

環境条件と亜硝酸リチウム量が及ぼす鉄筋腐食への影響に関する基礎的研究

極東興和（株） 正会員 ○津村 尚侑 極東興和（株） 正会員 三原 孝文
井上建設（株） 正会員 峯松 昇司 宮崎大学 正会員 李 春鶴

1. 研究背景

鉄筋コンクリート(RC)部材の劣化としては、様々な要因がある。そのなかでも、鉄筋の腐食は代表的な劣化形態の一つである。RC部材の鉄筋の腐食については、塩害や中性化により、鉄筋の不働態皮膜が破壊されるのがその主要因である。しかしながら、塩害や中性化が進行するような環境状況においても、コンクリート中の鉄筋への水分供給量を変えることで鉄筋腐食反応を抑制することができると考えられる。

また、鉄筋表面の不働態皮膜を再生させる効果として、亜硝酸イオンが注目されている。亜硝酸イオンは2価の鉄イオン(Fe^{2+})と反応してアノード部(Fe^{2+})からの溶出を防止し、不働態被膜(Fe_2O_3)として鉄筋表面に着床することによって、鉄筋腐食反応を抑制することが確認されている¹⁾。しかしながら、橋台背面側などにおいては、腐食程度や抑制効果を確認することが難しい。

また、李らの研究²⁾によれば、亜硝酸リチウムをモル比(NO_2/Cl)が1.0で圧入した場合、相対湿度の小さい暴露環境では、亜硝酸リチウムの腐食抑制効果が大きく発揮され、相対湿度が大きい場合は、腐食反応が進む可能性があることが確認された。

さらに、亜硝酸リチウムがコンクリートへ浸透することでコンクリート供試体の膨張が抑制されていること³⁾や亜硝酸リチウムは、混合型の鉄筋腐食抑制材としての働きがあり、安定した鉄酸化物を形成することにより、 Cl^- 含有の鉄筋腐食を低減すること⁴⁾が確認されている。

しかしながら、亜硝酸リチウムの最適な使用量は明確ではないところが多いため、本研究では、亜硝酸リチウム

の量と環境条件が鉄筋腐食に及ぼす影響について検討を行う。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

本研究では、亜硝酸リチウムの圧入による NO_2^- と Cl^- のモル比の差異による相対湿度の影響と温度による影響をそれぞれ検討した。本研究の供試体は、橋台などの構造物を模擬するため、早強ポルトランドセメントを用いた。設計基準強度が 24N/mm^2 のコンクリートを用いて、練混ぜの際、予め 8.2kg/m^3 の塩分をコンクリートに添加した。鉄筋は $\phi 13$ (SR295)の丸鋼を用いた。

2.2 供試体の形状寸法

本研究で用いる供試体は、図-1に示すように、 $250\text{mm} \times 250\text{mm} \times 100\text{mm}$ の板状で、鉄筋はかぶりが 23.5mm となるように2本ずつ配置した。

2.3 養生および暴露状況

本研究で用いる供試体は、打ち込み後、3日間湿潤マットでラップし、脱型後5日間水中養生を行った。その後、材齢14日目から材齢87日目まで温度 20°C 、相対湿度が60%程度に設定された恒温恒湿室で暴露した。さらに、材齢65日目から材齢87日目まで、 200mL の水を3回、湛水作業を行うことで鉄筋腐食を促進し、自然電位が -350mV 以下になったことを確認した。亜硝酸リチウム内部圧入量は、コンクリート中の塩化物イオン量に対する亜硝酸イオン量のモル比(NO_2/Cl)が0.6, 1.0, 1.4になるように設定し、写真-1に示すように材齢88日目から材齢135日目にかけて圧入作業を行った。圧入孔は両鉄筋間の中央ラインの位置において、供試体を3等分するように、直径が 10mm 、深

