

論文 未はつり部を有する断面修復工法における亜硝酸リチウム混和モルタルによる鉄筋防錆効果

末永 太一*1・櫛原 弘貴*2・山田 悠二*3・添田 政司*4

要旨：本研究は、管理者直営補修や過密配筋における断面修復工法において鉄筋背面まではつり除去が出来ない場合を想定し、亜硝酸リチウム混和モルタルによる鉄筋防錆について検討を行った。その結果、断面修復材に含まれる亜硝酸リチウムが、既設コンクリートに拡散することで鉄筋防錆が図られることを確認した。亜硝酸イオンが拡散するまでの間は腐食の進展を許容するものの、鉄筋位置の $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ が 0.7 以上になると腐食速度は $1.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度のものが $0.2\sim 0.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に低下し腐食環境が改善されることが分かった。

キーワード：亜硝酸リチウム、断面修復工法、鉄筋腐食、塩化物イオン、腐食電流密度

1. はじめに

日本には橋梁が約 70 万橋存在しており、そのうち 9 割を地方自治体が管理している。国、県、市では管理体制に大きな差があり、地方自治体では、技術者不足、予算の確保が難しいなどといった多くのコンクリート構造物の老朽化に対する課題がある。この課題を解決するために近年では、自治体の職員が断面補修を行う管理者直営補修が目立っている¹⁾。

コンクリート構造物中の鉄筋腐食が進行した場合には、かぶりコンクリートが剥落し鉄筋が露出するため長寿命化の観点から直営補修では断面修復工法が用いられている。一般的な断面修復工法では、劣化因子の除去を目的として鉄筋の背面まではつり除去を行うことを前提としているが、管理者直営で補修を行う場合や一般補修工事であっても高密度に鉄筋が配筋されている場合には鉄筋背面までコンクリートをはつり除去することが困難なケースがある。そのため、このようなケースにおける補修後の品質確保が課題として挙げられ、早期の再劣化も懸念されている。

一方で、鉄筋防錆効果を目的として亜硝酸リチウムを用いた内部圧入工法などが開発されており、コンクリート内部への圧入と拡散によって鉄筋防錆効果が得られている²⁾。また、予め亜硝酸リチウムを混和した断面修復材なども既に開発されており、高い防錆効果が報告されている。そこで、予め高濃度の亜硝酸リチウムを断面修復材に混和することで、直営補修や高密度配筋の様にはつり除去が困難な場合でも亜硝酸リチウムの拡散によって鉄筋防錆が図られると予想されるが、鉄筋背面に残存する腐食因子(塩化物イオン濃度)に対する最適な亜硝酸リチウムの混和濃度や鉄筋の露出の程度による効果の違

い等の知見がない。

そこで本研究は、この亜硝酸リチウムの防錆効果と拡散機能を期待し、予め鉄筋の露出程度や既設コンクリートの内在塩化物イオン量が異なる供試体を作製して、一般大気中に暴露して腐食促進を行った。その後、亜硝酸リチウム混和した断面修復材により補修を行い、その後の鉄筋腐食の進展性について評価を行った。

2. 実験概要

2.1 供試体概要および配合

表-1 には、本実験で作成した既設コンクリート供試体の配合を示す。セメントには普通ポルトランドセメント(密度 $3.16\text{g}/\text{cm}^3$)、細骨材に三次市甲奴町小童産加工砂(表乾密度 $2.55\text{g}/\text{cm}^3$)および世羅郡世羅町戸張産砕砂(同 $2.58\text{g}/\text{cm}^3$)、粗骨材に世羅郡世羅町小世良産砕石(同 $2.64\text{g}/\text{cm}^3$)を用いて、目標スランプ $8\pm 2\text{cm}$ 、目標空気量 4.5%の水セメント比 53%のコンクリートとした。また、既設コンクリートには、塩害により既に内部に Cl^- が浸透していることを想定し、初期 Cl^- 量 $5.0, 15.0\text{kg}/\text{m}^3$ となるようにあらかじめ塩分を内在させた。既設コンクリート供試体の形状は、図-1 に示す様に 2 種類(各種 3 体)作製した。1 つ目は $150\times 300\times 50\text{mm}$ の供試体に測定用リード線を接続した $\phi 15\text{mm}\times 200\text{mm}$ の磨き丸鋼鉄筋を供試体中央位置に鉄筋の半断面が露出する様に埋設した(半

