

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：37111

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420469

研究課題名(和文)防錆性能を有する断面修復材の開発に関する研究

研究課題名(英文)Study on the development of section recovery material with against corrosion

研究代表者

添田 政司 (SOEDA, Masashi)

福岡大学・工学部・教授

研究者番号：50148871

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：ポリマーセメントに亜硝酸塩を添加した防錆モルタルを作製し、亜硝酸塩の種類や添加量の違いが耐久性や防錆性能に及ぼす影響について明らかにし、断面修復工法への適用性について検討した。亜硝酸塩を添加することで、強度増進がなされ、中性化および塩化物イオンに対する抵抗性が向上する。腐食発生限界塩物量は、亜硝酸塩濃度0.15mol/Lで概ね10kg/m³であり、塩化物イオンの浸透抑制および防錆性能を考慮すると、腐食発生までの期間をかぶり2cmにおいて、約7倍程度となる。防錆モルタルを断面修復材として使用した場合には、既存部に亜硝酸塩が拡散することで再劣化の要因であるマクロセル腐食を抑制できることを示した。

研究成果の概要(英文)：From the viewpoints of maintenance and life cycle management, the damaged concrete due to chloride attack, carbonation and so on, has been repaired using various materials and method. With partial section recovery method, damaged concrete can be restored to their original state after the removal of the deteriorated concrete areas. However, it has been pointed out that section recovery has a risk of re-deterioration when the corrosion inhibitor cannot be applied to every inch of rebar. In recent years, nitrite has been drawing attention for high protection of corrosion of rebar. Re-deterioration problem due to the defect of coating of corrosion inhibitor are expected to be solved when using polymer cement mortar with nitrite to section recovery method. Therefore, lithium and calcium nitrite are focused upon and experimental examinations were carried out in order to clarify the effects of difference between nitrite species and concentration of nitrite in polymer cement mortar.

研究分野：コンクリート工学

キーワード：亜硝酸リチウム 亜硝酸カルシウム 断面修復工法 ポリマーセメントモルタル 鉄筋腐食 マクロセル腐食

1. 研究開始当初の背景

我が国では、戦後の経済復興から高度成長期を経て現在に至るまで、社会基盤を形成する土木構造物の整備拡充が行われてきた。特に高度経済成長期に集中的に土木構造物が整備されており、構造物の老朽化は急速に進んでいる。近年では、建設後の10年~20年という早い時期に、中性化、塩害、アルカリ骨材反応、化学的侵食等により鉄筋コンクリート構造物が早期劣化に至る事例が数多く報告されており、社会的な問題となっている。特に、塩害や中性化を原因とする鉄筋腐食により橋梁等のコンクリート剥離や落下事故が発生しており、第三者への影響も懸念されている。そのため、補修工事においては、橋梁等などは長期間の封鎖は難しく、工期の短縮が望まれている。また、補修方法の1つとして、断面修復工法が行われている。断面修復工法とは、劣化または損傷によって損失した断面やコンクリート劣化部を除去した断面を、当初の断面寸法に復旧する工法である。さらに、鉄筋位置まで劣化因子が侵入した構造物に対しては、鉄筋位置まではつり出した後、鉄筋への防錆材の塗装も行われている。断面修復工法に用いられる一般的な補修材料として、ポリマーセメントモルタルやエポキシ樹脂系鉄筋防錆材が使用されているが、実際には(1)鉄筋を完全にはつりだせない(2)はつりだせても防錆材を鉄筋の細部まで塗布できない場合などにより再劣化することが危惧されている。

2. 研究の目的

その様な中で、鉄筋防錆効果の高い亜硝酸塩の適用が再着目されつつあり、この亜硝酸塩を予めポリマーセメントモルタル(略号:PCM)に添加し、防錆効果をモルタル自体に持たせる取り組みがなされている。モルタル自体に防食効果を持たせることで、前述した(1)(2)の問題や、鉄筋防錆材を塗布する工程を無くし工期短縮を図ると同時にモルタル自体の高い中性化や塩化物イオン抑制効果の付与が期待されている。ただし、ポリマーセメントモルタルに混和する亜硝酸塩の種類や濃度がモルタルの耐久性向上や防錆性能等に与える影響については定量的な評価はなされていない。

