論文 厳しい塩害環境下における塩分吸着剤を添加した補修材の鉄筋腐食 抑制効果

山田 あずさ*1・西 信衛*2・村上 祐貴*3

要旨:本研究は、「塩分吸着剤」を用いた断面修復工法を模擬した試験体に乾湿繰返し試験を実施し、塩化物イオン濃度および亜硝酸イオン濃度の測定結果に基づき、既設コンクリートの塩化物イオン量が 10kg/m³のような厳しい塩害環境下において、残留塩化物イオンの再拡散や塩分吸着効果および防錆環境の構築状況について検討した。その結果、塩害抑制効果の高い補修モデルでは既設コンクリート部と補修部の境界に腐食が生じたものの、補修部の鉄筋は概ね非腐食であった。さらに、既設コンクリート部鉛直面に「塩分吸着剤」を添加した防錆ペーストを吹き付けた場合は、境界部において腐食は認められなかった。

キーワード: 塩分吸着剤, 断面修復工法, 残留塩化物イオン, 再劣化

1. はじめに

塩害劣化を生じた鉄筋コンクリート部材(RC 部材)の浮き・はく離部の断面修復には、亜硝酸リチウム含有ペーストとポリマーセメントモルタルを組み合わせて修復する工法が広く使われてきた。従来の断面修復工法では、鉄筋表面、コンクリートはつり面に浸透拡散型亜硝酸リチウムおよび亜硝酸リチウム含有ペーストを塗布することで、鉄筋表面に不動態皮膜を再生し、鉄筋の防錆環境を構築する。しかしながら、既設コンクリート内に塩化物イオンが残留する場合、残留塩化物イオンが補修部に再拡散し、鉄筋近傍の防錆環境が損なわれることがある¹⁾。

塩化物イオンの再浸透や再拡散の対策として,「塩分 吸着剤」を用いた断面修復工法がある 2),3)。「塩分吸着 剤」は、塩化物イオンを吸着、固定化する材料で、特に 立松らが開発した「塩分吸着剤」は、塩化物イオン(CI) を吸着・固定化して、代わりに亜硝酸イオン(NO₅)を 放出する⁴⁾。既設コンクリート内の残留塩化物イオンが 補修部に再拡散した場合でも、補修部内に浸透した塩化 物イオンを吸着・固定化し, 亜硝酸イオンを放出するこ とにより,鉄筋表面の不動態皮膜を再生するとともに, 不動態皮膜を破壊する塩化物イオンを無害化する。先行 研究において、「塩分吸着剤」を添加した補修材は残留塩 化物イオン量が 5 kg/m³程度まで再劣化を抑制すること が報告されている⁵⁾。また、木元らは、断面修復材に対 する「塩分吸着剤」の添加量を変化させた場合の、補修 後の内部鉄筋に対する防錆効果の持続性について解析的 検討を行っている。それによれば、鉄筋位置での塩化物 イオン量が 10kg/m3以下の場合, 断面修復材に対する「塩 分吸着剤」の添加量を 1%以上とすることで、補修後 20 年以上内部鉄筋の防錆環境 $(NO_2/CI \ge 0.8)$ を維持できるとしている。

本研究では、凍結防止剤が散布されるような厳しい塩 害環境下 (10kg/m³) において、前述の「塩分吸着剤」を 使用した場合における、既設コンクリート部からの残留 塩化物イオンの再拡散に対する補修部の塩分吸着効果や、 防錆環境について実験的に検討した。

2. 実験概要

2.1 試験体概要、実験パラメータ

(1)乾湿繰返し試験

試験体の形状寸法を,図-1(a)に示す。試験体は断面 100mm×100mm,長さ400mmの角柱試験体であり,所定 の塩化物イオンを含む既設コンクリート部(以下既設部)

