

# 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

## A STUDY ON THE PROTECTION OF STEEL IN CONCRETE BY PENETRATIVE CORROSION INHIBITOR

小林明夫\*・牛島 栄\*\*・家室育夫\*\*\*・越川松宏\*\*\*\*

By Akio KOBAYASHI, Sakae USHIJIMA, Ikuo KAMURO and Matsuhiro KOSHIKAWA

Concrete structures are damaged by the corrosion of reinforcing bars due to chlorides in concrete, when cover thickness is not sufficient, or when the quality of concrete is poor.

Therefore they often need repair even at early stage of their life span. This paper described that coating of concrete surface with a corrosion inhibitor, which spreads into concrete by diffusion, is an effective repair method. In this study, corrosion tests were conducted taking such factors as  $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$  ratio and  $\text{NO}_2^-$  diffusion.

*Keywords*: repair, penetrative corrosion inhibitor, corrosion, monitoring

### 1. 序 論

コンクリート構造物が受ける塩害を大別すると、コンクリートの練りませ時における除塩不足の海砂の使用や塩化カルシウム系混和剤の大量使用などによって、コンクリート中に許容量以上の塩化物が含まれることにより鋼材が腐食する内的塩害と、構造物が海岸近くに位置する場合に飛来海塩粒子がコンクリート表面に付着し、乾湿の繰り返しや、拡散によって塩化物がコンクリート内部に浸透することにより鋼材が腐食する外的塩害とがある。これらの塩害対策として、近年アメリカを中心としてあらかじめコンクリート内部に高性能防錆剤を大量に添加して、塩化物の侵入によって生じる腐食を抑制しようとする試みが見られており、2例ほどの報告がある。

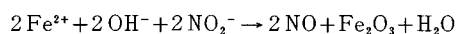
たとえば、Y. P. Virmani<sup>1)</sup> によれば、 $\text{NO}_2^-$  とコンクリート中の  $\text{Cl}^-$  のモル比が0.8以上であれば、十分な防錆効果を示しているとされている。

また、A. L. Walitt<sup>2)</sup> によれば、高性能防錆剤をたとえばコンクリート1 m<sup>3</sup> 当たり約19.8 l 混入すると、コンクリート中の塩素量が、7.71 kg/m<sup>3</sup> 以上になっても腐食が生じないとしている。

しかし、高性能防錆剤の主成分である亜硝酸カルシウムはコンクリートの強度発現を促進する反面、スランプロスが大きくなることやコンクリートコストが20~25%程度高くなる等の問題点がある。

そこで著者らは、上記の問題点を解決する有効な手段の1つとして、建設後に亜硝酸塩をコンクリート構造物の表面に塗布することによって、鉄筋周辺に浸透させ、腐食を抑制する方法を試みている<sup>3)-6)</sup>。

亜硝酸塩の防錆機構についてはRosenberg, R. A.<sup>7)</sup> は、下式のように $\text{NO}_2^-$  イオンと $\text{Fe}^{2+}$  イオンが反応して $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の生成沈殿と不動態の形成が生じ、 $\text{Fe}^{2+}$  の移動が阻害されることによって鉄筋の腐食を抑制している。



しかし、亜硝酸塩系防錆剤のコンクリート中の鉄筋の防食に対する有効性は認められるが、Lewis<sup>8)</sup> によれば十分な濃度を満足する場合には防錆効果として有効であるが、不十分な場合には局部的腐食が生じているとしている。

\* 正会員 日本国土開発(株)エンジニアリング本部副部長(前・(財)鉄道総合技術研究所)(〒107 港区赤坂4-9-9)

\*\* 正会員 (株)青木建設技術本部研究所主任研究員(前・(財)鉄道総合技術研究所)(〒150 渋谷区渋谷2-18-8)

\*\*\* 正会員 (株)小野田開発研究所主任研究員(〒135 江東区豊洲1-1-7)

\*\*\*\* 正会員 (株)小野田開発研究所研究員(同上)

本論文では、コンクリート中に存在する塩化物により生じる腐食の抑制を目的として、亜硝酸塩のコンクリート表面への塗布による防食効果について検討した。

2. 腐食抑制剤の内添による防錆効果の確認

塗布した場合のコンクリート中の鉄筋腐食を抑制するために必要な亜硝酸塩（以下腐食抑制剤と記す）の NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> モル比を検討する予備実験として、腐食抑制剤の内添による腐食抑制効果を得る NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> モル比を確認した。

モル比の計算は、混入による Cl<sup>-</sup> イオンの濃度を C<sub>Cl</sub>、鉄筋位置での NO<sub>2</sub><sup>-</sup> イオン濃度を C<sub>NO<sub>2</sub></sub> として、次式より NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> モル比を算出した。

$$NO_2^-/Cl^- \text{ (モル比)} = \frac{C_{NO_2^-}/NO_2^- \text{ の分子量}}{C_{Cl^-}/Cl^- \text{ の分子量}} \dots (1)$$

