

端島環境下における亜硝酸リチウム延命処置方法に関する研究

1. 材料施工ー14. 改修・維持保全

正会員 ○ 渡辺恭子^{*1}
〃 清原千鶴^{*3}

正会員 今本啓一^{*2}

表面含浸材 塩化物イオン 亜硝酸イオン
亜硝酸リチウム 鉄筋腐食 塩害

1. はじめに

端島(通称：軍艦島)の鉄筋コンクリート造構造物において、適切な補修工法の確立が急務となっている。

既往研究¹⁾では端島において曝露実験を実施しており、そのうちの一つに亜硝酸リチウムを含浸させた供試体があるが、鉄筋腐食抑制効果は最も高かったものの、曝露 6 年目時点において亜硝酸イオン(以下、 NO_2^-)が完全に溶脱したことが要因となり、写真 1 に示すように鉄筋が腐食した。本研究では、亜硝酸リチウムによる補修工法の有効性を持続させるための表面処理方法の提案を目的とし、溶脱防止処置として 2 種類の表面含浸材を併用した供試体を用いて室内実験および曝露実験を行った。以下はその報告である。

2. 実験概要

2.1 実験計画

コンクリート内部における NO_2^- の挙動を把握するため、(1)雨水による影響を模擬した散水実験、(2)端島を想定して海水の影響を受ける状況を模擬した塩水乾湿繰り返し実験および(3)端島における曝露実験を行った。

2.2 供試体概要

各実験における供試体の形状および寸法を図 1 に示す。曝露面以外はエポキシ樹脂によって保護した。コンクリートの調合を表 1 に示す。調合および内在塩化物イオン量は、既往研究¹⁾を参考に設定した。使用した表面含浸材を表 2 に示す。曝露実験を除いて、比較用として無塗布の供試体を用意した。塩水乾湿繰り返し実験においてはかぶり厚 10mm で鉄筋を埋設した供試体を用意し、鉄筋腐食抑制効果について検討した。

2.3 補修方法

打設後は型枠内封緘養生とし、材齢 2 日で脱型した。供試体を十分に乾燥させた後、曝露面以外の保護処置を行い、材齢 16 日で亜硝酸リチウム 40%水溶液に 12 時間浸漬して NO_2^- を浸透させた。その後 16 日間乾燥させ、各種表面含浸材を塗布した。追加実験として、TDI 呈色液を用いて目視にて亜硝酸リチウムの塗布量と含浸深さの関係を検討したところ、図 2 に示すように、供試体状態が同一であ



写真 1 端島曝露供試体の経時変化

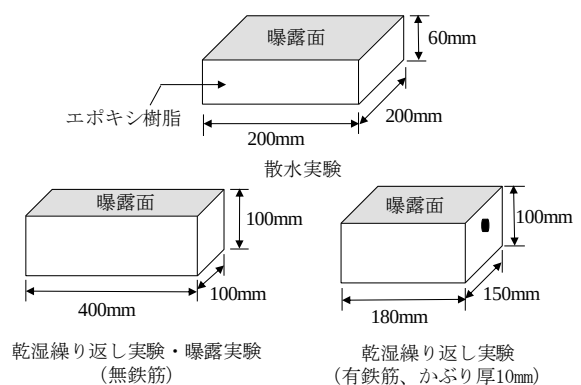


図 1 供試体の形状および寸法

表 1 コンクリートの調合

W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)				Cl ⁻ (kg/m ³)
		W	C	S	G	
65	49.4	201	309	842	881	2.4

表 2 使用した表面含浸材

供試体名	表面含浸材
N	無塗布
LNS	亜硝酸リチウム 40%水溶液 12 時間浸漬
LNS+S	亜硝酸リチウム 40%水溶液 12 時間浸漬後 シラン系表面含浸材塗布(600ml/m ²)
LNS+C	亜硝酸リチウム 40%水溶液 12 時間浸漬後 カルシウム補強・アルカリ回復性能強化剤(100g/m ²)塗布後 けい酸塩系含浸材(1 次塗布 165g/m ² , 2 次塗布 110g/m ²)塗布

