

論文 飛来塩分環境下に 20 年間曝露したコンクリート供試体に対する 亜硝酸系防錆剤の効果

武内 道雄^{*1}・須藤 裕司^{*2}・渡辺 二夫^{*3}

要旨：飛来塩分によるコンクリート中の鉄筋腐食抑制方法として、亜硝酸系防錆剤が使用されている。本研究では、飛来塩分環境下（北陸自動車道親不知海岸高架橋下）で、亜硝酸カルシウムをコンクリートに添加した場合と、コンクリート表面を亜硝酸リチウム含有モルタルで被覆した場合に関して、20 年間の曝露試験を行った。その結果、亜硝酸カルシウムを添加した場合にはコンクリート表面から防錆成分が溶出して防錆効果が低下すること、亜硝酸リチウム含有モルタルを被覆した場合にはコンクリート内部に防錆成分が浸透し、かつ、飛来塩分の浸透を抑制できることから、防錆効果が持続していることが明らかとなった。

キーワード：塩害、防錆、遮塩、亜硝酸リチウム、亜硝酸カルシウム、曝露、モルタル被覆

1. はじめに

日本の社会資本は、高度成長期を中心に着実な整備が進められてきたが、近年の社会環境変化から、新たな社会資本を増やすことよりも、これまで造られてきた社会資本を長期間有効に活用することへ、社会ニーズの重点が移っている。

コンクリート構造物においても、長寿命化を対象とした様々な技術が開発されているが、高度成長期に造られ老朽化した構造物が増える中、これらを適切に維持管理して次世代へ引き継ぐための技術やシステムは、十分に確立されていないのが現状である。

本研究では、コンクリート中の鉄筋腐食抑制工法に用いられている亜硝酸系防錆剤の効果を、実環境下で長期間にわたって確認することを目的に、日本有数の飛来塩分量の多さで知られる新潟県親不知海岸において、1988 年（昭和 63 年）から 20 年間におよぶ曝露試験を実施した（30 年後の調査に向けて、曝露試験は現在も継続中）。

試験では、防錆処置をしていない普通のコンクリートに対して、コンクリート用化学混和剤の防錆成分として使用されている、「亜硝酸系カルシウム」をコンクリートに内添した場合と、コンクリート補修材の防錆成分やアルカリ骨材反応抑制成分として使用されている、「亜硝酸リチウム」を混入したポリマーセメントモルタルでコンクリートを被覆した場合の、防錆効果や、飛来塩分のコンクリート内部へ浸透抑制効果（遮塩性）を検討した。また比較のために、亜硝酸リチウムを含有しないポリマーセメントモルタルで、コンクリートを被覆した場合もあわせて検討した。

2. 追跡調査方法

(1) 供試体種別

曝露試験に供した試験体は、表-1 に示す 4 種類とした。コンクリートの表面処理は母体コンクリートに対して、無対策（記号：BL）、ポリマーセメントモルタル被覆（記号：PCM）、亜硝酸リチウム含有ポリマーセメントモルタル被覆（記号：LM）の 3 種類と、表面被覆以外にフレッシュコンクリートに予め亜硝酸カルシウムを添加した供試体（記号：CA）も作成した。

防錆剤含有モルタルでの表面被覆方法は、硬化した母体コンクリート表面を、亜硝酸系防錆剤を混入したポリマーセメントモルタルで被覆し、亜硝酸イオンをコンクリート内部へ浸透させることで、曝露後の内部鉄筋腐食の抑制効果を期待するものである。この方法では、モルタル被覆層による、飛来塩分のコンクリート内部への浸透抑制も期待できる。本試験では、被覆モルタルに市販のプレミックスモルタルを使用し、亜硝酸系防錆剤には亜硝酸リチウムを使用した。

防錆剤をコンクリートに添加する方法は、予めコンクリート打込み時に亜硝酸塩系防錆剤を添加することに

表-1 曝露供試体種別

供試体 記号	コンクリート表面処理	コンクリート種類 (防錆剤添加)
BL	無被覆	無添加
PCM	ポリマーセメントモルタル 10mm 被覆	無添加
LM	亜硝酸リチウム混入 ポリマーセメントモルタル 10mm 被覆	無添加
CA	無被覆	亜硝酸カルシウム 添加

