

論文 腐食が進行している鉄筋に対する亜硝酸リチウムの防錆性能

槇野 海太*1・小林 孝一*2・津村 尚侑*3

要旨：本研究では、塩害によって鋼材腐食が進行している RC 部材に対する亜硝酸リチウムによる補修の防錆性能についての検討を行った。鉄筋腐食による表面ひび割れがみられるような供試体に対して、亜硝酸リチウムを圧入し、腐食促進試験を行うことで、亜硝酸イオンの防錆性能の評価を行った。その結果、自然電位から腐食していると判定された供試体であっても、質量減少率の変化は微量であり、本研究の範囲においては亜硝酸リチウム圧入工法には高い防錆効果があることが確認できた。

キーワード：亜硝酸リチウム, 亜硝酸イオン, 塩害, 鉄筋腐食, 自然電位, 分極曲線

1. はじめに

積雪寒冷地など凍結防止剤が散布される地域では、コンクリート構造物にアルカリシリカ反応 (ASR) や塩害、またそれらが複合的に発生する場合があることが報告されている¹⁾。近年、ASR の抑制対策として、亜硝酸リチウム圧入工法が注目されている²⁾。これは ASR ゲルを非膨張化させる働きがあるリチウムイオンを、コンクリート構造物に加圧注入しコンクリート内部に浸透させることにより、ASR による膨張を抑制する手法である。また、亜硝酸イオンには鉄筋腐食抑制効果があるため³⁾、ASR と塩害の複合劣化が発生している場合には、塩害対策としての劣化抑制効果も同時に期待されている。

これまでの亜硝酸イオンによる防食効果の検討^{3,4)}では、補修を施す時点での腐食の進行程度によって期待できる防錆性能が異なっており、腐食グレードⅡまでは亜硝酸イオンによる防錆効果を得ることができるのに対し、腐食グレードⅢになると十分な防錆性能が得られないことが報告されている。実情としては、ASR と塩害の複合劣化に対する補修として亜硝酸リチウム圧入工法を適用する場合には、すでに部材表面に ASR の膨張ひび割れに加え腐食ひび割れも発生していることも多く、腐食グレードⅢに相当するようなレベルにまで既に劣化が進行している場合もある。

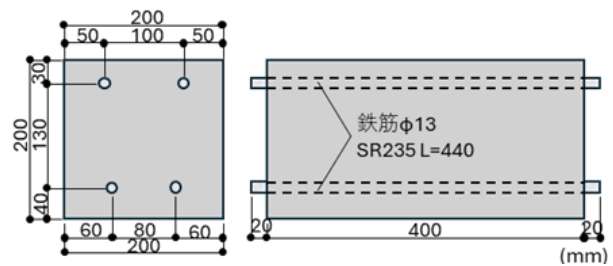
そこで本研究では、塩化物イオンを 5kg/m³ を混入した上で 3 年間屋外曝露を実施して、腐食グレードⅢ⁵⁾程度まで腐食が進行して腐食ひび割れが発生しているような供試体に対し、亜硝酸リチウムを圧入した上で鋼材腐食促進試験を行うことで、鋼材腐食が進行している RC 部材に対する亜硝酸リチウム圧入工法の防錆効果を評価、検討することとする。

2. 実験概要

2.1 供試体概要

供試体概要を図—1 に示す。使用する供試体は、作製から 3 年間の経過した (一社) コンクリートメンテナンス協会が作製した経年供試体 (N-65-5) である⁶⁾。200×200×400mm のコンクリート角柱であり、φ13mm、L=440mm の丸鋼を 4 本配置している。使用したセメントは普通ポルトランドセメントで、水セメント比は 65%、塩化物イオン量が 5.0kg/m³ 配合されている。材齢 7 日まで 20°C で気中養生を行い脱型し、広島県内陸部の世羅町にて 3 年間の屋外曝露を行ったものを、本研究の供試体として用いた。