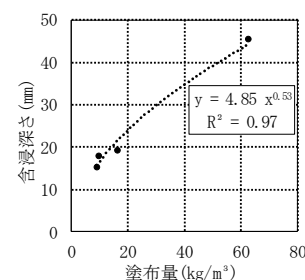


図 2 塗布量と含浸深さ

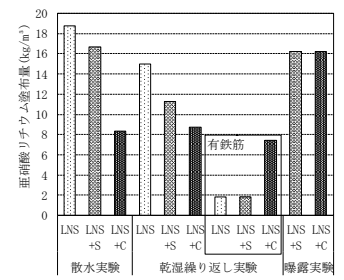


図 3 各供試体の亜硝酸リチウム塗布量

れば、両者は高い相関関係にあるといえる。図 3 に 12 時間亜硝酸リチウム水溶液に浸漬した前後の質量差から算出した塗布量を示す。これによると、ばらつきは大きいが生塗布量は 20kg/m^3 以下であり、図 2 の結果と比較すると含浸深さは 25mm 以下であると予測される。12 時間亜硝酸リチウム水溶液に浸漬する手法を用いても一般的ななかぶり厚さである 30mm まで到達させることは困難であることが確認できた。また、各供試体の質量差から算出した塗布量は大きく異なっており、 NO_2 含有量の差を考慮した上での考察が必要であると考えられる。

2.4 実験方法

(1) 散水実験

降雨を模擬して均一に散水を行った。散水量および乾湿サイクルは長崎県の年平均降水量・降水日数を参考に設定し、散水 1 日 (2.235ml/cm^2)・乾燥 3 日を 1 サイクルとして 50 サイクル実施した。

(2) 塩水による乾湿繰り返し実験

濃度 5% の塩水を用いて浸漬 1 日・乾燥 3 日を 1 サイクルとして 50 サイクル実施した。

(3) 曝露実験

曝露位置は、荒天時には波がかかり島内でも過酷な環境である 59 号棟の横とし、曝露開始後 9 か月経過した時点で供試体を回収した。

2.5 測定項目および方法

(1) 鉄筋腐食抑制効果

乾湿繰り返し実験の有鉄筋供試体においては、非破壊実験(透気試験、比抵抗)を実施した。50 サイクル経過時点において鉄筋を取り出し、実験前の質量より質量減少率を算出した。

(2) 亜硝酸イオン量

粉末試料を用いた温水抽出(50°C)後に、イオンクロマトグラフ法により NO_2 濃度の測定を行った。質量換算に用いたコンクリート単位容積質量は 2300kg/m^3 とした。

(3) 塩化物イオン量

JIS A 1154 に準じた硝酸銀滴定法により全塩化物イオン量(以下、 Cl^- 量)を算出した。

3. 実験結果

3.1 鉄筋腐食抑制効果

非破壊実験結果を図 4、図 5 に示す。50 サイクルにおける透気試験結果によると、いずれの供試体も透気係数の値は小さいが、LNS+S が最も高い値を示す結果となった。比抵抗結果では、LNS+S が高い比抵抗値を示しており、シラン系による撥水効果に起因する結果だと考えられる。次いで LNS+C と続き、表面含浸材を併用した供試体は含水率の上昇を抑制している可能性が示された。

供試体から取り出した直後の鉄筋の様子を写真 2、鉄筋質量減少率を図 6 に示す。ごく僅かな差ではあるが、亜硝酸リチウムを塗布した供試体においては N と比較して減

