

報告 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

澁井雄斗*1・濱崎 仁*2・須藤裕司*3・大嶽理人*4

要旨：長崎県端島のような厳しい塩害環境における鉄筋コンクリート造の歴史的構造物保存のための補修工法が求められており、現在端島にて、塩害による鉄筋腐食を抑制するための各種補修工法を用いた暴露試験を実施している。表面被覆材、亜硝酸リチウム、浸透性吸水防止材を用いた各種工法別の鉄筋腐食抑制効果について、目視評価による腐食グレード、吸水率、塩化物イオンと亜硝酸イオンの浸透状況から腐食抑制効果の評価を行った。また、暴露環境や経年変化、中性化や未中性化と腐食グレードの関係について考察した。

キーワード：塩害、補修工法、腐食グレード、吸水率、塩化物イオン、亜硝酸イオン

1. はじめに

2015年7月に世界文化遺産に登録された長崎県端島は、長崎市の南西約20kmの外洋に位置し、多くのRC構造物群が現存しているが、塩害により著しい鉄筋腐食を生じ深刻な劣化が進んでいる。軍艦島と呼ばれる所以である端島全体の景観を維持するためにも、RC構造物群の保存が求められている。

著者らは、塩分浸透抑制のための表面被覆工法や、鉄筋の防錆効果を持つ亜硝酸リチウムを用いた工法、浸透性吸水防止材を用いた工法を施したモルタル供試体について、暴露試験を実施しており、既報¹⁾では暴露1年目の供試体に関する鉄筋腐食の抑制効果、塩化物イオンおよび亜硝酸イオンの分布等の関係を報告している。

本研究では、屋外暴露1年目、3年目の試験体における吸水率、塩化物イオン量、亜硝酸イオン量などと目視による腐食グレードとの関係を整理し、暴露環境ごとの腐食抑制効果について考察を行った。

2. 暴露試験体の概要

2.1 試験体

試験体は、端島のような塩害環境にある歴史的構造物であることを考慮し、初期内在塩化物イオン量を1.2kg/m³、10.0kg/m³の2水準とし、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。また、補修前に促進中性化を行い、その後各種補修を行った。その他に、試験体設置箇所の塩化物イオン量の評価のために、同調合の塩分捕集用モルタル供試体を用意した。

モルタル供試体の使用材料を表-1に、計画調合を表-2に示す。モルタルのワーカビリティを確保しかつ実構造物の強度を模擬するため、W/Cを70%とした。供試

体は100×100×100mmの立方体とし、暴露する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。

内在塩分は練混ぜ時にNaClとして混入し、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。

供試体の養生は、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、JIS A 1153に準じて21日間の促進中性化を行った。補修施工は、促進中性化終了後材齢31～42日の間に行った。なお、促進中性化による中性化深さの平均は19mmであった。

暴露試験は2012年9月下旬に開始し、暴露1年目の供試体は2013年9月中旬に、暴露3年目の供試体は2015年9月下旬に回収した。暴露試験は現在も継続中であり、今後も引き続き測定を行う予定である。

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)

表-2 モルタル供試体の計画調合

全塩化物 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 芝浦工業大学大学院 理工学研究科建設工学専攻 (学生会員)

*2 芝浦工業大学 工学部建築学科准教授 博(工) (正会員)

*3 日産化学工業 (株) 化学品事業部 博(工) (正会員)

*4 芝浦工業大学 工学部建築学科

2.2 補修仕様

モルタル供試体の補修仕様を表-3に示す。

表面被覆工法は、JIS A 6909（建築用仕上塗材）に規定される、防水形複層塗材 E（WPE）、可とう形ポリマーセメント系複層仕上塗材 CE（CE）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、建築物の補修に対する表面被覆材として一般的に使用されている材料である。