(1) 試験概要

腐食抑制剤をあらかじめ内添してコンクリート中の鉄筋の腐食を抑制する場合の腐食抑制剤の必要量 (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> モル比) を確認するために、表—1 に示すように NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> モル比を 0, 0.82, 1.64, 2.47 の 4 水準として、コンクリート中に亜硝酸塩と Cl<sup>-</sup> イオンを混入した供試体を、JIS A 6205 (コンクリート中の鉄筋の促進腐食方法) を参考とし、オートクレーブ養生を 4 サイクル行って NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> モル比と腐食抑制効果を検討した。

a) 供試体の作製

コンクリートの配合を表—2 に示す。

セメントは比重 3.16 の普通ポルトランドセメント、細骨材は小笠産川砂、粗骨材は最大寸法 20 mm の岩瀬産砕石を用いた。

供試体の形状は、図—1 に示すように、かぶり 10 mm の位置に JIS A 6205 に規定するみぎ棒鋼 φ10×100 mm を埋め込んだ。なお、両端から 5 mm ずつ露出した鉄筋は、エポキシ樹脂にてシールを行った。

b) 腐食促進試験方法

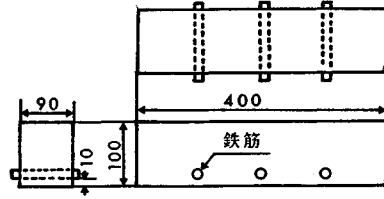
コンクリート中の鉄筋の腐食促進試験方法としては、

表—1 要因と水準 (表中の数字は NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> モル比を示す)

Cl <sup>-</sup> 量 (g/m <sup>3</sup> )	腐食抑制剤の量 (kg/m <sup>3</sup> )											
	0	1.8	3.7	5.6	7.4	11.2	15.5	16.7	31.0	46.5	62.0	93.0
364	0	0.82	1.64	2.47								
728	0	0.82		1.64	2.47							
1092	0		0.82		1.64		2.47					
3034	0					0.82		1.64	2.47			
6068	0						0.82			1.64	2.47	

表—2 コンクリートの配合

W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )			
		W	C	S	G
70	50	173	247	932	938



図—1 供試体の形状・寸法 (mm)

温度、湿度、その繰り返し変化など多くの試みがなされているが、本試験においてはオートクレーブによる促進試験 (180°C, 10 kgf/cm<sup>2</sup>) を 4 サイクル行った。

一般的なオートクレーブでは、水中浸漬を 1 日としているが、鉄筋腐食のモニタリングとして分極抵抗および自然電極電位を測定するため、これらの測定では温度および含水率の影響が大きいことを考慮して水中浸漬 (20°C) を 2 日間行った。

(2) 測定項目および測定方法

a) 自然電極電位の測定

ASTM C 876-77 に従い、照合電極として硫酸銅電極 (CuSO<sub>4</sub>) を用いて測定した。

b) 分極抵抗の測定

鉄筋の分極抵抗は、直流分極法、矩形波電流分極抵抗方法、交流インピーダンス法あるいはクロスタット法があるが、本試験では宮川ら<sup>9)</sup>の矩形波電流分極抵抗方法における短い周波数 (0.1 Hz) により硫酸銅電極 (CuSO<sub>4</sub>) と対極として白金電極 (Pt) を用いて測定した。

c) 鉄筋の腐食面積率の測定

腐食促進試験後に鉄筋を供試体から取り出し、図—1 に示すように供試体の両側から 5 mm ずつ露出した鉄筋の腐食部分を除いて、腐食面積を測定した。

測定にあたっては、日本コンクリート工学協会「コンクリート中の鋼材の腐食評価方法 (案)」に準じて、腐食面積率 (%) = 評価の対象部分の腐食面積 (cm<sup>2</sup>) / 全面積 (cm<sup>2</sup>) を求めた。

d) 鉄筋の腐食減量の測定

腐食面積測定後、鉄筋を、15% クエン酸アンモニウム 20°C 水溶液に 2 日間浸漬して腐食生成物を除錆し、腐食減量 (%) = (試験前重量 - 腐食生成物除錆後の重量) (mg) / 試験前重量 (mg) により求めた。

なお、重量を測定する場合には露出した鉄筋の腐食減量も含まれた。

e) コンクリート中の NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 分析

NO<sub>2</sub><sup>-</sup> の分析は、試験採取粉碎後に煮沸抽出し、JIS K 0102 に従いナフチルアミン吸光度法によって定量分析した。

f) コンクリート中の Cl<sup>-</sup> 分析

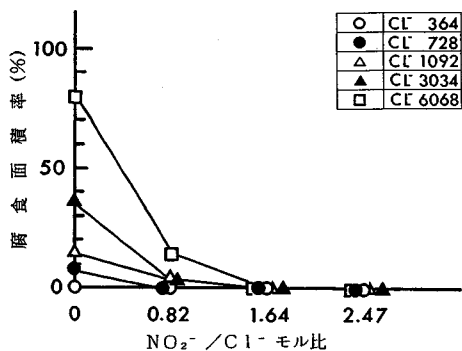


図-2 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> モル比と腐食面積率の関係

Cl<sup>-</sup> の分析は、日本コンクリート工学協会「硬化コンクリート中に含まれる塩分分析方法 (案)」に基づいて行った。

(3) 試験結果

a) モル比と腐食面積率の関係

たとえば図-2 に示すように、あらかじめ塩分混入量 Cl<sup>-</sup> イオン換算で 3 000 g/m<sup>3</sup> 程度混入した場合には、腐食抑制剤の無混入の場合の腐食面積率が 40 % に対して、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> モル比が 0.82 以上あれば、腐食面積率が 4 % 程度となり腐食抑制効果が認められた。

特に、腐食抑制剤を NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> モル比で 1.64 以上混入した場合は、腐食面積率は 0 % となった。

これらのことから、あらかじめコンクリート中に塩化物が存在する場合に腐食抑制剤を内添すれば、鉄筋の腐食抑制効果が十分に認められると考えられる。

b) モル比と腐食減量の関係

図-3 に示すモル比と腐食減量の関係から、モル比 1.64 以上の場合において図-2 に示すように腐食面積率がほぼ 0 % であるにもかかわらず、図-3 で腐食減量が 8 mg/cm<sup>2</sup> を示している理由として、腐食減量の測定において供試体の両端から 5 mm ずつ露出した鉄筋の腐食減量も含まれているためと考えられる。

