

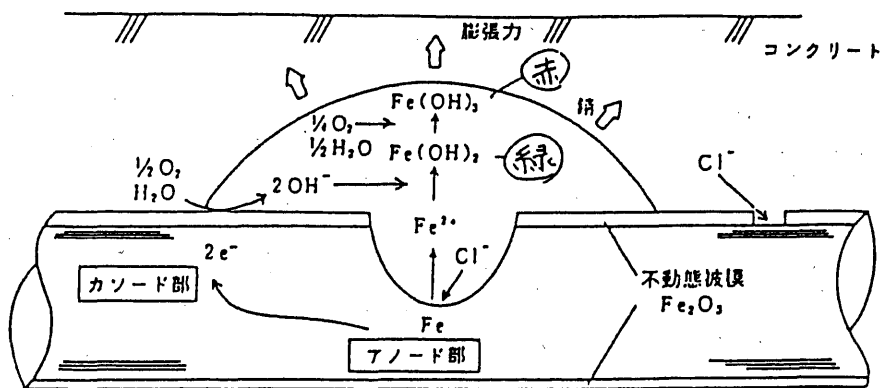
亜硝酸塩の防錆メカニズム

日産化学工業(株)

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。

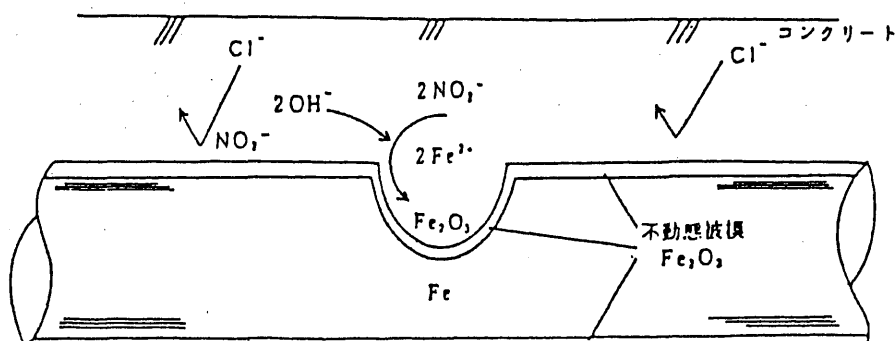
不動態被膜は緻密な鉄の酸化物(Fe_2O_3) でできています。塩化物イオン(Cl^-) はこの不動態被膜、更にはメタルの鉄を溶解させます(2価の鉄イオン: Fe^{2+} として溶出する)。亜硝酸イオン(NO_2^-) は、この2価の鉄イオン(Fe^{2+}) と反応して、不動態被膜を再生($\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- + 2\text{NO}_2^- \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$) します。亜硝酸イオンが相対的に少ない時は塩化物イオンによる不動態被膜の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)

テクニカルレポート

防錆剤浸透機能をもったモルタル

北 川 明 雄*
AKIO KITAGAWA

1. はじめに

鉄筋コンクリートの寿命は半永久的であるとされていたが、近年、塩害に代表される早期劣化が多発し、大きな社会問題となってきた。

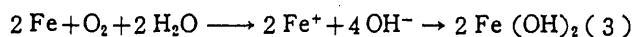
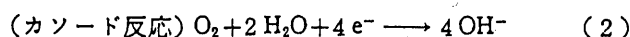
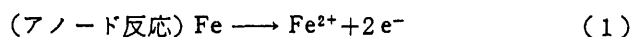
このような塩害の対策として、コンクリート製造時には、昭和62年より塩化物総量規制が実施されている。また、海塩粒子、融雪剤等外部からコンクリート内に侵入する塩化物については、表面被覆による遮塩対策がとられている。しかしながら、既に塩化物が侵入している劣化構造物の補修に際しては、未だ確立した対策がとられていないのが現状である。

我々は塩化物が既にコンクリート内に含まれている場合の補修方法として、防錆剤（亜硝酸リチウム）を高濃度に添加したモルタル（防錆モルタル）でコンクリート表面を被覆する方法を取り上げ、コンクリート中の鉄筋腐食抑制効果を検討したので報告する。

2. 塩害によるコンクリート中鉄筋の腐食機構

コンクリートの細孔は、pH 12~13 のアルカリ溶液で満たされている。そのため、鋼材の表面は不動態皮膜（ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）で覆われており、腐食から保護されている。

しかしながら、コンクリート内に塩化物が侵入したり、炭酸化すると式(1)、(2)のように腐食が進行し、式(3)の水酸化第1鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が鉄筋表面に析出する。



これは溶存酸素により酸化され水酸化第2鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ となり、さらに水を失って、 FeOOH （赤さび）、 Fe_3O_4 （黒さび）となってさび層を形成する。

生成したさびは鉄の約2.5倍の体積を有し、その膨張圧がコンクリートにひびわれを発生させ、さらには浮き、剝落を引き起こす。

3. 防錆モルタルによる塩害補修方法

防錆モルタルによる補修方法と従来行われてきた補修方法とを比較し、その特徴について述べると、

(1) 従来の補修方法

現在、一般的に行われている補修方法は、断面修復工程と表面被覆工程からなっている（図1）。断面修復工程では、劣化部位のコンクリートをはつり取り、鉄筋の防錆、断面修復を行っている。防錆材料にはエポキシ等の樹脂、或いはポリマーセメントが使用され、断面修復材にはポリマーセメントモルタルが用いられている。

表面被覆工程は、コンクリート表面に樹脂系材料を被覆することにより、外部からの腐食因子の侵入を防ぐも

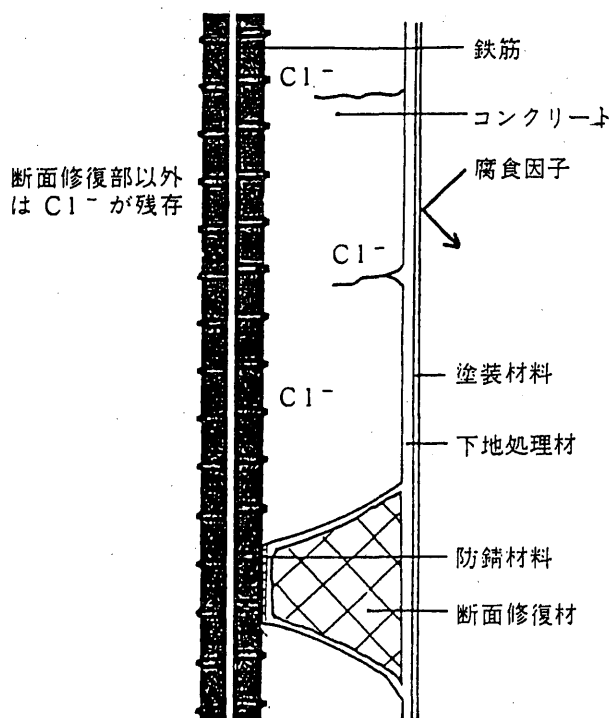


図1 従来の補修方法

* 日産化学工業株式会社

のである。

(2) 防錆剤（亜硝酸塩）塗布による補修方法

この補修方法は、浸透性防錆剤（亜硝酸塩）をコンクリート表面全体に塗布し、内部の鉄筋周辺まで浸透させ、腐食を抑制するものである^{11,2)}。

(1), (2)の補修方法には下記のような問題点が存在する。

(1)の補修方法は、既に塩化物が侵入している場合には、劣化部位のみを断面修復しても、他の部位の塩化物を除去することはできず、内部鉄筋の腐食を抑制することは難しい。

(2)の補修方法は、コンクリート内に塩化物が存在していても、腐食を抑制できる点で有効である。この方法により鉄筋腐食を抑制するためには、防錆剤を内部鉄筋の位置まで所定の濃度以上となるように、コンクリート内に浸透させることが必要である。

しかしながら、コンクリートの含水率や緻密さにより浸透性が左右され、防錆に必要な所定量を一度に塗布す

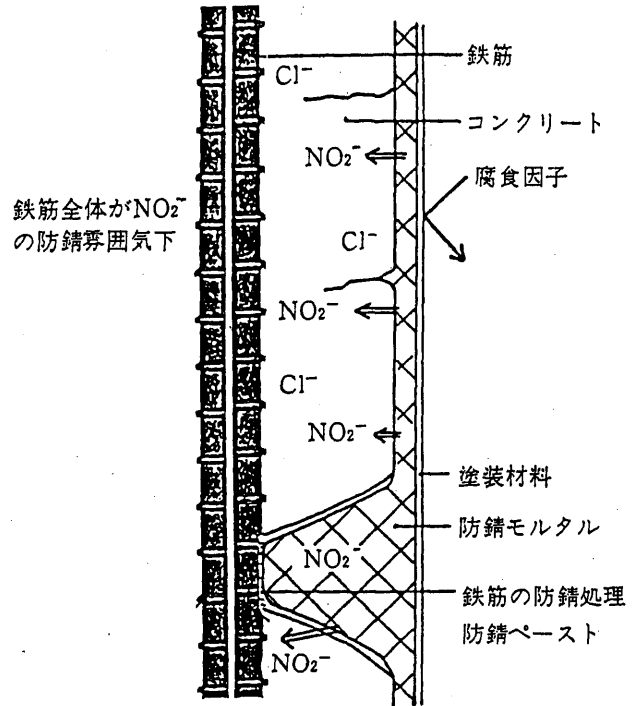


図2 防錆モルタルによる補修

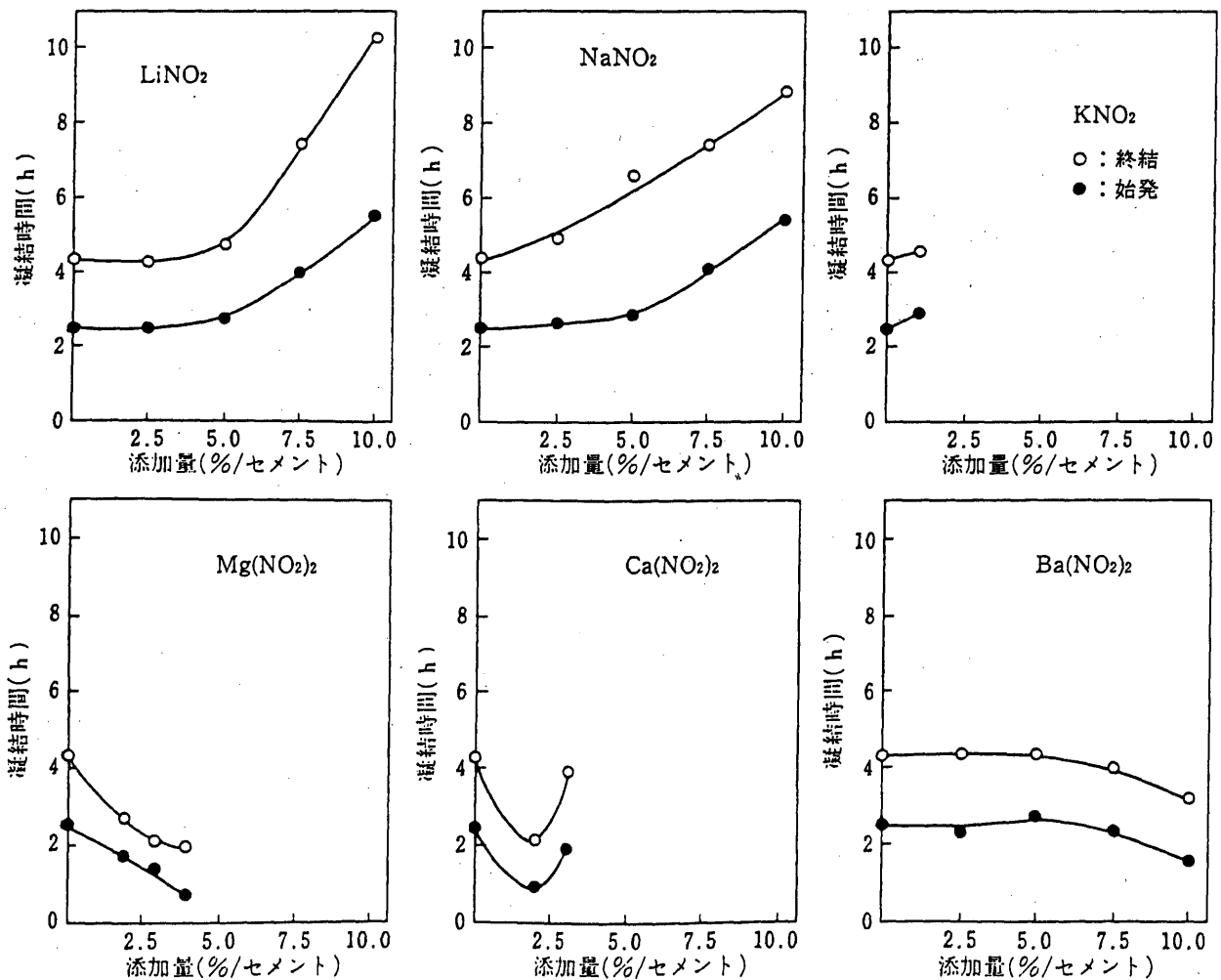


図3 各種亜硝酸塩がセメントの凝結に与える影響

ることは容易ではない。

(3) 防錆モルタルによる補修

(1), (2)の補修方法の問題点を解決するために、図2のように亜硝酸イオン(NO_2^-)を大量に添加したモルタル(防錆モルタル)で、劣化部位の断面修復とコンクリート表面全体を被覆することにより、モルタルよりコンクリート内に逐次 NO_2^- を浸透させて、鉄筋の腐食を抑制する補修方法を検討した。

この方法によれば、コンクリートの含水率の影響を受けることなく簡便に必要な量をコンクリートに付与することができ、補修部全体を NO_2^- の防錆雰囲気下に置くことができる。

以下実験により、その効果を確認した。

4. 実験概要

実験の概要は、

実験1 各種亜硝酸塩のセメントに与える影響

実験2 防錆モルタルから既設コンクリートへの NO_2^- の浸透性試験

で、防錆モルタル中に大量の NO_2^- を添加できる亜硝酸塩の探索を行った。また防錆モルタルよりコンクリートへの NO_2^- の浸透性を検討し、防錆モルタルとしての基本性能を確認した。

実験3 モルタルによる鉄筋の腐食抑制試験

実験4 防錆モルタル打継ぎによる鉄筋腐食への影響では実際の補修方法を考慮したモデル実験で防錆モルタルの鉄筋腐食抑制効果を検討した。

実験5 防錆モルタルの基本性能試験

では補修用モルタルとして必要とされる基本性能を比較検討した。

5. 実験方法及び結果

5.1 各種亜硝酸塩のセメントに与える影響

5.1.1 実験方法

各種亜硝酸塩を添加した水セメント比0.3のセメントペーストについて、JIS R 5201(セメントの物理試験方法)に規定するビカー針装置を用いて凝結時間を測定した。厳密には、亜硝酸塩の種類により標準軟度を得る水量は異なるが、この実験では比較のため水セメント比は一定とした。

5.1.2 実験結果

図3に各種亜硝酸塩の添加が、セメントの凝結に与える影響について示した。始発はセメントの凝結開始時間、終結はセメントの凝結終了時間である。図中セメン

トに対する亜硝酸塩の添加が少ない添加レベルにとどまっているものは、それ以上の添加によっては異常凝結を起こし、測定ができなかったものである。K塩は約2%で、Ca, Mg塩はそれぞれ4~5%で異常凝結を起こした。

Li, Na, Ba塩は大量添加が可能であるが、Naはアルカリ骨材反応を引き起こす危険性があり、実用上使用できないと判断した。

以下の実験では、 NO_2^- の重量比が高く、またアルカリ骨材反応の抑制にも効果のあるリチウム塩³⁾で検討を行った。

5.2 防錆モルタルから既設コンクリートへの NO_2^- の浸透性試験

5.2.1 実験方法

セメント量 280 kg/m^3 、水セメント比0.6、スランブ18 cmのコンクリート供試体を作成し、湿空中28日養生後、表1に示す調合の防錆モルタルを10 mm厚となるようにコンクリート供試体の両側面に塗付した。 LiNO_2 の添加量は、実験1より凝結時間に与える影響を考慮し、10%/セメントとした。また、ポリマーセメントモルタル混和用45% SBR(スチレン・ブタジエン系合成ゴムラテックス)を用いた。

14日間 20°C 相対湿度60%で養生した後、防錆モルタルを塗付した一側面だけを残し、エポキシ樹脂で被覆した。これは仕上げの有無による影響を調べるためである。供試体の形状を図4に示す。次いで、 70°C 相対湿度90%以上の湿潤状態48時間、 15°C 相対湿度60%の乾

表1 防錆モルタルの調合

セメント : 標準砂	W/C %	LiNO_2 添加量%/ セメント	SBR 添加量%/ セメント	フロー値 mm
1:2	55	10	10	172

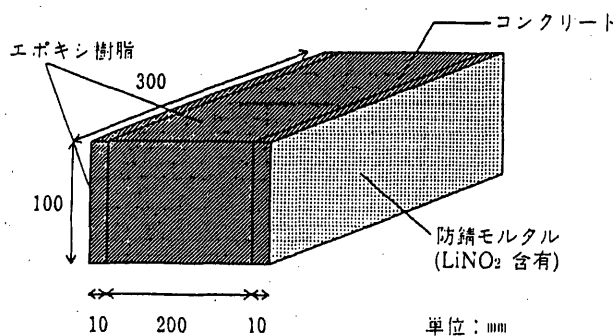


図4 供試体の形状

燥状態48時間を1サイクルとする乾湿繰り返し試験に供し、 NO_2^- のコンクリートへの浸透性を測定した。

浸透したイオン量の測定は、モルタルを除去した後コンクリート表面より10mm間隔でスライスし、100メッシュ以下に粉碎後、50°Cの温水中に抽出し、ジアゾカップリングによる比色法で測定した。

5.2.2 実験結果

コンクリートへの NO_2^- の浸透性を図5、6に示した。 NO_2^- は一か月後において既に数十mmコンクリート内に浸透しており、経時的に表面付近の NO_2^- が更に内部(12か月後-50mm以上)まで深く浸透している。

エポキシ樹脂による仕上りの有無は、6か月までは浸透性に大きな差異はみられないが、12か月においては仕上りを施した方が多く浸透していた。これは、仕上材により NO_2^- の外部への溶出が防止されたことによるものと考えられる。

防錆モルタル中の NO_2^- は、12か月後、40~60%程度既設コンクリート内へ移行していた。

防錆剤を混和剤として用いた場合、腐食抑制上有効な $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ のモル比は、FHWA実験では0.8⁴⁾、Rosenbergらによれば0.62⁵⁾、小林らは0.6程度⁶⁾としている。また筆者らの防錆剤大量添加実験⁷⁾によれば、コンクリート中のNaCl 0.3%以下であれば0.6、それ以上では1.0という結果が得られている。

また、 Cl^- とのモル比は、水酸イオン濃度も加味し、 $(\text{OH}^- + \alpha \text{NO}_2^-)/\text{Cl}^-$ として考えるべきものと思われるが、ここでは腐食抑制上有効な $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ のモル比を1.0として図6の例で抑制可能な塩化物量について考察を試みた。塩化物がコンクリート内に Cl^- 1kg/m³含まれている場合には、必要な亜硝酸イオン量は NO_2^- 0.06%、 Cl^- 3kg/m³の場合には NO_2^- 0.17%あれば良い。従って、 Cl^- 1kg/m³ではかぶり5cmまで、 Cl^- 3kg/m³の場合にはかぶり3cmまで腐食を防止できることになる。

5.3 防錆モルタルによる鉄筋の腐食抑制試験

5.3.1 実験方法

塩化物を混入したモルタル中に鉄筋をセットし、その

表面に防錆モルタルを塗付し、乾湿繰り返しによる腐食促進試験に供した。乾湿繰り返し試験の条件は実験2と同様である。また、鉄筋をセットしたモルタルを炭酸化した供試体についても同時に試験した。供試体の形状を図7に、使用したモルタルの調合を表2に、作成フローを図8に示した。

自然電極電位の測定は、ASTM C 876に準拠し、養生後、炭酸化後、腐食促進開始前及び乾湿繰り返し試験4, 12, 15サイクル終了後に測定した。腐食減量は、ク

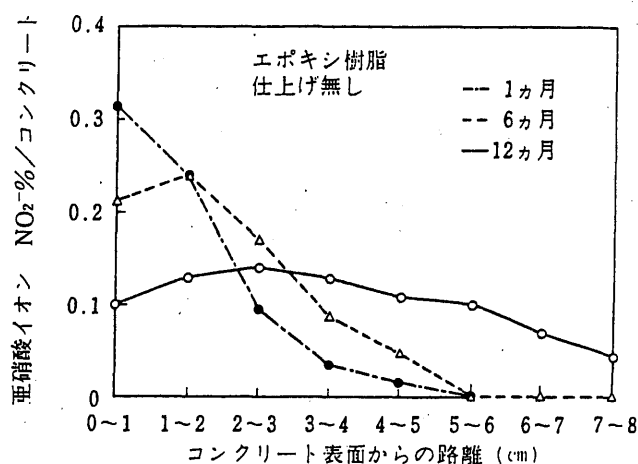


図5 コンクリート表面への NO_2^- の浸透性

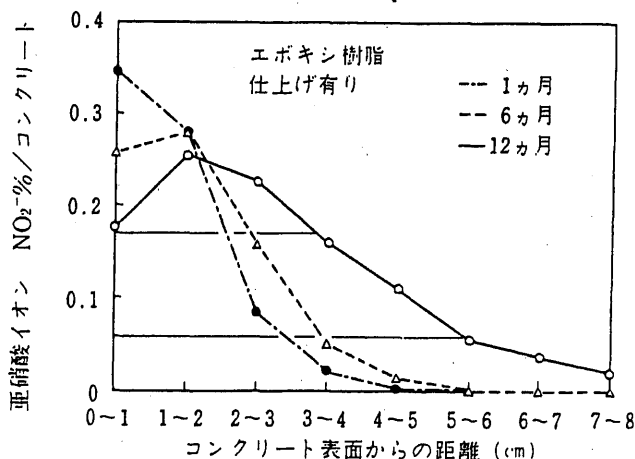


図6 コンクリート表面への NO_2^- の浸透性

表2 各モルタルの調合

モルタルの種類	セメント : 標準砂	W/C %	LiNO_2 添加量 %/セメント	SBR 添加量 %/セメント	NaCl 添加量 %/モルタル
塩化物含有モルタル	1 : 3	75	—	—	0, 0.5, 1.0, 1.5
防錆モルタル	1 : 3	65	0, 5, 10, 20	10	—

エン酸二アンモニウム溶液中に浸漬、除錆して求めた。

5.3.2 実験結果

自然電極電位の測定結果を図9に示した。これは塩化物濃度の異なるモルタル供試体を防錆モルタルで被覆した場合の電位変化を示している。防錆モルタル中の防錆剤添加量は、 LiNO_2 10%/セメントである。

未炭酸化的供試体は、塩化物を1.5%含むものを除いて、防錆モルタル被覆後、電位は貴に向かっていく塩化物を1.5%含むものは卑に向かっていくが、これは供試体中の塩化物量に比べ浸透した NO_2^- 量が少なかったためと考えられる。

一方、炭酸化して塩化物を含む供試体では、防錆モルタル被覆後電位は徐々に貴に向かっていくものの、試験終了後にも -350 mV より卑の状態にあった。自然電極電位では、防錆モルタルの腐食抑制効果は明らかではなかった。

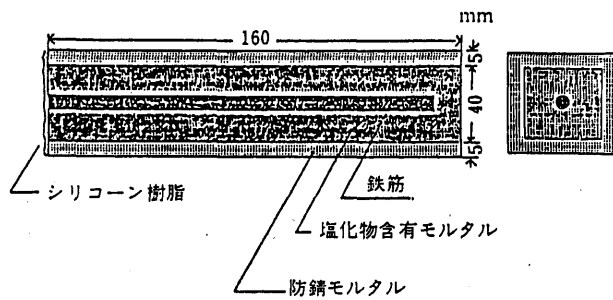


図7 供試体の形状

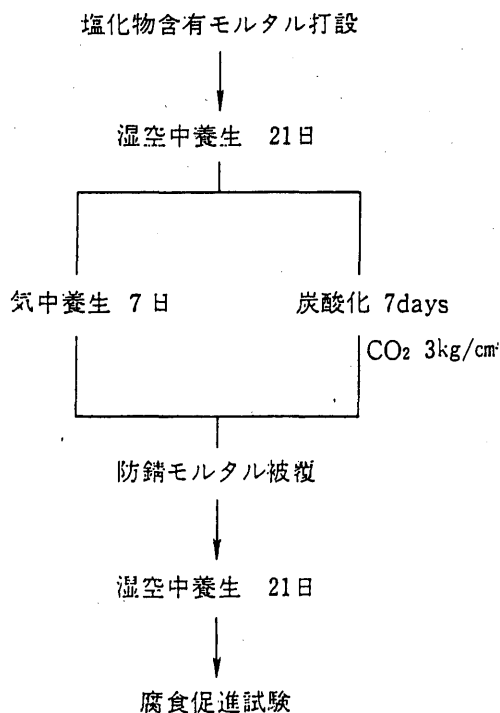


図8 供試体作成フロー

図10に塩化物含有モルタル中の塩化物濃度が、1.0%のときの防錆モルタル中の LiNO_2 添加量に伴う鉄筋腐食減量の変化を示した。防錆モルタルで被覆していない供試体は腐食が著しく、被覆した供試体中では、 LiNO_2

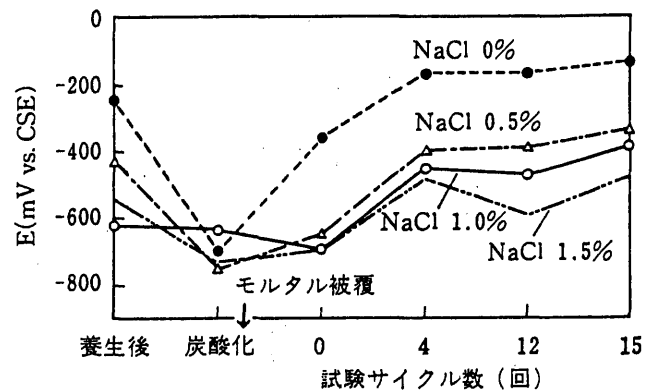
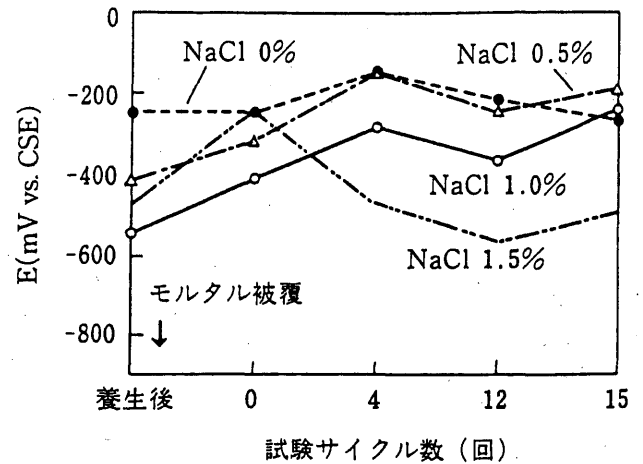


図9 自然電極電位の変化

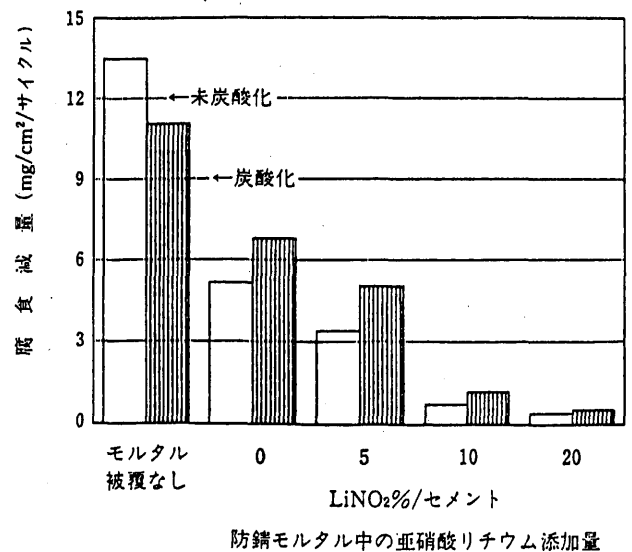


図10 防錆モルタル中の亜硝酸リチウム添加量と腐食抑制効果

添加量が10%以上で良好な腐食抑制効果がみられた。

図11に防錆モルタル中の LiNO_2 添加量が10%/セメントのときの、塩化物含有モルタル中の塩化物濃度と鉄筋の腐食減量との関係を示した。自然電極電位の測定では、腐食抑制効果が明らかでなかった未炭酸化で塩化物を1.5%含むもの、炭酸化して塩化物を含むもの、いずれも少量の腐食は認められるが、モルタル被覆のない供

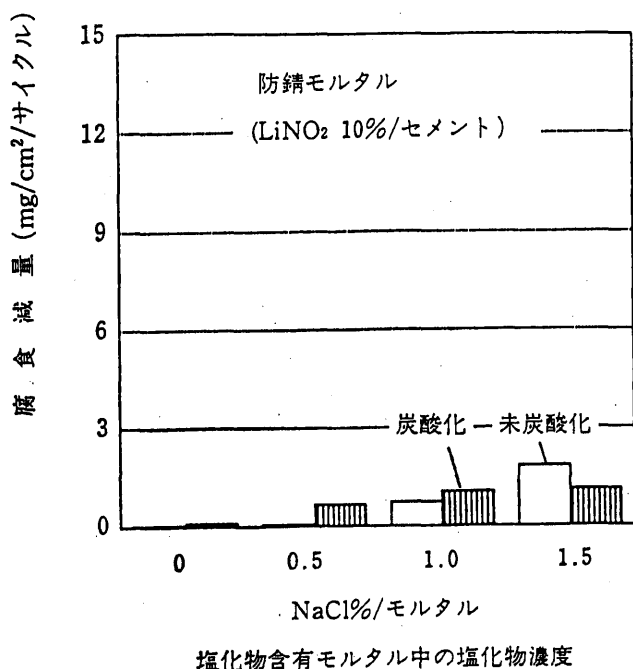


図11 塩化物含有モルタル中の塩化物濃度と腐食抑制効果

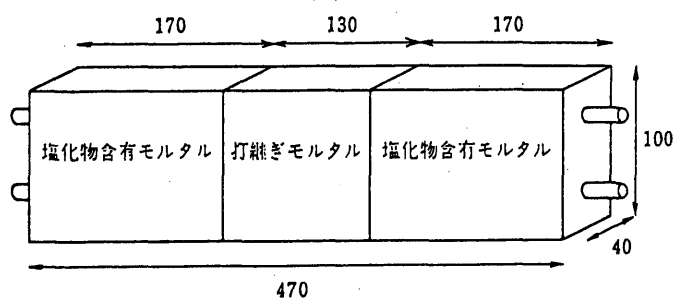


図12 供試体の形状

試体やポリマーセメントモルタル単独で被覆した供試体に比べると、腐食減量は格段に少ないことが認められた。

5.4 防錆モルタル打継ぎによる鉄筋腐食への影響

5.4.1 実験方法

図12に示したような鉄筋をセットしたモルタル供試体を作成した。両側のモルタルは塩化物含有モルタルで、中央部分に防錆モルタル、ポリマーセメントモルタル、普通セメントモルタル、塩化物含有モルタルの4種類を打継いだ。防錆モルタル中の LiNO_2 添加量は、実験1・3より10%/セメントとした。鉄筋の露出部分はエポキシ樹脂で被覆した。各モルタルの調査を表3に、供試体作成フローを図13に示した。

