

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656270

研究課題名(和文)鉄筋のマクロセル腐食を考慮した亜硝酸リチウム圧入工法の開発

研究課題名(英文)Development of LiNO₂ Injection Method Considering Macrocell Corrosion

研究代表者

宮川 豊章 (Toyoaki, MIYAGAWA)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80093318

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円、(間接経費) 840,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、まず亜硝酸イオンの作用メカニズムについて検討を行った。その結果、亜硝酸イオンはアノード反応を抑制し、腐食電位を貴化させることにより腐食抑制効果を発揮することが明らかになった。そのため、同一鉄筋上で亜硝酸イオンの濃度差が生じるとマクロセル腐食につながる可能性が考えられたため、亜硝酸イオンの濃度差がマクロセル腐食に与える影響についての検討を行った。その結果、コンクリートの溶液抵抗が高いため、ほとんどマクロセル腐食のリスクはないことが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：In this study, at first, corrosion preventing mechanism of nitrite ion was investigated. As a result, it was made clear that nitrite ion control anode reaction and consequently keep corrosion potential noble. The fact means there is possibility macrocell corrosion occur in case difference of nitrite ion concentration exist on the same steel bar. Then, influence of nitrite ion concentration on macrocell corrosion was also investigated. As a result, it was made clear risk of macrocell corrosion is little because concrete resistance is sufficiently high.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木材料・施工・建設マネジメント

キーワード：コンクリート 亜硝酸イオン 腐食抑制剤

1. 研究開始当初の背景

近年、アルカリシリカ反応(以下、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。これは、亜硝酸リチウム中のリチウムイオンに ASR 抑制効果があるためである。一方で、亜硝酸イオンには鋼材腐食抑制効果があるため、ASR により生じたひび割れを通じて水や酸素、塩化物イオンなどの腐食因子が侵入することにより発生する鋼材腐食の抑制効果も期待されている。また、この理由により、断面修復を行う際に補修部に亜硝酸リチウムを混入する場合やコンクリート表面に塗布して用いる場合もある。しかし、亜硝酸イオンの作用メカニズムには不明な点も多く、亜硝酸イオンの効果やマクロセル腐食のリスクを十分に評価できていないのが現状である。

また、既設構造物に亜硝酸リチウムを用いる補修工法を適用する際には、内部の鋼材が既に腐食している可能性も考えられる。腐食を生じると鋼材表面の状態が変わり、さらに腐食環境が違えば、生じる腐食生成物も異なるため、亜硝酸イオンの効果に違いが生じる可能性も考えられるが、腐食鋼材に対する亜硝酸イオンの効果を検討した事例はほとんどなく、その効果については明らかになっていない。

そこで、本研究課題では亜硝酸リチウムの添加方法や鋼材の腐食状態を要因として、モルタル中の鋼材の分極試験を行い、得られた結果を元に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について考察することとする。さらに、亜硝酸リチウムを圧入により添加した場合や断面修復部に添加した場合に生じるマクロセル電流の計測を行い、亜硝酸イオンの濃度勾配がマクロセル腐食に与える影響について検討を行うこととする。

また、亜硝酸リチウム圧入工法は経験的に ASR 抑制効果があるとされる 300~500mm の間隔で圧入が行われているのが現状であり、亜硝酸イオンの濃度差に起因するマクロセル腐食のリスクは考えられていない。そのため、マクロセル腐食の影響も考慮した圧入工法を提案することとする。

2. 研究の目的

亜硝酸リチウム圧入工法では、コンクリート構造物の特性や劣化の程度により、様々な圧力や圧入量が用いられている。そのため、本研究課題では以下の点について明らかにすることとする。(1)亜硝酸イオンの作用メカニズムを明らかにする(2)様々な圧力や圧入量を用いた場合に対応できる亜硝酸イオンの圧力浸透モデルの作成(3)現行の工法におけるマクロセル腐食の可能性についての検討(4)マクロセル腐食を生じさせないような工法の提案

3. 研究の方法

(1) 亜硝酸リチウムの添加方法や鋼材の腐食状態を要因として、モルタル中の鋼材の分極試験を行い、得られた結果を元に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について検討を行った。実験要因は亜硝酸イオンの添加方法および鋼材の腐食状態とし、添加方法としては、混入なし、練り混ぜ時に混入、養生後に塗布の3種類とし、鋼材の腐食状態は腐食無し、乾湿繰り返しによる腐食、塩水散布による腐食の3種類とした。乾湿繰り返しについては、40°C90%RHの環境下で6日間存置した後、1日間の乾燥を1サイクルとして2サイクル行った。塩水散布は3%のNaCl水溶液を1日5回散布することを1週間繰り返した。腐食鉄筋は事前に腐食させたものを打設時に用いた。

(2) 亜硝酸イオン圧入工法における亜硝酸イオンの濃度分布を化学分析により求め、亜硝酸イオン圧入工法を行った際の濃度分布推定式について検討を行った。分析はナフチルエチレンジアミン吸光光度法(JIS K 0102)により行い、分析試料は、分析位置から採取したコンクリート 1.0g を粉末にし、可溶性塩分滴定の手法に基づき、60°Cの蒸留水 100mL に 30 分間溶出した後、ろ過することにより得た。