すなわち、初期の塩化物混入量が Cl<sup>-</sup> イオン換算で

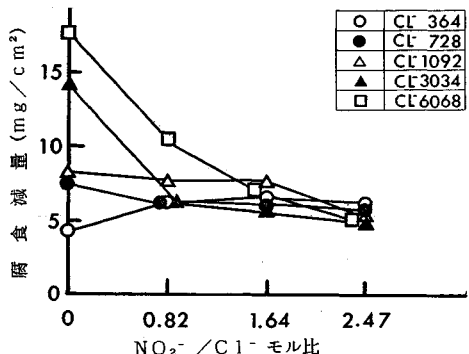


図-3 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> モル比と腐食減量の関係

土木学会の許容塩分量の基準値の 10 倍、20 倍の 3 000 g/m<sup>3</sup>、6 000 g/m<sup>3</sup> 混入された場合で、腐食抑制剤の混入量がモル比で 0.82 以上であれば、腐食による重量減少量は著しく減少しており、腐食抑制剤による鉄筋の腐食抑制効果が、顕著に認められることがわかる。

また、鉄筋の腐食によって生じる膨張圧のために初期のひびわれが発生するときの腐食減量は、塩水噴霧での腐食促進試験による関らの研究結果<sup>10)</sup>および著者らの研究結果<sup>11)</sup>によれば、腐食量を単位面積当たりで算出すると 15~20 mg/cm<sup>2</sup> である。そこで本実験の範囲では、図-2、図-3 より Cl<sup>-</sup> イオン換算でコンクリート中に 6 000 g/m<sup>3</sup> 存在する場合でも腐食抑制剤のモル比が 0.82 以上あれば、鉄筋の腐食を抑制して初期ひびわれの発生する時期を遅らせることが可能であると考えられる。

c) 非破壊モニタリングによる腐食抑制剤の内添効果の検討

① 自然電極電位法

腐食抑制剤の内添による腐食抑制効果を自然電極電位法によりモニタリングした結果を表-3 に示す。

表より、モル比が大きくなるに従い、電位は貴に向かうことから腐食抑制剤の内添による鉄筋の腐食抑制効果を得ることが期待できる。

しかし、図-2 において、モル比が 1.64 以上の場合には腐食面積率が 0 % であるにもかかわらず、表-3 に示すように対応する自然電極電位の測定結果は -450 mV~-600 mV となり、ASTM C 876-77<sup>12)</sup> の基準により -350 mV より卑の自然電位では 90 % 以上の確率で腐食しているとされる値に反した自然電極電位の測定結果となった。

これは、腐食抑制剤をあらかじめ内添した場合の自然電極電位の測定結果と腐食減量の関係は、相関性がなく既往の研究結果と異なると考えられた。

この理由については、露出鉄筋の腐食や腐食抑制剤の塗布によるかぶりコンクリートへの浸透によって抵抗が低下すると考えられたので、蒲田ら<sup>13)</sup>の方法に準じてモルタル供試体で実施した結果を図-4 に示す。

図-4 は、モルタル供試体に腐食抑制剤を塗布した場合とそうでない場合の見掛けの抵抗の差をみたものであ

表-3 自然電極電位の測定結果 (-mV)

Cl <sup>-</sup> イオン量 (g/m <sup>3</sup> )	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /Cl <sup>-</sup> モル比			
	0	0.82	1.64	2.47
364	659	597	594	572
728	520	596	572	590
1092	567	621	450	554
3034	609	518	557	472
6068	630	504	495	406

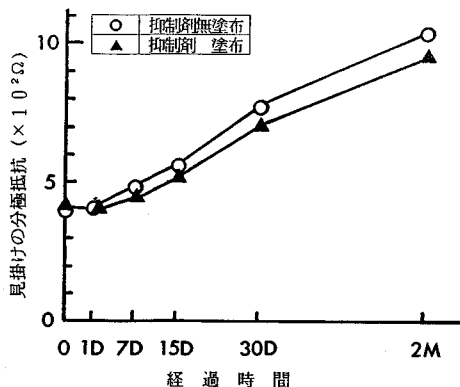


図-4 抑制剤塗布の有無による抵抗値の差

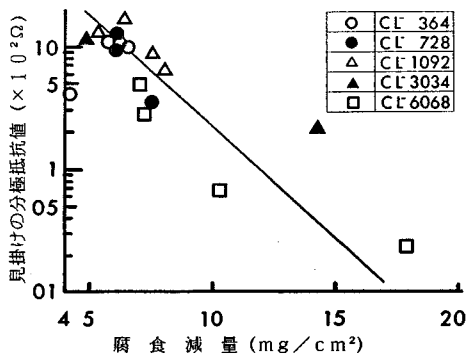


図-6 腐食減量と分極抵抗の関係

る。

図より腐食抑制剤を塗布することにより、かぶりコンクリートの見掛けの電気抵抗の低下が確認された。

これらのことから、腐食抑制剤をあらかじめ内添したモル比の大きい場合には、自然電極電位法によるコンクリート中の鉄筋の腐食のモニタリング結果は、モル比が大きくなるに従い、電位は貴の側に向かうものの、見掛け上内添することにより電位は卑の状態になっていると考えられる。