表-1 既設コンクリートの計画配合

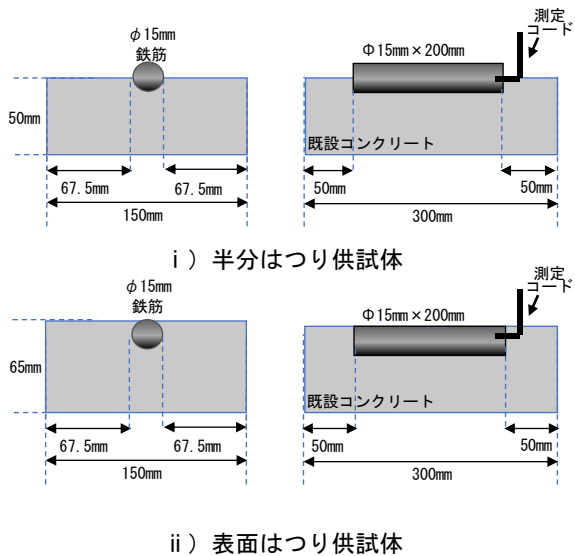
W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m^3)				
		W	C	S	G	Ad
53	49.8	164	309	883	919	3.71

*1 福岡大学大学院 工学研究科資源循環・環境工学 (学生会員)

*2 福岡大学 工学部社会デザイン工学科准教授 博士(工学) (正会員)

*3 福岡大学 工学部社会デザイン工学科助教 博士(工学) (正会員)

*4 福岡大学大学院 資源循環環境工学専攻教授 博士(工学) (正会員)



図－1 作製した既設コンクリート供試体概要

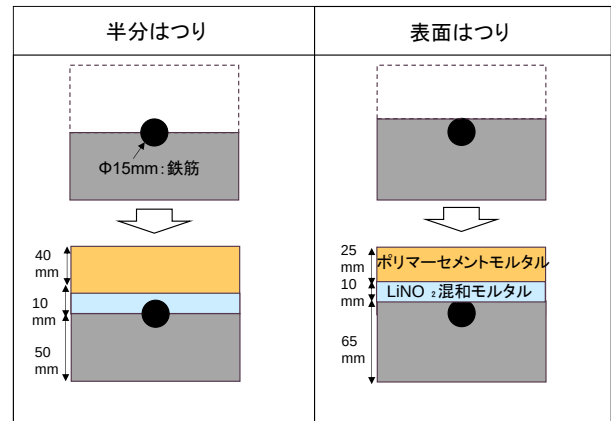
分はつり供試体)である。2 つ目は、 $150 \times 300 \times 65\text{mm}$ とし、1 つ目と同様の鉄筋をかぶり 0mm になる様に埋設した(表面はつり供試体)である。鉄筋の固定は、鉄筋が沈下しない程度の既設コンクリートの硬化を待ってから、半断面とかぶり 0mm になる様に鉄筋を指で押しこむ方法で行った。

いずれの供試体も 7 日間の湿布養生後は、補修面を高圧洗浄でケレンした後に屋外環境に 6 ヶ月間の暴露を行い鉄筋腐食の進展を待ってから断面修復工を適用した。**写真－1** には、内在塩化物イオン量 5kg/m^3 における断面修復工適用前の半分はつり供試体の外観を示している。露出部の鉄筋は、一様に点錆びが発生している状況であった。

断面修復工は、**図－2** に示す方法で行った。まず、いずれの供試体も亜硝酸リチウム混和モルタルを補修面から厚さ 10mm まで施工し、その上からポリマーセメントモルタルをいずれも供試体高さが 100mm になる様に施工した。亜硝酸リチウム混和モルタルは、**表－2** に示す水準の通り、亜硝酸イオン濃度と内在塩化物イオン濃度のモル比が、 $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-: 0$ (亜硝酸リチウム混和なし)、 $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-: 1.0$ になる様に添加したケースと、母材の塩化物イオン濃度に関係なく規定量として 55kg/m^3 (Cl-量 5kg/m^3 場合 $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-: 7.3$, Cl-量 15kg/m^3 の場合 $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-: 2.5$)を混和するケースを設けた。補修後は、断面修復材と母材コンクリートの界面からの水や酸素の侵入を防止するために、断面修復面を除く全ての面をアルミテープで被覆し、**写真－2** に示すように一般環境の屋外に 21 ヶ月と 29 ヶ月間の暴露を各水準 3 体ずつの計 12 体の供試体で行った。