本研究は、上記の課題に対して亜硝酸塩の種類や添加量による耐久性向上効果や防錆性能を定量的に明らかにするとともに、亜硝酸塩を混和したポリマーセメントモルタルの断面修復工法への適用性について検討することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) ポリマーセメントの耐久性評価

ポリマーセメントモルタル(以下、PCM)に亜硝酸塩を添加した場合の性能評価を行った。亜硝酸塩の種類を亜硝酸リチウムおよびカルシウムとし、添加濃度を変えて練混ぜ

水に対して亜硝酸塩水溶液を置換した。試験項目として、施工性に与える影響を明らかにするために、フロー試験を実施および塩水浸漬試験、中性化促進試験等を実施した。

(2) 塩化物イオンに対する防錆性能

亜硝酸リチウムおよび亜硝酸カルシウムを対象として、各種亜硝酸塩濃度を变化させたPCMを用いて、乾湿環境下における重量変化、腐食実験等を実施し、亜硝酸塩の種類や濃度の違いが鉄筋防錆効果に与える影響について検討を行った。腐食実験では、40×40×100mmの角柱モルタルの中に、かぶり10mm位置に9mmの磨き丸鋼鉄筋を埋設したものをを用いた。塩化物イオンの供試体中への浸透方法は、供試体の打設側面にペットボトルの口が埋設鉄筋上に位置するように設置し、温度20±2℃、湿度60%の環境下で、ペットボトル内に濃度10%のNaCl水溶液を溜めて行った。鉄筋腐食の判定は、鉛照合電極を用いて自然電位を3日おきに測定し、この値を飽和硫酸銅電極での測定値に変換して、ASTM C876における腐食判定基準である-350mVよりも卑になった場合を腐食発生とした。腐食発生と判定された場合には、翌日にも自然電位を再測定し値を確認した後、直ちに供試体を解体して、かぶり位置の塩化物イオン濃度を測定した。

(3) 断面修復工法への適用性

亜硝酸塩モルタルの断面修復材への適用性の評価については、分割鉄筋を埋設したポリマーセメントモルタルを作製して、鉄筋間に流れるマクロセル電流量およびマイクロセル電流量によって評価した。具体的には、補修部の亜硝酸塩の濃度の違いが、既存部のマクロセル腐食やマイクロセル腐食に与える影響について検討を行った。既存部を想定したモルタルは、予め塩化物を混和し、補修部には、練り混ぜ水に対して、亜硝酸リチウムを0,25,50%の割合で置換している(図-1)。打設後は、1日間の湿潤養生を行って、隣接するリード線を全て連結させて導通した。測定は、導通させてから7日後から計測をはじめ、その間は、温度20℃、湿度60%の環境に静置させた。その後の試験環境は、温度20℃湿度90%とした。測定項目は、自然電位、コンクリート抵抗、要素間の電流、分極抵抗とした。また、試験開始84日目で解体して、腐食状況を確認した。