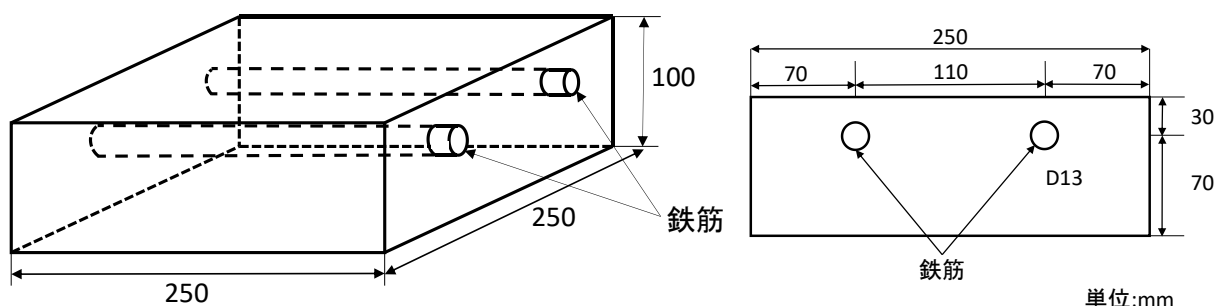


図-1 供試体の形状寸法

キーワード：亜硝酸リチウム、塩害、鉄筋腐食、相対湿度、温度

連絡先：〒732-0052 広島市東区光町2-6-31 極東興和(株)営業本部 Tel 082-261-1204

表-1 自然電位による鉄筋腐食性能評価

自然電位(E) (mV)	鉄筋腐食の可能性
-200<E	90%以上の確率で腐食無
-350<E≤-200	不確定
E≤-350	90%以上の確率で腐食有



写真-1 亜硝酸リチウムの圧入状況

さが 70mm 程度の穴を 2 個削孔した。材齢 144 日目から、温度 20℃に固定し、相対湿度が 40%程度、60%程度、80%程度の3水準とする暴露環境で2体ずつ(ただし、モル比1.0、相対湿度が80%の条件のコンクリート供試体は1体のみ)供試体を暴露した。

また、温度による影響を考慮した研究では、相対湿度を80%に固定し、温度を 10℃, 20℃, 30℃の3水準とする暴露環境に供試体を材齢 144 日目から暴露した。

2.4 測定項目

本研究では、供試体の自然電位を1週間に1回の測定を基本として行った。供試体の自然電位は、完全非破壊型鉄筋腐食探知器および照合電極を併用して自然電位を測定した。なお、照合電極で測定した自然電位は温度補正を行った。自然電位による腐食の判断は、表-1に示すASTMの規格を基準とする⁵⁾。

3. 実験結果および考察

3.1 相対湿度の影響による実験結果

亜硝酸リチウムの圧入後異なる相対湿度条件における自然電位の変化を図-2~4に示す。また、図-5に異なる湿度条件で暴露開始後の自然電位の変化の速さを示す。

相対湿度が 40%程度の暴露環境にある供試体は、他の相対湿度条件に比べて亜硝酸リチウムの圧入量の違いによる自然電位の回復度合いの差が小さく自然電位は貴の傾向にある。

一方で、相対湿度が 60%程度の環境に暴露した供試体は、相対湿度 40%程度の環境に暴露した供試体よりも自然電位の回復が遅いことが確認できる。また、相対湿度 60%程度

