

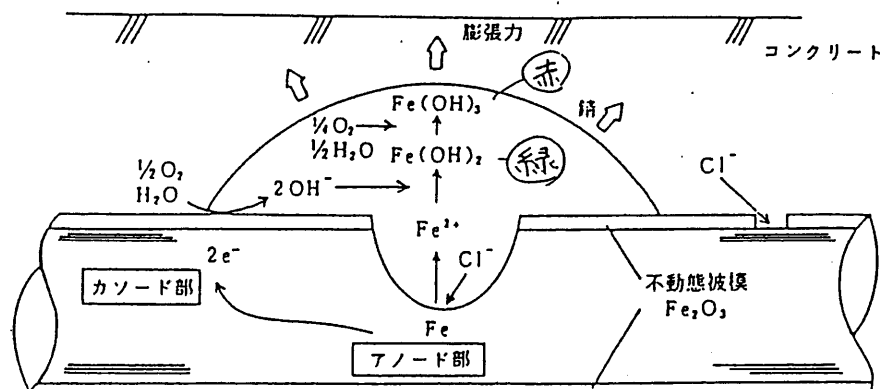
亜硝酸塩の防錆メカニズム

日産化学工業㈱

コンクリート内の鉄筋は、コンクリートの高いアルカリ性によって(pH=12以上) 不動態被膜に覆われ、錆から保護されています。しかし、一旦コンクリートが中性化(pH=10以下) すると、不動態被膜が不安定なものとなり、錆が発生してきます。またコンクリート内に塩分が含まれていると、中性化していない場合でも、不動態被膜が塩化物イオンによって部分的に破壊され錆が発生します。亜硝酸イオンは、破壊された不動態被膜を再生し安定なものとすることによって、錆の発生と進行を防止します。その防錆メカニズムは以下のように考えられています。

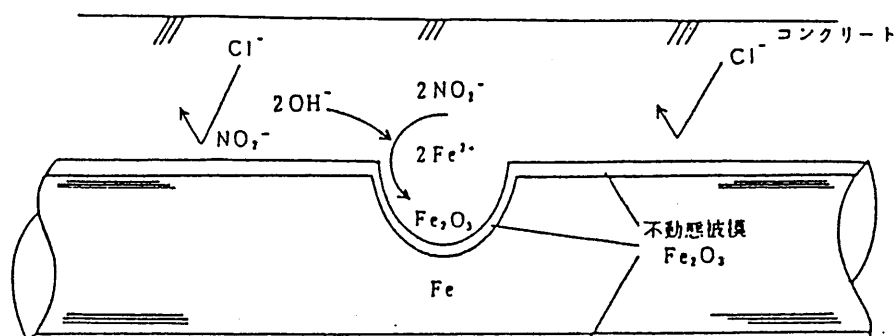
不動態被膜は緻密な鉄の酸化物(Fe_2O_3) でできています。塩化物イオン(Cl^-) はこの不動態被膜、更にはメタルの鉄を溶解させます(2価の鉄イオン: Fe^{2+} として溶出する)。亜硝酸イオン(NO_2^-) は、この2価の鉄イオン(Fe^{2+}) と反応して、不動態被膜を再生($\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- + 2\text{NO}_2^- \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$)します。亜硝酸イオンが相対的に少ない時は塩化物イオンによる不動態被膜の破壊と亜硝酸イオンによる再生の競合反応となりますが、亜硝酸イオンと塩化物イオンのモル比($\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$) が0.6 以上であれば、より緻密な不動態被膜となり塩化物イオンによる破壊は受けなくなります。但しこのモル比は、有錆鉄筋の場合やコンクリートが中性化している場合には、高く(1以上) になります。

腐食機構



Cl^- : 塩素イオン
 NO_2^- : 亜硝酸イオン
 H_2O : 水
 O_2 : 酸素
 OH^- : 水酸イオン
 e^- : 電子

防錆機構



④ Fe: 鉄
 Fe^{2+} : 鉄イオン
 $\text{Fe}(\text{OH})_2$: 水酸化第一鉄 (錆)
 $\text{Fe}(\text{OH})_3$: 水酸化第二鉄 (錆)
 Fe_2O_3 : 酸化第二鉄 (不動態被膜)

