

# 塩化物イオン吸着材を用いた鉄筋コンクリート 構造物塩害抑制工法の耐久性評価

上田 洋\* 水野 清\* 上原 元樹\*  
飯島 亨\* 玉井 譲\*

Evaluation of Methods Suppressing the Chloride Attack to Reinforced Concrete  
Structures by Using Chloride Ion Adsorption Material

Hiroshi UEDA Kiyoshi MIZUNO Motoki UEHARA  
Toru IJIMA Yuzuru TAMAI

To evaluate the durability of patch repair materials adopting chloride ion adsorption material used for repairing concrete structures damaged by chloride attack, an effect of suppressing the deterioration by using these materials was investigated based on analysis of re-deterioration mechanisms by chloride attack. As a result, the durability of these repair materials against chloride ions located on the surface of the steel bars and penetration of chloride ions was clarified. Further it was found that concrete structures repaired with these materials have not been re-deteriorated over ten years.

キーワード：コンクリート，塩害，塩化物イオン吸着材，補修，耐久性

## 1. はじめに

コンクリート構造物の塩害は、海岸沿いに建設された構造物が飛来塩分の影響を受けたり、除塩の不十分な海砂が使用されて建設時からコンクリート中に塩化物イオンが多く含まれたりすることにより、内部の鋼材が腐食する現象である。

塩害を受けたコンクリート構造物の補修には、かぶりコンクリートをはつり取り補修材で修復する断面修復工法が広く用いられてきたが、数年程度で再劣化することもあり<sup>1)</sup>、多くの構造物管理者が維持管理に苦勞している。このように、塩害に対する補修では断面修復工法の耐久性に課題があるため、近年では電気化学的補修工法を適用する例も増えているが、利便性の点等から断面修復工法に対しても依然として高い需要がある。

塩化物イオン吸着材を用いた断面修復工法（以下、塩害抑制工法と呼ぶ）は、図1に示すように塩化物イオン(Cl<sup>-</sup>)を取り込み、その代わりに防錆効果のある亜硝酸イオン(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)を放出する塩化物イオン吸着材を添加した補修材を用いるもので、実構造物に対して10年以上の施工実績があり、補修効果が高いとの声も聞かれるが、これに呼応してさらなる要望が求められるようになってきた。例えば、塩害の程度が比較的軽微な箇所では

は補修仕様を簡素化して補修費の低減を図ることへの要望があり、その一方で塩害が過酷な環境ではある程度の補修費を要しても再劣化を抑制できる補修仕様への要望がある。

そのためには、塩害抑制工法の補修後の耐久性を知ること、現場の状況に応じた仕様を選定することが必要であり、これらの実現は塩害環境での断面修復工法の効果を高めることになり、補修工法の多様化にも繋がる。

そこで、本研究ではこの塩害抑制工法について、既施工箇所における補修効果の検証を行うとともに、実験的検討を通じて補修後の耐久性評価を試みた。

## 2. 塩害抑制工法を施工した構造物における施工後の効果の検証

塩害抑制工法は、1990年代から実構造物に施工されており、初期に施工された箇所では補修後15年程度の経年をもつ。そこで、過去に塩害抑制工法が施工された箇所の現状を調査することにより、施工後の効果を検証した。その例を以下に述べる。

A橋りょう（図2参照）は、1967（昭和42）年に建

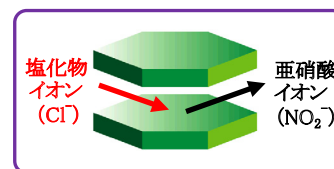


図1 塩化物イオン吸着材のはたらき

\* 材料技術研究部 コンクリート材料研究室

特集：材料技術

設された鉄筋コンクリート造2主桁の橋りょうで、日本海に面して塩害を生じたことから、塩害抑制工法が一部の桁の下フランジに適用され、その後ウェブと下フランジに表面被覆材が施工されている。補修から11年を経過した時点では、表面被覆材の一部にはく離がみられるものの、塩害による再劣化は認められない。



図2 塩化物イオン吸着材を用いた補修箇所 (A 橋りょう)

