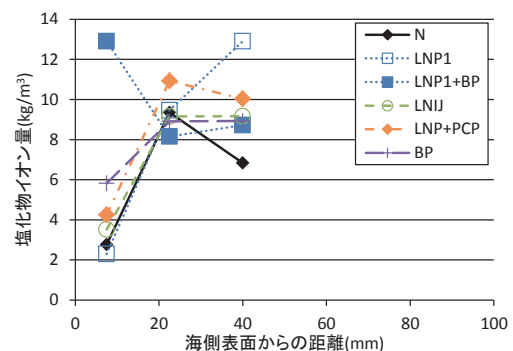


図-7 塩化物イオン量の分布
(17号棟内、 $\text{Cl}^- = 10\text{kg/m}^3$ 、暴露3年目)

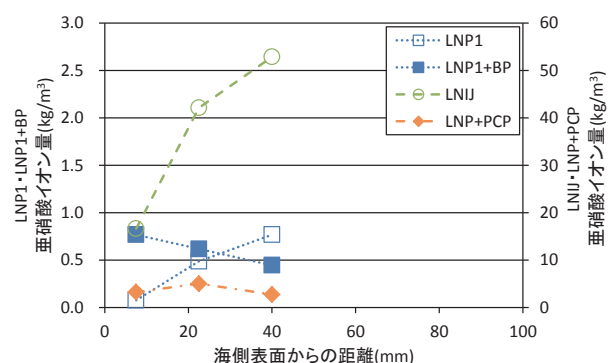


図-8 亜硝酸イオン量の分布
(17号棟内、 $\text{Cl}^- = 10\text{kg/m}^3$ 、暴露3年目)

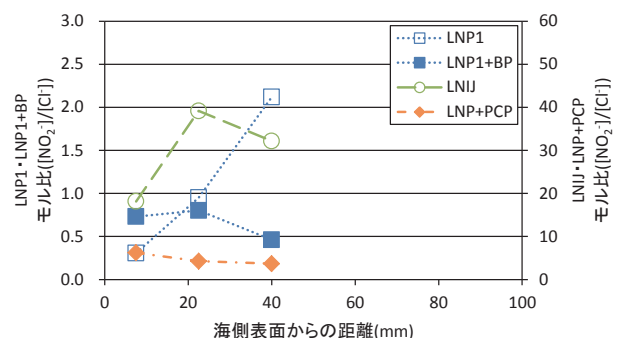


図-9 モル比の分布
(17号棟内、 $\text{Cl}^- = 1.2\text{kg/m}^3$ 、暴露3年目)

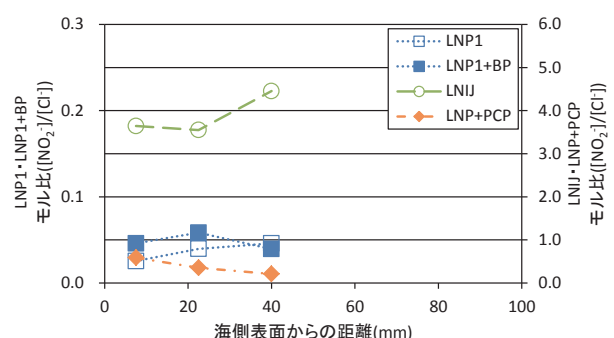


図-10 モル比の分布
(17号棟内、 $\text{Cl}^- = 10\text{kg/m}^3$ 、暴露3年目)

屋外環境と同様にして、表面付近のモル比が大きく、ペースト層により塩分浸透抑制と試験体内部への亜硝酸イオンの供給がされていた。

屋内環境では雨掛り等がないため、水分の浸透抑制を意図した補修仕様BPは、屋外環境と比べて、試験体中の各イオン濃度およびモル比の分布への影響が小さいと考えられる。

4.3 モル比 $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ と腐食グレードの関係

59号棟外に3年間暴露した試験体の割断面の中性化部のモル比と腐食グレードの関係を図-11に示す。なお、本研究では可溶性塩化物イオン濃度を用いてモル比を算出した。試験体中の鉄粉の腐食に影響するのは、自由塩化物イオン（細孔溶液中に存在し、自由に移動する塩化物イオン）であり、全塩化物イオンに比べ、可溶性塩化物イオンに占める自由塩化物イオンの割合が大きいため、全塩化物イオン濃度によりモル比を算出する必要がないとみなした。なお、長崎県端島のような厳しい塩害環境下では、全塩化物イオン濃度に対する可溶性塩化物イオン濃度の割合が大きくなる傾向を確認している⁷⁾。