*1 中日本ハイウェイエンジニアリング名古屋（株） 金沢支店道路技術部（正会員）

*2 日産化学工業（株） 化学品事業本部機能材料事業部 工博（正会員）

*3 東日本高速道路（株） 新潟支社技術企画課長

より、曝露後に塩化物イオンが浸透しても、内部鉄筋腐食の抑制効果を期待する方法である。本試験では、防錆剤として亜硝酸カルシウム 30%水溶液を練り混ぜ水に混入し、コンクリートへ添加した。

(2) 供試体の作成

供試体のもとになる母体コンクリートは、表-2 に示す配合で、図-1 に示す寸法 250×300×550mm、内部鉄筋に D13 をかぶり 35mm になるように作成した。モルタル被覆供試体は、母体コンクリートの材齢 21 日に、モルタル厚が 10mm となるよう、母体コンクリート表面に表-3 に示す配合のモルタルを被覆した。

供試体は各種別 6 体ずつ作成し、種別毎に各 1 体には自然電位測定のためリード線(ビニール被覆銅線)を、上部横筋に導電性接着剤で取り付けた。

(3) 曝露条件

曝露試験は、図-2 に示す新潟県と富山県の県境付近に位置する北陸自動車道親不知海岸高架橋の桁下で行った。曝露試験場は、図-3 に示すとおり、波飛沫等による飛来塩分量が極めて多い一方、雨水により塩分が流され難い環境下にある。供試体は海面から約 9m の高さに設置した。当曝露試験場の周辺の海岸地形は、高架橋建設直後(曝露試験開始時点)では前浜が 24m 程度あり塩害環境は緩やかであったが、その後汀線の後退が進行して約 10 年後には橋脚付近となり、約 20 年後の現在では、消波護岸工が施工されている。また、近傍の飛来塩分量は、土研法により 1989 年に調査した結果、約 260 g/m²/年が観測された塩害環境の厳しい箇所である。

(4) 追跡調査の方法

曝露試験は 1988 年(昭和 63 年 9 月)に開始し、曝露開始 3 年、5 年、7 年、10 年、20 年後に追跡調査を実施した¹⁾。

追跡調査の項目は、外観調査として(a)供試体外観の写真撮影、(b)劣化状況を把握するための打音等による供試体の外観調査、(c)内部鉄筋の腐食状況を把握するための硫酸銅電極を用いた自然電位測定、供試体の海側面(海側を向いた面)から採取した φ100mm コアを用いた試験として(d)圧縮強度・静弾性係数測定試験、(e)フェノールフタレイン法による中性化試験を行った。供試体海側面

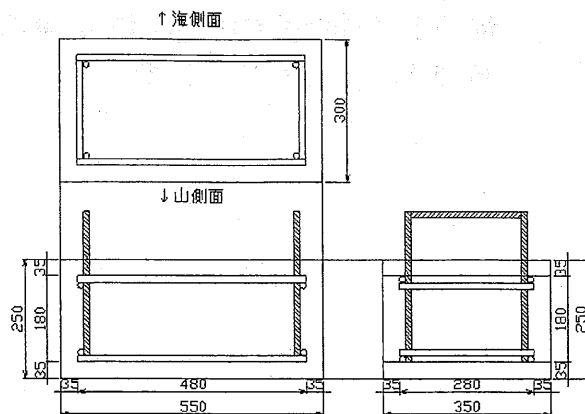


図-1 供試体寸法(mm)



