

報告 亜硝酸リチウムを用いた断面修復工法の鉄筋腐食抑制効果に関する実験的検討

徳納 新也*1・竹田 宣典*2・江良 和徳*3

要旨: 本研究では、亜硝酸リチウムを用いた断面修復工法における鉄筋腐食抑制効果について、コンクリートのはつり深さや鉄筋の錆び落しの有無が与える影響を検討した。鉄筋の自然電位の経時変化から、補修時の鉄筋の錆び落しの有無や、はつり深さの違いに関わらず、一定期間経過後には鉄筋腐食の抑制効果が得られる可能性が示唆された。また、鉄筋の腐食状況を観察した結果、鉄筋のコンクリート表面側では防錆効果が確認されたが、内部側では腐食の進行が認められた。これは、亜硝酸イオンが鉄筋の内部側へ浸透し、防錆に必要な亜硝酸イオン濃度に達するまでには一定の時間を要するためと推察される。

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, 自然電位, 腐食グレード

1. はじめに

鉄筋コンクリート構造物の塩害による鉄筋腐食に起因するかぶりコンクリートの浮きや剥離に対する補修工法として断面修復工法が挙げられる。断面修復工法は一般的に、劣化したコンクリートを鉄筋背面まで除去し、鉄筋のケレンおよび防錆処理を行った後に、断面修復材で修復することが一般的である。しかし、供用中の構造物に対する断面修復作業では、このような劣化したコンクリートの完全な除去が難しい場合が多く、補修の実施が困難になる場面がある。また、高密度に鉄筋が配筋された箇所では、鉄筋背面のコンクリートを完全に除去することが難しく、劣化因子が残存した場合には、補修後に早期の再劣化が発生する可能性も考えられる。

このような背景から、亜硝酸リチウムを利用した防錆技術が注目されている。亜硝酸イオンは、コンクリートに浸透し、鉄筋に作用することにより、防錆効果を発揮する特性を持つことが既往の研究により報告されている。また、その効果を活用した内部圧入工法や、亜硝酸リチウム併用型の断面修復工法が開発され、劣化因子が除去しきれない条件下でも鉄筋を防錆できる可能性が示されている²⁾³⁾。しかしながら、亜硝酸リチウムを断面修復工法に使用する際の最適な使用条件や効果の限界については、不明な点が多い。特に、既設コンクリートに残存

する塩化物イオン量に対する適切な添加量や、コンクリートのはつりによる鉄筋露出の程度が防錆効果に与える影響についての知見が不足している。

本研究では、あらかじめ塩化物イオンを添加したコンクリート供試体を腐食環境下に暴露させ、鉄筋の腐食を促進させた。その後、鉄筋の錆び落しの有無およびかぶりコンクリートのはつり深さを変え、亜硝酸リチウムを混和した修復材により断面修復を実施した。断面修復実施後約3年間の経過観察により、これらの要因が鉄筋腐食の抑制効果に与える影響について検討を行った。

2. 実験内容

2.1 供試体

本検討において用いたコンクリートの配合を表-1に示す。ここでは厳しい塩害環境を想定し、塩化物イオンが浸透したコンクリートを模擬してコンクリート中の塩化物イオン濃度が10kg/m³となるよう塩化ナトリウムを添加した。コンクリートには、普通ポルトランドセメント(密度3.16g/cm³)、細骨材には三次市甲奴町小童産加工砂(表乾密度2.55g/cm³)および世羅郡世羅町戸張町産砕砂(同2.58g/cm³)、粗骨材には府中町河佐町産砕石(同2.81g/cm³)を用いた。

供試体の形状・寸法を図-1に示す。供試体の寸法は

表-1 コンクリートの計画配合

W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)						試験結果		
		水	セメント	細骨材	粗骨材	AE 減水剤	塩化物イオン	スランブ [†] (cm)	空気量 (%)	圧縮強度 (材齢 28 日) (N/mm ²)
65	52.6	178	274	929	919	2.6	10	16.0	4.8	21.3

*1 福徳技研株式会社 補修技術部 (正会員)

*2 広島工業大学 工学部環境土木工学科 博士(工学) (フェロー会員)

*3 (一社)コンクリートメンテナンス協会 博士(工学) (正会員)

200×200×400mm で、内部にφ13 の丸鋼を 4 本設置した。かぶりコンクリート深さの影響を確認することを目的として、かぶり 24mm あるいは 34mm の位置に鉄筋を配置した。

