

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1. 防錆剤の濃度分布—実験計画

正会員○廖 年祈^{*1} 原 謙治^{*5}
同 友澤史紀^{*2} 同 越川松宏^{*5}
同 野口貴文^{*3} 堀 孝広^{*6}
同 勞 志健^{*4} 同 中村裕二^{*6}

1. はじめに

昭和60年頃より海砂の塩分による鉄筋腐食が多数の鉄筋コンクリート建築物に生じ、社会問題となった。その対策として塩分総量規制が実施されたため、海砂による塩害問題は今後沈静化していくと考えられる。しかしながら、過去20年間に海砂を用いて建設された建築物が近畿以西の西日本地区には、なお多数存在しており、今後、鉄筋腐食による劣化が顕在化してくることが予想される。

このような海砂による鉄筋腐食の進行した建築物に対して、現在一般的に行われている補修は、鉄筋露出部分・大ひびわれ部分は鉄筋をはつり出し、防錆処理を施すが、その他の部分は単に表面塗膜処理を行うだけの局部的な補修方法であり、根本的な腐食抑制方法とはなり得ないものと考えられる。

本研究は、鉄筋腐食の進行初期状態にある鉄筋コンクリート建築物に対し、既に有効性について幾つかの報告がなされている亜硝酸塩系防錆剤の使用により、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最終目的とする。

そこでまず本実験では、亜硝酸塩系防錆剤の腐食抑制に対する有効性を確認し、その実際の使用(含浸・注入)において問題となる亜硝酸塩系防錆剤の濃度分布が鉄筋の腐食現象に及ぼす影響に関して検討した。

2. 実験概要

2.1 要因と水準

$\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ モル比(以下、モル比)および異なる亜硝酸塩濃度下に埋め込まれた鉄筋の長さ比(以下、鉄筋長さ比)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、表1に示すようなモル比—鉄筋長さ比の組合せで試験体を作製した。

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 $4\text{kg}/\text{m}^3$ の塩化物イ

オン(Cl^-)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60%, スランプ18cm)中に、JIS G 3108に規定されるみがき棒鋼(SGD 3, $10\phi \times 510\text{mm}$)をかぶり厚2, 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週間まで湿空養生を行った後、図2に示す高温乾湿繰り返し方法(1サイクル76時間)で腐食促進を行った。

表1. モル比—鉄筋長さ比の組合せ

A0	S0.5	L0	S1	L0	S2	L0
S0	L0.5	A0.5	S1	L0.5	S2	L0.5
S0	L1	S0.5	L1	A1	S2	L1
S0	L2	S0.5	L2	S1	L2	A2

表2. コンクリートの調合

粗骨材 最大 寸法 (mm)	W/C (%)	S/A (%)	重量 (kg/m^3)			
			水	セメント	砂	砂利
20	60	42	167	278	767	1078



図1. 試験体

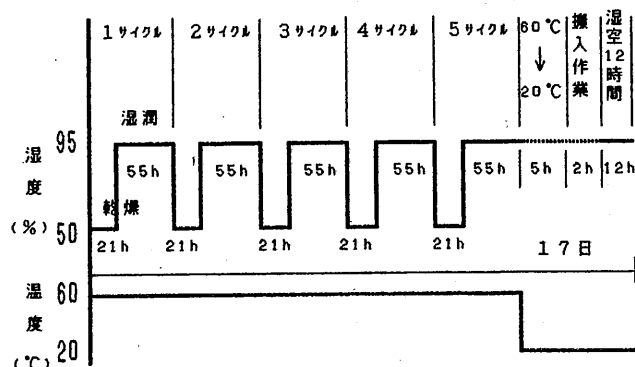


図2. 腐食促進サイクル

Corrosion protection in chloride-containing built reinforced concrete by nitrites corrosion inhibitor

Part 1. Differential corrosion inhibitor concentration in concrete
—Outline of Experiments

2.3 実験方法

促進0, 5, 10, 15, 20, 30サイクルにおいて自然電位測定・ひびわれ観察を行い, 促進10, 20, 30サイクルにおいて試験体を割裂し, 亜硝酸イオンの濃度分布・腐食グレード評価・腐食面積・腐食減量を調べた。

2.4 亜硝酸イオンの移動

モル比の異なるコンクリート間の亜硝酸イオンの移動を確認するため, 試験体を割裂し呈色試験を行った。呈色液としてウレタン系樹脂のトルエン溶液を使用した。また, 一部の試験体について, ドリルでコンクリートから試料を採取し, 亜硝酸イオン濃度を分析した。その結果, 図3に示すように本実験の範囲では亜硝酸イオンの拡散はごくわずかにあつた。なお, 時間経過に伴う亜硝酸イオン測定値の低下は, 亜硝酸イオンが固定化されたためと考えられる。

3. モル比一定のコンクリート中における鉄筋の腐食

図4は, モル比一定のコンクリート中の鉄筋の腐食面積率(4本の平均値)の変化を示す。モル比0のコンクリート中の鉄筋は最も速く腐食が進行している。モル比0.5の場合は, 亜硝酸イオンが存在することによって, 腐食の進行はある程度抑制され, モル比が1以上になると腐食は進行しない。図5は図4と同一の鉄筋についての腐食減量を示す。これから図4と同じことがいえ, 塩化物イオンに対しモル比1以上の亜硝酸イオンが存在すると, 鉄筋の腐食がほぼ完全に抑制されるといえる。すなわち本実験では, モル比0.5では完全に腐食を抑制することはできず, 腐食の抑制には塩化物イオンに対してモル比1以上の亜硝酸イオンが必要であった。この結果は, 友澤らの結果¹⁾(有効モル比0.6~0.7以上)および小林らの結果²⁾(有効モル比0.82以上)と一致している。

4. まとめ

本実験の結果をまとめると以下ようになる。

1. 促進試験後の亜硝酸イオン濃度分布を測定した結果, 亜硝酸イオンの移動は僅かであり, 本実験で作製した試験体は亜硝酸イオンの偏在の影響を検討するための試験体として有効であることが確認された。
2. モル比一定のコンクリート中の鉄筋の腐食については, モル比0.5では幾分抑制され, モル比1以上ではほぼ完全に抑制された。このことから, 選定したモル比の4水準は, 鉄筋腐食に対する防錆剤濃度分布の影響を検討するための水準として適切であった。

