

亜硝酸リチウムを先行剤として用いたひび割れ補修方法の開発

樋原弘貴¹

福岡大学工学部社会デザイン工学科

腐食を有するひび割れ補修における先行剤としての亜硝酸リチウムの効果を検討した。細孔模擬溶液を用いて腐食鉄筋に対する亜硝酸リチウムの防錆効果を確認した結果、腐食環境が厳しいもの程、亜硝酸リチウムによる電位の貴下が確認された。また、模擬ひび割れを導入した供試体で、先行剤としての防錆効果を確認した結果、従来のひび割れ補修方法よりも防錆効果が高いことを確認した。

1. はじめに

ひび割れ補修には、エポキシ樹脂等を注入するひび割れ注入工法が広く用いられている。しかし、内部鉄筋の詳細な状況の判断材料や調査方法の体系化がなされていないため、ひび割れ発生機構に関らず、ひび割れ注入工法によるひび割れ補修が行われている。**写真-1**は、実際のコンクリート構造物において、ひび割れが確認されていたことから、ひび割れ注入工法を適用する前に、コンクリート部をはつりだして、内部鉄筋の腐食状況を調査した事例である。なお、錆汁は確認されていなかった。この結果を見ると、ひび割れに沿った鉄筋は、既に腐食が進行しているのが分かる。局部腐食によって鉄筋が破断しているのが分かる。このような内部鉄筋の状態においても、現状のひび割れ補修では、外観から内部の状況が分からないため、ひび割れ注入工法が適用されている。そのため、既に劣化因子が侵入している場合には、内部鉄筋の腐食の進行を抑制することは難しく耐久性の確保に課題が残るばかりか、補修箇所の再劣化も懸念される。

その一方では、著者らの調査により注入材がひび割れ深部まで行き届いていない事例も散見されてきている¹⁾。このようなケースでは、酸素供給が極めて大きくなるため局部腐食の発生も懸念される。

このような現状の問題に対して、何らかの対策が必要であると考えられたことから、亜硝酸リチウムをひび割れ補修前に先行剤として注入する工法を検討している。この亜硝酸リチウムは、鉄筋に対して防錆性能を発揮することが知られている。この亜硝酸リチウム水溶液をひび割れ注入工法の適用前に、鉄筋へ供給することで、内部鉄筋の腐食の進展を抑制し、耐久性の確保を図る狙いがある。しかし、亜硝酸リチウムの

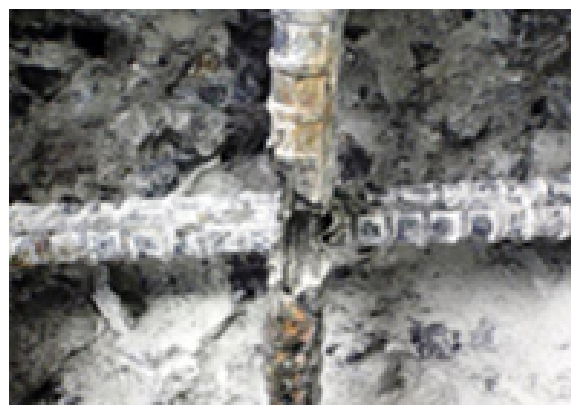


写真-1 ひび割れ箇所の鉄筋腐食状況



写真-2 腐食程度(グレードII)

防錆性能は、主に健全な鉄筋に対する評価がなされてきており^{2) 3)}、腐食した鉄筋に対する防錆性能については、未だ不明な点が多い。事前の検討により、**写真-2**に示す腐食グレードII相当までの腐食鉄筋に対しては、防錆性能が発揮されることを確認しているが⁴⁾、防錆が図れる塩化物イオン濃度と亜硝酸濃度の関係や本手法の補修効果については、十分な検討を行っていない。そこで本研究は、下記した2つの試験によって亜硝酸リチウムの先行剤としてのひび割れ補修効果を評価した。まず1つ目は、腐食環境の違いが亜硝酸リチウムの防錆性能に及ぼす影響を検討するため、コンクリート中の細孔溶液を模擬した水溶液に腐食鉄筋および健全鉄筋を浸漬させて、NaClと亜硝酸亜リチウムの添加量の影響を自然電位の経時変化によって評価した。2つ目は、実際にひび割れ補修における先行剤としての有効性を確認するために、ひび