供試体作成後、14日間湿空養生し、乾湿繰り返し（実験2・3と同様）による腐食促進試験に供した。

5.4.2 実験結果

塩化物含有モルタル、打継ぎモルタル中の鉄筋の各部

塩化物含有モルタル打設



湿空中養生 1日



打継ぎモルタル打設



湿空中養生 14日



腐食促進試験

図13 供試体作成フロー

表3 各モルタルの調査

モルタルの種類	セメント : 標準砂	W/C %	LiNO_2 添加量 %/セメント	SBR 添加量 %/セメント	NaCl 添加量 %/モルタル
塩化物含有モルタル	1 : 3	75	—	—	0.2
普通セメントモルタル	1 : 3	75	—	—	—
ポリマーセメントモルタル	1 : 3	75	—	10	—
防錆モルタル	1 : 3	75	10	10	—

打継ぎモルタル	鉄筋の腐食状態 ←170→←130→←170→	腐食面積率 %		
		左	中	右
塩化物含有モルタル		100	86	77
		98	98	57
普通セメントモルタル		99	21	100
		87	26	93
ポリマーセメント モルタル		59	10	96
		85	8	73
防錆モルタル		82	0	48
		0	0	96

図14 各種モルタル中铁筋の腐食状態

表4 防錆モルタルの調査

セメント ：標準砂	W/C %	LiNO ₂ 添加量 %/セメント	SBR 添加量 %/セメント
1 : 3	68	10	10

表5 防錆モルタルの基本性能

試験項目	試験方法	試験結果	基準値
圧縮強度	JIS A 6203	3日 234(kgf/cm ²)	100以上
		7日 262	
		28日 300	
曲げ強度	JIS A 6203	3日 55(kgf/cm ²)	40以上
		7日 70	
		28日 75	
透水量	JIS A 6203	2.9 (g)	30以下
長さ変化率	JIS A 6203	0.088 (%)	0~0.15
付着強さ	垂直引張	19.7 (kgf/cm ²)	10以上

分の腐食状態、腐食面積率を図14に示した。

打継ぎモルタルが普通セメントモルタルの場合、打継いだ部分の鉄筋もかなり腐食していることが認められた。両側の塩化物含有モルタルより塩化物が浸透し、腐食したものと考えられる。

打継ぎモルタルがポリマーセメントモルタルの場合、打継いだ部分の腐食の程度は小さかった。

一方、打継ぎモルタルが防錆モルタルの場合には、打継ぎ部分はもちろん、両側の塩化物含有モルタルで被覆された鉄筋部分に対しても、腐食抑制効果が認められ

た。

NO₂⁻ が塩化物含有モルタルへ浸透、腐食抑制効果を示したものと考えられる。

5.5 防錆モルタルの基本性能試験

5.5.1 実験方法

防錆モルタルの基本性能を、コンクリート工学協会のポリマーセメントモルタル試験方法品質基準(案)に準拠して測定した。防錆モルタルの調査は表4に示した。

5.5.2 実験結果

防錆モルタルの基本性能を表5に示した。試験を実施した全ての項目において、コンクリート工学協会のポリマーセメントモルタル試験方法の品質基準を上回った。

6. まとめ

(1) 亜硝酸リチウム (LiNO₂) を含有した防錆モルタルを既設コンクリート表面に塗付することにより、コンクリート内部へ高濃度の NO₂⁻ が浸透することが認められた。

(2) 防錆モルタルを塩化物含有モルタル表面に塗付することにより、塩化物含有モルタル中の鉄筋に腐食抑制効果が認められた。

(3) 防錆モルタルの基本性能は、通常のポリマーセメントモルタルと同等であることが確認できた。

補修に際して、劣化構造物内の塩化物を完全に除去することは不可能であり、従来の補修工法では、内部鉄筋の腐食を十分に抑制することはできない。

我々は、この課題に対して、亜硝酸リチウムを高濃度に添加した防錆モルタルでコンクリート表面を被覆する方法を提案し、その基本性能を明らかにした。施工方法は容易であり、コンクリート内部の鉄筋腐食を効果的に抑制できる有力な方法と推察される。

今後は、防錆モルタルの長期浸透性、耐久性等の検討を加える予定である。

参考文献

- 1) 平居 他：塗付工法によるコンクリート用無機系防錆剤の浸透性、セメント技術年報、40 (1986)
- 2) 小林 他：コンクリート中の鉄筋発錆に対する塗布型腐食抑制剤の効果、コンクリート工学年次論文報告集、10-2 (1988)

- 3) 高倉 他：リチウム化合物によるアルカリ骨材反応の膨張抑制効果，日本建築学会大会学術講演梗概集，(1987)
- 4) Y. P. Virmani, K. C. Clear and T. J. Pasco, 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 D. C (1983)
- 5) J. M. Gaidis and A. M. Rosenberg : The Inhibition of Chloride-Induced Corrosion in Reinforced Concrete by Calcium Nitrite, American Society for Testing and Materials (1980)
- 6) 小林 他：コンクリート中の鉄筋発錆に対する塗布型腐食抑制剤の効果，コンクリート工学年次論文報告集，9-1 (1987)
- 7) 友澤 他：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，日本建築学会大会学術講演梗概集，(1987)

防錆モルタルに関する研究

堀 孝廣^{*1}・山崎 聡^{*2}・榎田 佳寛^{*3}

概要 本報告は、コンクリート表面を亜硝酸塩を高濃度に添加したモルタルで被覆した場合の、塩化物イオンが含まれているコンクリート内の鉄筋の腐食抑制効果を検討したものである。試験は、塩化物イオンを $0.3 \sim 4.0 \text{ kg/m}^3$ 含有させたコンクリート内に、かぶり厚さを変えて鉄筋を配置し、その表面を亜硝酸塩を高濃度に添加したモルタルで被覆し、温室内腐食促進試験と屋外暴露試験を5年間実施した。亜硝酸塩高添加モルタルで被覆した供試体内の鉄筋は亜硝酸イオンのコンクリート内への浸透に伴って、かぶり厚さが小さいものから次第に腐食抑制環境に入っていくことが自然電極電位の測定結果から確認され、腐食減量も無被覆供試体、ポリマーセメントモルタル被覆の供試体に比べて少なく、亜硝酸塩高添加モルタル被覆が既に塩化物イオンが侵入したコンクリート内の鉄筋腐食の抑制に有効であることが確認された。

キーワード：塩化物、腐食、補修、防錆剤、亜硝酸リチウム、モルタル、拡散

1. はじめに

コンクリート用混和剤として使用する際の亜硝酸塩の防錆効果については、国内では海砂使用時の防錆対策を中心として多くの研究がなされており、また最近では海洋・海岸構造物の塩害対策としての研究も進められている¹⁾。一方米国等では融雪剤対策として研究が進められ、現在広く使用されている。これら混和剤としての防錆剤の使用に加えて、近年補修用としてコンクリート表面から含浸させて、塩化物を含んだコンクリート内にある鉄筋の腐食を抑制しようとする工法も開発されてきている²⁾。防錆剤を補修用として使用するには、コンクリート表面から鉄筋表面への亜硝酸イオンの浸透性、浸透した亜硝酸イオンの鉄筋腐食抑制効果の2点を明らかにする必要がある。研究もこの2方面から精力的に進められており、副作用としてのマクロセル腐食に関する研究も行われている³⁾。しかし、亜硝酸塩の水溶液をコンクリート表面から塗布含浸する方法では、コンクリートの含水率の影響を受けるため、必要量を付与することに困難を生じる場合も多い。また、鉄筋腐食により生じたひびわれを通じて亜硝酸塩の水溶液を低圧で注入する方法⁴⁾は、直接鉄筋近傍に亜硝酸イオンを高濃度に付与することも可能であり効果が高い方法であるが、局所的な補修に限られる。

そこで、本研究では、簡便に亜硝酸イオンをコンクリート内に浸透させるための手段として、亜硝酸塩を高添加したモルタル（防錆モルタル、記号 LPCM と略

す）で塩化物を含んだコンクリート表面を被覆し、コンクリート内への亜硝酸イオンの拡散と内部に埋め込んだ鉄筋の腐食抑制効果を調べることにした。亜硝酸塩としては、高濃度となるように添加しても、モルタル物性を損なうことのない亜硝酸リチウム (LiNO_2)⁵⁾ を用いた。

2. 実験計画

コンクリート内への塩化物イオンの侵入経路は、海砂等使用材料に起因して打設時にコンクリート内に持ち込まれるものと、打設後に飛来塩分或いは融雪剤等により外部より侵入する場合の2通りがある。外部から塩分が侵入する場合には、コンクリート内で塩化物イオンが濃度勾配をとることから、実験的に塩化物イオンが鉄筋腐食に与える影響を定量的に捉えることは難しい。そこで今回の実験では塩化物イオンは予めコンクリート内に添加しておくこととし、塩化物イオン量は 0.3 kg/m^3 、 1.5 kg/m^3 、 4.0 kg/m^3 の3水準とした。 0.3 kg/m^3 は建設省の塩化物総量規制に関する通達の基準を満たす、通常塩化物による鉄筋腐食の危険性は少ないと考えられる量であり、 1.5 kg/m^3 は、洗砂してない海砂を使用した場合の量を想定したものであり、 4.0 kg/m^3 は飛来塩分に起因する過酷な条件を想定したものである。鉄筋のかぶり厚さは、亜硝酸イオンのコンクリート内への拡散の影響をより早く捉えるために $10 \sim 40 \text{ mm}$ とした。防錆モルタル中の亜硝酸イオン濃度は、亜硝酸リチウムセメント比として0, 10, 20%の3水準とした。これ以上の濃度ではセメントの凝結を遅延するため実用的でなくなる。またコンクリートへの付着力を考慮してポリマーを混入し ($P/C=0.1$)、モルタルの塗厚は、0, 2, 5,

*1 日産化学工業(株)中央研究所 (正会員)

*2 日産化学工業(株)中央研究所

*3 建設省建築研究所 無機材料研究室長 (正会員)

表-1 実験の要因と水準

因	水 準
コンクリートの水・セメント比	0.60
塩化物イオン量 (kg/m ³)	0.3 1.5 4.0
鉄筋かぶり厚さ(mm)	10 20 30 40
被覆モルタルのLiNO ₃ セメント比	0 0.1 0.2
被覆モルタルのポリマーセメント比	0.1
被覆モルタルの厚さ(mm)	0 2 5 10 20
促進試験方法	温室 屋外暴露

10, 20 mm とした。試験の要因と水準を表-1 に示した。

試験は、促進試験と屋外暴露試験の2水準とした。促進試験は、温度・湿度を高く保つために温室（ガラス張り）内への暴露を行い、屋外暴露は建築研究所の屋外暴露試験場に暴露することとした。

各供試体について、外観観察（ひびわれ）、亜硝酸イオン、リチウムイオン、塩化物イオンの分析と鉄筋の自然電極電位の変化を測定し、また適宜供試体を割裂して鉄筋の腐食減量を求めることとした。

3. 実験概要

本章では、供試体の作製方法、実験方法、測定方法について示す。

3.1 供試体の作製

(1) 供試体の形状と作製方法

供試体の形状を図-1 に示す。鉄筋はリード線を導電性接着剤（銀ペースト）で取り付けした後、所定のかぶり厚さとなるようにスペーサーを用いてセットし、コンクリートを打設した。脱型後スペーサーを取り外し、脱型後の孔にはコンクリート中のモルタル部分の塩分濃度と同じ濃度となるように調整したモルタルを充填した。供試体は、20℃湿度 80 % の恒温恒湿室で 28 日間湿潤養生した後、7 日間気中養生を行い、その後所定のモルタルを金ごてを用いて塗り付けた。更に、シートで覆って 28 日間気中で養生した後、モルタル塗布面を残してエポキシ樹脂でシールして試験用供試体とした。

(2) 使用材料

使用材料は以下に示す通りである。

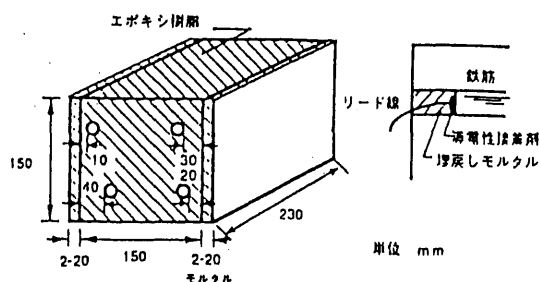


図-1 供試体の形状

A. コンクリート

- 1) セメント：普通ポルトランドセメント
- 2) 細骨材：大井川産川砂
- 3) 粗骨材：東京都青梅産の硬質砂岩碎石
- 4) 混和剤：AE 剤
- 5) 練り水：水道水
- 6) 塩分：試薬一級の塩化ナトリウム
- 7) 鉄筋：黒皮付き 13 ミリ丸鋼鉄筋をアセトン脱脂後使用

B. 被覆モルタル

- 1) セメント：普通ポルトランドセメント
- 2) 砂：木更津産陸砂
但し、2 mm 厚用は珪砂 7 号を使用
- 3) エマルジョン樹脂：SBR（固形分 45 %）
- 4) 亜硝酸リチウム：40 % 水溶液

(3) コンクリート、モルタルの調合と物性

コンクリートとモルタルの調合と物性を表-2、表-3 に示す。モルタルはセメントと砂をプレミックスしたものに、所定量の亜硝酸リチウム水溶液とエマルジョン樹脂と水を混和しハンドミキサーで混練した。水量はモルタルのフロー値が 170~190 mm となるように調整した。2 mm 用の防錆モルタルの強度が低いのは、砂に 7 号珪砂を用いたことで、水量が多くなったためと思われる。

3.2 腐食促進試験

供試体は、ガラス張りの温室と建設省建築研究所内の屋外暴露試験場の2ヵ所に暴露した。温室内の温度・湿度は、自動記録計で測定した。温室内の供試体には1年経過後より毎日15分間水道水を噴霧器により自動的に散水（雨量は約25 mm）した。温室内の温度・湿度記録の一例を図-2 に示す。

表-2 コンクリートの調合と試験結果

塩分量 Cl ⁻ (kg/m ³)	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)				スランプ (cm)	空気量 (%)	圧縮強度 28 日 (kgf/cm ²)
			C	W	S	G			
0.3	60	47	308	185	834	942	0.068	18.0	4.4
1.5							0.055	18.0	4.6
4.0							0.037	18.5	4.4

表-3 モルタルの調合と試験結果

記 号	質 量 比					圧縮強度 (kgf/cm ²)	28 日 曲げ強度 (kgf/cm ²)
	セメント	砂	水	LiNO ₃ 固形分	SBR 固形分		
PCM	100	300	61	0	10	226	68
LPCM 10	100	300	60	10	10	247	58
LPCM 20	100	300	56	20	10	224	54
LPCM 20*	100	300	77	20	10	137	37

* 2 mm 厚用、珪砂 7 号を使用

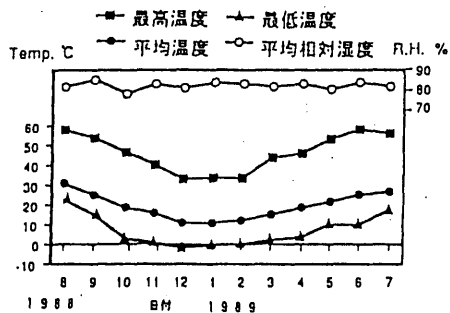


図-2 温室内の温度・湿度

3.3 評価試験の方法

評価試験項目と評価方法を以下に示す。供試体数は温室内暴露用を5個、屋外暴露用を2個用意した。温室内暴露供試体は1, 3, 12ヶ月で各1個、60ヶ月で各2個、屋外暴露供試体は12ヵ月経過後に各1個の供試体を割裂し、イオンの分布、鉄筋腐食の状態を調べた。自然電極電位は、暴露している供試体の平均値であり、ひびわれは同一の水準の中で一点でも観察された場合はその値を記した。

(1) 外観観察

ひびわれの有無について観察し、ひびわれが認められた場合には最大ひびわれ幅をクラックスケールで測定した。

(2) モルタルの付着強さ

被覆モルタルにコンクリートに達する4×4 cmの切込みを入れたのち、引張り試験用治具をエポキシ樹脂で取付け、建研式接着力試験器でモルタル付着強さを測定した。

(3) 中性化深さの測定

鉄筋を取出した後の供試体に、1% フェノールフタレインアルコール溶液を吹きつけ、コンクリート表面から着色する所までの距離を1供試体について等間隔で10点測定し、平均値を求めた。

(4) 自然電極電位の測定

電位を測定する1日前に、水道水を充分含ませた養生シート（プレス脱脂綿の片側をポリエチレン樹脂でラミネートしたもの）の脱脂綿側を測定面に貼付けておき、充分水で湿らせた。電位測定は、鉄筋と接続しているリード線を介してCu・CuSO₄電極を用いて測定した。

(5) 鉄筋の腐食量

供試体を割裂して取出した鉄筋を、クエン酸二アンモニウム10%溶液中に浸漬し、ブラシ、ピック等を用いて錆を除去した。試験前の重量から除錆後の重量を差し引き、これを試験前の重量で除したものを腐食減量率とした。尚、この際黒皮も除去されるので、全く腐食が認められない鉄筋の平均した減量を、各鉄筋の腐食減量より差し引いて補正した。

(6) イオンの分布

亜硝酸イオン(NO₂⁻)、リチウムイオン(Li⁺)、塩化物イオン(Cl⁻)について、被覆モルタル及びコンクリート内に拡散した量を測定した。

先ず供試体からモルタルをはつり取り、モルタルは振動ミルで100メッシュ以下に微粉砕し、測定用試料とした。コンクリート部分は供試体をボール盤に固定しφ16 mmのドリルで深さ10 mm毎に50 mmまで削孔し、その切粉を試料とした。孔の数は3ヵ所以上とし、それぞれの試料を均一に混ぜ合わせて測定用試料とした。

各イオンの分析は、温水中に抽出されるものを対象として、各試料10 gを50℃の温水50 ccに加えて30分間しんとう抽出した後、亜硝酸イオンの分析はジアゾカップリングによる比色法、塩化物イオンの分析はイオンクロマト法、リチウムイオンは原子吸光分析法により定量分析を行った。イオン量は、コンクリートまたはモルタルに対する質量%で表示した。

4. 結果と考察

4.1 外観、モルタルの付着強さ及び中性化の進行

(1) ひびわれの発生

塩化物イオンが0.3, 1.5 kg/m³の供試体では、いずれも腐食に伴うひびわれは発生しなかった。塩化物イオンが4.0 kg/m³の供試体には、いくつかのものにひびわれの発生が認められたので、それらについてはひびわれが初めて観察された月数を表-4に示した。ポリマーセメントモルタルで被覆した供試体では、無被覆のものに比べてひびわれの発生が抑制されていた。防錆モルタルで被覆した供試体には60ヶ月の暴露期間内ではひびわれは観察されなかった。

(2) モルタルの付着強さ

温室暴露60ヶ月後のモルタルの付着強さを測定した結果を表-5に示す。モルタルの付着強さは、いずれの供試体においても15 kgf/cm²以上の値を示し、また浮き、剥がれ等も見られず、良好な結果であった。

表-4 ひびわれの発生状況

塩化物イオン量 4 kg/m ³			
供試体	かぶり厚さ (cm)	ひびわれ 発生月数	最大ひびわれ幅 (mm) -5年後-
無被覆	1	温室 33 屋外 51	0.2 0.2
	2	温室 33 屋外 -	0.3 -
PCM 5 mm	1	温室 47 屋外 -	0.08 -
	2	温室 47 屋外 -	0.08 -

表-5 モルタルの付着強さとコンクリートの中性化深さ

塩化物イオン量 4 kg/m^3 温室暴露5年後		付着強さ* (kgf/cm^2)	中性化深さ (mm)
無被覆		—	8.5
PCM	5 mm	21 コ	5.0
PCM	10 mm	19 モ	3.2
LPCM 10	5 mm	28 モ	0.3
LPCM 10	10 mm	27 モ	0
LPCM 10	20 mm	20 モ	0
LPCM 20	2 mm	21 コ	0
LPCM 20	5 mm	17 コ	0

*コはコンクリート、モはモルタルの破断を表す。

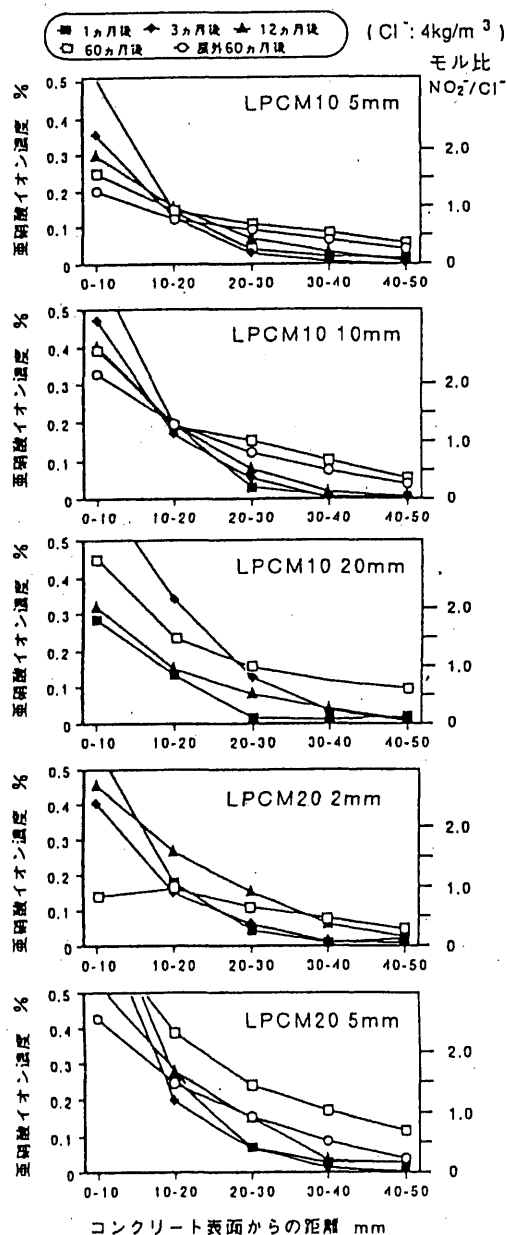


図-3 亜硝酸イオンの拡散

(3) 中性化深さ

温室内のコンクリートの中性化は表-5 に示すように、無被覆の供試体で 8.5 mm 進行しており、ポリマーセメントモルタルによる被覆は中性化の進行を抑制している。防錆モルタルによる被覆は、更に顕著に中性化の進行を抑制しており、亜硝酸リチウムに中性化の進行を抑制する作用があることが認められた⁶⁾。

4.2 イオンの移行と拡散

(1) 亜硝酸イオンの拡散

防錆モルタルからコンクリート内への亜硝酸イオンの拡散を図-3 に示す。また、モルタル中の亜硝酸イオン濃度の経時変化を図-4 に、試験開始時にモルタル中に添加した亜硝酸イオン量と 60 ヶ月後にコンクリート中及びモルタル中より検出された量との収支を図-5 に示した。図-3 の右側の軸は、亜硝酸イオンと塩化物イオンのモル比 ($\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$) を表したものである。このモル比を算出するための塩化物イオン量は、混入した塩化物物がコンクリート中に一様に分布しているものとし、その 7 割が可溶性塩化物であると仮定して求めたものである。

LPCM 10 では、暴露 60 ヶ月後にはコンクリート表面から 30~40 mm の所で、亜硝酸イオン濃度が 0.1 % に達している。この濃度は塗厚が 5 mm であっても、10 mm, 20 mm であっても大差はない。LPCM 20 5 mm では、同じく暴露 60 ヶ月後深さ 30~40 mm の所で、亜硝酸イオン濃度は 0.18 % に達している。この

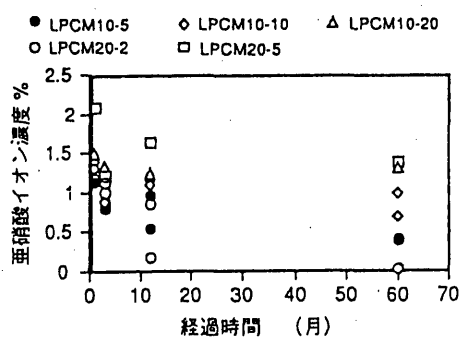


図-4 モルタル中の亜硝酸イオン濃度

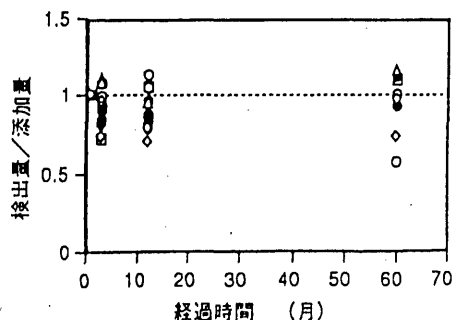


図-5 亜硝酸イオンの収支

ことから、モルタル中の亜硝酸イオン濃度を高くすると、コンクリート内部での亜硝酸イオン濃度も高濃度になることが期待できる。一方、図-4に見られるように塗厚が薄い程モルタル中の亜硝酸イオン濃度は低下していることから、更に長期になるとコンクリート内の亜硝酸イオン濃度は次第に塗厚の影響を受けてくるものと思われる。図-5に見られるように、防錆モルタルから外部への亜硝酸イオンの溶出は、塗厚が2 mmの供試体では約40%程度と大きいものも見られるが、5 mm厚以上での溶出は25%以下にとどまっている。薄い塗厚の場合には、亜硝酸イオンの外部への溶出を防ぐための仕上がりが必要であることを示している。

コンクリート中の亜硝酸イオンと塩化物イオンのモル比は0.6以上であれば腐食抑制効果が高いとされている⁷⁾。既に鉄筋が腐食している場合に、その後の腐食の進行を抑制するためにはモル比で1.5程度が必要との報告²⁾もある。ここでは有効なモル比を1.0として、検出された亜硝酸イオン量に対してモル比1.0となる塩化物イオン量を計算すると、表-6のようになる。表-6によれば、60ヶ月後にコンクリート表面からの深さ20~30 mmの部分でモル比1となる塩化物イオン量は、LPCM10 5mm被覆した供試体では2.0 kg/m³、LPCM20 5mm被覆した供試体では4.3 kg/m³となっている。コンクリート中の塩化物イオン量が更に多く、かぶり厚さも大きい場合には、効果が現れるまでに長時間を要することが予想されるが、亜硝酸イオンの拡散に伴って次第に内部まで腐食抑制環境が拡大していくものと期待される。

(2) リチウムイオン、塩化物イオンの挙動

コンクリート内部でのリチウムイオンの挙動を図-6に示す。リチウムイオンは亜硝酸イオンに比べて、コンクリート内への拡散速度が小さい。リチウムイオンは陽イオンであるため、コンクリート細孔内での移動に対して電気的反発を受けているものと思われる。

塩化物イオンの挙動を図-7に示す。表面付近の塩化

物イオン濃度が低くなっているのは、コンクリートから外部への溶出の影響が現れているものと思われる。

(3) 亜硝酸イオンの拡散シミュレーション

コンクリート内でのイオンの移動は、Fickの拡散第2法則として知られている拡散方程式が適用されることが多い。

Fickの第2法則は以下の式で表される。

$$\partial C / \partial t = D (\partial^2 C / \partial x^2) \quad (1)$$

ここに、 C : イオン濃度 (%)

t : 期間 (year)

D : 拡散係数 (cm²/year)

x : 表面からの深さ (cm)

ここでは、モルタル中からコンクリート内への拡散を図-8のようにモデル化して考えることにする。 D_0 はモルタルから外部への溶出係数であり、 D_1 はモルタル内の拡散係数、 D_2 はモルタル/コンクリート界面での拡

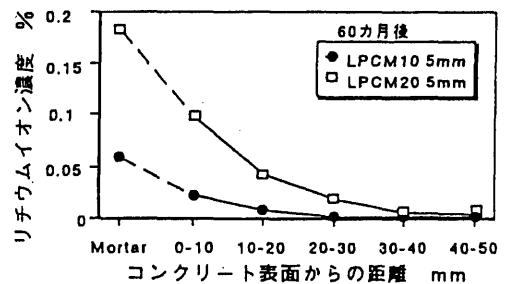


図-6 リチウムイオンの拡散

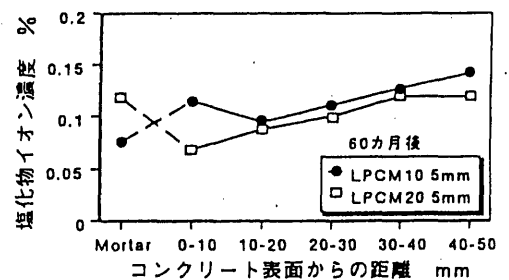


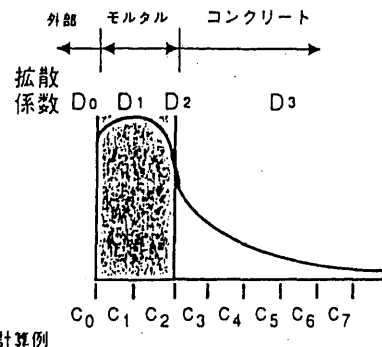
図-7 塩化物イオンの移動

表-6 腐食抑制可能な塩化物イオン量

上段：亜硝酸イオン濃度 (%)

下段：モル比1となる塩化物イオン量 (kg/m³)

モルタル	材令 (月)	コンクリート表面からの距離 (mm)				
		0~10	10~20	20~30	30~40	40~50
LPCM 10 5 mm	12	0.30 5.3	0.16 2.8	0.07 1.2	0.03 0.5	0.01 0.2
	60	0.25 4.4	0.15 2.7	0.11 2.0	0.09 1.6	0.06 1.1
LPCM 20 5 mm	12	0.52 9.2	0.28 5.0	0.15 2.7	0.03 0.5	0.03 0.5
	60	0.69 12.2	0.39 6.9	0.24 4.3	0.17 3.0	0.12 2.1



計算例

$$C_3 - C_2 + D_2 \times \Delta t / \Delta x^2 \times (C_2 - C_3) + D_3 \times \Delta t / \Delta x^2 \times (C_4 - C_3)$$

$$C_4 - C_3 + D_3 \times \Delta t / \Delta x^2 \times (C_3 - C_4) + D_2 \times \Delta t / \Delta x^2 \times (C_7 - C_6)$$