試験体SOL2

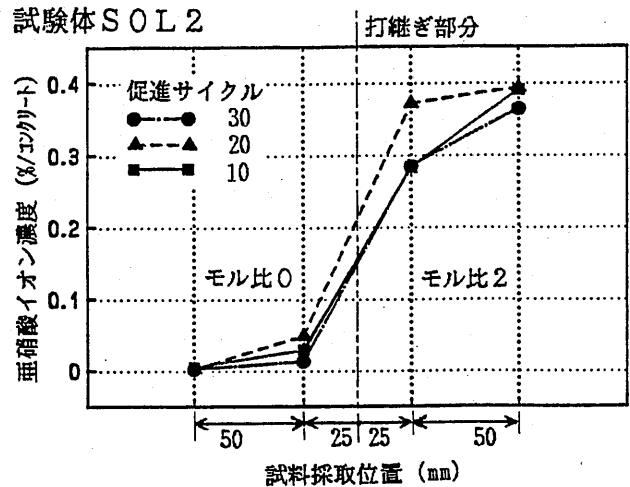


図3. 亜硝酸イオン濃度分布

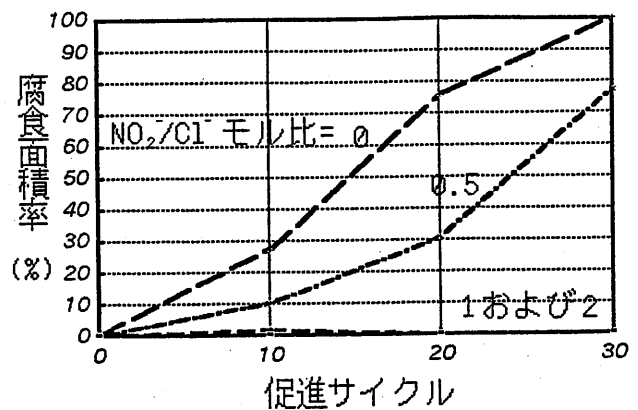


図4. 腐食面積率

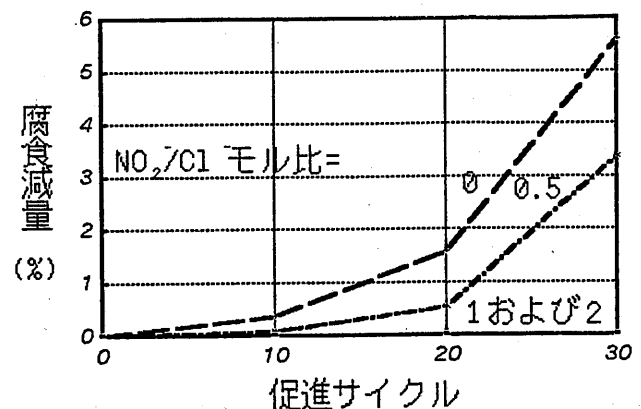


図5. 腐食減量

参考文献

- 1) 友澤史紀他: 防錆剤大量添加による環境汚染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), 日本建築学会大会学術講演梗概集A, 昭和62年, pp.291-292
- 2) 小林明夫他: 鉄筋腐食による損傷を受けたコンクリート構造物に対する亜硝酸塩の塗布による補修, 鉄筋腐食による損傷を受けたコンクリート構造物の補修技術に関するシンポジウム, 1989年, pp.55-62

- ・1 東京大学大学院研究生 ・2 東京大学教授 工博 ・3 東京大学助手
- ・4 東京大学元学生 ・5 (株)小野田 ・6 日産化学工業(株)

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

正会員○ 勞 志健^{*1} 原 謙治^{*5}
同 友澤史紀^{*2} 同 越川松宏^{*5}
同 野口貴文^{*3} 堀 孝広^{*6}
同 廖 年祈^{*4} 同 中村裕二^{*6}

その2. 防錆剤の濃度分布 - 実験結果

1. はじめに

前報(その1)で検討したように、亜硝酸塩系防錆剤の一定量以上の添加により、塩化物腐食が抑制されることが確認された。しかし、既存の建築物に対して実際に、亜硝酸塩系防錆剤の含浸・注入などを行う場合、亜硝酸イオンの偏在が発生することが予想される。

本報では、(その1)で作製した試験体を用いて、①亜硝酸イオンが一部にのみ存在する場合、②亜硝酸イオンの濃度差がある場合、に亜硝酸イオンの偏在が鉄筋の腐食現象にどのような影響を及ぼすかについて検討する。

2. 実験結果および考察

2.1 自然電位測定による腐食位置の確認

コンクリート中の鉄筋の腐食を非破壊的に調査する方法として、鉄筋の自然電位測定がある。本実験では、ひびわれ発生以前に鉄筋の腐食位置を確認するために自然電位測定を行ったが、図1に示すように、ひびわれのない場合(促進0, 5, 10, 15サイクル), 全測定位置においてほぼ同程度の値しか得られなかった。

ひびわれ発生後においては、腐食が進行している部分の自然電位測定値はその他の部分に比べ明らかに卑になっている。ASTM C 876-77 の基準によれば-350mV (vs CSE) 以下では90%の確率で腐食していると評価されるが、本実験では、 $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ モル比(以下、モル比)が2のコンクリート中の鉄筋は腐食していない(グレード1)にもかかわらず、測定値の平均は-350mV以下であり、特に促進30サイクルにおいては、全測定値が-500mV以下となっている。

このような現象が生じた原因は、鉄筋の全測定位置において腐食進行部の自然電位が拾われて測定されるため、腐食していない部分も腐食が進行しているように測定されるが、ひびわれ発生後はひびわれの下にある鉄筋の電位がひびわれを通して直接測定されるため、この部分の電位値が他の部分より卑になったものと考えられる。本実験では、塩化物イオンおよび亜硝酸イ

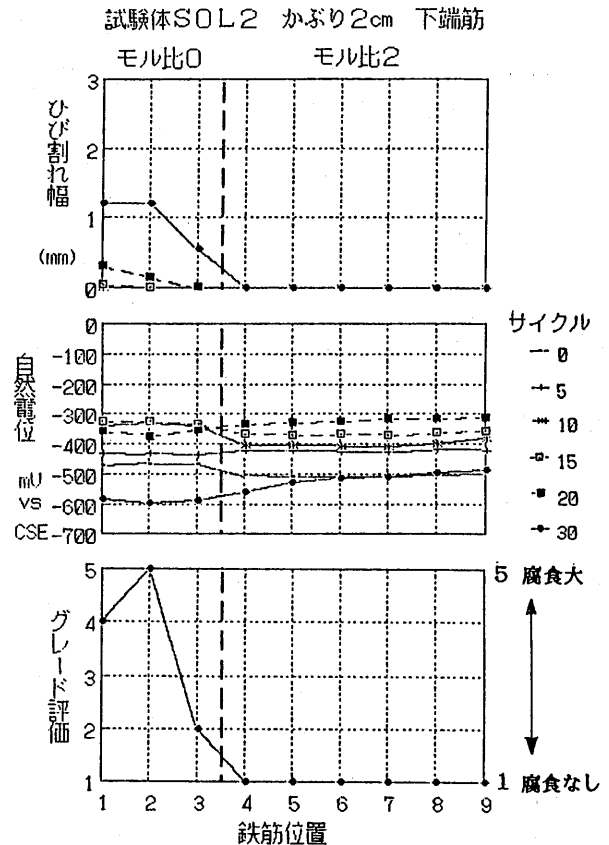


図1. ひび割れ幅, 自然電位, 腐食グレード評価の関係

オン濃度が高く、コンクリートの電気抵抗が低いと考えられ、このような自然電位の測定結果となったものと考えられる。

2.2 亜硝酸イオンが一部に存在する場合の腐食現象

亜硝酸イオンが偏在した場合、マクロセル腐食が発生すると考えられ、その場合にカソード部の面積がアノード部の面積より大きいと、アノード部の腐食はマクロセル腐食のない鉄筋の腐食より進行することが予想される。

図2に示すように、組合せ試験体(SOL0.5 など)では、S0部の鉄筋の腐食減量が組合せのない試験体(A0)の鉄筋の腐食減量より大きいことから、マクロセル腐食現象が生じていると理解される。さらに、図3aに示すように、腐食の初期(促進10サイクル)

Corrosion protection in chloride-containing built reinforced concrete by nitrites corrosion inhibitor

Part 2. Differential corrosion inhibitor concentration in concrete - Results of experimental Study

1108

Lo Chee Kin et al.

