

論文 LiNO₂圧入工法におけるNO₂⁻の濃度分布に関する研究

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

Concentration Distribution of NO₂⁻ Caused by LiNO₂ Injection Method

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

要旨：ASR劣化したコンクリート構造物に亜硝酸リチウム圧入工法を適用する場合、圧入によってコンクリート内部での亜硝酸イオン濃度勾配が大きくなると、鋼材のマクロセル腐食が発生する可能性が指摘されている。そこで本研究では、亜硝酸リチウム圧入後のコンクリート中の亜硝酸イオン濃度の分析を行い、ASR劣化の程度によって浸透性状に差違が生じることを明らかにした上で、濃度分布予測式の提案を行った。また、亜硝酸イオン濃度分布がマクロセル腐食に与える影響についても検討を行い、亜硝酸イオン濃度勾配のみならず、濃度そのものがマクロセル腐食に影響する可能性が示された。

キーワード：亜硝酸リチウム、亜硝酸イオン濃度、ASR劣化、マクロセル腐食

1. はじめに

近年、ASR劣化したコンクリート構造物の補修工法のひとつとして、亜硝酸リチウム圧入工法が注目されている。これは、リチウムイオンのASR抑制効果に着目したものであるが、一方で亜硝酸イオンには鋼材腐食抑制効果があるとされている。そのため、この工法によりASR劣化を抑制できるだけでなく、ひび割れを通じた水や酸素、塩化物イオンなどの劣化因子の侵入による鋼材腐食を抑制することができると期待されている。しかしながら、鉄筋近傍の亜硝酸イオン濃度勾配が大きい場合には、マクロセル腐食を引き起こす可能性があると言われている¹⁾。亜硝酸リチウム圧入工法においては、圧入孔を設け、そこから圧入を行うため、亜硝酸

イオン濃度勾配が生じやすいと言える。

しかしながら、亜硝酸リチウム圧入工法は経験的にASR劣化抑制効果が得られるとされている圧入間隔500mm程度で施されており、マクロセル腐食の危険性を考慮していないのが現状である。また、コンクリート中での亜硝酸イオンの浸透性状については、健全な供試体での検討にとどまっており、実際に圧入を行うようなASR劣化を起こした供試体で検討された例は無い。また、マクロセル腐食電流密度と亜硝酸リチウム濃度勾配との関係性の検討は行われているものの、そこに亜硝酸イオン濃度を関連付けた検討はされておらず、圧入孔付近のように、亜硝酸イオン濃度勾配が大きく、さらに亜硝酸イオン濃度が大きい領域での腐食可能性に

*1 京都大学大学院工学研究科社会基盤工学専攻 修士課程

*2 京都大学大学院工学研究科社会基盤工学専攻 助教

*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

については詳しく検討されていない。

そこで本研究では、亜硝酸リチウム圧入工法を施したコンクリート中の亜硝酸イオン濃度分布の定量的な検討を行い、ASR 劣化した供試体と、健全供試体での浸透性状の比較を行った。その上で、濃度分布予測式の提案を行い、さらに様々な亜硝酸イオン濃度・濃度勾配における、コンクリート中の鋼材のマクロセル腐食の可能性についての検討を行った。

2. 亜硝酸イオン濃度分布

2.1 実験概要

(1) 供試体

使用する供試体は、 $500 \times 200 \times 150\text{mm}$ の角柱供試体で、内部にはかぶり 20mm の位置に D19 長さ 450mm の異形鉄筋を 2 本配置した。コンクリートの配合は $w/c=62\%$ 、 $s/a=45.7\%$ で、 $G_{\text{max}}=20\text{mm}$ の粗骨材を使用している。また、反応性骨材を用いた ASR 劣化供試体と、非反応性骨材を用いた健全供試体を用意した。供試体概要を図-1 に示す。

打設後、ASR 劣化供試体は、5 日間湿潤(40°C $90\%\text{RH}$)、2 日間乾燥(20°C $40\%\text{RH}$)の乾湿繰り返し環境下で促進養生を 90 日間行い、ASR 劣化に伴うひび割れを発生させた。

その後、ASR 劣化供試体のひび割れ性状を確認し、劣化の程度によって供試体を劣化小・中・大の 3 水準に分類した。さらに、圧入時に亜硝酸リチウムが表面から漏出するのを防ぐため、ひび割れ注入を施した。

