

ROOFING / SIDING / INSULATION / RENEWAL

防水ジャーナル

2021

7

No.596



特集1 『建築保全標準』の概要と解説

特集2 いま使ってみたい施工機械と道具

THE BOUSUI JOURNAL

亜硝酸リチウムによる コンクリート構造物の補修技術

井上 真澄

北見工業大学 工学部 社会環境系 教授

1 はじめに

我が国では、高度経済成長期に急速に整備されたコンクリート構造物をはじめとするインフラが、今後一斉に老朽化することが懸念されており、既存ストックの延命化や維持管理対策が大きな課題となっている。

コンクリート構造物の劣化形態は多岐にわたるが、その中でも塩害によるコンクリート中の鉄筋腐食と反応性骨材の吸水膨張反応に起因するアルカリシリカ反応 (ASR) は深刻な劣化形態として認識されてきた。近年、これらの劣化抑制対策として注目されているのが、鉄筋腐食と ASR 両者への抑制効果が期待できる、亜硝酸リチウムを用いた補修技術である。

亜硝酸リチウム (LiNO₂) は、正の電荷を帯びたリチウムイオン (Li⁺) と、負の電荷を帯びた亜硝酸イオン (NO₂⁻) とがイオン結合した物質で、水に溶けやすい性質を持っており、主に濃度40%の亜硝酸リチウム水溶液として製品化されている。同製品の成分のうち、亜硝酸イオンはコンクリート中の鉄筋の腐食抑制効果を発揮する一方で、リチウムイオンは ASR 膨張抑制効果があることが国内外の多くの研究機関から報告されており、亜硝酸リチウムを用いた補修工法の開発や実用化が進められている。

2020年4月には、(一社)コンクリートメンテナンス協会より『コンクリート構造物を対象とした亜硝酸リチウムによる補修の設計・施工指

針 (案)』¹⁾ (以下、現行指針 (案)) が発刊され、インフラの維持管理の一翼を担う補修材料として亜硝酸リチウムの今後の役割が期待される。

本稿では、亜硝酸リチウムによるコンクリート中の鉄筋腐食抑制効果や ASR 膨張抑制効果、各種補修工法とその効果などに関する既往の研究から、亜硝酸リチウムの補修技術の現状を紹介する。

2 亜硝酸イオンによる 鉄筋腐食抑制メカニズム

亜硝酸リチウムが含有する亜硝酸イオンによる鉄筋腐食抑制メカニズムは、いまだ充分な解明には至っておらず、不明な点も多い。2価の鉄イオンが存在する腐食状態の鉄筋に対しては、亜硝酸イオンが酸化剤として選択的に機能し、カソード復極により鉄筋を再不動態化させるとの報告²⁾がある。これに対し、腐食状態を変えた鉄筋を用いて塩化物イオン量10kg/m³のモルタルに鉄筋を埋設した試験体に亜硝酸リチウム水溶液、あるいは亜硝酸リチウム含有モルタルを塗布して分極試験を行った結果においては、鉄筋の腐食状態によって腐食抑制効果は異なり、亜硝酸イオンは酸化剤として働く鉄筋を不動態化させるのではなく、鉄筋表面に吸着することにより鉄の溶解を妨げて腐食抑制効果を発揮する可能性があるとの報告³⁾もある。

一方、塩化物イオンに対する亜硝酸イオンのモル比が鉄筋腐食の抑制に及ぼす効果を実証し

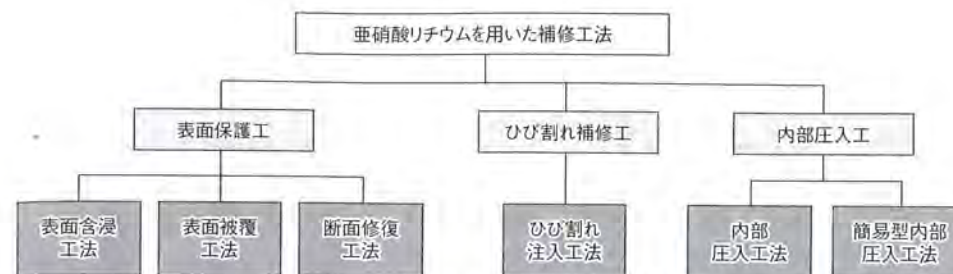


図1 亜硝酸リチウムを用いた補修工法¹⁾

た実験では、添加すべき亜硝酸塩の量を鉄筋付近のモル比で1.0以上が必要であるとの報告⁴⁾がある。そのため、劣化機構が塩害による場合は、鉄筋腐食を抑制するために必要な亜硝酸リチウム量は、補修対象となるコンクリート中に含有する塩化物イオン量に応じて決める必要がある。先に紹介した現行指針 (案) では、亜硝酸イオンとコンクリート中の塩化物イオンとのモル比が1.0 ([NO₂⁻]/[Cl⁻]=1.0) となるように亜硝酸リチウムの必要量を定めることになっている。