② 分極抵抗法

腐食抑制剤の内添による腐食抑制効果に分極抵抗法によりモニタリングした結果を図-5に示す。

あらかじめ、コンクリートの練りませ時に混入する塩化物量が大きくなるに従って、分極抵抗値は小さくなっており、塩化物量が分極抵抗に影響を及ぼしていることがわかる。

さらに、内添するモル比が大きくなるに従い、分極抵抗値は大きくなり腐食抑制効果が認められる。

図-6に示すようにモル比にかかわらず分極抵抗値が小さくなるに従い、腐食減量が大きくなっており鉄筋の腐食減量と分極抵抗の間には高い相関性が得られ、特に分極抵抗値が300Ω以下になると腐食減量は急激に増加

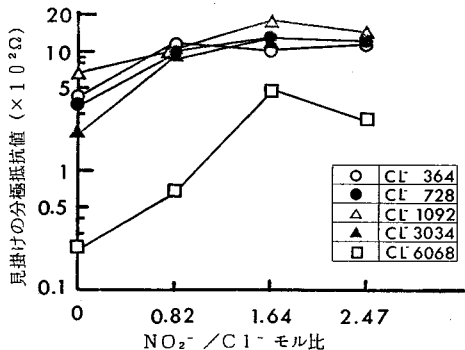


図-5 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> モル比と分極抵抗の関係

する傾向にあった。

以上から鉄筋腐食を推定する方法として分極抵抗は有効であると考えられる。

(4) 腐食抑制剤をあらかじめ内添して鉄筋の腐食を抑制する場合のモル比

これらの試験結果より、あらかじめ腐食抑制剤を内添した場合には、塩化物によって生じる鉄筋の腐食を抑制することができることが理解できる。

以上より、腐食抑制剤を塗布する場合に必要な NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度は、腐食抑制剤を内添する場合の NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> モル比を0.9と仮定すると、式(1)を変形して

$$NO_2^- \text{ 濃度 (ppm)} = 0.9 \times \frac{Cl^- \text{ (濃度)}}{35.5} \times 46.0 \dots (2)$$

ただし、46.0: NO<sub>2</sub><sup>-</sup> の分子量

35.5: Cl<sup>-</sup> の分子量

Cl<sup>-</sup> (濃度): ppm で表わしたコンクリート中の Cl<sup>-</sup> の濃度

として求めることが可能である。

すなわち構造物の新設時に、やむを得ず除塩不足の海砂等を使用せざるを得ない場合には、式(2)より求めた腐食抑制剤量を塗布すればよいことがわかる。

3. 腐食抑制剤の水溶液中での鉄筋の防食効果

鉄筋の腐食を抑制する方法としては、新設時において予防保全的に鉄筋の腐食を抑制する場合と、補修時に鉄筋の腐食を抑制する場合とに大別することができる。

一般的に前者の鉄筋はさびてないのに対し、後者の鉄筋はすでにさびが生じている状態にある。

このような鉄筋のさびの有無に対して、腐食抑制剤の塗布量の違いについて検討するため、長期(1.5年)間にわたって、水溶液中における腐食抑制剤が鉄筋の腐食抑制に及ぼす効果について検討した。

(1) 試験概要

さびていない鉄筋(以下、無錆鉄筋と記す)と、あら

あらかじめ飽和食塩水および大気中で乾湿を繰り返すことにより（大きな孔食を生じるまで至っていない）部分的または全面的に発生させた鉄筋（以下、有錆鉄筋と記す）を、表-4に示す飽和水酸化カルシウムアルカリ水溶液を入れたプラスチック製試験管に1本ずつ完全浸漬して立て、所定期間（2, 6, 18か月）、温度 $30 \pm 2^\circ\text{C}$ の条件で行った。鉄筋を取り出し除錆後、重量を測定し腐食減量を求めた。なお、試験溶液は、1か月ごとに交換し、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$  および pH 濃度を一定にさせた。

腐食減量の測定にあたっては、有錆鉄筋については浸

漬前のさびの重量が加算して測定されるので、浸漬前の腐食量を同一条件で発錆させた鉄筋から別途測定し、これを差し引いて腐食減量を求めた。

(2) 試験結果

図-7および図-8に、無錆鉄筋および有錆鉄筋の腐食減量と $\text{NO}_2^-$ 濃度の関係を示す。

$\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ モル比が一定の場合、浸漬材令が経過するに伴い、重量減量が大きくなっており、塩化物濃度が大きい場合には腐食減量が大きくなる。

すなわち、長期的な $\text{NO}_2^-$ による腐食抑制効果を得るためには、塩化物濃度が大きくなるに従って $\text{NO}_2^-$ の濃度を大きくする必要があると考えられる。

また、無錆鉄筋、有錆鉄筋ともに浸漬材令に伴い、 $\text{NO}_2^-$ 濃度と腐食減量を比較すると同様な傾向にあることから、いったん鉄筋に腐食が生じた場合でも、腐食抑制剤による腐食抑制効果を十分に認めることが可能であると考えられる。

表-4 処理液

NaCl (%)	$\text{NO}_2^-$ イオン (%)					
	0	0.1	0.3	1.0	3.0	5.0
0	*			*	*	*
1.0	*	*		*	*	*
2.0	*		*	*	*	*
3.0	*			*	*	*