供試体の種類を表-2 に、断面修復を適用した供試体の概要を図-2 に示す。また、断面修復を行った供試体を写真-1 に示す。断面修復前の供試体は、表-1 に示す配合で 2019 年 6 月に、レディーミクストコンクリートを用いて作成し、飛来塩分のない内陸部の屋外環境（広島県世羅郡世羅町）に暴露し鉄筋腐食を促進した。

打設後 1 年 3 ヶ月後（2020 年 9 月）に、断面修復を実施する箇所について、かぶりコンクリートをはつり取った。既往の研究³⁾から、鉄筋表面に作用する亜硝酸リチウムの防錆効果は、鉄筋背面までの劣化コンクリートを完全に除去しなくても一定の効果が得られることが示唆されていることから、「鉄筋の半分まで」のはつり、および「上面まで」のはつりを設定した。なお、「上面までのはつり」では鉄筋の上部が見え始める程度までコンクリートを除去した。

また、かぶりコンクリートをはつり取った際には、すべての鉄筋で、部分的な浮き錆や斑点状の錆が点在しており、土木学会 コンクリート標準示方書 維持管理編（2022 年制定）に示される「グレード 2」相当、『部分的に浮き錆があるか、小面積の斑点状態』の腐食が発生していた。さらに、既往の研究⁴⁾では鉄筋防錆に必要なモル比 $[NO_2]/[Cl]$ が発錆の有無によって異なるという知見が得られていることから、錆び落としを行う場合と錆落としを行わない場合の 2 通りの鉄筋の処理方法を実施した。

続いて、ポリマーセメントモルタルを用いて断面修復を実施した。断面修復にあたっては、防錆効果を期待したうえで亜硝酸リチウムの使用量を低減することを目的として、亜硝酸リチウム含有ポリマーセメントモルタルと亜硝酸リチウムを添加していないポリマーセメントモルタルの 2 層で修復を行った。はつり面および鉄筋に接する修復材として、亜硝酸リチウム水溶液を $137.5kg/m^3$ （固形分 $55kg/m^3$ 、塩化物イオン濃度 $10kg/m^3$ のモル比 $[NO_2]/[Cl] = 3.7$ に相当する亜硝酸イオン濃度）添加したポリマーセメントモルタルを使用し 10mm 厚さで断面修復し、それより表層部については、亜硝酸リチウムを添加していないポリマーセメントモルタルで断面修復を行った後、室温 $20 \pm 3^\circ C$ の室内に静置した。なお、鉄筋突出面には表面保護はしていない。

2.2 試験項目及び試験方法

(1) 自然電位

自然電位測定は、飽和硫酸銅電極（CSE）を照合電極として使用し、鉄筋と照合電極間の電位差を測定した。

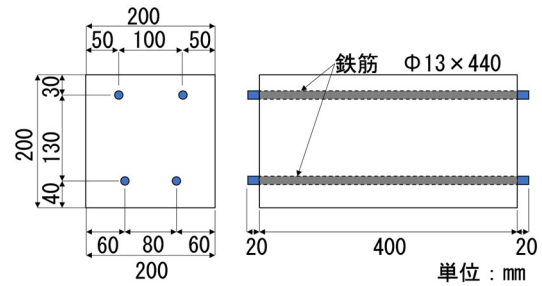


図-1 供試体の形状・寸法

表-2 供試体の種類

供試体	鉄筋番号	かぶり (mm)	はつり深さ	補修時の錆び落とし
A	1	24	鉄筋の半分まで (深さ 30mm)	有り
	2			
	3	34	鉄筋の半分まで (深さ 40mm)	無し
	4			
B	1	24	鉄筋の半分まで (深さ 30mm)	有り
	2			
	3	34	鉄筋の上面まで (深さ 34mm)	無し
	4			