割れ箇所のみを腐食させた鉄筋を埋め込み、模擬ひび割れを導入したコンクリートを作製した。そこに、先行剤として亜硝酸リチウム溶液を注入した後に、エポキシ樹脂および微細ひび割れに対する補修性能が期待されているけい酸塩系表面含浸材を用いて^{5) 6)}、0.2mmのひび割れに対して補修を行った。先行剤の塩化物イオンに対する防錆性能を自然電位および腐食量により評価した。

2. 実験概要

2.1 シリーズ I : 模擬細孔溶液を用いた亜硝酸リチウムの防錆性能評価

シリーズ1では、コンクリートの細孔溶液を模擬した水溶液に鉄筋を浸漬しながら、NaClおよび亜硝酸リチウムを添加して、自然電位の経時変化により腐食鉄筋に対する防錆性能を評価した。

実験に用いた鉄筋は、φ9mm×60mmの磨き丸鋼鉄筋を塩化ナトリウム水溶液に、浸漬と乾燥を繰り返して、写真-2に示す腐食グレードII程度まで腐食させた鉄筋と健全な鉄筋の2種類を用いた。試験の水準を表-1に示す。細孔模擬溶液には、蒸留水にCa(OH)₂を溶解させて、pH12.5となるように調整した水溶液を用いた。腐食鉄筋と健全鉄筋を模擬細孔溶液内に浸漬後は、速やかにアルゴンガスを溶液中に透過して、酸素を除去した。その後は、自然電位が安定した後に模擬細孔溶液200mLに対してNaClを2g、4g、8gを添加することで腐食環境を変化させた。自然電位が卑化した後は、市販の0.4mol/Lの亜硝酸リチウム水溶液を徐々に添加してきClとNO₂のモル比が1、0.2、0.05になった時点でしばらく静置させた。自然電位は、飽和塩化銀ガラス電極を用いて1hごとにデータロガーで測定を行った。なお、図-1には、本実験の測定概要を示す。また、鉄筋の端部10mmは、自然電位および分極抵抗測定のために電位測定用コードを取り付けて、腐食しないように絶縁テープで被覆している。測定時は、図-1に示す様に各種溶液が気中に触れないようビーカーを常にラップで密閉し、酸化しないようにした。自然電位以外の測定項目は、所定の材齢にて溶液中のpHおよび日鉄住金テクノロジー(株)社の鉄筋腐食診断器を用いて分極抵抗値の測定を行った。また、Cl/NO₂(0.05)になるまで添加した際には、カソード・アノード分極曲線による腐食特性の把握および溶液中のFe²⁺濃度の測定を行った。

表-1 浸漬試験に用いた溶液の水

NaCl 添加量(g)	Cl/NO ₂	鉄筋
2	1.0	腐食 健全
4	0.2	
8	0.05	

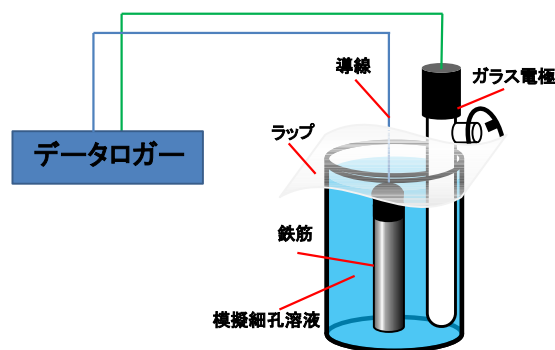


図-1 溶液試験模式図

2.2 シリーズ 2: ひび割れ注入の先行剤としての防錆性能

シリーズ2では、ひび割れ部に腐食を有する供試体実際に亜硝酸リチウムを注入し、先行剤としての補修性能を評価した。

試験に用いたコンクリートは、セメントに早強ポルトランドセメント(密度3.04g/cm³)、細骨材には長崎県壱岐産海砂および福岡県玄界灘産海砂(ともに表乾密度2.58g/cm³)、粗骨材には佐賀県唐津市産砕石(2.80g/cm³)および大分県津久見市産砕石(2.70g/cm³)を用いて表-2に示す水セメント45%の配合で作製した。図-2には、作製した供試体の概要を示す。コンクリート供試体は、75mm×100mm×200mmのもので、打設時に、中央部にあらかじめ0.2mmのプラスチック板を埋め込み、コンクリート硬化後に引き抜くことで模擬ひび割れを導入した。