本研究の開始前に 1 体の供試体を解体し、試験開始前の鉄筋の状態を確認した。この時点での鉄筋の外観の例を図—2 に示す。取り出した鉄筋の腐食面積率は 75%、質量減少率は 5% であり、腐食グレードⅢ⁵⁾に相当していることを確認した。



図—1 供試体概要 (単位 : mm)



図—2 試験開始前の鉄筋の外観の例 (一部分を抜粋)

2.2 実験要因

実験要因は表—1 に示すように、補修方法と腐食促進

*1 岐阜大学 大学院自然科学技術研究科 環境社会基盤工学専攻 (学生会員)

*2 岐阜大学 工学部 社会基盤工学科 教授 博士 (工学) (正会員)

*3 極東興和 (株) 技術開発部 修士 (工学)

表—1 実験要因

供試体名	補修方法			劣化促進方法
	表面含浸 (S)	亜硝酸リチウム (Li)	[NO ₂ /Cl ⁻]	
Li-40c	○	○	0.7	乾湿繰返し 40 サイクル (40c)
Li-70c	○	○	1.0	乾湿繰返し 70 サイクル (70c)
Li-E	○	○	1.0	屋外曝露 (E)
S-40c	○	×	—	乾湿繰返し 40 サイクル (40c)
S-70c	○	×	—	乾湿繰返し 70 サイクル (70c)
S-E	○	×	—	屋外曝露 (E)
N-40c	×	×	—	乾湿繰返し 40 サイクル (40c)
N-70c	×	×	—	乾湿繰返し 70 サイクル (70c)
N-E	×	×	—	屋外曝露 (E)

方法である。補修方法は表面含浸の有無、亜硝酸リチウム圧入の有無の組み合わせとし、腐食促進方法は乾湿繰返し（40 サイクル、70 サイクル）、屋外曝露とした。

なお、液体や気体の侵入を防ぐため、曝露面である供試体上面（打設面）以外をアルミテープで被覆している。

(1) 補修方法

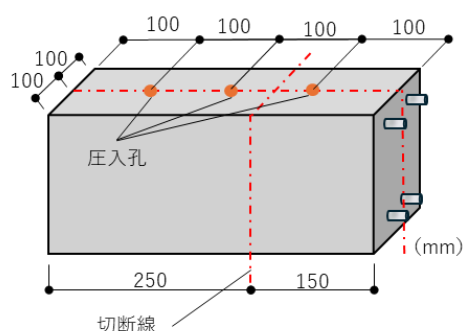
表面含浸には、高分子系の保護材（無機系コロイダルシリカ+変性ポリシロキサン+特殊アクリル酸エステル樹脂）を用いており、標準使用量である 0.25kg/m²を均一に塗布した。亜硝酸リチウムは、図—3 に示すように供試体上面に径φ10mm、深さL=140mmの小孔の削孔を3か所行い、そこから最大 0.8MPa で圧入を行った。なお、圧入時に亜硝酸リチウム水溶液が供試体上面のひび割れから漏出することを防止するために、供試体の上面をエポキシ樹脂で被覆した。亜硝酸リチウム圧入完了後、この樹脂はすべて除去している。注入する亜硝酸リチウム量は、設計・施工指針 7) に準拠して[NO₂/Cl⁻]がモル比で 1.0 となる 18.68kg/m³（供試体 1 体あたり 289.9g）とした。ただし、Li-40c は、施工中に亜硝酸リチウムが滲出したため、設計圧入量のおよそ 70%の圧入量となった。亜硝酸リチウムの圧入時間は、設計圧入時間が 27 時間であるのに対して、およそ 2 か月間要した。これは亜硝酸リチウムの圧入のしやすさに最も寄与すると考えられる供試体内部のひび割れが少なく、ひび割れからの供試体中への亜硝酸リチウムの浸透がなかったためであると考えられる。