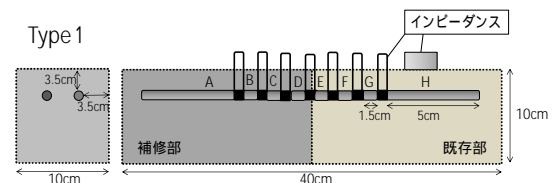


図 1 供試体概要

4. 研究成果

(1) ポリマーセメントの耐久性評価

図-2に、亜硝酸塩濃度とフロー値の関係を示す。亜硝酸塩の種類に拘らず、添加量が増えるに従って、フロー値が小さくなり、流動性が低下することが分かった。亜硝酸塩の種類による違いについて見ると、Liに比べてCaの方が添加量に対するフロー値の低下割合は大きかった。Caを練混ぜ水に対して0.0057mol/L添加した場合には、フロー値が128mmとなり、打設が辛うじて可能な状態であった。また、亜硝酸Caの添加量をさらに増やした場合には、異常凝結を起こし、練混ぜも困難であった。これは、亜硝酸Caがセメント中のSiと瞬時に反応することで、けい酸カルシウムが生成されることによると考えられる。一方、亜硝酸Liの場合には、0.3mol/L以上の添加を試みたが、脱型後においてもモルタルが固化しておらず、指で押すと変形する状態であった。亜硝酸Liの場合は、Caに比べて大量に添加可能であるが、ある一定以上の範囲を超えると凝結時間が長くなるといった問題が確認された。

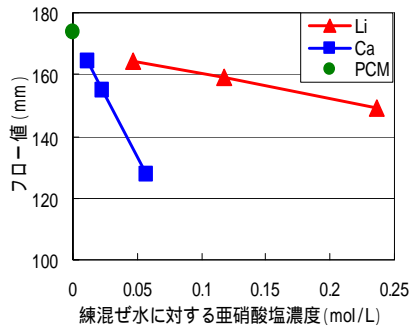


図-2 亜硝酸塩濃度とフロー値

図-3には、練混ぜ水に対する各種亜硝酸塩濃度と圧縮強度の関係を示す。この結果、いずれの材齢においても亜硝酸塩濃度が増加するに従って、圧縮強度が増加し、亜硝酸塩濃度と強度との間に相関性が確認された。

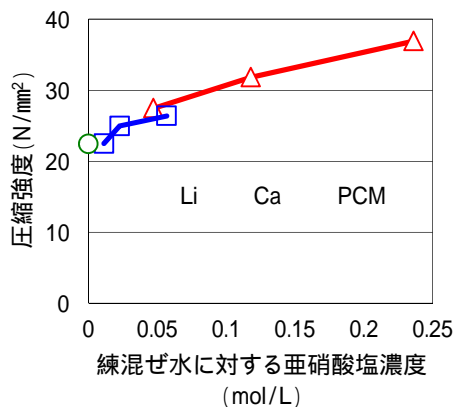


図-3 亜硝酸塩濃度と圧縮強度の関係

図-4には、促進材齢91日目における中性化深さと亜硝酸塩濃度との関係を示す。いずれの種類も亜硝酸塩濃度が高くなるに従って、中性化深さが小さくなる結果を示した。

特に、亜硝酸塩を0.1mol/L以上の濃度になると、中性化は殆ど進行していない。気中養生を行った場合でも亜硝酸塩には、高い保水性があるため、モルタルの内部養生が十分に なされて緻密になったことによるものと考えられた。さらに、高い保水性を保持しているためにCO₂の侵入が抑制され、加えて侵入したCO₂は、モルタル中のLiと優先的に反応するため、Ca(OH)₂の周囲に炭酸Liが形成されることで(写真-1)、CO₂との接触が抑制されたことによる複合的な要因によって顕著な中性化抑制がなされていることが分かった。よって、高濃度に亜硝酸Liを添加した場合には、全く中性化が進行しない結果を示している。