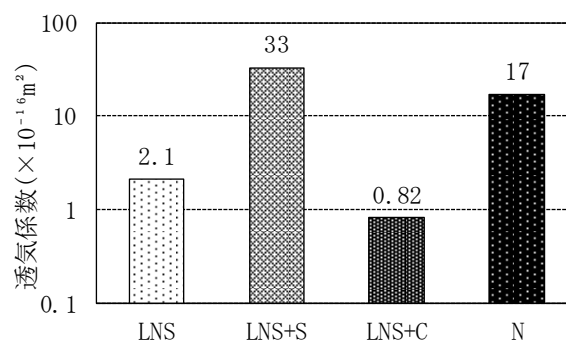


図 4 透気係数

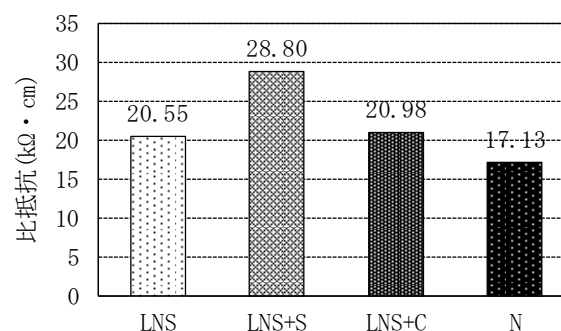


図 5 比抵抗

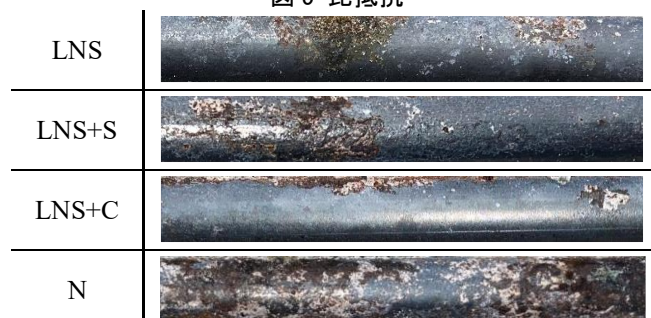


写真 2 鉄筋腐食状況

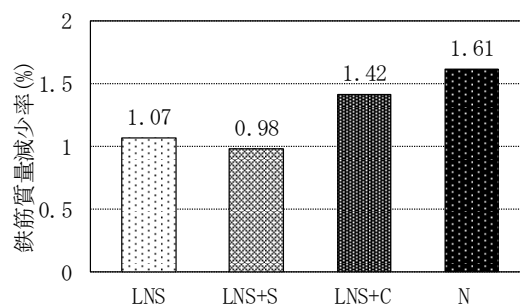


図 6 鉄筋質量減少率

少率が抑えられている。しかし、LNS+C においては塗布量が他の供試体と比較して 4 倍近くあるのにも関わらず、減少率は LNS, LNS+S の 1.3~1.4 倍となった。既往研究⁴⁾によれば、けい酸塩系は水セメント比や塗布時のコンクリート材齢によって改質深さや水分浸透抑制効果に大きく影響するという報告がある。このことを考慮すると、供試体の補修施工時期が適切でないことや、その前に浸透させた亜硝酸リチウムの影響によって、十分な効果を発揮できなかった可能性がある。一方で最も効果があった LNS+S は、N の 60%程度に抑制していることが確認された。

3.2 亜硝酸イオン量および塩化物イオン量

散水実験、乾湿繰り返し実験および曝露実験の測定結果を図 7, 8, 9 に示す。なお、 NO_2^- 量は図 3 に示す塗布量の違いを考慮し、条件を統一(塗布量 21.5kg/m^3 と想定)するため、供試体別に想定した塗布量との比率を補正值として算出し、その補正值を乗算した補正後の値を表記している。補正值の算出式を式(1)に示す。

$$B = \frac{21.5}{t} \quad \text{式(1)}$$

ここに、 B : 補正值、 21.5 : 実験開始前に測定した基準供試体の塗布量(kg/m^3)、 t : 各供試体の塗布量(kg/m^3)

(1) 散水実験

実験前と比較して、いずれも NO_2^- 含有量が低下しているが、表面含浸材を併用したことによる NO_2^- 溶脱防止効果は発揮されていると考えられる。なお、LNS+C に関しては、塗布量が半分程度にも関わらず NO_2^- 量に大差ない結果が得られたため補正後は大きな値となったが、LNS と比較すると絶対値は低く、 NO_2^- 量の変化量は低いと考えられる。

Cl⁻量に関しては、外部からの塩分の供給がないため供試体間で差異がない結果となっているが、表層部の Cl⁻量は、いずれの供試体においても内部の Cl⁻量よりも減少しており、 NO_2^- とともに Cl⁻も溶出していることが考えられる。