3 亜硝酸リチウムによる ASR膨張抑制メカニズム

さまざまなリチウム化合物を用いた ASR 膨張抑制効果に関する多くの実験的検討が、国内外で進められている。いずれの研究においても反応性骨材を用いたコンクリート、またはモルタルを練り混ぜる段階で一定量以上のリチウム化合物を供給した場合、ASR 膨張が抑制されることが示されている。

リチウムイオンによる ASR 膨張抑制メカニズムには諸説あるものの、リチウムイオンの存在下でコンクリート中の反応性骨材周囲に生成したアルカリシリカゲルを、非膨張化させるという考え方が一般的である。アルカリシリカゲルにリチウムイオンが供給されると、水に対する溶解性や吸湿性を持たないリチウムシリケートに置換され、アルカリシリカゲルが非膨張化される。この反応によってアルカリシリカゲルの吸水膨張反応は収束し、その後のコンクリート

の膨張挙動は抑止される⁵⁾。

劣化機構が ASR の場合、アルカリシリカゲルを非膨張化するために必要となる亜硝酸リチウムの量は、対象構造物のアルカリ含有量に応じて算定することになっており、現行指針 (案) ではリチウムイオンとコンクリート中のアルカリ含有量とのモル比が0.8 ([Li⁺]/[Na⁺]) となるように、亜硝酸リチウムの必要量を定めることになっている。

4 亜硝酸リチウムを用いた コンクリート構造物の補修方法

亜硝酸リチウムを用いたコンクリートの補修工法は、表面保護工、ひび割れ補修工、内部圧入工に大別されている (図1)¹⁾。本稿では代表的な補修工法としてコンクリート表面から亜硝酸リチウムを浸透させる工法 (表面含浸工法、表面被覆工法) と、コンクリート内部に圧入する工法 (内部圧入工法) の概要とその補修効果に関して、既往の研究事例を中心に紹介する。

4.1 コンクリート表面から浸透させる方法

コンクリート表層部での鉄筋腐食抑制効果や ASR 膨張抑制効果を目的とした場合、コンクリート表面から亜硝酸リチウムを浸透させる方法が有効となる。これまでに、コンクリート躯体表面に亜硝酸リチウム水溶液を直接塗布含浸したり、亜硝酸リチウムを含有したポリマーセメントペーストやモルタルを被覆したりすることで、被覆層中の亜硝酸イオンをコンクリートに浸透させる工法のほか、これらを組み合わせた工法について検討されている。これらの工法

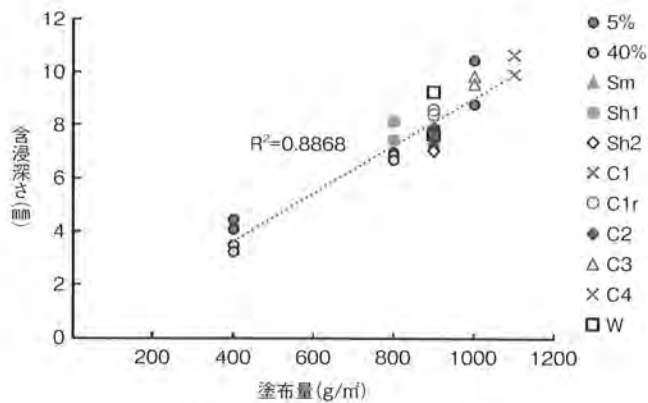


図2 含浸深さと塗布量の関係⁶⁾

復工法などと組み合わせて適用されることもある。

前山ら⁶⁾は、濃度の異なる亜硝酸リチウム水溶液をコンクリートに塗布し、濃度と塗布量で含浸深さを検討している。図2に亜硝酸リチウム水溶液を塗布したコンクリート表面からの含浸深さと塗布量の関係を示す。含浸深さは、濃度に関わらず塗布量が多いものほど大きい。また、高濃度のものを用いて塗布する方が含浸させた亜硝酸イオンの総量が多くなることから、施工条件などを考慮して濃度と塗布量を組み合わせて適用することで、亜硝酸イオンのより有効な浸透・拡散が期待できると報告している。