において、カソード部の亜硝酸イオン濃度の増大に比例してアノード部の腐食が促進されるが、時間の経過に伴い、その比例関係は崩れる結果となった。その原因として、不働態被膜の形成、遊離酸素の供給量不足、ひびわれ発生・ひびわれ幅拡大などの要因が関与しているものと考えられる。

2.3 亜硝酸イオンの濃度差がある場合の腐食現象

(1) 一部に有効モル比以下の部分が存在する場合

図4に示すように、アノード部になると予想されたモル比0.5の部分の鉄筋の腐食促進は認められなかった。また、図3bに示すように、モル比0.5の部分の鉄筋が小さい場合においても、片方に亜硝酸イオン濃度の高い部分が存在すると鉄筋の腐食は抑制される傾向にある。(その1)で検討したように、この現象は亜硝酸イオンの拡散によるものではなく、片方に高濃

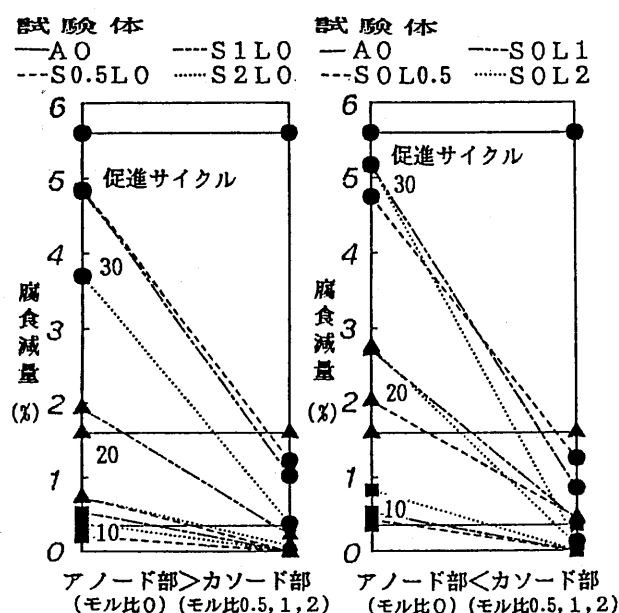


図2. モル比0のコンクリート中の鉄筋の腐食減量

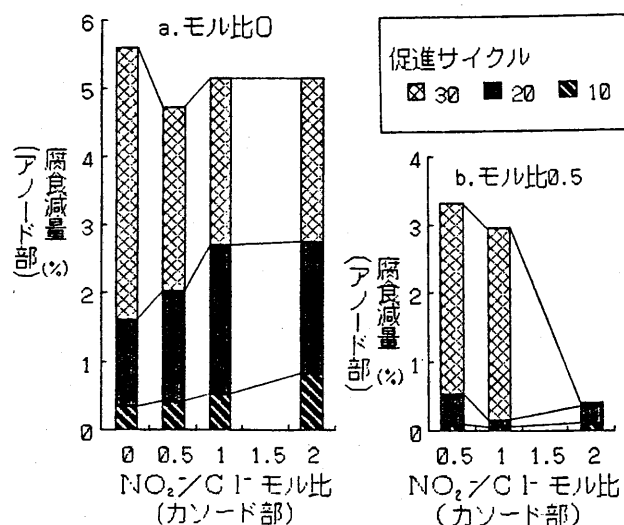


図3 a, b モル比と腐食減量の関係

度の亜硝酸イオンが存在することにより鉄筋全体が安定的になり、不働態被膜を作り出すような条件が形成され、その結果、塩化物イオンと亜硝酸イオンの競合吸着において亜硝酸イオンが順調に不働態被膜を作り出したために、このような腐食抑制現象が生じたものと考えられる。

(2) 有効モル比以上の範囲で濃度差が存在する場合

(その1)で検討したように、モル比1以上の亜硝酸イオン濃度では腐食が抑制される。従って、モル比1とモル比2とを組合せた場合、モル比1の部分のアノードになることなく、マクロセル腐食現象による腐食の開始・促進は認められなかった。

3. まとめ

本実験の結果をまとめると以下になる。

1. 本実験の範囲内では、ひびわれのない場合、自然電位測定による鉄筋腐食位置の確認は困難であった。
2. 本実験において、コンクリート中に亜硝酸イオンの存在しない部分がある場合、マクロセル腐食によるアノード部の腐食促進が観察された。
3. 亜硝酸イオンがコンクリート全体に渡って存在する場合、本実験の濃度差の範囲内では、亜硝酸イオンの濃度差による鉄筋の腐食促進は認められなかった。
4. 鉄筋の腐食抑制に必要な高濃度 ($\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ モル比1以上) の亜硝酸イオンを鉄筋全体に分布させれば、鉄筋の腐食を十分に抑制することが可能であった。

本研究は、文部省科研費試験研究(B)「海砂を使用した既設鉄筋コンクリート造建築物の鉄筋防食技術に関する研究」(02555124)の補助を受けて実施した。

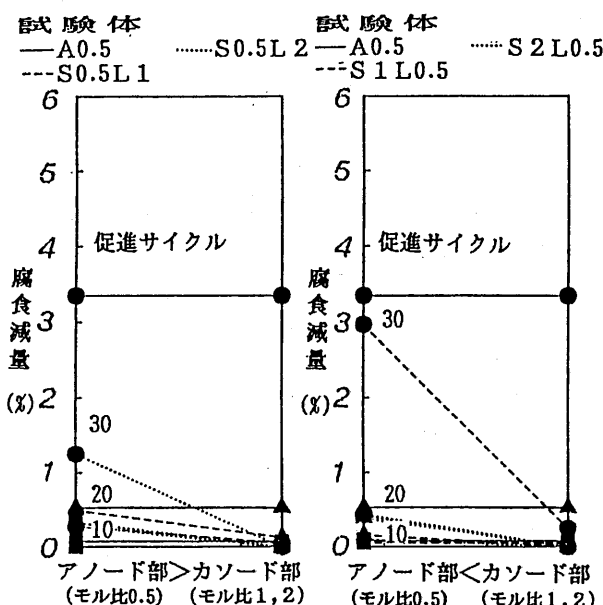


図4. モル比0.5のコンクリート中の鉄筋の腐食減量

- ・1 東京大学元学生 ・2 東京大学教授 工博 ・3 東京大学助手
- ・4 東京大学大学院研究生 ・5 (株)小野田 ・6 日産化学工業(株)