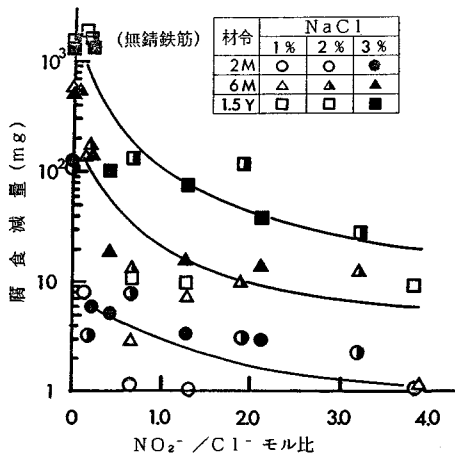


図-7  $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ モル比と腐食減量の関係

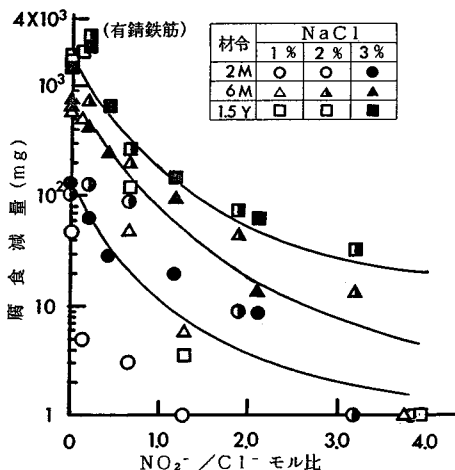


図-8  $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ モル比と腐食減量の関係

4. 塗布による腐食抑制効果の確認

2.において、腐食抑制剤を、あらかじめコンクリートの練りませ時に内添することによりコンクリート中の鉄筋の腐食抑制効果が認められることを述べた。

また3.において、水溶液中での腐食抑制剤による防錆効果は、鉄筋の腐食状況すなわち無錆鉄筋であるか有錆鉄筋であるかによって異なることがわかった。

そこで、2., 3.の試験結果から本論文の主旨である腐食抑制剤を塗布し、コンクリート中の鉄筋の防錆効果を検討する場合には、あらかじめコンクリートの練りませ時に内添することから求めた塩化物濃度に対する腐食抑制剤のモル比0.82を基準として、塗布による場合には浸透性等を考慮して大きな値を用いる必要が考えられる。

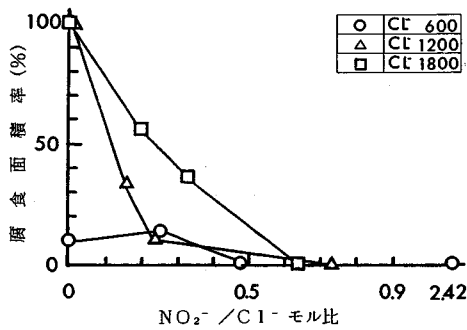
また、鉄筋の腐食状況およびコンクリート中の鉄筋周囲の $\text{Cl}^-$ 量によっても、モル比の値が異なることが考えられる。

さらに浸透性を考慮する場合、沼尾<sup>14)</sup>らによれば、ひびわれ幅の浸透性に及ぼす影響が大きいと示されていることから、ひびわれの有無およびひびわれ幅が浸透性に及ぼす影響についても検討する必要があると考えられた。

本試験では、これらのことを考慮して塗布による腐食抑制効果の確認を行った。

(1) コンクリートの中の無錆鉄筋に対する腐食抑制効果

図-1に示すようにあらかじめ塩化物を混入したコンクリート供試体（用いた鉄筋は無錆鉄筋）の下面に腐食抑制剤を所定量塗布した後、オートクレーブによる腐食

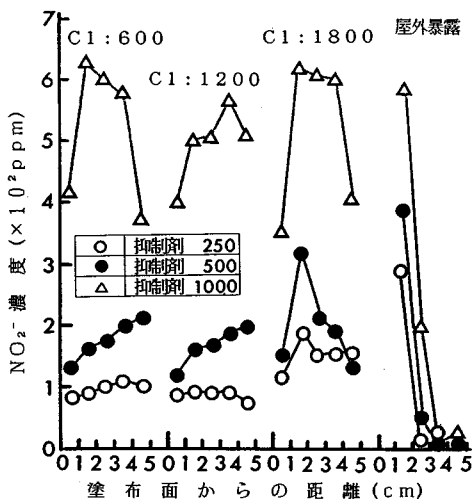


図—9 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> モル比と腐食面積率の関係

促進試験を4サイクル行って、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> モル比と腐食抑制効果について検討した。

これらの試験結果から鉄筋位置での塗布による腐食抑制剤のモル比を求めると、図—9に示すよう0.6~0.7程度と推定されるが、塩化物濃度の増加に伴いモル比が必ずしも大きくなっていないことや、腐食抑制剤の内添の場合のモル比0.82と比較すると小さな値となっており、モル比と腐食抑制効果の関係が不十分な試験結果となったと考えられた。

この理由としてはNO<sub>2</sub><sup>-</sup>塩は、溶解度が高く、高温では溶解度が著しいため<sup>15)</sup>オートクレーブ処理による高圧、水中浸漬により、図—10に示すようにコンクリート表面より深さ2cmすなわち鉄筋位置においてNO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオン蓄積により濃度が高まった結果、見掛け上は内添の場合のNO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>モル比より小さな値になったと考えられる。



図—10 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンの濃度分布

## (2) コンクリート中の有錆鉄筋に対する腐食抑制効果

### a) 試験概要

コンクリート中の鉄筋が塩化物によりすでに腐食が生じている場合の対策方法の検討として、まず試験に用いる腐食鉄筋を作製するために、あらかじめモルタル中に埋め込み、オートクレーブ養生(180°C, 10 kgf/cm<sup>2</sup>)と水中浸透による促進養生4サイクル、さらに5%塩水の乾湿繰り返しにより腐食促進を行った。腐食量は、腐食鉄筋の10本の平均で32 mg/cm<sup>2</sup>であった。試験に用いた鉄筋は、腐食量の測定を行ったものと同一条件で作製したものである。