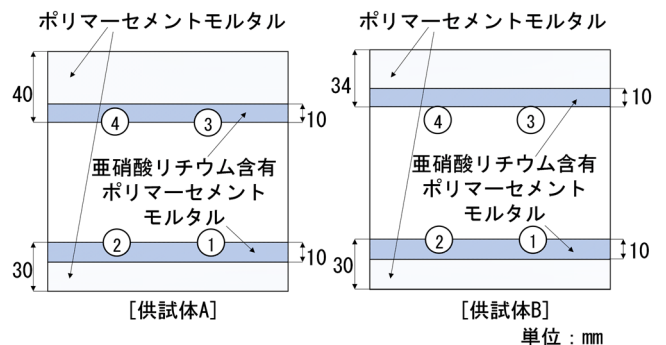


図-2 断面修復後の供試体の概要



写真-1 断面修復を行った供試体

自然電位の測定は1~3ヶ月に1回の頻度で断面修復後約3年間行った。自然電位の評価はASTM C876による鉄筋腐食度評価基準を参考とした。

(2) 鉄筋の腐食状況の観察

鉄筋の腐食状況は、断面修復から3年後、供試体から鉄筋を取り出すことにより実施した。取り出した鉄筋は表-3に示す鉄筋の腐食グレードの分類⁴⁾により評価を実施した。なお、本研究では亜硝酸イオンの浸透による防錆効果を確認する観点から、鉄筋のコンクリート表面側と内部側に分けて腐食グレードの評価を行った。

(3) 母材コンクリートへの亜硝酸リチウムの浸透

亜硝酸イオン量の測定は、断面修復の3年後に鉄筋を取り出した母材コンクリートについて実施した。母材コンクリートの試料は供試体Aの鉄筋3および4（錆び無し、鉄筋半分はつり）および供試体Bの鉄筋3および4（錆び無し、鉄筋の上表面まではつり）より図-3に示す位置でコンクリート片を採取し、粉碎した後、イオンクロマトグラフィーにより亜硝酸イオン濃度を測定した。

表-3 鉄筋の腐食グレードの分類⁴⁾

鉄筋腐食グレード	鉄筋の状態
1	黒皮の状態、または錆は生じていないか全体に薄い緻密な錆であり、コンクリート面に錆が付着していることはない。
2	部分的に浮き錆があるか、小面積の斑点状態である。
3	断面欠損は目視観察では認められないが、鉄筋の周囲または全長にわたって浮き錆が生じている。
4	断面欠損を生じている。

3. 結果および考察

3.1 自然電位

供試体AおよびBの鉄筋について、断面修復後3年間の自然電位の経時変化を図-4および図-5に示す。供試体Aでは錆び落しを行った鉄筋は、錆び落しを行っていない鉄筋と比較して、自然電位が貴な値を示している。これは、錆び落しによって鉄筋表面の腐食生成物が除去され、鉄筋表面の状態が変化したためと考えられる。また、供試体AおよびBのいずれの鉄筋についても、はつり深さや錆び落としの有無によらず、自然電位は250日頃から貴側にシフトしていることが確認できる。

錆び落しを行った後に断面修復を実施した場合、600日以降、鉄筋の自然電位は-200mVより貴側にシフトした。また、鉄筋の半分まではつり取り、錆び落しを行わず断面修復を行った場合、および鉄筋の上表面まではつり取り、鉄筋が腐食した状態で断面修復を行った場合のいずれにおいても、補修後250~300日で鉄筋の自然電位は貴側にシフトし始め、500~600日後には、-350~-200mVにまで回復した。

自然電位の測定の結果から、断面修復直後と比較して、経時的に自然電位は貴側にシフトする傾向が見られた。これは、断面修復材に含まれる亜硝酸イオンが鉄筋表面に作用し、アノード反応を抑制したと考えられる。これにより、鉄の溶解が抑えられ、自然電位が貴側へシフトしたと考えられる。