表-2 実験に用いたコンクリート配合

W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)				空気量 (%)
		W	C	S	G	
45	42.3	162	395	729	1063	4.5±1.0

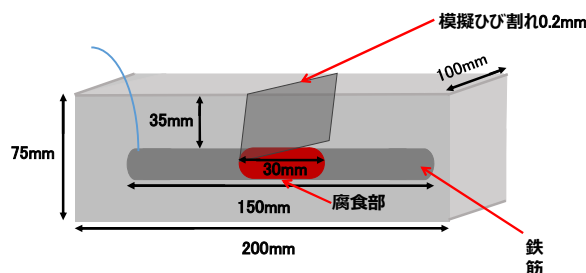


図-2 自然電位経時変化(腐食鉄筋)

表－3 先行剤と注入材の水準

注入材
亜硝酸Li+エポキシ樹脂 (Li-EP)
亜硝酸Li+けい酸塩系表面含浸材 (Li-Si)
エポキシ樹脂 (EP)
けい酸塩系表面含浸材 (Si)

埋設した鉄筋は、φ9mm×150mm の磨き丸鋼の中心位置から±15mm の計 30mm の範囲を予め 3%の NaCl 水を含ませた吸水シートを巻き付けて、その後、乾燥させることで腐食グレードⅡ相当まで腐食を促進させて、腐食位置に模擬ひび割れが直交するように埋設した。供試体作成後は、水分を含ませた吸水シートで覆い密閉状態で温度 20℃ の環境下で 28 日間の湿封養生を行った。

湿封養生後は、1 日間の乾燥を経て先行剤として亜硝酸リチウムおよびひび割れ注入を行った。表－3 には、ひび割れ注入剤と先行剤の水準を示す。一般的な注入として、Ⅲ種のエポキシ樹脂 (以下:EP) とけい酸塩系表面含浸材 (以下:Si) のみで補修したもの、さらに先行剤として市販の 0.4mol/L の亜硝酸リチウム水溶液を 0.8mL 注入して、1 日後の乾燥を経て、各種注入材にて注入を行った Li-EP、Li-Si の計 4 水準を設けた。注入後は、注入材の硬化を行うために温度 20℃・湿度 60%の環境に 3 日間静置した。

試験は、塩害環境を想定して、3%濃度の NaCl 水溶液に湿らせた吸水シート上にひび割れ面を下にして温度 20℃ 湿度 80%環境で静置させ、14 日ごとに温度 20℃・湿度 60%の乾燥環境へ変化させる乾湿繰り返し試験を行った。試験材齢 100 日と 500 日目で供試体を解体し、内部鉄

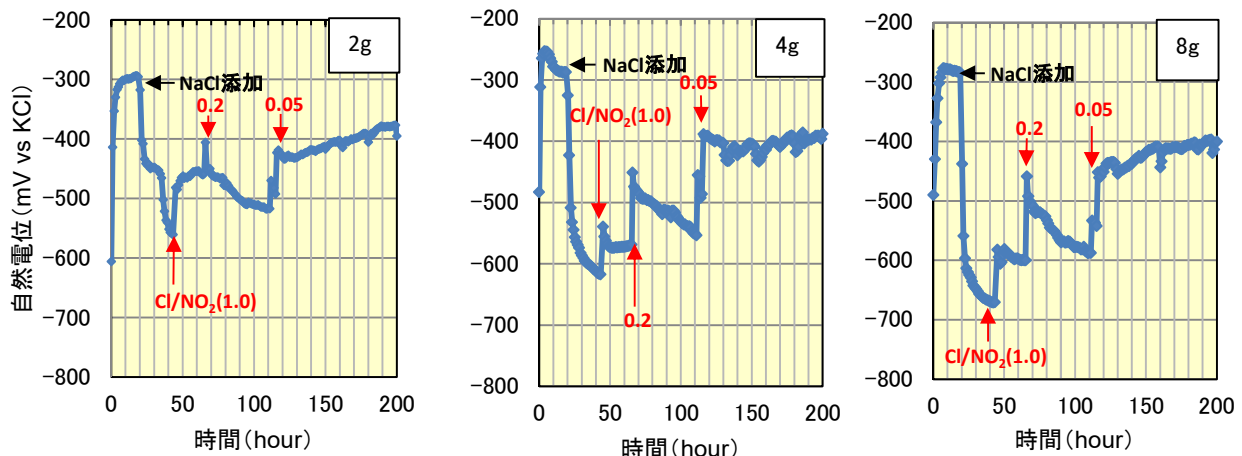
筋の鉄筋腐食重量の測定を行った。

また、定期測定項目としては、鉛照合電極を用い鉄筋腐食部の自然電位測定、およびステンレス板とガラス電極を用い、日鉄住金テクノロジー (株) の鉄筋腐食診断器で分極抵抗値の測定を行った。