腐食抑制効果については、同一条件の下で作製した有錆鉄筋をコンクリート中に埋め込み、塗布量を変化させて検討した。

### b) 試験方法

試験に使用したセメントは普通ポルトランドセメント、細骨材は小笠産川砂、粗骨材は最大寸法20mmの岩瀬産砕石を用いた。

コンクリートの配合を表—2に示す。

あらかじめコンクリート中のCl<sup>-</sup>イオンが、0, 600, 1200および1800 g/m<sup>3</sup>になるようNaCl試薬を混入した。

供試体は図—1に示すように、かぶり厚が10mmとなるようにあらかじめ全面腐食した鉄筋を埋め込み、供試体作製後2日で脱型し、4日間40°Cで乾燥し1日室内放置した。

腐食抑制剤の塗布は、かぶり側から腐食抑制剤を0, 500, 1000, 1500, 2000 g/m<sup>2</sup>下向きに塗布した。

塗布後、供試体を1か月間室内放置したオートクレーブ(180°C, 10 kgf/cm<sup>2</sup>)と水中浸漬を1サイクルとして4回行い、鉄筋の腐食促進試験を行った。

#### ① 腐食抑制剤の浸透性

腐食促進試験終了後に、腐食抑制剤の塗布面から深さ10mm間隔で供試体を切断し、それぞれに含有するNO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンを定量分析した。

#### ② 腐食抑制剤の効果

供試体から鉄筋を取り出し、腐食減量を測定した。

測定にあたっては、有錆鉄筋の調整時にすでに腐食させた腐食減量は除いた。

### c) 試験結果

#### ① 腐食抑制剤の浸透性

コンクリート中のNO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンの濃度分布は、あらかじめ混入しているCl<sup>-</sup>イオン量に左右されず、ほぼ同じ濃度分布を示した。

図—11に、Cl<sup>-</sup>イオン量1200 g/m<sup>3</sup>をあらかじめ混入しているNO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンの塗布面からの濃度分布を示

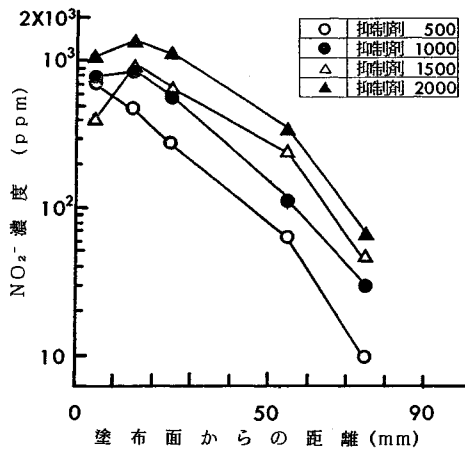


図-11 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンの濃度分布

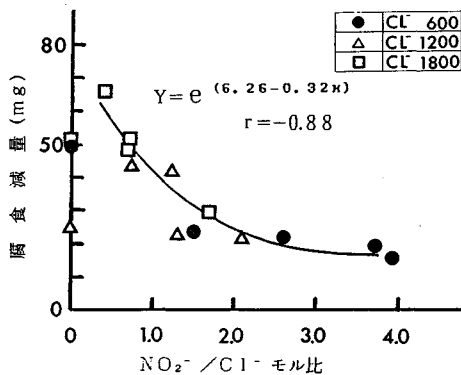


図-12 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>モル比と腐食減量の関係

す。

NO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンの浸透性は、塗布量に大きく影響され、塗布量の増加に従い塗布面からより内部へ浸透することがわかった。

② 腐食抑制剤の塗布によるコンクリート中の有錆鉄筋の腐食を抑制するモル比

有錆鉄筋においても無錆鉄筋と同じく腐食の進行を抑制するモル比について検討するため、鉄筋位置でのNO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>モル比と腐食減量の間を関係を図-12に示した。

図より、腐食減量とNO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>モル比との間には指数相関の関係があり、関係式を求めると

$$y = e^{(6.26 - 0.32x)}, \quad \text{相関係数 } r = 0.88 \text{ である。}$$

ここで、 $y$ ：腐食減量 (mg)

$x$ ：NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>モル比を示す。

腐食減量は先にも述べたとおり 20 mg 程度であるため、有錆鉄筋に対する腐食抑制に必要なNO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>モル比は 1.8~2.0 程度と推定される。

有錆鉄筋のモル比は、無錆鉄筋に対するNO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>モル比が 0.6~0.8 に対して 2~3 倍に相当する値となった。

これは、先に述べたように著者らの行った水溶液環境下における有錆鉄筋および無錆鉄筋のNO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>モル比が、それぞれ 0.8 および 0.4 という結果<sup>4)</sup>と同様、いったん腐食が生じている有錆鉄筋に対しては、腐食抑制効果を得るためのモル比の値が、著しく大きなものになると考えられる。

無錆鉄筋に対するNO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンは、鉄筋とコンクリート界面部に存在するFe(OH)<sub>2</sub>の遊離しやすいFe<sup>2+</sup>と容易に反応するが、有錆鉄筋のように鉄筋表面に腐食沈殿物(オキシ水酸化鉄)が生成している場合は、オキシ水酸化鉄のFe<sup>2+</sup>は遊離しにくい安定な化合物であるため、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンとは容易に反応しないと考えられる。

したがって、坂下ら<sup>10)</sup>の報告のように、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンは腐食沈殿物中を拡散し、腐食を生じていない鉄筋表面まで侵入して、遊離しやすいFe<sup>2+</sup>と反応し不動態皮膜を形成し、その後の腐食の進行を抑制すると考えられる。

このため、有錆鉄筋のモル比は無錆鉄筋に比較して、腐食沈殿物中を拡散する分だけ多くの量が必要となる。

また、腐食量が小さい場合には腐食沈殿物の厚みも少ないため腐食抑制に必要なNO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>モル比も低い値になると考えることができる。