亜硝酸リチウムを用いた補修仕様は、亜硝酸イオンと塩化物イオンのモル比 $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ を元に設定した。亜硝酸イオンと塩化物イオンのモル比 $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ が 0.6 以上で塩害に対する防錆効果が発揮されると言われている。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 $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ が 1.0 以上であることが望ましいとされている²⁾。今回使用した亜硝酸リチウム溶液の濃度は 40%であるため、必要な塗布量は、塩化物イオン量 $1.2\text{kg}/\text{m}^3$ の場合、モル比 0.6 で $134\text{g}/\text{m}^2$ 、モル比 1.0 で $224\text{g}/\text{m}^2$ 、塩化物イオン量 $10\text{kg}/\text{m}^3$ の場合、モル比 0.6 で $1120\text{g}/\text{m}^2$ 、モル比 1.0 で $1866\text{g}/\text{m}^2$ となる。

補修仕様としては、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 $400\text{g}/\text{m}^2$ を表面塗布したもの（LNP1）、塩化物イオン量 $1.2\text{kg}/\text{m}^3$ の場合はモル比 1.0 相当にあたる $224\text{g}/\text{m}^2$ を表面塗布したもの、 $10\text{kg}/\text{m}^3$ の場合はモル比 0.6 相当にあたる $1120\text{g}/\text{m}^2$ を表面塗布したもの（LNP2）、高圧注入したもの（LNIJ）、亜硝酸リチウムの表面塗布や高圧注入と浸透性吸水防止材を併用したもの（LNP1+BP、LNIJ+BP）、亜硝酸リチウム表面塗布後に亜硝酸リチウム入りポリマーセメントペーストで被覆したもの（LNP+PCP）に分けて、補修を行った。

なお、本実験における補修材料および工法の選定については、補修部分の外観の変化については考慮していないが、歴史的建造物の補修工法として考えた場合には、より外観の変化の少ない補修工法が望ましい。その点からは、亜硝酸リチウムや浸透性吸水防止材を使用した場合には外観の変化は少なく、表面被覆工法では外観の変化を伴う。ポリマーセメントペーストで被覆した場合にもセメント系ではあるものの補修後の表面の質感の点では相違が生じる。

2.3 暴露箇所

モルタル供試体は端島島内の 3 か所に設置した。暴露試験体の設置場所を図-1 に示す。いずれの設置場所においても、モルタル供試体の暴露面 2 面のうち一方の面を海側へ、もう一方の面を山側へ向けて設置した。

16-59 号棟間（以下、59 号棟外と記す）は、外海に面した護岸からの距離が約 10m 程度で、直接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）は屋外に暴露されているが、護岸からの距離は約 30m

であり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）は屋内ではあるが、建具がなく吹きさらしであるため、若干の飛来塩分がある。

3. 評価方法

3.1 目視による腐食グレードの評価

腐食グレードの評価は、図-2 に示すように、モルタル供試体の表面および割裂断面の中性化部と未中性化部

表-3 モルタル供試体の補修仕様

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
LiNO ₂ 処理	LNP1	LiNO ₂ 表面塗布 ($400\text{g}/\text{m}^2$)
	LNP2	LiNO ₂ 表面塗布 ($\text{Cl}^-1.2\text{kg}/\text{m}^3$: $224\text{g}/\text{m}^2$, $\text{Cl}^-10\text{kg}/\text{m}^3$: $1120\text{g}/\text{m}^2$)
	LNIJ	LiNO ₂ 高圧注入 ($\text{Cl}^-1.2\text{kg}/\text{m}^3$ 用 5cc/体, $\text{Cl}^-10\text{kg}/\text{m}^3$ 用 30cc/体)
浸透性吸水防止材	BP	シラン系浸透性吸水防止材塗布 ($600\text{g}/\text{m}^2$)
LiNO ₂ + 浸透性吸水防止材	LNP1+BP	LiNO ₂ 表面塗布 ($400\text{g}/\text{m}^2$) 後、浸透性吸水防止材塗布 ($600\text{g}/\text{m}^2$)
	LNIJ+BP	LiNO ₂ 高圧注入後、浸透性吸水防止材塗布 ($600\text{g}/\text{m}^2$)
LiNO ₂ + ポリマーセメントペースト被覆	LNP+PCP	LiNO ₂ 表面塗布 (約 $280\text{g}/\text{m}^2$) 後、LiNO ₂ 混入 ($70\text{kg}/\text{m}^3$) ポリマーセメントペースト 2mm 塗付け