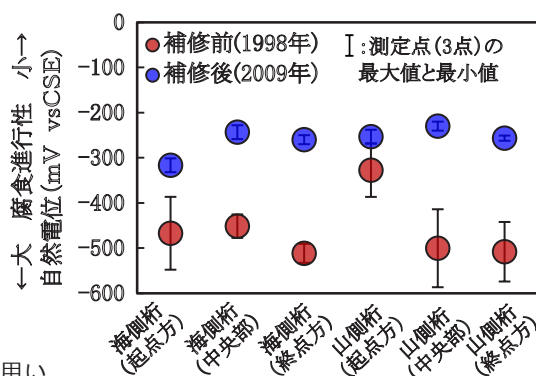


図3 鉄筋の自然電位 (A 橋りょう)

図3に、これらの桁について鉄筋の自然電位を測定した結果を示す。補修前と比べて鉄筋の自然電位はいずれも腐食進行性が小さい側に変化しており、鉄筋の腐食が抑制されている。

B 高架橋は、1973 (昭和48)年に建設された鉄筋コンクリート造のラーメン高架橋で、除塩不十分な海砂が使用されたことで塩害を生じた。特に、橋脚下部では地中からの水の吸い上げや降雨の跳ね返りによる水等に

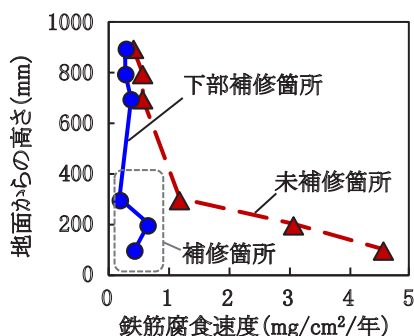


図4 分極抵抗測定から求めた鉄筋腐食速度の高さ依存性と補修効果 (B 高架橋)

より鉄筋腐食が目立っている。1995 (平成7)年に、一部の橋脚下部に塩害抑制工法による補修が実施された。

図4は、補修から15年後に鉄筋の分極抵抗を測定し、その値から算出した鉄筋腐食速度と地面からの高さとの関係を示したものである。未補修箇所では、地際付近で鉄筋腐食速度が大きく、これはコンクリート中に多くの水を含むことによると考えられる。補修箇所では、高さによらず鉄筋腐食の進行が抑制されている。

それぞれの調査結果から、塩害抑制工法の施工後11～15年を経過したコンクリート構造物では、いずれも鉄筋腐食が抑制されていた。また、再びひ割れ等の変状もみられなかった。

したがって、塩害抑制工法の適用により、塩害を受けたコンクリート構造物でも断面修復工法で10年以上にわたり再劣化を生じない実績をあげていることがわかる。

### 3. 塩害抑制工法の耐久性評価に関する実験的検討

#### 3.1 検討項目

海岸沿いにある構造物等、外部から塩化物イオンが供給される環境では、断面修復後にもコンクリート表面から再度塩化物イオンが浸透する。しかしながら、塩化物イオンが再度鉄筋位置に到達して鉄筋が腐食するには、

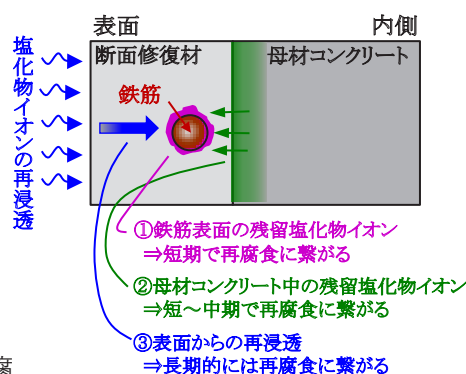


図5 塩害に対する補修後の再劣化メカニズム

かぶり厚さや断面修復材の品質にもよるが一般に15～20年程度以上の年月がかかるであろう。したがって、補修後の再劣化メカニズムがコンクリート表面からの塩化物イオンの再浸透であると考えれば、前述のように補修から数年程度で再劣化を生じる現象を説明できない。

一方、図5に示すように塩害で腐食した鉄筋には、Cl<sup>-</sup>が鉄筋の表面付近に沈着しており、これを容易に除去するのは困難であると考えられる。このような鉄筋表面の残留塩化物イオン(残留Cl<sup>-</sup>)により、鉄筋が再腐食することが考えられる。また、断面修復時にかぶりコンクリートをはつり取ったとしても、鉄筋内側の母材コンクリートにCl<sup>-</sup>が多く含まれる場合には、これらが鉄筋のある方向に拡散(内部から表面側に向かっての拡散)することで鉄筋が再腐食する可能性も否定できない。