(2) 劣化促進方法

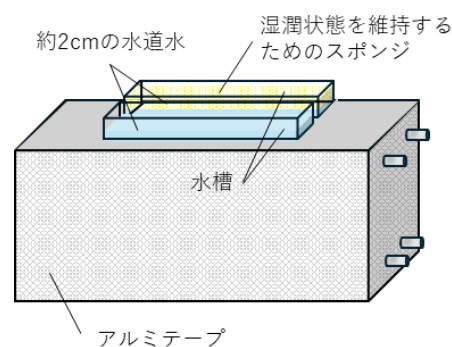
乾湿繰返しを行う供試体には、図—4 に示すように供試体上面に水道水を貯留するためのアクリル板製水槽（外寸：97mm×255mm×51mm）を 2 個並列で、鉄筋直上にシーリング材を用いて設置した。乾湿繰返しは、室温下で供試体上面に取り付けた水槽に深さ約 2cm の水道水を 2 日間貯留した後に、貯留させた水を水槽から取り除き、45~50℃で 5 日間乾燥させる工程を 1 サイクルとするものである。なお、劣化が進行し、ひび割れの発生やひび割れ幅の拡大によって供試体側面から水が漏水す

るようになった場合は、水槽内にスポンジを設置することで湿潤状態を維持した。

屋外曝露は岐阜大学工学部棟の屋上に供試体を 720 日間静置することにより実施した。



図—3 圧入孔、切断位置



図—4 乾湿繰返しの概要

2.3 測定項目

(1) 亜硝酸イオンの浸透範囲

腐食促進の終了後、コンクリートカッターにより供試体を図—3 内に十字交差する 2 本の「切断線」として示す位置で切断した。切断面に亜硝酸イオンと反応して茶褐色の呈色反応を示す試薬である TDI（トルエンジイソシアネート）を噴霧することによって、供試体内部における亜硝酸イオンの浸透範囲を確認した。

(2) 鉄筋の腐食状況

本研究では、かぶりが 23.5mm である上側の鉄筋 2 本について測定、評価している。腐食促進の終了後に、供

表—2 不動態グレードの判断基準⁸⁾

グレード	自然電位+0.2～+0.6V (vs.CSE) の範囲の分極曲線において	不動態の状態
0	電流密度が一度でも 1000mA/m ² を超えるもの	全く不動態がない
1	電流密度が 100～1000mA/m ² を超えるもの	若干は不動態がある
2	電流密度が一度でも 100mA/m ² を超え、かつグレード1またはグレード3に含まれないもの	上にいくにつれて不動態被膜の状態は悪くなる
3	電流密度が 10～100mA/m ² にあるもの	
4	電流密度が一度でも 10mA/m ² を超え、かつグレード1, グレード2, グレード3に含まれないもの	非常に良好な不動態がある
5	電流密度が 10mA/m ² を超えないもの	

試体を解体し鉄筋を取り出して鉄筋の腐食状況の確認を行った。腐食面積率は、取り出した鉄筋の腐食状況を OHP フィルムに写し取って展開図を作製し、プランメータにより腐食面積を測定することで算出した。質量減少率は、鉄筋を 60°C の 10%クエン酸二アンモニウム水溶液に浸漬して錆を除去した後の質量と鉄筋の公称質量から算出した。

(3) 自然電位

自然電位は、銅/硫酸銅電極 (CSE) を用いて、マルチメータによって測定した。乾湿繰返し供試体は各サイクルの貯留した水を水槽から取り除いたタイミングで計測し、屋外曝露供試体はおよそ3か月毎に、30分間供試体上面を湿潤状態にした後に計測した。鉄筋1本につき100mm間隔で3か所計測しており、平均値をその鉄筋の自然電位とした。

(4) 分極曲線

銅/硫酸銅電極 (CSE) と、対極として供試体上面に配置したチタンメッシュを用いて、ポテンショスタットにより 1mV/sec で分極し、分極曲線を測定した。自然電位から+650mV までアノード分極し、24時間経過後にその時点の自然電位から-250mV までカソード分極した。