図-1 暴露試験体の設置場所

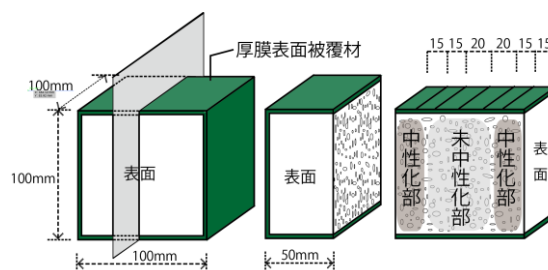


図-2 モルタル供試体の表面および割裂断面

表-4 腐食グレードの評価基準

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

に分けて、表-4 に示す腐食グレードの評価基準をもとに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、1年目と3年目の評価では評価者のうちの1名が共通である。

3.2 吸水試験

JIS A 1404 (建築用セメント防水剤の試験方法) に準じて、吸水試験を実施した。モルタル供試体の海側、山側それぞれの表面を浸水させ、浸水10分、1時間、6時間、24時間後の供試体の質量を測定し、吸水率を算出した。なお、通常は供試体を温度約80℃で乾燥させ質量が恒量になってから吸水試験を行うが、今回は高温による補修材の劣化を考慮し温度約40℃で乾燥させ、恒量になった後に測定した。

3.3 塩化物イオンおよび亜硝酸イオンの浸透状況

イオンクロマトグラフ法により各イオンの定量分析を行った。試料溶液は、モルタル供試体を図-2 に示すように6分割し、それぞれ微粉碎し、JIS A 1154 附属書B に準じて50℃の温水抽出により作成した。

4. 実験結果・考察

4.1 塩化物イオンの深さ方向分布

塩分捕集用モルタル供試体による塩化物イオン量 (kg/m^3) の深さ方向の分布を図-3 に示す。いずれの暴露場所においても、暴露1年目(1y) に比べて暴露3年目(3y) のほうが塩化物イオン量は多くなっている。また、その量からも厳しい塩害環境であることが分かる。屋外暴露している59号棟外、69号棟外は、波しぶきや飛来塩分を直接受けているため、塩化物イオン量が顕著に増えている。また、屋内にある17号棟内も少なからず飛来塩分の影響を受けている。また、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見かけの拡散係数を表-5 に示す。見かけの拡散係数について、暴露1年目に比べて、3年目のほうが小さくなっている。これは暴露年数が長くなるにつれてモルタル供試体中の塩化物イオン量が、海水飛沫や飛来塩分により、飽和状態になりつつあるためだと考えられる。

4.2 腐食グレードの経年変化

59号棟外に設置したモルタル供試体の表面および割断面における腐食グレードについて、暴露1年目、3年目の結果をそれぞれ図-4、図-5 に示す。なお、本実験では、腐食抑制効果の評価基準として、腐食による鋼材の体積膨張を想定して、表-4の腐食グレードが2以下であれば、腐食抑制効果があるものとみなした。

表面被覆工法(WPE, MC)は、暴露1年目では腐食抑制効果が見られるが、3年目では無補修(N)とほぼ変化がない。なお、供試体の表面には目視による腐食は確認されないが、表面被覆を除去するとモルタル表面には

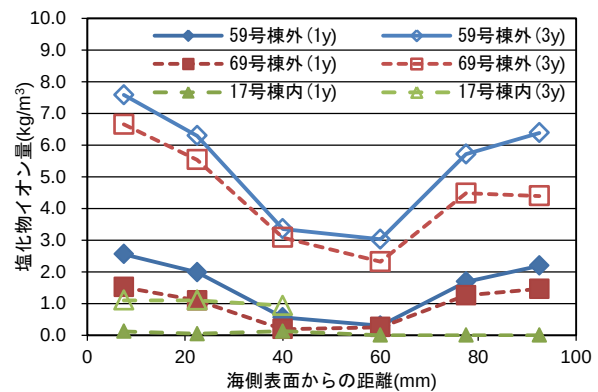


図-3 塩化物イオン分布 (塩分捕集用供試体)