図-2 曝露試験場位置図

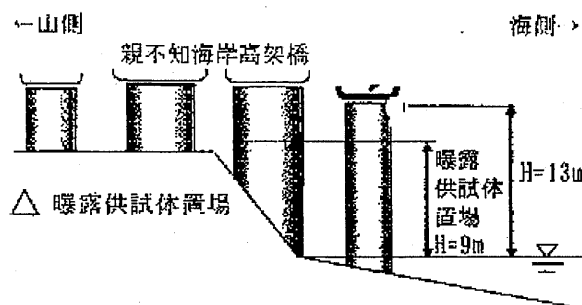


図-3 曝露供試体位置状況

表-3 被覆モルタルの配合

被覆モルタル	セメント：砂	P/C	LiNO ₃ /C	NO ₂ ⁻ 量
ポリマーセメントモルタル (PMC)	2：3	1：10	—	—
亜硝酸リチウム含有モルタル(LM)	2：3	1：10	1：10	58kg/m ³

表-2 供試体コンクリートの配合

種類	W/C (%)	S/a (%)	単位量 (kg/m ³)						
			セメント	細骨材	粗骨材	水	混和剤		NO ₂ ⁻ 量
							AE減水剤	防錆剤	
BL,PCM,LM	53.6	41.0	280	781	1141	147.2	2.8	—	—
CA (防錆剤添加)	53.6	41.0	280	781	1141	121.2	2.8	33.8	7

から採取したコアを、母体コンクリート表面位置から10mm毎にスライスカットして、100mmまでをJCI法、JIS法による電位差滴定およびイオンクロマトグラフィーによりそれぞれ(f)塩化物イオン濃度測定試験および、(g)亜硝酸イオン濃度測定試験を行い、試験結果をコンクリートの単位容積質量を $2,250\text{kg/m}^3$ と仮定して算出し濃度として示した。また、コア採取後の供試体を解体し、内部鉄筋を取り出してJCI「コンクリート構造物の腐食・防食に関する試験方法ならびに基準」に準拠して、(h)鉄筋の腐食減量試験、(i)鉄筋の腐食面積率測定試験を実施した。腐食減量は、試験後の重量/公称重量で算出し腐食減量率として示した。

3. 調査結果と考察

3.1 外観調査

外観調査の結果、前回の調査結果(10年経過時)ではひび割れのみが確認されていたが、20年経過時では劣化状態が浮きに進展していた。供試体種別毎の浮き発生率(浮き発生面積/対象面積 $\times 100$)を図-4に示す。

図-4の浮き発生率は、供試体の海側面(海側を向いた北側の面)、山側面(内陸側の南側の面)、上面、下面、西側面(富山県側面)、東側面(新潟県側面)の計6面の平均値で示した。浮きの発生率は無対策のBLが最も大きく、亜硝酸カルシウムをコンクリートに添加したCAが次に大きかった。一方、モルタル被覆されたPCM、LMは健全な状態を維持していた。なお、亜硝酸リチウム含有モルタルで被覆したLMの浮きの発生は、上面と海側面の施工継目から発生しており、かつ、曝露開始後20年時点で残存している3個の供試体中、1個のみが損傷していることから、施工不良により生じた劣化であると考えられる。

劣化が最も著しいBL海側面の状況を写真-1に示す。写真-1からも分かるように、BL海側面では全体の約70%が浮いており、下側鉄筋に沿ったひび割れと浮きが確認できた。10年経過時に確認されたひび割れが20年経過時までには浮きへと進展していることが確認できる。また、浮き発生が確認された供試体の多くは、BL同様に下側鉄筋に沿ったひび割れが確認された。モルタル被覆されていないBLとCAの海側面に着目すると、BLで約70%あった浮き面積が、CAでは約22%と低下しており、亜硝酸カルシウムによる劣化抑制効果が確認できる。これらの結果、モルタル被覆、亜硝酸リチウム含有モルタル被覆および亜硝酸カルシウムのコンクリートへの添加は、無対策コンクリートに比べ、飛来塩分による劣化を抑制していることが明確となった。