また、アノード分極曲線から、大即⁸⁾によって提案されている表—2 に示す不動態グレードによって、不動態の状態を評価した。

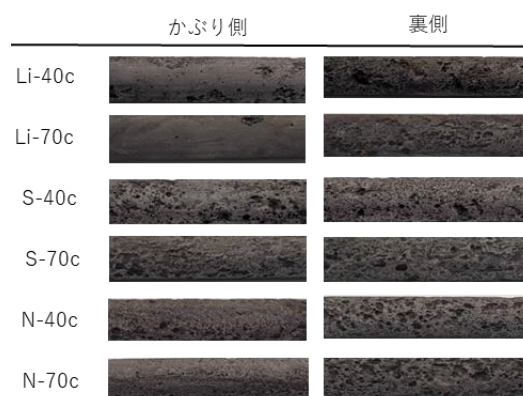
3. 結果と考察

3.1 腐食状況

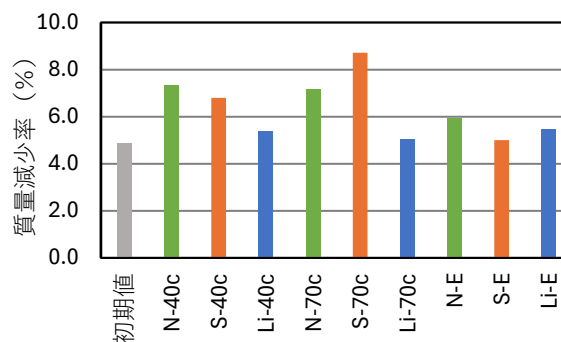
2.1 で述べたように、試験開始の時点で腐食がかなり進んでおり、各条件における腐食状況の違いを腐食面積にて評価することが難しかったため、除錆後の鉄筋の外観と質量減少率から腐食状況を評価した。

(1) 鉄筋の外観

図—5 に除錆後の鉄筋の外観の例を示す。鉄筋のかぶり側と反対の面 (供試体の内部側の面) では、すべての条件で孔食が多く見られた。一方、かぶり側の面では、Li-40c, Li-70c は孔食がない部分が比較的多く残存していた。一方で、S-40c, S-70c や N-40c, N-70c では、かぶり側でも孔食がみられ、全周にわたって激しい孔食が発



図—5 除錆後の鉄筋の外観の例 (一部を抜粋)



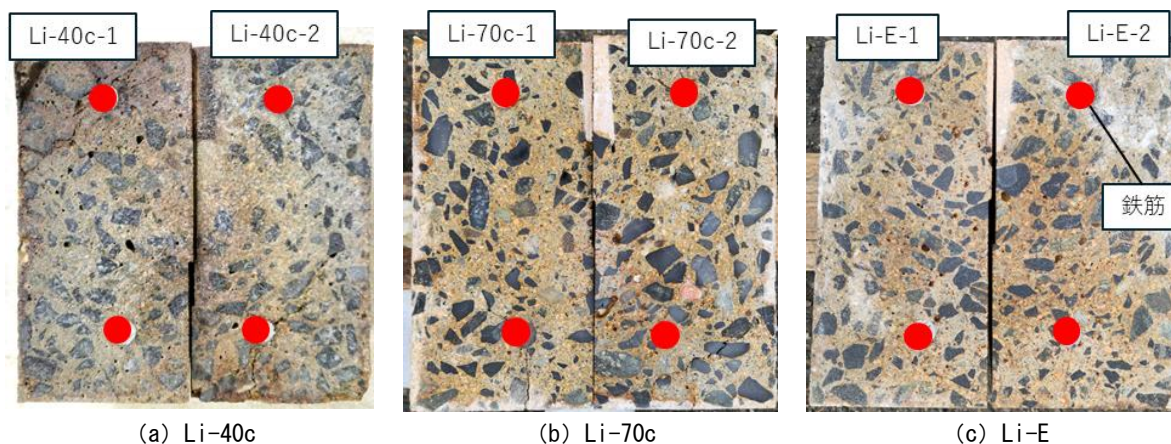
図—6 質量減少率

生していた。また、乾湿繰返しのサイクル数による大きな違いは見られなかった。

(2) 質量減少率

図—6 に各条件における質量減少率を示す。乾湿繰返し40サイクルを行った場合の質量減少率は、Li-40c, S-40c, N-40c の順に大きくなる傾向を示しており、各補修の防錆効果が発揮されていたことが確認された。特に Li-40c の質量減少率は、腐食促進を開始する前の質量減少率に近く、亜硝酸リチウム圧入が高い防錆効果を持つことが示された。Li-70c においても、質量減少率は初期値とほぼ同等の値を示しており、サイクル数を増やした場合においても高い防錆効果が示された。