(2) 亜硝酸リチウムの圧入

健全供試体と ASR 劣化供試体のかぶり面中央に直径 10mm 、深さ 75mm の圧入孔を設け、 0.9MPa の圧力で亜硝酸リチウムの圧入を行った。塩害が生じているとした場合に、塩害に対して十分効果を発揮すると考えられる亜硝酸イオン量 7.8kg/m^3 をもとに²⁾、各圧入孔からの亜硝酸リチウム圧入量を 200mL とした。

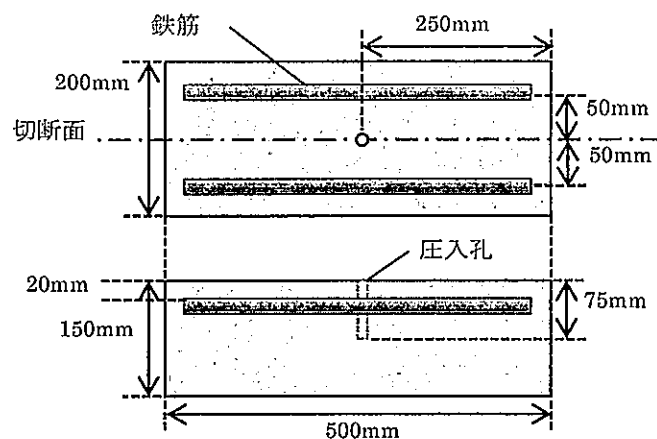


図-1 供試体概要

(3) 測定項目

圧入後に供試体を図-1 に示す切断面で切断し、一方には亜硝酸イオンを検出する呈色反応試薬 TDI(トルエン・ジイソシアナート)を用いて亜硝酸イオンの浸透状況を確認した。もう一方は、鉄筋位置での亜硝酸イオン濃度分布を確認するために、かぶり面から 20mm 深さで、圧入孔から 30mm 間隔の 6 か所からコンクリート粉末を採取し、可溶性塩分滴定の手法に基づき、採取した粉末を 60°C の蒸留水で 30 分間溶出した。さらに、溶液を濾過し、その濾液を、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法(JIS K 0102)を用いて亜硝酸イオンの定量分析を行った。これは、試料にスルファニルアミドを加え、これを亜硝酸イオンによってジアゾ化し、*N*-1-ナフチルエチレンジアミンを加えて生じる赤色のジアゾ化合物の吸光度を測定し、亜硝酸イオンを定量するものである。

2.2 結果と考察

(1) ひび割れ性状

促進養生により ASR 劣化した供試体は、まず、かぶり面のひび割れ幅を $\sim 0.15\text{mm}$ 、 $\sim 0.30\text{mm}$ 、 $0.30 \sim \text{mm}$ に分類してマーキングし、それぞれのひび割れ延長を測定した。これを供試体ごとに整理したものを表-1 に示す。養生中の水分供給のわずかな違いなどにより、ひび割れの程度は供試体によって異なり、劣化程度小のものを A-1、中を A-2、大を A-3 と呼ぶ。

表-1 ASR 劣化供試体のひび割れ性状

供試体名	劣化水準	最大ひび割れ幅 (mm)	ひび割れ延長(mm)				ひび割れ面積率 (mm/m ²)
			~0.15mm	~0.30mm	0.30~mm	合計(mm)	
A-1	小	0.10	273.21	0.00	0.00	273.21	2732.1
A-2	中	0.25	717.58	124.32	0.00	841.90	8419.0
A-3	大	0.50	804.30	312.77	82.08	1199.15	11991.5