著者は、モルタル基板を補修対象として、補修材料に亜硝酸リチウム40%水溶液(Li40)と亜硝酸カルシウム30%水溶液(Ca30)をそれぞれ塗布し、屋内(恒温恒湿室)と屋外暴露により亜硝酸イオンの浸透性を比較検証している。

図3は、塗布後1年および5年後におけるモルタル内部に浸透した亜硝酸イオン濃度の分布を示したものである。亜硝酸イオン量が同量になるように各溶液の塗布量を調整して比較したところ、いずれの暴露条件においても亜硝酸リチウム水溶液を塗布した方が、亜硝酸カルシウム水溶液よりも亜硝酸イオン濃度が高くなる傾向にあった。屋外暴露では、モルタル表層部(0-10mm)のイオン濃度が室内よりも低い

が、これは補修面が風雨などに直接さらされることで亜硝酸イオンが外部に流出していることが一因と考えられる。また、暴露5年ではモルタル表面から20mm以上内部の領域で屋外暴露の方が亜硝酸イオン濃度が高くなった。これは、外部から供給される水分に

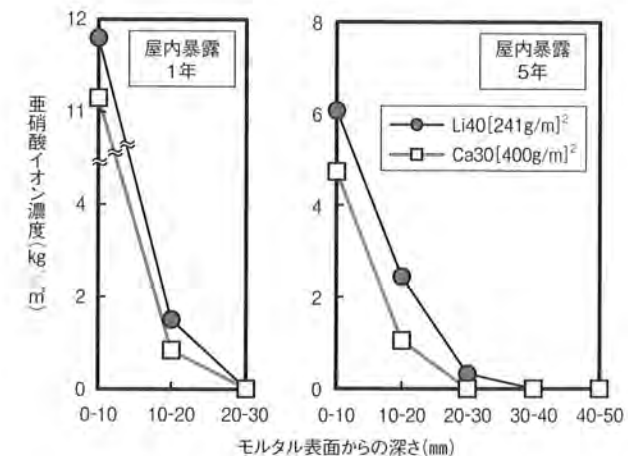
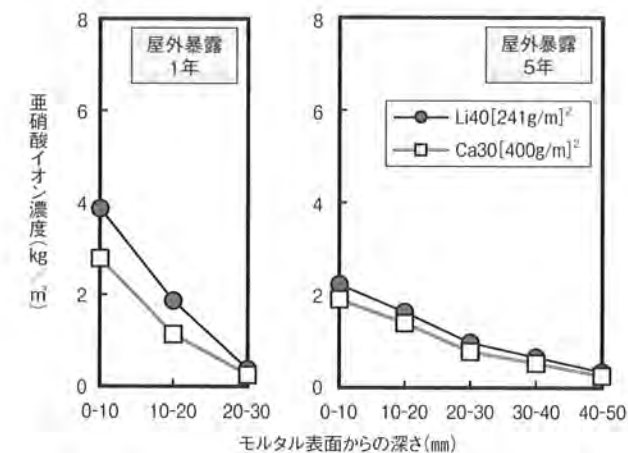


図3 モルタル中の亜硝酸イオン量

は、主にコンクリート表面のひび割れや鉄筋腐食などの変状が顕在化していない段階で予防保全的に適用するのが効果的だが、変状が表面化した段階であってもひび割れ注入工法や断面修