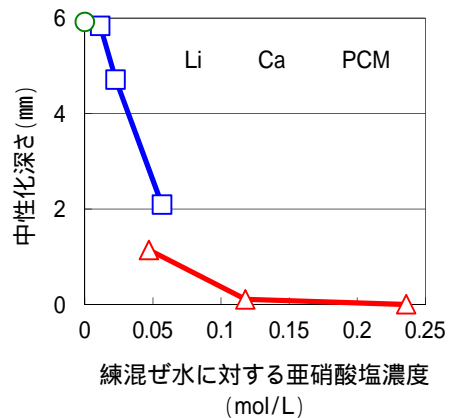


図-4 亜硝酸塩濃度と圧縮強度の関係

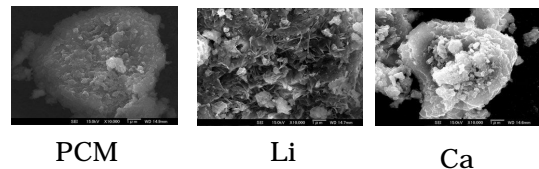


写真-1 モルタル中のSEM画像

図-5には、一例として材齢28日供試体を用いた塩水浸漬3カ月時における亜硝酸塩濃度と見かけの拡散係数を示す。

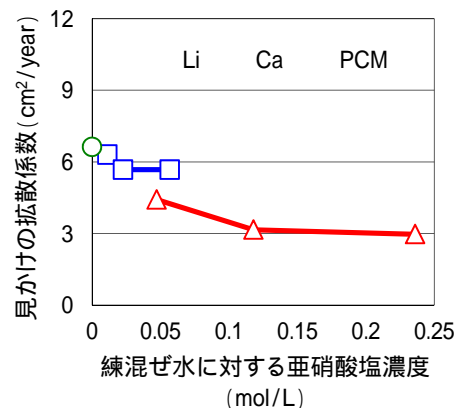


図-5 亜硝酸塩濃度と見かけの拡散係数

いずれの養生材齢においても亜硝酸塩を混和することで、見かけの拡散係数は、小さくなる結果を示したが、中性化に見られた様な亜硝酸塩の添加による顕著な塩化物イオンに対する抵抗性の向上は確認されなかった。亜硝酸 Li の場合には、多少なりとも添加することで、見かけの拡散係数は、小さくなっているが、亜硝酸 Ca の場合には、濃度に拘らず、PCM と大差ない結果を示している。

(2) 塩化物イオンに対する防錆性能

図 - 6 は、養生期間 28 日における各種供試体の自然電位の経時変化を示す。PCM の自然電位は、119 日目で 3 体のいずれもが腐食判定領域に達しており、亜硝酸塩を添加した場合には、腐食するまでの期間が長くなる結果を示している。以上のことから、亜硝酸塩の種類に関らず、濃度が増加するに従って防錆効果が高まり、概ね腐食発生期間を 6~7 倍になることが分かった。これは、亜硝酸イオンによる不動態被膜の保護や塩化物イオンに対する抵抗性が向上したことによるものである。

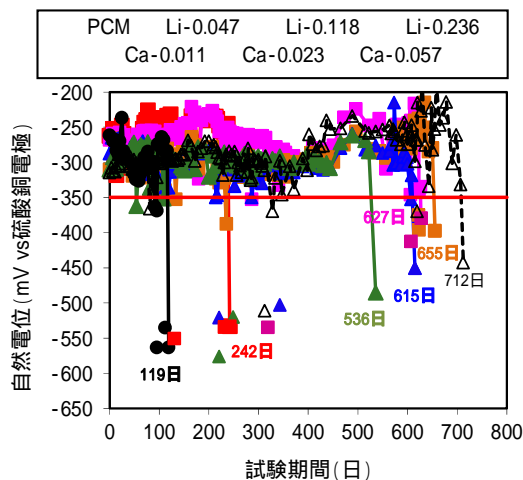


図-6 自然電位分布

図 - 7 は、亜硝酸カルシウムおよび亜硝酸リチウムを添加した供試体のかぶり位置における全塩化物イオン濃度と亜硝酸イオン濃度の比 (Cl^-/NO_2^-) を示す。なお、亜硝酸塩を添加した場合には、長期的になると塩化物イオンの固定化能力に違いが確認されなかったため、全塩化物イオン濃度を用いて評価している。この結果、いずれの亜硝酸塩においても、濃度が高くなるに従って、 Cl^-/NO_2^- は減少しており、 0.1mol/L 以上になると、あまり変動が見られなくなっている。しかしながら、同濃度付近の亜硝酸カルシウムとリチウムの Cl^-/NO_2^- に大きな差異がなかったのに対し、図 - 6 に示した腐食発生までの期間では、種類による明確な違いが確認されている。よって、 Cl^-/NO_2^- を用いて防錆モルタルの腐食発生時期を予測する場合には、亜硝酸塩による含水状態の違いを考慮する