防錆剤大量添加による環境塩害の抑制に関する実験的研究

(その 1 高濃度塩分下における防錆剤の効果について)

○正会員 友沢史紀*¹ 同 梶田佳寛*¹ 同 田中齊*¹正会員 福士勲*² 同 高倉誠*³ 同 堀孝廣*³ 東純彦*³

1. はじめに

海砂を使用する際の塩害対策としては、既に昭和52年の建設省通達等により、また昭和61年塩化物総量規制通達において、防錆剤の使用が定められている。しかし、海塩粒子、融雪剤など外部から塩分が浸透・蓄積する場合の防錆剤の効果については、従来ほとんど研究がなされてこなかった。近年米国を中心として、予めコンクリート内に防錆剤を大量に添加しておくことによって、外部塩分による鉄筋の腐食を抑制しようとする研究が進められてきており^{1) 2)} 日本でも一部にその使用例が報告されている。³⁾

本研究は、高濃度塩分存在下における防錆剤の効果乾湿繰り返し法による腐食促進試験により、調べたものである。

2. 実験の概要

使用材料及び調合 本実験に用いた防錆剤は、亜硝酸カルシウムを主成分とし固形分量33%、比重は約1.3のものである。塩分として試薬特級塩化ナトリウムを使用した。セメントは普通ポルトランドセメントを使用し、骨材は碎石、川砂を用いた。塩分濃度と防錆剤使用量の割りつけを表1に、コンクリートの調合及び性質を表2に、試験体の外観を図1に示した。試験体の養生は、材令1日で脱型し28日まで湿布養生を行った。使用した鉄筋は、SD-35、D-13の黒皮付きで、かぶり厚さは20mmと50mmの2水準とした。腐食試験前の鉄筋の平均重量は、189g/20cmであった。

試験方法 腐食促進試験は、図2に示す方法で行ない、最長25サイクル実施した。5サイクル毎に各試験体1個を割裂し、鉄筋それぞれについての腐食量を調べた。

発錆面積率は、鉄筋の両端30mmをカットした後、腐食の認められる部分を透明なシートに写し取り画像解析装置により求めた。腐食減量は、クエン酸アンモニウム溶液中に浸漬・除錆して求めた。

表1 塩分濃度と防錆剤量

NaCl 濃度 (%/concrete)	0	11.8	23.5	35.3
0	○	—	—	—
0.1	○	○	—	—
0.3	○	○	○	—
0.5	○	○	○	○

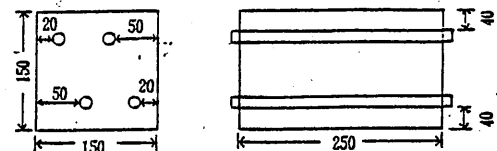


図1 試験体の形状

両端面及び打込み方向上下面は、エポキシ樹脂でシールした。

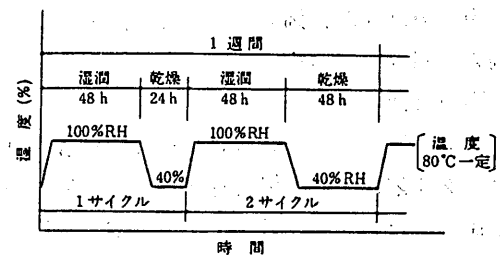


図2 発錆促進条件(乾湿繰り返し方法)

表2 コンクリート実験結果

防錆剤量 (l/ m ³)	NaCl量 (kg/m ³)	W/C (%)	S/a (%)	混練水量 (kg/m ³)	スランブ (cm)	空気量 (%)	圧縮強度 (kg/cm ²) 28 d
0	0	60	46	186	18.0	4.7	271
0	2.25			186	18.0	4.7	266
11.8	2.25			176	19.0	5.0	266
0	6.75			187	19.0	4.7	266
11.8	6.75			177	19.5	4.1	269
23.5	6.75			166	19.5	4.1	289
0	11.25			185	18.5	5.0	245
11.8	11.25			175	18.5	4.7	268
23.5	11.25			163	18.0	4.6	274
35.3	11.25			152	*14.0	4.0	331