3 結果および考察

3.1 シリーズ 1:模擬細孔溶液を用いた亜硝酸リチウムの防錆性能

図－3 には、NaCl 添加量ごとに亜硝酸リチウム水溶液の添加に伴う腐食鉄筋の自然電位の経時変化を示す。腐食鉄筋の自然電位は、いずれも模擬細孔溶液に浸漬させた直後から貴化する結果を示した。これは、高アルカリの模擬細孔溶液に浸漬させたことで、不動態被膜が生成したものと考えられる。その後の自然電位の変化は、NaCl の添加によって、いずれも卑化する結果となった。この自然電位の卑化は、Cl の添加によって、生成されていた不動態被膜が破壊されたものと考えられる。次に、Cl 添加量の違いについてみると、自然電位の卑化は、Cl の添加量が多くなるに従って、大きくなる結果を示した。その後、亜硝酸リチウム溶液を添加することで、Cl/NO₂(1.0)に調整した後の自然電位は、いずれも貴化している。さらに亜硝酸リチウムを添加して Cl/NO₂(0.2)になると、添加直後の自然電位は、さらに貴化する結果を示したが、いずれも時間の経過とともに、徐々に卑化する傾向を示した。さらに、Cl/NO₂(0.05)になると、自然電位は、再度貴化する結果を示し、その後も安定しながら徐々に貴化する傾向を示した。いずれも最終の自然電位は、-400mV 程度となっている。



図－3 NaCl 添加量ごとの亜硝酸リチウムに伴う自然電位の経時変化 (腐食鉄筋)

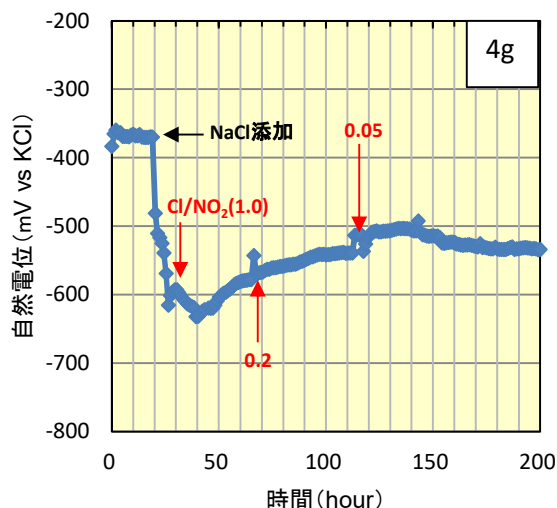
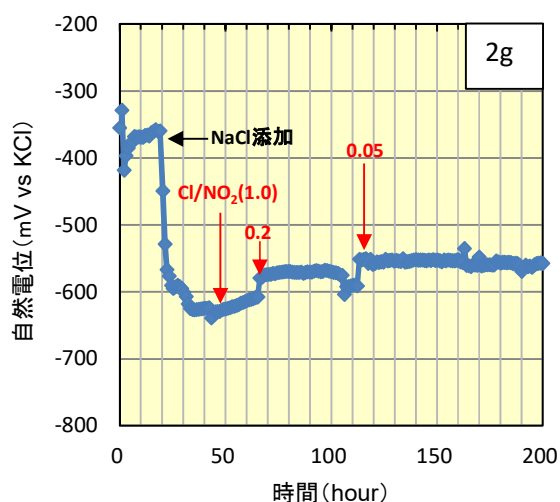
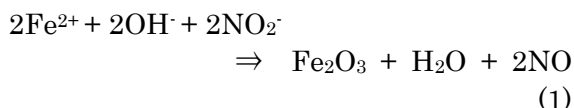


