

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㈱中央研究所（正会員）

*2 日産化学工業㈱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

要 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 ₂ 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。

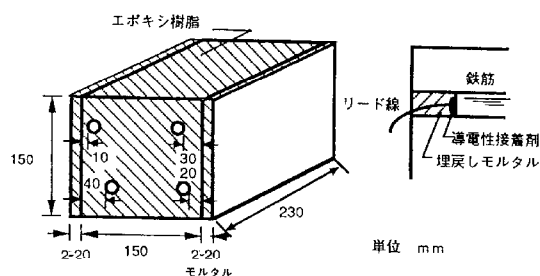


図-1 供試体の形状

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、モルタルの調査と物性

コンクリートとモルタルの調査と物性を表-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カ所に暴露した。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 コンクリートの調査と試験結果

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	AE 剤			
0.3	60	47	308	185	834	942	0.068	18.0	4.4	305
1.5							0.055	18.0	4.6	300
4.0							0.037	18.5	4.4	293

表-3 モルタルの調査と試験結果

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 ₂ 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

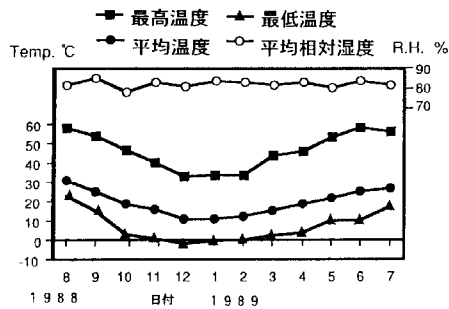


図-2 温室内の温度・湿度

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。

ま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碎し、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		
モルタル	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。

