

コンクリート構造物の
補修, 補強, アップグレード
論文報告集

第 12 卷

Proceedings of the Concrete Structure Scenarios, JSMS

Vol. 12

K. Era

2012 年 11 月



公益社団法人 日本材料学会

論文

亜硝酸イオン濃度勾配がマクロセル腐食に与える
影響に関する基礎的研究

高谷 哲^{*1}， 内藤 智大^{*2}， 須藤 裕司^{*3}， 山本 貴士^{*4}， 宮川 豊章^{*5}

Basic Investigation about Influence of NO_2^- Concentration Gradient
on Macrocell Corrosion

Satoshi TAKAYA^{*1}, Tomohiro NAITO^{*2}, Yuhji SUDOH^{*3},
Takashi YAMAMOTO^{*4} and Toyoaki MIYAGAWA^{*5}

要旨：近年，アルカリシリカ反応（以下，ASR）抑制対策として，亜硝酸リチウム圧入工法が用いられるようになってきている．一方，亜硝酸イオンには鋼材腐食抑制効果があることが知られており，亜硝酸リチウムの圧入により鋼材腐食抑制も期待されている．しかし，亜硝酸リチウム圧入工法を用いる場合には，亜硝酸イオンの濃度勾配が生じ，鋼材に電位差を生じることによりマクロセル腐食を生じる可能性もある．そこで，本研究では，亜硝酸イオン圧入工法を行った場合の亜硝酸イオンの濃度勾配を検討するとともに，この濃度勾配が鋼材のマクロセル腐食に与える影響について検討する．

キーワード：鋼材腐食，亜硝酸リチウム圧入工法，濃度勾配，マクロセル腐食

1. はじめに

近年，ASRの抑制対策として，亜硝酸リチウム圧入工法が注目されている．これは，亜硝酸リチウム中のリチウムイオンにASR抑制効果があるためである．一方で，亜硝酸イオンには鋼材腐食抑制効果があるため，ASRにより生じたひび割れを通じて水や酸素，塩化物イオンなどの腐食因子が侵入することにより発生する鋼材腐食の抑制効果も期待されている．また，この理由により，断面修復を行う際に補修部に亜硝酸リチウムを混入する場合もある．

亜硝酸イオンの作用機構については，不明な点もあるものの，図-1に示すようにアノード型

インヒビターとして作用する，つまり，カソード分極曲線に作用し，鋼材の電位を上昇させる

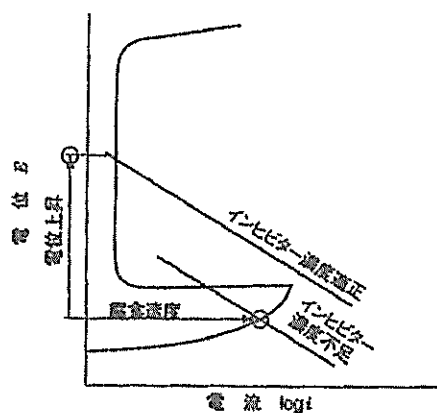


図-1 アノード型防錆剤の作用機構¹⁾

- *1 京都大学大学院工学研究科社会基盤工学専攻 助教
- *2 京都大学大学院工学研究科社会基盤工学専攻 修士課程
- *3 日産化学工業株式会社 化学品事業部基礎化学品営業部
- *4 京都大学大学院工学研究科社会基盤工学専攻 准教授
- *5 京都大学大学院工学研究科社会基盤工学専攻 教授

ことにより不動態被膜を形成する、と考えられている¹⁾。しかし、図-1を見ると分かるように、不動態被膜を形成するためには十分な濃度が必要であり、1本の鉄筋上で亜硝酸イオンの濃度が十分な箇所と不十分な箇所がある場合には、電位差が生じてマクロセル腐食を誘発する可能性も考えられる。

亜硝酸リチウム圧入工法は、コンクリートに圧入孔を設け、その圧入孔から亜硝酸リチウムを高圧注入する工法であり、内部で亜硝酸イオンの濃度勾配が生じる可能性が高いと考えられる。また断面修復部に亜硝酸リチウムを混入する場合には、補修部と未補修部で亜硝酸イオン濃度が当然異なっており、鉄筋に電位差が生じる可能性がある。

そこで、本研究では、亜硝酸リチウム圧入工法を行った際の亜硝酸イオンの濃度勾配について検討するとともに、亜硝酸イオンの濃度勾配が鋼材腐食に与える影響について検討を行った。