図-8 拡散モデル

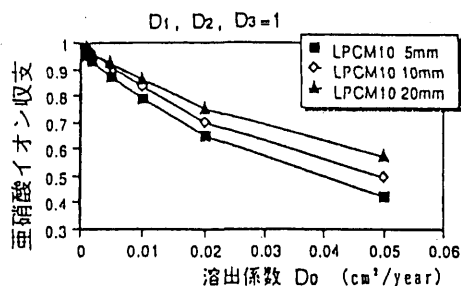


図-9 溶出係数と亜硝酸イオンの残存率-60ヶ月後-

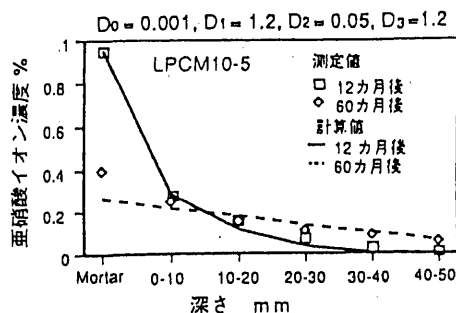


図-11 拡散シミュレーション

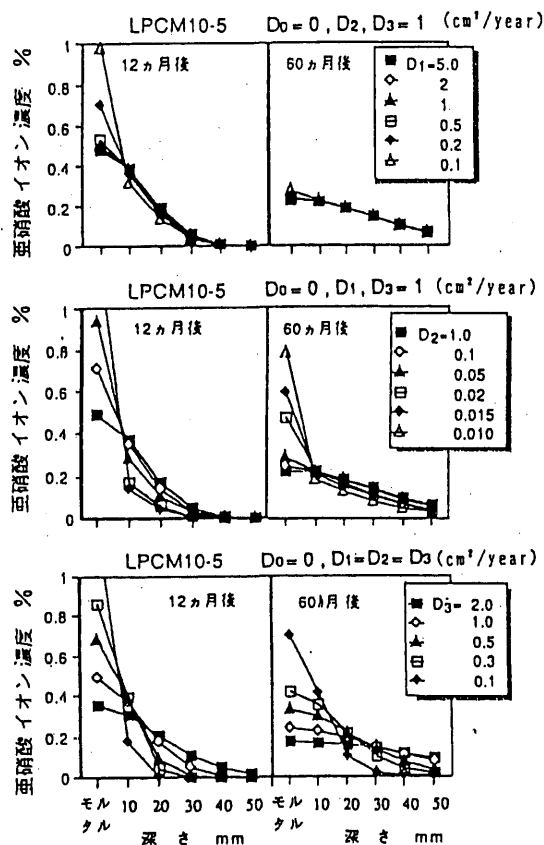


図-10 拡散係数と拡散シミュレーション

散係数, D_3 はコンクリート内での拡散係数である。(1) 式を D_0, D_1, D_2, D_3 を用いて, 差分法で拡散シミュレーションを行う。 D_0 は, モルタルの厚さが 5~20 mm の場合に図-5 の亜硝酸イオンの収支バランスが 60 ヶ月後で 90 % 程度となるように 0~0.05 cm^2/year までの値について検討した。 D_1 はポリマーが入っている分拡散しにくく D_3 より値が小さいとも考えられるが, 試験に供した防錆モルタルの強度がコンクリートより低いと相殺して D_3 と同程度の値として計算した。 D_2 はモルタルとコンクリートとの界面状態に影響される因子であるが, 一概に決められないので 1~0.01 cm^2/year まで幅広く値を変えて計算した。 D_3 は過去の塩化物イオンの拡散に関する研究報告⁸⁾から, 0.1~2 cm^2/year 程度の値を想定して計算した。図-9 は D_0 と

亜硝酸イオン収支の関係について検討したものであり, 図-10 は, モデルとして LPCM10 5mm 厚さのモルタルで被覆したコンクリートについて D_1, D_2, D_3 のそれぞれの要因毎に, その数値の妥当性についての検討過程の一例を示したものである。 D_0 は 0.001~0.01 程度, D_2 は 0.01~0.1 程度, D_3 は, 0.5~1.5 の間が実際の測定データと比較的に良く一致することが, また D_1 は, 0.1~5 まで変化させても初期を除いて拡散に大きな影響を与えないことが認められた。60 ヶ月後では, D_1, D_2 が D_3 の 1/10 以下であっても拡散現象に大きな影響を与えないのは, 厚みが薄いために期間が長くなると相対的に影響が小さくなるためと思われる。

図-11 は, LPCM10 5mm 厚さのモルタルで被覆したコンクリートについて, $D_0=0.001, D_1=1.2, D_2=0.05, D_3=1.2$ として, 拡散シミュレーションを実施した結果を示したものである。図-11 によれば, 12 ヶ月後の計算結果は実測値より低く, 60 ヶ月後は高くなっている。この原因として, 暴露期間を通じ拡散係数を一定と仮定して計算したが, 実際には拡散係数は時間とともに変化し, 徐々に小さくなっていったためと考えられる。

4.3 腐食抑制効果

(1) 自然電極電位の変化-温室暴露-

温室暴露供試体の自然電極電位の変化の例を図-12 に示す。以下各供試体の電位変化の概要について記す。

1) 無被覆供試体

塩化物イオン量が 0.3 kg/m^3 の供試体では, かぶり厚さが 1 cm の鉄筋のみ電位がやや低下傾向にある。これは中性化の影響を受けているものと思われる。塩化物イオン量が 1.5 kg/m^3 の供試体の場合には, かぶり厚さが小さいものから順次電位が卑に変化している。かぶり厚さが 10 mm では 12 ヶ月, かぶり厚さが 20 mm では 24 ヶ月を過ぎた頃より電位が低下し始めた。塩化物イオンを 4.0 kg/m^3 を含む供試体内の鉄筋は, 打設から暴露開始後 1 ヶ月位までの間 -300~-450 mV と低い状態にあるが, その後には貴に変化し, 再びかぶり厚さが薄いものから順次卑に移行している。即ちこの供試

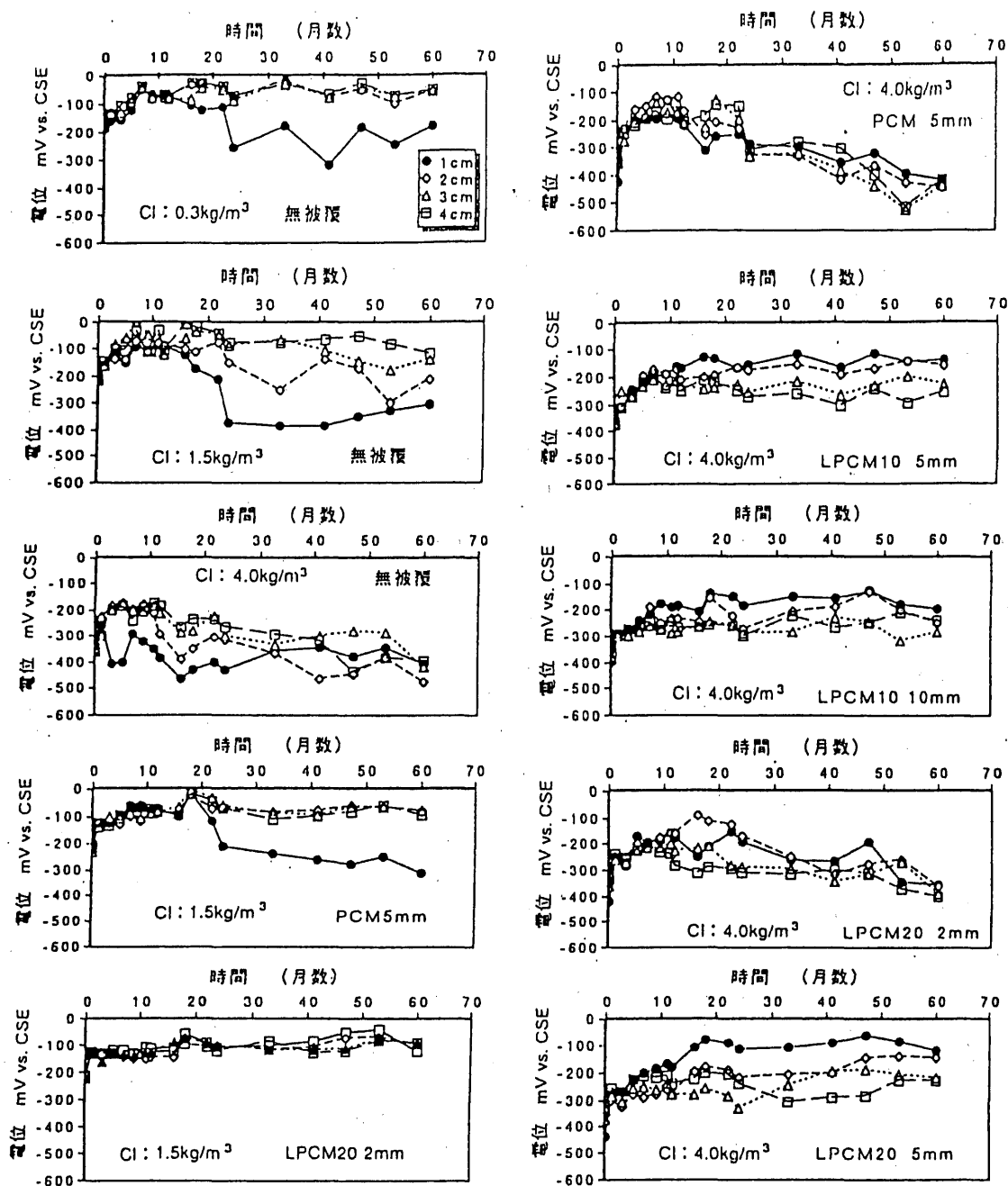


図-12 自然電極電位の変化—温室暴露—

体内の鉄筋は、打設後数ヶ月の間腐食が進行し、その後停滞期を経て、外部因子の影響を受け、再び腐食が進行する現象が起きたものと推測される。この現象は、セメントの水和による組織の緻密化と表面からの酸素拡散による腐食の起こり易さのバランスによって起こるものと考えられる。60ヶ月後にはかぶり厚さ40mmまでの鉄筋の全てが -350 mVより卑となった。

2) ポリマーセメントモルタル被覆供試体

PCMを5mm厚に塗布した供試体では、塩化物イオン量が 1.5 kg/m^3 の場合には、かぶり厚さが20mm以上の鉄筋の電位は -200 mVより貴に保持されているが、 4.0 kg/m^3 の場合にはかぶり厚さに係らず一様に

電位は卑に変化している。しかし、無被覆供試体に比べて電位の低下をやや遅らせる効果が認められた。

3) 防錆モルタル被覆供試体

塩化物イオン量が 1.5 kg/m^3 の場合には、図にはLPCM20 2mmの供試体の例のみを記したが、試験結果はモルタル中の LiNO_2 濃度、塗厚に関係なく全てのかぶり厚さに於いて、鉄筋の電位が -200 mVより貴に保持されていた。塩化物イオン量が 4.0 kg/m^3 の場合には、防錆モルタルの塗厚が2mmの供試体を除いて、かぶり厚さが30, 40mmの鉄筋では -300 mV付近で前後しているが、かぶり厚さの薄い10, 20mmの鉄筋の電位は -200 mV 或いは -250 mVより貴の状態

を保持しており、防錆モルタルの効果が表れている。モルタルの塗厚が2 mmの場合には、24ヶ月以降かぶり厚さが10 mm, 20 mmの鉄筋の電位が低下傾向にあり、モルタルからの亜硝酸イオンの供給が途絶えた影響が表れているものと考えられる。モルタルの塗厚が5 mm以上の場合には、電位の上からは塗厚を大きくした効果は明らかではなく、モルタル中に亜硝酸リチウムがセメントに対して20%添加されていて塗厚が5 mmの場合が、添加量が10%で塗厚が10 mm, 20 mmの場合より電位は貴の傾向にあり、塗厚を大きくするよりはモルタル中の亜硝酸イオン濃度を上げる方が効果的であることが認められた。

材齢60ヶ月における各鉄筋の自然電極電位と鉄筋位置での $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ モル比の関係を図-13に示した。比較的高い相関関係が得られている。ASTM C 876-80では-200 mVより貴の電位の時には、90%以上の確率で腐食が進行していないとされている。この図より、モル比が0.5以上になると-200 mVより貴の電位を示すものが見られるようになり、モル比2以上になると殆どの鉄筋が-200 mVより貴になるようである。

(2) 自然電極電位の変化—屋外暴露—

塩化物イオン0.3, 1.5 kg/m³の供試体では、鉄筋の自然電極電位は全てのかぶり厚さにおいて-200 mVより貴の状態にあることが観察された。屋外の自然環境では0.3, 1.5 kg/m³の塩化物イオン量の場合、鉄筋が腐食し始めるにはもう少し期間を要するものと思われる。

塩化物イオンを4.0 kg/m³含む場合の屋外暴露における電位の変化を図-14に示す。無被覆、ポリマーセメントモルタル被覆の供試体の鉄筋の電位は、12~18ヶ月経過後から電位が徐々に低下し始めている。無被覆とポリマーセメントモルタル被覆の間には顕著な差は見られない。防錆モルタルで被覆した供試体では、LPCM 10 5 mmの場合にかぶり厚さ30 mmの鉄筋の電位が一時的にやや低下したが、再び貴に回復しつつある。それ以外の鉄筋の電位は概ね-200 mVより貴の状態を保持している。屋外は温室内に比べて腐食環境が穏やかであるが、今後の試験の継続の中で次第に無被覆、ポリマーセメントモルタルと防錆モルタルの差が明らかになってくるものと思われる。

(3) 鉄筋の腐食量

鉄筋の腐食減量を図-15に示す。供試体内の鉄筋の腐食の進行は、その電位の変化からも読み取れるように、試験開始数ヶ月の間に腐食が生じ、その後ある停滞期を経て再び腐食が進行しているようである。しかし、温室での60ヶ月暴露においても、その腐食量は比較的小さく、およそその傾向を把握できる程度である。無被覆の供試体の場合、塩化物イオン量が0.3 kg/m³では、か

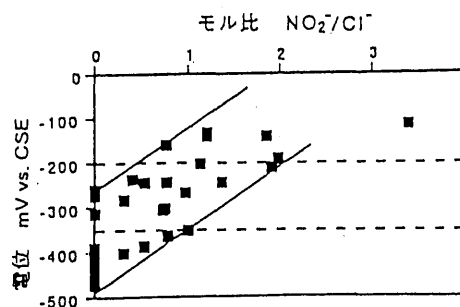


図-13 電位とモル比の関係—材齢60ヶ月—

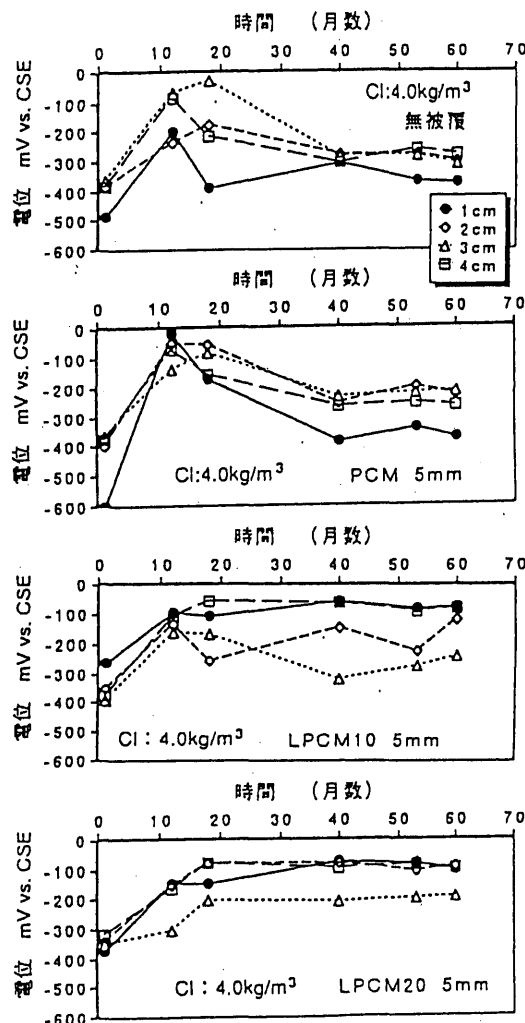


図-14 自然電極電位の変化—屋外暴露—

ぶり厚さが10 mmの鉄筋のみ60ヶ月後に腐食が認められた。これは、中性化の進行は平均では8.5 mmであるが、その進行深さにはばらつきがあり、特に鉄筋下端などでは部分的にかぶり厚さ以上に中性化が進んでいたためと考えられる。塩化物イオン量が1.5 kg/m³の供試体でも、やはりかぶり厚さが10 mmの鉄筋のみ腐食が大きくなっている。塩化物イオン量が4.0 kg/m³の供試体では、ひびわれが入り腐食も大きくなっている。防錆モルタルで被覆した供試体では、かぶり厚さが

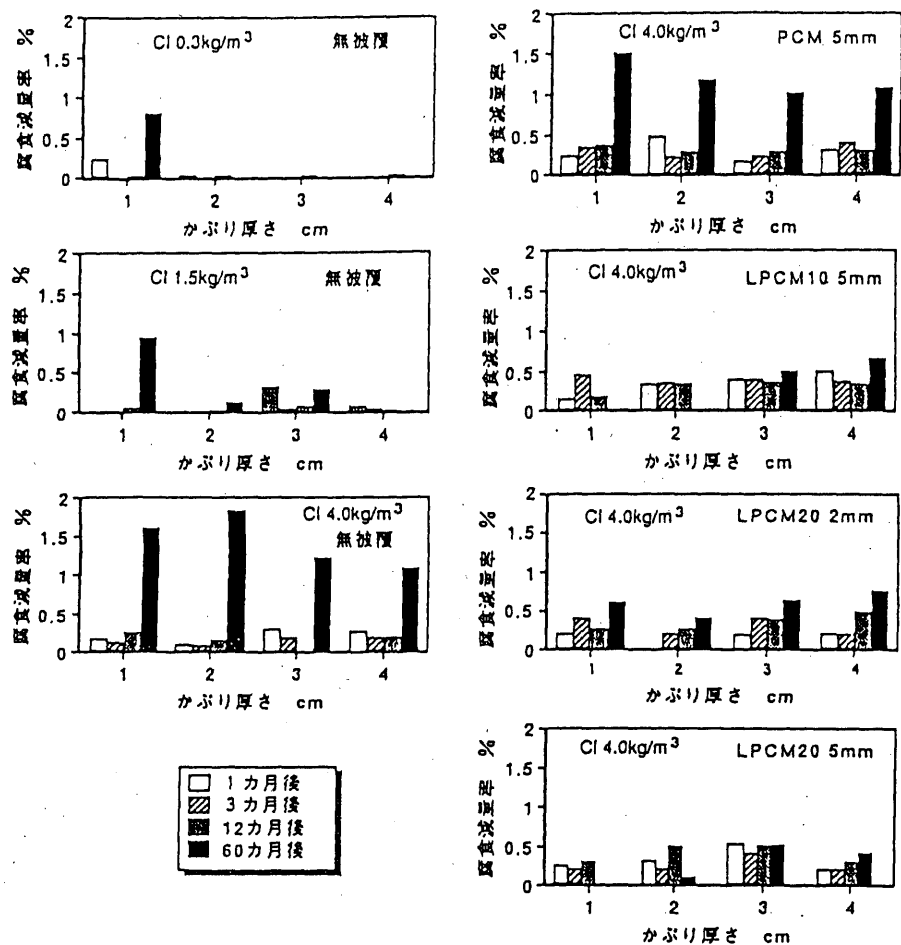


図-15 腐食減量

薄い 10 mm, 20 mm の鉄筋の腐食量は小さく、かぶり厚さの大きい 30 mm, 40 mm の鉄筋の腐食量の方がやや大きくなっている。これは、かぶり厚さの大きい鉄筋の方が腐食抑制環境に入るまでの時間が長くその分腐食が進んだ結果と思われる。

全体を通して腐食抑制効果は、モルタル中に亜硝酸リチウムがセメントに対して 20 % 添加されていて 5 mm の塗厚を有しているものが最も良い結果を示した。

5. ま と め

塩化物イオンが侵入したコンクリート内の鉄筋腐食を抑制するために、亜硝酸リチウムを高濃度となるように添加したモルタル（防錆モルタル）でコンクリート表面を被覆し、亜硝酸イオンの浸透、拡散、腐食抑制効果について検討し、以下の知見を得た。

(1) モルタル内に添加した亜硝酸イオンは、時間経過と共にコンクリート内に拡散していく。

(2) 亜硝酸イオンをコンクリート中に高濃度に拡散させるためには、モルタルの塗厚を大きくするよりモルタル中の亜硝酸イオン濃度を高くする方が効果的である。

(3) 亜硝酸イオンの拡散は、シミュレーションモデルである程度近似できるが充分ではなく、拡散係数を時間で変化させる等のモデルを考える必要がある。

(4) 防錆モルタルで被覆した供試体の中性化は、60ヶ月の暴露期間内では殆ど進行しなかった。

(5) 塩化物イオンを含んだ供試体内の鉄筋は、かぶり厚さの薄いものから次第に電位が低下し腐食していくが、防錆モルタルで被覆した供試体内の鉄筋は、かぶり厚さの薄いもの程、電位の低下は少ない。

(6) 防錆モルタルで被覆した供試体は、無被覆の供試体やポリマーセメントモルタルで被覆した供試体に比べ全体として腐食量は小さく、特にかぶり厚さの薄い 10 mm, 20 mm の鉄筋においてその効果が顕著である。またかぶり厚さの大きい 30 mm, 40 mm の鉄筋の腐食量については、かぶり厚さの薄い所ほどではないが、腐食抑制効果が認められた。

参 考 文 献

- 1) 松田正義ほか：耐久性をめざした設計・施工例，コンクリート工学，Vol. 24, No. 8, pp. 35~44, 1986. 8
- 2) 小林明夫ほか：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

90. 亜硝酸塩含有モルタルの中性化抑制効果

THE CONCRETE CARBONATION INHIBITING EFFECT OF MORTAR CONTAINING LITHIUM NITRITE

日産化学工業（株）中央研究所 堀 孝廣 北川 明雄 中村 裕二

Takahiro HORI*¹ Akio KITAGAWA*¹ and Yuji NAKAMURA *¹

[KEY WORDS] CARBONATION, LITHIUM NITRITE, MORTAR, HYGROSCOPIC, CONCRETE, POLYMER AIR PERMEABILITY

[ABSTRACT] This paper describes the carbonation inhibiting effect achieved by covering a concrete surface with polymer cement mortar (LPCM) containing Lithium Nitrite.

Based on the accelerated carbonation test, it was found that the carbonation inhibiting effect of the LPCM is clearly superior to that of ordinary polymer cement mortar.

The penetrative effects of the carbonation decreased along with an increase the Lithium Nitrite content in the LPCM. No carbonation depth of concrete with LPCM-20 (Lithium Nitrite cont. 20% by weight of cement) was observed after accelerated carbonation test for 6 months.

It is conjectured that the inhibiting mechanism works to prevent the penetration of CO₂ gas into the concrete due to the following reasons.

- (1) A hygroscopic effect acts to fill the pores of the mortar with water due to the absorbent properties of the Lithium Nitrite.
- (2) Addition of the Lithium Nitrite into the mortar make small the average pore diameter of the mortar.
- (3) The pore formation in the concrete by water evaporation is a little due to drying of the concrete is disturbed by the hygroscopic effect of LPCM.

* 1 Nissan Chemical Industries, LTD. Central Research Laboratory

1. はじめに

コンクリートの中性化は、コンクリート内の鉄筋の腐食を促進し、鉄筋コンクリート構造物の耐久性を低下させる。コンクリートの中性化を抑制する方法の一つに、仕上塗材でコンクリート表面を被覆する方法がある。仕上塗材としては、皮膜性の良い有機系塗料が中性化抑制機能にすぐれるが定期的な塗替えが必要であり、防火対策上塗布できない場合も多い。一方無機系仕上塗材であるセメントモルタル(以下CMと略す)やポリマーセメントモルタル(以下PCMと略す)は、耐久性にすぐれ不燃・難燃という特長をもつが、その塗厚が薄い場合には中性化抑制効果は小さい。

亜硝酸リチウム(LiNO_2)について、筆者等は既にアルカリ骨材反応抑制効果¹⁾、 LiNO_2 含有モルタル(以下LPCMと略す)の防錆効果に関する報告²⁾を行っている。本報告では、LPCM被覆がコンクリートの中性化に及ぼす影響を促進中性化試験によって調べ、併せてLPCMの中性化抑制機構についてモルタルの透気性試験、細孔径分布の測定結果から考察を行った。

2. 実験

2. 1 使用材料

セメントは普通ポルトランドセメントを、砂は中性化試験用モルタルには7号珪砂を、透気性試験用モルタルには豊浦産標準砂を用いた。亜硝酸リチウムは、 LiNO_2 40%水溶液を、またモルタル混和用ポリマーディスパージョンは、45% SBRラテックスを用いた。

2. 2 促進中性化試験

促進中性化試験用コンクリート供試体は、 $10 \times 10 \times 20 \text{ cm}$ の角柱であり、成形2日後脱型、その後20℃の室内で材令21日まで湿空養生、材令28日まで気中養生を行った。両端面、打込面及び底面をエポキシ樹脂でシールした後、 $10 \times 20 \text{ cm}$ の両側面にモルタルを2 mm厚となるように塗布した。その後20℃の室内で7日間の湿空養生と21日間の気中養生を行った後、促進中性化試験に供した。モルタルの配合を表1に、コンクリートの配合と物性を表2に示す。尚比較として、モルタル塗布の代わりに、 LiNO_2 40%水溶液 0.5 kg/m^2 を含浸させた供試体についても試験を行った。促進中性化試験は、温度30℃、相対湿度60%、 CO_2 ガス濃度5%の条件で実施した。中性化深さの測定は、所定の材令毎に供試体を割裂し、フェノールフタレイン溶液を吹き付けて、コンクリート表面から着色した部分までの距離を測定した。

尚、大きさを $10 \times 10 \times 40 \text{ cm}$ とした他は促進中性化試験用供試体と同様にして作製した供試体について、温度20℃、相対湿度60%の室内に保管し重量変化を測定した。

2. 3 透気性試験

透気性試験装置は、JIS A 1404建築用セメント防水材の試験方法に用いられる透水試験装置の一部を改良して、コンプレッサーから送られた空気を、所定の圧力で供試体中央の直径50mmの円内に作用させ、透過した空気を

Table 1 Kinds of mortar for carbonation test

Kinds of mortar	C : S	W / C	Admixture content	
			LiNO_2 / C	Polymer / C
PCM	1 : 1	0.53	—	0.1
LPCM-5			0.05	0.1
LPCM-10			0.10	0.1
LPCM-20			0.20	0.1

Table 2 Mix proportion and property of concrete for carbonation test

W / C	s / a (%)	Unit content (kg/m^3)				Air content (%)	Slump (cm)	Compressive strength 28days (kgf/cm^2)
		W	C	S	G			
0.60	41	180	300	730	1188	4.0	19.0	281

メスシリンダーを用いて
水と置換させ、透気量を
求めた。透気圧力は1～
4 kgf/cm² とした。供試
体は表3に示す5種類と
し、150 φ×200 mmの型
枠に打設成形した。2日

Table 3 Mix proportions and properties of mortar for air permeability test

Kinds of mortar	C : S	W / C	Admixture content		Air content (%)	Flow (mm)	Compressive strength 28days (kgf/cm ²)
			LINO ₂ /C	Polymer/C			
CM	1 : 3	0.85	—	—	4.9	175	281
PCM	1 : 3	0.65	—	0.1	4.4	191	273
LPCM-5	1 : 3	0.65	0.05	0.1	4.8	195	232
LPCM-10	1 : 3	0.65	0.10	0.1	5.1	190	221
LPCM-20	1 : 3	0.65	0.20	0.1	5.3	196	177

後に脱型し材令7日まで水中養生した後、36mm間隔
で円盤状に切断整形し、打込み面・底面を含む部分
を除いた中央部3枚を透気性試験用供試体とした。
これら供試体は、所定の乾燥を経た後、透気性試験
に供した。透気係数は、(1)式を用いて求めた⁹⁾。

$$K = \frac{Q \cdot L \cdot P_A}{P \cdot A} \quad \text{.....(1)}$$

ここで、K : 透気係数 (cm/sec) Q = q / 300
(cc/sec) q : 5 分間に透気した空気量 (cc)

L : 供試体の厚さ (cm) P : 透気圧力差 (kgf/cm²)

$P_A = 1.2 \times 10^{-3}$ (kg/cc) : 大気圧に相当する空気の単位容積質量 A = 19.6cm² : 透気面積である。

尚、材令28日まで気中養生した供試体の一部について、水銀圧入法による細孔径分布の測定を実施した。

Sealed by epoxy resin

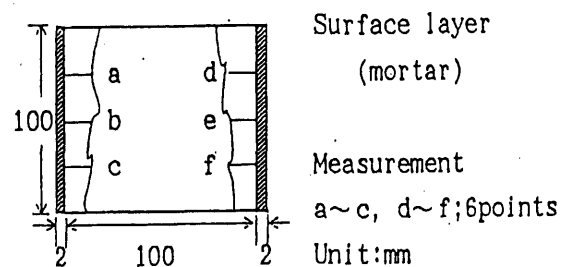
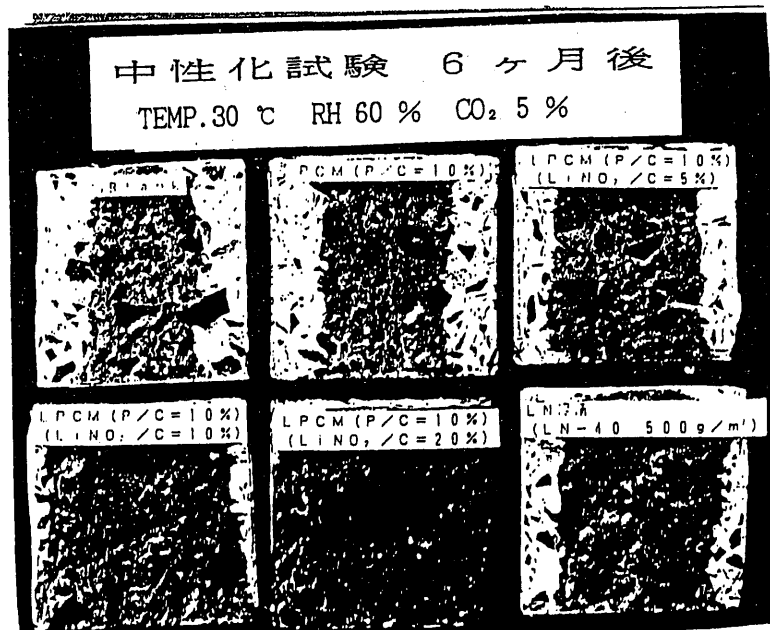