3.2 自然電位測定

自然電位測定結果を図-5に示す。図-5は、各供試

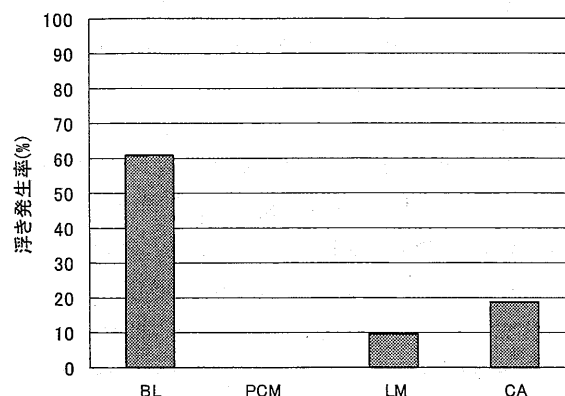


図-4 各供試体の外観損傷率

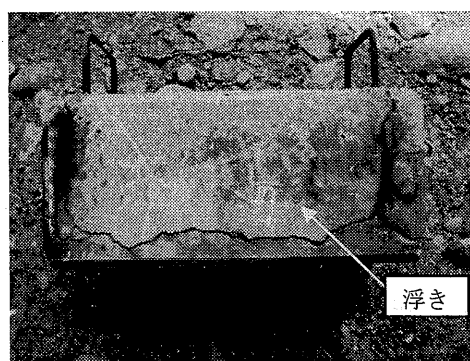


写真-1 BL海側面の劣化状況(20年経過時)

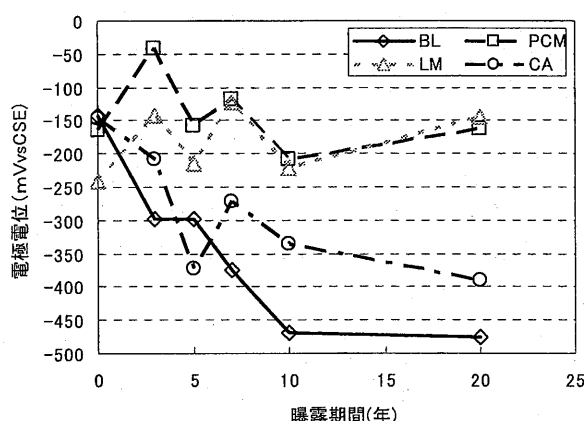


図-5 自然電位測定結果

体にて測定した海側面、山側面、西側面、東側面の自然電位値を平均値で示している。調査の結果、外観調査で浮きの発生が多く確認されたBL、CAでASTM C 874で『90%以上の確率で腐食あり』と推定される -350mV vs CSE より卑の値が確認された。また、BLでは5年経過、CAでは7年経過時から卑の傾向が見られ、BLでは7年、CAでは20年後に -350mV vs CSE より卑の値となった。一方、被覆モルタルが施工されたPCM、LMは、初年度から大きな変化は見られず良好な値を維持していることが確認された。被覆モルタルが施工されたPCM、

LM 2 種類の供試体において、最も環境の厳しい海側面に着目すると、亜硝酸リチウム無の PCM が-282mV vsCSE に対して、亜硝酸リチウムを含有する LM では-155mV vsCSE であり腐食の可能性が低ことを示している。この結果、20 年経過時には亜硝酸リチウム含有の有無に関係なく、被覆モルタルが施工された供試体では内部鉄筋が健全な状態を維持できており、特に亜硝酸リチウムを含有する LM では、自然電位値の経年変化や今後の亜硝酸イオンの浸透、塩化物イオンの浸透抑制を考慮すると今後も健全な状態を維持できるものと推察される。

3.3 中性化試験・圧縮強度試験

中性化試験結果を図-6 に示す。中性化試験で、中性化が確認された供試体は無対策の BL のみで、中性化深さは 4mm と小さい値であった。被覆モルタルが施工された PCM, LM と、亜硝酸カルシウムが添加された CA は、20 年経過時も中性化の進行を抑制していることが確認された。