(3) ひびわれ部における浸透性と腐食抑制効果

a) 試験概要

ひびわれ幅と腐食抑制剤の浸透性の関係などの鉄筋の腐食抑制効果を検討するため、表-5に示す要因と水準で供試体を作製し、腐食抑制剤を塗布した後、塩水(JIS A 6205に準じる人工海水)噴霧によって腐食促進試験を行った。

b) 試験方法

試験に用いた材料およびコンクリートの配合は、2.(1)a)と同様である。

供試体の形状および寸法を図-13に示す。

供試体は、形成後1日で脱型し21日間水中および7日間乾燥養生した。なお、使用した鉄筋はあらかじめひびわれ部を通じて、海水等が鉄筋に達して部分的な腐食

表-5 要因と水準

要因	水準	
Cl <sup>-</sup> 量	0, 1200	g/m <sup>3</sup>
ひびわれ幅	0, 0.1~0.2, 0.4~0.6, 0.8~1.2	mm
抑制剤の塗布量	0, 500, 1000	g/m <sup>2</sup>
ひびわれ補修	無, 有	

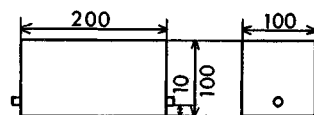


図-13 供試体の形状・寸法 (mm)



図-14 有錆鉄筋の調整

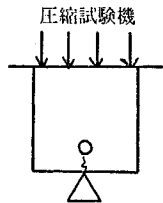


図-15 ひびわれの導入方法

を生じている場合を想定して、図-14に示すように鉄筋にテープを貼って露出した部分のみが腐食するよう、30°C、RH 90%の恒温室で30日間塩水噴霧を行って調整済のものを使用した。

腐食面積率は40%であった。

ひびわれの導入は、図-15に示すように、鉄筋のかぶり位置に三角スペーサーを置き、表-5に示す所定ひびわれ幅が得られるまで圧縮試験機で加圧して行った。

ひびわれの導入後、腐食抑制剤を下向きに表-5に示す所定量塗布した後、20°C、RH 55%の恒温室で30日間放置した。

なお、一部の供試体は腐食抑制剤を塗布した後、実際の施工を考慮したひびわれの補修効果を見るため、ひびわれ部にセメント系の無機系超微粒子注入材を注入した。

腐食促進方法は、ひびわれ導入面を上向きにし、室内で塩水(人工海水)噴霧を1週間に1回として1年間行った。

腐食促進試験終了後、以下の①、②の試験をそれぞれ行った。

① ひびわれ部における腐食抑制剤の浸透性

供試体のひびわれ部位置を中心に6cm幅で切出した試験片を、塗布面から深さ方向に10mm間隔で切断し、それぞれに含有するNO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンを定量分析した。

② ひびわれ部における腐食抑制剤の効果

鉄筋は図-14に示すように有錆部分と無錆部分が混在しているので、鉄筋腐食の評価方法としては無錆部は腐食面積率、有錆部は浸食深さを測定した。

c) 試験結果

① ひびわれ部における腐食抑制剤の浸透性

ひびわれ部におけるNO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンの濃度分布を図-16に示す。

ひびわれ幅と塗布量が大きくなるに従い、腐食抑制剤

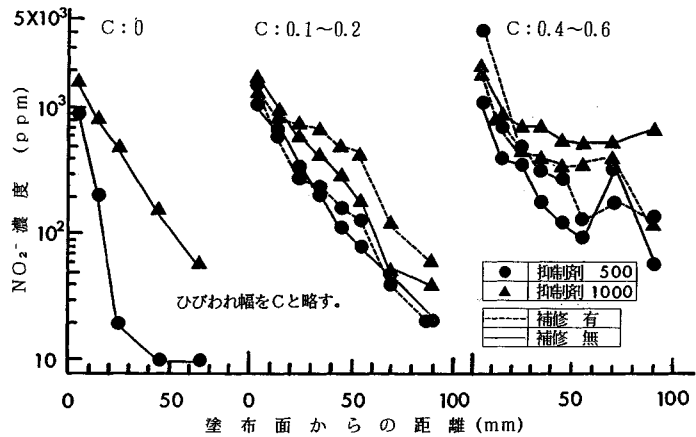


図-16 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンの濃度分布

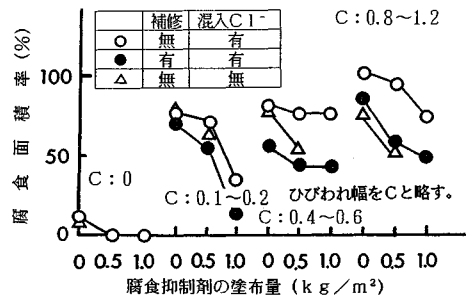


図-17 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>モル比と腐食面積率の関係

は供試体の内部まで浸透しており、特にひびわれ幅が0.4~0.6mmの場合、腐食抑制剤を1000g/m<sup>2</sup>塗布した場合、深さ70mmの位置においてNO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンで500ppm浸透していた。

また、ひびわれ部への注入材の充填の有無の差による浸透性の有意差は認められなかった。

この原因として腐食抑制剤をひびわれ面を上向きにして塗布した後に注入材を充填したので、塗布時においてひびわれ部へすでに相当量の腐食抑制剤が満たされていたためと考えられる。

② ひびわれ部における腐食抑制剤の抑制効果

NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>モル比と腐食面積率の関係を図-17に示す。

モル比はひびわれ部における鉄筋位置でのNO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンとCl<sup>-</sup>イオンの定量分析結果から求めた。