図-4 自然電位経時変化（健全鉄筋）

次に、図-4には、一例としてNaCl添加量2g, 4gにおける健全鉄筋を用いた自然電位の経時変化を示す。健全鉄筋を用いた自然電位は、模擬細孔溶液に浸漬直後から安定する結果を示した。その後は、NaCl添加によって、自然電位は、卑化する結果を示した。その後、亜硝酸リチウムを添加すると、自然電位は、添加量に従って緩やかに貴化する傾向を示した。ただし、自然電位が貴化する傾向は、図-3に示した腐食鉄筋を用いた場合と異なっていた。また、 Cl/NO_2^- (0.05)に達しても自然電位は、腐食鉄筋よりも卑となっていた。健全な鉄筋では、腐食に伴う溶液中の Fe^{2+} 濃度が腐食鉄筋を用いた場合と比べて低いと考えられ、以下の式(1)に基づく反応によって生成される Fe_2O_3 も少ないことで、再不動態化がなされなかったと考えられた。



亜硝酸リチウムによる防錆効果には、ある程度の亜硝酸との反応に必要な腐食による Fe^{2+} の供給が必要であると思われる。しかし、既往の研究で実施した腐食グレードⅢの鉄筋を用いた実験では、亜硝酸リチウムの抑制効果は、低下する結果となっており、 Fe^{2+} が多すぎても防錆性能は発揮され難くなっている。4)

図-5には、一例として腐食鉄筋を用いた Cl/NO_2^- ごとのNaCl添加量と測定終了後の模擬細孔溶液中のpHとの関係を示す。模擬細孔溶液中のpHは、NaCl添加量が増加するに従って低下する結果を示した。鉄筋の腐食環境は、NaClの添加量が多いものほど厳しいと考えられ、反応式(1)に基づいて NO_2^- と Fe^{2+} との反応に伴って生成されるNOも多かったことがpHの低下に繋がったと考えられる。また、NaCl

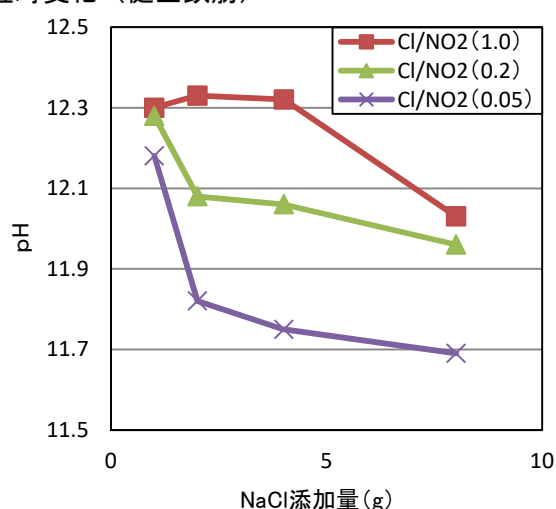


図-5 NaCl 添加量とpH の関係

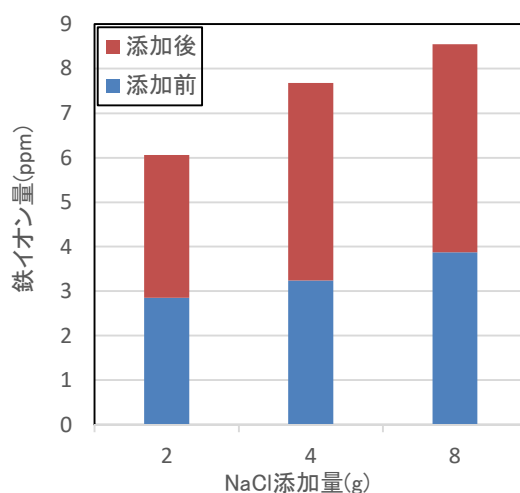


図-6 Cl/NO_2^- (0.05)における Fe^{2+} 量（腐食鉄筋）

添加量に伴って、模擬細孔溶液よりもpHが低い亜硝酸リチウム水溶液（pH：10.8）の添加量も多くなるため、この両者による影響によってpHが減少したものと考えられる。