そこで、図5の各現象に対する塩害抑制工法の効果を明らかにするとともに、コンクリート構造物の置かれた状況に応じた補修の仕様を見出すための実験をそれぞれ行った。

なお、塩化物イオン吸着材を添加した補修材には、セメントペーストが主体の補修材(防錆ペースト)と、細骨材を多く含む補修材(防錆モルタル)とがある。かぶりコンクリートをはつり取り、鉄筋の錆を極力除去(以下、ケレンと呼ぶ)した後に、鉄筋周囲に防錆ペーストを2mm程度の厚さで塗布して、さらに防錆モルタルを

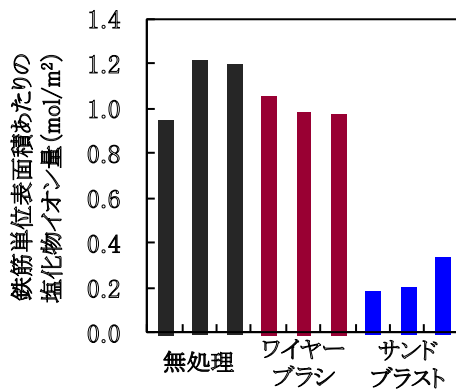


図6 鉄筋表面の残留塩化物イオン量とケレンによる効果

20mm程度の厚さで施工する方法や防錆ペーストのみを施工する方法、防錆モルタルのみを施工する方法等がある。これらの材料を施工した後の断面修復には一般的な断面修復材が施工される。

### 3.2 鉄筋表面の残留塩化物イオンに関する検討

この検討は、鉄筋表面の残留Cl<sup>-</sup>量を調べるとともに、ケレンによるその除去効果を調べることで、防錆ペーストを施工した時に残留Cl<sup>-</sup>による鉄筋腐食を抑制する効果を調べることを目的として実施した。

実験にはD19異形棒鋼を用い、塩化ナトリウム(NaCl)溶液への浸漬と乾燥とを繰り返すことで鉄筋を腐食させるとともに、一部の鉄筋はその後にケレンをしてそれぞれの鉄筋表面の残留Cl<sup>-</sup>量を分析した。浸漬に用いたNaCl溶液は濃度3%に調製し、40℃の環境で鉄筋を浸漬させた後、溶液を自然蒸発させた。このため、蒸発に伴い溶液中のCl<sup>-</sup>濃度は上昇している。蒸発までにおおむね3日間を要し、その後自然乾燥した状態でおおむね4日間静置する7日を1サイクルとして、これを12サイクル実施した。鉄筋のケレンは、ワイヤーブラシによる方法とサンドブラストによる方法の2種類とした。試験後の鉄筋は水を用いてCl<sup>-</sup>を抽出し、電位差滴定法により抽出液に含まれるCl<sup>-</sup>を定量した。

図6に、鉄筋表面における残留Cl<sup>-</sup>量を測定した結果を示す。ケレンをしていない鉄筋の残留Cl<sup>-</sup>量は0.9~1.2mol/m<sup>2</sup>であり、この値は鉄板1m<sup>2</sup>にNaClを50~70g程度散布した状態に相当し、鉄筋を腐食させるのに十分な量であると考えられる。実構造物では環境により鉄筋表面の残留Cl<sup>-</sup>量は異なると考えられるが、補修から数年で再劣化を生じる事例を踏まえると、塩害による再劣化はこの残留Cl<sup>-</sup>により鉄筋が再腐食をするとみられる。

次に、鉄筋のケレンが残留Cl<sup>-</sup>の減少に与える効果を見ると、ケレンをしていない鉄筋と比べて、ワイヤーブラシでケレンした鉄筋では残留Cl<sup>-</sup>がほとんど減少しな