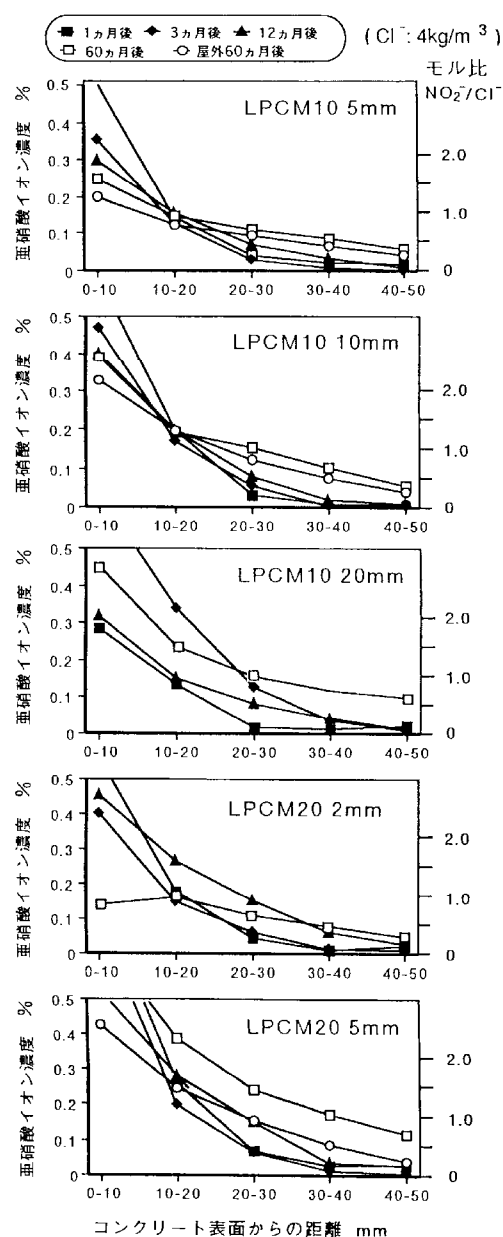


図-3 亜硝酸イオンの拡散

(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

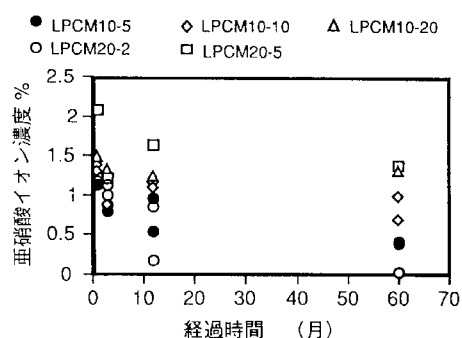


図-4 モルタル中の亜硝酸イオン濃度

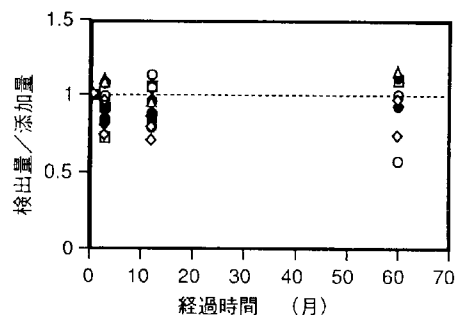


図-5 亜硝酸イオンの収支

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げ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

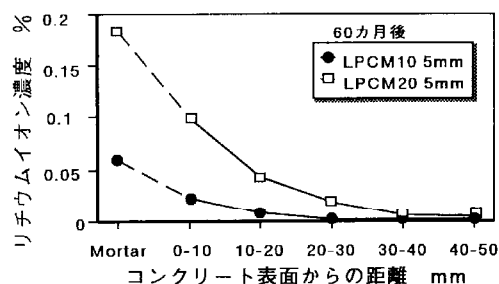


図-6 リチウムイオンの拡散

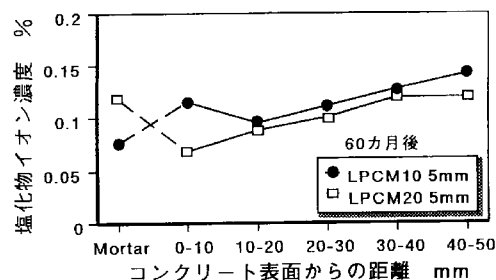
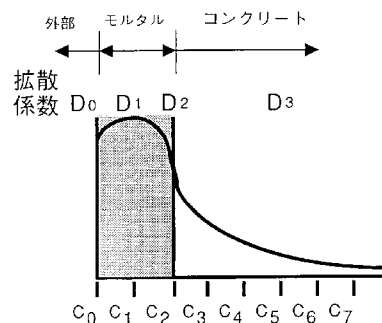


図-7 塩化物イオンの移動

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

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

$$C_6 \leftarrow C_5 + D_3 \times \Delta t / \Delta x^2 \times (C_5 - C_6) + D_3 \times \Delta t / \Delta x^2 \times (C_7 - C_6)$$