また、圧縮強度および静弾性係数測定では、各供試体とも初年度から変化は見られず、健全な状態が維持されていることが確認された。

3.4 塩化物イオン濃度試験

全塩化物イオン濃度の分析結果を図-7 に示す。図-7 から、被覆モルタルが施工された PCM, LM では、塩化物イオンの浸透量は比較的少なく、被覆モルタルによる遮塩効果が確認された。また、被覆モルタルの 2 タイプ (PCM, LM) を比較すると、被覆モルタル部分への塩分浸透量は両者とも大差は見られないが、母体コンクリート内部への浸透量では、被覆モルタルに亜硝酸リチウムを含有する LM は、亜硝酸リチウム無の PCM に対して、塩化物イオンの浸透量が約 1/3 程度であった。このことから、亜硝酸リチウムの含有が、塩化物イオンの浸透を抑制しているものと推察できる。さらに、被覆モルタルが施工されていない BL と CA のコンクリート深部 (表面から 40~100mm) おける塩化物イオンの浸透量を比較すると、亜硝酸カルシウムを添加した CA は無添加の BL よりも浸透量が少なくなっていた。これは、亜硝酸イオンの浸透や混入により、内部組織が塩化物イオンを浸透しにくく変化したことや、細孔溶液のイオン強度が無添加のものより高くなり、塩化物イオンの拡散を抑制する結果となったこと、無対策の BL で浮き等の外観劣化を通じて塩化物イオンが浸透したことなどが要因と推察された。

全塩化物イオンの経年的浸透状況の変化を図-8 に示す。図-8 から、被覆モルタルが施工されていない BL と CA では、曝露期間が長くなるに従って、表面付近の塩化物イオン濃度に比べ、10mm~100mm の深部で塩化