必要がある。この結果を踏まえると、PCM の腐食発生限界塩化物イオン量は、 1.5kg/m^3 程度であり、亜硝酸塩濃度を 0.15mol/L で概ね 10kg/m^3 であった。

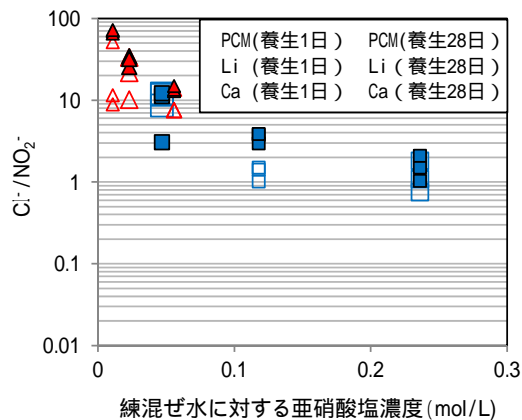


図-7 亜硝酸塩濃度と Cl^-/NO_2^- の関係

(3) 断面修復工法への適用性

図 - 8 は、鉄筋位置ごとの腐食重量を示す。この結果、亜硝酸塩の添加率 0% では、境界部の D, E 位置および H 位置で明確な腐食が確認された。一方の、添加率 25% においては、補修部の A~D 位置での腐食は見られず、既存部のみに腐食が確認された。補修部の測定位置において腐食電流が確認されているが、亜硝酸塩の防錆効果によって腐食が抑制されたと考えられる。添加率 50% になると、既存側の端部 G, H 位置のみで腐食を確認した。

図 - 9 には、補修部から亜硝酸イオンが拡散したとされる既存部での亜硝酸イオン濃度分布を示す。添加率 25% では、 2cm 程度までの拡散範囲であったのに対し、添加率 50% になると概ね 4cm 程度までの範囲で拡散していた。特に、添加率 50% では、高濃度の亜硝酸イオンが既存部に拡散しており、拡散範囲においては、腐食が進行する条件下でも腐食が抑制されていることが分かった。

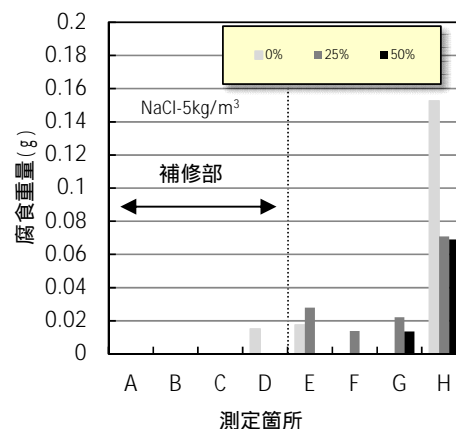


図 - 8 腐食発生時の Cl^-/NO_2^-

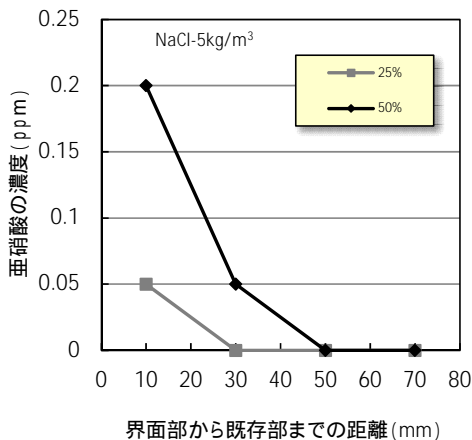


図-9 既存部における亜硝酸濃度

図-10は、既存部における定期測定で得られたマクロセル電流密度とマイクロセル電流密度の総和を示したものである。なお、参考として既存部の総腐食重量も併記している。添加率が増加するに従って総電流密度も減少する結果となった。添加率0%では、既存部の主たる腐食は、マイクロセルによるものであったのに対し、添加率25%になるとマイクロセルとマクロセルの両者の影響を受けている。亜硝酸塩を添加することで逆にマクロセル腐食が増加することが分かった。ただし、添加率50%になると、マイクロセルおよびマクロセルの両者の電流密度が減少している。