* 8分後にこわばりを生じた。

表3 ひびわれ発生までの時間(サイクル数)

NaCl濃度 %/コン クリート	防錆剤使用量 1/m ²			
	0	11.8	23.5	35.3
0	○	—	—	—
0.1	○	○	—	—
0.3	10	15	○	—
0.5	10	10	15	○

○は、25サイクル経過後にひびわれが認められなかったもの

3. 実験結果及び考察

塩分濃度が0.1%ときのサイクル数に伴う発錆面積率の変化を図3に、塩分濃度が0.3, 0.5%のときのサイクル数に伴う腐食減量率の変化を、図4, 図5に示す。本来ひびわれ発生は、腐食減量に起因するものと考えられるので、腐食減量で表すことが望ましいが、塩分濃度が0.1%のときには、腐食減量が小さく腐食傾向がはっきりしないため、発錆面積率で表した。それぞれ1試験体中の鉄筋4本の平均値である。

ひびわれ発生までのサイクル数を、塩分濃度と防錆剤使用量の関係からみると、表4のようになる。今回の実験では、かぶり厚さと腐食量の間に明らかな差異は認められなかったが、ひびわれはかぶり厚さが20mmの側に生じた。

塩分濃度が0.1%のときには、25サイクル後においても防錆剤を11.8 l/m²添加した試験体には、全く錆びの発生は認められなかった。

塩分濃度が0.3%の場合には、無添加のコンクリートが15サイクル以後急激に腐食量が増大しているのに対し、防錆剤を添加したコンクリートでは、腐食の進行が遅い。特に、23.5 l/m²の添加したものについては、25サイクル経過した時点において鉄筋の下面に若干の錆びは認められたがコンクリートにひびわれは生じなかった。

塩分濃度が0.5%と高濃度の条件下では、防錆剤の使用量に応じて、腐食量が小さくなり、腐食速度が遅くなっていることが認められる。しかし、防錆剤の使用量が11.8 l/m², 23.5 l/m²の使用では充分ではなく、ひびわれが生じた。35.3 l/m²添加したものでは、25サイクル経過後にもひびわれは認められず、コンクリートの外観は健全な状態を維持していた。

4. まとめ

コンクリート中に高濃度に塩分が存在する条件下においても、予めコンクリートに防錆剤を大量に添加しておくことは鉄筋の腐食速度の抑制に効果のあることが確認された。

外部からの塩分浸透に対し、防錆剤の大量添加方式が構造物の耐久性向上の一手段として、寄与するものと期待される。

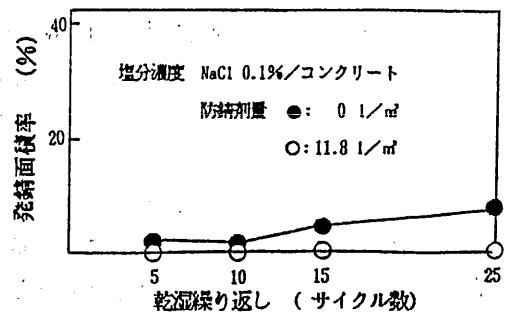


図3 防錆剤量と発錆面積率 (NaCl 0.1%)

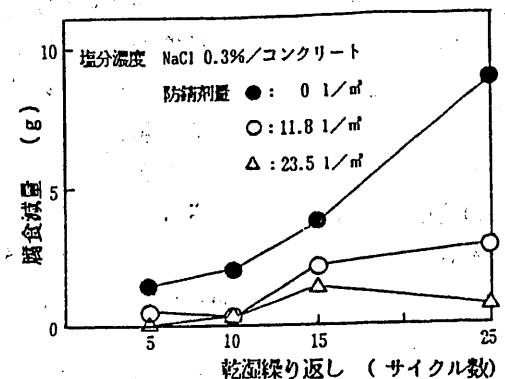


図4 防錆剤量と腐食減量 (NaCl 0.3%)