写真－1 初期の鉄筋腐食状況



図－2 断面修復工法を適用した供試体概要



写真－2 断面修復後の曝露状況
(左 2 列半分はつり、右 2 列表面はつり)

表－2 供試体水準 (亜硝酸リチウム混和モルタル)

既設部Cl ⁻ 量 (kg/m ³)	5			15		
No ₂ ⁻ /Cl ⁻	0	1	7.3 (固形分55kg)	0	1	2.5 (固形分55kg)

2.2 測定項目および方法

(1) 自然電位によるモニタリング

自然電位は、供試体の腐食状況を間接的に把握するために定期的に測定を行った。測定方法は、予め鉄筋に接続していた測定用リード線を介して DC/AC マルチメータおよび鉛照合電極を用いて行った。自然電位は、断面修復材面から鉄筋中央部と中央部と端部の中央位置 2 点

の計 3 点に対して照合電極を充てて行った。測定結果は、以下の式(1)により CSE 電位に変換した³⁾。

$$E_{t, CSE}^{Fe} = E_{t, PRE}^{Fe} - 800.0 + 0.24 \cdot (t - 25) \quad (1)$$

- ・ $E_{t, CSE}^{Fe}$: CSE 換算・温度補正値
- ・ $E_{t, PRE}^{Fe}$: 温度 t [°C] における鉛照合電極測定値
- ・ t : 温度 [°C]

(2) 塩化物イオン量および亜硝酸イオン量の測定

各種イオン量の測定は、29 ヶ月間暴露した供試体のみ行った。供試体を解体し、断面修復を行った既設コンクリート表面から深さ方向に 5mm 間隔で深さ 25mm までコンクリートドリルにより計 5 箇所から粉体試料を各深さで採取した。測定には、粉体試料が 0.15mm のふるいを通したものをを用いた。塩化物イオン量の測定は、JIS A 1154「硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオン試験方法」に準拠して行った。一方の、亜硝酸イオン量の測定は、まず粉体試料 0.300±0.001g を蒸留水 29.7±0.002g に混合した後、温度 20°C の環境下で 24 時間の攪拌を行った。その後は、プフナー漏斗により吸引濾過を行い、イオンクロマトグラフィーにより NO_2^- 量の測定を行った。

(3) 鉄筋腐食状況

鉄筋腐食状況は、暴露 21 ヶ月および 29 ヶ月の両方で確認を行った。鉄筋は、自然電位等の測定を行った後に解体して、デジタルカメラを用いた外観観察、腐食面積率、腐食質量を算出した。腐食面積率は、鉄筋にセロハン巻を巻きつけて、腐食箇所を油性マジックで描写した後に、画像処理により算出した⁴⁾⁵⁾。腐食質量は、鉄筋に付着しているモルタルを除去した後に JCI-SC1「コンクリート中の鋼材の腐食評価方法」に準拠して、濃度 10% のクエン酸二アンモニウム水溶液に 2 日間浸漬した後に、腐食生成物を除去した。その後、腐食生成物除去前と腐食生成物除去後の質量差から腐食質量を算出した。

(4) 分極による腐食電流密度の測定

図-3 に示す様に、ポテンシオスタットを用いて、電極にはガラス電極、対極としてステンレス板を供試体表面に設置して行った。測定手順は、鉄筋の自然電位からカソード側に -20mV/min の走査速度で -250mV まで分極させた後、復極を待つために 1 日間静置してからアノード側に同走査速度で +250mV まで分極させた。腐食電流密度は鉄筋のアノード分極曲線とカソード分極曲線から、ターフェル外挿法を用いて両分極曲線のターフェル勾配により求めた⁶⁾。