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)		見かけの拡散係数 (cm^2/year)	
		1年目	3年目	1年目	3年目
59号棟外	海側	3.24	8.92	5.95	1.32
	山側	2.86	7.53	4.89	1.56
69号棟外	海側	1.97	7.76	4.53	1.42
	山側	1.90	5.25	5.89	2.10

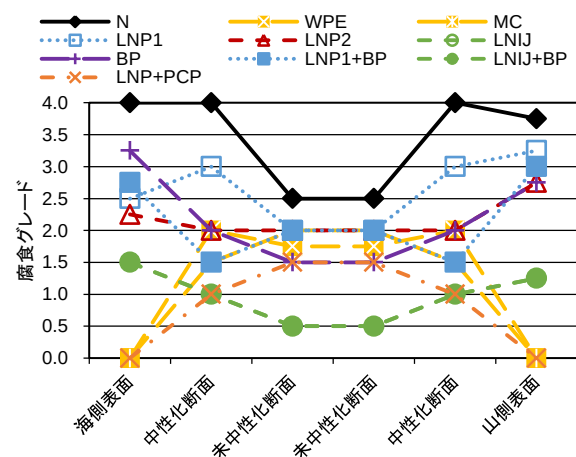


図-4 腐食グレード1年目(屋外:59号棟外, CI=10 kg/m^3)

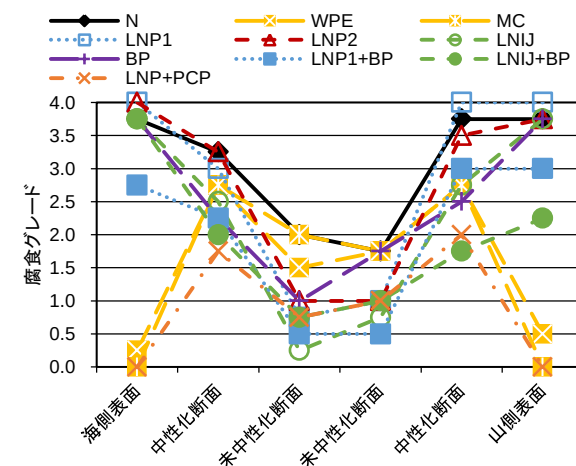


図-5 腐食グレード3年目(屋外:59号棟外, CI=10 kg/m^3)

腐食が確認された。表面被覆工法に用いた材料は、腐食による体積膨張に対して変形追従性があるため亀裂等は生じにくく、補修した表面のみの目視評価では腐食が確認されないが、供試体内部では腐食が進行していた。

亜硝酸リチウムによる補修は、LNP1を除き、暴露1年目では供試体の内部における腐食抑制効果は確認できるが、3年目では中性化部分の腐食が進行していることが分かる。特に、表面塗布のみの場合に顕著である。LNP1における亜硝酸リチウムの初期含浸量から算出した亜硝酸イオンの残存率は30.0%であった。降雨や海水により亜硝酸イオンが供試体の外部へ流出し、亜硝酸イオン濃度が低下したことにより腐食が進行したと考えられる。また、未中性化部分においては、腐食抑制効果が維持されていることが分かる。

亜硝酸リチウムに浸透性吸水防止材を併用した補修（LNP1+BP, LNIJ+BP）は、暴露1年目、3年目にしても、供試体の表層部および内部の腐食抑制効果を維持していることが分かる。浸透性吸水防止材は、水や塩化物イオンといった外部からの劣化因子の浸透抑制だけではなく、供試体に塗布・注入された亜硝酸リチウムを外部へ流出しにくい効果があると推測される。