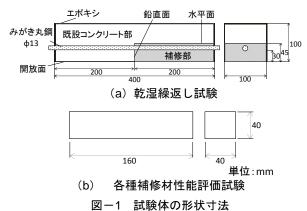


表-1 既設コンクリートの配合

W/C	単位量(kg/m³)						
(%)	水	セメント	細骨材	粗骨材	AE減水剤	AE剤	
(,,,,	W	С	S	G	ALIN八八刊	ACAI	
55	155	282	795	1074	2.818	0.00845	

セメント:普通ポルトランドセメント

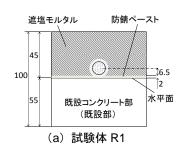
^{*1} 長岡工業高等専門学校 環境都市工学科 (学生会員)

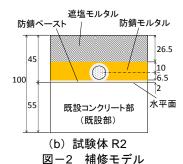
^{*2} 株式会社ネクスコ・メンテナンス新潟 (正会員)

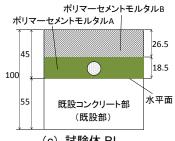
^{*3} 長岡工業高等専門学校 環境都市工学科准教授 博(工) (正会員)

表-2 実験パラメータ

試験体	補修材	施工厚さ(mm)	密度(kg/㎡)	塩化物イオン 吸着量(g/㎡)	亜硝酸イオン 放出量(g/㎡)	亜硝酸リチウム 添加量(kg/m [*])
R1	防錆ペースト	2.0	1856	10.9	42.5	_
	遮塩モルタル	43.0	2170	26.7	_	_
R2	防錆ペースト	2.0	1856	10.9	42.5	-
	防錆モルタル	16.5	2135	79.5	283.8	_
	遮塩モルタル	26.5	2170	16.4	_	_
RL -	ポリマーセメント モルタルA	18.5	2131	_	_	55.0
	ポリマーセメント モルタルB	26.5	2222	_	_	0







(c) 試験体 RL

単位∶mm

表一3 「塩分吸着剤」添加補修材の配合

	単位量(kg/mੈ)			
補修材名	防錆ペースト	防錆モルタル	遮塩モルタル	
	1400	1700	1750	
水	378.0	216.0	271.3	

と補修部で構成される。表-1 に既設コンクリートの配 合を示す。塩化物イオン量が 10 kg/m³ になるように練混 ぜ水に塩化ナトリウムを添加した。既設コンクリートの 材齢が75日の時点で、各種補修材を吹き付けた。

実験パラメータを表-2に示す。「塩分吸着剤」を添加 した防錆ペースト, 防錆モルタル, 遮塩モルタルを使用 した試験体 R1, R2 を作製した。また,「塩分吸着剤」は 添加せず、亜硝酸リチウムを含有したポリマーセメント モルタル A, ポリマーセメントモルタル B を使用した試 験体 RL を作製した。なお、各種補修材の密度 (kg/m³) は実測値であり、塩化物イオン吸着量 (g/m²), 亜硝酸イ オン放出量 (g/m^2) は公表値である。 $\mathbf{Z}-\mathbf{Z}$ に各試験体 の補修モデルを示す。試験体 R1 は鉄筋近傍および既設 部(水平面)に防錆ペーストを 2mm 吹き付け、その後、 遮塩モルタル (層厚:43mm) を吹き付けた。なお,防 錆ペーストの吹付け量は質量で管理し、層厚が 2mm に なる質量分を試験体に吹き付け、その後、厚みが均一に なるように刷毛でならした。試験体 R2 は鉄筋近傍およ び既設部(水平面)に防錆ペースト(層厚:2mm)を吹 き付け, その後, 防錆モルタル (層厚:16.5mm), 遮塩 モルタル (層厚: 26.5mm) の順で吹き付けた。試験体 RL ではポリマーセメントモルタル A (層厚:18.5mm) を吹き付け、その後、ポリマーセメントモルタル B(層 厚:26.5mm)を吹き付けた。各種補修材の配合は表-3 および表-4に示す通りである。