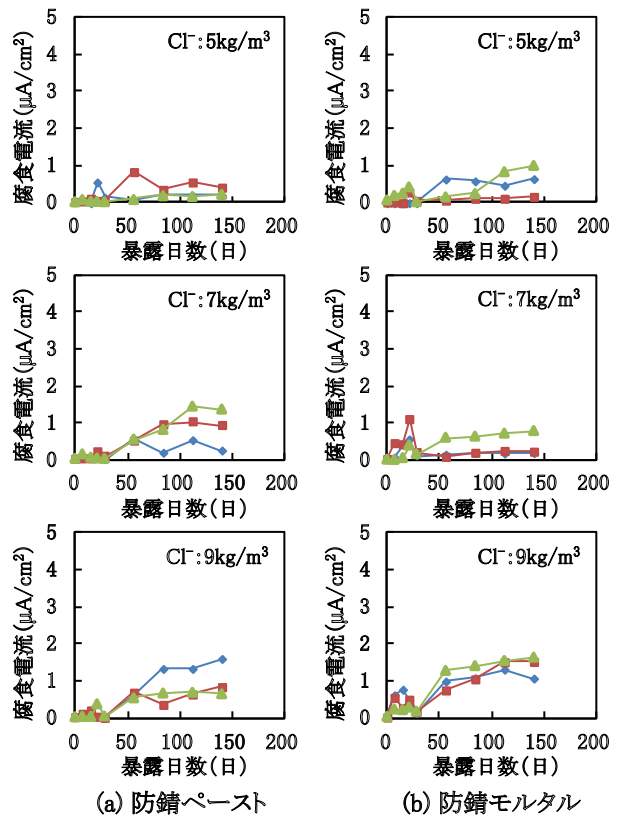


図7 塩化物イオンを添加した防錆ペーストおよび防錆モルタル中の鉄筋の腐食電流 (3体ずつ作製した試験体それぞれの値を示す)

いのに対し、サンドブラストでケレンした鉄筋では大きく減少している。サンドブラストによるケレンでは、鉄筋に沈着したCl<sup>-</sup>等に対する除去効果に優れていることが考えられる。

防錆ペーストを鉄筋表面に2mm厚で施工した場合、防錆ペーストがCl<sup>-</sup>を全て吸着したとすると、吸着するCl<sup>-</sup>量は1.1mol/m<sup>2</sup>程度と算出される。したがって、図6に示した無処理の場合でも鉄筋表面の残留Cl<sup>-</sup>による再腐食を抑制できる可能性がある。ただし、実環境では残留Cl<sup>-</sup>量がさらに高い可能性があるほか、防錆ペーストが全て吸着しきれない可能性もあるので、鉄筋を十分にケレンすることが求められる。十分にケレンした鉄筋では、防錆ペーストの施工により鉄筋表面に残留するCl<sup>-</sup>による再腐食を抑制できると考えられる。

### 3.3 母材コンクリートに残留する塩化物イオンおよび表面からの塩化物イオンの再浸透に関する検討

#### 3.3.1 許容される塩化物イオン量の検討

本検討では、母材コンクリートに残留するCl<sup>-</sup>および表面からのCl<sup>-</sup>の再浸透の影響については、母材との界面またはコンクリート表面からのCl<sup>-</sup>の拡散と、鉄筋近傍で許容されるCl<sup>-</sup>量との関係で定まると考える。本項では、鉄筋近傍で許容されるCl<sup>-</sup>量の目安を得るために、

特集：材料技術

防錆ペーストまたは防錆モルタルに事前に  $Cl^-$  を添加した試験体を作製して鉄筋の防錆効果を調べた。

実験には、防錆ペーストまたは防錆モルタルを用いて  $100 \times 100 \times 50\text{mm}$  の直方体を作製し、その中に  $\phi 10\text{mm}$  のみがき鋼棒を埋設した試験体を用いた。各補修材には  $Cl^-$  量が 5, 7,  $9\text{kg/m}^3$  となるようにそれぞれ  $NaCl$  を添加し、各水準で 3 体ずつ作製した。作製した試験体は、 $40^\circ\text{C}$ 、相対湿度 100% の環境に静置した。

図 7 に、分極抵抗の測定値から算出した腐食電流の経時変化を示す。 $Cl^-$  量が  $5\text{kg/m}^3$  では鉄筋の腐食電流は小さく、 $Cl^-$  が  $7\text{kg/m}^3$  の防錆ペーストや塩化物イオンが  $9\text{kg/m}^3$  の時はやや腐食傾向にある。防錆ペーストで鉄筋が腐食傾向にあるのは、本来は薄塗り用の材料を用いて試験体を作製したため、試験体に微細なひび割れを生じた影響もあるとみられる。なお、実験後に試験体を解体してみがき鋼棒の腐食状況を調べたところ、いずれの鋼棒にも発錆は認められなかった。

これらの試験体における鉄筋の防錆効果は、塩化物イオン吸着材による  $Cl^-$  の吸着と  $NO_2^-$  の放出により得られると考えられ、鉄筋近傍の  $Cl^-$  量が  $5\text{kg/m}^3$  程度であっても鉄筋の防錆効果を有すると考えられる。

3.3.2 塩化物イオンの拡散に関する検討

この検討は、 $Cl^-$  の浸透に関する抵抗性を明らかにするために、防錆モルタル中の  $Cl^-$  の拡散係数を算出することを目的として実施したものである。なお、参考として防錆ペーストおよび一般的な断面修復材（ここでは、三菱マテリアル㈱製アーマ #100P を使用）についても実験を行った。

