

塗布型防錆剤を用いた鉄筋コンクリートの防食工法に関する研究 その2 コンクリート中への防錆剤の浸透に関する検討

○井上 和久 松里 広昭 綾田 隆史 (日本セメント(株))

1. まえがき

著者らは、塗布型防錆剤を利用して、防食が必要とされる部分だけに適用でき、各種仕上塗材の施工が可能な下地調整を行う工法の開発を進めている。前報¹⁾では、防錆剤を鉄筋に直接塗布しなくてもその防食性を向上する効果が得られることを報告した。

本報では、①コンクリート中の亜硝酸イオン量と鉄筋に対する防食性の関係を明らかにすること及び②コンクリート内部への亜硝酸イオンの浸透速度を明らかにすること、を目的として行った実験結果について報告する。

2. 亜硝酸イオン量と鉄筋防食効果

2.1 実験方法

2.1.1 実験1

10×10×40cmのコンクリート供試体の一面に200g/m²(8g/供試体)の量の防錆剤と2mmの厚さの下地調整用PCMを塗り付け、2週間静置した。コンクリートカッターにより、コンクリート表面から10mm毎に試料を切出し、90μm全通となるように粉碎して分析用試料とし、イオンクロマトグラフにより試料中の亜硝酸イオン量を分析した。コンクリートの調合は前報¹⁾と同一とし、W/C=50, 60, 70%の3種類とした。上記の亜硝酸イオン量の分析結果を前報¹⁾の促進腐食試験結果と対比し、コンクリート中の亜硝酸イオン量と防食効果の関係を調べた。

2.1.2 実験2

JIS A 6205「鉄筋コンクリート用防せい剤 附属書1 鉄筋の塩水浸せき試験方法」に準じて鉄筋の自然電極電位を測定した。試験用溶液は、

JIS A 6205記載の試験用塩水(NaCl換算濃度3.27%)495mlに防錆剤5mlを混合したものとした。

2.2 実験結果

2.2.1 実験1

図1に供試体中の亜硝酸イオン量と鉄筋の防錆率の関係を示す。塩化物イオン量が0.6kg/m³の場合には、僅かな量の亜硝酸イオンが存在しただけで高い防食効果が得られている。塩化物イオン量が1.2, 1.8kg/m³の場合には、0.3kg/m³前後の亜硝酸イオンが存在すれば顕著な防食効果が得られることが分る。

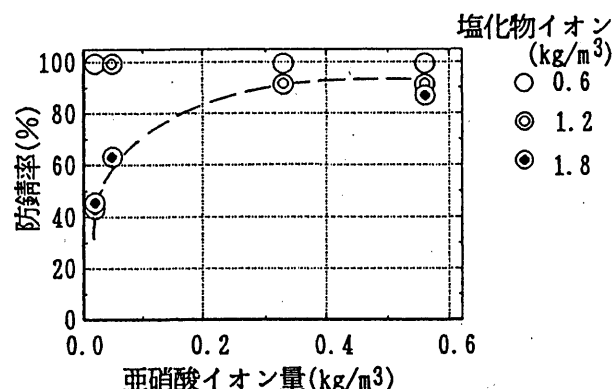


図1 コンクリート中の亜硝酸イオン量と鉄筋の防錆率の関係

2.2.2 実験2

図2に自然電極電位の測定結果を示す。防錆剤を添加しなかった場合の自然電極電位は漸次卑の方向へ向かったのに対し、防錆剤を添加した場合は、漸次貴の方向へ向かうことが確認された。また、目視観察により、防錆剤を添加しない場合は試験用鉄筋に錆が発生し、塩水に濁りが認められたが、防錆剤を添加した場合は、鉄筋の発錆は認