亜硝酸リチウム入りポリマーセメントペースト表面被覆工法（LNP+PCP）は、ペースト被覆による塩化物イオンの浸透抑制と亜硝酸リチウムの供試体内部への供給が両立できていると推測され、暴露1年目、3年目のどちらにおいても腐食の進行を抑制できていた。

4.3 暴露場所および補修工法別の吸水率の経年変化

屋外（59号棟外）、屋内（17号棟内）に設置した暴露3年目の供試体の吸水率試験の結果を図-6、図-7に示す。無補修と亜硝酸リチウムのみで補修を行った供試体は、吸水試験開始直後に一気に吸水し、その後も一定の割合で吸水率は上昇しているが、浸透性吸水防止材やペーストによる補修を施すことで吸水率は大きく低減している。表面に吸水抑制効果がない補修では降雨や海水の飛沫による乾湿の繰り返しが生じることが推測される。

暴露1年目と3年目の24時間後における吸水率の経年変化を図-8、図-9に示す。屋内では、亜硝酸リチウムのみの補修を除き、無補修と比べて吸水率は低く、その経年変化も小さい。屋外では、屋内よりも全体的に吸水率は小さい。1年目で吸水率が大きかった工法では3年目には小さく、1年目で小さかった工法では3年目は同程度が大きくなった。吸水防止を意図していない工法では供試体の飽水度が大きくなったため3年目の試験体では吸水率は小さくなったが、吸水防止を意図した工法では表面の劣化により吸水率が大きくなったと思われる。

表面被覆工法（WPE, MC）を見ると、経年変化に

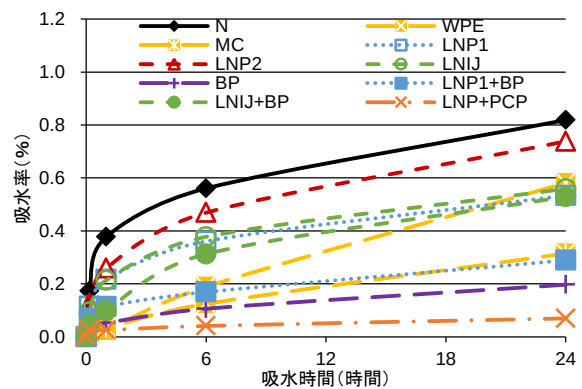


図-6 吸水率 暴露3年目(屋外:59号棟外, Cl⁻10kg/m³)

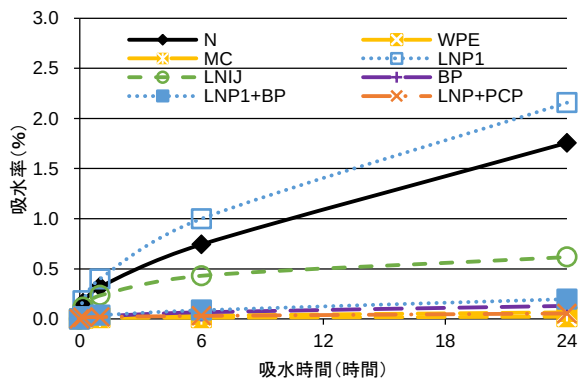


図-7 吸水率 暴露3年目(屋内:17号棟内, Cl⁻10kg/m³)

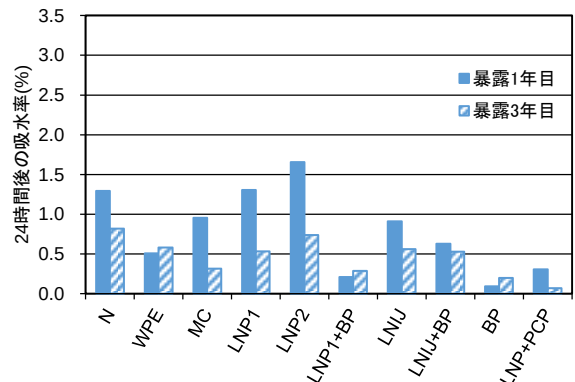


図-8 吸水率の経年変化(屋外:59号棟外, Cl⁻10kg/m³)