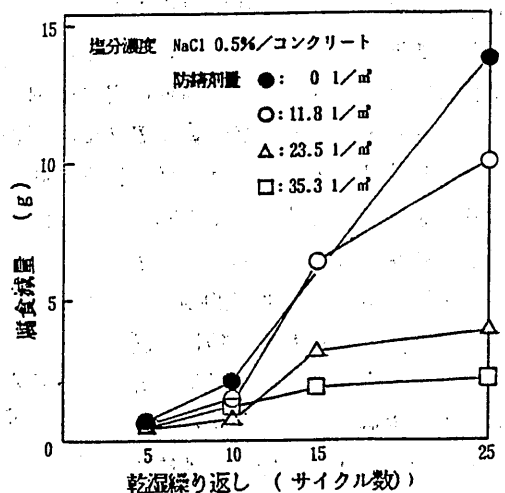


図5 防錆剤量と腐食減量 (NaCl 0.5%)

参考文献

- 1) Y.P. Virmani, K.C. Clear and T.J. Pasko, Jr.: Time-to-Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete Slabs, V. 5: Calcium Nitrite Admixture or Epoxy-Coated Reinforcing Bars as Corrosion Protection Systems, Report No. FHWA-RD-83-012, Federal Highway Administration, Washington, D.C., 1983
- 2) Arthur L. Walitt: Calcium nitrite offers long-term corrosion prevention, Concrete Construction, 1985.4
- 3) 松田正義・大内田隆紀・大谷博・秀島節治: 耐久生をめざした建物の設計・施工例 コンクリート工学, vol.24, No.8, 1986.8, pp.35~44