Fig.1 specimens of carbonation test

3. 実験結果

各供試体の促進中性化試験の結果を写真1、表4、図2に示す。また表4には近似式も併せて表示した。一般に、中性化速度は $X = A\sqrt{t}$ 式で、仕上材がある場合には $X = A\sqrt{t} - B$ 式で表され¹⁾、今回の試験結果も良く近似されている。PCM 被覆による中性化抑制効果はわずかであったが、LPCMの場合には LINO₂ の含有量に比例して、写真1、図2に見られるように顕著な中性化抑制効果が見られた。促進中性化試験6ヵ月後における中性化深さは LPCM-10 被覆供試体では無処理供試体の1/5に減少し、LPCM-20で被覆した供試体では、全く中性化の進行が見られなかった。また、LINO₂ 水溶液を含浸したものの供試体においても、中性化の進行は約1/2に減少した。図3に20℃の室内に保管した供試体の重量変化率を示す。LINO₂ 含有量の多いモルタルで被覆した供試体ほど重量減少が小さかった。

透気性試験は、供試体を逐次



乾燥しながら測定した。その時の乾燥条件と含水率の変化を図4に示す。含水率は、試験終了後供試体を120℃で恒量になるまで乾燥し、各材料時の重量との差から求めた。LiNO₃の添加量が増えると、80℃の乾燥条件下でも容易に水分が蒸発せず含水率が低下しない。透気係数は透気圧力の増加とともに大きくなる傾向が見られ、圧力が1 kgf/cm² と3 kgf/cm² では、30%程度の差が生じた場合も見られたが、全体の結果に影響を与える程ではなかった。透気圧力が3 kgf/cm² の時の透気係数を表5に示した。この表に見られるように供試体中のLiNO₃の含有量が増えるにつれて、透気係数は急激に小さくなっている。含水率と透気係数の関係を、図5に示す。含水率が同じ供試体でも、LiNO₃の含有量が多い供試体程透気係数は小さい。PCMとLPCMの80℃21日乾燥後の透気係数と、表4に示した中性化深さとの関係をプロットすると図6のようになる。中性化試験と透気性試験では、モルタルの配合・厚さが異なるが、中性化抑制効果と透気係数の間には密接な相関関係が認められた。

図7に細孔径分布の測定結果を示す。全細孔体積(T.P.V)は各モルタル間で大きな差はないが、平均細孔直径(A.P.D)はPCMに比べてLPCMでは1/2以下となっている。これは1000Å程度の細孔が減少し、代わりに250 Å程度のより小さい細孔が増えていることによるものである。

4. 考察

モルタルのような無機質の仕上塗材による中性化抑制効果は、その塗厚の1/2をかぶり厚としてコンクリートに付加した程度に相当すると考えられており、今回試験した2mm程度の塗厚ではポリマーディスパーションが混和されていても、その中性化抑制効果は大きくはない⁵⁾。

LPCMはこのような薄い塗厚の場合でも、顕著な中性化抑制効果を発揮する。その理由として、

Table 4 Results of accelerated carbonation test

Type of surface finishing	Carbonation depth (mm)			Approximate equation
	1 month	3 months	6 months	
Blank	9.3	16.6	24.8	$X = 1.85\sqrt{t}$
PCM	7.7	15.2	21.7	$X = 1.76\sqrt{t} - 1.9$
LPCM-5	3.6	7.9	15.0	$X = 1.44\sqrt{t} - 4.3$
LPCM-10	0	0	5.3	$X = 1.35\sqrt{t} - 12.8$
LPCM-20	0	0	0	—
LN-0.5kg/m ²	2.5	7.3	14.0	$X = 1.45\sqrt{t} - 5.4$

X; Carbonation depth (mm) t; Exposure time (months)

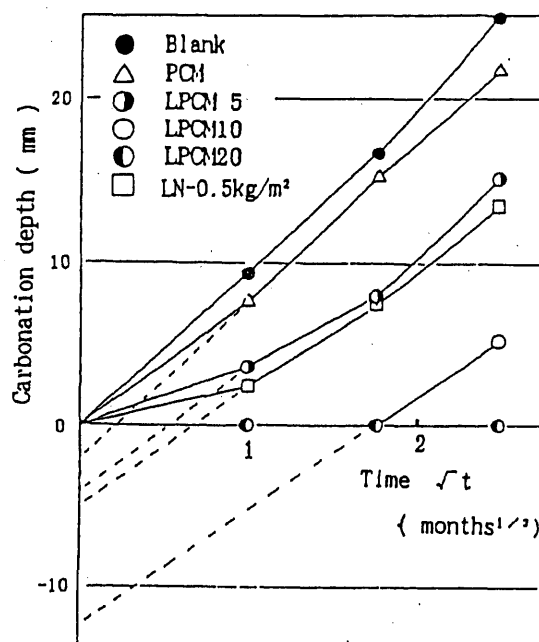


Fig.2 Results of accelerated carbonation test

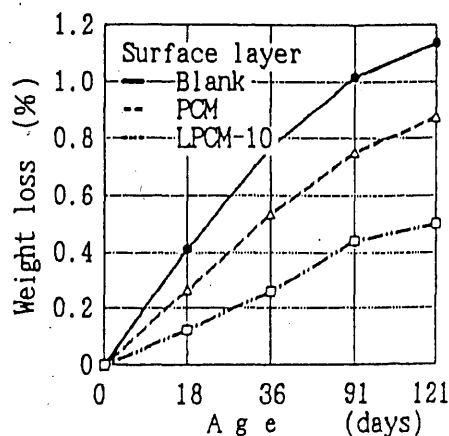


Fig.3 Weight loss of concrete by drying

透気性試験及び細孔径分布の測定結果より、次のようなことが考えられる。

(1) LiNO_3 の保水性により LPCM 内では常時含水率が高いため、モルタル内の空隙が常に水で満たされており、炭酸ガスが透過しにくい状態となっている。

(2) LPCM の細孔の平均径が PCM の平均径の $1/2$ 以下と小さいため、ガスの透過抵抗が大きい。細孔の平均径が $1/2$ となると、全細孔体積はそれ程変わっていないので、細孔の個数は 4 倍に増えているものと考えら

れる。一方、毛細管中を流れる流体の流量 Q は(2)式で表されるから、毛細管の径が $1/2$ になると一毛細管中を流れる流量は $1/16$ になる。即ち、LPCM の細孔の平均径が $1/2$ になったことによって、他の条件が同一としてガス透過量は $1/4$ に減少することを示している。また、同じ含水率であっても細孔の径が小さいために毛細管凝縮作用により、水で塞がれ易くなっている影響も考えられる。

$$Q = \frac{\pi (P - \rho u^2) R^4}{8 \eta L} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 P : 圧力 ρ : 流体の密度 u : 平均速度 R : 管の半径 η : 流体の粘度 L : 管の長さである。

Table 5 Results of air permeability test

Kinds of mortar	Coefficient of air permeability $K \times 10^3$ (cm/sec)					
	Drying conditions					
	20℃ 21days	50℃ 2days	2days	80℃ 9days	15days	21days
CM	24.1	49.4	118.4	—	—	110.5
PCM	2.4	3.9	17.2	—	—	15.9
LPCM-5	0	0	6.1	10.9	9.1	9.0
LPCM-10	0	0	0	0	0.1	0.3
LPCM-20	0	0	0	0	0	0

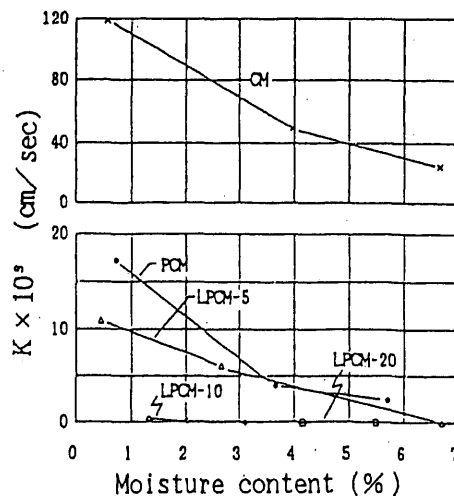


Fig.5 Coefficient of air permeability vs. moisture content

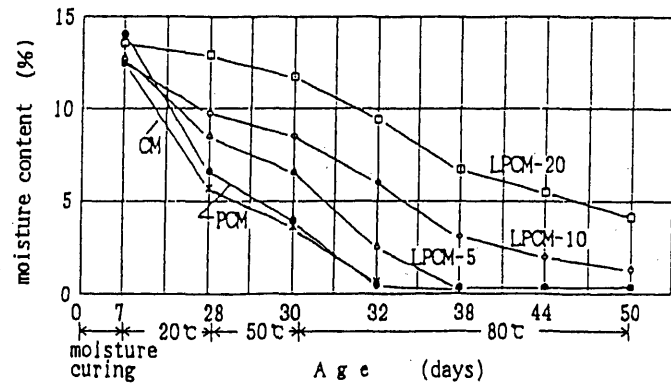


Fig.4 Moisture content vs. Drying condition of mortar

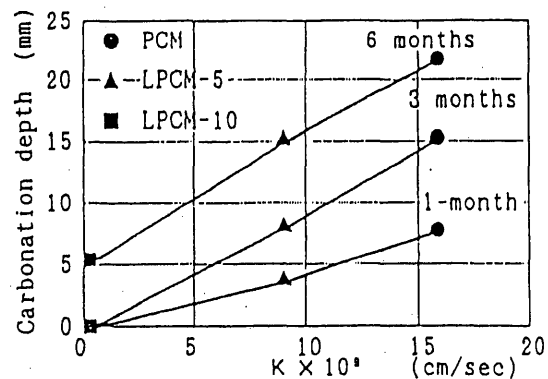


Fig.6 Carbonation depth vs. coefficient of air permeability

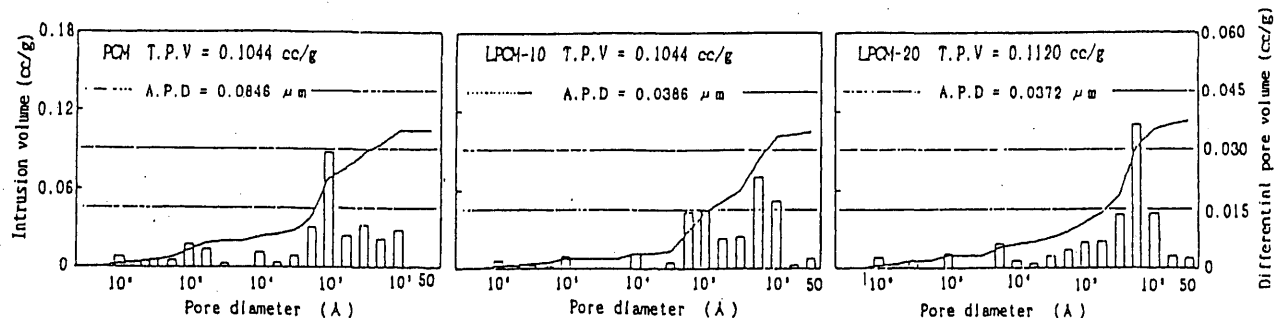


Fig.7 Relationship between kinds of mortar and pore distribution

(3) LPCMの含水率が高いため、LPCMで被服したコンクリートの乾燥も遅く、コンクリート内でのガスが透過する空隙の形成が少ない。コンクリートの中性化の進行は、水分蒸発による空隙の形成によって左右されると考えられている⁵⁾ことから、LPCM被覆によってコンクリートの乾燥が抑えられていることも、中性化の進行が抑制されている一つの原因になっているものと思われる。

5. まとめ

LiNO₂ 含有モルタルについて、促進中性化試験、細孔径分布の測定、透気性試験を行った結果、以下のことが明らかとなった。LiNO₂ 含有モルタルで被覆したコンクリートの中性化深さは、モルタル中のLiNO₂ の含有量に比例して減少し、LiNO₂ をセメントに対して20%添加したモルタルを2 mm厚に被覆した場合には、中性化は殆ど進行しない。

LiNO₂ 含有モルタルの中性化抑制効果は、以下のような機構によるものと推定される。

- (1) LiNO₂ の持つ保水性により、モルタル内の微細な空隙が水で満たされている。
- (2) LiNO₂ を含有させることによって、モルタル内の細孔の平均径が小さくなる。
- (3) LiNO₂ 含有モルタルの含水率が高いため、コンクリートの乾燥が遅い。

以上述べてきたように、LiNO₂ を添加することによって、モルタルのような無機質材料で中性化を大幅に抑制できるという従来にない知見を得ることができた。今後、コンクリートの中性化を抑制する上での有効な一手段になるものと思われる。

[参考文献]

- 1) 北川明雄他；亜硝酸リチウム含浸によるコンクリートのアルカリ骨材反応膨張抑制効果、コンクリート工学年次論文報告集、11-1、(1989)
- 2) 堀 孝廣他；コンクリート表面被覆型亜硝酸塩含有モルタルの防錆効果、セメント・コンクリート論文集、43、(1989)
- 3) 笠井芳夫他；セメントモルタル板の透気性試験、セメント技術年報、36、(1982)
- 4) 建設省；総合技術開発プロジェクト—建築物の耐久性向上技術の開発、昭和57年度概要報告書
- 5) 向井毅他；塗材によるコンクリートの中性化抑制効果、施工、(1984)
- 6) 佐伯竜彦他；コンクリートの中性化の機構、コンクリート工学年次論文報告集、11-1、(1989)

V-222

飛来塩分環境下における防錆剤の効果に関する研究

～暴露5年間の試験結果～

日産化学工業(株)中央研究所 正会員○山崎 聡 堀 孝廣
 日本道路公団東京第二管理局 平山 嘉一
 日本道路公団新潟工事事務所 正会員 佐藤 正彦 白鳥 由一

1. はじめに

飛来塩分による鉄筋腐食抑制方法として、亜硝酸塩系防錆剤の使用が試みられている。¹⁾ 本報告は、飛来塩分量の多さでは日本有数の親不知海岸において、亜硝酸塩系防錆剤をコンクリートに内添した場合と、コンクリート表面を亜硝酸塩含有モルタルで被覆した場合について5年間の暴露試験を行い、その結果から、鉄筋腐食抑制効果について検討したものである。

2. 試験概要

供試体は、サイズ25×30×55cmで、鉄筋(黒皮付き異形棒鋼、径13mm)を4方向かぶりを30mmとして上下2段に配置し、防錆剤無添加のコンクリート(BL)、亜硝酸カルシウム系水溶液を混和剤として使用した防錆剤添加コンクリート(CA)、防錆剤無添加の供試体に養生終了後に10mmのポリマーセメントモルタルを被覆したコンクリート(PCM)、および10mmの亜硝酸カルシウム含有モルタルを被覆したコンクリート(LM)の4種類とした。被覆モルタルの配合を表-1に、コンクリートの示方配合を表-2に示す。

供試体は、図-1に示した北陸自動車道親不知海岸高架橋下で、昭和63年より5年間暴露した。その場所における年間総飛来塩分量は297g/m²・year(昭和63.12～平成2.3、土研式塩分捕集器により測定)を示している。

暴露開始後5年を経過した供試体について、コンクリートの圧縮強度、ひび割れの発生の有無、塩化物イオンおよび亜硝酸イオンの分布状況等について測定を実施した。

3. 試験結果および考察

測定結果を表-3に示す。ひび割れ幅は、ひび割れの発生している供試体の最大ひび割れ幅を示した。腐食面積率、腐食減量率は海側の面の鉄筋の腐食状況を示したものである。

外観観察の結果では、ひび割れは、BLのみ海側

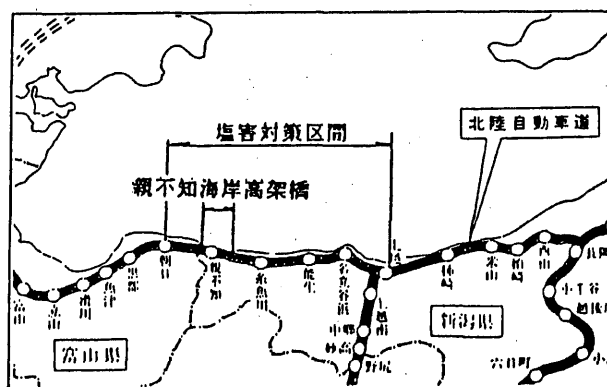


図-1 暴露試験場所

表-1 被覆モルタルの配合

被覆モルタル	セメント:砂	P/C	LiNO ₂ /C
ポリマーセメントモルタル	2:3	0.1	—
亜硝酸カルシウム含有モルタル	2:3	0.1	0.1

表-2 コンクリートの示方配合

粗骨材 の最大 寸法 (mm)	スラン プの範 囲 (cm)	空気量 の範囲 (%)	水セメ ント比 W/C (%)	細骨材 率 s/a (%)	単位量 (kg/m ³)					
					水 W	セメン ト C	細骨材 S	粗骨材 G	混和剤	
									AE減水剤	防錆剤
25	8±2.5	4±1	53.6	41.0	147.2	280	781	1141	2.8	—
25	8±2.5	4±1	53.6	41.0	147.2	280	781	1141	2.8	33.8

の面の鉄筋に沿って発生していた。BLの海側鉄筋は、孔食を起こしており、腐食面積が44%に達していた。モルタルでコンクリート表面を被覆した供試体内の鉄筋はいずれも腐食していなかった。防錆剤を内添したCAでは、海側鉄筋の表面に、ごく初期のものと思われる軽微な錆が発生していた。その他、コンクリートの圧縮強度、被覆モルタルの付着力には異常は認められなかった。

可溶性塩化物イオン、可溶性亜硝酸イオンの測定結果および亜硝酸イオン/塩化物イオンのモル比を図-2に示す。BLへの塩化物イオンの浸透は、表面から1~2 cm深さで最大となり、6~7 cm深さまでの浸透が見られた。モルタル被覆供試体では、塩化物イオンの浸透が抑制されており、PCMよりLMの方が効果が認められた。CAでは、BLに比較して浸透量はやや抑えられている。

また亜硝酸イオンの分布状況から、LMでは被覆モルタルからコンクリートへの亜硝酸イオンの拡散が認められた。CAでは、表面から5cm深さまでの亜硝酸イオン濃度が減少しており、外部へ溶出しているようである。

亜硝酸塩系防錆剤の腐食抑制作用は、亜硝酸イオンと塩化物イオンのモル比で表され、その値はFHWAの報告²⁾によると0.8以上でその効果が高いとされている。LMでは、塩化物イオンの浸透が抑制されていることと亜硝酸イオンの拡散により防錆雰囲気形成されている。CAでは、鉄筋位置でモル比が0.8を下まわっており、そのため腐食が始まったものと思われる。

4. まとめ

- (1) 飛来塩分環境に於いて、防錆剤を添加、或いは、ポリマーセメントモルタル、亜硝酸リウム含有モルタルで被覆した供試体内の鉄筋は、腐食が抑制されていた。
- (2) 防錆剤を添加したコンクリートでは、添加した防錆剤が外部に徐々に溶出するため、表面仕上げを施す、或いはコンクリートを密実にし溶出量を抑える等の対策を併用することが必要である。
- (3) 亜硝酸リウム含有モルタルは、塩化物イオンの浸透を抑制し、更に亜硝酸イオンがコンクリート内部に供給されるため、飛来塩分環境下に於ける鉄筋の腐食を抑制する有効な一手段になるものと考えられる。

【参考文献】

- 1) 友沢他：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, 2)，日本建築学会学術講演梗概集, 1987
- 2) Y P Virmani 他：Time-to-Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete Slabs, Report No FHWA-RD-83-012, Federal Highway Administration D.C. 1983

表-3 測定結果

供試体名称	強度 (kgf/cm ²)	ひび割れ幅 (mm)	腐食面積率 (%)	腐食減量率 (%)
BL	396	0.45	44.2	2.22
PCM	352	—	0.0	0.00
LM	399	—	0.0	0.00
CA	394	—	3.9	0.01

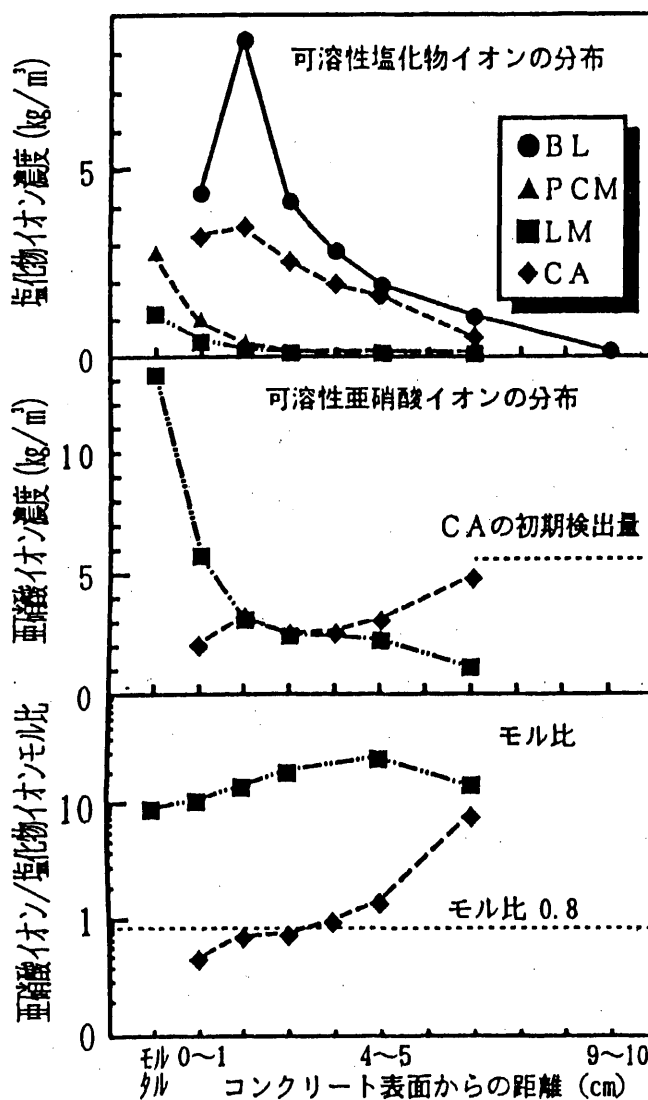


図-2 イオンの分布

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1 防食効果に関する検討

○松里 広昭 井上 和久 綾田 隆史 (日本セメント(株))

1. まえがき

鉄筋コンクリート構造物の耐久性を確保する上で、コンクリート中の鉄筋を防食することは最も基本的な事項である。建築物に於ては、仕上塗材の遮断性能によっても鉄筋コンクリートの耐久性向上効果が得られるが、著者らは、コンクリート材料メーカーの立場から、コンクリートそのものを改質して耐久性のある鉄筋コンクリートを提供したいと考えている。

一方、鉄筋コンクリートの耐久性向上については種々の指針が提案され、実施されている^{1)~3)}。これらの対策の一つである、コンクリート混練時に防錆剤を添加する方法は、塩化物を含有した材料を使用せざるを得ない場合に適用され、効果を上げている。

そこで著者らは、この防錆剤の性能を活用し、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、すなわち、①コンクリート表面への防錆剤の塗布、②ポリマーセメントモルタル(以下、PCMと略記)による下地調整、を基本とする工法の開発を行うこととした。

本報では、防錆剤を塗布し、更に、防錆剤を添加した下地調整用PCMを塗り付けたコンクリート供試体中の鉄筋に対する防食効果を促進試験によって調べた結果を報告する。

2. 実験1：防錆剤塗布量、PCM塗り厚と防食性

2.1 使用材料

防錆剤：亜硝酸リチウム40%水溶液

下地調整用PCM：防錆剤を添加したSBR系PCM

(防錆剤 C×8%, P/C=10.5%, S/C=0.6, W/C=33%)

なお、本実験で使用した下地調整用PCMの性状を表1に示す。

2.2 試験方法

W/C=70%, C=280kg/m³, S/a=48%, 塩化物イオン量1.2kg/m³のコンクリートを打設し、20℃で28日間養生後、防錆剤(塗布量：0, 200, 400g/m²)と下地調整用PCM(塗り厚：0, 2, 5mm)を塗布し、14日間静置した。これをJIS A 6205「鉄筋コンクリート用防せい剤」に準じてオートクレープ処理(但し最高温度は140℃とした)を2回行った後、供試体から鉄筋を取り出し、腐食面積率(鉄筋の全面積に対する腐食面積の百分率)を測定した。図1に供試体形状を示す。

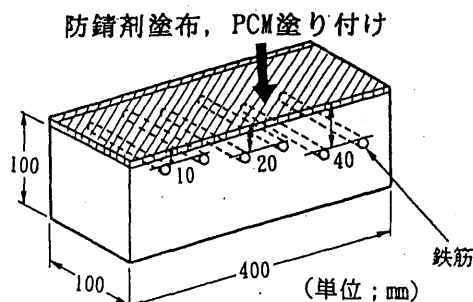


図1 供試体形状

表1 実験に用いた下地調整用PCMの性状(JIS A 6916-1983による)

項目	軟度変化 (%)	付着強さ(kgf/cm ²)		耐ひびわれ性	耐衝撃性	吸水量 (g)	耐久性
		標準試験時	低温試験時				
結果	5.7	17.8	7.3	合格	合格	0.19	合格(付着強さ 17.7kgf/cm ²)

Studies on corrosion protection method of reinforced concrete by applying inhibitor
Part 1 : Experimental study on the effect of inhibitor

2.2 実験結果

図2に各条件での腐食面積率測定結果を示す。無処理コンクリート(即ち、防錆剤も下地調整用PCMも塗布しない)場合には15%前後の腐食面積率となっているのに対し、防錆剤又は下地調整用PCMの塗布によって腐食面積率が小さくなっており、腐食抑制効果が得られていることが分る。また、これらの材料を塗布した時の腐食抑制効果はかぶり厚さの小さい鉄筋の方が顕著であった。これは、これらの材料中の防錆成分である亜硝酸イオンがコンクリートの表面から内部へ浸透して行くため、コンクリート表面に近い部分ほどその濃度が高くなっているためと考えられる。詳細については、その2⁴⁾で報告する。

図2の結果から次式によって防錆率を算出し、

かぶり厚さ毎に整理した結果を図3に示す。

$$\text{防錆率} = \{(S_0 - S_1) / S_0\} \times 100$$

S_0 : 無処理コンクリートの腐食面積率

S_1 : 防錆剤又はPCM塗布供試体の腐食面積率

この結果から、以下のことが分る。防錆剤無塗布と比較すると防錆剤を塗布した方が高い防錆率を得られるが、塗布量200g/m²と400g/m²を比較するとその差は小さい。また、下地調整用PCMについては、その塗り厚を大きくする程、防錆率が高くなる傾向が認められるが、塗布型防錆剤と組合せて適用した場合には、下地調整用PCMの塗り厚2mmと5mmの防食効果の差は小さい。

以上の結果から、コンクリート表面に200gの量の防錆剤を塗布し、2mmの厚さの下地調整用PCMを塗り付けることでコンクリート中の鉄筋の防食に対して十分な効果が得られると判断した。

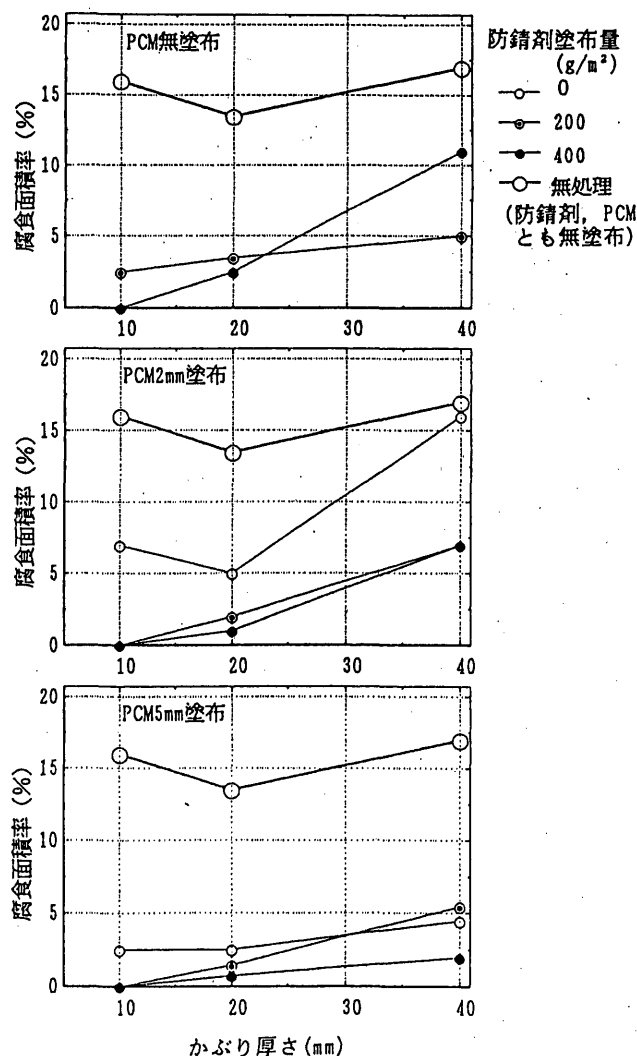


図2 防錆剤塗布量、下地調整用PCM 塗り厚を変えた場合のかぶり厚さと腐食面積率の関係

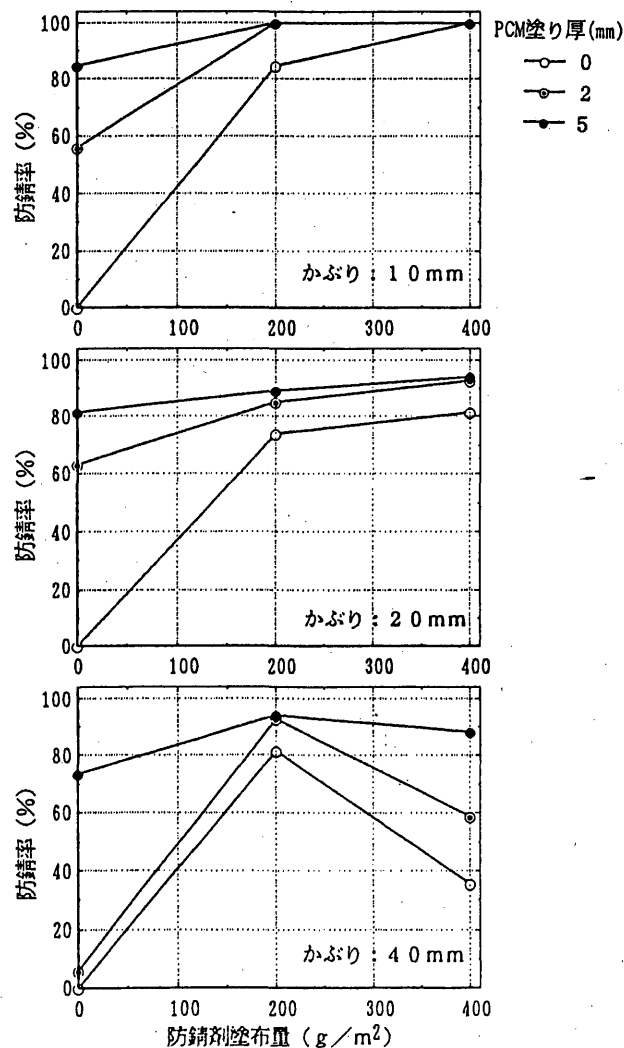


図3 下地調整用PCM 塗り厚を変えた場合の防錆剤塗布量と防錆率の関係

3. 実験2：調合と塩化物イオン量を変えたコンクリートに対する防食効果

3.1 実験方法

以下に示す9種類のコンクリートに、 200g/m^2 の量の防錆剤と2mmの厚さの下地調整用PCMを塗り付け、実験1と同じ方法で促進腐食試験を行った。

・コンクリート調合

①W/C=50%, S/a=48%, C=394kg/m³

②W/C=60%, S/a=48%, C=317kg/m³

③W/C=70%, S/a=48%, C=280kg/m³

・塩化物イオン量

①0.6kg/m³, ②1.2kg/m³, ③1.8kg/m³

3.2 実験結果

各条件での腐食面積率測定結果を図4に示す。

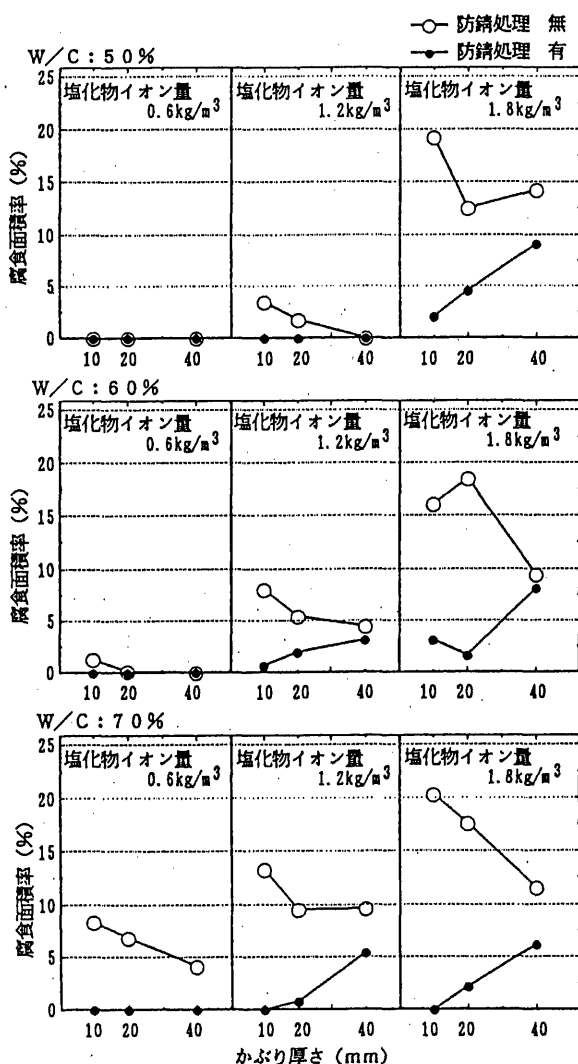


図4 調合と塩化物イオン量を変えたコンクリートのかぶり厚さと腐食面積率の関係

図4より、以下のことが分る。防錆剤や下地調整用PCMを塗布しない場合(図中○印：防錆処理無)は、①コンクリートのW/Cが大きいほど、②かぶり厚さが小さいほど、③塩化物イオン量が多いほど、鉄筋の腐食面積率が大きくなる傾向が認められる。防錆剤と下地調整用PCMを塗布する(図中の・印：防錆処理有)ことによって、鉄筋の腐食面積率は小さくなっており、コンクリートの表面から適用してコンクリート中の鉄筋の防食性を向上する効果が得られることが分る。この場合、かぶりの小さい位置の鉄筋に対する防食効果が顕著である。