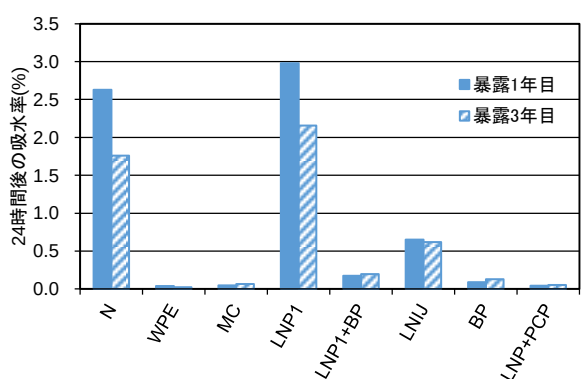


図-9 吸水率の経年変化(屋内:17号棟内, Cl⁻10kg/m³)

ともなう劣化は屋内よりも屋外のほうが進行し易いが、浸透性吸水防止材（BP）は、暴露環境によらず吸水率は低く吸水防止効果の劣化は見られなかった。

亜硝酸リチウムを併用する場合（LNP1+BP, LNIJ+BP）は、補修に用いる亜硝酸リチウム量が多くなるにつれて吸水率が高くなっていくが、亜硝酸リチウムのみの補修に比べて、経年変化は小さい。また、亜硝酸入りポリマーセメントペースト表面被覆工法（LNP+PCP）も同様に暴露環境によらず吸水率は小さかった。

吸水性が大きいと、水分の浸透に合わせて供試体の外部から内部へと塩化物イオン等の劣化因子が浸透し、モルタルやコンクリートの耐久性の低下や鋼材の腐食の要因となりうる。亜硝酸リチウムは保水性が大きく、単体で用いられた場合には吸水率は大きくなるが、浸透性吸水防止材との併用や、亜硝酸リチウム入りポリマーセメントペーストで被覆することで吸水率を抑えることができるため、水分の浸透による劣化の進行を低減することができると思われる。

4.4 腐食グレードと吸水率の関係

59号棟外に設置したモルタル供試体の海側表面、海側の中性化部分、未中性化部分における腐食グレードと浸水24時間後の吸水率の関係を、それぞれ図-10、図-11、図-12に示す。なお、図中では表-3に示した補修仕様を、無補修（N）、表面被覆、亜硝酸リチウム単体による補修（LiNO₂処理）、浸透性吸水防止材による補修（BP、LiNO₂処理+BP）、亜硝酸リチウム入りポリマーセメントペースト表面被覆工法（LNP+PCP）に分類して、暴露1年目と3年目の結果を示している。

図-10より、モルタル供試体の表面では、亜硝酸リチウムのみの補修は、暴露1年目に比べて3年目では腐食が大きく進行しており無補修のものとはほぼ同等であるが、浸透性吸水防止材を用いることで若干腐食の進行を遅らせることができることが確認された。

図-11より、中性化部分では暴露1年目の供試体では腐食グレードと吸水率の关系到明瞭な傾向は見られなかったが、暴露3年目の供試体では吸水率が高くなるにつれて腐食グレードも大きくなる傾向が見られた。補修を施した暴露試験体の塩化物イオンは、全体的に表層部分よりも深さ15～30mm程度の部分に濃縮している傾向にある。これはフリーデル氏塩の分解による自由塩化物イオンの増加とともに、中性化部分全体が実環境下で乾湿を繰り返すうちに、中性化部分と未中性化部分の境界付近に塩分が濃縮されるためであると考えられる³⁾。端島の環境では、海水や降雨の影響で中性化部分全体が乾湿を繰り返し、中性化部分と未中性化部分の境界付近で塩化物イオンの濃縮が起こるため、吸水率の影響が顕著に表れると推測される。そのため、亜硝酸リチウムのみで