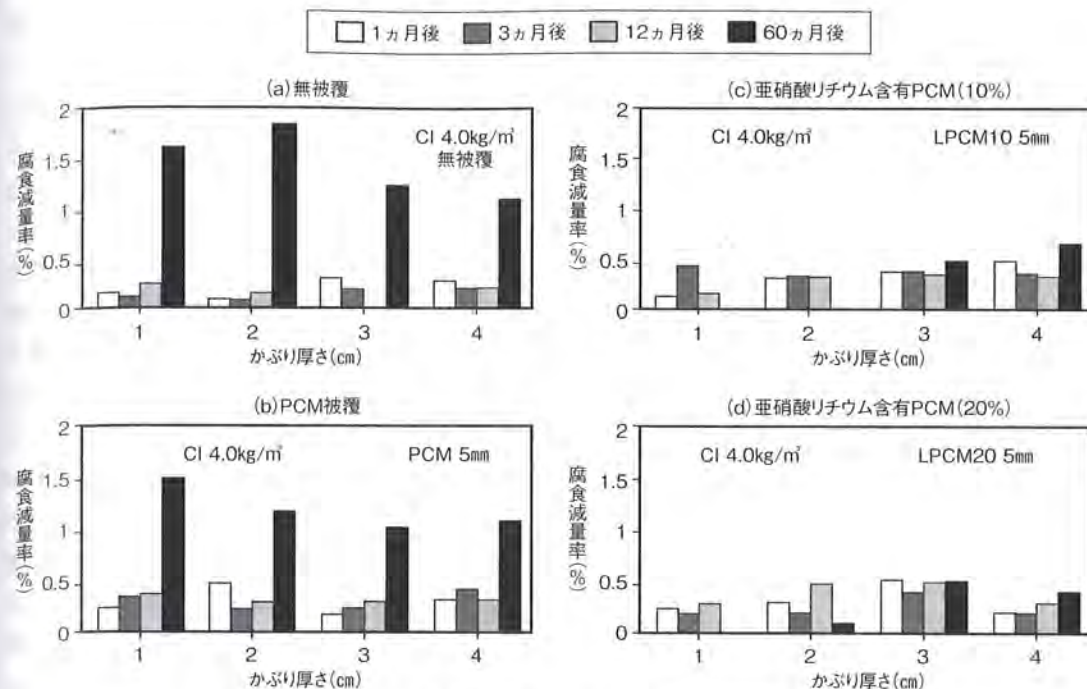


図4 塩分含有コンクリート中の鉄筋の腐食減量⁷⁾

よって、亜硝酸イオンの浸透・拡散が促進されたことによるものと考えられる。

一方、亜硝酸イオンは水に溶けやすいため、上述した屋外暴露時の結果が示すように、実環境下においては降雪雨などの作用により補修面からの亜硝酸イオンの溶脱に懸念がある。そこでモルタル基板に亜硝酸リチウム水溶液を直接塗布したり、ポリマーセメントモルタル(以下、PCM)に添加して表面被覆した補修面に模擬降雨を作用させ、補修面からの亜硝酸イオンの溶脱量を評価している。

その結果、亜硝酸リチウム水溶液を直接塗布した場合には、補修時に含まれる水溶液中に含有する亜硝酸イオン量に対して約20%の亜硝酸イオンが外部に溶脱する一方で、亜硝酸リチウム水溶液をPCMに添加して表面被覆した場合には、その溶脱量を5%以下に抑えられることを確認した。亜硝酸イオンの外部への流出を抑え、補修対象となる躯体側に亜硝酸イオンを効率的に浸透・拡散させるには、亜硝酸リチウム水溶液をPCMなどに添加して被覆する方法が

有効であると考えられる。

堀ら⁷⁾は、コンクリート表面に亜硝酸リチウムを高濃度に添加したPCMで表面被覆した場合の、塩化物イオンが含有するコンクリート中の鉄筋腐食抑制効果を検討するため、温室内腐食促進試験と屋外暴露試験を実施している。亜硝酸リチウム含有モルタル(亜硝酸リチウムをセメントに対して10、20%添加)を表面被覆したコンクリート内の鉄筋は、亜硝酸イオンのコンクリート内への浸透に伴って、かぶり厚が小さいものから次第に腐食抑制環境に移行していくことを自然電位の測定結果から確認している。

また、図4に示すように塩分含有コンクリート中の鉄筋の腐食減量からも、亜硝酸リチウム含有PCMを塗布した場合は無被覆やPCM被覆に比べて腐食減量が小さくなっており、既に塩化物イオンが侵入したコンクリート中の鉄筋の腐食抑制にも有効であることを確認している。