実験は、 $\phi 100 \times 200\text{mm}$  の試験体を作製し、翌日に脱型して温度  $20^\circ\text{C}$ 、相対湿度 95% の環境で材齢 14 日まで養生を行ったのち溶液との接触面を残して被覆し、10%  $NaCl$  溶液に 4.5 ヶ月間浸漬し、浸漬後の  $Cl^-$  の分布性状から拡散係数を算出した。 $Cl^-$  量の測定は、溶液との接触面から試験体の深さ方向に 5mm 厚で切断してそれぞれの試料に含まれる全塩化物イオン量を求めた。

浸漬後の  $Cl^-$  の分布をもとに、これがフィックの拡散則にしたがうと仮定した場合の拡散係数  $D$  および表面

表 1 各補修材の見掛けの拡散係数算出結果

補修材種類	表面塩化物イオン量 ( $\text{kg/m}^3$ )	見掛けの拡散係数 ( $\text{mm}^2/\text{year}$ )	拡散係数 [平均値] ( $\text{mm}^2/\text{year}$ )
防錆ペースト	27.52	99.3	106.4
	30.62	104.8	
	30.58	115.1	
防錆モルタル	32.86	36.5	32.4
	31.23	37.9	
	29.63	22.9	
断面修復材	28.74	53.1	52.3
	28.47	47.9	
	27.84	56.0	

塩化物イオン濃度  $C_0$  を求めた結果を表 1 に示す。

$Cl^-$  の拡散係数は、防錆ペーストで  $106.4\text{mm}^2/\text{year}$ 、防錆モルタルで  $32.4\text{mm}^2/\text{year}$  となった。一般的な断面修復材中の  $Cl^-$  の拡散係数は、水セメント比 40% のコンクリートとほぼ同等で、防錆モルタル中の  $Cl^-$  の拡散係数はこれよりも小さく、 $Cl^-$  の浸透に対して高い抵抗性を示している。なお、防錆ペースト中の  $Cl^-$  の拡散係数は水セメント比 50% のコンクリートと同程度になったが、これは本来薄塗り用の材料を用いて試験体を作製したために微細ひび割れを生じた影響もあるとみられる。

図 8 は、表 1 で得られた拡散係数を用いて、 $Cl^-$  の浸透を試算した結果の例を示したものである。なお、ここでは  $C_0$  として、土木学会コンクリート標準示方書<sup>2)</sup> で示されている飛沫帯を除いた一番厳しい値である  $9.0\text{kg/m}^3$  (飛沫塩分が多い地域の汀線付近) を用いた。コンクリートの塩化物イオン拡散係数の試算では、水セメント比を  $W/C$  として同示方書に記載されている式 (1) をもとに算出した拡散係数を用いた。

$$\log_{10} D = -3.9(W/D)^2 + 7.2(W/C) - 2.5 \quad (1)$$

防錆モルタルを使用すると、20 年後には例えばかぶり厚が 50mm の時における鉄筋位置の  $Cl^-$  量は  $1\text{kg/m}^3$  程度となる。なお、前項での検討により、鉄筋周囲に施工する防錆ペーストや防錆モルタルは鉄筋近傍の  $Cl^-$  量が