4. 実験3：発錆鉄筋に対する防食効果

4.1 実験方法

JIS A 6205「コンクリート用防せい剤」に示されている促進腐食試験用供試体(10φ×20Hcmのコンクリート中に13mmφのみがき棒鋼を2本埋設)を同JISの促進腐食条件に従ってオートクレープ処理を2回行った。そのうち3体から鉄筋を取り出し、腐食面積率(S₁)を測定した。残りの供試体は、鉄筋の半面が露出するようにコンクリートをはつり取ってサンドブラスト処理を行った。防錆剤と下地調整用PCMを塗布し、断面修復用のSBR系PCM(P/C=10%, W/C=27%, S/C=1.4)で充填した。2週間後に実験1と同じ条件で促進腐食試験を行い、コンクリート中の鉄筋の腐食面積率として、断面修復用PCMのみを充填した供試体の腐食面積率S₂、防錆剤等を塗布した供試体の腐食面積率S₃を測定した。これらの値から

防錆率 = $\{(S_2 - S_3) / (S_2 - S_1)\} \times 100$ を算出した(図6参照)。

コンクリートの調合は、実験2と同じ9種類とした。

4.2 実験結果

図5に、2mmの下地調整用PCMを塗り付けた場合の防錆剤塗布量と防錆率の関係を示す。防錆剤を塗布せずに下地調整用PCMだけを塗り付けただけでも90%近くの防錆率が得られたが、防錆剤と下地調整用PCMを組合せて塗布することによって、95%以上の防錆率が得られた。また、防錆剤塗布量 200g/m^2 と 400g/m^2 での防錆率の差は認められなかった。

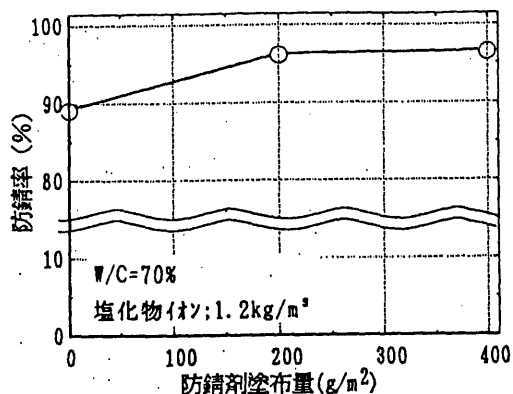


図5 発錆鉄筋に対する防錆剤塗布量と防錆率

図5の結果のうち、防錆剤塗布量 200g/m^2 、下地調整用PCM 2mm 塗布の場合のコンクリート中の鉄筋の腐食面積率を図6に示した。前処理によって20%程度の腐食(S_1)が認められた。鉄筋の半面を露出させてサンドブラスト処理し、断面修復用PCMだけを充填し、更にオートクレーブ処理を行うと、はつり出さなかった部分の鉄筋は腐食が進行し、40%程度の腐食面積率(S_2)に達した。防錆剤と下地調整用PCMを塗布した供試体では、はつり出さなかった部分の鉄筋の腐食が大きく抑制された(S_3)。

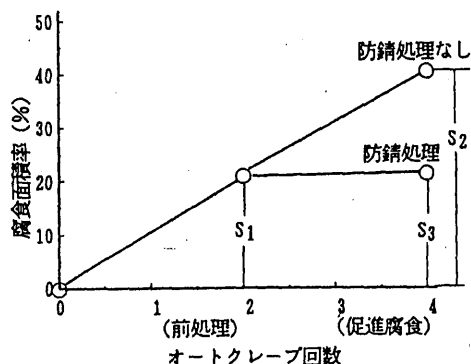


図6 各条件下での鉄筋の腐食面積率

図7にコンクリートの調合と塩化物イオン量を変えた場合の測定結果を示す。この場合の防錆剤塗布量は 200g/m^2 、下地調整用PCMの塗り厚は 2mm

である。塩化物イオン量が 1.2kg/m^3 以下の場合には95%以上の防錆率が、 1.8kg/m^3 の場合は70%以上の防錆率が得られた。

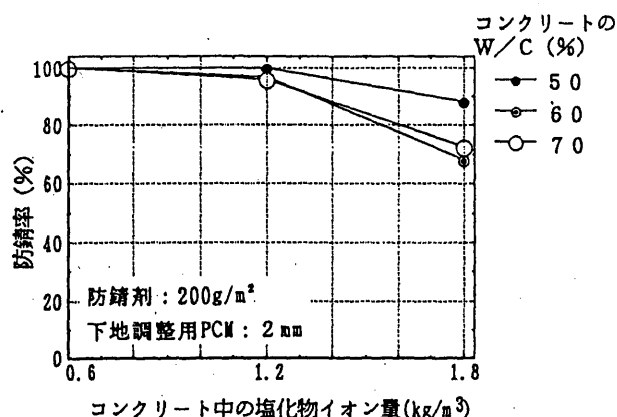


図7 発錆鉄筋の防錆率に対するコンクリートの調合と塩化物の影響

これらの結果から、防錆剤(亜硝酸イオン)は腐食した鉄筋に対してもそれ以上腐食が進行するのを抑制する効果を持ち、その効果は、防錆剤を鉄筋に直接塗布しなくても得られることが結論付けられる。鉄筋を全てはつり出さなくても腐食抑制効果が得られるので、実構造物に於て既に発錆している鉄筋の防錆処理を行う場合にも、塗布型防錆剤の利用が有効と考えられる。

5. まとめ

オートクレーブによる促進腐食試験を行い、以下の結果を得た。

- ①コンクリート表面に防錆剤である亜硝酸塩水溶液を塗布し、更に、これを添加した下地調整用PCMを塗り付けることでコンクリート中の鉄筋の防食性が向上される。
- ②その効果は、 200g/m^2 の量の防錆剤を塗布し、更に 2mm の厚さの下地調整用PCMを塗り付けることで、顕著に現れる。
- ③上記の防食性向上効果は、発錆鉄筋に対しても得られる。

文献

- 1)建設省住指発第142号「コンクリートの耐久性確保に係る措置について」(1986)
- 2)日本建築学会「コンクリート工事標準仕様書(JASS)5鉄筋コンクリート工事」
- 3)日本建築学会「高耐久性鉄筋コンクリート造設計施工指針(案)・同解説」
- 4)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)

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。

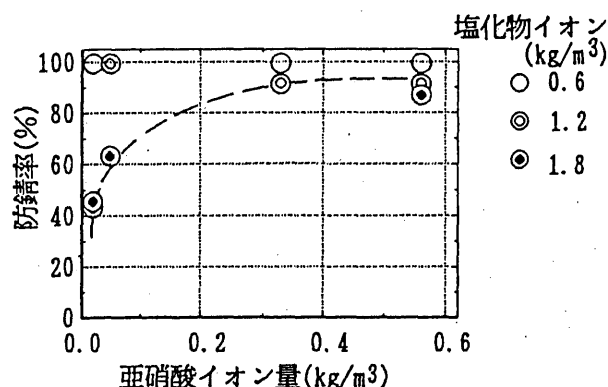


図1 コンクリート中の亜硝酸イオン量と鉄筋の防錆率の関係

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。

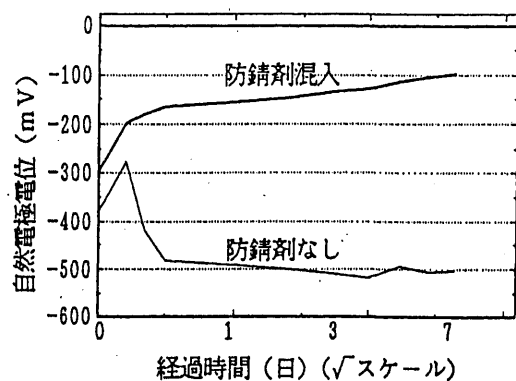


図2 防錆剤を添加した場合と添加しない場合の鉄筋の自然電極電位の経時変化

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 1 m^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 kg/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 kg/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 $1 \sim 2 \text{ kg/m}^3$ の場合、鉄筋の防食に必要な亜硝酸イオン量は $0.2 \sim 0.3 \text{ kg/m}^3$ 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 kg/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 kg/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 g/m^2 の防錆剤と 2 mm 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 10 mm 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、 $\text{W/C} = 50, 60, 70\%$ 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 g/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 kg/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**						
	深さ*(cm)	1週	1ヶ月	2ヶ月	3ヶ月	6ヶ月	1年
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を塗布してからでの経過時間

3.3 コンクリート中への亜硝酸イオンの浸透速度

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~1cm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合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、各調合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}
	2~3	2.26×10^{-8}
	平均	2.57×10^{-8}
W/C=60%	1~2	3.44×10^{-8}
	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}
	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 0.3kg/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と判断された。

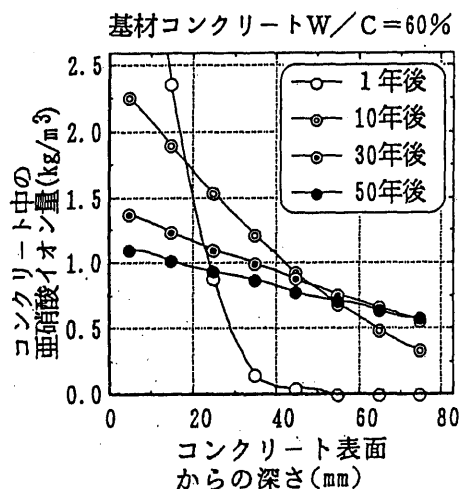


図3 コンクリート中の亜硝酸イオン量の分布 (10, 30, 50年後の値は計算値)

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 2kg/m^3 以下の場合、 0.3kg/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

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3 コンクリート表面への防錆剤付着量確保に関する検討

○井上 潔 松里 広昭 井上 和久 (日本セメント(株)) 浜木 治雄 (第一保全工業(株))

1. まえがき

著者らは、鉄筋コンクリート中の鉄筋の防食法として、①コンクリート表面に防錆剤を塗布し、②ポリマーセメントモルタル（以下PCMと略記）による下地調整、を基本とする工法の開発を行っている。これまで、著者らはコンクリート中の鉄筋を効果的に防食するには、 $200\text{g}/\text{m}^2$ の量の亜硝酸リチウム水溶液（以下防錆剤と略記）を付着させれば良いという知見を得ている¹⁾²⁾。しかしながら、実施工において、防錆剤をコンクリート表面に塗布する場合、その付着量はコンクリートの調合、材齢およびその表面状態等によって変わることが予想される。

そこで、本報では、効果的な防食が得られる $200\text{g}/\text{m}^2$ の量の防錆剤付着量を確保するのに必要

な管理項目と管理値を明らかにすることを目的として、防錆剤付着量に及ぼす各種要因について、実験的検討を行った。さらに、塗布型防錆剤を用いた鉄筋コンクリートの防食工法の実施工を行い、実構造物への適用性を確認した。

2. コンクリート平板実験

2.1 供試体

供試体には、 $40\text{cm} \times 40\text{cm} \times 6\text{cm}$ の大きさのコンクリート平板を用いた。コンクリートの調合は、表1に示すようなW/Cの異なる4種類とした。打設方向は主として垂直方向、すなわち平板を立てた状態とした。養生環境としては、実施工を考慮して気乾養生とした。なお、温度は 20°C とし、材齢は10日または28日とした。

表1 コンクリートの調合

調合 No.	W/C (%)	Gmax (mm)	S/a (%)	スラング (cm)	空気量 (%)	単位量(kg/m^3)			
						C	S	G	混和剤
1	40	20	43	18 ± 1	4 ± 1	425	739	1009	4.675*
2	50	20	45			354	792	997	0.885
3	60	20	47			289	857	996	0.725
4	70	20	49			250	907	972	0.625

*高性能AE減水剤、他はAE減水剤使用

コンクリート用材料

セメント；普通ポルトランドセメント

粗骨材；上磯産石灰石、最大粒径 20mm

細骨材；君津産と鳥形産混合砂

AE減水剤；ボゾリスNo.70

高性能AE減水剤；マイティ2000WHZ

Studies on corrosion protection method of reinforced concrete by applying inhibitor

Part 3 Experimental study on amount of inhibitor on concrete surface

2.2 実験方法

図1に実験の手順と検討要因を示す。

まず、高圧水処理で、水の圧力を変えることでコンクリート表面の目荒し状態が異なるようにした。そして、その表面の写真撮影を行った。次に、ごく表面の水分量を測定できる電気伝導度式水

分計（ケット社製）でコンクリート表面の含水率をチェックしながら、供試体の静置時間を調節して、所定の含水率に調整した。防錆剤の塗布は、供試体を垂直に立てた状態で、ダレないように刷毛で行った。なお、塗付回数は2回を標準とし、その塗付間隔は30分とした。

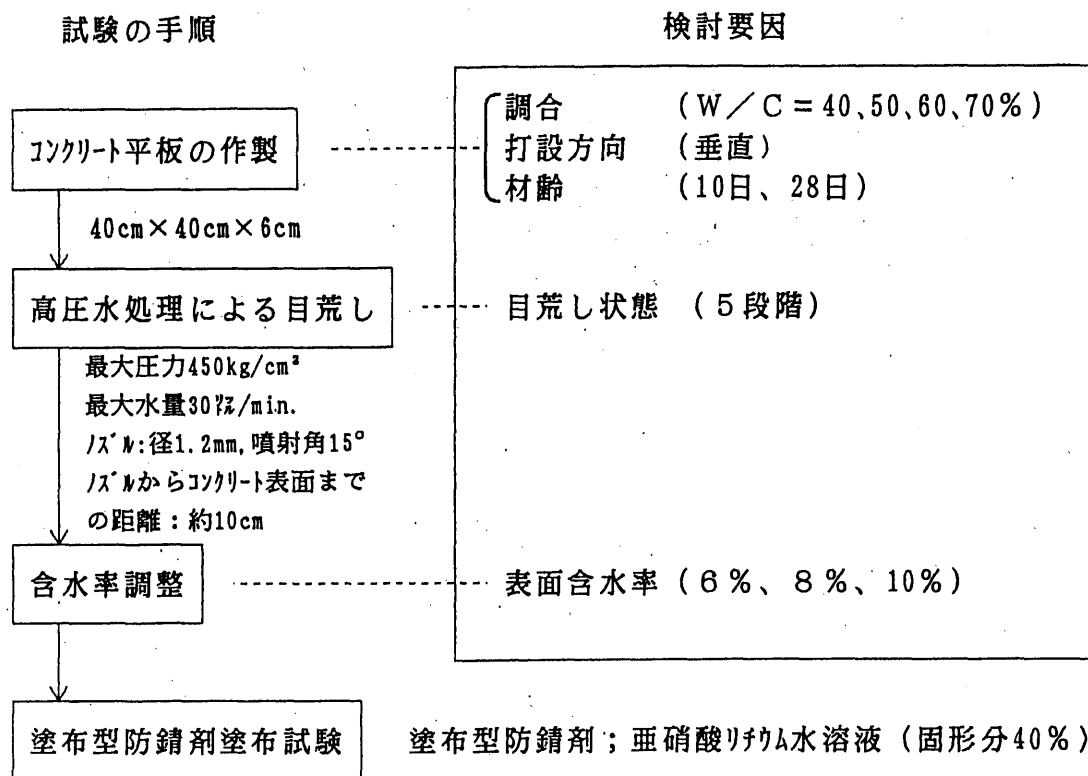


図1 試験の手順と検討要因

2.3 結果

(1) 目荒し状態のランク付け

目荒し状態と防錆剤付着量を関連付けるため、高圧水処理したコンクリート表面状態の粗さの程度をランク付けした。

すなわち、撮影したコンクリート表面の写真を吟味し、表2に示すような5段階のグレードにランク付けした。参考のため、グレード1、3、5を写真1、2、3にそれぞれ示す。

表2 目荒しのグレードと状態

グレード	状 態
1.	未処理の状態。
2.	コンクリート表面のペースト層の一部が除去され、部分的に内部の気泡が観察される状態。
3.	コンクリート表面のペースト層が除去され、全体的に内部の気泡と1mm程度の細骨材が観察される状態。
4.	コンクリート表面のペースト層が除去され、細骨材の一部が除去され、局部的に2～3mmの細骨材が観察される状態。
5.	全体的に2mm以上の細骨材が観察され、局部的に2～3mmの凹凸が存在する状態で、コンクリートの一部を損傷している状態。

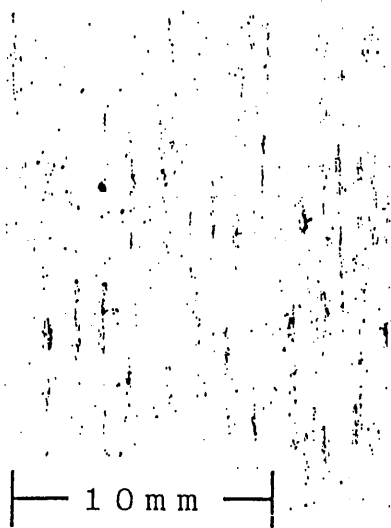


写真1 目荒しグレード1

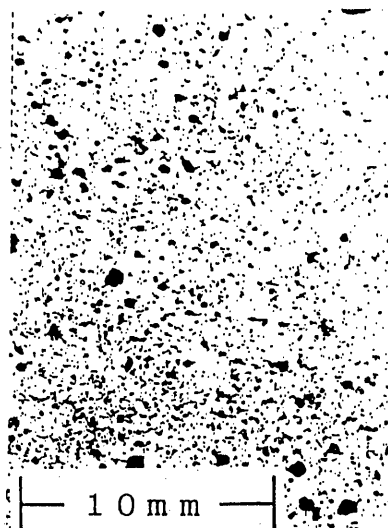


写真2 目荒しグレード3

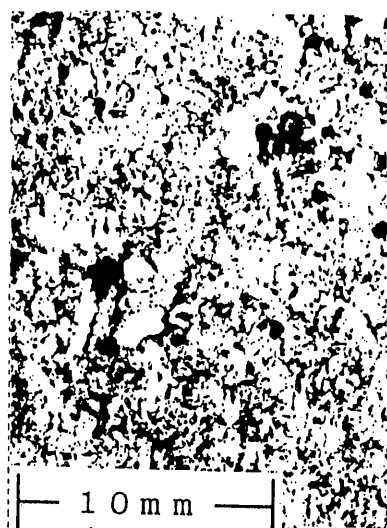


写真3 目荒しグレード5

(2) 材齢、目荒し状態と付着量の関係

前記(1)で定義した目荒しグレードと防錆剤付着量の関係を図3に示す。これより、以下のことが言える。

- ① 材齢10日、28日のいずれにおいても、目荒しのグレードが大きくなると防錆剤付着量は増大する。
- ② その増大傾向は材齢28日の方が小さく、また絶対値も少ない。
- ③ その理由は、材齢が進むにつれ硬化体組織が緻密化するためと考えられる。

以上より、防錆剤付着量を確保するには、コンクリートの目荒し状態は管理すべき項目であると

判断される。

(3) 表面含水率と付着量の関係

図4にコンクリート表面の含水率と防錆剤付着量との関係を示す。これより、以下のことが言える。

- ① 材齢10日、28日のいずれにおいても、コンクリート表面の含水率が高いほど、防錆剤付着量が減少する。
- ② 含水率増大とともに防錆剤付着量が減少するのは吸水性が低下しているためと考えられる。なお、材齢28日の付着量の少ない理由は、前記(2)の③と同様であると考えられる。

以上より、防錆剤付着量を確保するには、コンクリート表面の含水率は重要な管理項目であると判断される。

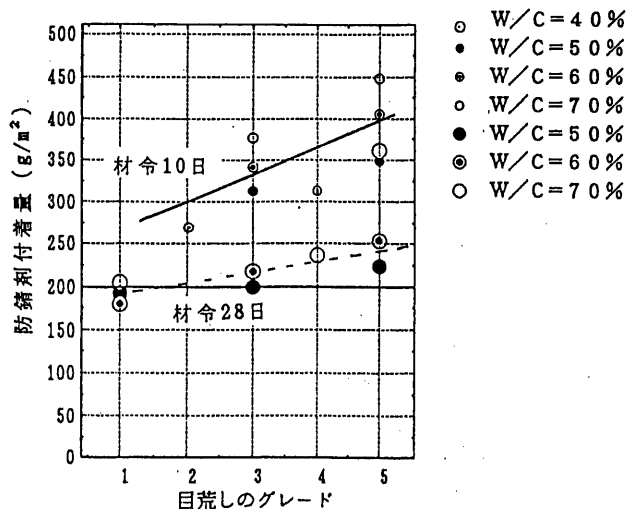


図3 コンクリートの目荒しのグレードと防錆剤付着量の関係 (表面含水率8%)

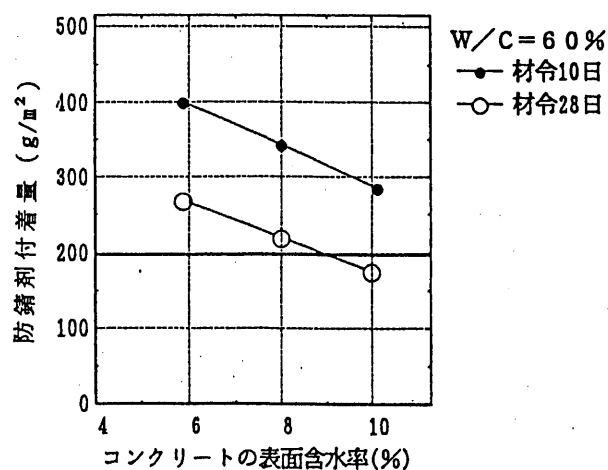


図4 コンクリートの表面含水率と防錆剤付着量の関係 (グレード3)

3. 塗布型防錆剤を用いた鉄筋コンクリートの防食工法の概要

コンクリート平板の実験結果およびこれまでの一連の報告^{1) 2)}による知見に基づき、塗布型防錆剤を用いた鉄筋コンクリートの防食工法を開発した。概要は以下のとおりである。

- (1) まず、高圧水で、コンクリートの表面を洗浄、目荒しする。目荒しグレードは2～4とする。
- (2) 次に、コンクリート表面の含水率が8%以下であることを確認したのち、所定量の防錆剤を塗布する。
- (3) 最後にPCMを所定の厚さで塗り付け、下地調整を行う。

4. 実構造物適用試験

実構造物での上記工法の適用性を検討した。以下にその概要を記す。

写真4に現場の状況を示す。施工部位は、小さな川に面しており多湿な環境にあった。そのため予防防食が必要とされた。施工面は355cm×577cmの矩形の打放し面である。高圧水洗浄のあと、ループでその表面状態を観察し(写真5)、グレード2～4程度の状態であることを確認した。また、表面含水率が8%であることを電気伝導式水分計で確認した。

防錆剤の使用量(重量)と塗布面積とから防錆剤付着量を算定した結果、 234g/m^2 となり、防食に必要な防錆剤付着量である 200g/m^2 以上となった。最後に、PCMを塗り付けて、下地調整を行った。

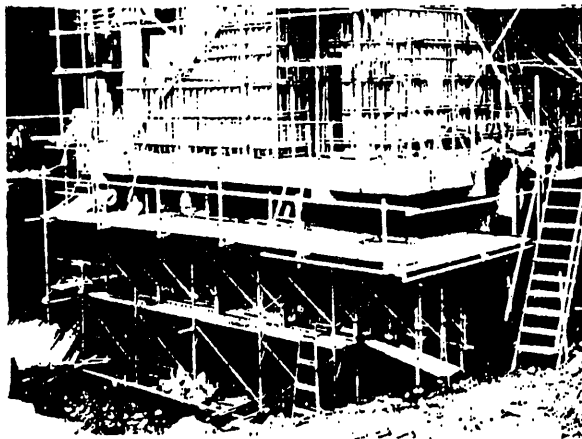


写真4 施工現場、施工部位は、2階建て構造物の基礎部 (355cm×577cm)



写真5 コンクリート表面の観察



写真6 PCMによる下地調整

5. まとめ

- (1) コンクリート平板の実験から、コンクリート表面への塗布型防錆剤付着量とコンクリートの材齢、目荒し状態、表面含水率の関連性を明らかにし、防食に必要な付着量を確保するための管理項目、管理値の選定の基礎とした。
- (2) 開発した防食工法、すなわち、塗布型防錆剤を用いた鉄筋コンクリートの防食工法の実構造物への適用性を確認した。

6. 引用文献

- 1) 松里ら、塗布型防錆剤を用いた鉄筋コンクリートの防食工法の研究 その1 日本建築仕上学会1995年研究発表論文集(投稿中)
- 2) 井上ら、塗布型防錆剤を用いた鉄筋コンクリートの防食工法の研究 その2 日本建築仕上学会1995年研究発表論文集(投稿中)

論文 中性化した鉄筋コンクリートの補修工法に関する研究

福田杉夫^{*1}・榎田佳寛^{*2}・鹿毛忠継^{*3}・亀井雅弘^{*4}

要旨：鉄筋位置まで中性化したコンクリートの補修工法として、亜硝酸リチウムを高濃度に添加したモルタル塗布工法の中性化進行抑制効果と鉄筋腐食抑制効果を検討した。中性化進行抑制効果は、中性化させたコンクリートに各種補修工法を施し、その後の中性化進行を測定した。腐食抑制効果は、中性化及び乾湿処理をさせ鉄筋を腐食環境下においた後、各種補修処理を施し、促進試験及び屋外曝露試験により鉄筋の腐食進行を測定した。その結果、亜硝酸リチウムを高濃度に添加したモルタル塗布工法は、中性化進行抑制効果が良好であること及び、鉄筋腐食抑制効果が良好であることを確認した。

キーワード：中性化抑制、鉄筋腐食抑制、亜硝酸リチウム、補修、コンクリート

1. はじめに

鉄筋位置まで中性化したコンクリートの補修工法には、補修後の中性化進行抑制と、中性化によって腐食環境に入った鉄筋に対する防錆が必要になる。

本研究は、塩化物イオンが含まれるコンクリート内の鉄筋腐食の抑制効果が期待できる亜硝酸リチウムを高濃度に添加したモルタル塗布工法[1]において、中性化進行抑制効果と中性化が進行したコンクリートの内部鉄筋に対する腐食抑制効果について検討したものである。

2. 実験概要

実験は、中性化進行抑制効果を確認するシリーズAと、鉄筋腐食抑制効果を確認するシリーズBとした。

シリーズAは、コンクリート供試体を作製し、促進中性化前処理させた後、補修工法を施し促進中性化試験を行った。

シリーズBは、鉄筋コンクリート供試体（かぶり厚：10mm、20mm）を作製し、中性化深さ20mmを目標に促進中性化処理及び、乾湿繰り返し処理させ鉄筋を腐食環境下においた後、補修工法を施し促進乾湿繰り返し試験及び屋外曝露試験を行った。

2. 1 使用材料

コンクリートは目標圧縮強度を2,450 N/cm²とした。コンクリートの配合と試験結果を表1に示す。セメントは普通ポルトランドセメント、細骨材は大井産砂（吸水率1.41%、絶乾比重2.62）、粗骨材は青梅産硬質砂岩碎石

表1 コンクリートの配合と試験結果

塩分量 Cl ⁻ (kg/m ³)	単 位 量 (kg/m ³)					スラ ンプ (cm)	空気 量 (%)	圧縮強度 28日 (N/cm ²)
	セメ ント	水	細骨 材	粗骨 材	A E 剤			
0.3	274	192	885	916	0.069	18.0	4.1	3,136

*1 田島ルーフィング(株) 開発部 主任研究員（正会員）

*2 宇都宮大学教授 工学部建設学科、工博（正会員）

*3 建設省建築研究所 第二研究部 材料環境研究室 主任研究員、Ph.D.（正会員）

*4 田島ルーフィング(株) 開発部、研究員

(吸水率0.78%、絶乾比重2.62、最大骨材寸法20mm)を用いた。なお、鉄筋はみがき棒鋼 (SGD-3、 $\phi 12 \times 268\text{mm}$)を使用した。