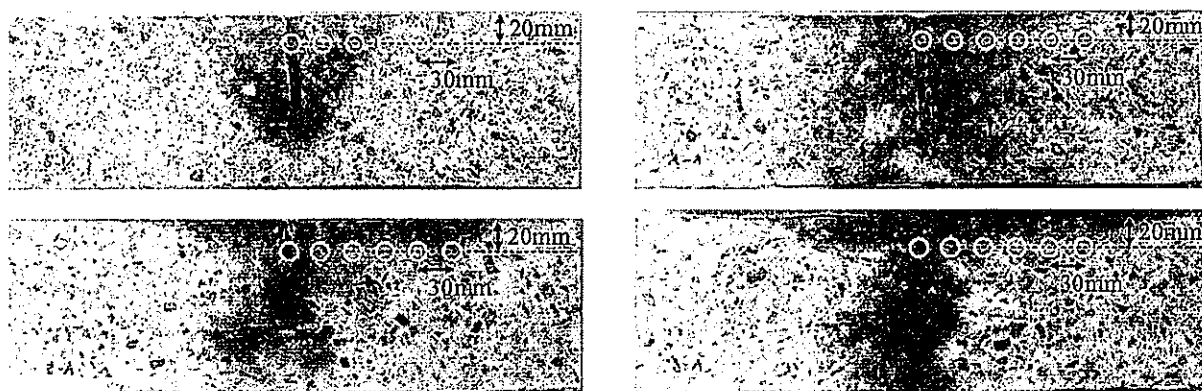


図-2 亜硝酸イオン呈色反応結果
(上左 N-1, 上右 A-1, 下左 A-2, 下右 A-3)

(2) TDI 呈色反応

TDI による亜硝酸イオンの呈色反応の様子を図-2 に示す。なお、健全供試体名を N-1 としている。N-1 では、圧入孔を中心に左右へ同心円状に亜硝酸イオンが広がっている様子が分かる。一方、ASR 劣化した供試体では、A-1 では圧入孔から供試体下面方向に、A-2 や A-3 では圧入孔から表面浅い領域で左右方向に、亜硝酸イオンの浸透が卓越しており、亜硝酸イオンがコンクリート中で不均一に広がっていることが分かる。これは、亜硝酸リチウムが、ASR 劣化に伴うコンクリート中にできた微細なひび割れ通じて浸透したことによるものと考えられる。

(3) 亜硝酸イオン濃度分布

次に亜硝酸イオン濃度の定量分析の結果を図-3 に示す。なお、分析位置は図-2 に○で示す。

N-1 は、圧入孔付近で亜硝酸イオン濃度が最大となり、そこから離れるにつれて減少していることが分かる。これは、圧入孔から遠いほど作用する圧力が低くなることによると考えられる。一方、ASR 劣化供試体は、圧入孔付近で濃度が最大となっているものの、圧入孔から離れ

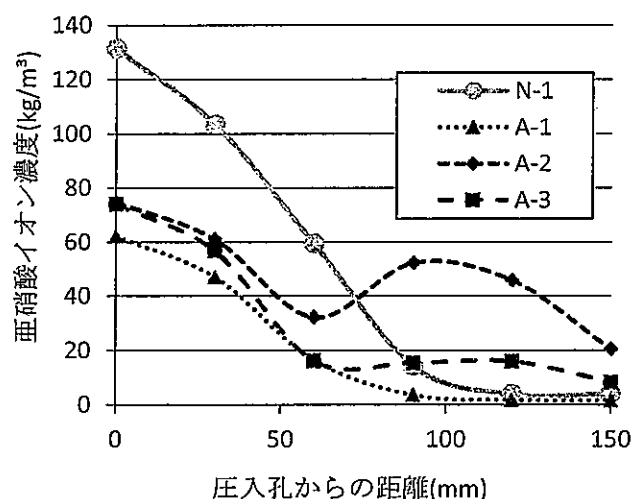


図-3 亜硝酸イオン濃度分布分析結果

るにしたがって単調減少していないものもある。この理由としては、亜硝酸リチウムが ASR 劣化によるひび割れを通じてあらゆる方向へ浸透が進んだことが考えられる。劣化程度の小さい A-1 では、亜硝酸イオンが圧入孔から供試体下面に向かって広く浸透したために、分析位置での亜硝酸イオン濃度は圧入孔から単調減少しているが、A-2、A-3 では、表面付近のひび割れを通じて広く浸透したために、圧入孔から離れて