2. 実験概要

2.1 供試体

使用する供試体は、500×200×150mmの角柱供試体で、内部にはかぶり20mmの位置にD19長さ450mmの異形棒鋼を設置した。マクロセル腐食が生じる可能性があると考えられる供試体中央部は長さ20mmの鉄筋をエポキシ樹脂で接続した分割鉄筋としている。使用したコンクリートのW/C=62%、s/a=51%でG_{max}=15mmの粗骨材を使用している。また、コンクリートには塩化物イオン6.0kg/m³を練り混ぜ時に混入し、

打設後に削孔・圧入を行った。

実験要因は削孔間隔とし、削孔間隔が大きいものを模擬した削孔1か所(CASE 1)と削孔間隔が小さい削孔2か所(CASE 2)の2種類の供試体に対して検討を行った。削孔2か所については、削孔間隔を300mmとしている。各要因につき3体ずつ作成し、1体は圧入後に切断し、亜硝酸イオンを検出するための試薬TDI(トルエン・ジイソシアナート)を用いて亜硝酸イオン濃度の推定を行った。

2.2 亜硝酸リチウムの圧入

圧入用供試体は、打設後に直径10mm、深さ75mmの削孔を行い、その後0.9MPaの圧力で亜硝酸リチウムの圧入を行った。既往の研究²⁾を参考に圧入量は塩害に効果のあるNO₂⁻/Cl⁻モル比を1.0と仮定し、塩化物イオン6.0kg/m³に対応する量として亜硝酸イオン7.8kg/m³とした。この値をもとに、各圧入容器から175mlの亜硝酸リチウムを圧入した。

2.3 養生および測定項目

作製した供試体は、5日間湿潤(40℃90%RH)、2日間乾燥(20℃40%RH)の乾湿繰り返し環境下で促進養生を行い、乾燥期間中にマクロセル腐食電流の測定を行った。マクロセル腐食電流は隣接する要素間に無抵抗電流計を介して求め、対象とする分割鉄筋要素の両端から流入する電流を合計し、これを分割鉄筋要素の表面積で除すことによりマクロセル電流密度を算出した³⁾。

3. 実験結果および考察

3.1 亜硝酸イオン浸透状況

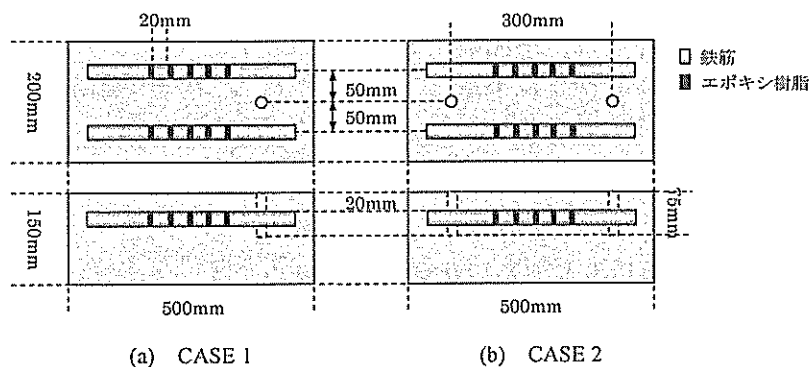


図-2 供試体概要

圧入用供試体は 336 時間の圧入の後、実圧入量の計測を行った。その結果を表-1 に示す。表中の左側には実験 CASE と供試体番号を示している。また、亜硝酸イオン濃度は、供試体内での平均濃度を表している。CASE 1-2 と CASE 2-2 では亜硝酸リチウム残量が 0ml となっているが、これは圧入中に亜硝酸リチウムがコンクリート表面から漏れ出したことによると考えられるため、今回の検討から除くこととする。CASE 1-3 と CASE 2-3 の供試体は圧入後に図-3 に示す断面で切断し、呈色反応試薬 TDI を用いて亜硝酸イオンの浸透状況の確認を行った。その様子を図-4 に、各供試体の呈色反応大および呈色反応中の範囲を測定した結果を表-2 に示す。江良ら⁴⁾は、既往の研究において、TDI 呈色反応を 4 段階に分類し、亜硝酸イオン濃度との関係について検討している。その結果を図-5 に示す。図中の①~④は江良らの研究における測定点を示している。本実験では、反応小の領域は見られなかったが、江良らの結果を元に、反応大と反応中の境界を 20 kg/m³、反応中と反応なしの境界を 15kg/m³とした。