*1 建設省建築研究所

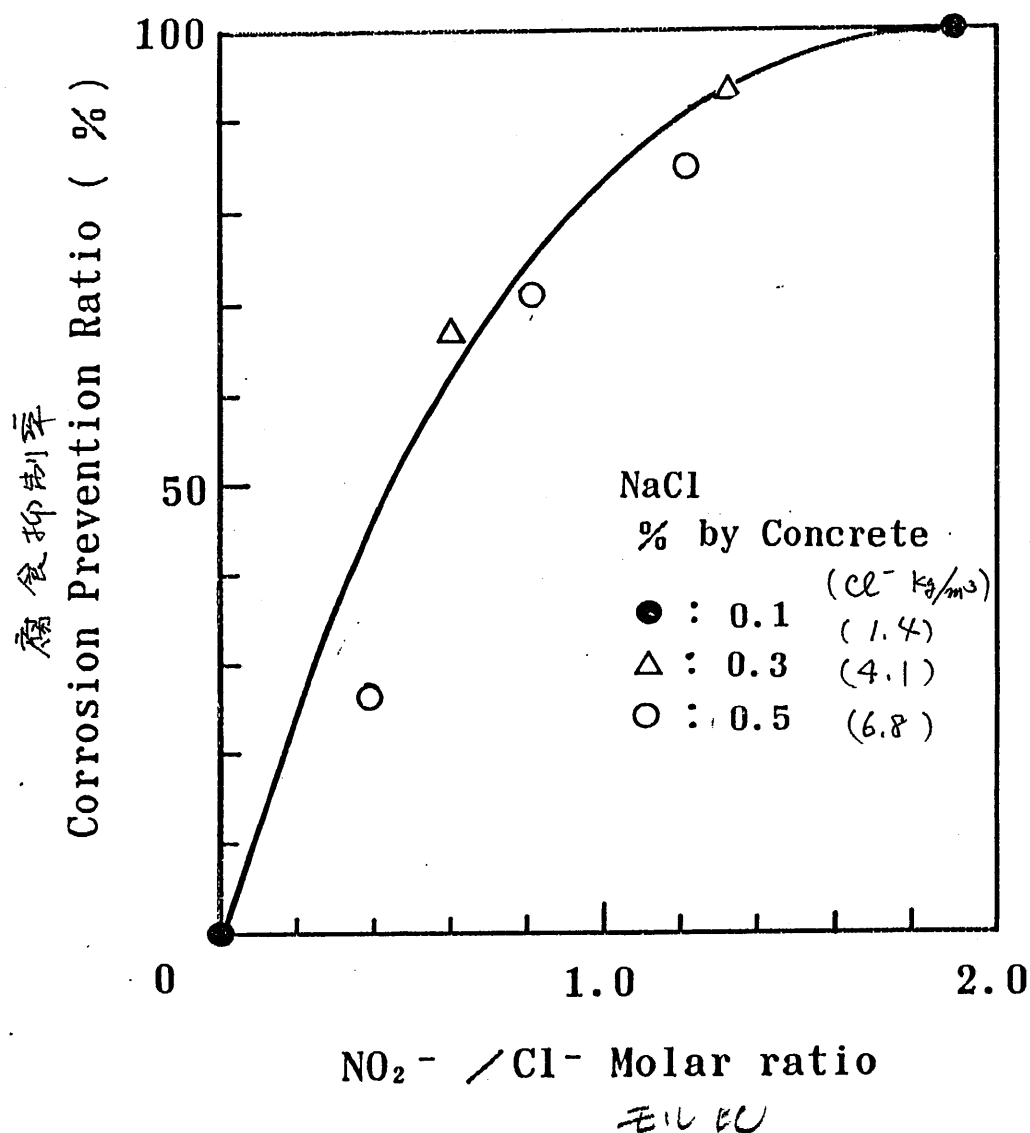
*2 住宅・都市整備公団住宅都市試験研究所

*3 日産化学工業(株)中央研究所

EXP. 1 : DRYING/WETTING CYCLE TEST

CONCLUSION OF EXPERIMENT

I



$$\text{Corrosion Prevention Ratio (\%)} = \frac{L^A_{25} - L^B_{25}}{L^A_{25}} \times 100$$

L^A_{25} : Weightloss by corrosion after 25 cycles
Without Inhibitor

L^B_{25} : Weightloss by corrosion after 25 cycles
With Inhibitor

資料1のデータをモル比からまとめ直したものである。

亜硝酸塩系防錆剤による塩化物含有コンクリート中の鉄筋防食手法に関する研究

その5. 腐食抑制に必要なモル比

1. はじめに

筆者らは、鉄筋腐食の進行初期状態にある鉄筋コンクリート構造物に対し、亜硝酸塩系防錆剤を使用することにより、大規模なはつり・断面修復作業を必要とすることなく、非破壊的にコンクリート内部に腐食抑制環境を作り出す、鉄筋防食手法を開発することを目的として、一連の研究を行っている¹⁾²⁾。

筆者らはその1において、塩分濃度が4 kg/mlと一様な場合の腐食抑制に必要な「亜硝酸イオン/塩化物イオン」モル比（以下、モル比）について検討し、モル比が1以上であれば腐食は生じないことを明らかにした。また、他の研究結果³⁾⁴⁾によれば、モル比が0.6~1.0以上の範囲で腐食が抑制されることが報告されている。このように、研究結果により腐食抑制に必要なモル比（以下、所要モル比）に違いがみられ、その原因は、塩分濃度、コンクリートの調合などの腐食環境条件に起因するものと考えられる。

そこで本研究では、塩化物イオン濃度と所要モル比との関係について検討した。

2. 実験概要

2.1 要因と水準

モル比および塩化物イオン量を本実験の要因とした。モル比は0, 0.5, 1, 2の4水準とし、塩化物イオン量は1, 2, 3, 4 kg/mlの4水準とし、表1に示す16種類の試験体を作製し、実験を行った。

2.2 試験体の作製、養生方法

所定量の亜硝酸塩系防錆剤およびNaClを練混ぜ水に予め混合し、普通ポルトランドセメントを用いて作製したAEコンクリート（水セメント比65%，スランプ18cm）中に、JIS G 3108に規定されるみがき棒鋼（SGD 3, 10φ×390mm）をかぶり厚2cmおよび3cmとなるように埋め込んだ（図1）。コンクリートの調合を表2に示す。

試験体両端部の鉄筋はシリコンで被覆し、材令1週まで湿空養生を行い、6か月間の気乾養生を行った後、図2に示す高温乾湿繰り返し方法（1サイクル84時間）で腐食促進を行った。