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3. 防錆剤の防食効果—実験計画

1. はじめに

現在、鉄筋の腐食膨張によるひびわれに対して一般的に行われている補修は、鉄筋が露出している部分及び大ひびわれが発生している部分などについては、鉄筋をはつり出し、防錆処理を施すといった大規模な補修作業になる。一方、その他の部分については単に表面塗膜処理を行うなどの局部的ともいえる補修方法であり、大規模である反面、根本的な腐食抑制方法とはなり得ない場合もあると考えられる。

そこで筆者らは、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]。

前報[1]では、亜硝酸塩系防錆剤の腐食抑制に対する有効性を確認し、また、その実際の使用(含浸・注入)において生じると考えられる亜硝酸塩系防錆剤の濃度分布が腐食抑制効果にどのように影響するかについて検討した。

本研究では、海砂の使用および海辺の塩害を想定して、コンクリート中の Cl^- 濃度を $4\text{kg}/\text{m}^3$ および $2\text{kg}/\text{m}^3$ にした。ひびわれが生じたコンクリートに、コンクリート表面およびひびわれ部分から亜硝酸塩系防錆剤を含浸および注入して、鉄筋付近の防錆剤濃度を高めることにより、腐食の進行を停止させる補修工法の有効性について実験的に検討した。

2. 実験概要

2.1 補修工法の選定

前報[1]によれば、亜硝酸イオン/塩化物イオンモル比(以下単にモル比と記す)が1以上の場合、 Cl^- 混入量が $4\text{kg}/\text{m}^3$ であってもほぼ完全に防食可能であり、また、亜硝酸イオンの濃度分布があっても全体としてモル比が0.5以上であれば、マクロセル腐食の生じる可能性は少ないといえる。従って、鉄筋周囲に高濃度に防錆剤を供給し防食環境を作り出す手法が有効であると考えられる。本実験では、コンクリート表面のひびわれから防錆剤を低圧注入することによって、コンクリート内部に防食環境を作り出すような補修工法を

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} 山崎 聡^{*5}

考案し、これと従来工法とを比較した。

2.2 試験体の作製

試験体コンクリートの調合を表1に示す。コンクリート中の Cl^- の濃度が $4\text{kg}/\text{m}^3$ および $2\text{kg}/\text{m}^3$ となるように NaCl を練混ぜ水に予め混合し作製したA Eコンクリート中に、JIS G 3108に規定されるみがき棒鋼(SGD3, $10\phi \times 390\text{mm}$)をかぶり厚3cmとなるように埋め込んだ(図1)。コンクリートの打設方向は、壁筋・フープ筋を想定して、図1に示す方向とした。ひびわれが鉄筋下部へ進展するのを防ぐため、ひびわれ防止材としてメッシュ状のガラス繊維補強材を配置した。試験体両端部の鉄筋はシリコン樹脂で被覆し、材令4週まで湿空養生(20°C , 95%RH)を行った後、全ての試験体が所定のひびわれ幅となるまで高温乾湿繰返しによる腐食促進を行った。

2.3 試験体の補修・促進養生

全試験体のひびわれ幅が 0.15mm 程度になったところで、表2に示す本実験で考案したA工法、従来から行われているB・C工法および比較用のD工法を用いて試験体の補修を行った。防錆剤としては、亜硝酸カルシウム水溶液を用いた。A工法では、試験体全長に渡ってひびわれのない場合も同様に、鉄筋位置において防錆剤をコンクリート表面から注入した。A・B工法

表1. コンクリートの調合

塩分量 Cl^- (kg/m^3)	スラン (cm)	空気量 (%)	水セメント 比 (%)	粗骨材の 最大寸法 (mm)	細骨材率 (%)	単位水 量 (kg/m^3)	重量 (kg/m^3)			圧縮強 度 (kgf/cm^2)
							セ メ ン ト	細 骨 材	粗 骨 材	
2	18	4	60	15	39	178	297	705	1090	25.1
4										24.9

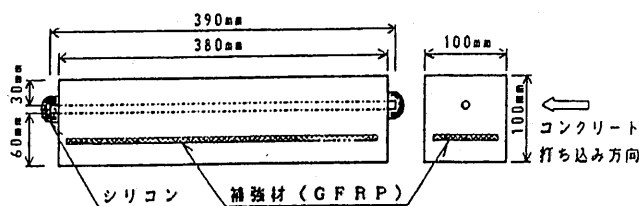


図1. 試験体の形状・寸法

Corrosion protection in chloride-containing built reinforced concrete by nitrites corrosion inhibitor

Part 3. An inhibitor effect of nitrites on corrosion -

- Outline of experiments

Liao Nien Chi et al.

の亜硝酸塩塗布は、2日間かけて、試験体表面が亜硝酸塩で飽和され含浸しなくなる状態まで数回繰返し行った。A工法およびB・C工法の概略を図2に示す。

コンクリート試験体中に導入された亜硝酸イオンは、

①コンクリート中の Cl^- 濃度が $4\text{kg}/\text{m}^3$ の場合

A工法：低圧注入により 平均 $28.3\text{g}/\text{本}$

塗布により 平均 $4.6\text{g}/\text{本}$

B工法：塗布により 平均 $7.4\text{g}/\text{本}$

②コンクリート中の Cl^- 濃度が $2\text{kg}/\text{m}^3$ の場合

A工法：低圧注入により 平均 $21.8\text{g}/\text{本}$

塗布により 平均 $4.6\text{g}/\text{本}$

B工法：塗布により 平均 $9.2\text{g}/\text{本}$

であり、低圧注入により大量の亜硝酸塩が導入された。

各補修の終了後、2週間の気乾養生を行い、その後図3に示すように1週間を2サイクルとして高温乾湿繰返し養生による腐食促進を行った。

2. 4 試験項目および方法

10サイクルごとに、試験体表面のひびわれ幅および鉄筋の自然電位を測定した。自然電位測定には対極として銅硫酸銅電極を用いた。また、所定サイクル経過

後に試験体を割裂して鉄筋を取り出し、腐食面積の測定を行った後、クエン酸ニアンモニウム10%水溶液中に2日間浸漬して腐食生成物を除去し、両端を2cmずつ切断してから腐食減量を測定した。また、A・B工法の試験体は、ウレタン系樹脂のトルエン溶液を用いて亜硝酸イオンの呈色試験を行い、一部の試験体については、ドリルでコンクリートの局所試料を採取し、比色法による亜硝酸イオンの定量分析を行い、その濃度分布を調べた。