一方で、筆者らは、既報⁵⁾にて亜硝酸リチウム圧入工法における亜硝酸イオンの浸透予測式として次式を提案している。

$$C(x) = k \frac{w_p}{A_p} \exp[K_p x] \quad (1)$$

$$k = 2000 \exp \left[-12 \frac{w_p}{A_p} \right] \quad (2)$$

ここで、C(x)：圧入孔中心から距離 x(mm)の点における亜硝酸イオン濃度、w_p：亜硝酸イオン圧入量(g)、A_p：圧入孔周面積(mm²)、K_p：圧力に関する係数(=-0.02)とする。

この式を用いて CASE 1-3 および CASE 2-3 の亜硝酸イオン濃度を推定し、TDI による分析結果と重ねた結果を図-6 に示す。図から、本実験においても浸透予測式を用いて概ね亜硝酸イオ

表-1 亜硝酸リチウム圧入状況

		亜硝酸リチウム 残量(ml)	亜硝酸リチウム 実圧入量(ml)	亜硝酸イオン 濃度(kg/m ³)
CASE 1	1	51	124	4.1
	2	0	175	5.7
	3	123	52	1.7
CASE 2	1	126	49	4.7
		82	93	
	2	0	175	7.7
		114	61	
	3	112	63	3.6
		129	46	

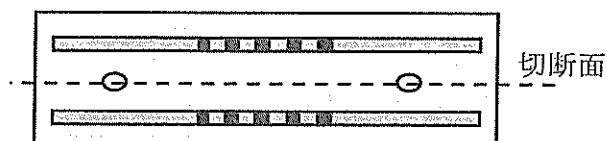
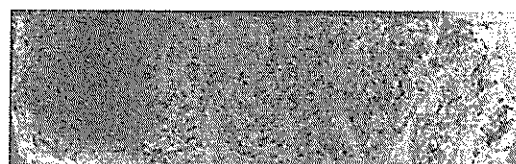
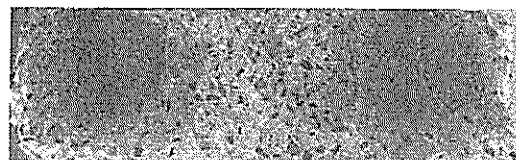


図-3 圧入用供試体切断面



CASE 1-3



CASE 2-3

図-4 TDI による呈色反応

表-2 TDI 呈色範囲

		反応大	反応中
CASE 1	3	0~34	34~47
CASE 2	3	0~44	44~55
		0~39	39~51

表中の値は圧入孔中心からの距離(mm)

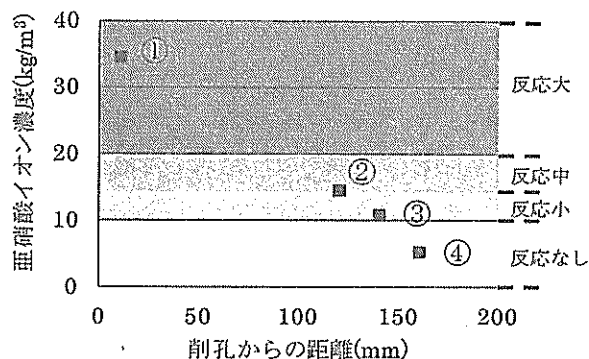
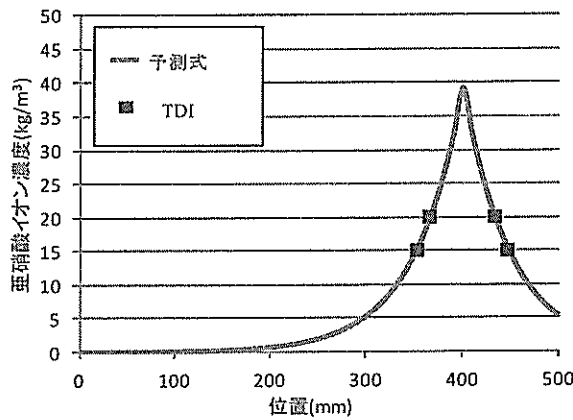
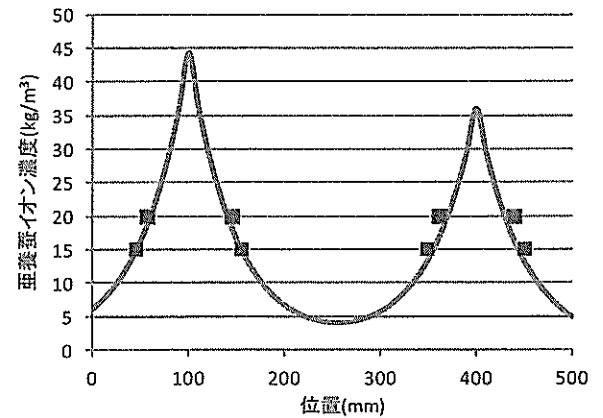