表-4 亜硝酸リチウム含有補修材の配合

	単位量(kg/m³)			
補修材名	ポリマーセメントモルタルA	ポリマーセメントモルタルB		
	1750	1750		
水	217.0	280.0		
40%亜硝	137.9	0		
酸リチウム	137.9	Ū		

(2)各種補修材性能評価試験

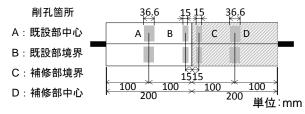
試験体は図-1(b) に示すように断面 40mm×40mm, 長 さ160mmの角柱試験体である。試験体は防錆ペースト, 防錆モルタル, 遮塩モルタルの3種類であり, 型枠に流 し込みコテで仕上げた。

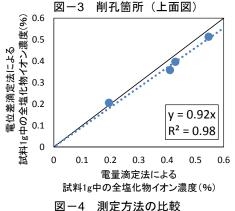
2.2 乾湿繰返し試験

既設部から補修部への残留塩化物イオンの再拡散を促 進するために乾湿繰返し試験を実施した。試験は補修材 吹付け後、45日の時点から実施した。なお、乾湿繰り返 し試験は、JCI-SC3「塩分を含んだコンクリート中におけ る補強筋用棒鋼の促進腐食試験方法-乾湿繰り返し法」に 準拠し,3日間の湿潤状態(70℃,90%)と,4日間の乾 燥状態(10℃, 55%)を1サイクルとし,20サイクル実 施した。なお、最小かぶり面以外はエポキシ樹脂により シールをした。

2.3 試料採取方法

乾湿繰返し試験終了後,最小かぶり面から鉛直に,ド リル径 11.6mm のハンマードリルで削孔した。補修部上 面から 0~1.5cm, 8.5~10cm は 1.5cm の区間で試料を採取 し, 1.5~8.5cm の区間は 1.0cm 毎に試料を採取した。図 -3 に示すように、削孔箇所は A~D の灰色で塗りつぶ した部分であり、既設部端面から 100mm 近傍(A: 既設 部中心),境界部から既設部側に15mm 近傍(B: 既設部 境界),境界部から補修部側に15mm 近傍(C:補修部境 界),補修部端面から 100mm 近傍 (D:補修部中心) の





位置である。

各種補修材性能評価試験においても, ハンマードリル で削孔して試料を採取した。

2.4 陰イオン濃度測定方法

(1)塩化物イオン濃度

計測対象とする塩分は可溶性塩化物イオンと全塩化物イオンとし、電量滴定法により試料 lg 中の塩化物イオン濃度 (%) の測定を実施した。

可溶性塩化物イオン濃度(%)の測定方法は後藤らが提案した,以下に示す迅速測定法に準拠した⁶。試料 10g に対し 80℃以上の蒸留水 50g を添加し,1分毎に懸濁状態になるように撹拌し10分間溶出した。なお,迅速法の基準にはないが,試料は150μm ふるいを全通するまで粉砕した。溶出作業終了後,常温程度になるまで静置し,電量計で可溶性塩化物イオン濃度(%)を測定した。また,各種補修材性能評価試験では蒸留水の代わりに1.74%塩化ナトリウム水溶液を用いることとし,その他の測定方法は同様である。

全塩化物イオン濃度(%)の測定方法は、可溶性塩化物イオン濃度(%)の測定に用いた溶出液に炭酸水素ナトリウム 2.0g を添加し、50℃まで温め、1分毎に懸濁状態になるように撹拌させ10分間溶出した。その後の測定方法は上述した可溶性塩化物イオン濃度(%)と同様である。

(2)亜硝酸イオン濃度

亜硝酸イオン濃度(%)の測定は、可溶性塩化物イオン 濃度(%)の測定に用いた溶出液を使用した。測定方法は 比色法を用いることとし、溶出液の上澄み液 25μl に蒸留 水 1ml およびナフチルエチレンジアミン溶液 40μl を添加 し発色させ、吸光度から亜硝酸イオン濃度(%)を測定 し発色させた。