2.3 実験方法

促進サイクル中において、自然電位測定、ひびわれ観察を行い、促進5, 40サイクルの2回にわたって試験体を割裂し、腐食グレード評価、腐食面積、腐食減量、孔食の程

正会員○ 廖 年祈*1 同 原 謙治*4
同 友澤 史紀*2 堀 孝廣*5
同 野口 貴文*3 同 山崎 聡 *5

表1. 塩化物イオンとモル比の組み合わせ

Cl ⁻ 添加量 (kg/m ³)	NO ₂ ⁻ /Cl ⁻ モル比			
	0.0	0.3	0.6	0.9
1	0.0	0.3	0.6	0.9
2	0.0	0.3	0.6	0.9
3	0.0	0.3	0.6	0.9
4	0.0	0.3	0.6	0.9

表2. コンクリートの調合

水セメント比 (%)	粗骨最大寸の法 (mm)	細骨材率 (%)	単位水量 (kg/m ³)	重量 (kg/m ³)			4週圧縮強度 (MPa)
				セメント	細骨材	粗骨材	
65	15	50	190	292	892	895	334

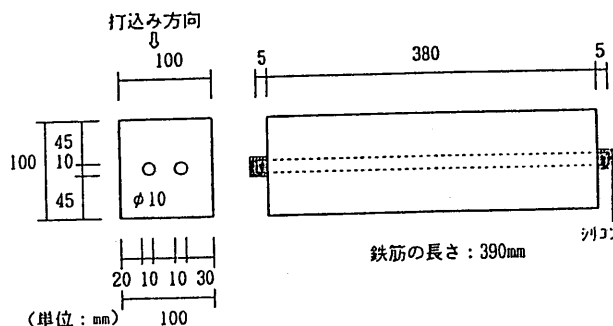


図1. 試験体の形状・寸法

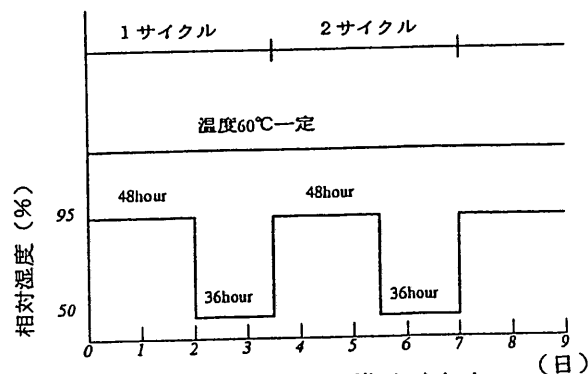


図2. 腐食促進サイクル

度を調べた。

3. 実験結果および考察

図3および図4はそれぞれ、促進5サイクルおよび40サイクルにおける鉄筋の自然電位、腐食面積、腐食減量の測定結果から、ペナルティ法により無制約最適解を求めることにより、モル比と塩化物イオン量の組み合わせに応じた鉄筋の腐食状況の概要を表したものである。

自然電位に関しては、 -350mV (ASTM C 876-77) を腐食発生の基準として考える。図3(a)および図4(a)に示すように、塩化物イオン量が 3 kg/m^3 以上の範囲では、 -350mV を示すモル比は塩化物イオン量にかかわらず一定(5サイクルで約0.2, 40サイクルで約0.4)である。しかしながら、塩化物イオン量が 3 kg/m^3 以下の範囲では、塩化物イオン量の減少にともない -350mV を示すモル比は低下し、40サイクルでは塩化物イオン量が約 2 kg/m^3 以下の範囲では、モル比にかかわらず自然電位は -350mV より貴な値を示している。

腐食面積および腐食減量に関しても、自然電位と同様な傾向が認められ、塩化物イオン量 3 kg/m^3 を境に所要モル比の傾向は異なる傾向を示した。すなわち、 3 kg/m^3 以上の塩化物イオン量が存在する場合は、所要モル比は約0.8と一定であるが、 3 kg/m^3 以下の場合には、塩化物イオン