(3) 亜硝酸イオン濃度差がマクロセル腐食に与える影響について検討するために、亜硝酸イオン濃度を調整したコンクリート供試体を打継ぎ、内部に分割鉄筋を配置することにより、マクロセル電流の経時変化を測定した。断面修復部のモルタルは W/C=40%の 1:3 モルタルを基準とし、ポリマー量を調整して作製した。実験要因は、断面修復部のポリマー量 (P/C=0, 1, 10%の3種類) および亜硝酸イオン量 (0, 13, 55kg/m³の3種類) とし、それぞれの組み合わせにつき1体、合計9体の試験体について養生終了から2週間後、5週間後および8週間後にマクロセル電流の測定を行った。断面修復部のポリマー量は電気抵抗を変化させるために調整している。

4. 研究成果

(1) 亜硝酸イオンの作用メカニズム

その結果、亜硝酸イオンはアノード反応を抑制し、腐食電位を貴化させることにより腐食抑制効果を発揮することが明らかになった。また、コンクリート表面に塗布をした場合でも短期間である程度の腐食抑制効果が得られることが分かった。腐食鋼材に対する影響としては、塩水散布で腐食した鋼材に対してはアノード反応を抑制したが、乾湿繰り返しで腐食した鋼材に対してはアノード反応が大きくなり、カソード反応が小さくなる傾向が得られた。これは、亜硝酸イオンを添加することによりコンクリート中の pH が変化し γ -FeOOH が Fe_3O_4 に変化する反応を抑

止したことによると考えられる。

(2) 亜硝酸リチウム圧入工法により生じる濃度勾配

亜硝酸リチウム圧入工法を行った後の亜硝酸イオンの濃度分布の経時変化を測定した結果、圧入後7日後と190日後で分布に大きな変化が見られなかった。したがって、作成した亜硝酸イオン濃度推定式を用いてある程度圧入後の時間が経過した構造物でも亜硝酸イオン濃度分布を推定できると考えられる。一方でマクロセル電流の変化を見てみると、マクロセル電流は時間の経過とともに小さくなる傾向が得られた。したがって、このマクロセル電流の変化は亜硝酸イオンの拡散に伴うものではなく、コンクリートの水和反応が進行したことによりコンクリート抵抗が大きくなったことが原因であると考えられる。

(3) 亜硝酸イオンの濃度差がマクロセル腐食に与える影響

亜硝酸リチウム圧入工法ではマクロセル腐食はほとんど生じなかったが、断面修復部に適用するなど、より大きな濃度差が生じる使い方をすることがある。そこで、断面修復部に亜硝酸イオンを練り混ぜる場合を再現した試験体を作製し、マクロセル電流の経時変化を測定した。その結果、圧入工法を行った時と同様に、マクロセル電流は時間の経過とともに小さくなることが確認され、約56日後には無視できる程度に小さくなることが確認された。

(4) 結論

亜硝酸イオンは鉄筋のアノード特性を変化させることで腐食抑制効果を発揮するが、腐食生成物の状態によってはpH変化に伴うカソード反応の変化が生じることもある。しかし、亜硝酸イオンの濃度差に起因するマクロセル腐食はほとんど生じないことが明らかとなった。これは、コンクリートの電気抵抗が高いため、亜硝酸イオンの濃度差で生じる電位差をコンクリート抵抗が消費してしまうことで実質的な起電力が小さくなることによると考えられる。

一方で本研究においてコンクリート表面に塗布した場合でも短期間で腐食抑制効果が得られた。これは、ある程度乾燥したコンクリートに対して塗布した場合に、水分移動に伴い亜硝酸イオンが浸透したためであると考えられる。圧入工法や断面修復部に適用するなどの利用が多いが、マクロセル腐食のリスクが小さいことは分かったものの、必ずしも必要な個所に必要量供給できるとは限らないという問題点もある。コンクリート表面に塗布する手法も構造物によっては有効であると考えられる。そのためには、今後どのような状態のコンクリート構造物に亜硝酸イオンの塗布が適用できるのかを検討する必要がある。コンクリートの状態と亜硝酸イオンの浸透量、鋼材表面での亜硝酸イオン濃度などの関係性を明らかにすることが重

要であると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

- (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, Vol.63, No.10, 2014 (投稿中)

〔学会発表〕(計3件)

- (1) 高谷哲, 内藤智大, 須藤裕司, 山本貴士, 宮川豊章: 亜硝酸イオン濃度勾配がマクロセル腐食に与える影響に関する基礎的研究, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, Vol.12, pp.483-488, 2012
- (2) 内藤智大, 高谷哲, 須藤裕司, 山本貴士, 宮川豊章: LiNO_2 圧入工法における NO_2 の濃度分布に関する研究, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, Vol.13, pp.529-534, 2013
- (3) 高谷哲, 須藤裕司, 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, 2014

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮川豊章 (京都大学)

研究者番号：80093318

(2)研究分担者

山本貴士（京都大学）

研究者番号：70335199

高谷哲（京都大学）

研究者番号：40554209

(3)連携研究者

()

研究者番号：