3. まとめ

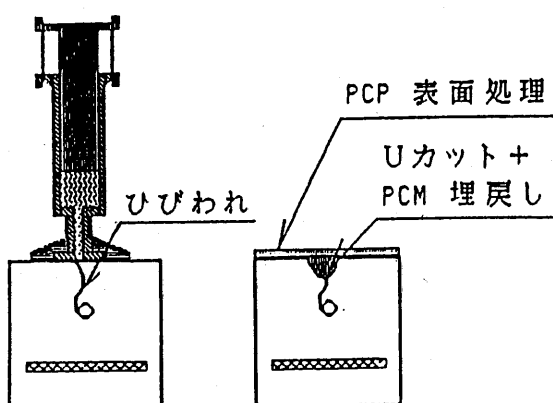
本実験で考案した亜硝酸塩系防錆剤の低圧注入工法は、従来から行われている塗布工法と比較して、より多くの防錆剤をコンクリート中に供給することが可能であった。

参考文献

- 1) 廖 年祈他：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1～その2），日本建築学会大会学術講演梗概集A，1991年，pp.213-216

表2. 補修工法の種類

	補修工法	補修手順
A	防錆剤低圧注入	①ひびわれに沿って試験体表面5箇所に低圧注入用治具をエポキシ樹脂で取り付ける。 ②亜硝酸塩系防錆剤を約 $1\text{kgf}/\text{cm}^2$ の圧力で3日間注入する。 ③同一箇所からセメントスラリーを約 $1\text{kgf}/\text{cm}^2$ の圧力で注入する。（塩分 $2\text{kg}/\text{m}^3$ は除く） ④亜硝酸塩系防錆剤を試験体表面に塗布する。 ⑤ポリマーセメントペーストを用いて試験体表面を約2mm厚に仕上げる。
B	防錆剤塗布	①ひびわれに沿って深さ約10mmまで試験体表面をU字形にカットする。 ②亜硝酸塩系防錆剤をUカット部および試験体表面に塗布する。 ③ポリマーセメントモルタルを用いてUカット部を埋め戻す。 ④ポリマーセメントペーストを用いて試験体表面を約2mm厚に仕上げる。
C	Uカット +埋戻し	①ひびわれに沿って深さ約10mmまで試験体表面をU字形にカットする。 ②ポリマーセメントモルタルを用いてUカット部を埋め戻す。 ③ポリマーセメントペーストを用いて試験体表面を約2mm厚に仕上げる。
D	無処理	比較のため補修を施さない。



(a) A工法 (b) B・C工法

図2. 補修工法の概略

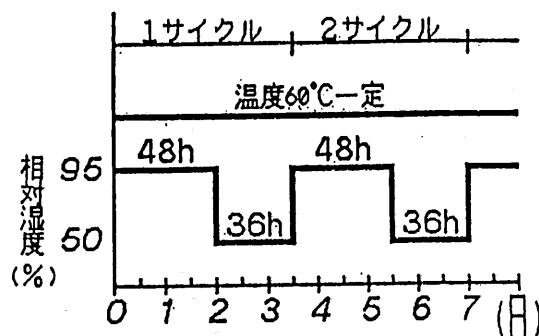


図3. 腐食促進サイクル

- *1 東京大学研究生 *2 東京大学教授・工博 *3 東京大学助手
*4 ㈱小野田 *5 日産化学工業㈱

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

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

その4. 防錆剤の防食効果—実験結果

1. はじめに

本報告は、前報(その3)で述べた実験計画に基づき実施中の実験について、現在までに得られている結果を報告するものである。

2. 実験結果および考察

2.1 防錆剤の浸透方法

A工法(低圧注入)およびB工法(塗布)の0サイクル時における、塩化物量 $2\text{kg}/\text{m}^3$ の試験体内の亜硝酸イオン濃度分布測定例を図1(a), (b)に示す。

いずれの工法でも、亜硝酸イオン量は表面部分で大きく、内部ほど小さい濃度分布(勾配)を示しているが、A工法は、B工法よりも防錆剤がより深く、高濃度で浸透しており、防錆剤を浸透させる方法として優れていることが明かである。

なお、A工法における防錆剤注入量は、ひびわれ幅に比例して増加する傾向を示している(図2)。

2.2 防錆剤の浸透量(亜硝酸イオンの分布)

鉄筋近傍における、コンクリート中の「亜硝酸イオン/塩化物イオン」モル比(以下単にモル比と記す)を表1に示す。

A工法においては、モル比がいずれの塩化物量、促進サイクル期間においても、一旦錆びた鉄筋の腐食抑制に有効とされるモル比²⁾よりも大きな値となっており、十分に防食可能な環境を作り出していると考えられる。一方、B工法でのモル比はいずれも0.5以下であり、腐食抑制に有効な量に達していない。ただし、促進期間の増加に伴って、モル比も増加する傾向を示している。

2.3 補修後のひびわれ幅

補修後の腐食促進に伴う、試験体表面のひびわれ幅の経時変化を図3に示す。補修することによって、ひびわれ幅の増加が抑制されており、特にA工法においてその効果が顕著である。なお、B, C工法の間にはほとんど差が認められない。

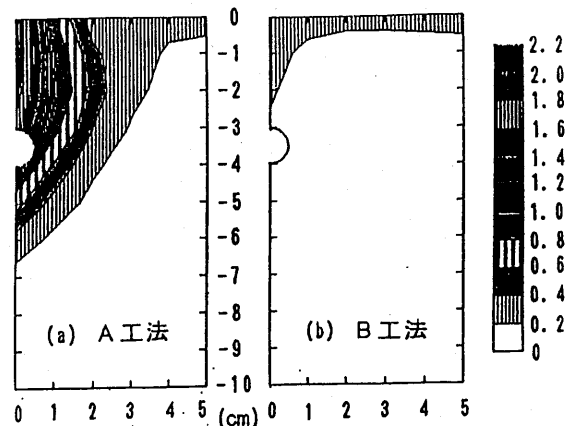


図1. 亜硝酸イオン濃度分布(コンクリートに対する重量%)

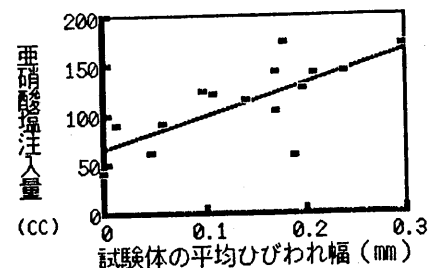


図2. ひびわれ幅と防錆剤注入量

表1. コンクリート中のモル比

塩化物量	促進期間	A工法	B工法
4 kg/m ³	50サイクル	2.81	0.23
2 kg/m ³	0サイクル	6.30	0.04
	30サイクル	4.58	0.41

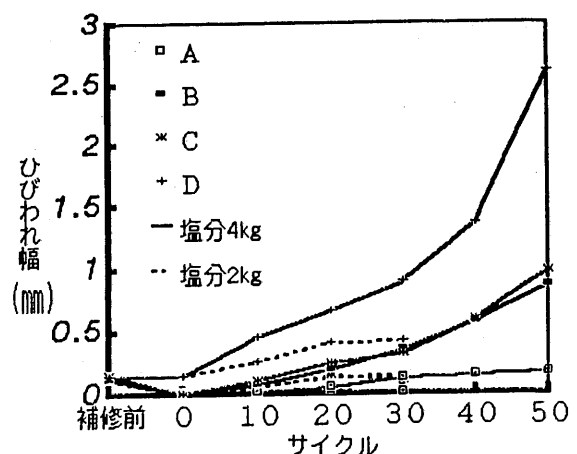


図3. ひびわれ幅の経時変化

Corrosion protection in chloride-containing built reinforced concrete by nitrites corrosion inhibitor

1536

Part 4. An inhibitor effect of nitrites on corrosion -

- Results of experimental study

Hara Kenji et al.