図-6には、 Cl/NO_2^- (0.05)に調整し、自然電位の最終測定時の溶液中の鉄イオン量および

NaCl 添加後の Fe^{2+} 量を併せて示す。亜硝酸リチウム添加前の Fe^{2+} 量は、NaCl の添加量が多いものほど高く、腐食も進展していると考えられる。亜硝酸リチウムの添加に伴う Fe^{2+} の消費量は、 $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^- (0.05)$ と同じであっても NaCl の添加量に従って多くなる傾向を示した。図-7 には、一例として腐食鉄筋における $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ と NaCl 添加後から貴化した自然電位量の関係を示す。この結果、貴下した自然電位量は、NaCl の添加量に関らず、概ね $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ で整理できると考えられた。また、図-6 に示した Fe^{2+} の消費量と貴化した自然電位量との間に相関性が確認できた。以上のことから、亜硝酸リチウムによる防錆効果は、 $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ が同等であっても残存する Fe^{2+} 量によって得られる効果が異なることが分かった。また、図-8 には、一例として、NaCl を 8g 添加した $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^- (0.05)$ 溶液において、カソード・アノード分極曲線によって電流密度を評価したもののだが、腐食鉄筋の電流密度は、健全鉄筋よりも同電位において小さくなっている。亜硝酸リチウムとの反応による酸化被膜によって、腐食し難い状態になっている。

3.2 シリーズ 2: ひび割れ注入の先行剤としての防錆性能

図-9 には、一例として、エポキシ樹脂によるひび割れ補修において、先行剤の有無による自然電位の経時変化を 100 日目、500 日目の解体供試体の結果を併せて示す。自然電位は、鉄筋腐食位置を 3 点測定した平均の結果である。供試体で多少のバラツキはあるものの、亜硝酸リチウムを先行剤として用いた Li-EP の自然電位は、いずれもエポキシ樹脂のみで補修を行った EP に比べて貴な値を示している。また、Li-EP の 100 日解体供試体においては、初期に電位の卑化を示したが、先行剤の効果によって、電位の貴化が確認された。また、この傾向は、けい酸塩系表面含浸材を用いて補修を行った場合も同様であった。一方の、500 日で解体した供試体の自然電位の経時変化は、100 日で解体した供試体と傾向が異なるものの、先行剤を用いた Li-EP(500 日)の自然電位は、試験材齢 140 日にて卑化を示したが、その後は緩やかに貴化に転じている。

図-10 には、試験材齢 500 日目における各種供試体の分極抵抗の測定結果を示す。分極抵抗は、いずれも亜硝酸リチウムを先行剤として用いた供試体の方が、先行剤無しの供試体に比べて高い値を示した。分極抵抗の結果からも、先

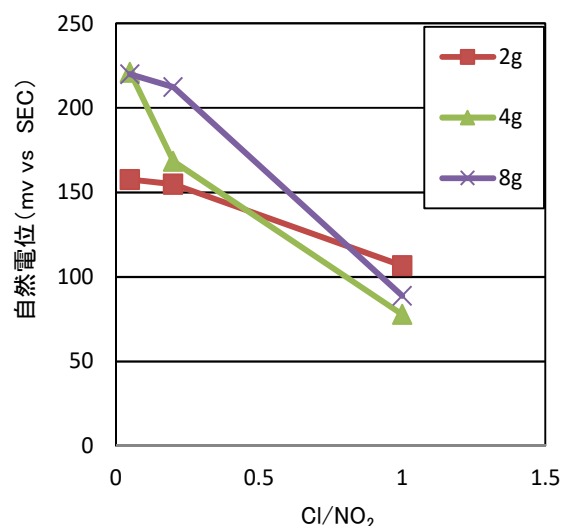


図-7 $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ と NaCl 添加後から貴化した自然電位量の関係(腐食鉄筋)

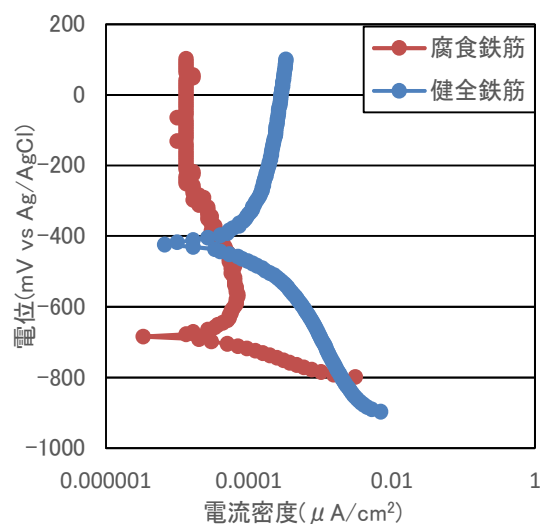


図-8 測定終了後の腐食と健全鉄筋の分極曲線 (NaCl8g) ($\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-:0.05$)

