

論文 LiNO₂圧入工法における NO₂⁻の濃度分布に関する研究

内藤 智大^{*1}, 高谷 哲^{*2}, 須藤 裕司^{*3}, 山本 貴士^{*4}, 宮川 豊章^{*5}

Concentration Distribution of NO₂⁻ Caused by LiNO₂ Injection Method

Tomohiro NAITO^{*1}, Satoshi TAKAYA^{*2}, Yuhji SUDOH^{*3},
Takashi YAMAMOTO^{*4} and Toyoaki MIYAGAWA^{*5}

要旨： ASR 劣化したコンクリート構造物に亜硝酸リチウム圧入工法を適用する場合、圧入によってコンクリート内部での亜硝酸イオン濃度勾配が大きくなると、鋼材のマクロセル腐食が発生する可能性が指摘されている。そこで本研究では、亜硝酸リチウム圧入後のコンクリート中の亜硝酸イオン濃度の分析を行い、ASR 劣化の程度によって浸透性状に差違が生じることを明らかにした上で、濃度分布予測式の提案を行った。また、亜硝酸イオン濃度分布がマクロセル腐食に与える影響についても検討を行い、亜硝酸イオン濃度勾配のみならず、濃度そのものがマクロセル腐食に影響する可能性が示された。

キーワード： 亜硝酸リチウム、亜硝酸イオン濃度、ASR 劣化、マクロセル腐食

1. はじめに

近年、ASR 劣化したコンクリート構造物の補修工法のひとつとして、亜硝酸リチウム圧入工法が注目されている。これは、リチウムイオンの ASR 抑制効果に着目したものであるが、一方で亜硝酸イオンには鋼材腐食抑制効果があるとされている。そのため、この工法により ASR 劣化を抑制できるだけでなく、ひび割れを通じた水や酸素、塩化物イオンなどの劣化因子の侵入による鋼材腐食を抑制することができると期待されている。しかしながら、鉄筋近傍の亜硝酸イオン濃度勾配が大きい場合には、マクロセル腐食を引き起こす可能性がある¹⁾と指摘されている。亜硝酸リチウム圧入工法においては、圧入孔を設け、そこから圧入を行うため、亜硝酸

イオン濃度勾配が生じやすいと言える。

しかしながら、亜硝酸リチウム圧入工法は経験的に ASR 劣化抑制効果が得られるとされている圧入間隔 500mm 程度で施されており、マクロセル腐食の危険性を考慮していないのが現状である。また、コンクリート中での亜硝酸イオンの浸透性状については、健全な供試体での検討にとどまっており、実際に圧入を行うような ASR 劣化を起こした供試体で検討された例は無い。また、マクロセル腐食電流密度と亜硝酸リチウム濃度勾配との関係性の検討は行われているものの、そこに亜硝酸イオン濃度を関連付けた検討はされておらず、圧入孔付近のように、亜硝酸イオン濃度勾配が大きく、さらに亜硝酸イオン濃度が大きい領域での腐食可能性に

*1 京都大学大学院工学研究科社会基盤工学専攻 修士課程

*2 京都大学大学院工学研究科社会基盤工学専攻 助教

*3 日産化学工業株式会社 化学品事業部 基礎化学品営業部

*4 京都大学大学院工学研究科社会基盤工学専攻 准教授

*5 京都大学大学院工学研究科社会基盤工学専攻 教授

については詳しく検討されていない。

そこで本研究では、亜硝酸リチウム圧入工法を施したコンクリート中の亜硝酸イオン濃度分布の定量的な検討を行い、ASR 劣化した供試体と、健全供試体での浸透性状の比較を行った。その上で、濃度分布予測式の提案を行い、さらに様々な亜硝酸イオン濃度・濃度勾配における、コンクリート中の鋼材のマクロセル腐食の可能性についての検討を行った。

2. 亜硝酸イオン濃度分布

2.1 実験概要

(1) 供試体

使用する供試体は、 $500 \times 200 \times 150\text{mm}$ の角柱供試体で、内部にはかぶり 20mm の位置に D19 長さ 450mm の異形鉄筋を 2 本配置した。コンクリートの配合は $w/c=62\%$ 、 $s/a=45.7\%$ で、 $G_{\text{max}}=20\text{mm}$ の粗骨材を使用している。また、反応性骨材を用いた ASR 劣化供試体と、非反応性骨材を用いた健全供試体を用意した。供試体概要を図-1 に示す。