2. 2 コンクリート供試体

シリーズAの供試体の形状は $10\text{cm} \times 10\text{cm} \times 40\text{cm}$ とした。また、シリーズBの供試体は、図1に示す形状とした。

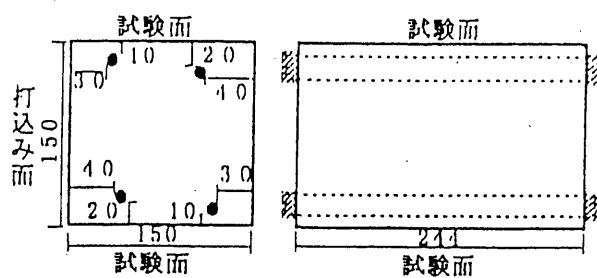


図1 シリーズBの供試体の形状

供試体はコンクリート打設後、材齢2日で脱型し、材齢7日まで湿空養生、材齢28日まで気中養生を行った。その後、打設側面(試験面)を除きエポキシ樹脂でシールし、材齢77日から促進中性化処理を行った。なお、シリーズBの供試体は両端部の鉄筋をシリコンでシール処理した。

2. 3 補修工法の種類

補修工法の種類を表2に示す。

LNPCP、LNPCMは亜硝酸リチウム混入SBRエマルジョンとプレミックスパウダーとを混練したものであり、その配合は表3に示すとおりである。

2. 4 シリーズAの促進中性化前処理と補修

促進中性化前処理は、 20°C 、60%RH、 CO_2 濃度5%で14日間行った。その後室内で約4カ月放置した後、全ての供試体を端部から約5cm位置で中性化深さを測定し、補修前の中性化深さとした。中性化深さは、平均で11.3mm(最小10.0mm、最大13.2mm)であった。

補修は、表2の補修工法の実験計画に従い打設側面に施した。その後、28日間気中養生をし、促進中性化試験を実施して、各補修工法の中性化抑制効果を確認した。

2. 5 シリーズAの促進中性化試験

促進中性化試験の条件は、 20°C 、60%RH、 CO_2 濃度5%でを行い、一定期間毎に中性化深さを測定した。中性化深さの測定は、供試体を順次端部から割裂しフェノールフタレイン1%溶液を吹き付けて、コンクリート表面から着色した部分までの距離を測定した。

2. 6 シリーズBの前処理と補修

前処理は、促進中性化(20°C 、60%RH、 CO_2 濃度5%)を96日間行った後、乾湿繰り返し処理5サイクル(1サイクル： 60°C -95%RH-48hr/ 60°C -50%RH-36hr)を行い、その後供試体全ての自然電極電位を測定し、補修前の値とした。また、供試体3体を解体し、中性化深さの確認(平均；18.5mm)、鉄筋腐食による質量減少を測定した(かぶり厚10mm平均；0.31%、同20mm；0.35%)。

表2 補修工法の種類

工 法 名	略 称
無処理	無処理
防水型単層仕上塗材(アクリル系エマルジョン)	単層材
ポリマーセメントペースト 2mm	PCP
亜硝酸リチウム40%水溶液 200g/m ²	LNS
LNS+単層材	LNS+単層材
亜硝酸リチウム添加ポリマーセメントペースト2mm	LNPCP
LNS+LNPCP 2mm	LNS+LNPCP
亜硝酸リチウム添加ポリマーセメントモルタル5mm	LNPCM

表3 補修材の配合と試験結果

	配合比			固形分/セメント(%)		圧縮強度28日 (N/cm ²)
	セメント	珪砂他	水	LiNO ₃	SBR	
PCP	100	100	40	0	10	2,793
LNPCP	100	100	40	10	10	2,969
LNPCM	100	200	40	10	10	2,764

補修は表2の実験計画に従い打設側面に施した。その後、28日間気中養生をし、鉄筋腐食抑制効果を検討するために、促進乾湿繰り返し試験及び、屋外曝露試験を実施した。

2. 7 促進乾湿繰り返し試験

促進乾湿繰り返し試験の条件は、60°C-95%RH-48hr/60°C-50%RH-36hrを1サイクルとし、100サイクル実施した。10サイクル毎に自然電極電位 (Cu-CuSO₄電極) の測定及び、ひび割れの有無について観察した。自然電極電位の測定は、1日間水道水を含ませた養生シートを貼り付け、測定面を十分に湿らせて行った。また、100サイクルで各供試体を2体解体し、鉄筋腐食による質量減少を測定した。

2. 8 屋外曝露試験

屋外曝露試験は、建設省建築研究所の曝露試験場で行った。供試体は、試験面が東西に向くように設置した。自然電極電位の測定及び、ひび割れの有無について観察は、原則的に6ヶ月毎に実施した。また、曝露34ヶ月後に各供試体を2体解体し、鉄筋腐食による質量減少を測定した。

3. シリーズAの実験結果と考察

促進中性化試験における試験期間とその間、中性化深さとの関係を図2に示す。

図2によると補修材を施したものは、ある促進中性化期間が過ぎてから中性化の再進行が始まることが認められる。その状況は、図3の概念図に示される。このような状況を考慮し、各種補修工法の補修時から進行した中性化深さにより、中性化速度式 $X = A\sqrt{t} - B$ (X ; 補修後に進行した中性化深さ、 t ; 補修後の促進中性化期間、 A ; 中性化速度係数) を求め、さらに中性化速度式より中性化が再進行するまでの月数を求めた結果を表4に示す。

PCPは、中性化が再進行するまでの期間は0.21カ月となったが、中性化速度の抑制には効果が認められなかった。LNSは、亜硝酸リチウム40%水溶液200g/m²塗布のみであるが、中性化が再進行するまでの期間が0.39カ月となり、PCPより効果があったが、中性化速度抑制の効果は認められなかった。

防水型単層仕上材は、6カ月までは中性化が進行せず、補修時から1年後の中性化深さも無処理の1/10と良好な中性化進行抑制効果を示した。

亜硝酸リチウムを高濃度に添加したモルタル

(LNPCP、LNPCM) は、PCPと同種・同ポリマー量であるが、亜硝酸リチウムの添加効果に

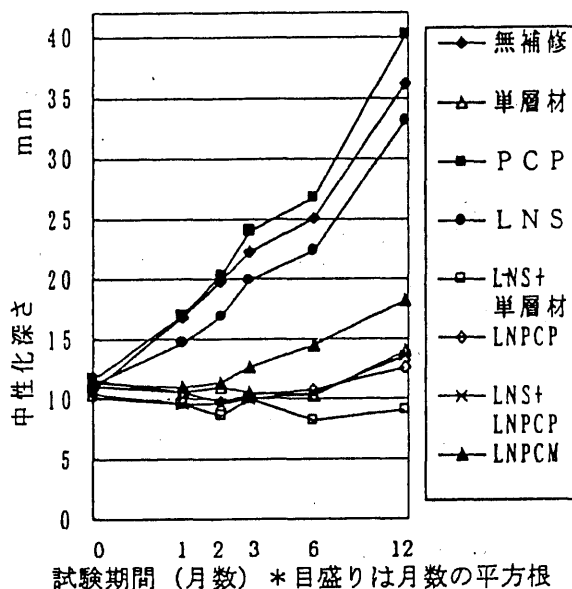


図2 促進中性化試験結果

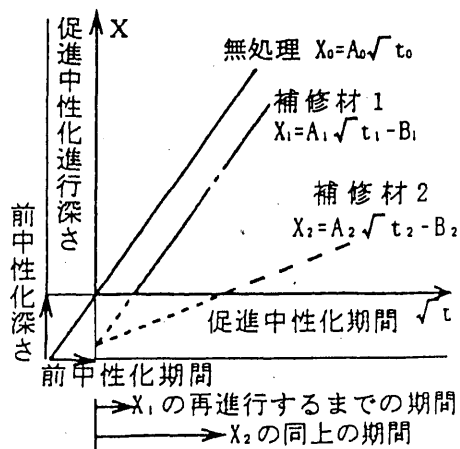


図3 補修後の中性化進行の概念図

より、良好な中性化進行抑制効果を示した。

LNPCPは、防水型単層仕上材と同様に6カ月までは中性化が進行せず、1年後も無処理の1/17の中性化深さであった。LNPCMは、中性化が再進行するまでの期間が1.92ヶ月となり、中性化速度係数Aも3.21と無処理の約1/2弱の数値となっており、中性化の進行抑制が認められる。LNSとLNPCPの組み合わせは、中性化の進行はLNPCPとはほぼ同様であり、LNSの併用効果は今回の実験では認められなかった。

また、LNSと防水型単層仕上材の組み合わせでは、1年後も中性化は進行せず、良好な中性化進行抑制効果を示した。

4. シリーズBの実験結果と考察

4. 1 ひび割れの発生

ひび割れの発生時期と解体時の最大ひび割れ幅を表5に示した。

促進乾湿繰り返し試験では、無処理のかぶり厚10mmで、早期(30サイクル)にひび割れが発生した。PCP10mmは無処理に比べ発生時期が抑制された。屋外曝露試験では、無処理10mmとPCP10mmにひび割れが発生した。いずれのひび割れも、中性化を原因とする鉄筋腐食によるものと推察される。また、他の供試体は、促進試験、曝露試験ともひび割れの発生は認められなかった。

4. 2 自然電極電位による鉄筋腐食抑制効果の確認

促進乾湿繰り返し試験における自然電極電位の変化を図4に示す。

補修前の電位は中性化による鉄筋腐食の影響により、かぶり厚10mmでは-500mV前後、かぶり厚20mmでは-400mV前後と低い状態であった。無処理は、その後も常に電位が卑で推移した。

単層材は、50、100サイクル時に測定したが無処理とほぼ同程度の電位を示した。

PCPは、乾湿処理が進むにつれ電位の回復が起こったが、これはPCPを被覆することにより、内部への水分の補給が少なくなった為と思われる。しかし、その後電位は、貴と卑を繰り返し変化して推移した。

LNSは、補修後の亜硝酸イオンの防錆効果により、電位が貴に変化した。かぶり厚10mmで20サイクル、かぶり厚20mmで40サイクルから再度-300mV以下と卑に変化した。これは、乾湿繰り返し処理中と測定時(水道水を充分含ませた養生シートを1日貼り付けている)に外部へ亜硝酸イオンが流失したためと推察される。

LNS+単層材は、50、100サイクル時に約-200mV以上の貴の電位を示した。これは、単層材の表

表4 中性化速度式と
中性化が再進行するまでの月数

	中性化速度式	中性化が再進行するまでの月数
無処理	$X = 6.73\sqrt{t}$	
単層材	—	6ヶ月以上
PCP	$X = 9.05\sqrt{t} - 4.16$	0.21ヶ月
LNS	$X = 7.32\sqrt{t} - 4.60$	0.39ヶ月
LNS+単層材	—	12ヶ月以上
LNPCP	—	6ヶ月以上
LNS+LNPCP	—	6ヶ月以上
LNPCM	$X = 3.21\sqrt{t} - 4.45$	1.92ヶ月

表5 ひび割れの発生時期と解体時の最大幅

	供試体	かぶり厚	発生時期	最大幅(mm)
促進試験	無処理	10mm	30サイクル	0.20(4本/4本発生)
	無処理	20mm	80サイクル	0.10(1本/4本発生)
	PCP	10mm	70サイクル	0.10(4本/4本発生)
	PCP	20mm	なし	—
曝露試験	無処理	10mm	18ヶ月	0.15(4本/4本発生)
	無処理	20mm	なし	—
	PCP	10mm	18ヶ月	0.25(4本/4本発生)
	PCP	20mm	18ヶ月	0.10(1本/4本発生)

* 解体時は、劣化試験100サイクル、屋外曝露34ヶ月

面被覆効果により亜硝酸イオンの外部への流出を防止したものと推察される。

亜硝酸リチウムを高濃度に添加したモルタル (LNPCP、LNPCM、LNS+LNPCP) は、補修後から電位の回復が認められる。30サイクルまではかぶり厚10mmが20mmより電位が貴を示している。これは、必要充分量の亜硝酸イオンの到達が早いと推察される。

屋外曝露試験における自然電極電位の変化を図5に示す。促進乾湿繰り返し試験と同様に亜硝酸リチウムを高濃度に添加したモルタル (LNPCP、LNPCM、LNS+LNPCP) とLNS+単層材は、亜硝酸イオンの防錆効果により、電位の回復が認められた。

LNSも促進乾湿繰り返し試験と同様に亜硝酸イオンの効果は認められなかった。しかし、LNS+単層材は、両者の効果により-200mV以上の貴の電位を示した。

無処理は、ひび割れが生じた18ヶ月までの電位は-300mV以下であったが、その後電位の回復が多少認められた。PCPも促進乾湿繰り返し試験と同様に電位が貴と卑を繰り返し推移した。単層材は、34ヶ月で測定したが、-400mV前後の卑の電位を示した。

4. 3 鉄筋質量減少による 腐食抑制効果の確認

補修前より進行した乾湿繰り返し100サイクル後の質量減少と電位を図6に示す。なお、減少量は補修前の値を除いて求めた。

全ての供試体にひび割れが生じた。無処理10mmとPCP10mmの質量減少が大きくなっており、次に電位が卑の傾向で推移した無処理20mm、PCP20mm、LNS、単層材が大きくなっている。

亜硝酸リチウムを高濃度に添加したモルタル (LNPCP、LNPCM、LNS+LNPCP) とLNS+単層材は、小さい質量減少を示した。

屋外曝露34ヶ月後の質量減少と電位を図7に示す。

促進乾湿繰り返し試験と同様に

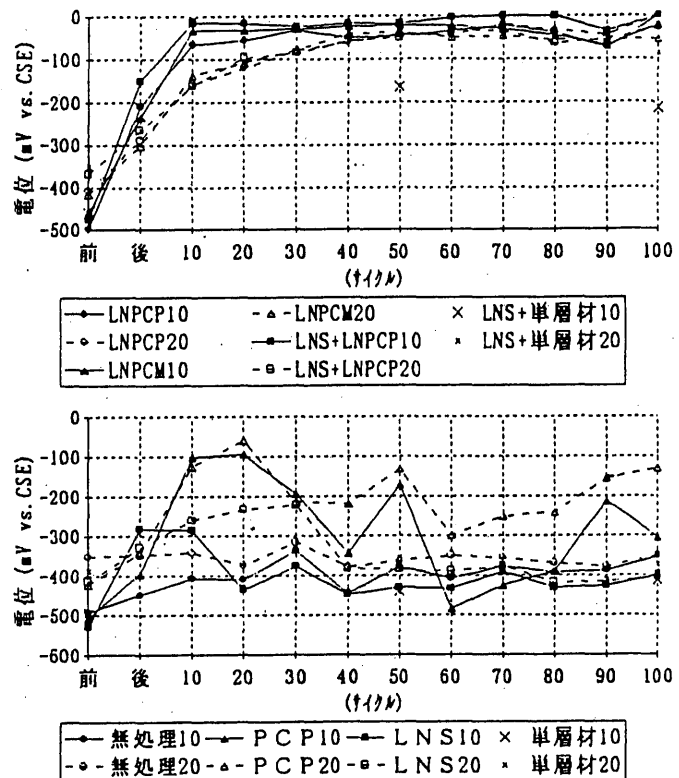


図4 促進乾湿繰り返し試験での自然電極電位の変化

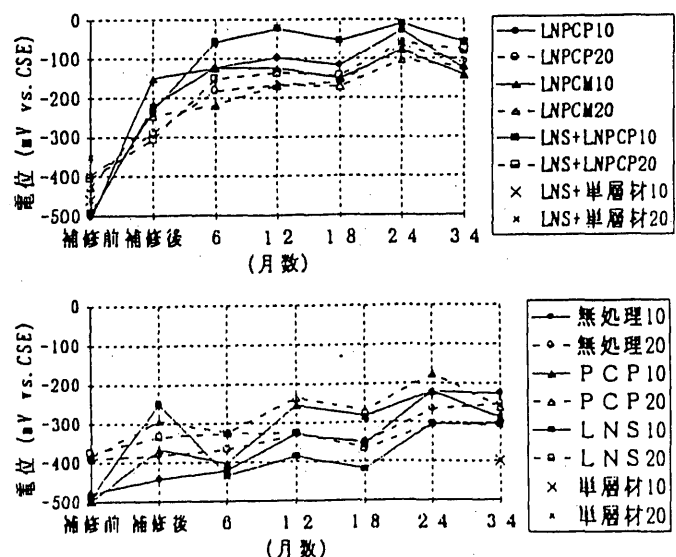


図5 屋外曝露試験での自然電極電位の変化

無処理、PCP、LNSの質量減少が大きくなっている。特にPCP10mmの量が大い値となった。

次に単層材とLNS+単層材の質量減少が大きかった。LNS+単層材は、解体時の電位が貴を示していることから、初期に腐食が進行したことが考えられる。

亜硝酸リチウムを高濃度に添加したモルタル（LNPCP、LNPCM、LNS+LNPCP）は、小さい質量減少を示した。

シリーズBの全体の結果を通し、促進乾湿繰り返し試験と屋外曝露試験は、ひび割れの発生状況、自然電極電位の変化、鉄筋の質量減少とも相関性の高い結果となった。

亜硝酸リチウムを高濃度に添加したモルタル塗布工法（LNPCP、LNPCM、LNS+LNPCP）は、自然電極電位の変化及び、鉄筋腐食による質量減少の測定において良好な鉄筋腐食抑制効果を示した。

7. まとめ

鉄筋位置まで中性化したコンクリートの補修工法として、亜硝酸リチウムを高濃度に添加したモルタル塗布工法の中性化抑制効果と内部鉄筋に対する腐食抑制効果を検討し、以下の知見を得た。

亜硝酸リチウムを高濃度に添加したモルタル塗布工法は、補修後の中性化の進行を抑制できること及び、中性化により腐食環境に入った鉄筋に対し、腐食抑制効果が良好なことを示した。

謝辞

本研究は、建設省社会資本総プロに関連して実施したものであり、（社）建築研究振興協会に設置された鉄筋腐食対策委員会の清水昭之主席他の委員の方々には、貴重なご意見を頂いた。

また、実験は日産化学工業（株）須藤裕司氏のご協力を頂いた。

参考文献

- [1] 堀 孝廣、山崎 聡、梶田佳寛：防錆モルタルに関する研究、コンクリート工学論文集、第5巻第1号、pp.89-98、1994.1

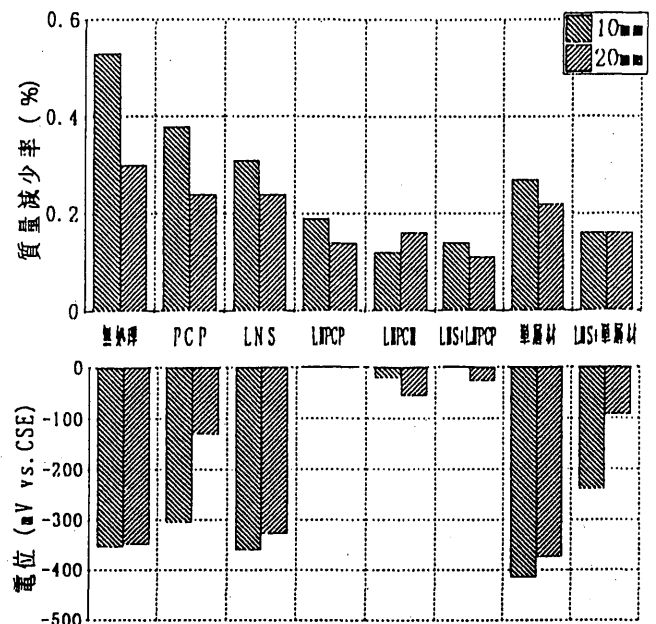


図6 促進乾湿繰り返し試験の補修前より進行した鉄筋質量減少率と100サイクル時の電位

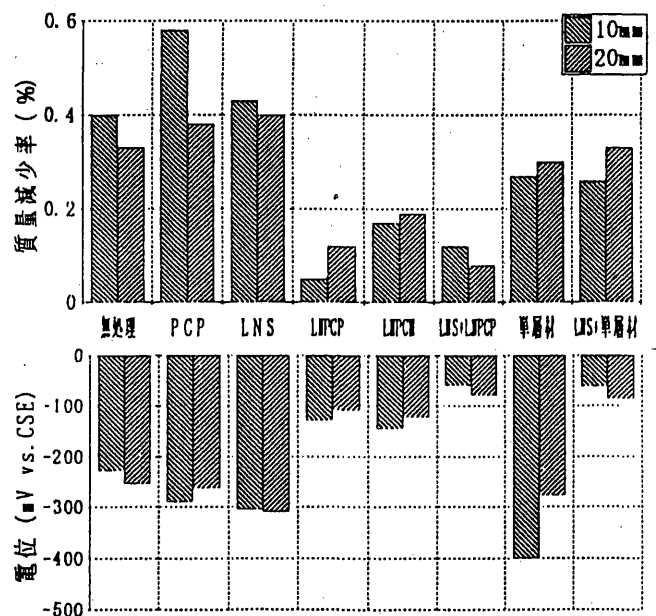


図7 屋外曝露試験の補修前より進行した鉄筋質量減少率と34ヶ月時の電位

ポリマーセメントモルタルによる鉄筋防錆に関する研究

上條達彦*¹ 徳重英信*² 川上洵*²

*¹ ショーボンド建設株式会社 技術部 (〒101-8468 東京都千代田区神田錦町 3-18)

*² 秋田大学 工学資源学部土木環境工学科 (〒010-8502 秋田県秋田市手形学園町 1-1)

要旨：塩害や中性化等によって損傷を受けたコンクリート構造物を補修する場合、一般に腐食した鉄筋の防錆処理、損傷部の断面修復、コンクリート表面の塗装等による表面被覆の組合せにより行われている。本研究では鉄筋防錆塗料、断面修復材料の種類およびコンクリート表面被覆の有無と、鉄筋の局部的腐食の関連性について、腐食促進試験によって検討を行った。その結果、鉄筋の防錆塗料の種類により、断面修復材料と既存コンクリート部の境界部での防錆に差が生じ、また防錆塗料にポリマーセメントペーストを用いた場合に最も防錆効果が高い結果を示した。さらにコンクリート表面被覆は防錆に対して有効である結果を示した。

キーワード：補修、腐食、防錆塗料、コンクリート表面塗装、ポリマーセメントペースト、NaCl

1. はじめに

塩害あるいは中性化等により損傷したコンクリート構造物の補修は、一般に腐食した鉄筋の防錆処理、欠損部の断面修復、劣化進行を抑制するための表面被覆の3つの組合せにより行われている。しかし、鉄筋の防錆塗料の種類および性能に関しては明確な品質基準が設定されておらず、使用する防錆塗料の選定は設計者あるいは施工者の判断にゆだねられている。また、補修工事では一般に鉄筋の防錆処理と断面修復を部分的に行うため、既設のコンクリートと補修部の境界付近で鉄筋の局部的腐食が生じやすいとの報告もある^{1,2)}。本研究ではコンクリート構造物の補修において一般に用いられる、代表的な鉄筋防錆塗料の防錆特性を、防錆塗料の種類と局部的腐食の関連性から検討を行った。また、実施工時には防錆塗料を使用せず断面修復を行っている場合があることを考慮し、さらに断面修復材の種類、および表面被覆の有無も併せて検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

実験に使用した供試体の配合を Table 1 に示す。塩害による損傷を受けたコンクリートを想定し、 5kg/m^3 および 10kg/m^3 の NaCl を混入した。また、鉄筋は $\phi 15\text{mm}$ の磨き棒鋼を使用している。鉄筋の防錆塗料と断面修復材料は Table 2 に示す材料を使用した。コンクリート

の表面被覆には一般的に用いられているエポキシ樹脂系塗料を使用した。Table 3 に仕様を示す。

2.2 供試体

実験に用いた供試体は、鉄筋の防錆処理と断面修復を部分的に行うことを想定し、Fig. 1 に示す2種類の断面修復タイプを製作した。

Type 1 の供試体は塩害補修工事において一般的に行われている補修方法で、鉄筋の裏側までは取り取って補修を行った場合を想定している。Type 2 の供試体は中性化等が原因で損傷した場合に行われる補修方法で、鉄筋の表面側半分のみは取り取って補修した場合を想定している。

供試体のパラメータは、Table 4 に示すように、鉄筋防錆塗料の種類と有無、断面修復タイプ、NaCl 混入量、断面修復材料の種類およびコンクリート表面被覆の有無である。

2.3 腐食促進試験

腐食促進試験は、 $40^\circ\text{C} \cdot 95\%\text{RH}$ 以上の雰囲気中での3日間の湿潤、および $40^\circ\text{C} \cdot 60\%\text{RH}$ 以下の雰囲気中での4日間の乾燥による乾湿繰返試験により行った。試験結果の評価は、20 サイクル (140 日) と 50 サイクル (350 日) で供試体を解体し、供試体中の鉄筋の腐食面積の測定により行った。

Table 1 Mix proportion of cement concrete

G _{max} (mm)	Slump (cm)	W/C (%)	Unit weight (kg/m ³)					
			W	C	S	G	Admixture	NaCl
20	8±2.5	58	166	288	873	989	0.286	5 or 10

Table 2 Anticorrosive paint and restoration material of lost section

		Note
Anticorrosive paint	Polymer cement paste	-----
	Epoxy resin	-----
	Modified epoxy resin	-----
Restoration material of lost section	Cement mortar	Including silica fume
	Polymer cement mortar	Light weight type
	Epoxy resin mortar	Light weight type

Table 3 Contents of surface coating

Process	Kind	Usage weight (kg/m ²)	Thickness (×10 ⁻⁶ m)
Primer	Epoxy resin	0.10	---
Putty	Epoxy resin	0.30	---
Middle coating (1)	Epoxy resin	0.25	350
Middle coating (2)	Epoxy resin	0.25	350
Top coating	Polyurethane resin	0.12	350

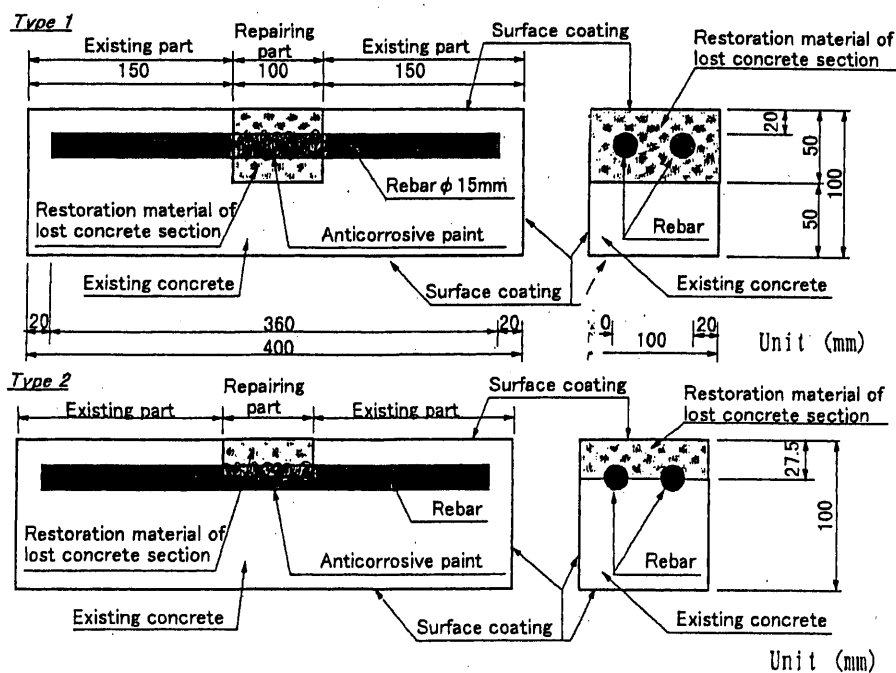


Fig. 1 Type of repair for test specimen

Table 4 Parameter of specimen

Specimen	Kind of anticorrosive paint	Type of repair	NaCl content (kg/m ³)	Kind of restoration material of lost section	Surface coating
N-1-05-CM-NC	Nothing	1	5	Cement mortar	Absence
N-1-05-CM-C				Polymer cement mortar	Presence
N-1-05-PCM-C					
N-1-05-EPM-C					
A-1-05-PCM-NC	Polymer cement paste	1	5	Polymer cement mortar	Absence
A-1-05-PCM-C				Epoxy resin mortar	Presence
A-1-05-EPM-C					
B-1-05-PCM-C	Epoxy resin	1	5	Polymer cement mortar	Presence
B-1-05-EPM-C				Epoxy resin mortar	
C-1-05-EPM-NC	Modified epoxy resin	1	5	Epoxy resin mortar	Absence
C-1-05-EPM-C				Polymer cement mortar	Presence
C-1-05-PCM-C					
N-1-10-CM-C	Nothing	1	10	Cement mortar	Presence
N-2-05-CM-C		2	5		
A-1-10-PCM-C	Polymer cement paste	1	10	Polymer cement mortar	
A-2-05-PCM-C		2	5		
B-1-10-EPM-C	Epoxy resin	1	10	Epoxy resin mortar	
B-2-05-EPM-C		2	5		
C-1-10-EPM-C	Modified epoxy resin	1	10	Epoxy resin mortar	
C-2-05-EPM-C		2	5		

3. 実験結果および考察

3.1 断面修復タイプの差異

本研究の範囲では、Type 1 および Type 2 の 2 種類の断面修復タイプで鉄筋の腐食面積の差異はほとんど認められなかった。Table 4 に示すように既設コンクリートの塩分量は 2 種類のタイプで異なり、本研究の範囲で鉄筋の腐食面積が同様となった要因と考えられる。したがって、2 種類の断面修復タイプでは鉄筋の腐食面積は同程度であるため、以降の結果および考察では Type 1 の供試体の測定結果について述べる。

3.2 コンクリート表面被覆の影響

Fig. 2 にコンクリート表面被覆を行わない供試体のうち、NaCl 混入量が 5kg/m³ で、鉄筋防錆を行わず断面修復材料がセメントモルタルのもの (N-1-05-CM-NC)、ポリマーセメントペーストで鉄筋防錆を行いポリマーセメントモルタルで断面修復を行ったもの (A-1-05-PCM-NC)、変成エポキシ樹脂で鉄筋防錆を行いエポキシ樹脂モルタルで断面修復を行ったもの (C-1-05-EPM-NC) の腐食面積測定結果を示す。既設コンクリート部で鉄筋の腐食がみられ、防錆塗料による鉄筋防錆処理を行っても、コンクリート表面被覆を行わない場合は、鉄筋の腐食を抑えることは困難であると考えられる。

3.3 NaCl 混入量の影響

本研究では 5kg/m³ と 10kg/m³ の塩分混入量を設定した。コンクリート表面被覆を行った場合、NaCl 量が 5kg/m³ のものは、3.5 節以降に述べるように、鉄筋防錆塗料の種類によって発錆程度が異なり、防錆効果が認められる結果を示す場合もあった。しかし、コンクリート表面被覆は行ったものの NaCl を予め 10kg/m³ 混入し