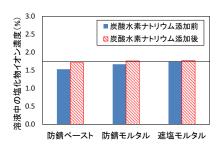


図-5 溶液中の塩化物イオン濃度

3. 電量滴定法における塩化物イオン濃度の測定

本研究で採用した電量滴定法と塩分量測定試験で一般的に用いられる JIS A 1154 に準拠した電位差滴定法による測定結果との整合性を確認するために、4 サンプルに対し、電位差滴定法および電量滴定法で試料 1g 中の全塩化物イオン濃度(%)を測定した。図ー4に示すように、両測定結果の相関係数は 0.98 であり、強い正の相関が認められた。電量滴定法による測定結果は電位差滴定法に比べて約 8%大きい。電位差滴定法による測定は外部機関に委託しており、両測定での測定者は異なる。 古賀らの研究によれば、JCI-SC4 に準じた塩化物イオンの測定では、測定者によって測定結果が 10%程度異なる場合があったことが報告されており ⁷⁾ 両測定結果の差異は、誤差の範囲内であり、電量滴定法の測定精度に問題は無いと判断した。

4. 各種補修材性能評価試験結果

図-5 に各種補修材の測定結果を示す。図中の実線は塩化ナトリウム水溶液の塩化物イオン濃度 1.74%である。炭酸水素ナトリウムを添加する前の溶液中の塩化物イオン濃度 (%) は、いずれの補修材も 1.74%以下であり、補修材に塩化物イオンが固定化されたことが分かる。塩化物イオン吸着量が大きい防錆ペーストの塩化物イオン濃度 (%) が最も小さい。炭酸水素ナトリウムを添加し、2.4 節で述べた方法で溶出した溶液中の塩化物イオン濃度 (%) は、いずれの補修材も塩化ナトリウム水溶液の塩化物イオン濃度 1.74%に近いことから、本手法によって補修材に固定化された塩化物イオンが溶出されることを確認した。そこで本研究の塩化物イオン吸着量 (kg/m³)は2.4節で示した方法で測定した試料1g中の全塩化物イオン濃度 (%) の差に補修材の密度を乗じた値とした。

5. 乾湿繰返し試験における実験結果

5.1 塩化物イオン吸着が試験体の防錆環境に及ぼす影響 (1)塩化物イオン量

図-6 に各試験体の補修部中心と既設部中心における 可溶性塩化物イオン量 (kg/m³) を示す。各測定結果の深 さは、開放面から各測定領域中心までの距離である。補 修部の塩化物イオン量(kg/m³)は試料 1g 中の塩化物イオン濃度(%)に表-2 に示す補修材の密度(実測値)を乗じて算出した。なお、複数の補修材が混在する領域は、層厚を考慮した平均密度を用いた。また、既設部では、コンクリートの密度に 2292 kg/m³(実測値)を用いて塩化物イオン量(kg/m³)を算出した。補修部中心の測定値のみ試験体 3 体の平均値であり、補修部中心以外の測定領域は腐食ひび割れの影響によって、削孔の際に試験体が破壊してしまう理由から、1 体の試験体からは、所定のサンプル量(10g)を採取できないため、3 体の試験体から採取した同質量の試料を混合し、1 回の計測を行った。図中の破線は既設部と補修部の境界である。また、灰色で塗りつぶした部分は鉄筋(φ13)の配筋位置である。