(2) 乾湿繰り返し実験

図 9 より、散水実験と比較して、溶脱防止処置をしていない LNS の NO_2^- 量が大幅に減少していることが確認された。一方で LNS+S および LNS+C は表層部の NO_2^- 量は減少しているものの、内部にかけて増加している傾向が見受けられた。これは水分の供給とともに、 NO_2^- が供試体内部へ移動しているためだと考えられる。一方、同様に水分の供給が行われていた散水実験には NO_2^- が供試体内部へ移動する現象が見られず、外部から供給される Cl⁻の有無によって、コンクリート内部の NO_2^- 量が影響を受けることが示唆された。

Cl⁻量に関しては LNS+S の塩分浸透抑制効果が顕著に表れており、コンクリート表層でも内部とは大差ない値が得られた。一方で LNS+C の効果は確認できず、表層 20mm までは LNS を上回る値となった。表層 30~40mm の位置では、N 以外においては Cl⁻量に大きな差はなく、外部からの塩分供給による影響はほとんどないことがわかった。

(3) 曝露実験

乾湿繰り返し実験と同様に表層から 20mm までは、LNS+S の NO_2^- 含有量が高く、いずれも表層 10mm よりも 10~20mm までの方が NO_2^- 含有量が高い。

Cl⁻量は乾湿繰り返し実験と同様の傾向がみられ、LNS+C の方が高い値を示す結果となった。これらより、塩分浸透抑制効果は LNS+S の方が高いことが示唆された。

3.3 モル比

NO_2^- 量および Cl⁻量の測定結果より算出したそれぞれの実験におけるモル比を図 10, 11, 12 に示す。なお、算出に用いた NO_2^- 量は補正していない実測値とした。散水実験では表層部のモル比は高い数値となっている。本実験の塗布