3. 結果および考察

図-4、5 には、既設コンクリートに Cl^- を 5, 15kg/m³ を予め内在させた半分はつり、表面はつり供試体におけ

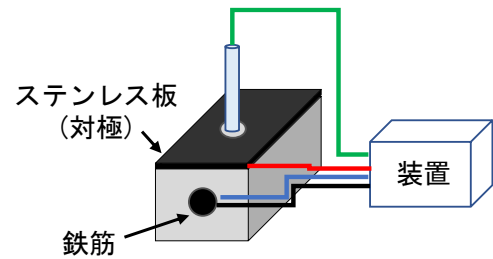


図-3 分極曲線測定概要図

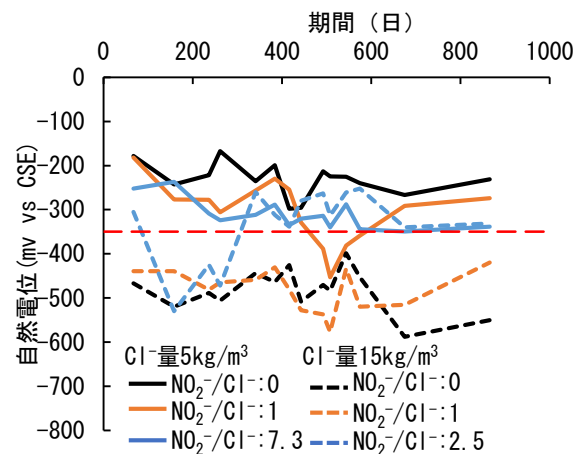


図-4 自然電位経時変化（半分はつり）

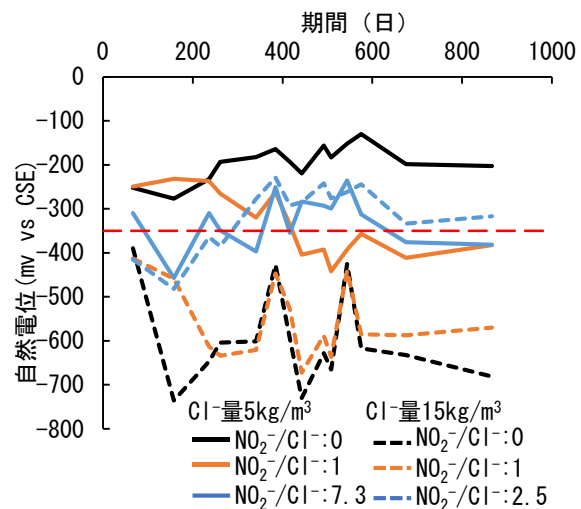


図-5 自然電位経時変化（表面はつり）

る自然電位の経時変化を示す。半分はつり供試体の 870 日目の結果を見ると、内在 Cl^- 量 5kg/m³ における各種供試体の自然電位は、亜硝酸リチウム無混和が最も貴な値を示し、 $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ が増加するに従って卑な値を示した。内在 Cl^- 量 5kg/m³ 程度では、無混和自体のアノード反応が小さいため、亜硝酸リチウムによるアノード反応の抑制効果も小さいと推察される。その一方で、亜硝酸リチウムは保水性を有することから、 $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ が増加するに従ってカソードが抑制されることになる。この要因により、自然電位が無混和よりも卑な値を示したと考えられる。

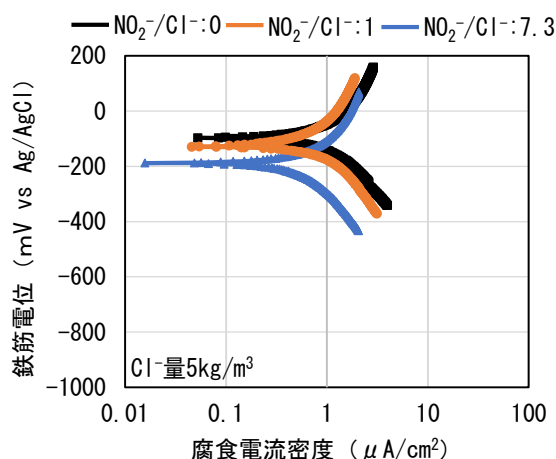


図-6 分極曲線(半分はつり)