濱崎ら⁸⁾は、長崎県端島(軍艦島)の鉄筋コンクリート構造物群の保存・修復のため、亜硝酸

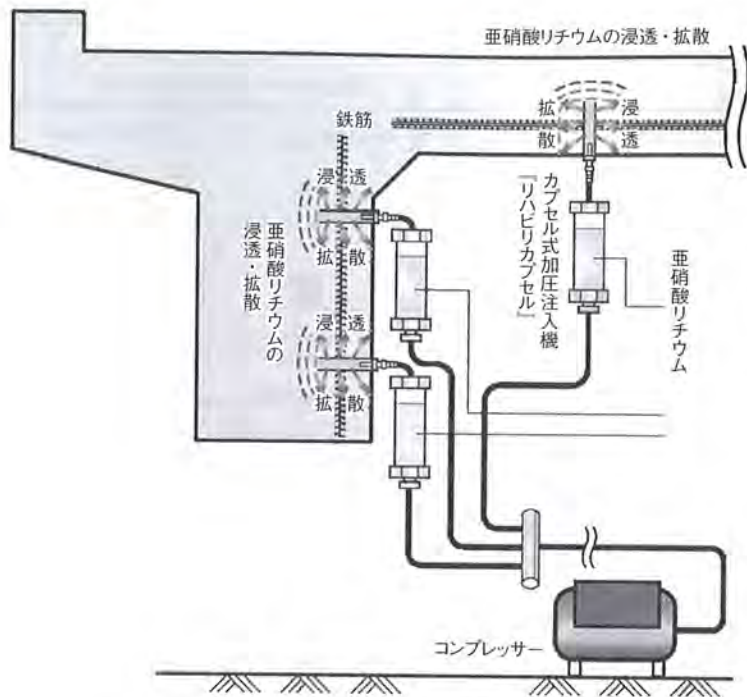


図5 亜硝酸リチウム内部圧入工法の概念図⁹⁾

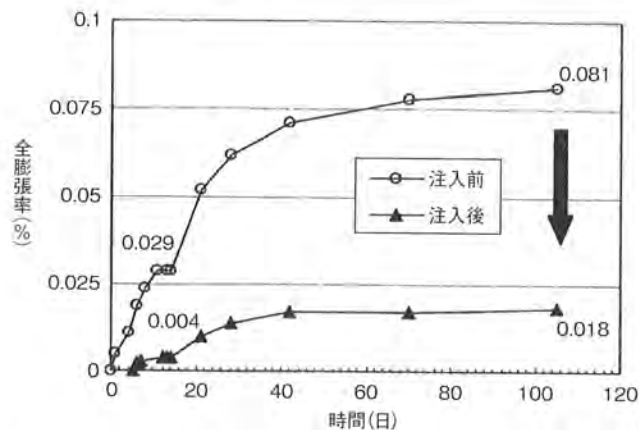


図6 ASR促進膨張試験結果⁹⁾
(40°C, RH95%)

リチウムを含浸処理した補修工法の鉄筋腐食抑制効果を暴露試験によって確認している。塩化物イオンと亜硝酸イオンの浸透状況から、塗布含浸のみでは亜硝酸イオンを十分に供給できないものの、亜硝酸リチウム水溶液を塗布後に亜硝酸リチウム含有PCMを被覆することで、鉄筋の腐食抑制に足る十分な亜硝酸イオンをコンクリート中に供給できることを報告している。

4.2 コンクリートの内部に圧入する工法

一般的な表面被覆工法や表面含浸工法では、コンクリート表面から侵入してくる劣化因子を遮断する効果を期待できるが、外部からの水分を完全に遮断することは極めて困難であり、特に劣化機構がASRの場合は早期に再劣化を引き起こす場合もある。

また、亜硝酸リチウムを用いてコンクリート表面から浸透させても、その効果はイオンが浸透する表層領域に限られる。亜硝酸リチウムは、鉄筋の腐食抑制効果に加えて、アルカリシリカゲルの膨張を化学的に抑制できる補修材料

であり、対象とするコンクリート部材全域に供給できれば、すべての反応性骨材に起因するアルカリシリカゲルを非膨張化し、その後のASR膨張の抑制も期待できる。そこで開発されたのが亜硝酸リチウムをコンクリート躯体内部に圧入する工法である。

図5に亜硝酸リチウムを用いた内部圧入工法の概念図⁹⁾を示す。本工法は、ASR膨張が進行している構造物に小径の圧入孔(φ20mm)を削孔し、そこから亜硝酸リチウム水溶液を加圧注入して浸透・拡散させる工法である。コンクリート