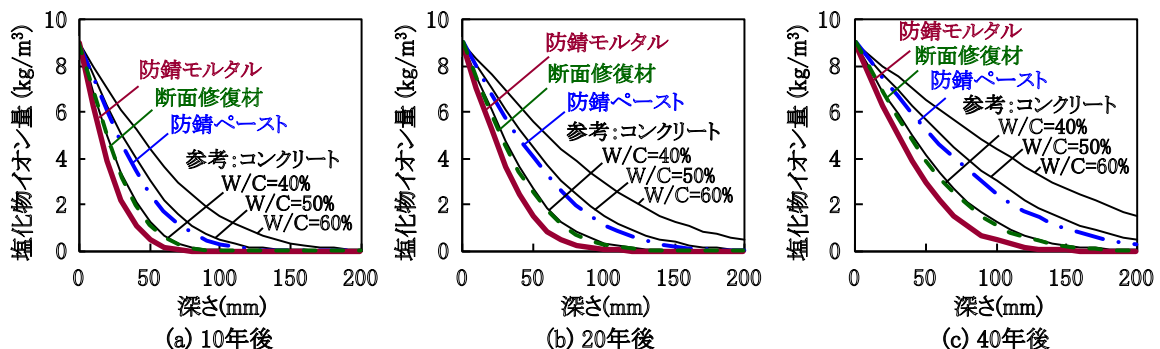


図 8 コンクリート表面からの塩化物イオンの浸透試算結果

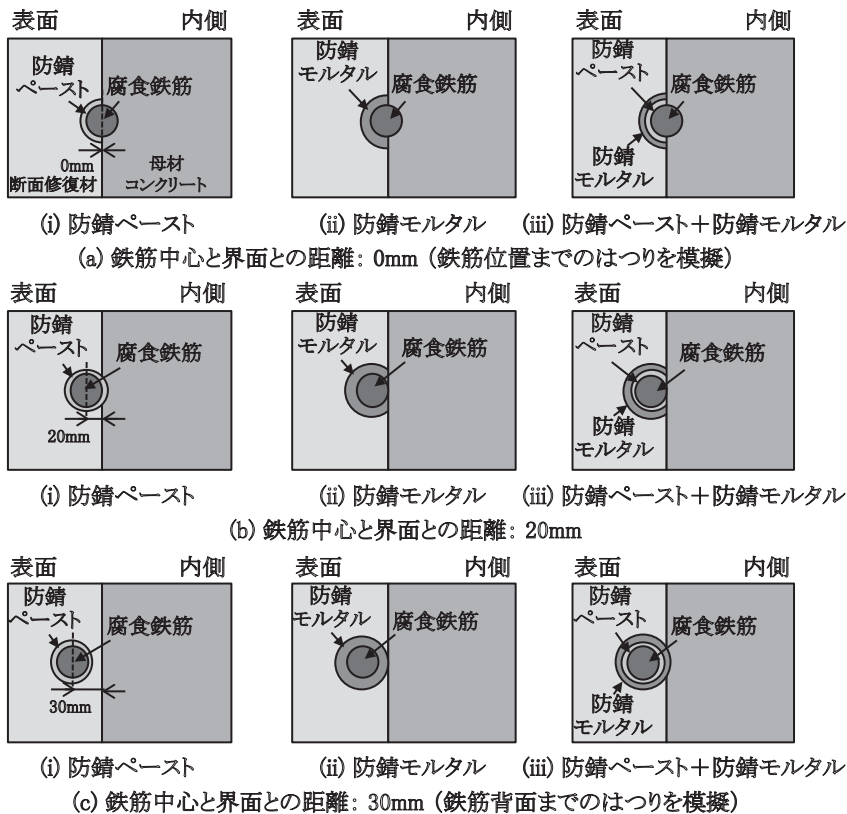


図10 補修仕様の検討用として作製した試験体の概要

5kg/m<sup>3</sup>程度でも防錆効果を発揮すると考えられる。この場合、Cl<sup>-</sup>の再浸透による鉄筋の再発錆は、かぶりが50mmの時で40年程度以上になると見積もられる。

なお、母材コンクリートからのCl<sup>-</sup>の拡散については、界面付近のCl<sup>-</sup>量をC<sub>0</sub>とし、鉄筋背面のはつり深さをかぶり相当分とみなして拡散係数を用いて推測する。実際には、C<sub>0</sub>は時間とともに低下するであろうが、安全側の判断をするために一定値とみなしている。