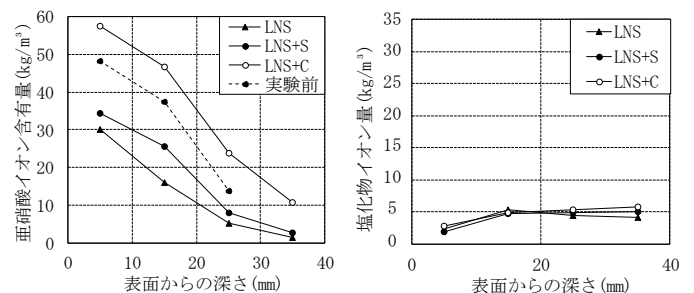


図 7 散水実験

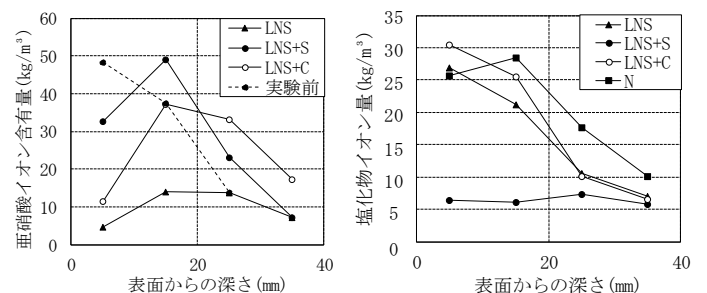


図 8 乾湿繰り返し実験

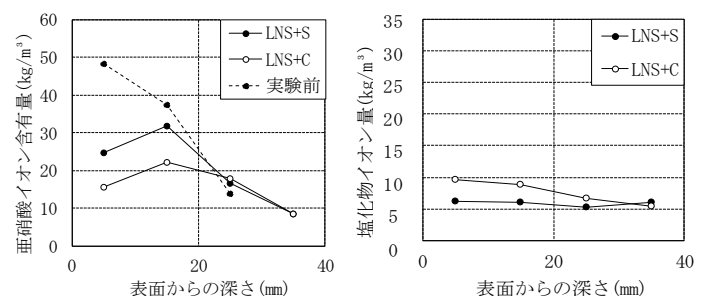


図 9 曝露実験

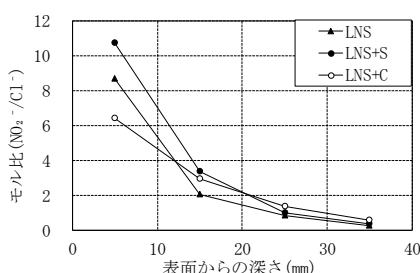


図 10 散水実験のモル比

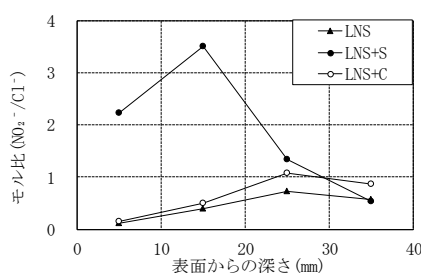


図 11 乾湿繰り返し実験のモル比

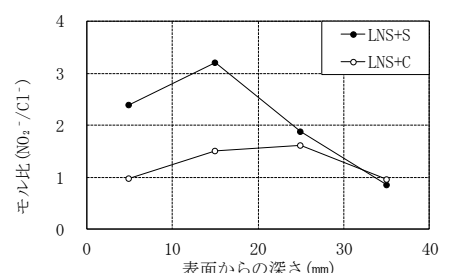


図 12 曝露実験のモル比

量(15~20kg/m³)であれば、塩分の影響がない環境下で 1 年間の降雨量を受けても、表層 10mm 範囲では鉄筋腐食抑制効果が高く維持されることが確認できた。しかし、散水による水分供給に伴う NO₂ 量の内部への拡散が確認されないため、亜硝酸リチウムの含浸深さ 25mm 以降においては鉄筋腐食抑制効果が見込めない結果となった。

一方で乾湿繰り返し実験および曝露実験はいずれも同様の傾向がみられ、LNS+S において、表層 10~20mm のモル比が最も高い値となった。シラン系による NO₂ 溶脱抑制効果および塩分浸透抑制効果の相乗効果により、鉄筋腐食抑制効果が維持されていることが確認できた。LNS+C は、乾湿繰り返し実験において、表層 20mm 以降では LNS よりもやや高い値を示したが、表層部においては大きな結果となり、乾湿繰り返し実験では、けい酸塩系による NO₂ 溶脱抑制効果は確認できなかった。

4. 考察

乾湿繰り返し実験における表層 10mm における LNS と LNS+S の NO₂ 溶脱率の推移予測を試みた。実験開始前の NO₂ 量の予測値から各サイクルで測定した NO₂ 量を減じ、その値を実験開始前の NO₂ 量で除した値を NO₂ 溶脱率として算出し、近似式により今後の推移を予測した結果を図 13 に示す。図中には既往研究⁹⁾にて 8 サイクル経過時点で測定した結果も示している。測定数は少ないが、LNS+S の 50 サイクル時の溶脱率は LNS の 30% 程度に留まっており、シラン系の併用による NO₂ 溶脱抑制効果が確認できた。ここで、既往研究⁹⁾において示された端島における亜硝酸リチウム単体での耐用年数 4 年の時点において LNS の溶脱率が 100% になると仮定し、端島 RC 構造物群に亜硝酸リチウムを適用した場合の耐用年数のイメージ図を図 14 に示す。ここでは安全側の値を取り、乾湿繰り返し 15 サイクルを曝露期間 1 年相当としている。既往研究⁹⁾において、曝露 7 年目時点で、本研究と同種のシラン系を用いたかぶり厚 10mm の供試体でひび割れが発生したと報告されていることから、シラン系単体の寿命を 7 年と仮定すると、曝露期間 7 年以降は亜硝酸リチウムのみによる溶脱率と同様変化をすると考えられ、LNS+S の耐用年数は 9 年と試算される。従って、塗布後 9 年を目途に亜硝酸リチウムとシラン系の再含浸を行うことが有効な維持管理サイクルと考える。ただし、再含浸の有効性等に関しては今後検討が必要である。