図-8 拡散モデル

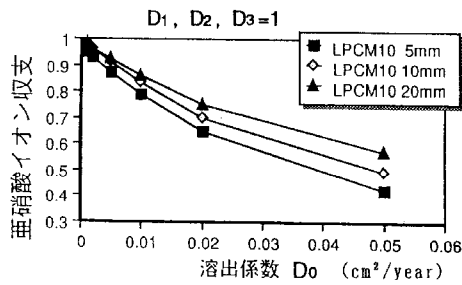


図-9 溶出係数と亜硝酸イオンの残存率-60ヶ月後-

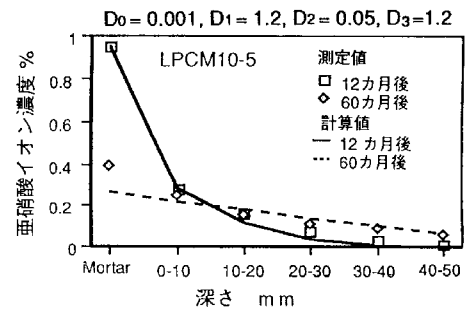


図-11 拡散シミュレーション

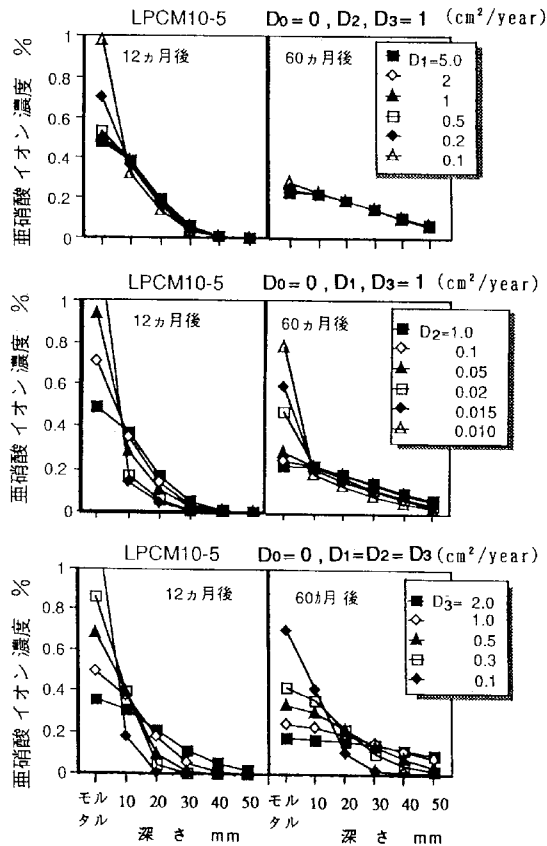


図-10 拡散係数と拡散シミュレーション

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ため相殺して 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良好に一致することが、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