打設後、ASR 劣化供試体は、5 日間湿潤(40°C $90\%\text{RH}$)、2 日間乾燥(20°C $40\%\text{RH}$)の乾湿繰り返し環境下で促進養生を 90 日間行い、ASR 劣化に伴うひび割れを発生させた。

その後、ASR 劣化供試体のひび割れ性状を確認し、劣化の程度によって供試体を劣化小・中・大の 3 水準に分類した。さらに、圧入時に亜硝酸リチウムが表面から漏出するのを防ぐため、ひび割れ注入を施した。

(2) 亜硝酸リチウムの圧入

健全供試体と ASR 劣化供試体のかぶり面中央に直径 10mm 、深さ 75mm の圧入孔を設け、 0.9MPa の圧力で亜硝酸リチウムの圧入を行った。塩害が生じているとした場合に、塩害に対して十分効果を発揮すると考えられる亜硝酸イオン量 7.8kg/m^3 をもとに²⁾、各圧入孔からの亜硝酸リチウム圧入量を 200mL とした。

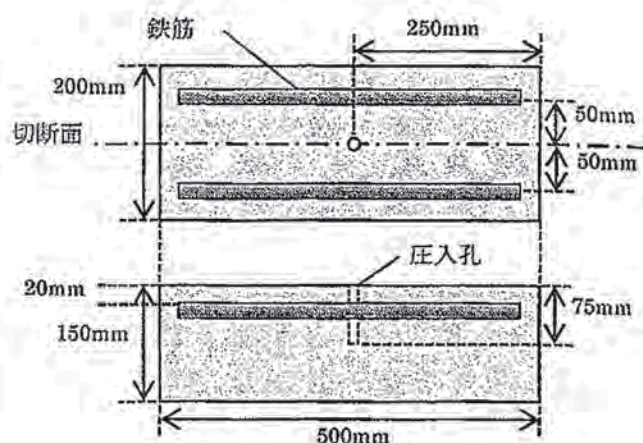


図-1 供試体概要

(3) 測定項目

圧入後に供試体を図-1 に示す切断面で切断し、一方には亜硝酸イオンを検出する呈色反応試薬 TDI(トルエン・ジイソシアナート)を用いて亜硝酸イオンの浸透状況を確認した。もう一方は、鉄筋位置での亜硝酸イオン濃度分布を確認するために、かぶり面から 20mm 深さで、圧入孔から 30mm 間隔の 6 か所からコンクリート粉末を採取し、可溶性塩分滴定の手法に基づき、採取した粉末を 60°C の蒸留水で 30 分間溶出した。さらに、溶液を濾過し、その濾液を、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法(JIS K 0102)を用いて亜硝酸イオンの定量分析を行った。これは、試料にスルファニルアミドを加え、これを亜硝酸イオンによってジアゾ化し、*N*-1-ナフチルエチレンジアミンを加えて生じる赤色のジアゾ化合物の吸光度を測定し、亜硝酸イオンを定量するものである。

2.2 結果と考察

(1) ひび割れ性状

促進養生により ASR 劣化した供試体は、まず、かぶり面のひび割れ幅を $\sim 0.15\text{mm}$ 、 $\sim 0.30\text{mm}$ 、 $0.30 \sim \text{mm}$ に分類してマーキングし、それぞれのひび割れ延長を測定した。これを供試体ごとに整理したものを表-1 に示す。養生中の水分供給のわずかな違いなどにより、ひび割れの程度は供試体によって異なり、劣化程度小のものを A-1、中を A-2、大を A-3 と呼ぶ。

表-1 ASR 劣化供試体のひび割れ性状

供試体名	劣化水準	最大ひび割れ幅 (mm)	ひび割れ延長(mm)				ひび割れ面積率 (mm/m ²)
			～0.15mm	～0.30mm	0.30～mm	合計(mm)	
A-1	小	0.10	273.21	0.00	0.00	273.21	2732.1
A-2	中	0.25	717.58	124.32	0.00	841.90	8419.0
A-3	大	0.50	804.30	312.77	82.08	1199.15	11991.5