も比較的鉄筋位置(かぶり 20mm)での濃度が高く保たれており、約 100mm の位置に極大がある。また、全ての ASR 劣化供試体で、圧入孔における亜硝酸イオン濃度が N-1 と比較して小さくなっているが、これは亜硝酸リチウムがひび割れを通じて広く浸透し、結果として圧入孔付近に留まる亜硝酸リチウム量が減少したことや、圧入時にひび割れを通じた表面からの漏出を完全に防げていなかったことも理由として考えられる。かぶり 20mm の位置で実施した本分析結果からは、健全なコンクリートよりも ASR 劣化がある程度進展し、ひび割れを生じているコンクリートの方が、圧入孔からより遠い位置まで亜硝酸イオンが浸透しており、コンクリート中の亜硝酸イオン濃度勾配が小さくなる可能性があることが示された。しかしながら、図-2 からそれより深い位置では、健全供試体とほぼ同等の浸透距離となっていることが分かり、亜硝酸イオン濃度分布は供試体によるばらつきが大きく、既設構造物のコンクリート内部のひび割れ分布を正確にとらえることは困難である。よって、ASR 劣化した既設構造物は、別途浸透状況の確認を行うことが望ましいと考えられる。

(4) 濃度分布予測式の検討

筆者らの研究¹⁾によると、亜硝酸リチウム圧入工法におけるコンクリート中の亜硝酸イオン濃度 $C[\text{kg/m}^3]$ は、圧入孔からの距離 $x[\text{mm}]$ の関数として以下のように表せる。

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

ここで、 k : 圧入に関する係数、 w_p : NO_2^- 圧入量(g)、 A_p : 削孔周面積(mm^2)、 K_p : 圧力に関する係数である。筆者らの研究において、式中の係数 k と K_p については TDI 呈色反応という定性的な指標を基にした濃度推定値から算出しており、 $k=570$ 、 $K_p=-0.02$ とされている。

この旧予測方法に基づき、式(1)における各係数を、 $k=570$ 、 $K_p=-0.02$ とし、本研究で用いた数値で濃度分布予測をしたものが図-4 の点線である。実線で表した測定値に比べ、圧入孔付

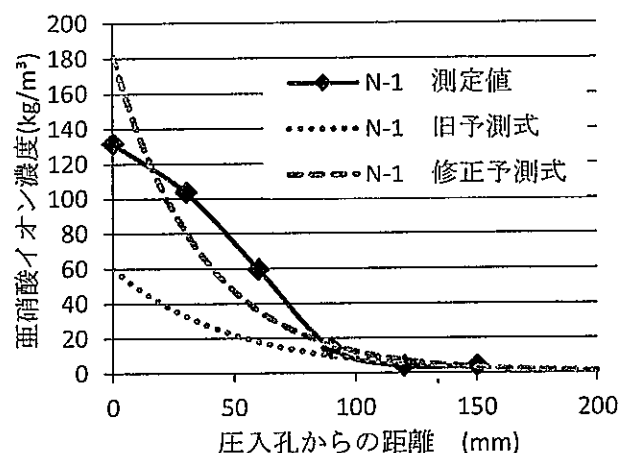


図-4 健全供試体の亜硝酸イオン濃度

近の値に大きな差違が見られる。これは、呈色反応をもとにしたおおよその濃度推定値をもとに予測式中の各係数を提案していたためであり、亜硝酸イオン濃度の定量分析結果によって修正する必要があると考えられる。そこで、本研究で得られた濃度分布測定値によって式(1)の再検討を行った。

式(1)における各係数を、 $k=5000$ 、 $K_p=-0.027$ としたものが、図-4 の破線で示した濃度分布の修正予測である。式(1)における係数を変化させることで、比較的精度よくコンクリート中の亜硝酸イオン濃度分布を再現できていることが分かる。実際の ASR 劣化構造物での浸透予測は、ひび割れのばらつき等により困難と考えられるものの、この浸透予測式によって安全側の濃度予測を行い、ひとつの目安として用いることができる可能性がある。

(5) 修正予測法による亜硝酸イオン濃度勾配とマクロセル腐食の関係

筆者らの研究¹⁾では、供試体中の亜硝酸イオン濃度の傾きである亜硝酸イオン濃度勾配と、マクロセル腐食電流密度の関係について検討してきたが、本研究により修正した予測法によって、再検討する。なお、既研究では、検討に圧入間隔 500mm のものと 300mm のものを用い、供試体中に設置した分割鉄筋間の電流を測定し、その値を鉄筋表面積で除することにより、マクロセル腐食電流密度を算出している。