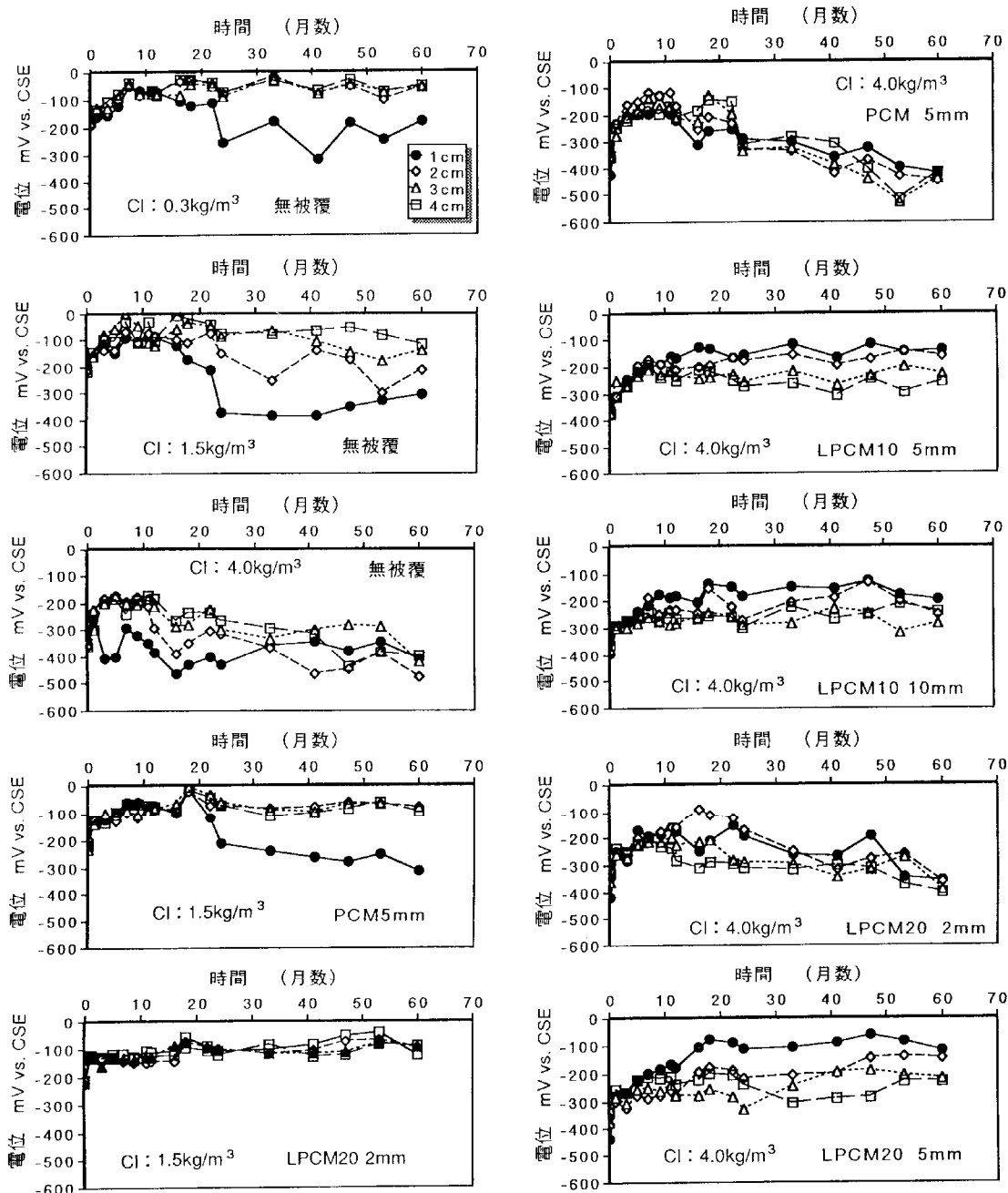


図-12 自然電極電位の変化—温室暴露—

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

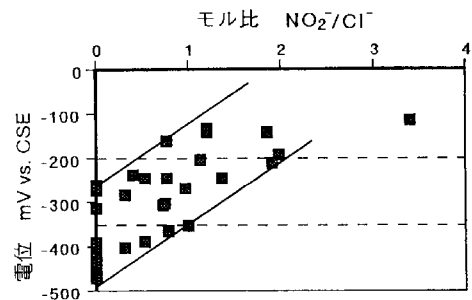


図-13 電位とモル比の関係-材齢60 ヶ月-

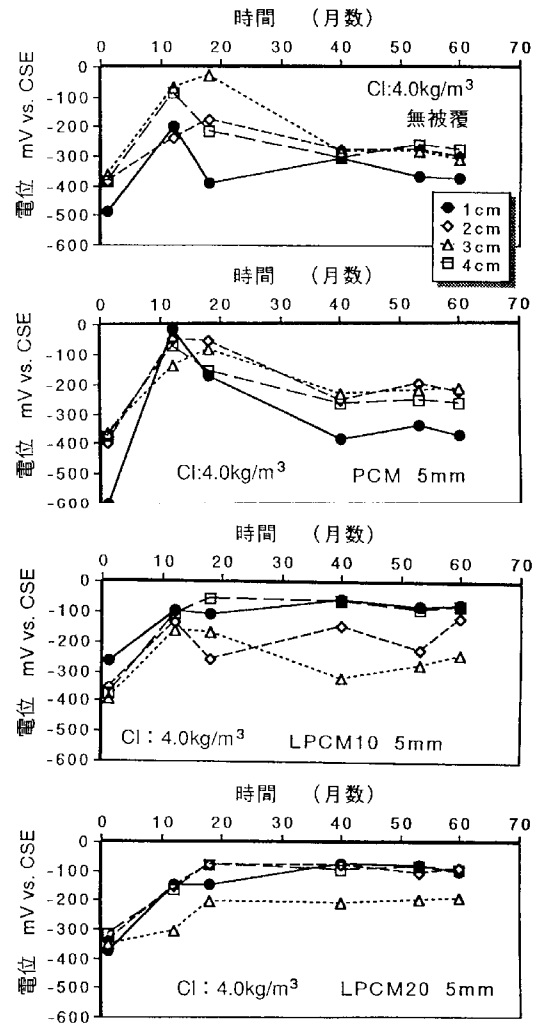


図-14 自然電極電位の変化-屋外暴露-

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

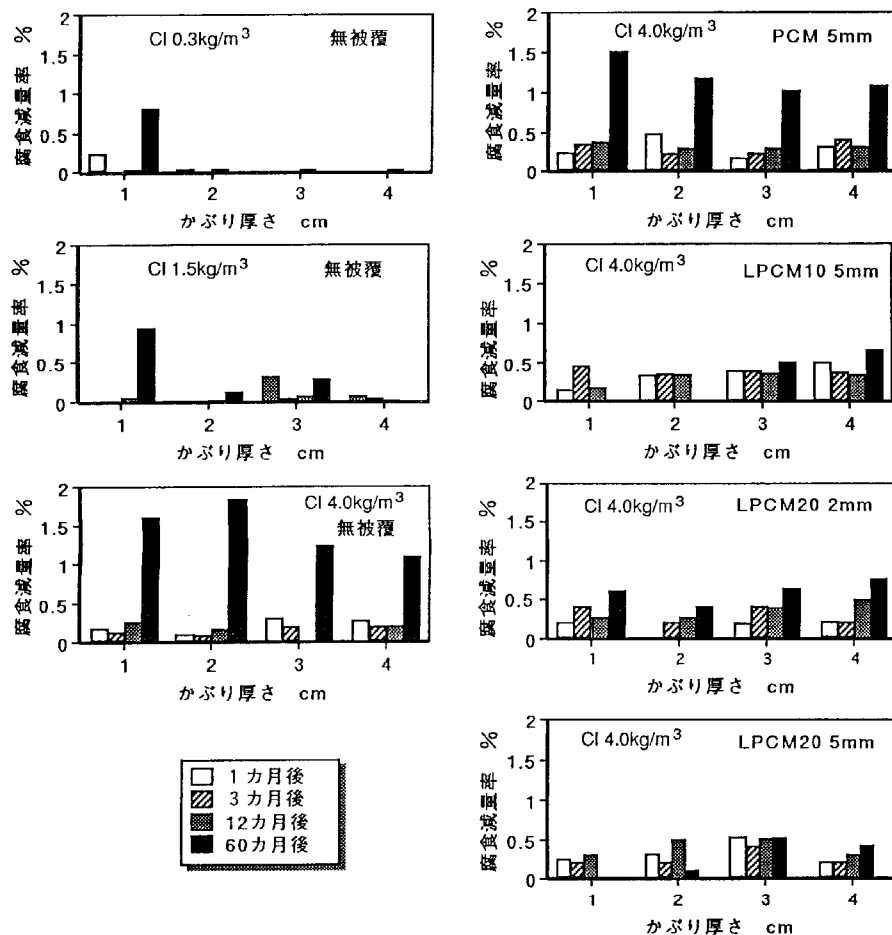


図-15 腐食減量

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

- 号, V-13, pp. 51~60, 1990. 8
- 3) 芳志健ほか：亜硝酸塩系防錆剤による塩化物含有コンクリート中の鉄筋防食手法に関する研究, 日本建築学会大会学術講演梗概集 A, pp. 215~216, 1991
- 4) 友澤史紀ほか：防錆剤の低圧注入による鉄筋防食工法の開発, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 14, No. 1, pp. 793~796, 1992
- 5) 北川明雄ほか：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, No. 43, pp. 520~525, 1989
- 6) 堀孝廣ほか：亜硝酸塩含有モルタルの中性化抑制効果, セメント・コンクリート論文集, No. 45, pp. 550~555, 1991
- 7) A.M. Rosenberg, et al. : The Inhibition of Chloride-Induced Corrosion in Reinforced Concrete by Calcium Nitrite, American Society for Testing and Materials, 1980
- 8) 梶田佳寛ほか：コンクリート中への塩化物浸透速度に関する実験, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 10, No. 2, pp. 493~498, 1988
- (原稿受理年月日：1993年7月12日)

A Study on the Corrosion Inhibiting Effect of Mortar with High Nitrite Content

Takahiro Hori, Satoshi Yamasaki, Yoshihiro Masuda

Concrete Research and Technology, Vol. 5, No. 1, Jan. 1994

Synopsis This paper reports the effect of coating the concrete surfaces with mortar of high nitrite content on corrosion protection of reinforcing bars within concrete containing chlorides. Accelerated corrosion tests in a glass house and outdoor exposure tests were conducted over a period of 5 years. Specimens were made with using concrete containing 0.3~4.0 kg/m³ chlorides. Reinforcing bars were embedded with different cover depths in the specimens, the surfaces of which were coated with mortar of high nitrite content. The measurement of the half-cell potentials indicated that, starting from those with thin cover, the corrosion-inhibiting environment gradually surrounds the bars in the specimens as the nitrite ions permeate the concrete. Weight losses by corrosion of the reinforcing bars were embedded in the specimens with mortar of high nitrite content were less than those of specimens uncoated or coated with polymer cement mortar. It was confirmed that the mortar coating with high nitrite content is effective in protecting reinforcing bars from corrosion in concrete in which chloride ions have already penetrated.

Keywords : corrosion, chlorides, inhibitor, nitrite, permeate, mortar coating