「塩分吸着剤」を添加した補修材を用いた試験体 R1 および試験体 R2 では、補修部中心における開放面から 5cm の位置の塩化物イオン量(kg/m³)が、開放面から 6cm の位置よりも大きい。一方,「塩分吸着剤」を添加し ていない試験体 RL ではそのような傾向は認められず、 既設部から補修部に向かうに従い, 塩化物イオン量 (kg/m³) は小さくなった。可溶性塩化物イオンの拡散は 濃度勾配が駆動力であり、試験体 RL のように補修部に 向かうに従い、塩化物イオン量(kg/m³)が小さくなる。 境界付近での可溶性塩化物イオン量 (kg/m³) の局所的な 増加現象は、試験体 R1 に比べて、塩化物イオン吸着量 が大きい防錆モルタルを用いた試験体 R2 の方が、顕著 に生じている。加えて、5.5-10cmの領域の既設部中心と 補修部中心の塩化物イオン量 (kg/m³) の平均の差が, 試 験体 R1 が 0.69kg/m³, 試験体 R2 が 1.51kg/m³,試験体 RL が 0.78kg/m³ であり、境界付近での可溶性塩化物イオン の局所的な増加が顕著であった試験体 R2 の既設部内部 の内在塩分量(kg/m³)が最も減少した。これらのことか ら、「塩分吸着剤」を添加した補修材における境界付近の 塩化物イオン量(kg/m³)の増加は、「塩分吸着剤」の塩 化物イオンの吸着作用により既設部内部から塩化物イオ ンを吸着したことが主たる要因であると考えられる。最 終的には局所的に増加した塩分は補修部に移動し、「塩分 吸着剤」に固定化されると考えられる。

(2) 亜硝酸イオン量と NO₂ /Cl モル比

図-7 に各試験体の補修部中心における亜硝酸イオン量(kg/m^3)と NO_2 /Clモル比を示す。なお、亜硝酸イオン量(kg/m^3)は前述した塩化物イオン量(kg/m^3)の算出方法と同様である。まず、亜硝酸イオン量(kg/m^3)において、各補修材の施工厚さを考慮した公表値と比較すると、いずれの試験体も鉄筋位置では半分程度であった。これは、既設部に亜硝酸イオンが拡散したためである。

各図には塩化物イオンに対する亜硝酸イオンの

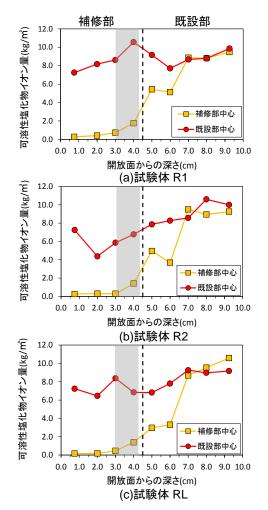


図-6 補修部中心, 既設部中心の塩化物イオン量

 NO_2 /CIモル比を示している。先行研究において NO_2 /CIモル比が 0.8 以上であれば,防錆環境が構築されるとしている 8)。本研究においても,防錆環境構築を判断する NO_2 -/CIモル比の関値を 0.8 とした。鉄筋位置での NO_2 -/CIモル比は,試験体 R1 では 0.83,試験体 R2 では 5.08 であり,どちらも防錆環境が構築されていた。また,試験体 R2 では既設部にも亜硝酸イオンが拡散し,開放面から 5.0cm(既設部)の位置においても NO_2 -/CIモル比が 0.8 以上であり,防錆環境が構築され始めていた。試験体 RL の鉄筋位置の NO_2 -/CIモル比は 12.5 であり,5.0cm の位置の NO_2 -/CIモル比も 3.96 であり防錆環境が構築されていた。

(3)塩化物イオン吸着量

図-8 に各試験体の補修部中心における塩化物イオン 吸着量 (kg/m³) を示す。塩化物イオン吸着量 (kg/m³) は4章で述べた検討から、全塩化物イオン量 (kg/m³) と 可溶性塩化物イオン量 (kg/m³) の差分とした。開放面からの深さが4.0cmの位置 (鉄筋位置) における、塩化物イオン吸着量 (kg/m³) は、試験体 R1 は0.52 kg/m³、試験体 R2 は0.78 kg/m³ であった。同図より試験体 R1 の深さが4.0cmの位置の全塩化物イオン量 (kg/m³) は、公表