部材全体にリチウムイオンを効率的に供給し、以後のASR膨張を抑制するとともに、鉄筋周囲には亜硝酸イオンを供給し、鉄筋腐食も抑制する。適用方法としては、ASRによる劣化進行が著しい構造物全般の根本的補修や、鉄筋腐食が著しい構造物への適用が有効とされる。

江良ら⁹⁾は、本工法によるASR膨張抑制効果を定量的に検証するため、亜硝酸リチウムの注

入前後で採取したコンクリートコアに対して、促進膨張試験(JCI-DD2)を実施している。

図6に促進膨張試験結果を示す。亜硝酸リチウム注入前に採取したコアの促進養生13週間後における全膨張率は0.081%であるのに対し、注入後に採取したコアの全膨張率は0.018%であり、注入前の値に比べて22.2%にまで低減されている。

コンクリートの耐久性向上技術の開発報告書¹⁰⁾では、本試験条件下で13週間養生したときの全膨張率が0.05%以上を示すものを有害、または潜在的有害と判定するとしている。注入前のコアの全膨張率は13週間後で0.081%とこの閾値を大幅に超えており、今後もASRによる膨張が進行する可能性が高かったと判断できる。これに対して、注入後のコアの全膨張率は0.018%であり、この閾値を下回った。従って、亜硝酸リチウムを内部圧入したことにより、今後のASR膨張進行の可能性が大きく低下したと判断でき、注入前後の膨張率の低減幅をリチウムイオンによるASR膨張抑制効果として捉えることができる。

5 おわりに

本稿では、亜硝酸リチウムによるコンクリート中の鉄筋腐食抑制効果やASR膨張抑制効果、各種補修工法とその効果などに関する既往の研究から亜硝酸リチウムの補修技術の一端を紹介した。

インフラの老朽化が進行し、コンクリート構造物のより効率的・効果的な維持管理が求められる中、鉄筋腐食抑制効果とASR膨張抑制効果を併せ持つ亜硝酸リチウムが果たすべき役割は今後ますます大きくなると予想される。

一方で、亜硝酸リチウムを用いて期待する補修効果を得るには、対象とする構造物の劣化状況や将来の劣化予測にもとづいて補修工法に要求する性能を定めるとともに、補修後の構造物をどのように維持管理していくかという方針(シナリオ)を十分に考慮して総合的に補修工法

を選定する必要がある。詳細については、現行指針(案)を参考にさせていただき、亜硝酸リチウムを状況に応じて適切に使用されることが望まれる。

参考文献

- 1) 一般社団法人コンクリートメンテナンス協会：コンクリート構造物を対象とした亜硝酸リチウムによる補修の設計・施工指針(案)，2020
- 2) 大谷俊介，望月紀保，若林 徹，仲谷伸人：コンクリート中の鉄筋に対する亜硝酸イオンの電気化学的挙動と電気防食との併用効果，コンクリート工学年次論文集，Vol.33，No.1，pp.1103-1108，2011
- 3) 高谷 哲，須藤裕司，山本貴士，宮川豊章：コンクリート中における亜硝酸イオンの鉄筋腐食抑制メカニズム，コンクリート工学年次論文集，Vol.36，No.1，pp.1270-1275，2014
- 4) Y.P. Virumani：Effectiveness of Calcium Nitrite Admixture as a Corrosion Inhibitor, Public Roads, Vol.54，No.1，PP.171-182，1990
- 5) M. D. A Thomas, R. Hooper and D. B. Stokes：Use of Lithium-Coating Compounds to Control Expansion in Concrete Due to Alkali-Silica Reaction, Proceeding of 11th International Conference on Alkali-Silica Reaction, pp.783-792，2000
- 6) 前山誠志，久保善司，木虎久人，石井一騎：亜硝酸系含浸材のコンクリートへの適用方法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.965-970，2019
- 7) 堀孝廣，山崎聡，樹田佳寛：防錆モルタルに関する研究，コンクリート工学論文集，Vol.5，No.1，pp.89-98，1994
- 8) 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
- 9) 江良和徳，三原孝文，岡田繁之，宮川豊章：リチウムイオン内部圧入工によるアルカリシリカ反応対策について，材料，Vol.57，No.10，pp.993-998，2008
- 10) 建設省総合技術開発プロジェクト：コンクリートの耐久性向上技術の開発報告書(第二編)，1988