一方で、屋外曝露における質量減少率は、補修方法間の差はあまり表れておらず、乾湿繰返しを行った供試体と比較して腐食もあまり進行していなかった。屋外曝露



図—7 亜硝酸イオンの浸透範囲の例

では、劣化因子のひとつである水の外部からの供給が少なかったため、腐食があまり進行せず、各要因の差が小さくなったと考えられる。

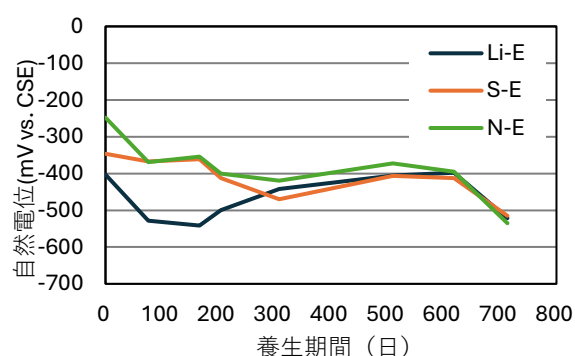
3.2 亜硝酸イオン浸透状況

図—7 に亜硝酸イオンの浸透状況の例を示す。どの供試体においても供試体切断面の全面が呈色反応しており、供試体全体に亜硝酸イオンが浸透していることが示されていた。Li-40c と Li-70c では亜硝酸リチウムの圧入量が異なるが、その影響は呈色反応からは確認できなかった。ただし、鉄筋付近の反応状況を見ると、呈色反応の濃淡の程度に違いがあり、同じ供試体でも鉄筋付近の亜硝酸イオンの浸透状況に差が生じていた。これは、ひび割れや鉄筋周りの錆層を通じて局所的に亜硝酸リチウムが浸透したためと考えられる。

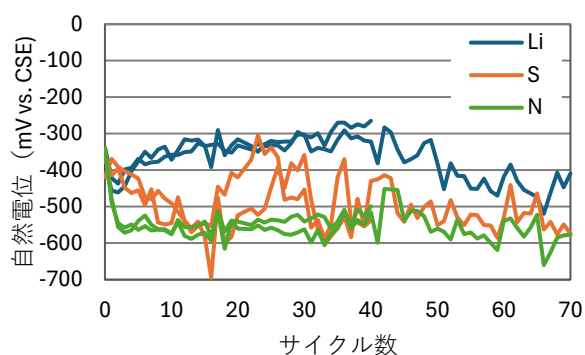
3.3 自然電位

図—8 に屋外曝露供試体の鉄筋の自然電位の経時変化を示す。S-E と N-E は終始近い値を示しており、表面含浸材の適用の有無は鉄筋の自然電位に影響を与えていなかった。一方で、Li-E の自然電位は屋外曝露開始直後は卑化する傾向にあった。これは、保水性の高い亜硝酸リチウムを圧入したことにより、コンクリート含水率が高くなったためと考えられる。養生開始から約 300 日後からは、S-E や N-E と同等の自然電位まで貴化する傾向にあった。その後は、3 種類の補修工法間の差はほぼなかった。

図—9 に乾湿繰返し供試体の自然電位の経時変化を示す。N-40c、N-70c は実験開始直後から卑化する傾向にあり、腐食が進行しているものと判定される。S-40c、S-70c も実験開始直後から卑化する傾向にあり、13 サイクルで N-40c や N-70c と同程度まで卑化した。しかし、20 サイクル手前から貴化する傾向を示し、その後再び急激に卑化している。これは約 20 サイクル経過時に水槽の水が漏れ出し始めており、ひび割れが進展して、鉄筋の腐食環境が変化したためと考えられる。

