

亜硝酸 Li を先行剤として用いた腐食を有するひび割れ補修効果に関する基礎的研究

福岡大学 学生会員○大塚柚人 福岡大学 学生会員 山田浩嗣 福岡大学 正会員 樋原弘貴
福岡大学 正会員 添田政司 福岡大学 正会員 村上哲

1. はじめに

腐食ひび割れの補修には、エポキシ樹脂等を注入する工法が一般に用いられている。しかし、補修後の再劣化やひび割れ箇所のみが局部腐食する事例が散見されてきている。亜硝酸リチウムは、鉄筋防錆性能に優れ、再不動態化されているが、補修剤として用いられている知見は少ない。本研究では、まず腐食鉄筋を埋設した模擬ひび割れ供試体実際に亜硝酸リチウムを先行剤として注入した場合の腐食抑制効果について、鉄筋の分極抵抗と腐食重量により評価した。次に、腐食鉄筋に対する亜硝酸リチウムの防錆性能について模擬細孔溶液を用いて自然電位と pH の実験を行った。

2. 実験概要

2.1 ひび割れ注入の先行剤としての防錆性能(シリーズ 1)

シリーズ 1 では、ひび割れ注入の先行剤としての防錆性能を確認するため、図-1 に示すコンクリート供試体を作製した。セメントに早強ポルトランドセメント、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、粗骨材には唐津市産砕石を用いて水セメント比 45%の配合で作製した。供試体は、75×100×200mm のもので、中央部に 0.2mm の模擬ひび割れを導入した。埋設した鉄筋は、φ9mm×150mm の磨き丸鋼で中心位置から±15mm の計 30mm の範囲をグレードⅡ相当に腐食させたものを用いた。供試体作製後は、温度 20℃の環境下で 28 日間湿封養生を行った。表-1 には、先行剤とひび割れ注入剤の水準を示す。先行剤として、市販されている製品 0.4mol/L の亜硝酸リチウム水溶液を 0.8ml ひび割れに注入し、その後Ⅲ種のエポキシ樹脂およびけい酸塩系表面含浸材によってひび割れ補修を行った。その後は、塩害環境を想定して 3%の塩水を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%の乾燥環境へと交互に変化させた乾湿繰り返し試験を実施した。測定項目は、鉛照合電極を用いた自然電位測定、および鉄筋腐食診断機を用いて分極抵抗の測定を行った。また、試験材齢 100 日と 500 日目では、供試体を解体して腐食状況および塩化物イオンの浸透状況を確認した。

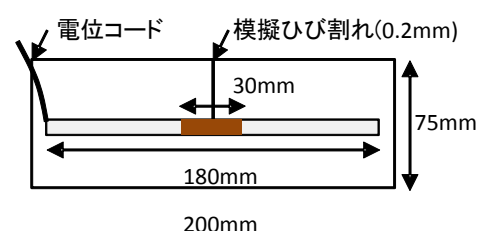


図-1 実験に用いた供試体

表-1 ひび割れ補修の水準

略号	先行剤	注入材
Li-EP	○	エポキシ樹脂
EP	×	
Li-Si	○	けい酸塩
Si	×	

表-2 要因と水準

NaCl 添加量 (g)	Cl ⁻ /NO ₂ ⁻	鉄筋
1	1.0	腐食 健全
2	0.2	
4	0.05	
8		

2.2 模擬細孔溶液を用いた亜硝酸リチウムの防錆性能(シリーズ 2)

シリーズ 2 では、シリーズ 1 より亜硝酸リチウムが腐食した鉄筋に対しても有効であることが分かったため、その効果をより詳細に明らかにするために、コンクリートの細孔溶液を模擬した水溶液中に鉄筋を浸漬させながら防錆性能を評価した。鉄筋は、φ9mm×60mm の磨き丸鋼鉄筋を使用し、健全鉄筋と腐食グレードⅡ程度まで腐食させた鉄筋を用いた。なお、端部 20mm は電位測定用コードをブチルテープで取り付けられている。溶液の水準を表-2 に示す。模擬細孔溶液は、飽和水酸化カルシウム溶液を基本溶液とした。試験は、溶液 200ml を入れたビーカーに鉄筋を浸漬させることで行った。ビーカー内には、電位測定用として飽和塩化銀ガラス電極を入れ、自然電位を常時測定できるようにした。鉄筋が安定電位になるまで静置させた後、NaCl を 1, 2, 4, 8g と水準ごとに溶解させて電位を卑化させた。その後、市販の 0.4mol/L の亜硝酸リチウム水溶液を Cl⁻/NO₂⁻ (モル比) が (1) になるように添加した。経時的に電位の変化が見られなくなった時点で、亜硝酸リチウム水溶液を (0.2), (0.05) となるように順次添加した。また、亜硝酸リチウムを添加した際には、pH メータにて各種溶液中の pH の測定を行った。

3. 結果および考察

3.1 ひび割れ注入の先行剤としての防錆性能(シリーズ 1)