既研究で得られたマクロセル腐食電流密度と、亜硝酸イオン濃度勾配の修正予測値の関係を図-5に示す。亜硝酸イオン濃度勾配が大きいほど、マクロセル腐食電流密度が大きくなる傾向があるものの、その関係を定式化できるほど強い相関性は見られない。これは、マクロセル腐食電流密度が、実際には亜硝酸イオン濃度勾配ではなく、亜硝酸イオン濃度の違いにより生じる電位差に関連するためであると考えられる。

3. 亜硝酸イオン濃度分布とマクロセル腐食の関係

3.1 実験概要

飽和 KCl 水溶液で作った寒天塩橋で電氣的に接続された2つの水槽に、塩化物イオン 6.0kg/m^3 を加えた飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液を入れ、ここに様々な量の亜硝酸イオンを加える。これにより、塩害環境下のコンクリートに亜硝酸イオンを作用させている状態を模擬する。水槽中には、長さ 50mm、 $\phi 19$ の磨き丸鋼を設置し、丸鋼に接続した導線間に無抵抗電流計を配置することにより、丸鋼間を流れる電流を計測する。計測した電流値は、直径 19mm、全長 50mm の鉄筋の表面積で除すことで、腐食電流密度に換算する。なお、2つの水槽に添加する亜硝酸イオン量は 1, 3, 6, 12kg/m^3 のいずれかとして、その全ての組み合わせについて3回ずつ計測する。実験概要を図-6に示す。

3.2 結果と考察

表-2に、電流密度の3回の測定結果の平均を示す。たとえば、2つの水槽中の亜硝酸イオン濃度がそれぞれ 1kg/m^3 と 3kg/m^3 の場合(以下、case(1, 3)のように示す)には、電流密度が $0.312\mu\text{A/cm}^2$ であることを示している。また、電流密度の大きさを濃淡で表現している。

亜硝酸イオン濃度勾配がない場合については、case(1, 1)で $0.224\mu\text{A/cm}^2$ と大きな電流密度となっているが、case(12, 12)では $0.022\mu\text{A/cm}^2$ と前者の10分の1程度となっている。これは、亜硝酸イオン濃度が低い場合には、塩害を抑制できて

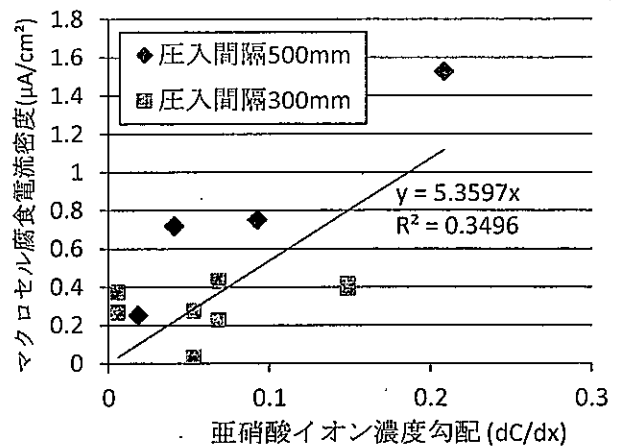


図-5 亜硝酸イオン濃度勾配とマクロセル腐食電流密度の関係

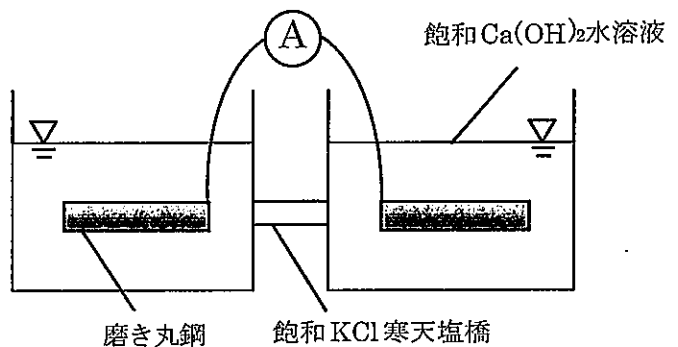


図-6 水槽実験概要

表-2 鉄筋間電流密度

亜硝酸イオン濃度(kg/m^3)	1	3	6	12
1	0.224	0.312	0.363	0.453
3		0.050	0.218	0.284
6			0.056	0.100
12				0.022