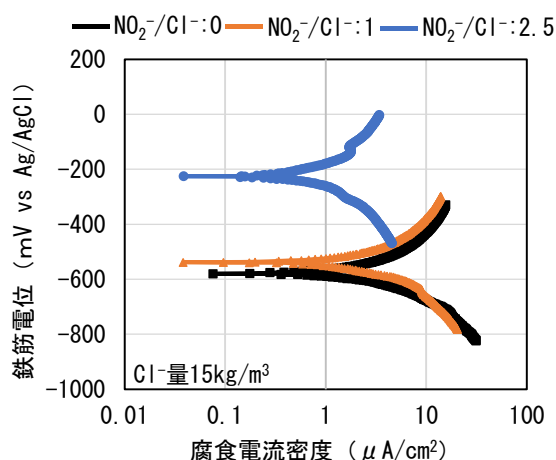


図-7 分極曲線(半分はつり)

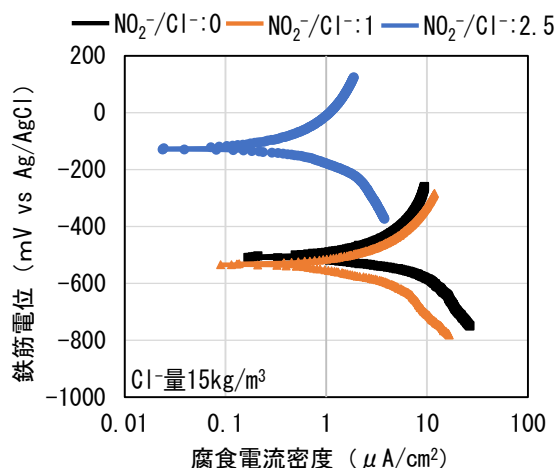


図-8 分極曲線(表面はつり)

一方で、内在 Cl^- 量 15kg/m^3 の場合には、亜硝酸リチウム無混和が最も卑な値を示し、 $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ が増加するに従ってアノード反応が大きく抑制されたことで貴になっている。自然電位は、内在 Cl^- 量の大小によって傾向に違いが確認された。この傾向は、図-5 に示した表面はつりのケースでも同様であった。

図-6, 7 には、暴露期間 29 ヶ月の半分はつりにおけ

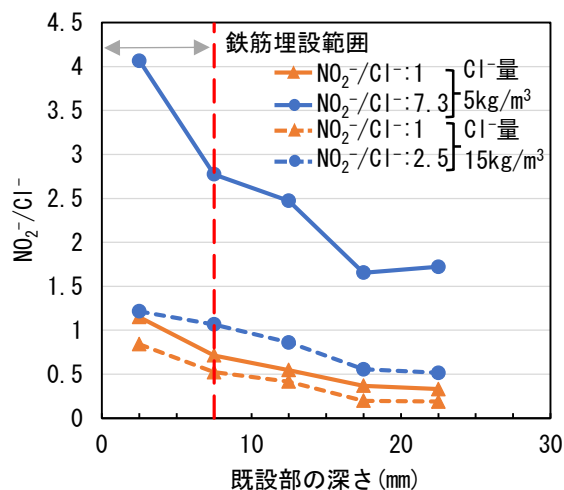


図-9 $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ 分布(半分はつり)

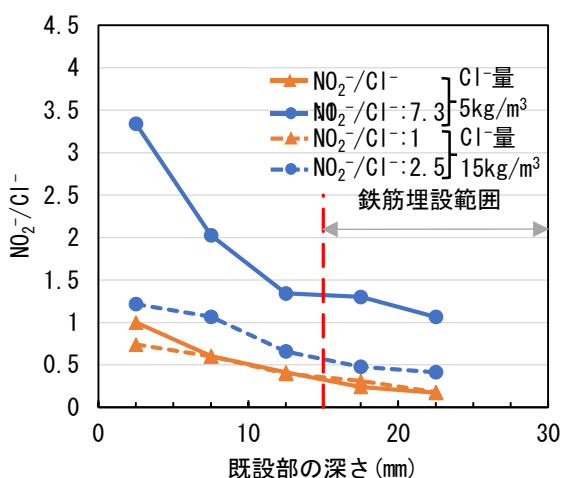


図-10 $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ 分布(表面はつり)