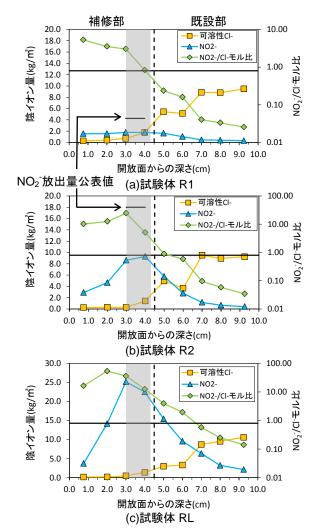


図-7 陰イオン測定値(補修部中心)

値の吸着容量を超えているため、公表値に対する吸着率を算出すると 33%であった。試験体 R2 では、全塩化物イオン量 (kg/m^3) の 28%を吸着していた。以上のことから、塩分吸着効果には、塩分吸着速度を考慮する必要があると考えられる。

5.2 補修部中心と補修部境界の防錆環境

(1)全塩化物イオン量

図-9に全塩化物イオン量(kg/m³)を示す。まず、試験体 R1 および R2 の補修部における全塩化物イオン量(kg/m³)は、補修部境界の方が補修部中心に比べて大きい傾向にある。この傾向は試験体 RL でも認められた。一方、試験体 R1、R2 では、既設部の開放面からの深さが 5.0cm の位置において、補修部境界の方が補修部中心に比べて、前節で述べた塩化物イオン量(kg/m³)の局所的な増加が顕著ではないことが分かる。これは、図-10に示すように、補修部境界では鉛直面からの塩化物イオンの拡散に加え、塩化物イオンの吸着も生じているためだと考えられる。すなわち、鉛直面からも塩化物イオンを吸着するため、水平面からの塩化物イオンの吸着量が小さくなったと言える。本実験においては、補修部中心

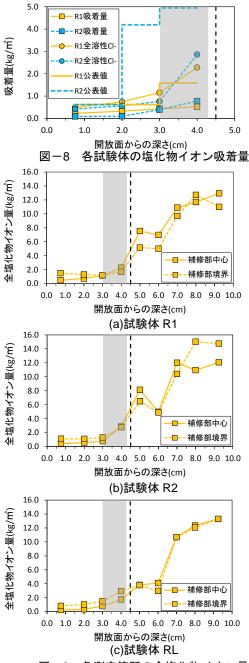


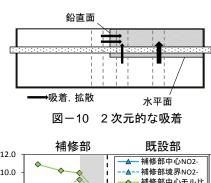
図-9 各測定箇所の全塩化物イオン量

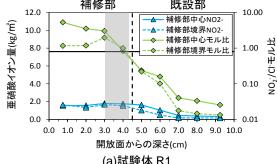
と補修部境界の補修材の吹付け条件を統一するため、鉛 直面に補修材の吹き付けを行わなかったが、鉛直面への 補修材の吹き付けは防錆環境の構築に有効であると考え られる。

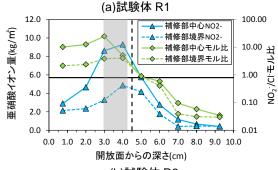
(2) 亜硝酸イオン量と NO₂ / Cl モル比

図-11 に各測定箇所の亜硝酸イオン量(kg/m^3)と NO_2 /Cl モル比を示す。全ての試験体の補修部の亜硝酸イオン量 (kg/m^3) は、補修部境界が補修部中心よりも小さくなっている。 5.2(1) でも述べたように、亜硝酸イオンの拡散も 2 次元的であり、鉛直面から、既設部内部に亜硝酸イオンが拡散したことが要因であると考えられる。