高谷ら⁵⁾は、分極試験を用いてモルタル中の鉄筋について亜硝酸イオンの影響を評価しており、その結果、亜

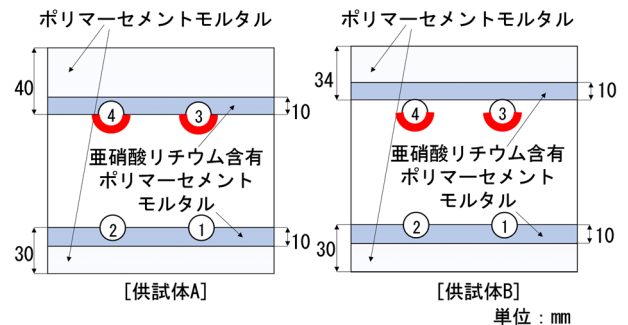
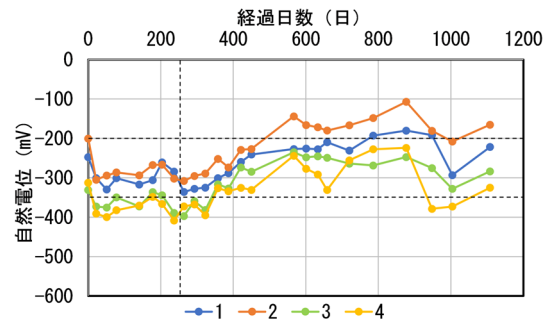
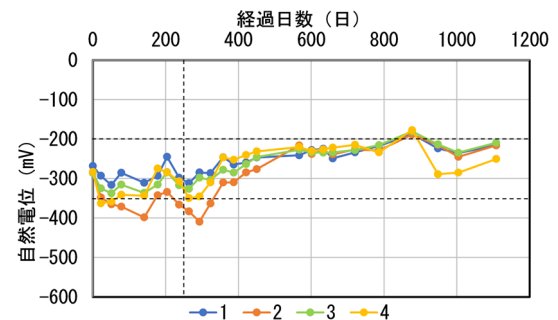


図-3 コンクリート片の採取位置



(1・2: 錆び落とし有り, 3・4: 錆び落とし無し)
図-4 自然電位の経時変化 (供試体 A)



(1・2: 錆び落とし有り, 3・4: 錆び落とし無し)
図-5 自然電位の経時変化 (供試体 B)

硝酸イオンの存在下ではアノード分極曲線のアノード電流密度が低下し、アノード反応が抑制されることが示されている。また、亜硝酸イオンを添加すると鋼材の電位が貴化することが確認されている。本研究では分極試験は実施していないが、自然電位の貴化が確認されたことから、既往研究の分極曲線の結果を踏まえると、亜硝酸イオンの影響により、アノード反応が抑制され、鉄筋腐食が抑制されていると推察される。

以上より、補修時の鉄筋の錆び落しの有無やはつり深さの違いに関わらず、一定期間経過後には鉄筋腐食の抑制効果が得られることが示唆される。

3.2 鉄筋の腐食状況の観察

断面修復から3年後の供試体の外観を写真-2に示す。断面修復材表面には遊離石灰を伴う0.1mm程度の微細なひび割れが発生していたが、母材コンクリートと亜硝酸リチウム含有ポリマーセメントモルタルの付着は強く、すべての鉄筋位置において断面修復材の剥離は発生していなかった。

断面修復から3年後の鉄筋の腐食状況を写真-3および写真-4に、腐食グレードの変化について図-6に示す。鉄筋の半分まではつり、錆び落しを行わず、亜硝酸リチウムを含有した断面修復材により補修を行った場合、補修後3年において、鉄筋の表面側（断面修復材に接している部分）では、腐食の進行は抑制されていたが、鉄筋の内部側（母材コンクリートに接している部分）では腐食の進行が認められた。これは、亜硝酸リチウムを含有した断面修復材と接触している箇所は、防錆効果が高かったためと考えられる。

また、鉄筋の上面まではつり、鉄筋が腐食した状態で亜硝酸リチウムを含有した断面修復材により補修を行った場合、補修後3年において、鉄筋の表面側（断面修復材に近接している部分）では腐食の進行は抑制されていたが、鉄筋の内部側（母材コンクリートに接している部分）では腐食の進行が認められた。これは亜硝酸リチウムを含有した断面修復材と近接している鉄筋の表面側周辺の母材コンクリートに亜硝酸イオンが比較的早期に浸透し、防錆雰囲気を形成した結果と推察される。

断面修復から3年後の観察結果から、亜硝酸イオンを含む断面修復材を用いることで、コンクリートの表面側では錆落としの有無やはつり深さに関わらず、鉄筋腐食抑制効果が認められた。一方、鉄筋の内部側では、部分によって差はあるものの、腐食グレードの評価結果から、劣化が進行していることが確認された。自然電位の測定では貴側へのシフトが見られ、全体的な鉄筋腐食が抑制されている可能性が示唆されたものの、鉄筋背面の腐食進行を完全に抑制するには至らなかった。