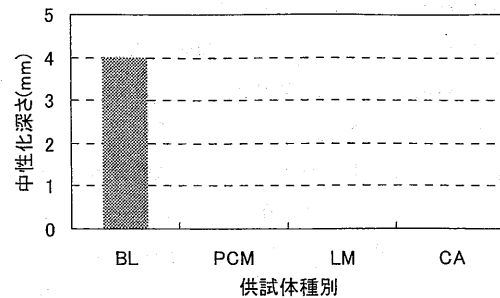


図-6 中性化試験結果

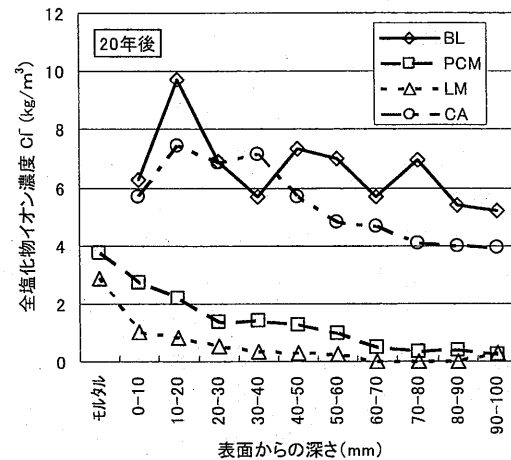


図-7 塩化物イオン濃度分布状況

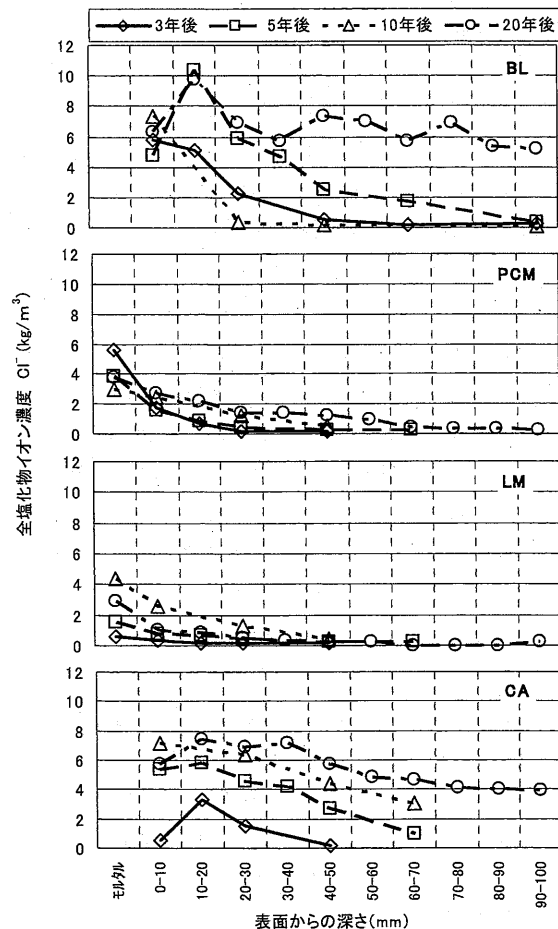


図-8 塩化物イオン濃度分布の経年変化

物イオンの浸透量が大きく増加していることが確認できる。また、コンクリートに亜硝酸カルシウムを添加した CA では、3 年経過時では無添加の BL に比べ塩化物イオンの浸透量が少ない傾向は見られるが、5 年経過時以降は塩化物イオンの浸透を抑制していなかった。一方、コンクリート表面に被覆モルタルを施工した PCM, LM では、20 年経過時においても塩化物イオンの浸透を抑制し、浸透量も BL の 3 年経過時にも達していないことが確認できる。さらに被覆モルタルの亜硝酸リチウム含有の有無に着目すると、被覆モルタルに亜硝酸リチウムを含有する LM は、含有無の PCM と比べて、母体コンクリート表面 (0~30mm) 付近の塩化物イオン浸透を抑制していることが確認できる。これらのことから、被覆モルタルは塩化物イオン浸透を抑制でき、さらに被覆モルタルに亜硝酸リチウムを含有する場合、塩化物イオン浸透抑制効果が向上し、その効果は 20 年経過時においても維持されていると推察される。

3.5 亜硝酸イオン濃度試験

亜硝酸イオン濃度試験結果を図-9 に示す。図-9 から、亜硝酸リチウムを被覆モルタルに含有する LM では、経過年数に伴って被覆モルタルから母体コンクリート内部に亜硝酸イオンが浸透・拡散していることが確認できる。一方、フレッシュコンクリートに亜硝酸カルシウムを添加した CA では、経過年数に伴ってコンクリート内部の亜硝酸イオン濃度は減少していくことが確認できる。亜硝酸イオンの外部への溶出は、曝露開始から 10 年経過時までは見られるが、10 年経過時から 20 年経過時で亜硝酸イオン量にほとんど変化が見られないことから、コンクリート外部への溶出は約 10 年程度でほぼ収束したと推察できる。また、鉄筋位置 (母体コンクリート表面からの深さ 35mm) に着目すると、亜硝酸リチウム含有モルタルを施工した LM では経過年数に伴い亜硝酸イオン濃度が増加しているのに対し、亜硝酸カルシウムをコンクリートに添加した CA では減少していることが確認される。

図-10 は、鉄筋位置における亜硝酸イオンと塩化物イオンのモル比($\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$)の経年変化を示したものである。図-10 から、亜硝酸カルシウムを添加した CA では亜硝酸イオンの外部溶出による減少と塩化物イオンの浸透による増大により、モル比が経年的に小さくなっていることが確認できる。一方、亜硝酸リチウム含有モルタルを施工した LM では、塩化物イオンの浸透が抑制され、亜硝酸イオンが内部に浸透しているため、モル比が 3 年後から概ね変化していないことが確認される。また、CA のモル比に着目すると、経過年数 3 年以降に大きく低下し、7 年以降は鉄筋腐食が発生するとされているモル比