図-2 には、ひび割れ注入供試体にエポキシ樹脂あるいはけい酸塩系表面含浸材による補修において、先行剤の有無による分極抵抗を示す。けい酸塩系表面含浸材による補修を行ったものは、100 日目において先行剤を注入した Si-Li の方が、Si に比べて分極抵抗が高くなっている。しかし、500 日目では先行剤による明確な効果は得られなかった。一方の、EP においては、いずれの材齢においても先行剤を注入したものが注入無しよりも高い値を示した。亜硝酸リチウムによって不動態被膜が再度形成されたものと考えられる。図-3 には、各種供試体の鉄筋腐食量を示す。この結果、腐食量は、いずれの補修方法においても先行剤を注入したものの方が小さくなっており、先行剤を注入することで腐食の進行を抑制できることが分かった。また図-4 には、一例として腐食鉄筋を埋設した供試体の 100 日目と 500 日目の各種全塩化物イオン量を示す。試験日数が進むにつれて全塩化物イオン量は増加傾向にあるが、いずれも亜硝酸リチウムを先行剤として注入した場合には、EP、Si とともに塩化物イオンの浸透が抑制できる結果となった。

3.2 模擬細孔溶液を用いた亜硝酸リチウムの防錆性能(シリーズ 2)

図-5 には、一例として NaCl 添加量 4g における亜硝酸リチウムの添加に伴う自然電位の経時変化を示す。この結果、自然電位は、いずれも NaCl 添加直後から卑化する結果を示した。腐食有りの自然電位は、亜硝酸リチウムを添加した直後から貴化し、亜硝酸の添加量が増加するに従って、貴化した自然電位量も大きくなった。一方の、腐食無し鉄筋の場合には、一旦 NaCl の添加によって自然電位が卑化した後に、緩やかに亜硝酸の添加に伴って電位が貴化する傾向を示した。腐食量の違いによって、亜硝酸塩による 2 次不動態化される傾向が異なることが分かった。図-6 には、 $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ の違いによる NaCl 添加量と pH の関係を示す。この結果、pH 値は、NaCl の添加量が多く、 $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ が低いもの程、低下する結果を示した。このことより、亜硝酸塩をある一定量以上を添加した場合には、pH の低下によって亜硝酸塩をさらに添加しても、さらなる電位の貴化が確認できなかったものと考えられる。

4. まとめ

- 1) 亜硝酸塩を先行剤として注入した場合には、腐食の進展を抑制できることが分かった。
- 2) グレード II 相当の腐食鉄筋に対する亜硝酸塩の効果は、瞬時に自然電位が貴化することが分かった。一方の、健全鉄筋に NaCl を添加して、微量の腐食を発生させたものは、緩やかに電位が貴化する傾向を示した。
- 3) $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ が同等であっても Cl^- 量が多い場合には、 NO_2^- の添加量の増加による pH の低下を招くため、防錆性能が低下する恐れがある。

[参考文献] 1) 松本涼, 樋原弘貴ら: 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, pp.1093-1098, 2013.7

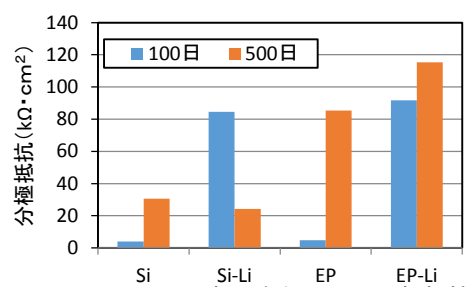


図-2 先行剤の有無による分極抵抗

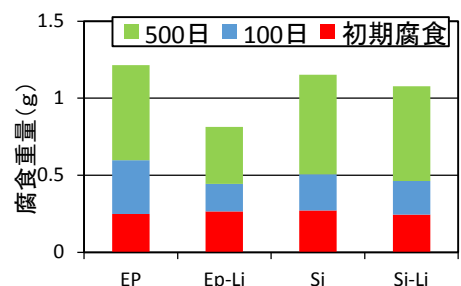


図-3 各種供試体の腐食重量の経時変化

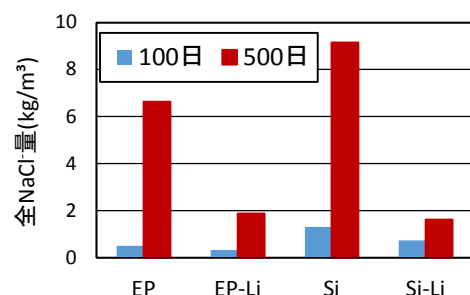


図-4 全塩化物イオン量

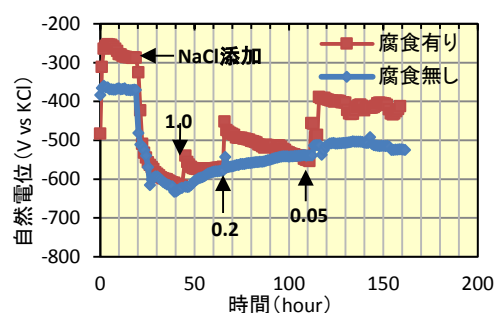


図-5 自然電位の経時変化 (NaCl4g 添加)

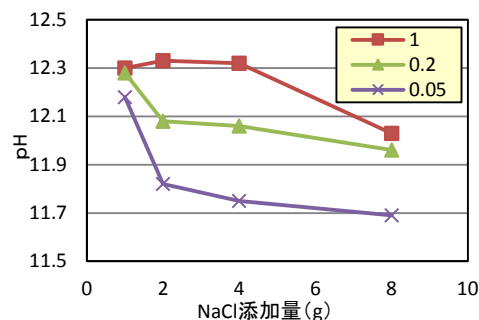


図-6 $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ の違いによる pH と NaCl の関係