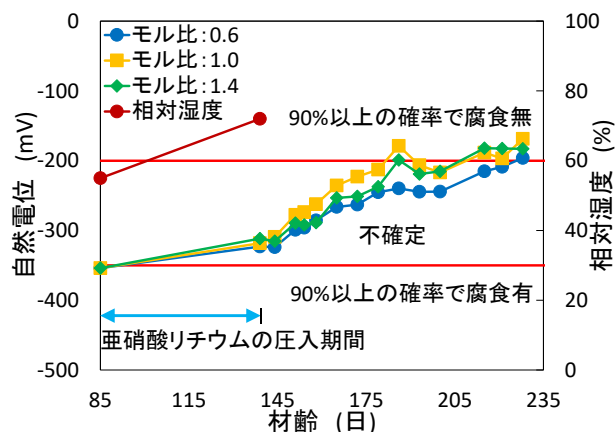


図-2 相対湿度 40%の自然電位

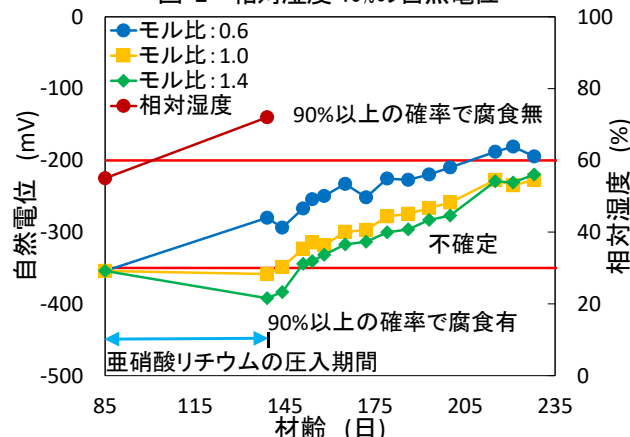


図-3 相対湿度 60%の自然電位

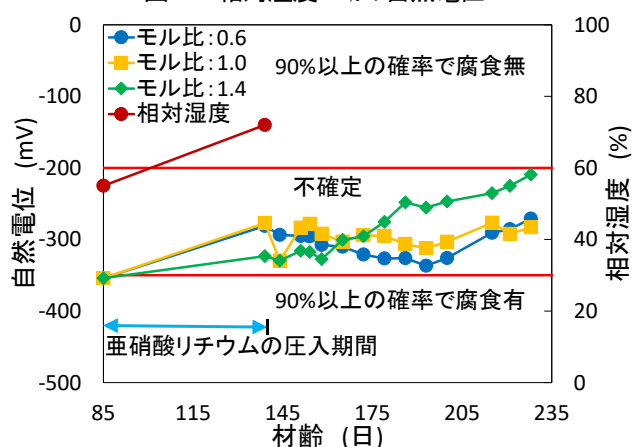


図-4 相対湿度 80%の自然電位

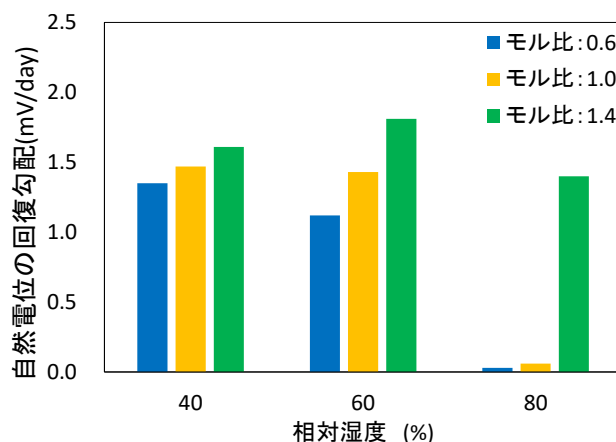


図-5 異なる相対湿度環境の自然電位の回復勾配

の環境は相対湿度 40%程度の暴露環境に比べモル比(NO_2/Cl)が0.6の供試体よりもモル比(NO_2/Cl)が1.4の供試体の方が自然電位の回復が大きい傾向にある。これらは、相対湿度が小さい暴露環境ほど供試体の間隙中の水分が少なくなるため、亜硝酸リチウムの腐食抑制効果により、自然電位の貴方向への傾きが大きくなる。

しかしながら、相対湿度が 80%程度の暴露環境では、異なる傾向を示した。モル比(NO_2/Cl)が0.6の供試体およびモル比(NO_2/Cl)が1.0の供試体では、暴露初期において、自然電位が碑の方向に変化し、その後、材齢 200 日目から自然電位が貴の傾向を示していることが確認できる。これは、供試体の間隙中の水分および亜硝酸リチウムの水分の複合的な影響により自然電位が一旦碑に変化し、その後亜硝酸リチウムの抑制効果により自然電位が回復していると推測される。一方で、モル比(NO_2/Cl)が1.4の供試体は、圧入直後は自然電位がほぼ一定の値を示し、その後、材齢 165 日目から自然電位が回復傾向にあることが確認できる。これは、亜硝酸リチウムの腐食抑制効果によるものであると推測される。

図-5 よりモル比(NO_2/Cl)が0.6 および1.0の供試体は、相対湿度 40%程度の時が最も自然電位が回復し、モル比(NO_2/Cl)が1.4の時相対湿度が60%の時が最も自然電位が回復する傾向にあることが確認できる。また、相対湿度 80%程度の暴露環境でモル比(NO_2/Cl)が0.6 およびモル比(NO_2/Cl)が1.0の供試体は、亜硝酸リチウム圧入直後の自然電位とほぼ変わらないことが確認できる。ゆえに、モル比(NO_2/Cl)が0.6 および1.0の供試体では、相対湿度が低いほど鉄筋腐食抑制効果があることが確認できる。この結果から、相対湿度が低い環境では亜硝酸リチウムが現状でも亜硝酸リチウム量は十分であるが、相対湿度が高い環境では、現状よりも亜硝酸リチウムが必要である可能性が示された。