図-5 江良らの実験における亜硝酸イオンの濃度分布と呈色反応⁽⁴⁾



CASE 1-3



CASE 2-3

図-6 NO_2^- 濃度分布予測と呈色反応結果

ン濃度分布を推定できていると考えられる。

3.2 圧入後 28 日時点におけるマクロセル腐食電流密度

(1) CASE 1 (圧入孔 1 つの場合)

CASE 1-1 について表-1 の値を用いて亜硝酸イオンの浸透状況を予測したものを図-7 に示す。図から、供試体の左側 0~300mm の領域で鋼材腐食抑制効果が得られるとされている亜硝酸イオン濃度に達していないと予想される。

図-8 に圧入後 28 日時点におけるマクロセル腐食電流の測定結果を示す。なお、各供試体につき鉄筋を 2 本配置しており、それぞれ鉄筋 A、鉄筋 B と呼ぶ。

鉄筋 A は圧入位置に近いほどマクロセル腐食電流が大きな値となっているが、これは図-7 に示すように、圧入位置に近づくほど亜硝酸イオン濃度勾配が大きくなっているためと考えられる。例えば、約 200mm の位置では、亜硝酸イオンはほとんど浸透していないと予想されるが、その濃度勾配は非常に小さいために、マクロセル腐食電流は小さくなっていると考えられる。すなわち、マクロセル腐食電流は、亜硝酸イオン濃度の大小ではなく、亜硝酸イオン濃度勾配の大小と相関している可能性があると考えられる。鉄筋 B では、各鉄筋要素がほぼ一定の値を示している。鉄筋 A と異なる傾向を示すことから、鉄筋 B 側では、亜硝酸イオンが予測通りに浸透しなかった可能性もある。

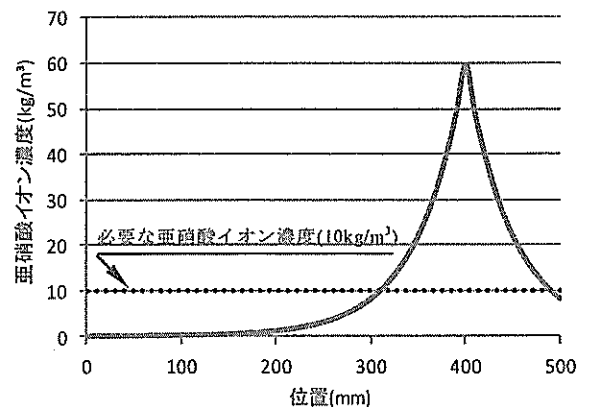


図-7 CASE 1-1 NO_2^- 濃度分布予測

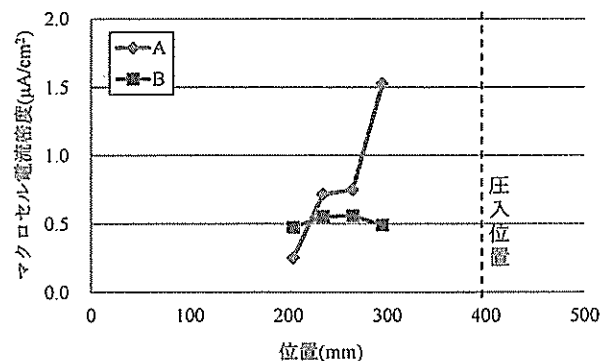


図-8 CASE 1-1 マクロセル電流密度

(2) CASE 2 (圧入孔 2 つの場合)

CASE 2-1 について表-1 の値を用いて亜硝酸イオンの浸透状況を予測したものを図-9 に示す。図から、供試体中央部の 200~300mm の領域において亜硝酸イオンが必要濃度に達していないと予想できる。