補修を行うよりも、浸透性吸水防止材の併用や亜硝酸入りポリマーセメントペースト表面被覆工法により腐食グレードと吸水率を低く抑えることができ、腐食抑制効果

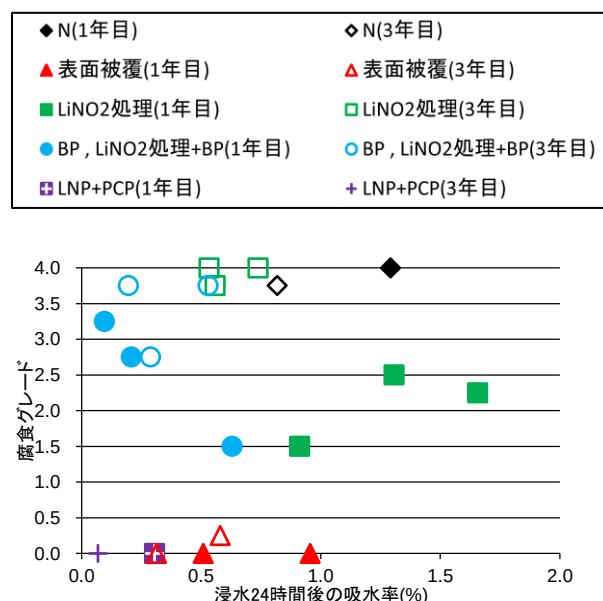


図-10 表面の腐食グレードと吸水率
(屋外：59号棟外，Cl⁻10kg/m³)

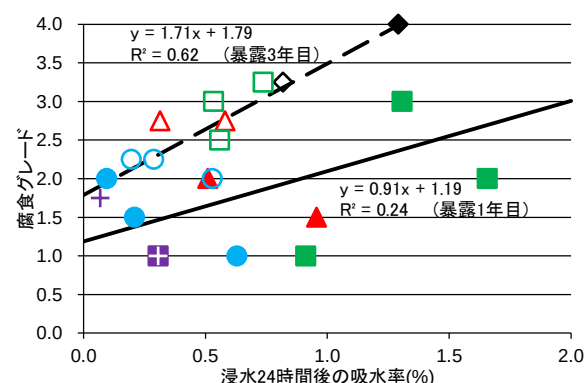


図-11 中性化部分の腐食グレードと吸水率
(屋外：59号棟外，Cl⁻10kg/m³)

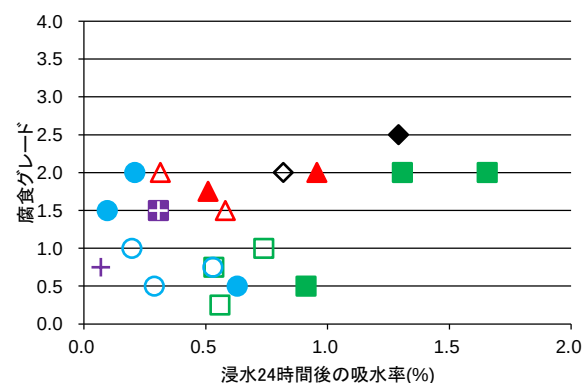


図-12 未中性化部分の腐食グレードと吸水率
(屋外：59号棟外，Cl⁻10kg/m³)

と劣化因子の内部への浸透抑制効果の両面を期待できる。

図-12より、未中性化部分では、いずれの補修工法においても腐食は進行していなかった。

なお、補修工法によって暴露1年目に比べて3年目の腐食グレードが小さくなっている場合が見られるが、供試体ごとの個体差により腐食の進行が異なるためである。

4.5 腐食グレードと亜硝酸イオン量の関係

暴露3年目の供試体における亜硝酸イオンと塩化物イオンのモル比 $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ と腐食グレードの関係について、中性化部分と未中性化部分に分けて、それぞれ図-13、図-14に示す。ただし、供試体表面の腐食グレードは除外して示している。また、LNP1 ($\text{Cl}^-1.2\text{kg/m}^3$)、LNIJ ($\text{Cl}^-10\text{kg/m}^3$)のモルタル供試体のみ示した。