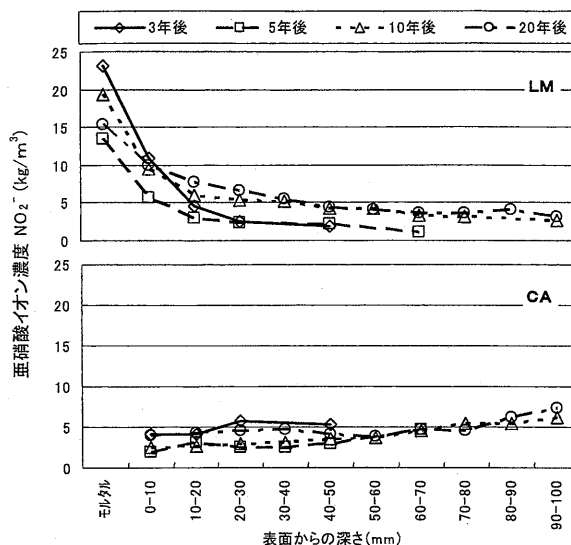


図-9 亜硝酸イオン濃度分布の変化

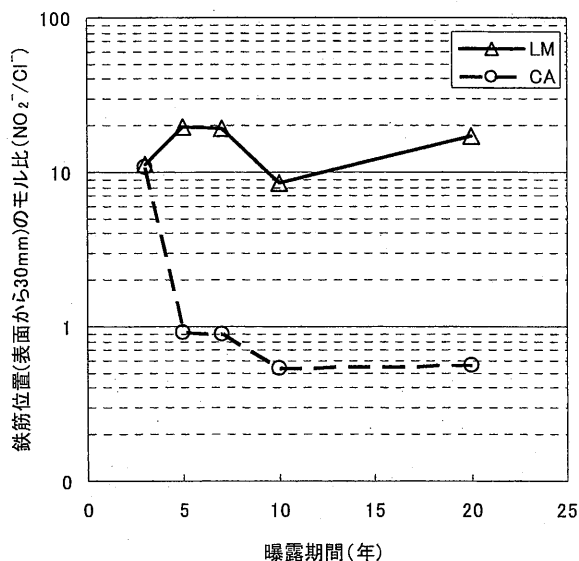


図-10 鉄筋位置におけるモル比の経年変化

0.8~1.0 を下回り、自然電位値の変化と合致する結果となった。このことから、亜硝酸イオンによる塩害対策工法として、コンクリートに直接亜硝酸イオンを添加する場合は、表面被覆工の併用等により防錆成分の溶出を防ぐ対策が必要であると考えられる。また、被覆モルタルに亜硝酸イオンを含有し、コンクリート内部へ拡散する工法は、塩害対策として有効であると推察される。

3.6 鉄筋の腐食減量・腐食面積率測定

鉄筋の腐食減量率および腐食面積率の調査結果を図-11、図-12 示す。それぞれの図から、無対策の BL では 5 年経過時から鉄筋の腐食が確認でき、20 年経過時の腐食減量率では約 40%に、鉄筋表面の腐食面積率では表面の約 70%に腐食が確認された。また、コンクリート中に亜硝酸カルシウムを添加した CA では 5 年経過時に