図-11の全体的な傾向として、モル比が1.0を上回っている試験体はいずれも腐食グレード2.0以下となり、モル比が大きくなるほど腐食グレードは小さくなった。小泉らの研究⁵⁾では全塩化物イオン濃度を用いてモル比を算出しているが、今回のように可溶性塩化物イオン濃度から算出した場合においても、小泉らと同様に屋外の厳しい塩害環境下ではモル比1.0以上であれば、浸透性吸

水防止材BPを併用しなくても防錆効果が発揮されることが確認された。

LiNO_2 表面含浸工法のうちLNP1、LNP2はいずれもモル比は小さく腐食グレードも大きい。しかし、浸透性吸水防止材を併用したLNP1+BPについては、モル比1.0を下回るもののLNP1、LNP2に比べ腐食を抑えられていた。これは雨水や波飛沫による水分の浸透が抑えられ、試験体内部の乾湿繰り返しが軽減されたためである。 LiNO_2 内部圧入工法のLNIJ、LNIJ+BPは、表面含浸工法に比べてモル比が大きく、モル比1.0以上で腐食グレード2.0以下に抑えられていた。 LiNO_2 入りポリマーセメントペースト被覆工法のLNP+PCPでは、モル比が1.0を下回っている場合でも腐食グレード2.0以下で抑えられていた。ペースト層により、外部からの水分・塩分の浸透を抑制するとともに、亜硝酸イオンが供給され続けているため、腐食の進行を抑えられていると考えられる。

59号棟外に3年間暴露した試験体の割断面の未中性化部のモル比と腐食グレードの関係を図-12に示す。未中性化部では、補修仕様やモル比によらず腐食グレードは小さく2.0以下であった。

17号棟内に3年間暴露した試験体の割断面の中性化部、未中性化部のモル比と腐食グレードの関係をそれぞれ図-13、図-14に示す。中性化部、未中性化部の違いや補修仕様、モル比によらず、概ね腐食グレード2.0以下で抑えられていた。しかし、初期内在塩化物イオン量が多い試験体 ($\text{Cl}=10\text{kg/m}^3$) は、比較的腐食グレー

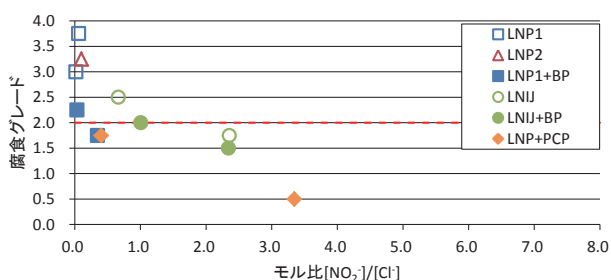


図-11 モル比と腐食グレード (59号棟外、中性化部)

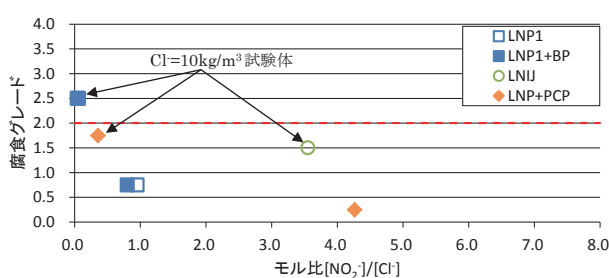


図-13 モル比と腐食グレード (17号棟内、中性化部)

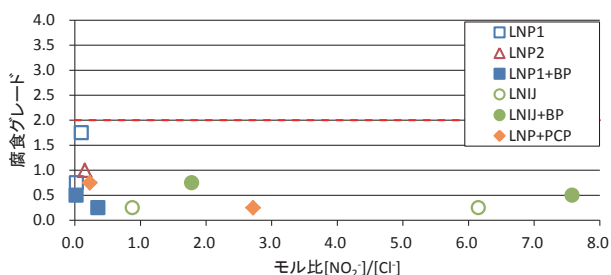


図-12 モル比と腐食グレード (59号棟外、未中性化部)