図-10 に圧入後 28 日時点におけるマクロセル腐食電流の測定結果を示す。鉄筋 A は供試体中

央で電流密度 $0.03 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ と小さな値であり、左右の圧入孔に近づくと大きな値となっている。鉄筋 B も供試体中央部で最小となり、圧入孔に近づくとつれて増加している。最も亜硝酸イオン濃度が小さいと予想される 250mm 付近ではマクロセル電流密度が小さく、逆に亜硝酸イオン濃度がより高いと予想される圧入孔に近い位置では大きくなっていることから、CASE 1-1 と同様に、マクロセル腐食の発生は亜硝酸イオン濃度ではなく、亜硝酸イオン濃度勾配に関係している可能性がある。なお、圧入孔の付近では亜硝酸イオン濃度が十分高いと考えられるので、マクロセル腐食を含め、腐食は抑制されている可能性が高い。すなわち、亜硝酸イオンが十分な領域と不十分な領域との境界部付近で、かつ濃度勾配の大きい箇所がマクロセル腐食発生の可能性が高い領域と考えられる。

(3) 亜硝酸イオン濃度勾配とマクロセル電流密度の関係

CASE 1-1 と CASE 2-1 の測定結果から、亜硝酸イオン濃度勾配とマクロセル電流密度は相関している可能性があることが示された。そこで、各鉄筋要素における亜硝酸イオン濃度勾配を横軸に、マクロセル腐食電流密度を縦軸にとって表し、さらに CASE 1 の結果に対する近似線を実線で、CASE 2 の結果に対する近似線を破線で表したものを図-11 に示す。なお、CASE 1-1 の鉄筋 B は予測通りの亜硝酸イオンの浸透状況となっていない可能性があるため、検討から除くこととした。図から、亜硝酸イオン濃度勾配と、マクロセル腐食電流密度の間には比例関係が成り立っている可能性があることや、近似線の傾きは CASE 1 の方が大きくなっており、同じ濃度勾配でも CASE 2 の方がマクロセル腐食電流を小さく抑えられていることが分かる。

ASR 抑制対策として亜硝酸リチウム内部圧入工を実施する場合は、経験的に圧入間隔を 300~500mm としており、この場合亜硝酸イオンが均一に浸透せず濃度勾配を生じている可能性が高く、マクロセル腐食が発生する可能性が