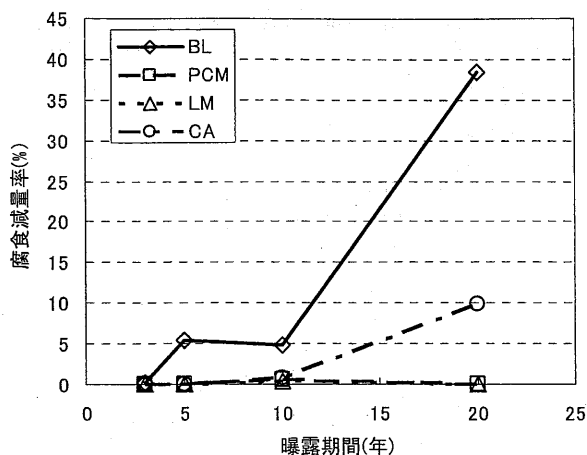


図-11 鉄筋の腐食減量率の経年変化

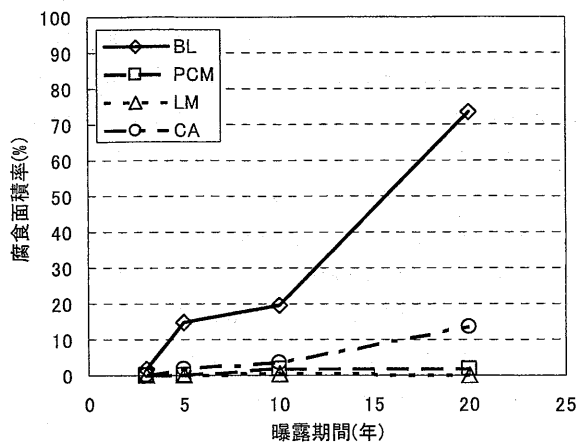


図-12 鉄筋の腐食面積率の経年変化

はほとんど腐食減量は見られなかったが、20年経過時には約10%の腐食減少率が確認されている。一方、被覆モルタルが施工されているPCMおよびLMでは、20年経過時でもほとんど鉄筋腐食が確認されなかった。

4. 結論

厳しい塩害環境下で20年間曝露した各種供試体の追跡調査に基づく防錆効果の評価結果をまとめると、次のようになる。

- (1) 外観調査の結果、無対策供試体BLでは、全面的に浮きの劣化が確認された。他方、被覆モルタルが施工されたPCM、LMは、劣化がほとんど確認されなかった。コンクリート中に亜硝酸カルシウムを混入したCAは、若干の浮きが確認されたがBLに比べ軽微であった。このことからモルタル被覆および亜硝酸系防錆剤は、無対策コンクリートに比べ、外観損傷を抑制していた。
- (2) 自然電位測定では、無対策供試体BLおよび亜硝酸カルシウム添加コンクリートCAで腐食有りと推定される -350mV vs CSE より卑の値が確認され、被覆モルタルが施工されたPCM、LMでは内部鉄筋が健全な状態を維持できていた。
- (3) 中性化深さは、無対策供試体BLのみで4mmの中性化深さが確認された。PCM、LM、CAは、20年経過時も中性化の進行を抑制していた。
- (4) 塩化物イオンの浸透では、BL、CAで深部まで塩化物イオンが浸透していた。一方、被覆モルタルが施工されたPCM、LMでは、塩化物イオンの浸透を抑制していた。さらに、被覆モルタルに亜硝酸リチウムを含有する場合、塩化物イオンの浸透抑制効果が向上していた。
- (5) 亜硝酸イオンは、被覆モルタルに亜硝酸リチウムを含有したLMで20年経過時においても亜硝酸イオン浸透量が経過年数に伴い表面部で減少し、深部で増

加する傾向が見られた。一方、亜硝酸カルシウムをコンクリート内に添加したCAでは、外部への流出は約10年程度でほぼ収束したと推察された。モル比($\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$)は、CAで約7年経過時から0.8を下回ることに対し、LMは20年経過時もモル比を健全な状態に維持していた。

- (6) 鉄筋腐食状況は、無対策供試体BLで鉄筋表面約70%で腐食が確認され、重量は約40%が減少していた。一方、被覆モルタルが施工されたPCM、LMでは腐食が発生していなかった。また、亜硝酸カルシウムをコンクリート内に添加したCAでは、5年経過以降から腐食が始まり20年経過時には10%の腐食減少率が確認された。

以上の結果より、塩害対策として亜硝酸系防錆剤を直接コンクリートに添加する方法は、表面被覆工等の併用による防錆成分の外部流出への対策が必要と考える。一方、被覆モルタルに亜硝酸系防錆剤を混入する方法は、有効な塩害対策方法であり、その効果は、20年以上期待できるものと推察される。さらに、被覆モルタルに防錆剤を混入する方法について効果の持続性を確認するため、今後も追跡調査を行うことが必要と考える。

謝辞 防錆剤混入による塩分浸透抑制効果についての要因推察にあたっては、金沢大学の川村満紀名誉教授、曝露供試体作成時の状況については、元日産化学工業株式会社の堀孝廣氏のご助言をいただきました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 山崎 聡他：飛来塩分環境下における防錆剤の効果に関する研究，土木学会年次学術講演会講演概要集第5部，pp.444-445，1994.9