るアノード・カソード分極曲線を示す。この結果、内在 Cl^- 量 5kg/m^3 では、いずれの $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ においてもアノード反応は同等であったが、カソード反応は $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ の増加に従って抑制されていた。内在 Cl^- 量 5kg/m^3 の場合では、 $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$: 0(無混和)でも自然電位が -350mV よりも貴にあることから、アノード反応は小さく、亜硝酸イオンによるアノード反応の抑制効果が顕著に現れてなかったものと考えられる。さらに、亜硝酸リチウムは、高い保水性を有する特徴を持つことから⁶⁾、この保水性によりカソード反応が抑制され、その効果は亜硝酸リチウムの添加量が多いものほど高くなっている。よって、図-4, 5 に示した自然電位は、 $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ が増加するに従って卑な値を示したものと考えられる。一方の、内在 Cl^- 量 15kg/m^3 では、いずれも内在 Cl^- 量 5kg/m^3 に比べてアノード反応が大きくなっているが、亜硝酸リチウムの添加によりアノード反応が抑制されており、 $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$: 2.5 になるとその効果は顕著に現れている。内在する Cl^- 量によって亜硝酸リチウムの腐食抑制機構が異なることが分かった。また、一例として、暴露期間 29 ヶ月の表面はつり(内在 Cl^-

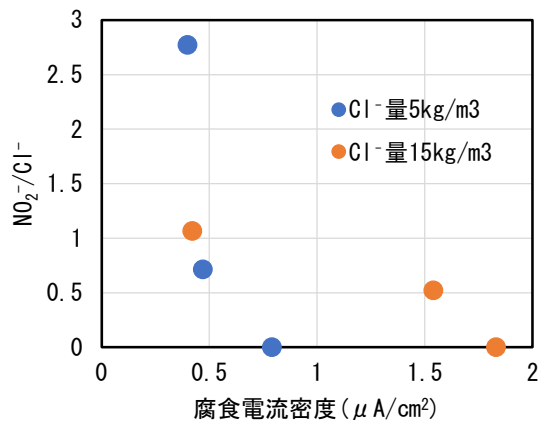


図-11 腐食電流密度(半分はつり)

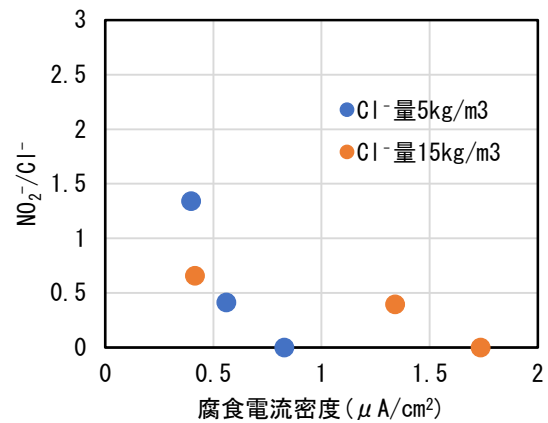


図-12 腐食電流密度(表面はつり)

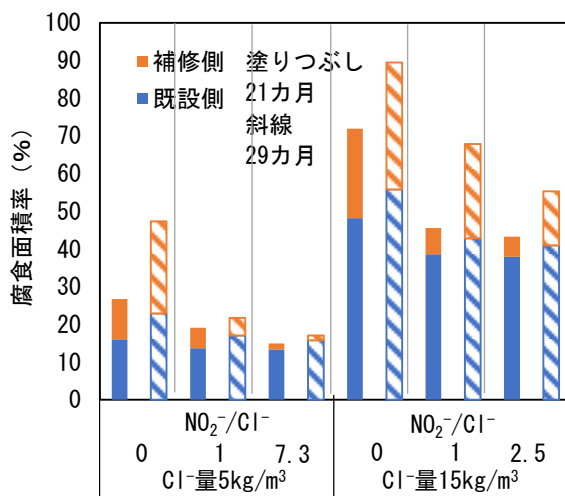


図-13 鉄筋腐食面積率経時変化(半分はつり)

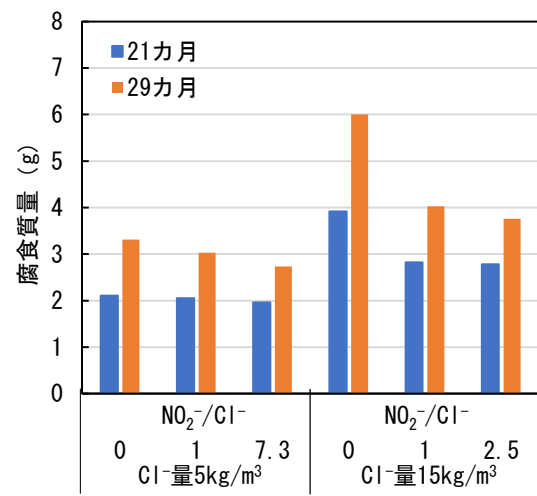


図-14 鉄筋腐食質量経時変化(半分はつり)