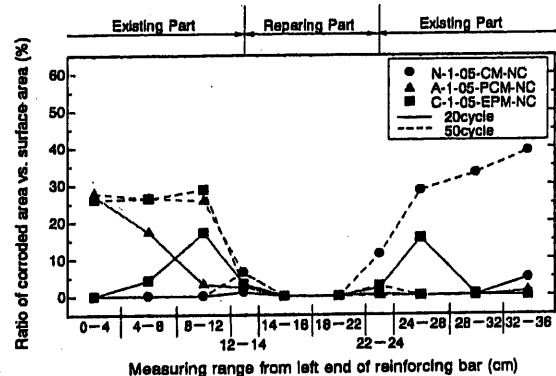


Fig. 2 Ratio of corroded area vs. surface area along reinforcing bar (Without concrete surface coating)

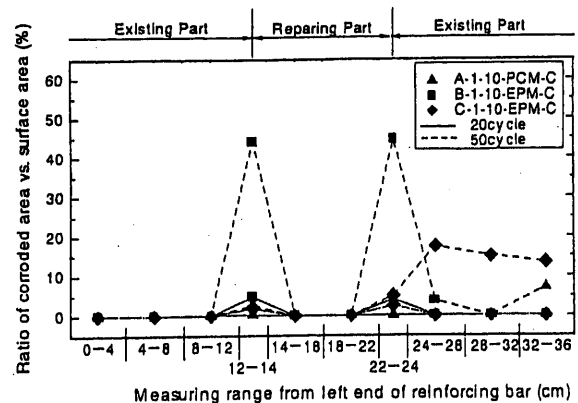


Fig. 3 Ratio of corroded area vs. surface area along reinforcing bar (10kg/m³ of NaCl content)

た場合は、Fig. 3 に示すように、鉄筋防錆塗料がエポキシ樹脂である場合 (B-1-10-EPM-C) に特に腐食の程度が大きく、変成エポキシ樹脂およびポリマーセメントペーストを用いた場合でも、既設コンクリート部と断面修復部の境界付近を中心に腐食がみられた。

3.4 防錆塗料を使用しない場合の結果

NaCl 混入量が 5kg/m^3 の場合でも、コンクリート表面被覆を行ったものの鉄筋の防錆処理を行わない場合には、いずれの断面修復材料においても Fig. 4 に示すように腐食を防ぐことは困難であった。これは、既設のコンクリートと断面修復材料の境界で腐食電池が形成され、境界部がアノードとなり腐食を促進させたためと考えられる。このように鉄筋の防錆処理を行わない場合は、境界部の腐食を抑えることは困難であるが、Fig. 2 に示したコンクリート表面被覆を行わない場合に比べて、既設コンクリート部の腐食面積は小さくなる傾向となり、コンクリート表面被覆の効果は高いものと考えられる。これは、コンクリート表面被覆により外部からの酸素の供給が低減され、コンクリート表面被覆を行わない場合に比べて、既設コンクリート部での腐食が進行しなかったことが要因と考えられる。

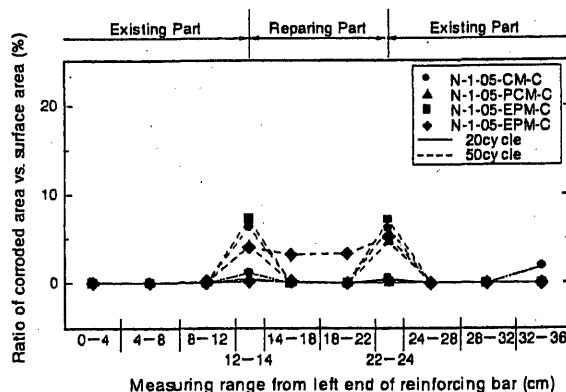


Fig. 4 Ratio of corroded area vs. surface area along reinforcing bar (Without anticorrosive paint)

3.5 鉄筋防錆塗料にエポキシ樹脂を用いた場合の効果

前節まで特にコンクリート表面被覆の影響を中心に述べた。以降では、コンクリート表面被覆を行った場合の、鉄筋防錆塗料の種類による防錆効果の差異について述べる。

コンクリート表面被覆を行い、エポキシ樹脂を防錆塗料として用いた場合には、Fig. 5 に示すように、断面修復部と既設コンクリート部の境界付近を中心に発錆が多くみられた。これはコンクリートのアルカリ分によりエポキシ樹脂が若干劣化すること、さらにエポキシ樹脂が溶剤型であり無溶剤型に比べて付着性が低く、隙間腐食が生じ塗膜の端部および塗膜下の腐食が

進行したためであると考えられる。サイクル数に伴う腐食面積割合の増加も著しい結果を示した。また、断面修復材料の種類による影響はほとんど認められなかった。

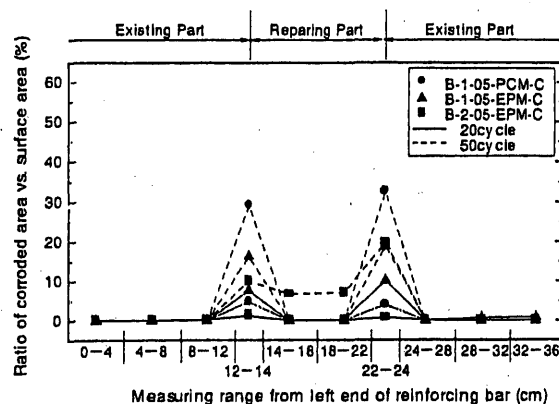


Fig. 5 Ratio of corroded area vs. surface area along reinforcing bar (Epoxy resin used as anticorrosive paint)

3.6 変成エポキシ樹脂塗料を用いた場合の効果

鉄筋防錆塗料に変成エポキシ樹脂塗料を使用した場合の腐食面積割合の測定結果を、Fig. 6 に示す。エポキシ樹脂を使用した場合に比べて腐食面積割合は著しく低い結果となった。この原因としては変成エポキシ樹脂が無溶剤型であるため、溶剤型のエポキシ樹脂を用いた場合にみられた塗装端部での隙間腐食が抑えられたことが考えられる。また、変成エポキシ樹脂は顔料として鉛酸化物を含有しており、これにより防錆効果が高まったことも要因として考えられる。変成エポキシ樹脂を鉄筋防錆塗料として使用した場合にも、断面修復材料の種類による差異は認められなかった。

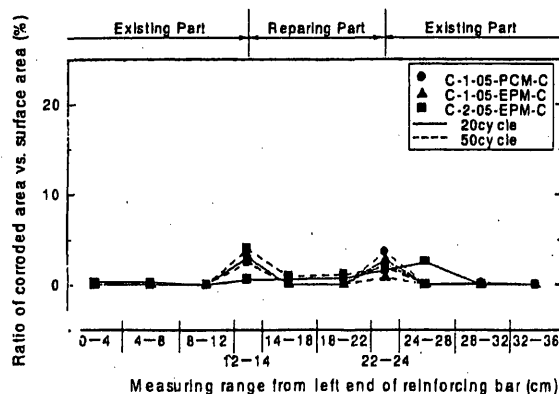


Fig. 6 Ratio of corroded area vs. surface area along reinforcing bar (Modified epoxy resin used as anticorrosive paint)

3.7 ポリマーセメントペーストを鉄筋防錆塗料として用いた場合の効果

ポリマーセメントペーストを鉄筋防錆塗料として用いた場合の腐食面積割合の測定結果を、Fig.7 に示す。エポキシ樹脂および変成エポキシ樹脂を防錆塗料として用いた場合に比べて最も腐食面積割合は低く、発錆はほとんど認められなかった。また既設コンクリートと断面修復部での境界部腐食もほとんど認められない結果を示した。ここで使用したポリマーセメントは亜硝酸塩系防錆剤が混入されており、亜硝酸イオンが境界部に浸透し電位変化が緩慢となった可能性があると考えられる。

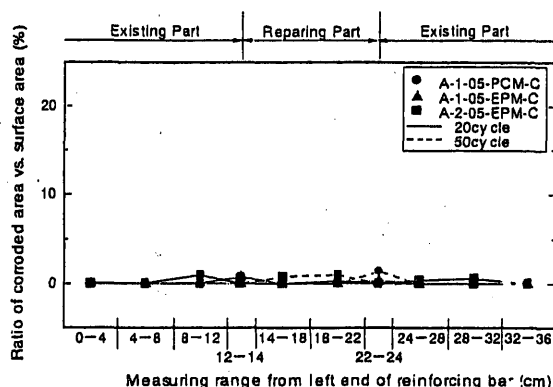


Fig. 7 Ratio of corroded area vs. surface area along reinforcing bar (Polymer cement paste used as anticorrosive paint)

4. まとめ

本研究では、塩害および中性化などで損傷したコンクリート構造物を補修する場合を想定して、主にコンクリート表面被覆の有無、断面修復材料の種類および鉄筋防錆塗料の種類が鉄筋の腐食に与える影響について、腐食促進試験により検討を行った。得られた結果をまとめると以下のとおりとなる。

- (1) 本研究の範囲では、断面修復材料の種類および断面修復タイプの違いによる鉄筋発錆への影響はほとんど認められなかった。しかし、今後新たな補修材料の検討を行う場合などには、既設コンクリートの塩分量をより広範囲に設定するとともに断面修復タイプによる検討も併せて必要であると考えられる。
- (2) コンクリート表面被覆は、既設コンクリートの鉄筋腐食に対しては有効であった。しかし、既設コンクリートと断面修復部との境界部腐食を抑制することは困難であった。
- (3) 10kg/m^3 以上の塩分が既設コンクリートに含まれている場合には、鉄筋防錆処理およびコンクリート表面被覆を行った場合でも、既設コンクリートと断面修復部の境界部腐食を抑制することは困難であった。
- (4) 溶剤型のエポキシ樹脂系防錆塗料は、隙間腐食を生じやすく、既設コンクリートと断面補修部の境界部腐食から塗膜下腐食へと至り、腐食促進試験のサイクル数に伴う腐食の進行も最も顕著であった。
- (5) 無溶剤型の変成エポキシ樹脂防錆塗料は、エポキシ樹脂塗料に比べて隙間腐食等を抑止することができ、これにより既設コンクリートと断面修復部の境界部での腐食を低減することができた。
- (6) ポリマーセメントペーストを鉄筋防錆塗料として用いた場合には、亜硝酸塩系防錆剤が混入されていることなどにより、既設コンクリートと断面修復部での境界部腐食を防ぎ、本研究の範囲では最も発錆を抑えることができた。

参考文献：

- 1) 出村克宣、大濱嘉彦、伊部博：補修後5年を経過した鉄筋コンクリート造建物の鉄筋腐食、コンクリート構造物の補修工法と電気防食に関するシンポジウム論文報告集、Vol.3、No.2、pp.85-95 (1992)
- 2) 長滝重義 他：鉄筋コンクリート部材の断面修復における腐食形成に関する実験的研究、土木学会論文集、No.544、V-32、pp.109-119 (1996)

論文 中性化と塩害環境下での塗布型防錆剤の鉄筋防食に関する研究

山城 博隆^{*1}・岡田 一興^{*2}・橋本 広喜^{*3}・鳥取 誠一^{*4}

要旨：塩分を混入したpH調整水溶液での鉄筋腐食抑制試験では、鉄の不動態化を引き起こす防錆剤（亜硝酸イオン）の塩化物イオンに対する最小モル比は、pHに依存していることがわかった。この結果をふまえ、塩害と中性化を想定したコンクリート供試体表面に塗布型防錆剤を塗布して屋外暴露を行い、自然電位及び分極抵抗の経時変化を測定した。その結果、自然電位及び分極抵抗は時間の経過とともに増大し、腐食電流値の評価では鉄筋は不動態状態にあり防錆剤の有効性が確認された。

キーワード：亜硝酸イオン、モル比、フローデ電位、自然電位、分極抵抗、腐食電流

1. はじめに

塩害により鉄筋腐食を生じたコンクリート構造物の補修方法の一つに、亜硝酸塩系防錆剤を塗布する工法がある。これまで塩害及び中性化による鉄筋腐食に対する亜硝酸塩系防錆剤の補修効果についての研究は行われているが^{1) 2)}、上記両者の影響を複合的に受ける場合の補修効果に関する研究は行われていない。

こうしたことから、本研究においてまず水溶液実験により、鉄筋の再不動態化を引き起こす亜硝酸イオンの塩化物イオンに対する最小モル比($M = \text{NO}_2^- / \text{Cl}^-$)が水溶液のpHによりどのように変化するかを調べた。次いで、建設当初より塩化物イオンを含んだ鉄筋コンクリート部材の中性化が進行した場合の補修について検討するため、塩化物イオンを含み、促進中性化を施した供試体に亜硝酸塩系防錆剤を塗布して暴露試験を行った。なお、実構造物においては、かぶりが小さいスラブ部材における変状が比較的多いことから、暴露供試体における鉄筋は格子状に配筋している。本試験は現在も継続中であるが、本報はこれまでに得られた自然電

位及び分極抵抗の経時変化から亜硝酸系防錆剤の補修効果について検討したものである。

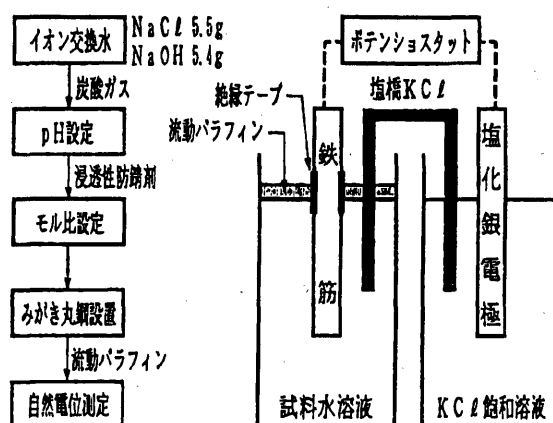


図-1 実験フロー 図-2 水溶液実験概略図

2. 水溶液実験³⁾

2.1 実験概要

図-1に示すような実験フローで試料溶液を調整した。イオン交換水300gに塩化ナトリウムを5.5g及びpHが13になるように5.4gの水酸化ナトリウムを溶解した。その後、炭酸ガスを溶液内に吹き込み、溶液のpHを7～13間の7水

*1 明星工業（株）技術統括部CR課 工修（正会員）

*2 明星工業（株）技術統括部CR課課長（正会員）

*3 明星工業（株）技術統括部中央研究所 研究員

*4 （財）鉄道総合技術研究所 構造物技術開発事業部 主任技師（正会員）

準に設定し、モル比が0～1.5間で8水準になるように防錆剤である40%亜硝酸リチウム水溶液を添加して試料水溶液とした。鉄筋は $\phi 10 \times 120\text{mm}$ のみがき棒丸鋼とし、浸漬時の気-液界面での錆の発生を無くするために絶縁テープを貼付し、かつ、鉄筋浸漬後は流動パラフィンを流し込んで実験を行った。実験は図-2のような電気回路を構成して、塩化銀電極を用いて鉄筋の自然電位が一定となるまで計測した。

2. 2 実験結果

各pHにおいて自然電位が一定となった時点でのpHと自然電位との関係を図-3に示す。また、実際に鉄筋腐食が観察されたモル比に対しては図中にハッチング(●)で示している。

鉄が不動態化する電位は溶液のpHに依存しており、一般的にはpHの一次関数(Flade電位, V_f)として知られている⁴⁾。

$$V_f = 431 - 59 \text{ pH (mV Ag/AgCl)} \quad (1)$$

このFlade電位を図中に示しているが、直線より下のモル比では鉄筋が不動態化できない環境域になり、実際の鉄筋腐食状況とほぼ一致することが確認された。

溶液中における溶質の吸着現象としては、古くから溶質濃度と吸着剤によるその吸着量が常用対数で比例関係にあるというFreundlichの吸着等温式がある⁵⁾。今、溶質濃度をモル比, M 及び吸着量を自然電位差, ΔV と対比させると式(2)のようになる。

$$\Delta V = KM^{1/n} \quad (2)$$

ここに、 ΔV : イオン交換水(-670mV Ag/AgCl)と実測値との差

M : モル比

K, n : 定数

図-4のように自然電位経時変化を示すpH9のデータを用いて、モル比と自然電位との関係

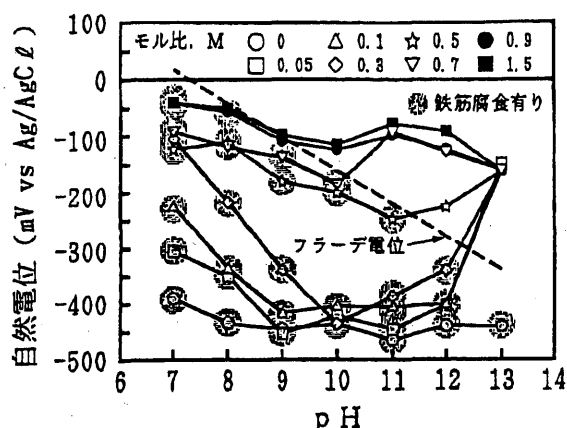


図-3 pH変化における鉄筋腐食相関図

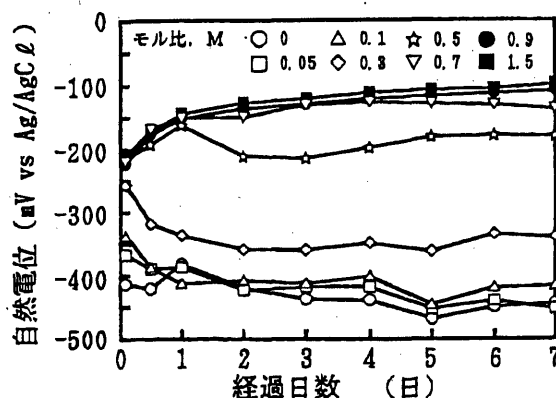


図-4 pH9での自然電位経時変化

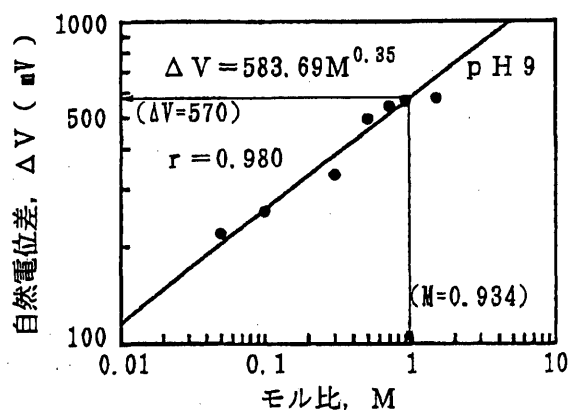


図-5 モル比と自然電位差との関係

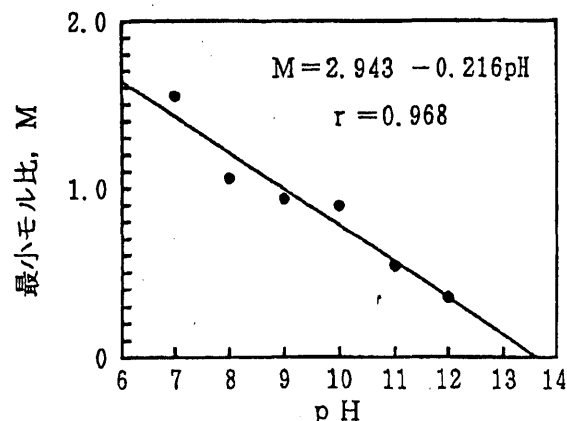


図-6 pHと最小モル比との関係

表-1 コンクリート配合と圧縮強度

塩化物イオン (kg/m ³)	スラブ (cm)	空気量 (%)	水セメント比 W/C (%)	細骨材率 s/a (%)	単 位 量 (kg/m ³)				A E 減水剤 (ml)	流動化剤 (ml)	圧縮強度 (材齢28日) (MPa)
					水 W	セメント C	細骨材 S	粗骨材 G			
2	7	4.5	70	48	173	247	881	978	0.618	1.482	27.9

を式(2)に適用すると図-5のようになる。この一次回帰式より、Flade 電位まで至らせる最小のモル比を決定することができる。同様にして各 pH での最小モル比を求めると図-6のようになり、この一次回帰式は式(3)になることがわかった。

$$M = 2.943 - 0.216 \text{ pH} \quad (3)$$

3. 屋外暴露実験

3. 1 実験概要

(1) 使用材料

セメントは普通ポルトランドセメント（比重 3.16, 比表面積 3270 cm²/g）を使用した。細骨材は大井川水系陸砂（比重 2.58, 吸水率 2.02%）, 粗骨材は東京都青梅産の硬質砂岩碎石（比重 2.64, 吸水率 0.87%, 最大寸法 10mm）である。鉄筋はφ9mmのみがき丸鋼を使用し、所定の寸法（244mm, 274mm）に切断後、バフ研磨してアセトンにて脱脂して使用した。鉄筋コンクリート供試体は300×300×60mmとし、鉄筋はかぶりが27mmになるようにし、スラブ部材を念頭に型枠内に上下2段に格子状に配筋した（図-7）。なお、格子部はインシュロックで結束して点接触とした。また、自然電位及び分極抵抗測定用のリード線を鉄筋の1本にハンダ付けを行って固定した。

(2) コンクリート配合

本研究に用いたコンクリートの配合を表-1に示す。なお、コンクリート中の塩化物イオン量が2kg/m³となるように試薬1級の塩化ナトリウムを使用した。また、養生は、養生マットを用いて10日間の湿布養生とした。

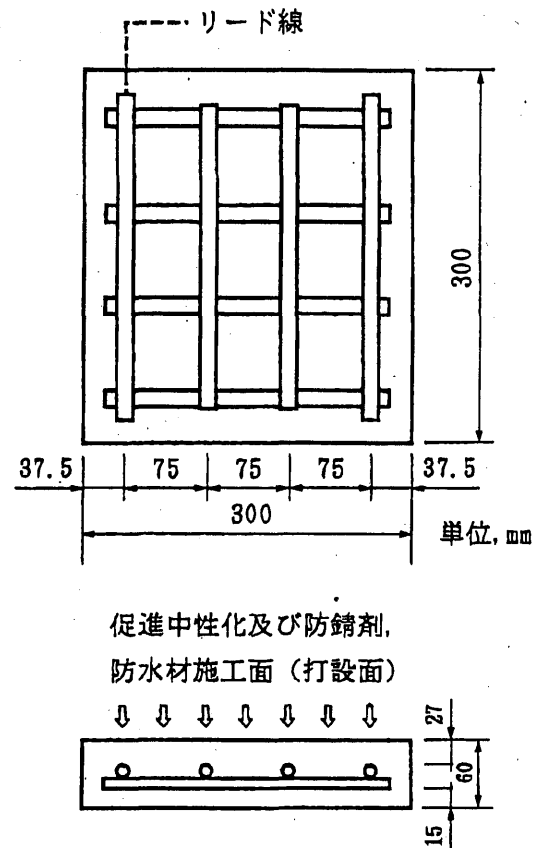


図-7 鉄筋コンクリート供試体

(3) 促進中性化

湿布養生後、コンクリート打設面以外の5面にブチルゴム系両面粘着テープを貼り付け、中性化促進試験装置（朝日科学㈱製）を用いて中性化深さが30mmとなるまで中性化を行った。なお、促進中性化条件は温度20℃、相対湿度60%及び炭酸ガス濃度10%である。

(4) 防錆剤の塗布

促進中性化試験完了後、打設面側のレイタンスを除去するために、ディスクサンダーを用いて表面ケレンを行った。その後、防錆剤である亜硝酸リチウム40%水溶液を0, 0.6, 1.0

kg/m² の塗布量で、打設面にローラー刷毛を用いて塗布した。また、暴露中に雨水によるコンクリート表面からの防錆剤の逸散を防ぐためにポリマーセメントモルタル及びアクリルゴム系防水材の施工を打設面（防錆剤塗布面）に行った。なお、アクリルゴム系防水材の膜厚は1.2 mmである。

(5) 屋外暴露

防水材の2週間の養生後、静岡県引佐郡で屋外暴露することとした。また、屋外暴露は打設面（防錆剤、防水材施工面）を上にし、4側面はブチルゴム系両面粘着テープを貼り付けてシールし、また、打設裏面側は外観及び非破壊調査面としてアクリル板（厚み、5 mm）にてシールして実施した。なお、コンクリート供試体数量は防錆剤塗布量3水準の3体である。

(6) 実験方法

屋外暴露供試体について定期的に自然電位及び分極抵抗を打設裏面側のアクリル板を取り外して測定した。自然電位は鉄筋格子間の中央位置を測定点（24点）とし、参照電極は硫酸銅電極(CSE)を用いた。分極抵抗の測定概略図を図-8に示す。対極をステンレス板（300×300×2 mm）を濡れたスポンジを介して打設裏面に設置し、分極抵抗は、FRA（周波数応答解析装置）を用いて周波数が10kHz～0.1mHzの範囲でのボード線図より算出して全鉄筋の平均値として求めた。

3. 2 コンクリート供試体諸物性

屋外暴露実験に用いた鉄筋コンクリート供試体の諸物性を中性化完了時点の予備供試体を破壊して調査した。促進中性化した時点の中性化深さは30.4mmで上端鉄筋の中央付近まで到達していた。この時点での可溶性塩分量は図-9のようになり、30mm地点で可溶性塩分量のピークが見られ、その値は約3.8kg/m³であった。鉄筋の腐食状態としては、上端鉄筋が下端鉄筋と比べて鉄筋腐食が著しく鉄筋腐食面積は、31%（上端）、6%（下端）であった。また、10%クエン酸二アンモニウム溶液による腐食減量値は9

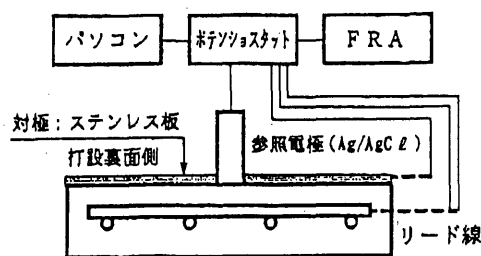


図-8 分極抵抗測定概略図

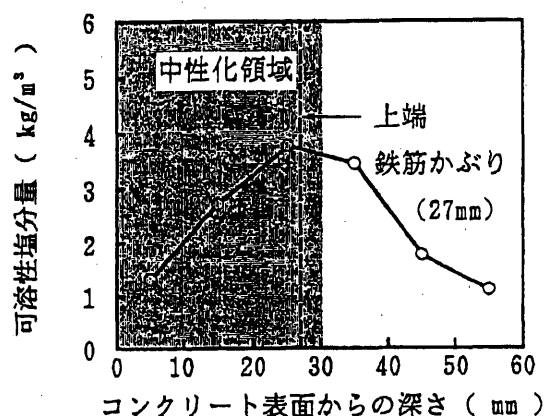


図-9 可溶性塩分量測定結果

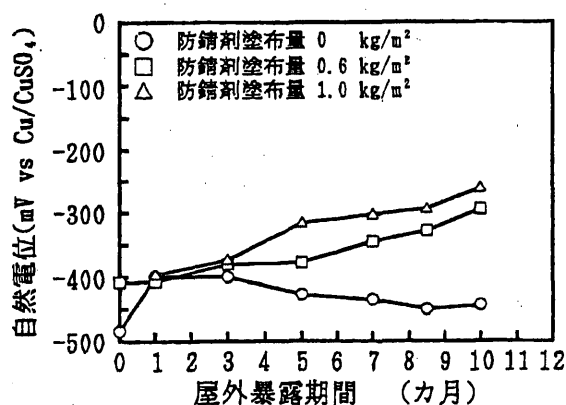


図-10 自然電位経時変化

mg/cm²（上端）、4 mg/cm²（下端）であった。さらに25mm地点の中性化した部分のコンクリートのpHは9.90であった。

3. 3 屋外暴露実験結果

(1) 自然電位

自然電位の経時変化を図-10に示す。この結果、暴露開始後約3か月目から自然電位の変化が見られ、防錆剤の塗布量が大きくなるにつれて自然電位が貴の方向へ大きく移行していることがわかる。一方、防錆剤を塗布していないものは、自然電位が卑の方向へ移行しているのが

わかった。

(2) 分極抵抗

分極抵抗の経時変化を図-11に示す。この結果、自然電位と同じように屋外暴露開始後約3か月目から分極抵抗の変化が見られ、防錆剤の塗布量が大きくなるに連れて分極抵抗が大きくなる傾向にあることがわかる。

4. 考察

10か月目の屋外暴露実験での自然電位、分極抵抗及び腐食電流値を表-2に示す。腐食電流値は、Stern-Geary の式(4)より算出した。

$$I_{corr} = K (1/R_p) \quad (4)$$

ここに、 I_{corr} : 腐食電流 (A/cm^2)

R_p : 分極抵抗 ($\Omega \cdot cm^2$)

K : 0.052 V. (Andrade⁶⁾)

腐食電流 (腐食速度) 値から鉄筋状態を評価した基準⁶⁾と防錆剤塗布量との関係を対比した結果を表-3に示す。この結果、防錆剤塗布量 1.0 kg/m^2 では鉄筋は完全な不動態状態にあり 0.6 kg/m^2 では不動態状態もしくは低程度の腐食状態にあることがわかった。

水溶液試験結果から鉄筋の状態を推測すると以下ようになる。予備供試体の中性化部分の pH は 9.90 であった。これを式(1)及び式(3)に代入すると不動態化電位は $V_r = -273 \text{ mV}$ (硫酸銅電極換算) であり、最小モル比は $M = 0.805$ となる。この最小モル比から鉄筋位置 (かぶり 20 ~ 30 mm) での亜硝酸イオン必要量を式(5)を用いて計算すると $W = 3.47 \text{ g}$ となる。

$$M = (W/46) / (3.33/35.5) \quad (5)$$

ここに、 W : 亜硝酸イオン量 (g)

46, 35.5 : 亜硝酸イオン及び塩素イオンの分子量

3.33 : 可溶性塩分量実測値 (g)

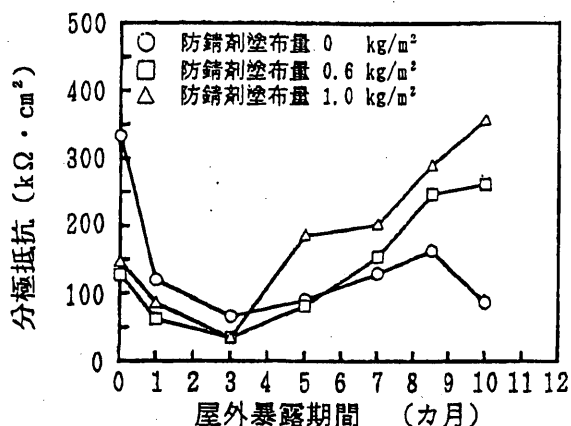


図-11 分極抵抗経時変化

表-2 屋外暴露10か月目の非破壊調査結果

防錆剤塗布量 (kg/m^2)	自然電位 硫酸銅電極換算 (mV)	分極抵抗 ($k\Omega \cdot cm^2$)	腐食電流 (腐食速度) ($\mu A/cm^2$)
0	-444	87	0.60
0.6	-294	262	0.20
1.0	-260	357	0.15