められず、試験用塩水に着色、濁り、沈殿は発生しなかった。

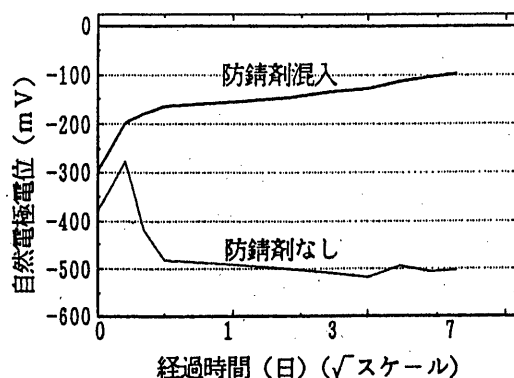


図2 防錆剤を添加した場合と添加しない場合の鉄筋の自然電極電位の経時変化

上記試験での溶液中の塩化物イオン濃度と亜硝酸イオン濃度はそれぞれ、以下のようになる。

・塩化物イオン濃度

$$3.27 \times (35.5 / 58.5) \times (495 / 500) = 1.96 (\%)$$

・亜硝酸イオン濃度

$$40 \times (46 / 53) \times (5 / 500) = 0.347 (\%)$$

これらの濃度から、コンクリート 1m^3 中の塩化物イオン量と亜硝酸イオン量を算出すると表1の値が得られる。なお、コンクリートの調合上の単位水量が $180\text{kg}/\text{m}^3$ であっても、硬化コンクリートではセメントの水和や乾燥によりその水量が減少するため、水量は $100\text{kg}/\text{m}^3$ 以下となる場合が多いと考えられる。したがって、コンクリートの塩化物イオン量が $1 \sim 2\text{kg}/\text{m}^3$ の場合、鉄筋の防食に必要な亜硝酸イオン量は $0.2 \sim 0.3\text{kg}/\text{m}^3$ であることが分る。この値は既往の報告²⁾ともほぼ一致する。

表1 防食効果を得るのに必要な亜硝酸イオン量 (kg/m^3)

水 量	塩化物イオン量	亜硝酸イオン量
180	3.5	0.6
140	2.7	0.5
100	2.0	0.3
60	1.2	0.2

実験1, 2の結果より、塩化物イオン量が規定量 ($0.6\text{kg}/\text{m}^3$ 以下) の3倍程度になっても、コンクリート中に亜硝酸イオンが $0.3\text{kg}/\text{m}^3$ 程度存在すればコンクリート中の鉄筋の防食効果を向上させる効果が得られると判断される。

3. コンクリート中への亜硝酸イオンの浸透

3.1 実験方法

コンクリート供試体に $200\text{g}/\text{m}^2$ の防錆剤と 2mm の厚さの下地調整用PCMを塗布し、1週後、1, 2, 3, 6ヶ月後及び1年後に供試体を 10mm 間隔で切出し、コンクリート中の亜硝酸イオン量を測定した。コンクリートの調合は、 $\text{W}/\text{C}=50, 60, 70\%$ の3種類とし、試験方法の詳細は2.1.1と同一とした。

3.2 実験結果

結果を次ページの表2に示す。この結果より、以下のことが言える。

- ①亜硝酸イオンは時間の経過とともに徐々にコンクリート内部へ浸透する。そのため、表面に近い部分の亜硝酸イオン量は徐々に減少し、表面から遠い部分の亜硝酸イオン量は増加する。
- ②当然ながら、 W/C が大きいコンクリートの方が亜硝酸イオンのコンクリート内部への浸透速度が大きい。
- ③全亜硝酸イオン量は、ばらつきは見られるものの、時間の経過とともに増加する。これは、下地調整用PCMからコンクリート中へ亜硝酸イオンが供給され続けていることを示していると考えられる。防錆剤と下地調整用PCMの塗布量が同一であるにもかかわらずコンクリートの調合によって全亜硝酸イオン量が異なり、 W/C とともに増加しているのは、下地調整用PCMからコンクリートへの亜硝酸イオン供給量の差によるものと思われる。

なお、 $200\text{g}/\text{m}^2$ の量の防錆剤を塗布した場合、その全量がコンクリート中に浸透すると、コンクリート中の亜硝酸イオン量は $6.9\text{kg}/\text{m}^3$ となる。本実験では、コンクリートカッターによる供試体切断の際にロスが生じ、試料は全量回収されていない。