量の減少にともない所要モル比も低下する傾向を示した。

これまでの調査によると、海砂を使用した実鉄筋コンクリート構造物の塩化物イオン含有量は、一般的に約 1.5 kg/m^3 であり、非常に多い場合でも 3 kg/m^3 までである。したがって実構造物における所要モル比は、一般的には0.4程度であり、塩化物イオン含有量が非常に多いと考えられる場合には0.8程度である。このように塩化物イオン量に応じた適切な防錆剤の注入量を明らかにすることができた。

4. まとめ

塩化物イオン量が 3 kg/m^3 以上の範囲では、所要モル比は約0.8と一定であるが、 3 kg/m^3 以下の範囲では、塩化物イオン量の減少にともない所要モル比は低下し、防錆剤の注入量・塗布量などを減じることができる。

謝辞：本研究は文部省科学研究費補助金(B)「海砂を使用した実鉄筋コンクリート構造物の防錆対策技術」(02555124)の補助を受けて実施した。ここに謝意を表する。
参考文献：

- 1) 摩 年保志：亜硝酸塩系防錆剤による塩化物含有コンクリート中の鉄筋防食手法に関する研究，日本建築学会大会学術講演要録集(東北) A, pp. 213~216, 1991
- 2) 摩 年保志：亜硝酸塩系防錆剤による塩化物含有コンクリート中の鉄筋防食手法に関する研究，日本建築学会大会学術講演要録集(北陸) A, pp. 1069~1072, 1992
- 3) Andrade, C. et al.: Some laboratory experiments on the inhibitor effect of sodium nitrite on reinforcement corrosion, Cement, Concrete and Aggregate, Vol. 8, No. 2, pp. 110~116
- 4) Gaidis, J.M. et al.: The inhibition of chloride-induced corrosion in reinforced concrete by calcium nitrite, Cement, Concrete and Aggregate, Vol. 9, No. 1, pp. 30~33

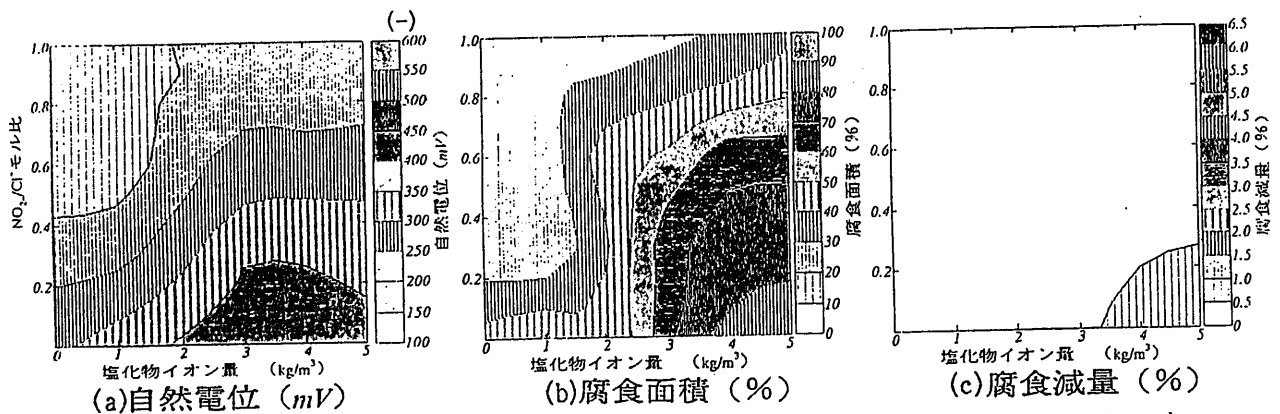


図3. 鉄筋の腐食に及ぼす塩化物イオン量および $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ モル比の影響(5サイクル)