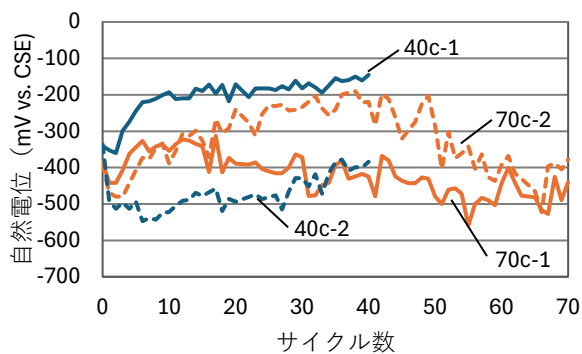


図—8 屋外曝露を行った自然電位



図—9 乾湿繰返しを行った自然電位

Li-40c、Li-70c は、2 本の鉄筋で大きく傾向が異なっていたため、図—10 に鉄筋ごとの自然電位の経時変化を示した。Li-40c-1 は ASTM C 876 の基準で腐食の確率が低いと判定される -200mV よりも貴となる傾向にあった。一方で Li-40c-2 は、実験開始前よりも卑化する傾向にあり、自然電位からは腐食が進行していると判定できる。しかし、質量減少率をしてみると、初期値と同等の値であった。これより、電気化学的測定による腐食の判定と実際の腐食状況は異なる可能性があることが考えられる。そのため、亜硝酸イオンによる補修では、自然電位測定による腐食モニタリングが従来の基準値ではできない可能



図—10 Liの乾湿繰返しを行った自然電位

性がある。Li-70cについては約40サイクルを境に卑化する傾向にあった。ただし、このように卑化する傾向にあったとしても、質量減少率は初期値と同等の値を示していたため、腐食速度は非常に遅いと考えられる。同一供試体の鉄筋で自然電位に差が生じた原因として、亜硝酸イオンの浸透程度の違いが原因として考えられる。自然電位が貴な40c-1では、鉄筋近傍におけるTDI噴霧に対する呈色が濃かった。亜硝酸リチウムの圧入量はコンクリートに含まれるCl量を基準に算出している。亜硝酸イオンの腐食抑制メカニズムには諸説があるが^{9,10)}など、ひび割れの分散状況、あるいは鉄筋の錆層を通じた浸透により供試体内の亜硝酸リチウム濃度に粗密が生じ、鉄筋に対する防食効果に差が生じたと考えられる。

3.4 分極曲線

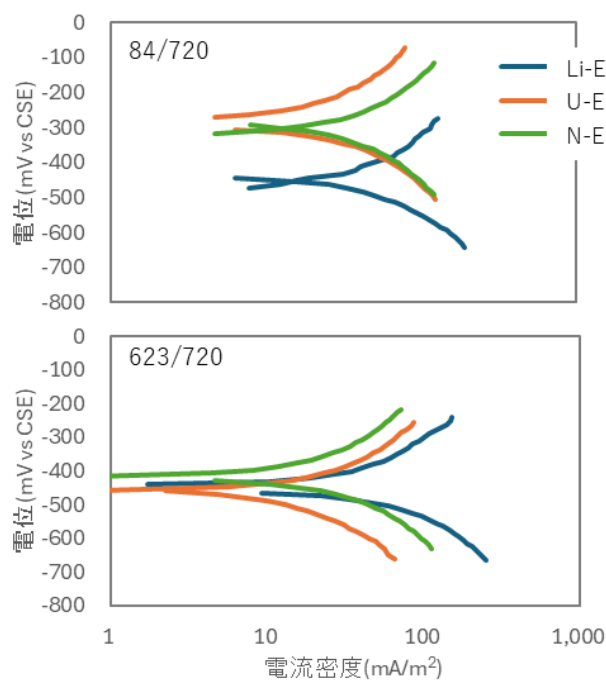
以下、測定した分極曲線のうち、自然電位±200mVの範囲のみ抜粋して示す。

屋外曝露供試体の曝露開始から84日後と623日後の分極曲線を図—11に示す。84日では、亜硝酸リチウム圧入供試体は相対的にアノード電流が大きかった。623日後には、アノード・カソード電流ともに供試体間の差は小さくなったが、無補修と比較して亜硝酸リチウム圧入供試体のアノード電流はやや大きい。これらの結果は図—8に示した自然電位から判断される腐食傾向と矛盾がない。