表2 200g/m²の量の防錆剤と2mmの厚さの下地調整用PCMを塗布したコンクリート
供試体中の亜硝酸イオン量の経時変化 (単位: kg/m³)

W/C(%)	経過時間**	1 週	1 ヶ月	2 ヶ月	3 ヶ月	6 ヶ月	1 年
	深さ*(cm)						
50	0~1	5.77	5.88	5.67	6.14	5.13	5.04
	1~2	0	0.05	0.52	0.87	1.50	1.83
	2~3	0	0	0	0.02	0.09	0.63
	3~4	0	0	0	0	0	0
	4~5	0	0	0	0	0	0
	5~6	0	0	0	0	0	0
	Total	5.8	5.9	6.2	7.0	6.7	7.5
60	0~1	8.20	8.04	8.01	6.51	6.86	6.44
	1~2	0.12	0.33	1.10	1.03	2.32	2.37
	2~3	0	0	0.02	0.12	0.42	0.89
	3~4	0	0	0	0	0.07	0.16
	4~5	0	0	0	0	0.02	0.05
	5~6	0	0	0	0	0	0
	Total	8.3	8.4	9.1	7.7	9.7	9.9
70	0~1	10.61	9.15	9.66	8.14	7.91	7.70
	1~2	0.16	0.56	1.63	1.54	3.26	2.89
	2~3	0	0.02	0.19	0.16	0.95	1.16
	3~4	0	0.02	0.02	0.02	0.19	0.44
	4~5	0	0	0	0.02	0.05	0.07
	5~6	0	0	0	0	0	0
	Total	10.8	9.8	11.6	10.0	12.4	12.4

* コンクリート表面からの深さ(亜硝酸イオン量は各深さに於ける平均値)

** 防錆剤と下地調整用PCMを塗布してからの経過時間

3.3 コンクリート中への亜硝酸イオンの浸透速度と長期間経過後の亜硝酸イオン量の考察
コンクリート中への亜硝酸イオンの浸透速度をFickの拡散方程式を適用して整理し、求められる拡散係数を用いて長期間経過後のコンクリート中の亜硝酸イオン量の分布を予測した。

コンクリート中への亜硝酸イオンの浸透速度の解析には、以下の前提条件を設定した。

- ①コンクリート表面に塗布された防錆剤は、その濃度勾配によってコンクリート中へ浸透する。したがって、(1)式に示す Fickの拡散方程式によって整理し、得られる解析結果から、Fickの拡散方程式の適用の妥当性をチェックすることとする。

$$C(x, t) = C_0 \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2(D_0 \cdot t)^{1/2}} \right] \right\} \dots \dots (1)$$

ここに、

$C(x, t)$: コンクリート表面から距離 x で時間 t に於ける亜硝酸イオン量(kg/m³)

C_0 : コンクリート表面の亜硝酸イオン量(kg/m³)

x : コンクリート表面からの距離(cm)

D_0 : 見かけの拡散係数(cm²/sec)

t : 防錆剤塗布後の経過時間(sec)

erf : 誤差関数

- ②(1)式に於て C_0 はコンクリート表面の亜硝酸イオン量(kg/m³)であるが、ここでは、実験で実測した表面~1 cmの間の平均濃度を用いることとする。すなわち、 C_0 を0.5cmでの亜硝酸イオン量とする。

次ページの表3に、防錆剤塗布後6ヶ月の測定値を用いて求めた見かけの拡散係数の計算結果を示す。これらの結果より、以下のことが言える。

算出された見かけの拡散係数をコンクリートの調査毎に深さ方向で比較すると、ややばらつきはあるもののほぼ近い値となっている。このことから、亜硝酸イオンのコンクリート中への浸透は、概ねFickの拡散式で整理できると判断される。すなわち、コンクリート表面に塗布した防錆剤は、主として、その濃度勾配によってコンクリート中へ拡散・浸透していると判断される。