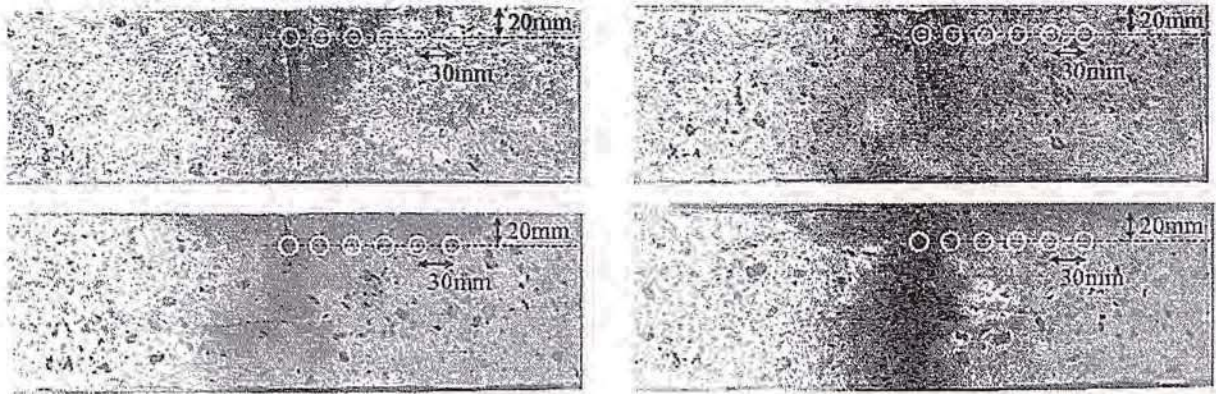


図-2 亜硝酸イオン呈色反応結果
(上左 N-1, 上右 A-1, 下左 A-2, 下右 A-3)

(2) TDI 呈色反応

TDI による亜硝酸イオンの呈色反応の様子を図-2 に示す。なお、健全供試体名を N-1 としている。N-1 では、圧入孔を中心に左右へ同心円状に亜硝酸イオンが広がっている様子が分かる。一方、ASR 劣化した供試体では、A-1 では圧入孔から供試体下面方向に、A-2 や A-3 では圧入孔から表面浅い領域で左右方向に、亜硝酸イオンの浸透が卓越しており、亜硝酸イオンがコンクリート中で不均一に広がっていることが分かる。これは、亜硝酸リチウムが、ASR 劣化に伴うコンクリート中にできた微細なひび割れ通じて浸透したことによるものと考えられる。

(3) 亜硝酸イオン濃度分布

次に亜硝酸イオン濃度の定量分析の結果を図-3 に示す。なお、分析位置は図-2 に○で示す。

N-1 は、圧入孔付近で亜硝酸イオン濃度が最大となり、そこから離れるにつれて減少していることが分かる。これは、圧入孔から遠いほど作用する圧力が低くなることによると考えられる。一方、ASR 劣化供試体は、圧入孔付近で濃度が最大となっているものの、圧入孔から離れ

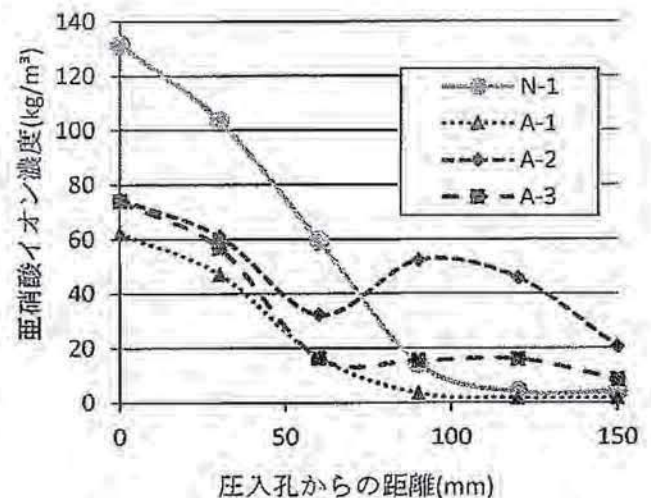


図-3 亜硝酸イオン濃度分布分析結果

るにしたがって単調減少していないものもある。この理由としては、亜硝酸リチウムが ASR 劣化によるひび割れを通じてあらゆる方向へ浸透が進んだことが考えられる。劣化程度の小さい A-1 では、亜硝酸イオンが圧入孔から供試体下面に向かって広く浸透したために、分析位置での亜硝酸イオン濃度は圧入孔から単調減少しているが、A-2、A-3 では、表面付近のひび割れを通じて広く浸透したために、圧入孔から離れて