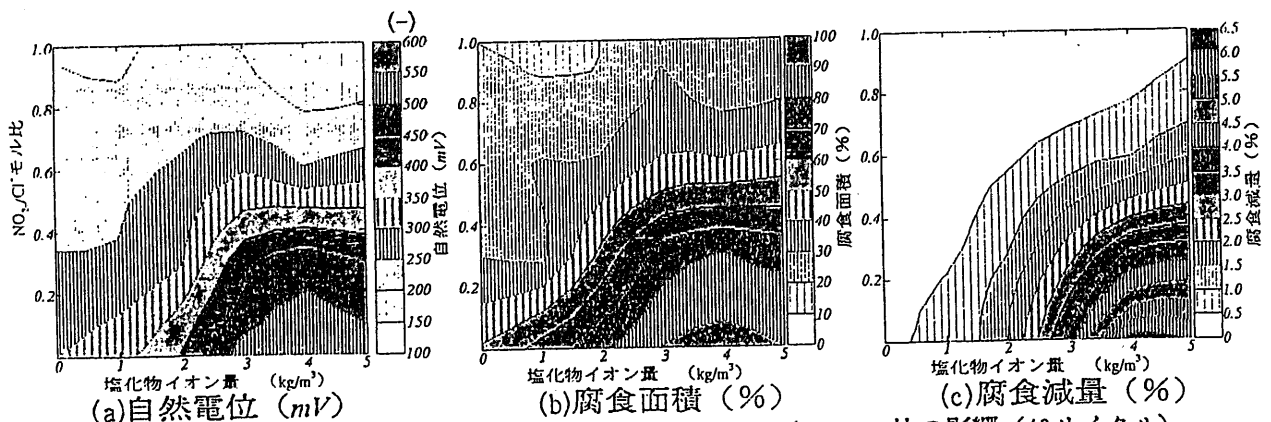


図4. 鉄筋の腐食に及ぼす塩化物イオン量および $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ モル比の影響(40サイクル)

*1 東京大学大学院 *2 東京大学教授・工博 *3 東京大学助手 *4 徳小野田 *5 日産化学工業株式会社

6.15 NON-DESTRUCTIVE REPAIR METHOD OF CHLORIDE INDUCED CORROSION

F. TOMOSAWA, T. NOGUCHI and N.C. LIAO

University of Tokyo, Tokyo, Japan

T. HORI

Nissan Chemical Industries Ltd, Chiba, Japan

K. HARA

Onoda Corporation, Tokyo, Japan

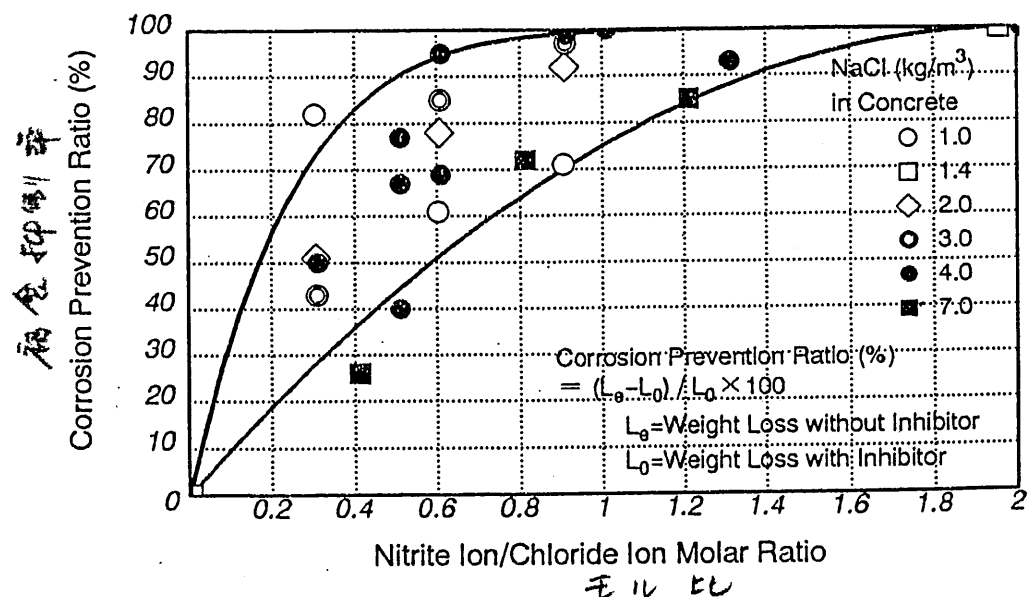


Fig.1. Corrosion inhibiting effect of molar ratios

資料2のデータをまとめ直したものであり。