亜硝酸塩の添加率によって既存部と補修部の電位差は、大きくなるが、亜硝酸塩を高濃度に添加した場合には、亜硝酸イオンの既存部へ拡散することで界面部のマクロセルおよびマイクロセルの両者の腐食を低減でき、マクロセルによる再劣化の抑制がなされる。

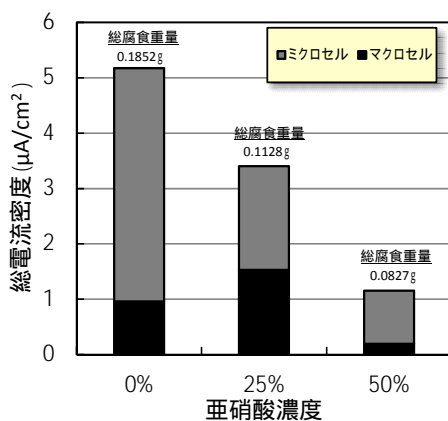


図-10 総腐食電流密度と総腐食重量

以上のことから、亜硝酸塩を添加したポリマーセメントモルタルを断面修復材として使用することで、補修部の耐久性向上および防錆性能を付与でき、さらに既存部の防錆も図られることが示された。今後の補修に対して、高耐久性で再劣化を抑制できる有用な補

修材料としての利用が期待できる。

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4件)

- 西嶋大貴, 櫛原弘貴, 添田政司, 三浦明, 金堀雄伍, Fundamental study on the corrosion prevention property of nitrite in mortar by electrochemical evaluation, 査読有, proceedings of East Asia-Pacific Conference on Structural Engineering and Construction, Vol.14, pp.1765-1769, 2016.1
- 西嶋大貴, 櫛原弘貴, 添田政司, 三浦明, 部分断面修復としてポリマーセメントモルタルと表面含浸材の併用による防錆効果に関する研究, 査読有, 日本コンクリート工学年次論文集, Vol.37, pp.1663-1668, 2015.7
- 櫛原弘貴, 添田政司, 西嶋大貴, 金堀雄伍, 三浦明, Study on the effectiveness against corrosion of nitrite, 査読有, International Conference on the Regeneration and Conservation of Concrete Structures, Vol.1, CD-ROM, 2015.6
- 松本涼, 櫛原弘貴, 添田政司, 亜硝酸塩の濃度や種類の違いがモルタル中への塩化物イオンの浸透および鉄筋防錆に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, 査読有, Vol.36, pp.1222-1227, 2014.7

[学会発表](計3件)

- 西嶋大貴, 櫛原弘貴, 添田政司, 電気化学的手法による各種溶液中での亜硝酸塩の防錆評価, 沖縄・琉球大学, 土木学会西部支部研究発表会, 2015.3
- 松本涼, 櫛原弘貴, 添田政司, 林亮太, 炭酸リチウムがポリマーセメントモルタルの強度および耐久性向上に与える影響, 土木学会全国大会第68回年次学術講演概要集, 千葉・日本大学, 2013.9
- 岩隈大, 櫛原弘貴, 添田政司, 松本涼, 林亮太, 塩化物イオンに対する各種亜硝酸塩の鉄筋防錆効果に関する研究, 土木学会西部支部研究発表会, 熊本・熊本大学, pp.747-745, 2013.3

6. 研究組織

(1)研究代表者

添田 政司 (SOEDA, Masashi)
福岡大学大学院・工学部・教授
研究者番号: 50148871

(2)研究分担者

櫛原 弘貴 (HAZEHARA, Hirotaka)
福岡大学・工学部・助教
研究者番号: 70580182