試験体 R1, R2 の補修部中心および補修部境界における補修部の NO₂//Cl モル比は 0.8 以上であり防錆環境が







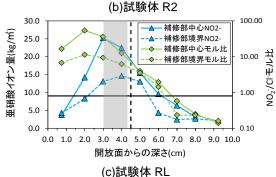


図-11 各測定箇所の亜硝酸イオン量 および NO₂^{*}/Cl^{*}モル比

構築されている。鉄筋をはつり出し,腐食状況を確認した。試験体 R1 は,塩化物イオン量が $2.0 \, \mathrm{kg/m^3}$ 未満の場合に適用される補修モデルのため,補修部境界から補修部中心にかけて若干の腐食が生じていた。試験体 R2 は高濃度塩分環境($10 \, \mathrm{kg/m^3}$)に対応した補修モデルであるが,境界付近に腐食が生じていた。同試験体の鉄筋位置の NO_2/CI モル比は 0.9 であるが,マクロセル腐食環境では腐食が生じる結果であった。試験体 RL は補修部全域に腐食が生じていなかった。なお,試験体 R2 においては,水平面に加えて,鉛直面($\mathbf{Z}-\mathbf{1}$ 参照)にも防錆ペーストを吹き付けた場合は試験体 RL と同様,補修部全域にわたり腐食は認められなかった。

6. まとめ

本研究により得られた知見を以下に示す。

- (1) 本実験の範囲内において、「塩分吸着剤」を添加した補修材は、既設コンクリートの内在塩分を「塩分吸着剤」の塩分吸着効果によって減少させる効果が認められた。
- (2) 補修部と既設部の境界近傍では、2次元的な塩分吸 着効果が認められ、塩化物イオン吸着量の大きい補 修材を、鉛直面に塗布することは補修部境界付近の 防錆環境の構築に有効である。
- (3) 「塩分吸着剤」を添加した補修材を使用する場合は, 塩分吸着速度を考慮する必要があると考えられる。
- (4) 内在塩化物イオン量が 10kg/m³においても,塩害抑制効果の高い補修モデルでは,補修部と既設部のNO₃/Clモル比が 0.8 以上であった。
- (5) マクロセル腐食環境下では、 NO_2 /CIモル比が 0.8 以上でも若干の腐食が生じていた。

参考文献

- 1) 松田芳範・石橋忠良・豊岡昭博・天木儀一: 塩害により損傷を受けた PC 橋の補修効果に関する考察, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.21, No.2, 1999
- 2) 上田洋ら:塩化物イオン吸着材を用いた鉄筋コンク リート構造物塩害抑制工法の耐久性評価,鉄道総研 報告, Vol.26, 2012
- 3) 岩井雅紀・宮里心一・宮口克一・上村豊:塩分吸着 断面修復材と亜硝酸リチウムを併用した補修材料 の強度と耐久性:土木学会第69回年次学術講演会 講演概要集, V-236, 2014
- 4) 飯島亨・高田潤・立松英信:塩化物イオン吸着剤を 活用した塩害抑制工法-融雪剤による劣化構造物 への適用-,日本学術会議材料研究連合講演会講演 論文集, Vol.43, 1999
- 5) 木元大輔・神谷清志・立松英信: 塩害を受けた道路 橋床板の補修に関する一検討, コンクリート工学年 次論文集, Vol.36, No.1, 2014
- 6) 後藤年芳・近藤英彦・野島昭二: 硬化コンクリート 中の全塩化物イオン濃度迅速測定法の開発, コンク リート工学年次論文集, Vol.32, No.1, 2010
- 7) 古賀裕久・松浦誠司・河野広隆:硬化コンクリート 中の塩化物イオン量測定の誤差と個人差:土木学会 第58回年次学術講演会講演概要集,V-076,2003
- 8) 曽田信雄・武田弘次・神谷清志・諸橋克俊:「塩分 吸着剤」によるコンクリートの塩害補修効果に関す る検討,コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, 2012