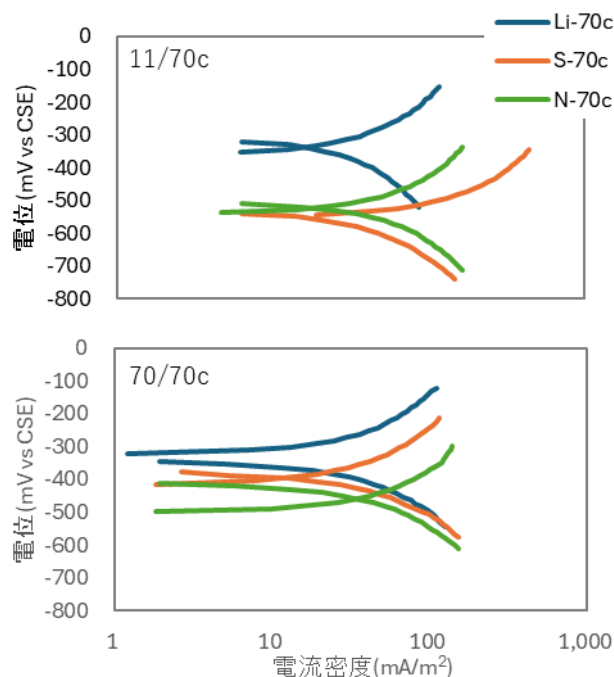
乾湿繰返しの11サイクル目と70サイクル目に計測した分極曲線を図—12に示す。乾湿繰返しでは、屋外曝露とは若干異なる傾向を示しているものの、亜硝酸リチウム圧入によりアノード分極曲線の形状が大きく変化しているようには見られない。

3.5 不動態グレード

そこで、不動態グレードによる評価を行うこととした。図—13に分極曲線と表—2から求めた不動態グレードの経時変化を示す。不動態グレードが整数となっていないのは、2本の鉄筋の不動態グレードを平均しているためである。屋外曝露を行った供試体では、不動態グレー