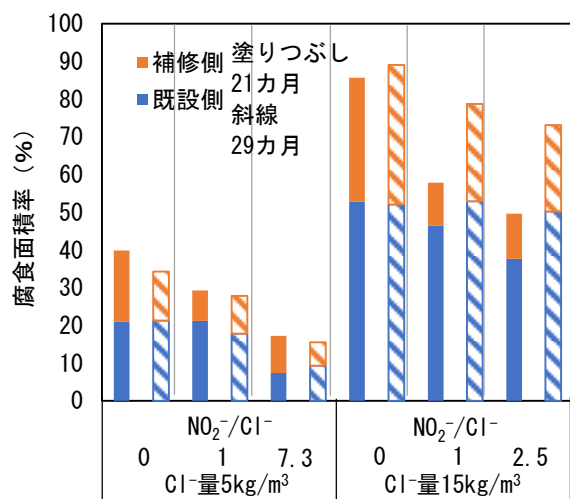
量 15kg/m³) におけるアノード・カソード分極曲線を図-8 に示しているが、分極曲線は半分はつり (内在 Cl⁻量 15kg/m³) と同様の傾向を示している。なお、内在 Cl⁻量 5kg/m³においても半分はつりと同傾向を示していたため、結果の記載を割愛させていただいた。

図-9, 10 には、既設コンクリート表面からの NO₂⁻/Cl⁻ の分布を示す。いずれの場合も亜硝酸イオンが既設コンクリート内部に濃度拡散している様子が確認された。時間の経過に伴って徐々に亜硝酸リチウムが内部方向に拡散することで、防錆効果の向上が期待される。

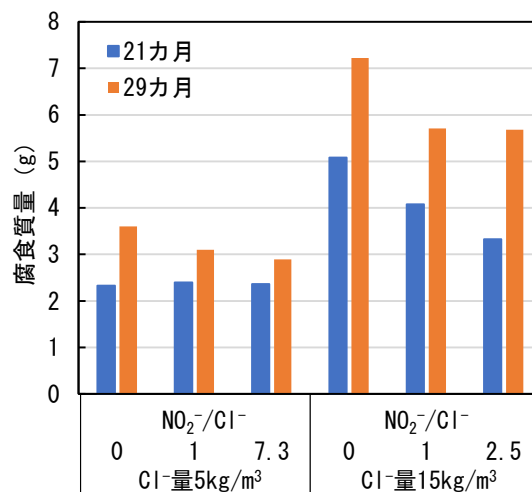
図-11, 12 には、アノード・カソード分極曲線により求めた腐食電流密度と鉄筋埋設範囲の最深位置 (図-9, 図-10 における縦点線位置) の NO₂⁻/Cl⁻ の関係を示す。なお、NO₂⁻/Cl⁻ は、安全側の評価にならない様に鉄筋埋設範囲の最深位置とした。この結果、いずれの場合においても腐食電流密度は、NO₂⁻/Cl⁻ の増加に従って低下しているのが分かる。ただし、NO₂⁻/Cl⁻ : 0.7 以上になると、亜硝酸リチウムの拡散量が増加してもそれに見合う腐食環境のさらなる改善を確認できなかった。しかし、内在 Cl⁻量 15kg/m³ であっても NO₂⁻/Cl⁻ が 0.7 以上を確保する