2. 4 補修後の自然電位

補修後の腐食促進に伴う、内部鉄筋の自然電位経時変化を図4に示す。

補修を施していない試験体の電位は、 $-500 \sim -600$ (mV CSE) 程度の値を保ち腐食傾向にある事が明らかである。

A工法により補修した試験体では、いずれの塩化物量においても、補修直後から電位が貴な状態へ移行し、腐食の目安とされる -350 mV (ASTM C 876-77) より貴な値を保っており、腐食が抑制された状態にあると考えられる。

一方、B、C工法により補修した試験体の自然電位は、塩化物量4kg/ の場合、 -500 mV程度ではほぼ安定しており、補修していない試験体との大きな差は認められない。また、塩化物量2kg/ の場合には、両試験体ともに -300 mV $\sim$ -400 mV程度の貴な値を示しており、特に、B工法ではさらに貴の状態へ移行する傾向にある。

2. 5 腐食減量

補修後の腐食促進に伴う、鉄筋の腐食減量経時変化を図5に示す。

補修を施していない試験体の鉄筋腐食減量は、いずれの塩化物量においても、促進期間の経過に伴って増加する傾向にあり、塩化物量4kg/ では10%以上の大きな値を示している。

A工法による補修を施した試験体については、腐食促進後も補修時と同程度の腐食減量を維持しており、腐食が十分に抑制されていることが明かである。

B、C工法による補修を施した試験体については、腐食進行をある程度抑制してはいるものの、促進期間の経過に伴って腐食減量が増加する傾向を示している。

また、B工法の防食効果は少なく、C工法との顕著な差は認められない。これは、高温乾湿繰返しにより腐食反応は急速に促進されたが、これに対して鉄筋付近における亜硝酸イオンの量が、今回の促進期間内では、有効な量に達しなかったためと考えられる。ただし、自然電位は徐々に貴な状態へ移行しており、これは鉄筋付近の亜硝酸イオン量が増加して来たことによると考えられる。従って、今後亜硝酸イオンの拡散が進むことにより、防食効果が次第に現れてくる傾向にあると考えられる。

3. まとめ

本実験で得られた結果をまとめて以下に示す。

(1) 低圧注入工法は塗布工法に比べて、亜硝酸塩系防錆剤を速く高濃度で広範囲に浸透させることが可能である。

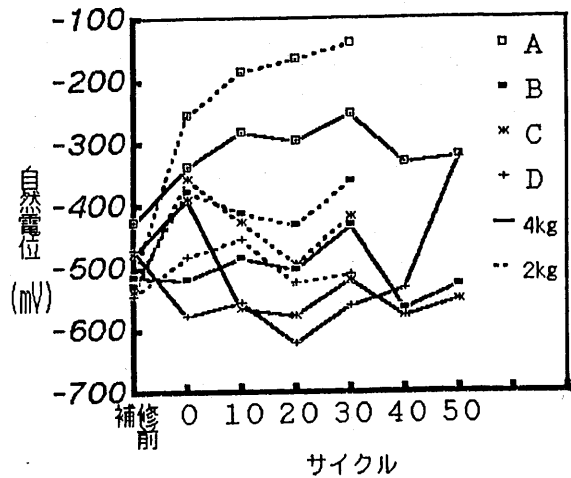


図4. 鉄筋の自然電位の経時変化

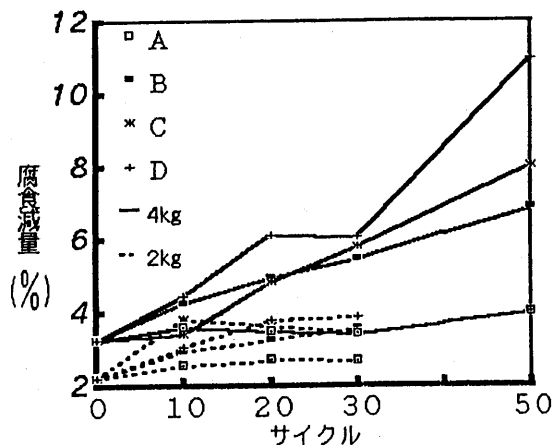


図5. 鉄筋の腐食減量の経時変化

(2) 亜硝酸塩系防錆剤の低圧注入工法は、表面に微細ひびわれが生じた程度の腐食状態の鉄筋に対して、非常に有効な防食手法となる可能性がある。

謝辞：本実験に際し、林 秀生氏（当時卒論生、現大成建設）に多大なご助力を頂いた。本研究は、文部省科学研究費試験研究(B)「海砂を使用した既設鉄筋コンクリート造建築物の鉄筋防食技術に関する研究」（課題番号02555124）の援助を受け実施したものである。ここに謝意を表する。

参考文献

1) 小林明夫他：塗布型腐食抑制剤によるコンクリート中の鉄筋の防食に関する研究，土木学会論文集，第420号

*1(株)小野田 *2東京大学教授・工博 *3東京大学助手
*4東京大学研究生 *5日産化学工業(株)

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

C l ⁻ 添加量 (kg/m ³)	N o ₂ ⁻ /C l ⁻ モル比			
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

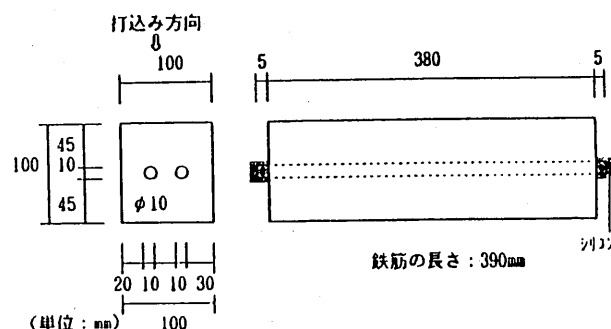


図1. 試験体の形状・寸法

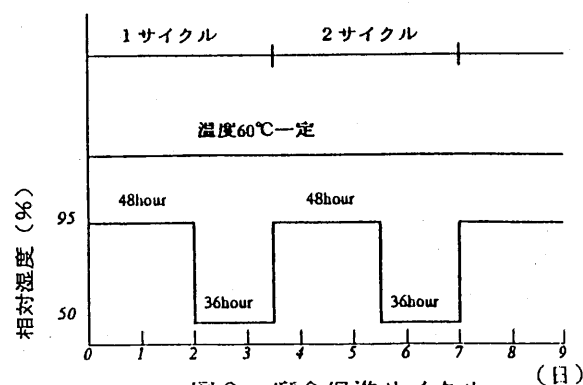


図2. 腐食促進サイクル

Corrosion protection in chloride-containing built reinforced concrete

by nitrites corrosion inhibitor

Part 5. Required molar ratio for corrosion prevention

1351

Liao Nienchi et al.