なお、実構造物に適用した場合には、濃度勾配による拡散の他にコンクリート中の水分の移動が影響することも予想される。しかしながら、本研究で開発を目指している工法は、下地調整用PCMを被覆することを基本としており、このPCMを2mm塗り付けたコンクリートの透水量(JIS A1404:1気圧)は元のコンクリートの1/5であったことからその影響は小さいと予想される。

また、各調査毎の平均値を比較すると、その値はW/Cとともに大きくなる傾向を示している。なお、これらの値($2.6 \sim 5.2 \times 10^{-8}$)は、文献³⁾に見られるコンクリート中の塩化物イオンの拡散係数の報告値($1.3 \sim 3.9 \times 10^{-8}$)とも近い値であった。

表3 亜硝酸イオンの見かけの拡散係数

	深さ(cm)	拡散係数(cm^2/sec)	
W/C=50%	1~2	2.88×10^{-8}	$0.9 \text{ cm}^2/\text{year}$
	2~3	2.26×10^{-8}	
	平均	2.57×10^{-8}	
W/C=60%	1~2	3.44×10^{-8}	0.81
	2~3	3.63×10^{-8}	
	3~4	4.32×10^{-8}	
	平均	3.80×10^{-8}	
W/C=70%	1~2	4.72×10^{-8}	1.2
	2~3	5.25×10^{-8}	
	3~4	5.59×10^{-8}	
	平均	5.19×10^{-8}	

次に、ここで得られた拡散係数を用いて更に長期間経過後のコンクリート中の亜硝酸イオン量の分布をFickの拡散式によって求めた。この場合、コンクリート中の全亜硝酸イオン量は1年後の実

測値を用いた。

結果の1例(W/C=60%の場合)を図3に示す。時間の経過に伴ってコンクリート表面に近い部分の亜硝酸イオン量は減少するが、計算上では50年経過しても防食性を向上するのに有効な量である 0.3 kg/m^3 以上の亜硝酸イオンが確保される結果が得られた。また、表面から遠い部分では、時間の経過とともに亜硝酸イオン量が増加し、防食性を向上するのに有効な量の亜硝酸イオンが確保される領域が、徐々に内部まで広がって行く判断された。

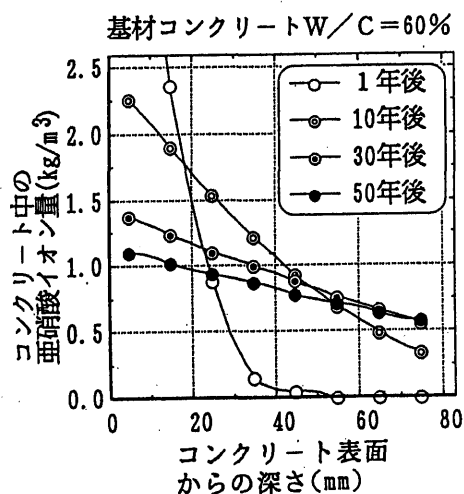


図3 コンクリート中の亜硝酸イオン量の分布 (10, 30, 50年後の値は計算値)

4. まとめ

コンクリート中の亜硝酸イオン量の分析結果と促進腐食試験結果を照合した結果、及び自然電極電位の測定結果から、塩化物イオン量が 2 kg/m^3 以下の場合、 0.3 kg/m^3 程度の亜硝酸イオンが存在すれば鉄筋の防食性向上効果が得られることが分かった。

コンクリート中の亜硝酸イオン量はFickの拡散式で整理できたので、コンクリート表面に塗布された防錆剤は主としてその濃度勾配によってコンクリート中へ浸透すると判断された。その見かけの拡散係数はコンクリートのW/Cが50~70%の範囲では $2.6 \sim 5.2 \times 10^{-8} (\text{cm}^2/\text{sec})$ であった。

文献 1) 松里, 井上, 綾田, 日本建築仕上学会1995年研究発表論文集, (投稿中)

2) 村上, 平居, 甲斐, セメント技術年報, 40, pp439~442(1986)

3) 岸谷, 西澤 他 編, コンクリートの耐久性シリーズ 塩害(1), pp16~17(1986), 技報堂出版