表-3 各防錆剤塗布量での腐食速度判定

腐食速度測定値 I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	腐食速度の判定	防錆剤塗布量 (kg/m^2)
0.1 ~ 0.2未満	不動態状態	1.0
0.2 以上 0.5以下	低から中程度の腐食速度	0.6
0.5 以上 1以下	中から高程度の腐食速度	0
1より大	激しい、高い腐食速度	-

ここでコンクリート表面が乾燥状態にあるが内部は含水している高架橋スラブの実構造物への防錆剤の施工を考慮して見かけの拡散係数を式(6)の δ 関数 (ガウス形波形⁷⁾) より求めた。

$$W(X, t) = \frac{S}{(\pi D t)^{1/2}} \exp\left(-\frac{X^2}{4 D t}\right) \quad (6)$$

ここに、 S : 塗布時の亜硝酸イオン量 (g)

D : 見かけの拡散係数 (m^2/h)

X : 任意距離 (m)

t : 経過時間 (h)

今、鉄筋位置、 $X = 27 \text{ mm}$ 、経過時間、 $t = 3.5$ か月 (試験体製作期間 0.5 か月 + 暴露期間 3 か月)

月)で亜硝酸イオンが鉄筋位置に到達したものと、この時の鉄筋位置での亜硝酸イオン量、 $W=0.01\text{ g}$ として見かけの拡散係数を算出すると $D=1.53\times 10^{-8}\text{ m}^2/\text{h}$ となる。この値を用いて防錆剤の各塗布量でのかぶり20~30mmの位置での亜硝酸イオン量経時変化を図-12に示す。なお、図中の破線は鉄筋防錆が働く最小の亜硝酸イオン量を表している。また、図-13には自然電位の経時変化をあらためて示しており、図中の破線は不動態化電位(Flade電位)となる。この結果、暴露10ヵ月目の時点での防錆剤塗布量が 1.0 kg/m^2 の供試体では、亜硝酸イオン量、 $W=3.47\text{ g}$ を超えており、また、自然電位も不動態化電位 -273 mV を超えて貴の方向にあることがわかった。

一方、塗布量が 0.6 kg/m^2 では、亜硝酸イオン量 3.47 g を超えるにはあと8ヵ月の期間が必要であるが自然電位値も不動態化電位 -273 mV に近い値を示しており、今後、不動態状態に移行するものと予想される。

このことより、水溶液実験結果から推測した鉄筋状況は屋外暴露供試体で見られる腐食速度判定結果と良く一致していることがわかった。

5. まとめ

- 1) 防錆剤の鉄筋防錆効果を知る手段として水溶液実験が提案される。
- 2) 水セメント比による見かけの拡散係数の違いによって鉄筋の再不動態化に至る期間が変動するが、中性化と塩害を受けている鉄筋コンクリート構造物に対しては、かぶりが30mm程度であれば、亜硝酸塩系防錆剤の塗布使用は有効であり、その塗布量としては 0.6 kg/m^2 以上で十分な防錆効果が得られるものと判断される。
- 3) 塩害のみを受けているコンクリートのpHを12.5と想定して同様な手法を用いて計算すると防錆剤を塗布して1年以内に鉄筋の不動態化を期待した場合、その塗布量は 0.3 kg/m^2 以上が必要となり、中性化と塩害を受けてい

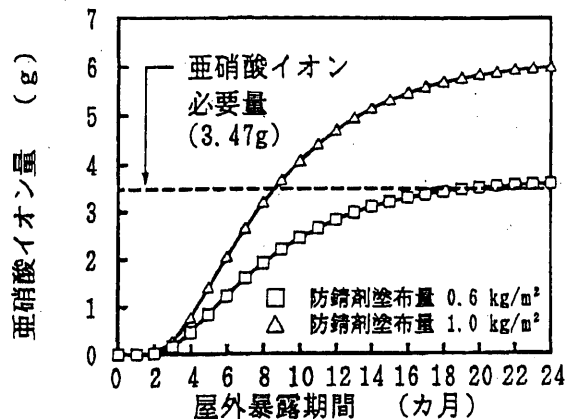


図-12 コンクリート深さ20~30mm
での亜硝酸イオン量経時変化

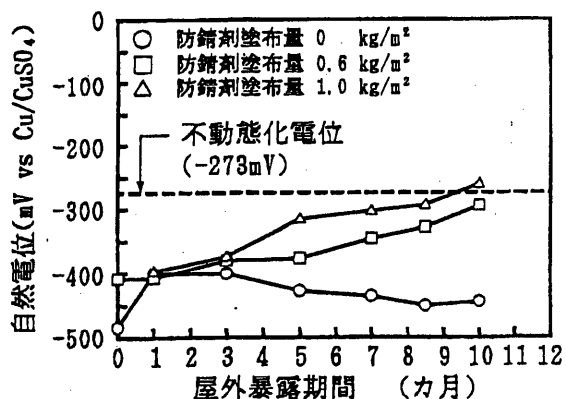


図-13 自然電位経時変化

る場合の半分の塗布量で鉄筋防錆効果が働くことが推測される。

参考文献

- 1) 細孝廣, 山崎聡, 村田佳寛: 防錆モルタルに関する研究, コンクリート工学論文集, Vol. 5, No. 1, 1994. 1
- 2) 福田杉夫, 村田佳寛, 鹿毛忠雄, 亀井雅弘: 中性化した鉄筋コンクリートの補修工法に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 19, No. 1, 1997
- 3) 太田和宏, 山城博隆ほか: 水溶液モデル試験における防錆剤の鉄筋腐食抑制効果, 第43回日本学会建材材料研究連合講演論文集, pp. 59-60, 1999. 9
- 4) 岡本剛ほか: 腐食反応とその制御(第3版), 産業図書, pp. 64-68, 1997
- 5) 近藤精一, 石川達夫, 安部郁夫: 吸着の科学, 丸善, pp. 101-108, 1997
- 6) 土木学会コンクリート委員会: 鉄筋腐食・防食および補修に関する研究の現状と今後動向, (社)土木学会, 1997. 12
- 7) 篠崎秀夫, 松森徳衛, 松浦武信: デルタ関数入門, 現代工学社, p. 3, 1993. 5

論文 断面修復による鉄筋腐食の抑制に関する研究

杉浦 章雄^{*1}・榊原 弘幸^{*2}・宮脇 賢司^{*3}・大崎 敬一^{*4}

要旨：塩害により劣化した鉄筋コンクリート構造物の断面修復においては、マクロセル腐食の発生が懸念されている。本研究では、打ち継ぎ部のある補修モルタル供試体を作製し、塩分浸漬、温冷乾湿繰り返し促進養生を行うことによって、塗布型および混和型の防錆材や断面修復材の種類による鉄筋腐食抑制効果を検討した。その結果、防錆材としては亜硝酸塩や亜硝酸塩を添加した防錆ペーストがもっとも高い腐食抑制効果を示した。また、防錆材と併用しない場合には、いずれの断面修復材も打ち継ぎ部に激しい腐食を発生させたが、断面修復材としての基本性能を確保している場合は、補修部分の腐食は抑制された。

キーワード：塩害、断面修復、鉄筋腐食、亜硝酸塩、塩化物イオン

1. はじめに

近年、コンクリート構造物の早期劣化が問題となっており、それにともない様々な補修が行われている。その中でも断面修復工法は、鉄筋コンクリート構造物の補修に多用されている。しかしながら、塩害によって劣化したコンクリート構造物の断面修復においては、既存コンクリート部と補修部が鉄筋を介して隣接するために、断面修復方法によっては新たな鉄筋腐食を引き起こし、所定の補修効果を得ることができないことが指摘されている^{1) 2)}。

そこで本研究では、断面修復材として小断面の修復に用いられる超速硬系のポリマーセメントモルタル、下面増厚等に用いられる低弾性率タイプの吹き付け用ポリマーセメントモルタル、大断面の修復に用いられるグラウト材の3種類を、防錆材としてキレート反応系、亜硝酸リチウム系、アミノアルコール系2種類および亜硝酸リチウム含有ポリマーセメントペーストの計5種類を、各条件で組み合わせ、基材部と

断面修復部が鉄筋を介して隣接するモルタル供試体を作製し、防錆材および断面修復材による鉄筋の発錆抑制効果を評価した。

2. 実験概要

2. 1 供試体概要

鉄筋の発錆試験に用いた供試体は、日本建築学会「鉄筋コンクリート造建築物の耐久性調査・診断および補修指針(案)・同解説」³⁾の付1. 3鉄筋コンクリート補修用防錆材の品質基準(案)に準じて作製した。供試体の概略図を図-1に示す。

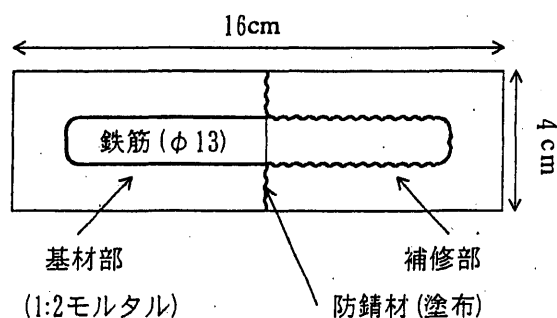


図-1 供試体概略図

- * 1 住友大阪セメント(株) セメント・コンクリート研究所 研究員(正会員)
- * 2 住友大阪セメント(株) セメント・コンクリート研究所 主任研究員(正会員)
- * 3 住友大阪セメント(株) セメント・コンクリート研究所 研究員
- * 4 住友大阪セメント(株) セメント・コンクリート研究所 研究員

表-1 断面修復材の基本物性

断面修復材	分類	W/C (%)	S/C	P/C (%)	曲げ強度 (N/mm ²)	圧縮強度 (N/mm ²)	長さ変化 (%)
P	小断面用 超速硬系PCM	25	1.5	7	6.5	27.4	0.04
S	下面増厚用 低弾性率PCM	44	1.5	9	8.7	36.4	0.08
G	大断面用 グラウト材	40	2.0	0	9.0	48.8	0.04
日本建築学会「断面修復用ポリマーセメントモルタル品質基準(案)」		—	—	—	6.0以上	20.0以上	0.15以下

2.2 使用材料

鉄筋は、JIS K 6205の付属書2に規定されている丸鋼 SR235のφ13×130mmのものを研磨紙で研磨し、アセトンにより脱脂し、使用した。

基材部として、普通ポルトランドセメントを用いたS/C=2, W/C=65%のモルタルを使用した。

補修部分には、断面修復材として、小断面の修復に用いられる左官用の超速硬系ポリマーセメントモルタル、下面増厚等に用いられる低弾性率タイプの吹き付け用ポリマーセメントモルタル、大断面の修復に用いられるグラウト材の3種類を使用した。使用した断面修復材の基本物性を表-1に示す。いずれも日本建築学会で規定されている「断面修復用ポリマーセメントモルタル品質基準」相当を満たすものである。

防錆材には、キレート反応系、亜硝酸リチウム系、アミノアルコール系2種類および亜硝酸リチウム含有ポリマーセメントペーストの計5種類を使用した。使用した防錆材の基本物性を表-2に示す。C, A1, PPは塗布型, A2は混和型, Nは塗布・混和両用型である。

2.3 養生および促進腐食条件

養生および促進腐食は、日本建築学会「鉄筋コンクリート造建築物の耐久性調査・診断および補修指針(案)・同解説」の付1.3鉄筋コンクリート補修用防錆材の品質基準(案)の防錆性試験方法に従った。工程を図-2に示す。JIS R 5201に準じて1:2モルタルで基材部を成形し、

表-2 防錆材の基本物性

防錆材	種類	比重	pH
C	キレート反応型	1.05	1.9
N	亜硝酸リチウム	1.15	10.5
A1	アミノアルコール	1.15	11.0
A2	アミノアルコール	1.05	10.0
PP	亜硝酸リチウム 含有PCM*	1.78	11.3

* 亜硝酸リチウム添加量1.5wt%/粉体

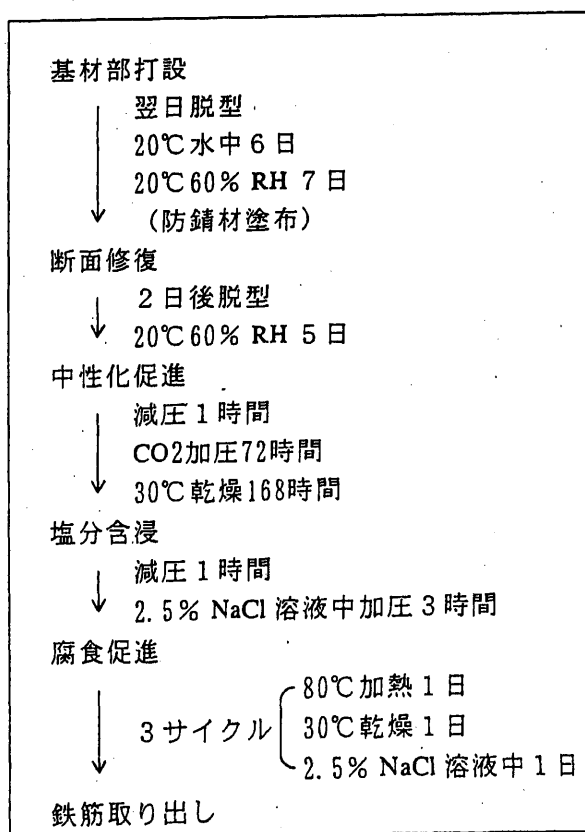


図-2 養生および腐食促進工程

20℃, 80% RH 中で1日養生した後脱型した。その後, 20℃水中で6日間および20℃, 60% RH 中で7日間養生し, 基材とした。むき出しの鉄筋を再度研磨紙で研磨し, 塗布型防錆材を基材部界面と補修部の鉄筋表面に塗布後, 断面修復材を成形した。混和型防錆材は, 断面修復材混練りに混練り水と一緒に添加した。成型後, 20℃, 80% RH 中で2日間養生した後脱型した。その後, 20℃, 60% RH 中で5日間養生した。

促進腐食は, 真空ポンプで20℃中1時間脱気後, 二酸化炭素を72時間加圧注入し, 中性化を行った。さらにその後, 30℃中で168時間乾燥後, 20℃中1時間脱気, 2.5%塩化ナトリウム溶液中で3時間加圧含浸させた。80℃密封加熱, 30℃乾燥, 20℃2.5%塩化ナトリウム溶液浸漬を各1日ずつ計3日を1サイクルとして, 乾湿繰り返しを3サイクル繰り返した。その後, 割裂して鉄筋を取り出し, 10%クエン酸二アンモニウム溶液中で1分間錆落とし後, アセトンで洗浄し, 鉄筋の発錆面積を測定した。防錆率は, 補修部分を基材部と同じもので修復した比較用供試体を基準とし, 基材部と補修部に分けて, 次式のとおりに計算した。

$$\text{発錆率 (\%)} = \frac{\text{棒鋼の発錆面積}}{\text{棒鋼の有効面積}} \times 100$$

$$\text{防錆率 (\%)} = \frac{\text{比較用発錆率} - \text{補修用発錆率}}{\text{比較用発錆率}} \times 100$$

なお, 発錆状況は各試験シリーズ毎に変動することが予想されたので各シリーズに比較用供試体を作製し, 防錆率を計算した。

3. 実験結果と考察

3.1 断面修復材の影響

断面修復材種類と鉄筋の防錆率の関係を図-3に示す。基材部の防錆性は, 断面修復材の種類によって大きな変化が見られず, 比較用供試体と同レベルの発錆を示した。一方, 補修部の

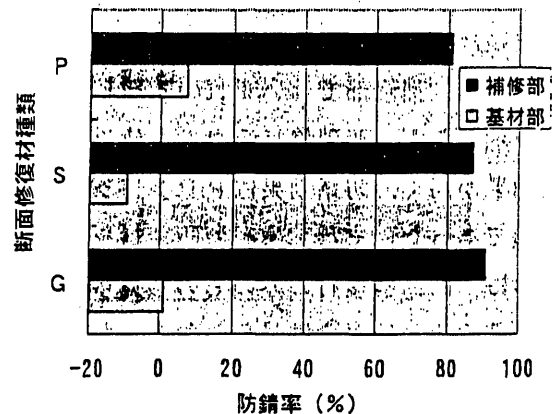


図-3 断面修復材の種類と鉄筋防錆率の関係

防錆性は, 種類による大きな変化は見られなかったが, 比較用供試体と比べると高い防錆性を示した。また, すべての断面修復材において比較用供試体と大きく異なり, 打ち継ぎ部分に激しい腐食が見られた。これは, 異種材料を打ち継いだためにマクロセル腐食が生じたものと考えられる⁴⁾⁵⁾。一例として, 図-4に比較用供試体と断面修復材Pを使用した供試体の発錆状況を示す。いずれも鉄筋3本の展開図で, 中央に打ち継ぎ部があり, 左側が基材部, 右側が補修部となるように表示している。淡色部分が点錆を, 濃色部分が面錆を示している。比較用供試体で, 基材部よりも補修部に発錆が広く見られたのは, 若材齢で促進試験を開始するためと考えられる。

3.2 塗布型防錆材の影響

塗布型防錆材は, 補修側鉄筋表面とモルタルの打ち継ぎ部に, ポリマーセメントペースト系防錆材PPは約2mm厚に, その他のものは約100g/m²を2回塗布した。断面修復材はいずれもSを用いた。塗布型防錆材と鉄筋の防錆率の関係を図-5に示す。基材部では, 亜硝酸リチウムを使用したNとPPで高い防錆効果が見られたものの, 他の防錆材では比較用供試体と大きな差が見られなかった。これは, 亜硝酸リチウムが他の防錆材よりも高い浸透性を持つためと考えられる。アミノアルコール系の防錆材も浸透性のあることがいわれているが⁶⁾, 今回の

試験方法では、塗布後から促進試験までの時間が短いために十分浸透していないものと思われる。一方、補修部ではいずれの防錆材も防錆効果を示したが、亜硝酸リチウムを使用したものの効果が高く、防錆効果は $PP > N > C > A1$ の順であった。また、塗布型防錆材を使用したものは、断面修復材のみのものに見られた打ち継ぎ部の激しい腐食は見られなかった。これは、塗布型防錆材が基材部に浸透するために、打ち

継ぎ部の電位変化が緩慢になったためと考えられる。

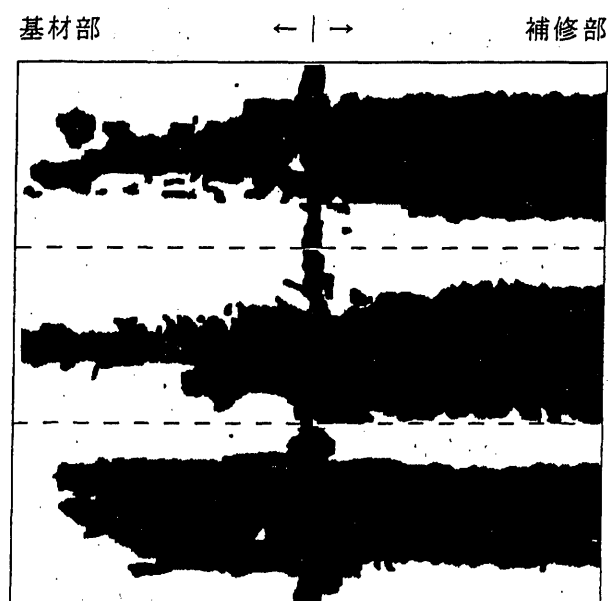
3. 3 混和型防錆材の影響

混和型防錆材の場合、断面修復材の物性への影響が危惧されるので、添加量と初期物性の関係を確認した。断面修復材 S に混和した結果を図-6 に示す。亜硝酸リチウム系のものは最適があるが、添加によって初期強度が上がる傾向が見られた。一方、アミノアルコール系のは、添加によって初期強度が低下する傾向が見られた。しかしながら、いずれにおいても少量添加においては大きな悪影響はなく、実用上問題ないものと考えられる。

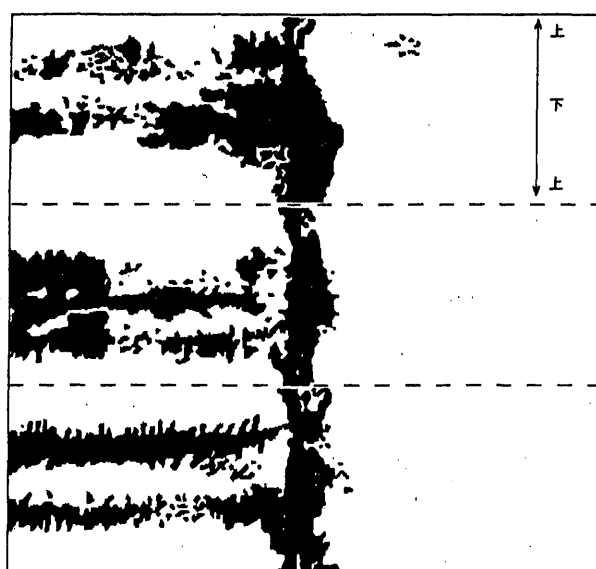
次に、断面修復材 S に対し混和型防錆材を 1 wt% 添加したときの混和型防錆材と鉄筋の防錆率の関係を図-7 に示す。いずれの防錆材においても防錆効果が見られたが、塗布型と同様にその効果は $N > A2$ の順で、亜硝酸リチウム系の防錆効果が高かった。

3. 4 基材部に内包塩分を含む場合

実構造物の補修においては、完全な塩分含浸部の除去は難しいことが考えられるので、基材コンクリートに内包塩分が残存している場合を想定し、基材部のモルタルに塩化物イオン量で 1.5 kg/m^3 に相当する NaCl を打設時に添加した。内包塩分含有供試体での、塗布型防錆材



比較用供試体



断面修復供試体

淡色部分：点錆，濃色部分：面錆

図-4 鉄筋発錆状況

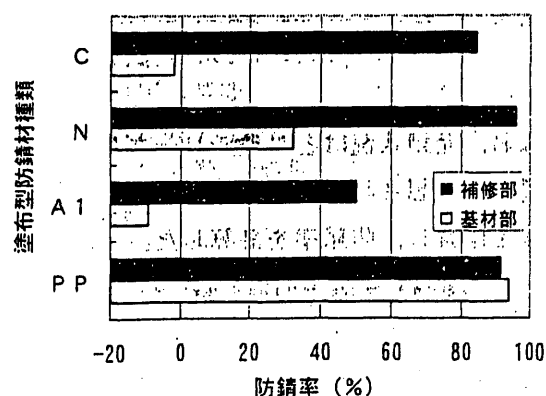


図-5 塗布型防錆材の種類と鉄筋防錆率の関係

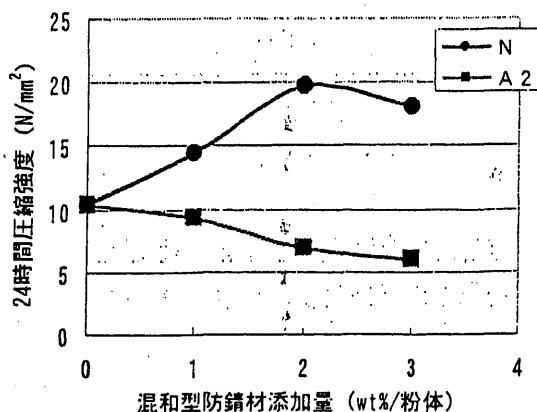


図-6 混和型防錆材の添加量と断面修復材の初期強度の関係

と鉄筋の防錆率の関係を図-8に示す。本シリーズでは、基材部に内包塩分を含有した1:2モルタル、断面修復部に内包塩分を含有しない1:2モルタルを使用したものを比較用供試体として用いた。比較用供試体以外の断面修復材には、Sを使用した。塗布型防錆材を用いず、断面修復材Sのみで補修したものは、内包塩分がない場合と同様に打ち継ぎ部に激しい腐食が見られ、補修部には発錆があまり見られなかった。また、基材部においても内包塩分がない場合に比べ腐食は激しくなっていたものの、発錆面積ではあまり変化が認められなかった。一方、塗布型防錆材の種類による影響は、内包塩分がない場合と若干変化はあるものの、ほぼ同様に亜硝酸リチウムを使用したNとPPで高い防錆効果が見られた。内包塩分の含有の有無による発錆面積に大きな変化が見られないのは、試験養生期間が短いために、促進養生時の塩水含浸の影響の方が大きくでたためと考えられる。

次に、内包塩分含有時のより高い防錆効果を検討するために、最も防錆効果の高かった亜硝酸リチウム系防錆材Nを塗布と混和で併用した場合の防錆性を評価した。各使用方法による鉄筋の防錆率との関係を図-9に示す。断面修復材にはSを使用した。亜硝酸リチウム系防錆材Nを塗布と混和で併用することによって、単独使用よりも優れた防錆効果が得られた。併用時

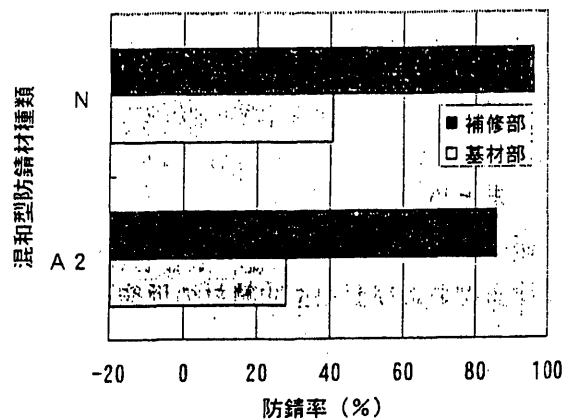


図-7 混和型防錆材の種類と鉄筋防錆率の関係

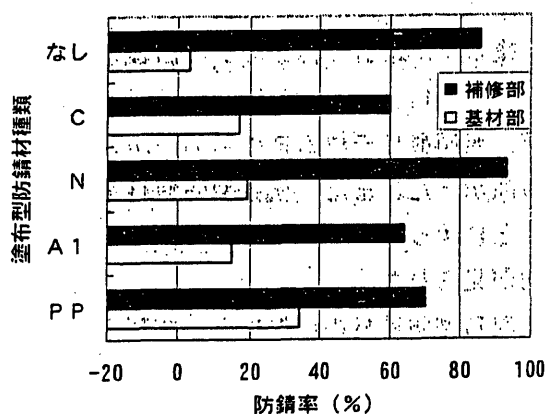


図-8 塗布型防錆材の種類と鉄筋防錆率の関係 (内包塩分含有時)

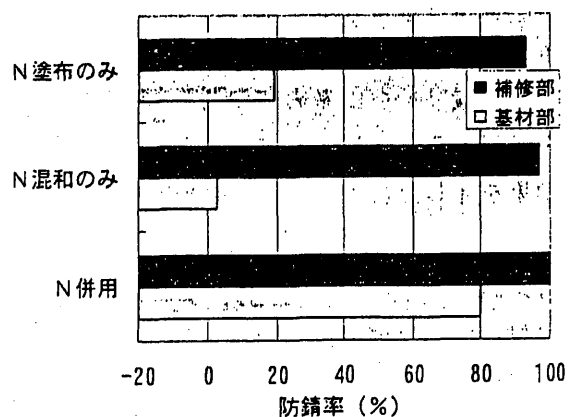


図-9 防錆材の使用方法和鉄筋防錆率の関係 (内包塩分含有時)

の鉄筋発錆状況を図-10に示す。打ち継ぎ部に若干の発錆が見られたが、その腐食は軽微なものであった。

4. まとめ

本研究では、断面修復工法における断面修復材と塗布型および混和型防錆材の種類による鉄筋腐食への影響を検討した。以下に得られた結果を示す。

- 1) 断面修復材の種類による影響は、断面修復材としての基本性能を満たしていれば、その防錆効果に大きな違いは認められなかった。ただし、断面修復材単独で使用的場合は、打ち継ぎ部に局所的な腐食を生じた。
- 2) 塗布型防錆材の種類による影響は、いずれの防錆材においても防錆効果は認められたが、亜硝酸リチウム系のものの防錆効果が最も高かった。また、塗布型防錆材を使用することによって打ち継ぎ部の腐食を抑制する傾向が見られた。
- 3) 混和型防錆材の添加によって断面修復材の物性は若干変化するが、少量添加では実用上問題のない範囲であった。
- 4) 混和型防錆材の種類による影響は、塗布型と同様に、いずれの防錆材においても防錆効果が認められたが、亜硝酸リチウム系のものの防錆効果が最も高かった。
- 5) 内包塩分を含有する基材部に対しても、塗布型防錆材は防錆効果を示した。
- 6) 亜硝酸リチウム系の防錆材は、塗布と混和を併用することによって、より効果的な防錆効果を示した。

参考文献

- 1) 出村克宣, 大濱嘉彦, 伊部 博: 補修後5年を経過した鉄筋コンクリート造建物の鉄筋腐食, コンクリート構造物の補修工法と電気防食に関するシンポジウム論文報告集, pp. 29-32, 1994. 10

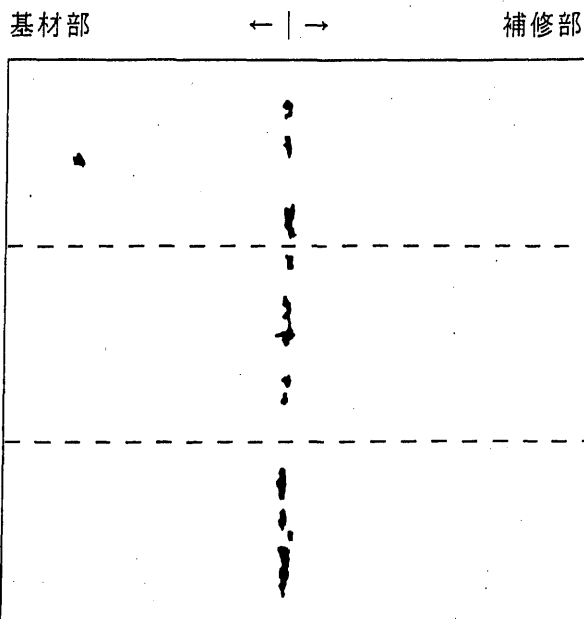


図-10 亜硝酸リチウム系防錆材Nの塗布・混和併用時の発錆状況

- 2) 宇仁管康行, 榊田佳寛, 地頭蘭 博, 藤井和俊: 塩害により劣化した鉄筋コンクリートの補修方法に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 19, No. 1, pp. 1165-1170, 1997. 6
- 3) 日本建築学会: 鉄筋コンクリート造建築物の耐久性調査・診断および補修指針(案)・同解説, 日本建築学会, pp. 186-194, 1997. 1
- 4) 守分敦郎, 長滝重義, 大即信明, 宮里心一: 断面修復が鉄筋のマクロセル腐食におよぼす影響, コンクリート構造物の補修工法と電気防食に関するシンポジウム論文報告集, pp. 7-14, 1994. 10
- 5) 上條達幸, 徳重英信, 川上洵: ポリマーセメントモルタルによる鉄筋防錆に関する研究, セメント・コンクリート論文集, No. 53, pp. 669-674, 1999.
- 6) Maeder, U.: A New Class of Corrosion Inhibitors for Reinforced Concrete, Proceedings of the 3rd CANMET/ACI International Conference on Concrete in Marine Environment, ACI SP 163-10, pp. 215-232, 1996