3.2 温度変化による影響の実験結果

図-6～8 に異なる温度条件にある亜硝酸リチウムの圧入後の自然電位の変化と図-9 に異なる温度条件で暴露開始後の自然電位の変化の速さをそれぞれ示す。

温度 10℃の暴露環境では、モル比(NO_2/Cl)が1.3～1.4の供試体のみ圧入直後から自然電位が回復した。モル比(NO_2/Cl)が0.6～0.7の供試体の自然電位の回復はほぼ見られず、モル比(NO_2/Cl)が0.9～1.1の供試体は自然電位の回復が小さいことが確認できる。モル比(NO_2/Cl)が0.6～0.7 および0.9～1.1の供試体は、供試体の間隙中の水分により自然電位が碑に変化する作用があり、モル比(NO_2/Cl)が1.3～1.4の供試体は亜硝酸リチウムによる鉄筋防食効果が表

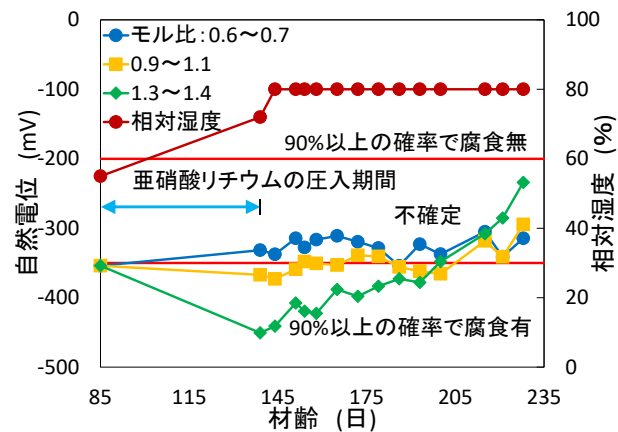


図-6 温度 10℃の自然電位

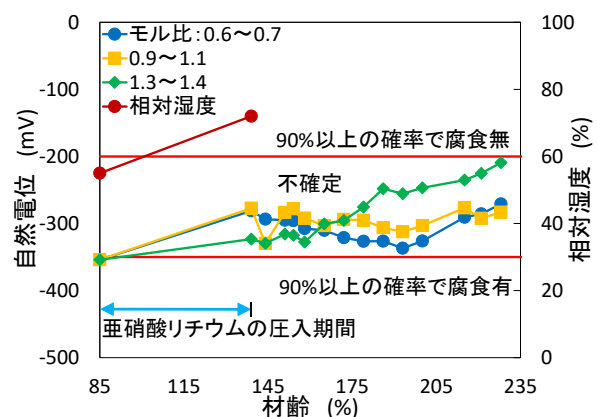


図-7 温度 20℃の自然電位

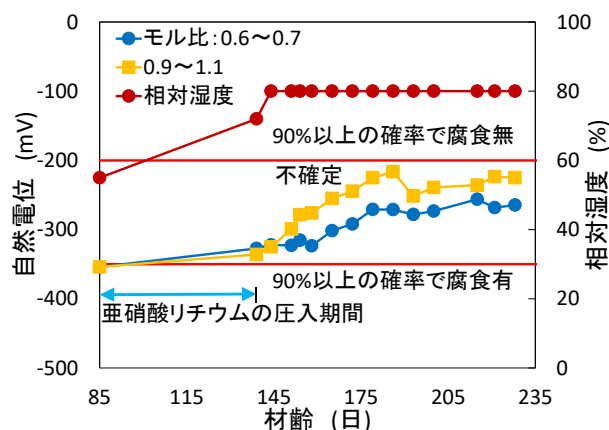


図-8 温度 30℃の自然電位

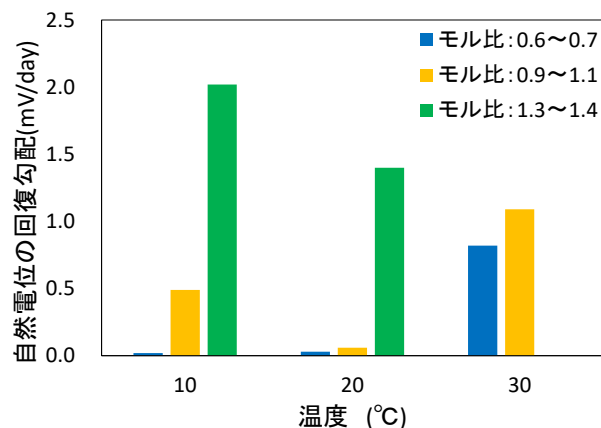


図-9 異なる温度条件の自然電位の変化勾配

れると推測される。

温度 20℃の暴露環境では、モル比(NO_2/Cl)が 0.6~0.7 の供試体およびモル比(NO_2/Cl)が 0.9~1.1 の供試体では、暴露初期において、自然電位が碑の方向に変化し、その後、材齢 200 日目から自然電位が貴の傾向を示していることが確認できる。これは、供試体の間隙中の水分および亜硝酸リチウムの水分の複合的な影響により自然電位が一旦碑に変化し、その後亜硝酸リチウムの抑制効果により自然電位が回復していると推測される。一方で、モル比(NO_2/Cl)が 1.3~1.4 の供試体は、圧入直後は自然電位がほぼ一定の値を示し、その後材齢 165 日目から自然電位が回復傾向にあることが確認できる。これは、亜硝酸リチウムの腐食抑制効果によるものと推測される。