5. まとめ

本研究によって得られた知見を以下に示す。

- (1) NO₂ 溶脱防止処置として表面含浸材を併用した供試体において、亜硝酸リチウム単体で使用する場合と比較して NO₂ 溶脱率を抑制することが確認された。

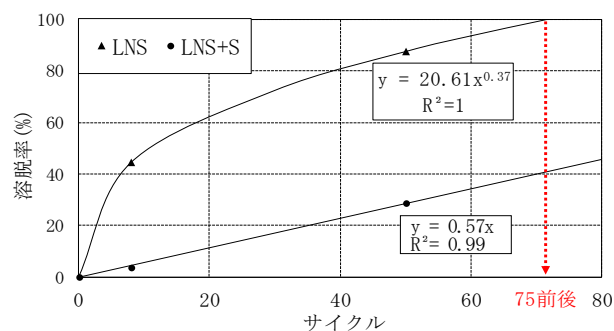


図 13 NO₂ 溶脱率の予測推移 (表層 10mm)

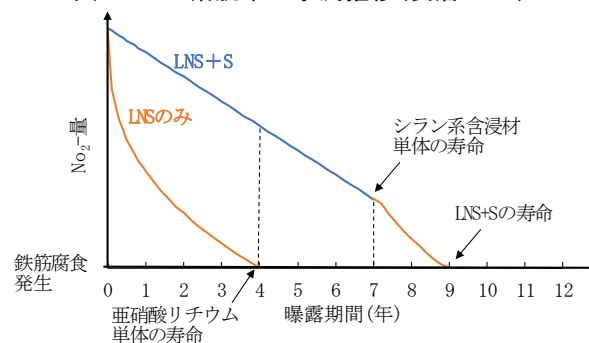


図 14 耐用年数のイメージ図

- (2) けい酸塩系は、亜硝酸リチウムによるコンクリートの含水状態などの影響を受けやすく、その効果を十分に発揮できない可能性があるため、シラン系と併用する方法が最適であると考えられる。
- (3) シラン系と併用して使用した場合、端島環境下における耐用年数は 9 年程度であり、塗布後 9 年を目安に再含浸を実施することが有効な維持管理サイクルと考えられる。

謝辞

本研究にあたり、表面含浸材をご提供いただいた株式会社エービーシー商会、およびイオンクロマトグラフ法の測定にあたってご助力を賜りました株式会社フローリックの猪瀬亮様に深く感謝いたします。また、本研究は長崎市の特別な許可を得ています。関係者の皆様に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 平田真佑子, 今本啓一, 清原千鶴, 渡辺恭子: 表面含浸材を塗布したコンクリートの塩化物イオン浸透特性に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.41, No.1, pp.1661-1666, 2019
- 2) 審良善和, 山路徹, 小林浩之: 電気化学的測定による鉄筋腐食と塩化物イオン濃度の関係, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.1133-1138, 2011
- 3) 独立行政法人土木研究所技術推進本部構造物マネジメント技術チーム日本構造物診断技術協会: 自然電位法による鉄筋腐食診断技術に関する共同研究報告書, 2007
- 4) 渡辺雄斗, 今本啓一, 濱崎仁, 下澤和幸: 厳しい塩害環境下における RC 部材の補修効果検証のための屋外曝露実験, コンクリート工学年次論文集, Vol.42, No.1, pp.1432-1437, 2020
- 5) 渡辺恭子, 今本啓一, 清原千鶴, 平田真佑子: 2 種の表面含浸材を併用した亜硝酸イオン溶脱防止処置に関する基礎的研究, 2020 年度日本建築学会関東支部研究報告集, 2020.3
- 6) 平田真佑子, 今本啓一, 清原千鶴: 選択的表層含浸工法適用による端島 RC 構造物の鉄筋腐食抑制に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.42, No.1, pp.1474-1479, 2020

*1 東京理科大学大学院工学研究科建築学専攻修士課程 2 年

*2 東京理科大学工学部建築学科教授・博士(工学)

*3 東京理科大学工学部建築学科嘱託助教・博士(工学)