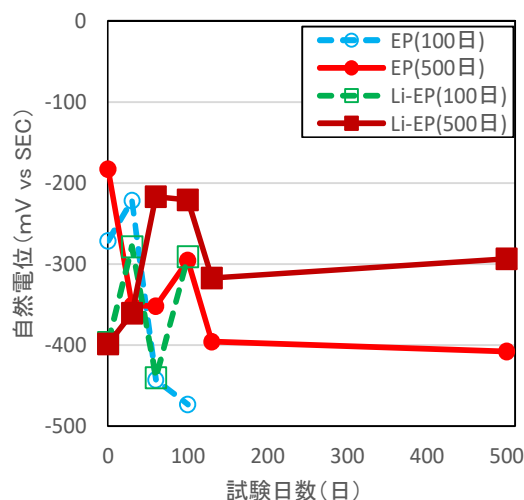


図-9 EP 供試体における自然電位の経時変化

行剤としての亜硝酸リチウムの効果によって腐食速度が低下していることを確認できた。

以上のことから、先行剤を用いたひび割れ補修において、特に EP を用いた補修において、防錆性能の向上を確認することができた。写真-1 に示した様なひび割れに対する補修に対しても有効な補修方法であると考えられた。

4 まとめ

亜硝酸リチウムを先行剤として、ひび割れ補修に適用した場合の防錆効果と擬細孔溶液を用いた腐食鉄筋に対する亜硝酸リチウムの防錆性能について検討を行った結果、以下の知見を得ることができた。

- 1) 腐食鉄筋の場合には、亜硝酸塩の添加によって瞬時に自然電位が貴化するのに対し、健全鉄筋の場合には、緩やかに自然電位が貴化することが分かった。
- 2) NaCl 量の添加量に関らず、 $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^- (0.05)$ において貴化した自然電位の安定が見られた。また、亜硝酸リチウムの防錆には、腐食が進行して Fe^{2+} の供給がある程度必要である。
- 3) 亜硝酸リチウムに伴う貴化した自然電位量と Fe^{2+} の消費量との間に相関性が見られた。
- 4) 亜硝酸リチウムを先行剤として用いた場合には、ひび割れ部の腐食の進展が抑制され、耐久性の確保の観点からも有用なひび割れ補修方法と考えられた。

5. 参考文献

- 1) 鴨谷知繁，青山敏幸，石井浩司，森川英典：凍結防止剤が侵入したグラウト充てん不良部の PC 鋼材腐食に対する亜硝酸リチウムを用いた補修の性能評価，Vol. 34，No. 1，pp. 1006-1011，2012

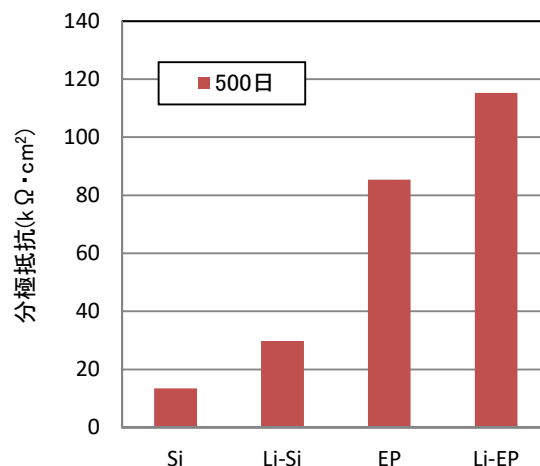


図-10 試験材齢 500 日目における各種供試体の分極抵抗値

- 2) 杉浦章雄，榊原弘幸，宮脇賢司，大崎敬一：断面修復による腐食抑制に関する研究，vol. 23，No. 1，pp. 373-378，2001
- 3) 松本涼，櫛原弘貴，添田政司，林亮太：亜硝酸塩を添加したモルタルの塩化物イオンに対する防錆性能に関する基礎的研究，Vol. 35，No. 1，pp. 1093-1098，2013
- 4) 久保田崇嗣，櫛原弘貴，添田政司，山田正健：亜硝酸塩の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

謝辞：本研究は、一般社団法人九州建設技術管理協会「平成 29 年度建設技術研究開発助成」により実施したものである。ここに、厚くお礼申し上げます。