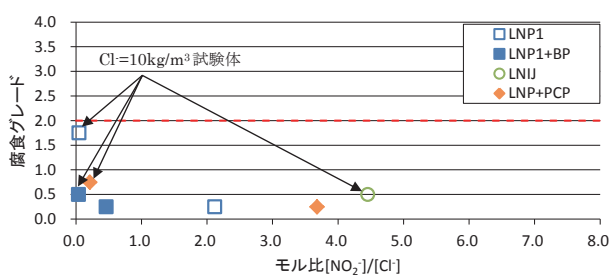


図-14 モル比と腐食グレード (17号棟内、未中性化部)

ドが大きく、LNP1、LNP1+BPのような表面含浸工法よりも、LNIJのような内部圧入工法のほうが有効である。また、屋内のように雨水や波飛沫といった水分の影響を受けて乾湿を繰り返さないような環境下では、浸透性吸水防止材BPの有無は腐食抑制にあまり影響がないと考えられる。

5. まとめ

本研究において得られた知見を以下に示す。

- ・屋外環境では、雨水や波飛沫を浴びるため、表面および中性化部において腐食の進行が著しい。このような場合は水分・塩分の浸透を防ぎ、かつ亜硝酸リチウムによる防錆処理を施すことが効果的であるため、浸透性吸水防止材BPを併用したLNP1+BPやLNIJ+BP、 LiNO_2 入りポリマーセメントペースト被覆工法のLNP+PCPといった補修によりモル比 $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ が1.0を上回るような補修を行うことが望ましい。
- ・屋内環境では、中性化・未中性化によらず、雨水等による水分の浸透がほとんどないため、浸透性吸水防止材BPによる補修効果は小さく、亜硝酸リチウムを単体で用いた補修工法で腐食抑制効果が得られることが確認された。初期内在塩化物イオン量の大小により補修工法を選択する必要がある、 $\text{Cl}^-=1.2\text{kg/m}^3$ の場合は LiNO_2 表面含浸工法のLNP1、 $\text{Cl}^-=10\text{kg/m}^3$ の場合は LiNO_2 内部圧入工法のLNIJといった補修が有効であった。

謝辞

本研究は、長崎市から特別な許可を得て実施したものであり、日本建築学会 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。また、分析は日本学術振興会科学研究費補助金（基盤研究S）課題16H06363の援助により調整された試料を用いて実施した。記してここに謝意を表す。

【参考文献】

- 1) (一社)コンクリートメンテナンス協会：コンクリート構造物の維持管理～塩害・中性化・ASR補修の考え方～技術資料Ver.4.2, (一社)コンクリートメンテナンス協会, 2017.4
- 2) 濱崎仁, 山田義智, 福山智子, 須藤裕司：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, コンクリート工学年次論文集, Vol.37 No.1, pp.1519-1524, 2015.7
- 3) 澁井雄斗, 濱崎仁, 須藤裕司, 大嶽理人：屋外暴露試験による塩害環境下の経年構造物の補修工法に関する腐食抑制効果の評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.39 No.1, pp.1747-1752, 2017.7
- 4) 澁井雄斗, 濱崎仁, 須藤裕司, 佐藤泥起：塩害環境下における亜硝酸リチウムを用いた補修工法の腐食抑制効果の評価, 日本建築学会技術報告集, 第24巻 第57号, pp.529-534, 2018.6
- 5) 日本建築学会：鉄筋コンクリート造建築物の耐久性調査・診断および補修指針（案）・同解説, 日本建築学会, 1997
- 6) 小泉徹, 高桑信一, 榎場重正：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
- 7) 澁井雄斗, 濱崎仁, 望月裕馬：端島のコンクリート構造物中の塩化物イオン量に関する調査結果, JCI自然環境下のコンクリート劣化に関するシンポジウム論文集, pp.267-672, 2018.9

【執筆者】



*1 澁井 雄斗
(SHIBUI Yuto)



*2 濱崎 仁
(HAMASAKI Hitoshi)



*3 須藤 裕司
(SUDOH Yuhji)