電流密度($\mu\text{A/cm}^2$)

おらず、ミクロセル腐食電流が流れているためと考えられる。また、表から、2つの水槽での亜硝酸イオン濃度差が大きくなるほど、すなわち亜硝酸イオン濃度勾配が大きくなるほど、電流密度が大きくなっていることが分かる。これは、アノード型インヒビターである亜硝酸イオンに鉄筋の電位を上昇させる働きがあり⁴⁾、濃度勾配が大きくなるにつれて2つの鉄筋間の電位差が大きくなったことによって、マクロセル

腐食電流が流れたことによるものと考えられる。なお、電流は全て亜硝酸イオン濃度の高い方から低い方へ流れており、このことも亜硝酸イオンによる鉄筋電位の変化によって説明できる。しかしながら、case(6, 12)はcase(1, 3)よりも亜硝酸イオン濃度勾配が大きいにも関わらず、腐食電流密度が $0.100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ と小さく抑えられているように、2つの水槽ともに亜硝酸イオン濃度が $6\text{kg}/\text{m}^3$ 以上となっている場合には、たとえ濃度勾配が大きくても、腐食電流は小さい。この理由としては、水槽中の亜硝酸イオン量が鋼材腐食を抑制するのに十分な量に達しており、鉄筋の腐食の発生や進行そのものが抑えられている可能性が考えられる。すなわち、鉄筋近傍の亜硝酸イオン濃度勾配の影響によってマクロセル腐食が発生する可能性があり、濃度勾配が大きいほど電流密度が大きくなる傾向にあるものの、亜硝酸イオン濃度が十分高い場合には濃度差が大きくても電位差が小さく、結果として腐食電流密度は小さく抑えられる可能性があると言える。このことが、図-5において亜硝酸イオン濃度勾配とマクロセル腐食電流の相関関係を検討した際に、ばらつきが大きくなった原因であると考えられる。

したがって、実際の亜硝酸リチウム圧入工法においては、亜硝酸イオン濃度勾配が大きく、さらに亜硝酸イオン濃度も高い圧入孔付近のような領域でのマクロセル腐食発生・進行の可能性は低い。一方、圧入孔からやや離れた領域での腐食可能性は高いと言える。圧入の施工前に、浸透予測式を用いて濃度分布を予測し、その上でマクロセル腐食の危険性があると判断された場合には圧入孔を増やす、というようなマクロセル腐食を考慮した施工ができる可能性がある。

4. 結論

(1) 亜硝酸リチウム圧入工法を適用する場合、健全なコンクリートよりも、ASR劣化がある程度進展し、ひび割れを生じているコンクリートの方が、圧入孔からより遠い位置まで亜硝酸イ

オンが早く浸透でき、コンクリート中の亜硝酸イオン濃度勾配を小さくできる可能性があることが示された。しかしながら、ひび割れを通じた浸透に期待することは危険であると言える。

(2) 筆者らの研究で提案してきた亜硝酸イオン濃度分布予測式は、式中の係数を $k=5000$, $K_p=0.027$ とすることで、より精度良くコンクリート中の亜硝酸イオン濃度分布を予測できる可能性が示された。

(3) コンクリート中の亜硝酸イオン濃度勾配が大きい場合、鋼材のマクロセル腐食を発生させる可能性があり、濃度勾配が大きいほど、腐食電流密度が大きくなる傾向にある。しかしながら、亜硝酸イオン濃度が十分高い場合には、腐食が抑制される可能性がある。

謝辞

本研究を行うに当たり、亜硝酸リチウムの圧入に江良和徳氏(極東興和株式会社)、徳納武使氏(福徳技研株式会社)、峰松昇司氏(井上建設株式会社)、向井康氏(広島ガステクノ株式会社)の各氏により多大なるご協力をいただいた。ここに謝意を表したい。

参考文献

- 1) 高谷哲, 内藤智大, 須藤裕司, 山本貴士, 宮川豊: 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, アップグレード論文集, 第12巻, pp.483-488, 2012.11
- 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) 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, pp.98-99, 2010
- 4) H.H.ユーリック: 腐食反応とその制御(第2版), pp.247-249, 1974.11