写真-2 供試体 B の外観状況



鉄筋 1・2 (錆び落し有り), 表面側, グレード 1



鉄筋 1・2 (錆び落し無し), 内部側, グレード 3



鉄筋 3・4 (錆び落し無し), 表面側, グレード 2



鉄筋 3・4 (錆び落し無し), 内部側, グレード 3

写真-3 供試体 A の鉄筋の腐食状況

この結果から、鉄筋背面については、腐食抑制に必要な亜硝酸イオン濃度に到達するまでの間に、腐食が進行したものと考えられる。



鉄筋 1・2 (錆び落とし有り), 表面側, グレード 1



鉄筋 1・2 (錆び落とし無し), 内部側, グレード 4

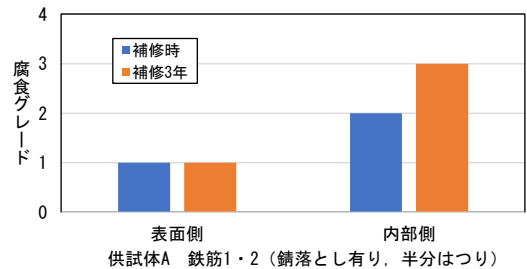


鉄筋 3・4 (錆び落とし無し), 表面側, グレード 2

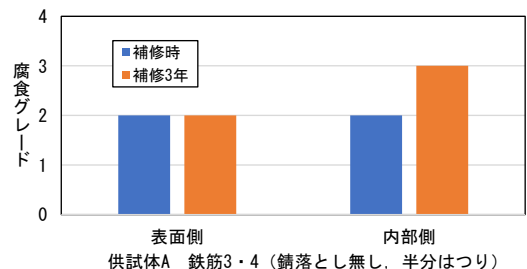


鉄筋 3・4 (錆び落とし無し), 表面側, グレード 3

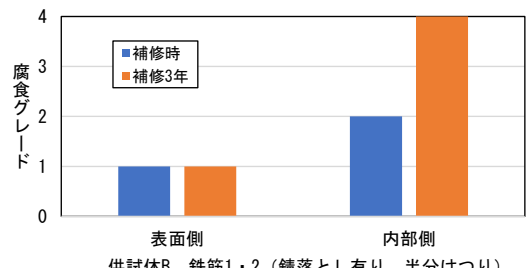
写真-4 供試体 B の鉄筋の腐食状況



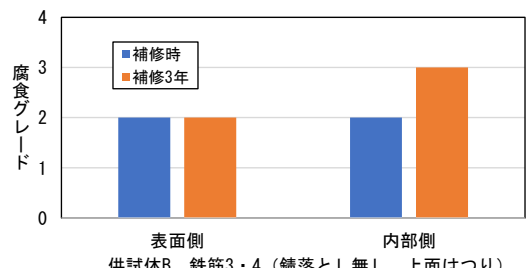
供試体A 鉄筋1・2 (錆落とし有り, 半分はつり)



供試体A 鉄筋3・4 (錆落とし無し, 半分はつり)



供試体B 鉄筋1・2 (錆落とし有り, 半分はつり)



供試体B 鉄筋3・4 (錆落とし無し, 上面はつり)

図-6 腐食グレードの変化

3.3 母材コンクリートへの亜硝酸リチウムの浸透

断面修復より3年経過後の供試体から鉄筋周辺のコンクリートを採取し、イオンクロマトグラフィーにより亜硝酸イオン濃度を測定した。その結果、鉄筋周辺のコンクリート中の亜硝酸イオン濃度は、断面修復材から約10mmに位置する供試体Aの鉄筋3および4の内部側で1.10kg/m³、断面修復材から20mmに位置する供試体Bの鉄筋3および4の内部側で0.66kg/m³であった。亜硝酸イオン濃度を測定した結果から、母材コンクリート中の鉄筋内側部のモル比[NO₂]/[Cl]を算出した結果、鉄筋を取り出した時点で、供試体Aの鉄筋3および4の内部側でモル比[NO₂]/[Cl]=0.08、供試体Bの鉄筋3および4の表面側の亜硝酸イオン濃度はモル比[NO₂]/[Cl]

=0.05であった。なお、塩化物イオン濃度は、練り混ぜ時に添加した塩化物イオン量が増減していないと仮定してモル比を計算した。

Y. P. Virmani ら⁵⁾は、モル比[NO₂]/[Cl]=0.8以上であれば鉄筋腐食抑制効果を示すと報告している。また、小林ら⁴⁾は、亜硝酸塩と塩化物をあらかじめ混入したコンクリート中の鉄筋の腐食抑制は、モル比[NO₂]/[Cl]=0.82以上であればよいとしており、鉄筋の腐食抑制に必要なモル比は鉄筋の腐食状態によって大きく左右され、すでに鉄筋の腐食が生じている場合は、鉄筋の腐食が生じていない場合と比較して、2倍程度大きくなる、と報告している。