中性化部分では、LNP1もLNIJも屋外の59号棟外において腐食が進行しているが、屋内の17号棟内では、腐食がほぼ進行していない。59号棟外では亜硝酸リチウムを多量に用いたLNIJのほうがLNP1よりも腐食の進行を若干抑えられている。

未中性化部分では、屋内外ともに腐食が抑制されており、暴露環境の違いによる腐食の進行に差は見られず、モル比が小さい場合でも腐食は進行していなかった。

中性化部分では、暴露環境の違いにより腐食の進行は異なり、モル比1.0を下回ると、腐食が進行することが確認されたが、未中性化部分では、暴露環境の違いによらず腐食が抑制されており、塩害に対する防錆効果が発

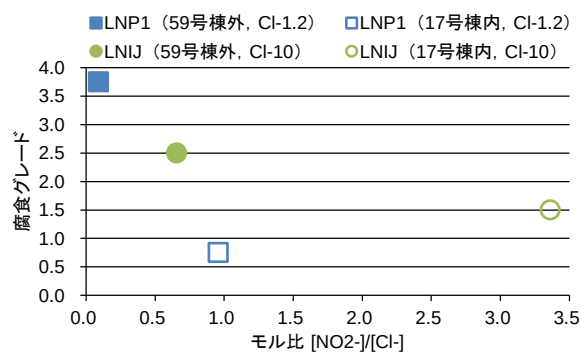


図-13 中性化部分のモル比と腐食グレード

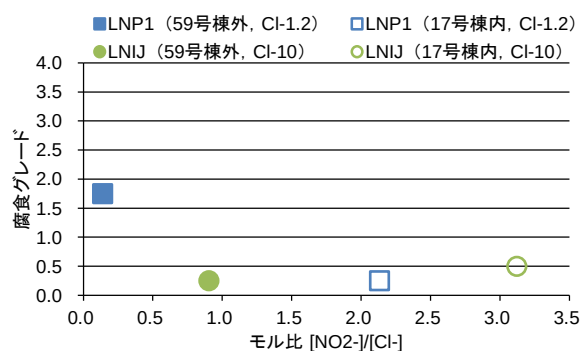


図-14 未中性化部分のモル比と腐食グレード

揮されるといわれるモル比0.6を下回っても腐食が進行していないことが確認された。暴露1年目においても同様にして、中性化部分ではモル比1.0を下回ると腐食は進行しており、未中性化部分ではモル比0.6を下回るような場合であっても腐食を抑制していた¹⁾。

5. まとめ

長崎県端島における補修工法検討のための暴露試験の結果より、以下のような知見が得られた。

- ・全体的に暴露1年目に比べて3年目のほうが腐食が進行している傾向にあり、供試体の表面および中性化部分における腐食の進行が著しいことが確認された。
- ・中性化部分においては、腐食グレードと吸水率は相関が高く、水分の影響が顕著であることが確認された。
- ・亜硝酸リチウムを用いる場合、表面塗布や高圧注入による補修方法に、浸透性吸水防止材の塗布や亜硝酸リチウム入りポリマーセメントペースト表面被覆を組み合わせることで、腐食抑制効果と劣化因子の浸透抑制効果を両立することができると期待される。
- ・未中性化部分は暴露環境やモル比 $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ の大きさによらず、腐食が進行しにくいことが確認できた。また、中性化部分であってもモル比1.0以上であれば腐食抑制効果があることが確認された。

謝辞

本研究における試験体の設置は、日本建築学会の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り、長崎市から特別な許可を得て暴露試験をおこなった。また、試験体の分析は、日本学術振興会科学研究費補助金（基盤研究S）課題16H06363により実施した。なお、実験を行うにあたり芝浦工業大学村井雄稀氏の多大な協力を得た。記してここに謝意を表す。

参考文献

- 1) 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, pp1519-1524, 2015.7
- 2) 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
- 3) 青山實伸, 有馬直秀, 北川勝明, 川村満紀: 中性化領域における塩分移動メカニズムに関する考察, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp817-822, 2013.7