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、ベナルティー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/ml であり、非常に多い場合でも 3 kg/ml 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/ml 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/ml 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助成院(B)「海砂を使用した実鉄筋コンクリート構造物の防錆防食技術」(02555124)の補助を受けて実施した。ここに謝意を表す。

- 参考文献：
- 1) 塚 年保三：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集(東北) A, pp. 213~216, 1991
 - 2) 塚 年保三：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

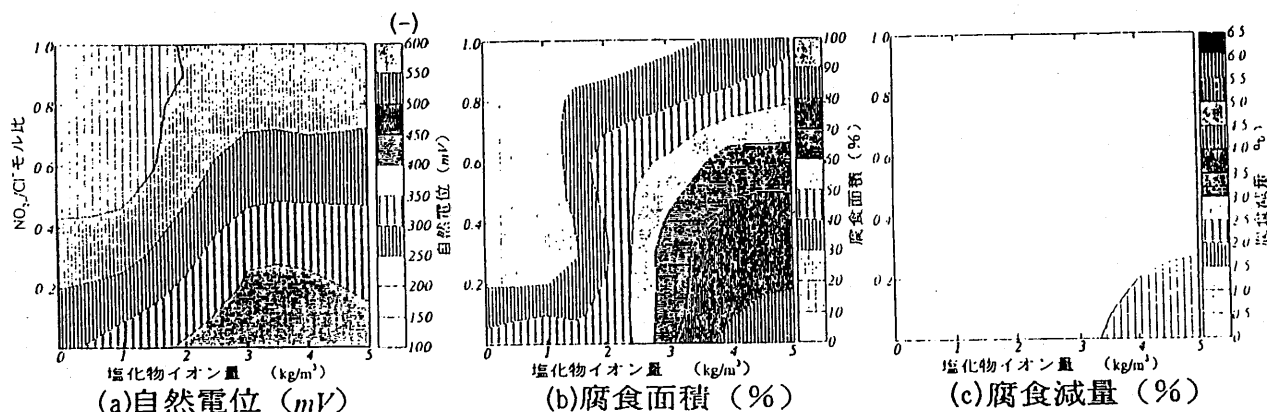


図3. 鉄筋の腐食に及ぼす塩化物イオン量および $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ モル比の影響(5サイクル)

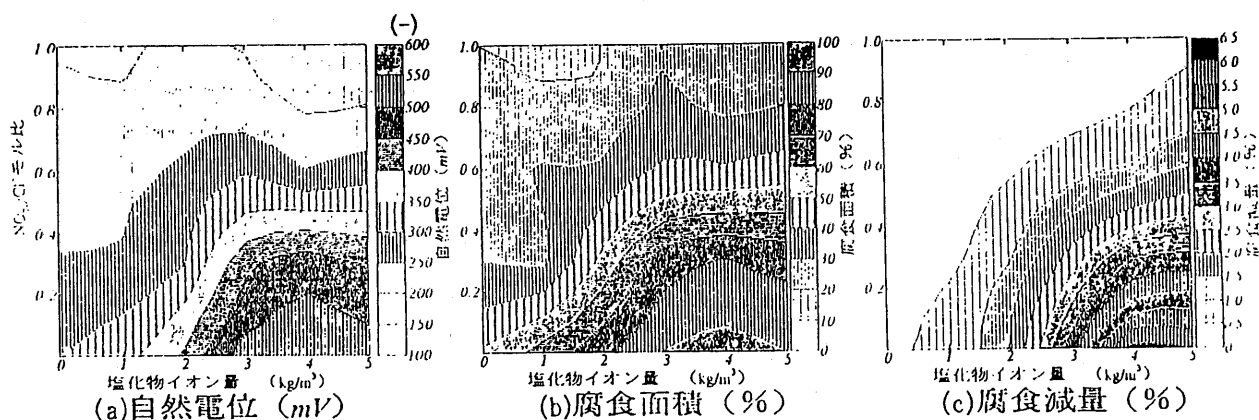


図4. 鉄筋の腐食に及ぼす塩化物イオン量および $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ モル比の影響(40サイクル)

*1 東京大学大学院 *2 東京大学教授・工学 *3 東京大学助手 *4 鶴川野田 *5 日産化学工業

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6. 防錆剤の浸透性

1. はじめに

前報までの検討¹⁾²⁾により、コンクリート内に亜硝酸イオンが必要量存在すれば、鉄筋腐食が抑制されることが明らかとなった。

本報告では亜硝酸塩系防錆剤のコンクリート内への含浸方法として水溶液塗布工法、高濃度モルタル塗布工法、水溶液低圧注入工法の亜硝酸イオンの浸透性、拡散性について評価検討した。また併せて、コンクリートの乾燥条件が浸透、拡散に与える影響についても検討を行った。

2. 実験概要

2.1 供試体の作製

供試体は、30×30×10cmの無筋コンクリートとし、塩化物イオンをNaClとして2kg/m³添加した。供試体の調合を表1に示す。供試体は、水中養生を材齢28日まで行った後、90日まで20℃、60%Rh室内で養生を行い、試験条件が湿潤となる供試体については、更に20℃、95%Rhの室内で約1ヵ月間養生を行った。

2.2 含浸処理方法

所定の養生終了後、コンクリートの打ち込み底面を試験面として、表2に示すA～Cの各工法により含浸処理を行った。低圧注入工法では、モデルひび割れを通じて低圧注入処理を行った。防錆剤として、A、C工法では亜硝酸カルシウム水溶液を用いている。B工法では、モルタル中に大量に添加できる亜硝酸塩として亜硝酸リチウムを選定した。モルタルの調合を表3

表1. コンクリートの調合

粗骨材の最大寸法 (mm)	スラグ (cm)	Air (%)	W/C (%)	S/a (%)	単位重量 (kg/m ³)					28日圧縮強度 (kgf/cm ²)
					水	セメント	細骨材	粗骨材	NaCl	
15	18	4	55	43	183	333	751	1011	2	235

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

に示す。各含浸処理を行った供試体は、コンクリートの乾燥条件に合わせて、乾燥は20℃、60%Rh室内で、湿潤は20℃、95%Rh室内で養生を行った。

2.3 測定項目と方法

含浸処理直後および、12ヶ月後に試料を採取した。A、B工法は、コンクリート表面より深さ10mm毎に50mmまで、C工法では、図1に示す位置で試料を採取した。採取した試料より可溶性亜硝酸イオンを温水中に抽出し、比色法により定量して、亜硝酸イオンの濃度分布を求めた。