3.4 鉄筋位置まではつり取った時の補修効果

コンクリートのはつり深さを鉄筋位置まで

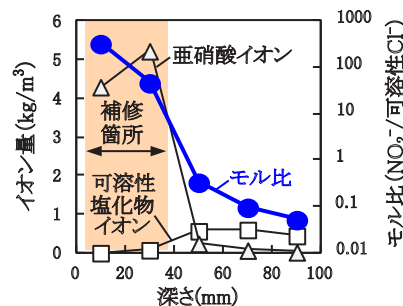


図9 床版下面のコンクリートにおける可溶性塩化物イオンおよび亜硝酸イオンの分布とモル比

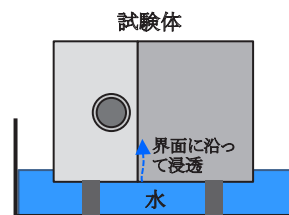


図11 作製した試験体の静置状況

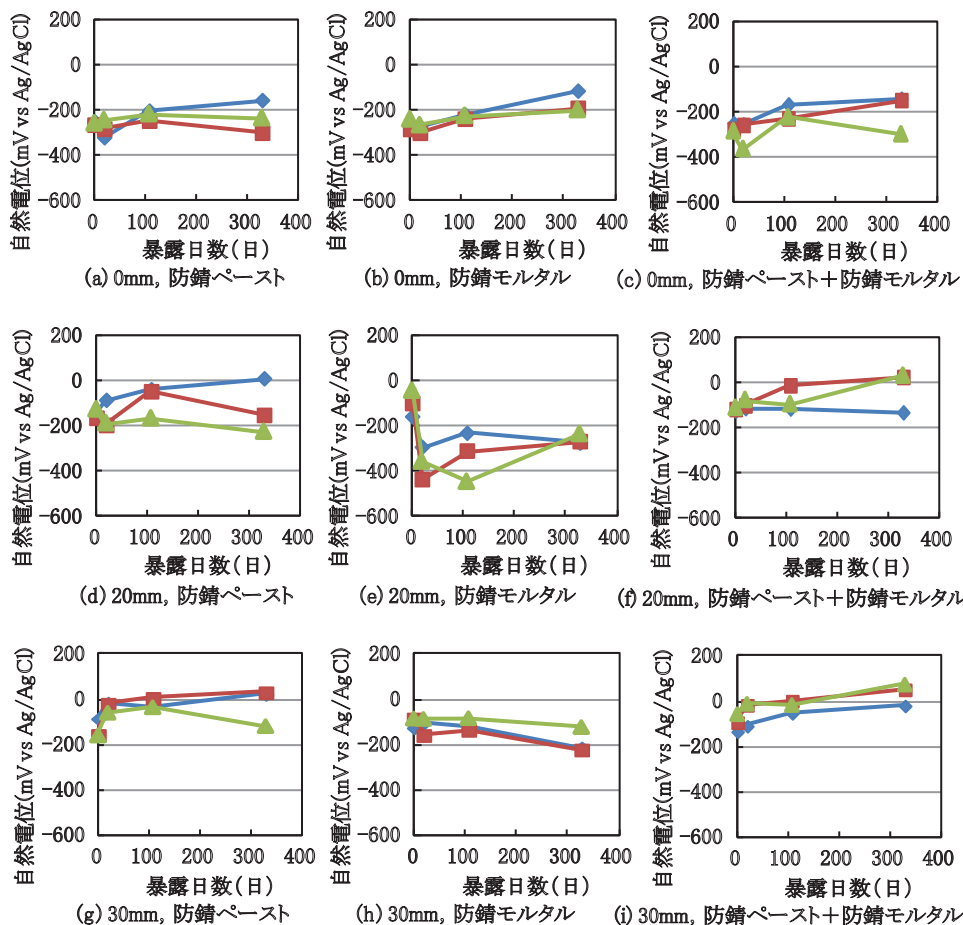


図12 鉄筋の自然電位測定結果 (Cl<sup>-</sup>: 5kg/m<sup>3</sup>, ゼオライト添加) (3体ずつ作製した試験体それぞれの値を示す)

## 特集：材料技術

とした時の塩害抑制工法による補修効果は、母材コンクリート側での  $\text{Cl}^-$  量と  $\text{NO}_2^-$  量との量比で定まると考える。図 9 は、塩害抑制工法を適用した床版の下面から採取したコンクリートを分析したもので、母材コンクリート側に  $\text{NO}_2^-$  が放出されていることがわかる。 $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$  が 0.6 以上で防錆効果が得られるとした場合、鉄筋背面での  $\text{NO}_2^-$  量が補修材中（防錆モルタルで約  $13\text{kg/m}^3$ ）の 1/10 であると仮定すると、母材コンクリート中に許容される  $\text{Cl}^-$  量は  $1.5 \sim 2.0\text{kg/m}^3$  程度となる。

## 3.5 補修材の施工仕様に関する検討

この検討は、補修材の施工仕様が補修効果に与える影響を見出すために実施したものである。実験は、実環境での補修を模擬し、事前に NaCl 溶液への浸漬と乾燥を繰り返して腐食させた  $\phi 10\text{mm}$  のみがき鋼棒を鉄筋として用い、 $\text{Cl}^-$  を含む母材コンクリートに補修材を施工した試験体を作製し、その後の鉄筋腐食抑制効果を調べた。

作製した試験体は、母材コンクリートの  $\text{Cl}^-$  量を  $2\text{kg/m}^3$  および  $5\text{kg/m}^3$  の 2 種類として、図 10 に示すように補修材の施工の組み合わせと、コンクリートのはつり深さとをそれぞれ変えている。