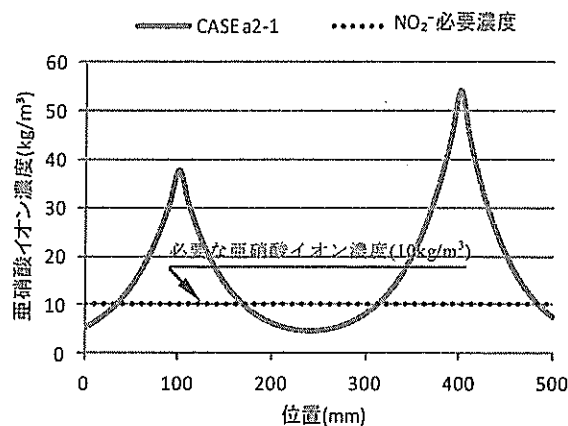


図-9 CASE 2-1 NO_2^- 濃度分布予測

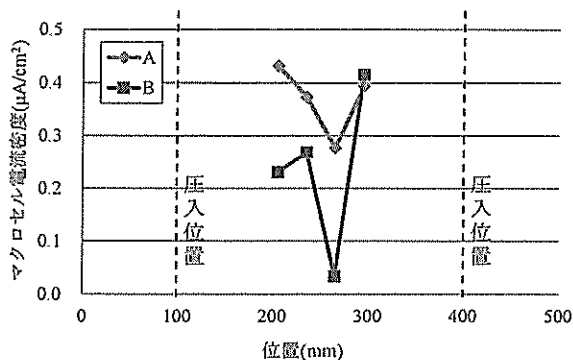


図-10 CASE 2-1 マクロセル腐食電流

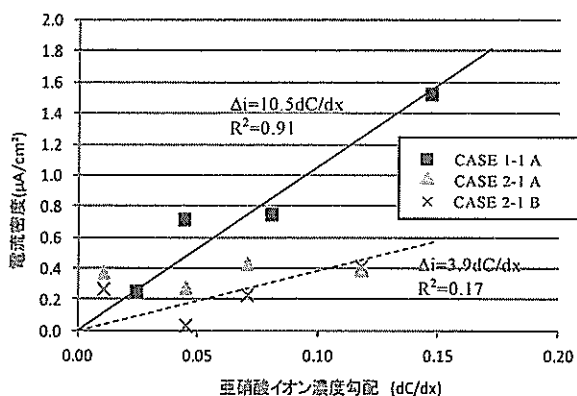


図-11 NO_2^- 濃度勾配とマクロセル腐食電流密度の関係

あるが、削工・圧入間隔をより小さくすることで亜硝酸イオン濃度勾配がもたらすマクロセル腐食をより抑えることができる可能性が示された。

3.3 圧入後 98 日時点におけるマクロセル腐食電流密度

図-12 に圧入後 98 日時点におけるマクロセル腐食電流の測定結果を示す。図を見ると、CASE

1, CASE 2 ともにマクロセル電流密度は小さくなっている。このことから、圧入後に時間の経過とともに亜硝酸イオンが拡散し、亜硝酸イオン濃度勾配が小さくなったと考えられる。特に CASE 2 では CEB 基準で不動態領域とされている $0.1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下になっており、マクロセル腐食電流密度は問題のない水準まで低下していることが分かる。このことから、概ね鉄筋の全区間に渡って必要な亜硝酸イオン濃度になっている可能性があると考えられる。

以上より、今後さらに経過を観察する必要があるものの、少なくとも 300mm の間隔で亜硝酸リチウムの圧入を行った場合には、圧入後約 100 日でマクロセル電流密度は問題のない水準まで小さくなると考えられる。

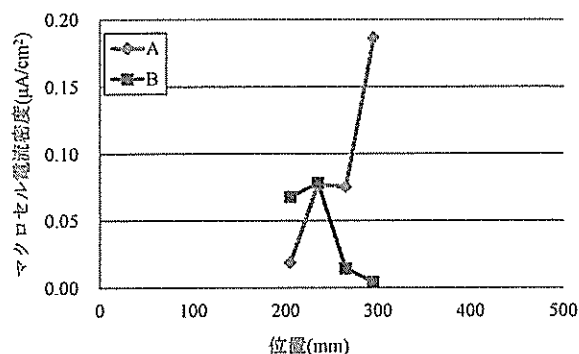
また、本実験において予想通りに浸透しなかったものについては、初期ひび割れの影響と考えられるが、実際の現場では、ASR によるひび割れが生じている構造物へ亜硝酸リチウムを圧入することも多く、これらのひび割れの影響についても今後検討が必要であると考えられる。

4. 結論

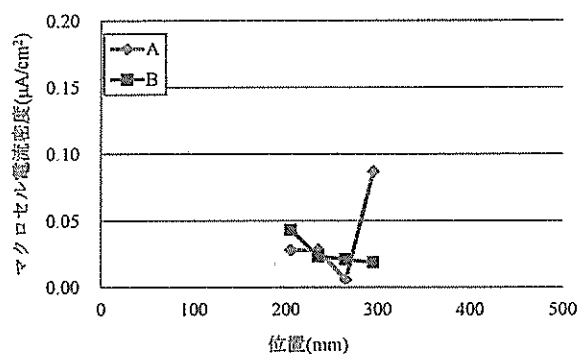
- (1) 亜硝酸リチウム圧入工法を行った場合、亜硝酸イオンの濃度勾配が生じ、マクロセル腐食が生じる可能性がある。
- (2) マクロセル腐食電流密度は亜硝酸イオン濃度勾配に比例し、同じ濃度勾配でも圧入間隔が大きい場合の方がマクロセル腐食電流は大きくなる。
- (3) 圧入後の拡散により亜硝酸イオン濃度勾配は小さくなり、特に圧入間隔が 300mm の場合には約 100 日でマクロセル腐食電流は問題のない水準まで小さくなると考えられる。

謝辞

本研究を行うに当たり、江良和徳氏（極東興和株式会社）、徳納武使氏（福德技研株式会社）、峯松昇司氏（井上建設株式会社）、向井康氏（広島ガステクノ株式会社）の各氏より多大なるご



(a) CASE 1-1



(b) CASE 2-1

図-12 圧入後 98 日時点における
マクロセル腐食電流密度

協力をいただいた。ここに謝意を表したい。

参考文献

- 1) 藤井哲雄：金属材料の腐食対策，日刊工業新聞社，2009
- 2) 浜幸雄，千歩修，秋田竜：コンクリート中の鋼材腐食に及ぼす亜硝酸イオンおよび塩化物イオン濃度の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.22，No.2，pp.55-60，2000
- 3) 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
- 4) 江良和徳：リチウムイオン内部圧入による ASR 抑制効果に関する研究，京都大学博士論文，2010
- 5) 内藤智大，高谷哲，山本貴士，宮川豊章： LiNO_2 圧入工法における NO_2^- の浸透予測に関する基礎的研究，土木学会関西支部年次学術講演会（投稿中）