温度が 30℃の環境に暴露されている供試体は暴露開始後にいち早く自然電位が貴に変化したが、材齢 179 日目から自然電位がほぼ一定の傾向になった。モル比(NO_2/Cl)が 0.6~0.7 の供試体よりもモル比(NO_2/Cl)が 0.9~1.1 の供試体の方が自然電位の回復が大きいことが確認できる。暴露開始直後は供試体の間隙中の水分が逸散することによって亜硝酸リチウムの鉄筋腐食抑制効果が発揮されたが、その後供試体への水分供給量と水分逸散量が平衡となったため自然電位変化が一定になったと推測される。

図-9 より、モル比(NO_2/Cl)が 1.3~1.4 の時は温度 10℃の時が最も鉄筋腐食抑制効果が発揮され、モル比(NO_2/Cl)が 0.6~0.7 および 0.9~1.1 の時は、温度 30℃の時が最も鉄筋腐食抑制効果が発揮されることが確認できた。また、モル比(NO_2/Cl)が 1.3~1.4 の供試体は温度が上昇するにつれ亜硝酸リチウムの鉄筋腐食抑制効果が小さくなり、モル比(NO_2/Cl)が 0.6~0.7 の供試体は温度が上昇すると鉄筋腐食抑制効果が大きくなることが確認された。これらの結果から、相対湿度が低い環境では亜硝酸リチウムが現状でも亜硝酸リチウム量は十分であるが、相対湿度が高い環境では、現状よりも亜硝酸リチウムが必要である可能性が示された。

4. まとめ

本研究において得られた知見を以下のようにまとめる。

- (1) 異なる相対湿度条件において、相対湿度が低い環境では現状よりも回復度合いは小さいが、亜硝酸リチウムの鉄筋腐食抑制効果があることを確認することができた。また、相対湿度が高いと環境では亜硝酸リチウムの圧入量が少なく鉄筋腐食抑制効果があまり確認できず、圧入量が多いと鉄筋腐食抑制効果あることが確認できた。これらの結果から、相対湿度が低い環境では亜硝酸リチウムの圧入量は少なくともよく、相対湿

度が高い環境では、現状よりも多くの亜硝酸リチウムの圧入量が必要である可能性が示された。

- (2) 異なる温度条件において、温度が低い環境では亜硝酸リチウムの圧入量が少なく鉄筋腐食抑制効果が確認できず、圧入量が多いと鉄筋腐食抑制効果あることが確認できた。これによって、温度が低い環境では亜硝酸リチウムの量が必要であることが確認された。また、温度が高い環境では亜硝酸リチウムの鉄筋腐食抑制効果があるが、水分の供給・逸散の影響を受けることが確認できた。
- (3) 自然電位の回復において温度による水分移動および亜硝酸リチウムによる鉄筋腐食抑制効果、鉄筋腐食の促進に関する化学反応の温度依存性について今後検討が必要であることが確認できた。

参考文献

- 1) 一般社会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の維持管理, pp.37-38, 2014.
- 2) 李春鶴, 江良和徳, 辻幸和, 郭度連: 相対湿度および亜硝酸リチウムが鉄筋腐食に及ぼす影響に関する基礎的研究, コンクリート年次論文集, Vol.39, No.1, pp.973-978, 2017.
- 3) 横山直哉, 上田隆雄, 高玉荃, 塚越雅幸: フライアッシュと亜硝酸リチウムを用いた断面修復材料の適用性に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.38, No.1, pp.1905-1910, 2016.
- 4) Hwa-Sung Ryu, Jitendra Kumar Singh, Han-Seung Lee, Mohamaed A. Ismail, Won-Jun Park : Effect of LiNO_2 inhibitor on corrosion characteristics of steel rebar in saturated Ca(OH)_2 solution containing NaCl : An electrochemical study, Construction and building Materials, Vol.133, pp387-396, 2017.
- 5) ASTM C 876-99 : Standard test method for half cell potentials of reinforcing steel in concrete, Annual book of ASTM standards, Vol.03, No.2, pp.11-16, 1999.