施工の組み合わせは、鉄筋周囲に①防錆ペーストのみを施工、②防錆モルタルのみを施工、③防錆ペーストを施工した上で防錆モルタルを施工する 3 種類とし、補修材には  $\text{Cl}^-$  の吸着効果を高めることを期待して、防錆ペーストや防錆モルタルにゼオライトを添加したものも作製した。コンクリートのはつり深さは、母材コンクリートと補修材との界面位置と、鉄筋中心位置との距離を 0mm、20mm、30mm の 3 種類とした。0mm は鉄筋が半円形に露出するまでのはつりを模擬したもので、30mm は鉄筋背面までのはつりを模擬したものである。また、20mm はこの中間を意識したもので、実施工は困難であるが鉄筋背面が母材コンクリートにはほぼ点接触する状態に相当する。実験では、図 11 に示すように、母材コンクリートと補修材との界面が水に浸るようにした。これは、コンクリートと補修材との界面には水が浸透しやすいため<sup>3)</sup>、このような厳しい環境を模擬したものである。

図 12 に、コンクリートの  $\text{Cl}^-$  量が  $5\text{kg/m}^3$  の時の自然電位測定結果を示す。グラフには 1 水準あたり 3 体作製した試験体のそれぞれの値を記しており、各図の配置は図 10 と同じにした。施工の組み合わせをそれぞれの条件でみると、防錆ペーストと防錆ペースト+防錆モルタルとの違いは小さいが、防錆モルタルの一部に自然電位の値が小さく相対的に腐食傾向にあるものがみられる（図 12 (e) (h)）。防錆ペーストは施工厚が 2mm 程度で、防錆モルタルの 20mm 程度に比べて小さいが、細骨材が少なく塩化物イオン吸着材が多く含まれることから、

塩化物イオン吸着材が鉄筋表面に作用しやすいことが推測される。このことは、防錆ペーストのみの施工で十分な鉄筋腐食抑制効果が得られることを示している。はつり深さの違いをみると、0mm で自然電位の値が小さいが、これは鉄筋が母材コンクリートと補修材との界面に位置するため、界面に沿って浸透した水が鉄筋に作用し、鉄筋が腐食しやすい環境になったと考えられる。このことは、 $\text{Cl}^-$  量が多い場合には、母材と補修材との界面に漏水がかかるような環境では鉄筋腐食が進行しやすいことを示しており、このような時には鉄筋背面までのはつり取ることが有効であるといえる。なお、ここでは割愛したが、ゼオライト添加の有無による違いは小さかった。

## 4. まとめ

本研究により得られた結論を以下にまとめる。

- (1) 塩化物イオン吸着材を用いた塩害抑制工法による補修から 11 ～ 15 年を経過したコンクリート構造物を調査した結果、いずれも鉄筋腐食は抑制されており、塩害に対しても断面修復工法で 10 年以上にわたり再劣化を生じない実績をあげている。
- (2) 鉄筋表面の残留塩化物イオンは、塩害を受けたコンクリート構造物の補修後の再劣化に大きく影響すると思われるが、鉄筋を十分にケレンした上で、鉄筋周囲に防錆ペーストを施工することでこの再劣化を抑制できる。
- (3) 母材コンクリートに残留する塩化物イオンやコンクリート表面からの塩化物イオンの再浸透に対しては、界面または表面と鉄筋との距離、補修材の拡散係数および鉄筋近傍で許容される塩化物イオン量から求められる。本研究では、防錆モルタルの拡散係数は  $32.4\text{mm}^2/\text{year}$  となり、鉄筋近傍の塩化物イオン量は少なくとも  $5\text{kg/m}^3$  程度では防錆効果を有していると考えられる。
- (4) 塩化物イオン量が多い場合には、母材と補修材との界面に漏水がかかるような環境では鉄筋腐食が進行しやすくなるので、このような時には鉄筋背面までのはつり取ることが有効である。

## 文献

- 1) 松田芳範, 石橋忠良, 豊岡昭博, 天木儀一: 塩害により損傷を受けた PC 橋の補修効果に関する考察, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.21, No.2, pp.1015-1020 (1999)
- 2) 土木学会編: 2007 年制定 コンクリート標準示方書 [設計編], p.111 (2008)
- 3) 上田 洋, 工藤輝大, 玉井 譲: セメント系補修材の耐久性評価, 鉄道総研報告, Vol.24, No.8, pp.5-10 (2010)