ことができれば、腐食電流密度を 0.2~0.5μA/cm² に低減できることから、品質確保の観点から十分に適用効果が期待される。

図-13, 14 には、半分はつりにおける腐食面積率および腐食質量をそれぞれ示す。腐食面積率は、鉄筋を半断面として既設コンクリート側および補修モルタル側でそれぞれ測定を行っている。半分はつり Cl⁻量 5kg/m³ を見ると、NO₂⁻/Cl⁻ : 0 の腐食面積率は、暴露材齢が長くなるに従って補修側、既設側の両方で腐食面積率が増加していた。これは、既設コンクリートの Cl⁻がいずれの供試体も補修モルタル側に逆拡散していると推察され、NO₂⁻/Cl⁻ : 0 ものは、亜硝酸イオンによる防錆が期待できないため腐食が補修側でも進展したと考えられる。Cl⁻量 5kg/m³ における NO₂⁻/Cl⁻ : 1.0, 7.3 では、21 ヶ月から 29 ヶ月にかけての腐食の進展は NO₂⁻/Cl⁻ : 0 に比べて明らかに小さくなっており、実際に腐食の進展が抑制されていることを確認できた。一方で Cl⁻量 15kg/m³ になると、いずれの場合も腐食は進展しているものの、NO₂⁻/Cl⁻ の増加に従って腐食面積率は小さくなっている。初期段階では、亜硝酸リチウムの拡散量が十分でないために腐食



図－15 鉄筋腐食面積率経時変化(表面はつり)



図－16 鉄筋腐食質量経時変化(表面はつり)

の進展を許容するが、長期になると亜硝酸イオンの供給に伴い腐食が徐々に抑制される。よって、長期的になると亜硝酸リチウムの効果は顕著に現れてくると考えられる。Cl⁻量 5kg/m³における暴露 21 ヶ月時点の腐食質量は、NO₂⁻/Cl⁻の違いによって腐食質量に差は確認されなかったが、暴露 29 ヶ月になると、亜硝酸リチウムの拡散によって抑制されているのが分かる。Cl⁻量 15kg/m³になると、その違いがより明確であった。

図－15、16 には、表面はつりにおける腐食面積率と腐食質量を示している。表面はつり Cl⁻量 5kg/m³では、暴露材齢 21 ヶ月での測定結果が全体として大きく算出されているものの、表面はつりにおいても NO₂⁻/Cl⁻が増加するに従って腐食面積率および腐食質量は小さくなる結果が得られている。また、Cl⁻量 15kg/m³においても半分はつりに比べて、亜硝酸リチウムの拡散量にディスアドバンテージはあるものの、亜硝酸リチウムの供給により腐食面積率および腐食質量共に低下する結果が得られた。

4.まとめ

本研究で得られた知見を以下に示す。

- 1) 内在する Cl⁻量によって亜硝酸リチウムの拡散による腐食抑制機構が異なることが分かった。自然電位が無混和よりも卑であってもカソード反応の抑制によるものであり、腐食電流密度は小さい。
- 2) 亜硝酸イオンが拡散するまでの間は腐食の進展を許容するものの、既設コンクリートにおける埋設鉄筋の最深部の NO₂⁻/Cl⁻が 0.7 以上になると腐食電流密度が 1.5μA/cm² 程度であったものが、0.2～0.5μA/cm²に低減できることが分かった。
- 3) 亜硝酸リチウムの経時的な拡散により、鉄筋腐食の

抑制を腐食面積率および腐食質量より確認した。

謝辞

本研究は、一般社団法人コンクリートメンテナンス協会および極東興和株式会社による受託研究で実施した成果を報告したものである。ここに、関係者各位に謝意を記す。

参考文献

- 1) 木下義昭：自治体職員が直営施工を实践するてづくりの橋梁メンテナンスの構築，土木学会論文集 F5（土木技術者実践），Vol.76, No.1, pp.52-65, 2020
- 2) 児島あかりほか：塩害劣化を受けたコンクリートへの亜硝酸リチウム圧入工法の適用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, No1, pp.1673-1678, 2019
- 3) 篠田吉央，望月紀保：鉄筋自然電位の測定温度に伴う照合電極間の電位換算について，土木学会第 66 回年次学術講演会，pp.447-448, 2011
- 4) 濱田秀則ほか：鉄筋周囲に発生する空隙と鉄筋腐食の関係に関する実験的考察，セメント・コンクリート論文集，Vol.63, No.1, pp.428-434, 2009
- 5) 前原聡ほか：鉄筋腐食での腐食形態がモルタル表面のひずみ挙動に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.38, No.1, pp.1113-1118, 2016
- 6) 金光俊徳，高谷哲，山本悟，竹子賢士郎，山本貴士：Tafel 外挿法を用いた腐食モニタリングによるコンクリート中の鉄筋腐食進行評価，材料と環境，第 67 巻，第 7 号，pp.298-303, 2018