表2. 亜硝酸塩系防錆剤含浸工法

No	含浸工法	亜硝酸塩	使用量
A	水溶液塗布工法	亜硝酸カルシウム	水溶液 500g/n ² 塗布
B	モルタル塗布工法	亜硝酸リチウム	モルタル 5mm厚塗布
C	低圧注入工法	亜硝酸カルシウム	水溶液 1 kgf/cm ² × 24hr注入

表3. 亜硝酸塩含有モルタルの調合

S/C	LiNO ₂ /C (%)	SBR/C (%)	28日圧縮強度 (kgf/cm ²)
2.0	10	10	281

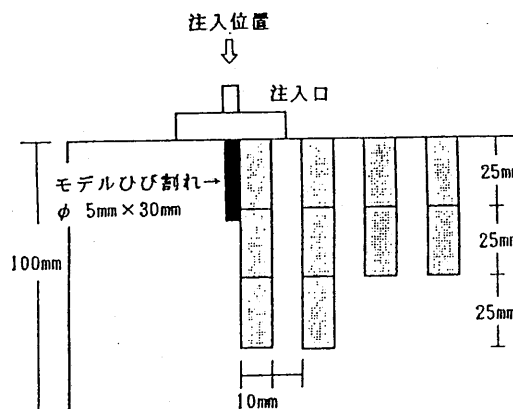


図1. C工法 分析用試料採取位置

Corrosion protection in chloride-containing built reinforced concrete
by nitrites corrosion inhibitor

Part 6. Permeability of nitrites corrosion inhibitor

Yamasaki Satoshi et al.

3. 実験結果および考察

A、B工法における濃度分布を図2に、C工法における濃度分布を図3に示す。何れの工法においても乾燥条件下の方が初期の浸透が多いが、経時的には拡散し難い。これは亜硝酸イオンの浸透が、含浸処理時の吸水に伴って行われ、拡散はコンクリート中の水を媒体として行われているためと考えられる。

B工法の湿潤供試体では、含浸処理直後の浸透が少ないが、経時的にモルタル中からコンクリート内に亜硝酸イオンが移行、拡散している。

乾燥供試体におけるC工法は、注入孔を中心に、高範囲、高濃度に付与することが可能であった。

NaCl 2kg/m³ を含む場合の腐食抑制上有効なモル比を0.6として図中に示した。

4. まとめ

本実験の結果をまとめると以下ようになる。

- ①コンクリートの乾燥状態が、防錆剤の浸透、拡散に大きく影響を及ぼす。浸透させるためには乾燥条件が、その後の拡散には湿潤条件が有効である。
- ②低圧注入工法は、含浸処理直後から注入孔を中心として広範囲に高濃度の防錆雰囲気を形成させることが可能である。
- ③水溶液塗布工法は施工が容易であり、コンクリートが乾燥条件にある場合には効率的に亜硝酸イオンを供給することが可能である。モルタル塗布工法は、初期の浸透は少ないが、コンクリートが湿潤条件でも施工でき、モルタルからコンクリート内に逐次亜硝酸イオンが移行、拡散していく。

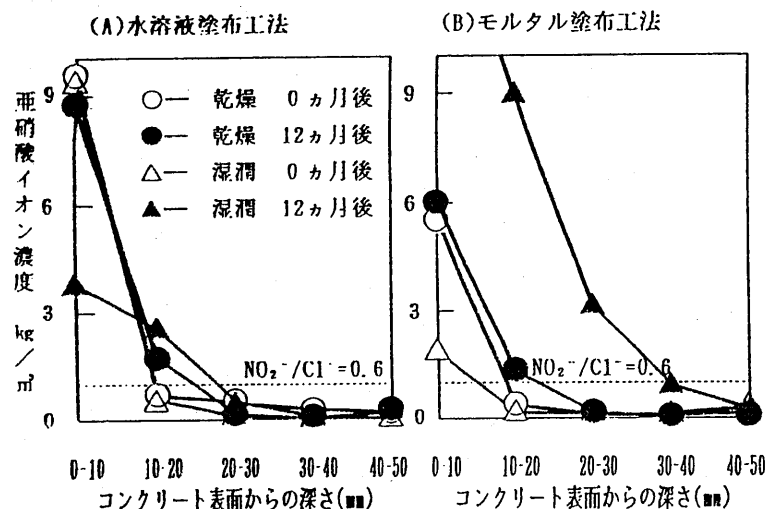


図2. 亜硝酸イオン濃度分布 (A、B工法)

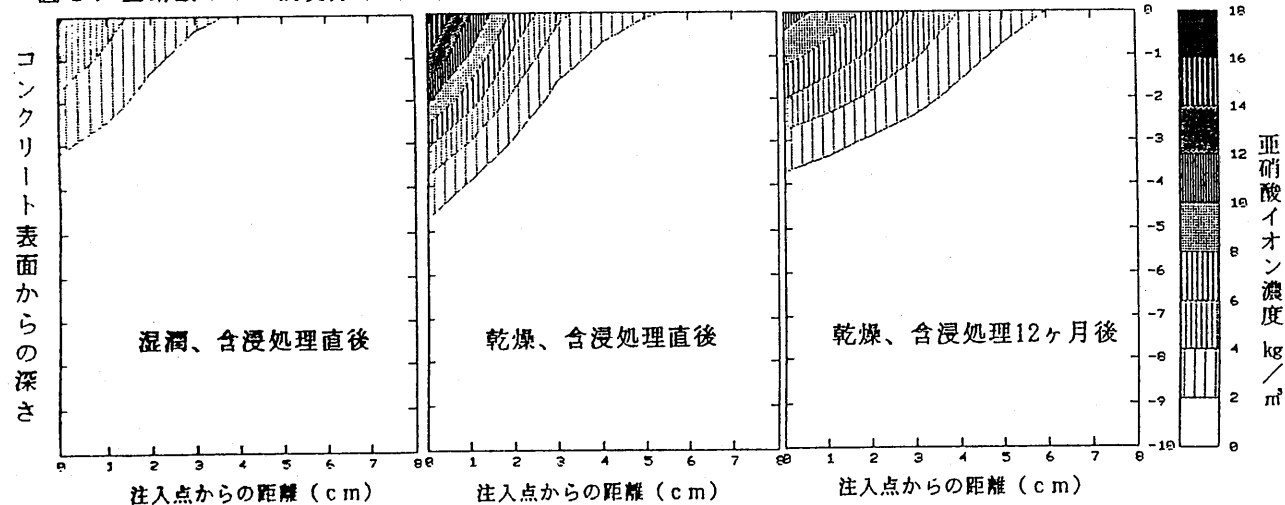


図3. 亜硝酸イオン濃度分布 (C工法：低圧注入工法)

*1 日産化学工業(株) *2 東京大学教授・工博 *3 東京大学助手 *4 東京大学研究生 *5 (株)小野田