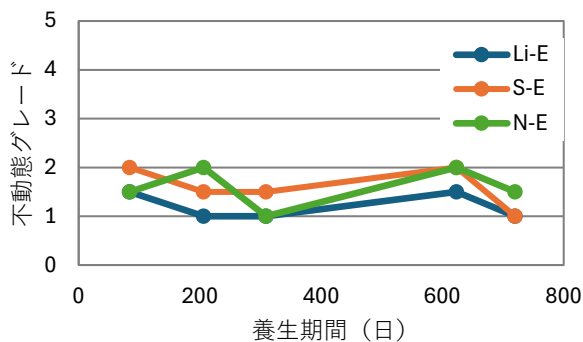


図—11 屋外曝露を行った供試体の分極曲線の例（左上の分数は測定時の曝露日数を表す）

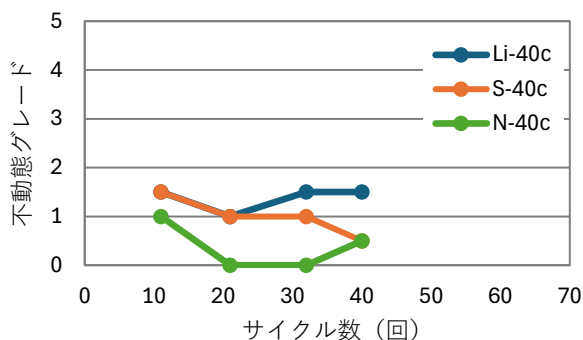


図—12 乾湿繰返しを行った供試体の分極曲線の例（左上の分数は測定時のサイクルを表す）

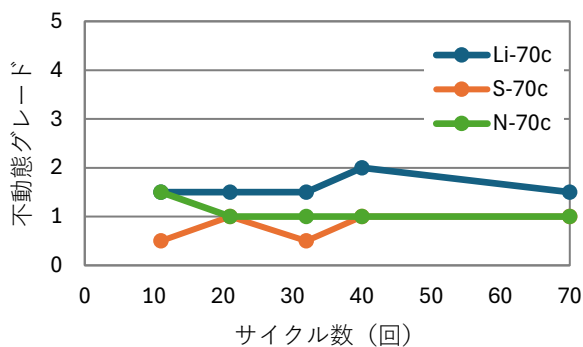
ドは1~2であり、補修方法による明確な差はあらわれなかった。一方で、乾湿繰返しを行った供試体では、S-40c、S-70c、N-40c、N-70cは20サイクル以降、不動態グレードは0~1で、ほとんど不動態がない状態であると判定されるのに対し、亜硝酸リチウムを圧入したLi-40cとLi-70cは、不動態グレードが1~2で、若干ではあるが不動態を維持している傾向にあった。したがって、



(a) 屋外曝露を行った供試体



(b) 乾湿繰返し 40 サイクルを行った供試体



(c) 乾湿繰返し 70 サイクルを行った供試体

図—13 不動態グレードの経時変化

各種電気化学的測定値からも、高温が作用する乾湿繰返し作用下のような厳しい環境においては、亜硝酸リチウム圧入工法の鉄筋腐食抑制効果が確認できた。

4 まとめ

本研究では、腐食が進行している RC 部材に対して亜硝酸リチウム圧入工法を適用した場合の防錆効果についての検討を行ない、以下のような知見を得た。

- 1) 腐食グレードⅢ⁵⁾に相当する鉄筋であっても亜硝酸イオンによる防錆効果が腐食促進前後の質量減少率から確認できた。
- 2) 亜硝酸リチウムを圧入した供試体では、自然電位が卑な場合であっても、腐食が進行しない、または腐食の進行の程度が著しく遅い可能性が示された。
- 3) 亜硝酸イオンは供試体全体に浸透していたが、浸透した亜硝酸リチウムの濃度差が生じており、そのため鉄筋の防錆効果に差が生じる可能性がある。

参考文献

- 1) 熊谷善明ほか：凍結防止剤の影響を受けた ASR 損傷コンクリート橋脚の残存膨張性の評価、コンクリート工学年次論文集, Vol.22, No.1, pp.173-178, 2000
- 2) 江良和徳ほか：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, 57 巻 10 号, pp.993-998, 2008
- 3) 児島あかりほか：塩害劣化環境下における亜硝酸 Li の圧入量が異なるコンクリートの長期的な防錆性能の評価、コンクリート工学年次論文集, Vol.42, No.1, pp.1468-1473, 2020
- 4) 久保田崇嗣ほか：亜硝酸塩の鉄筋防錆性能に及ぼす影響に関する基礎的研究、コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No.1, pp.1765-1770, 2017
- 5) 日本コンクリート工学会：コンクリートのひび割れ調査、補修・補強指針—2013—, 2013.4
- 6) <https://www.j-cma.jp/?cn=103392> (2025.1.5 閲覧)
- 7) 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）第 2 版, 2022.4
- 8) 大即信明：コンクリート中の鉄筋の腐食に及ぼす塩素の影響に関する研究、湾港技術研究所報告, Vol.24, No.3, pp.194-195, 1985
- 9) 大谷俊介ほか：コンクリート中の鋼材に対する亜硝酸イオンの電気化学的挙動と電気暴食との併用効果、コンクリート工学年次論文集, Vol. 33, No. 1, pp. 1103-1108, 2011
- 10) 高谷哲ほか：コンクリート中における亜硝酸イオンの鋼材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