これらの知見を踏まえると、錆び落しをしていない鉄筋腐食を抑制するためには1.6~1.7程度のモル比 $[NO_2]/[Cl]$ が必要になると推定されるが、鉄筋背面におけるモル比 $[NO_2]/[Cl]$ はその値を下回る結果となっており、腐食が進行したこととも整合する。

3.4 考察

本研究では、断面修復時に鉄筋の半分までかぶりコンクリートをはつり取った場合と鉄筋の上面までかぶりコンクリートをはつり取った場合について、亜硝酸リチウムを添加したポリマーセメントモルタルで修復を行い、防錆効果を評価した。その結果、鉄筋の表面側と内側部で異なる鉄筋腐食抑制効果が確認された。腐食グレードを評価した結果、鉄筋の表面側では断面修復後の腐食の進行は確認されず、亜硝酸リチウムの防錆効果が発揮されていることが示された。一方、鉄筋の内部側では、塩化物イオンの残存量が多く、モル比 $[NO_2]/[Cl]$ が防錆に必要とされる値に達しなかったため、防錆効果が十分に得られず、腐食グレードが進展する結果となった。この表面側と内部側の差異は、補修時のはつり深さや鉄筋背面への亜硝酸リチウムの浸透性が、防錆効果に大きく影響を及ぼしていることを示唆している。

本研究では、母材コンクリートへの亜硝酸イオンの浸透は限定的であった。既往の研究では、亜硝酸イオンの浸透は濃度拡散および水分移動によるものと示されている⁶⁷⁾。これらの知見を踏まえると、本実験では供試体を比較的乾燥した環境下に静置したため、濃度拡散が優位な環境であったと考えられるが、濃度拡散は時間を要するため、鉄筋の内部側への浸透量は小さくなったものと推察される。

4. まとめ

本研究では、断面修復時のかぶりコンクリートのはつり深さや鉄筋のサビ落としの程度が異なる場合について、亜硝酸リチウムを添加したポリマーセメントモルタルによる鉄筋腐食抑制効果について実験的検討を行った。本研究で得られた知見を以下に示す。

(1) グレード2の腐食がある鉄筋について錆び落しを行わずに、亜硝酸イオンを含有した断面修復材により補修を行う場合、はつり深さが鉄筋の半分あるいは上面までのいずれにおいても、鉄筋の表面側の部分の腐食は抑制されるが内部側の腐食は進行する。

(2) 鉄筋の自然電位は時間の経過とともに貴側へシフトするが、鉄筋の腐食は部分的に進行している。
(3) 鉄筋の内部側で腐食が進行するのは、亜硝酸イオンが腐食抑制に必要な濃度まで浸透するのに長期間を要するためと推察される。

参考文献

- 1) 高谷 哲, 須藤 裕司, 内藤 智大, 江良 和徳, 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腐食抑制メカニズムおよびその効果に関する基礎的研究, 「材料」(The journal of the society of Materials science Japan), Vol.63, No.10, pp.722-728, 2014.10
- 2) 児島 あかり, 樋原 弘貴, 添田 政司, 大塚 柚人: 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, No.1, pp.1673-1678, 2019.7
- 3) 末永 太一, 樋原 弘貴, 山田 悠二, 添田 政司: 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.44, No.1, pp.1426-1431, 2022.7
- 4) 小林 明夫, 牛島 栄, 家室 育夫, 越川 松宏: 塗布型腐食抑制剤によるコンクリート中の鉄筋の防食に関する研究, 土木学会論文集, 第420号/V-13, pp.51-60, 1990.8
- 5) Virmani, Y. P., Clear, K. C. and Pasko, Jr., T. J.: Time to Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete Slabs, V.5 :Calcium Nitrite Admixture or Epoxy-Coated Reinforcing Bars as Corrosion Protection Systems, Report No.FHWA-RD-83-02, Federal Highway Administration, Washington, D.C., Sep.1983.
- 6) 堀 孝廣, 高谷 哲, 榊田 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, 第5巻第1号, pp.89-98, 1994.1
- 7) 金光 俊徳, 高谷 哲, 山本 貴士, 宮川 豊章: 亜硝酸リチウムとシラン系含浸材が鋼材の分極特性に与える影響, 土木学会第69回年次学術講演会, pp.785-786, 2014.9