有錆部における腐食抑制剤の塗布量と有錆部における腐食深さの関係を図-18に示す。

腐食面積率は、ひびわれなしと比較して本実験で導入した最小ひびわれ幅である0.1~0.2mmを越えるあたりから急激に増大する傾向であった。

これは岡田<sup>17)</sup>らによれば、ひびわれ幅が0.1~0.2mm以上のとき、鉄筋の腐食に対する影響が大きくなるとし



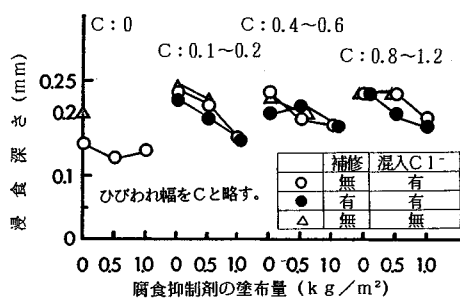


図-18 腐食抑制剤の塗布量と浸食深さの関係

た結果と同様であった。

また、塗布量の増加に伴い腐食抑制率も大きくなっており、腐食抑制剤の塗布による腐食抑制効果が認められ、特にひびわれ幅が0.1~0.2 mmのとき、腐食抑制効果が顕著に認められた。

しかし、ひびわれ幅が0.4~0.6 mmを越えるとその抑制効果が半減していた。

この原因としてひびわれ幅に関係なく  $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$  モル比と腐食量に指数関係が成り立ち、腐食抑制に必要なモル比は1.5程度と考えられるが、ひびわれ幅が大きいほど、4.(3)c)①に述べたように、ひびわれの奥深くまで腐食抑制剤が浸透したことにより、見掛け上モル比が小さくなり計算上のモル比が1.0程度になったためと考えられる。

また、有錆部に対する腐食抑制剤の塗布による腐食抑制効果は、認められるもののその程度は小さかった。

また、 $\text{Cl}^-$  イオンの混入と無混入の差は顕著に認められないことから、あらかじめ  $1200 \text{ g/m}^3$  程度  $\text{Cl}^-$  イオンを混入した場合にはかなりの塩化物量がフリーデル氏塩として固定化されるため、ひびわれ幅0.1~0.2 mm程度認められるコンクリート中の鉄筋の腐食に対して、腐食抑制剤を  $1000 \text{ g/m}^2$  塗布すれば腐食の進行を抑制することが可能であると考えられる。

## 5. 結 論

本論文では、アノード型腐食抑制剤である  $\text{NO}_2^-$  イオンをコンクリート表面に塗布することによって、コンクリート中の塩化物により鉄筋が腐食することを抑制する方法として、コンクリート中にすでに内在している  $\text{Cl}^-$  と  $\text{NO}_2^-$  のモル比に着目し、防食効果について検討した。また、同時に鉄筋の防食効果を評価する方法として、自然電極電位法および分極抵抗法を採用した。

本論文の範囲内で得られた結果をまとめると以下のとおりである。

(1) 腐食抑制剤と塩化物をあらかじめ混入した場合(内添した場合)のコンクリート中の鉄筋の防食を行う

ための  $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$  モル比は0.82以上あれば良いと考えられる。

この場合のモル比を0.9と仮定すると、コンクリート中に存在する塩化物による鉄筋の腐食に対する腐食抑制剤の必要濃度は、 $\text{NO}_2^-$  濃度 (ppm) =  $1.2 \times [\text{コンクリート中の } \text{Cl}^- \text{ 濃度}]$  (ppm) として求めることができる。

(2) 鉄筋の腐食抑制に必要なモル比は、鉄筋の腐食の状態によって大きく左右され、すでに鉄筋の腐食が生じている場合はモル比が大きくなると考えられる。

この場合のモル比は、鉄筋の腐食が生じていない場合に比較して2倍程度の大きさとなると考えられる。

(3) ひびわれ部においては、ひびわれ幅0.1~0.2 mmの範囲で腐食抑制効果が顕著に認められた。

この場合、 $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$  モル比と腐食減量には、指数関係が成り立ち腐食抑制に必要なモル比は1.5程度と考えられる。

(4) 腐食抑制剤による腐食効果をモニタリングする方法として自然電極電位法を実施したが、電位の測定結果と腐食減量の関係には相関性が認められなかった。この原因として、塗布した場合はかぶりコンクリートの電気抵抗が低下する影響が考えられる。

(5) モル比にかかわらず分極抵抗値が小さくなるに従い腐食減量が大きくなっており鉄筋の腐食減量と分極抵抗には相関性が認められ、特に分極抵抗値が  $300 \Omega$  以下になると腐食減量が急激に増加する傾向になった。

このことから鉄筋腐食を推定する方法として分極抵抗は有効なモニタリング方法であると考えられる。

謝 辞：本研究にあたって、(財) 鉄道総合技術研究所浮上式推進本部副本部長 宮田尚彦博士ならびに小野田セメント(株) 事業本部副本部長 工藤矩弘博士に懇切な指導と助言を頂きました。ここに深く感謝の意を表します。

なお、本研究は(財) 鉄道総合技術研究所の研究成果をとりまとめたものである。

## 参 考 文 献

- 1) Virmani, Y. P., Clear, K. C. and Pasko, Jr., T. J. : 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-83-02, Federal Highway Administration, Washington, D. C., 1983.
- 2) Arthur L. Walitt : Calcium Nitrite offers Long-term Corrosion prevention, Concrete Construction, 1985. 4.
- 3) 小林明夫・八重樫明彦・黒田 武・笹野哲郎：コンクリート中の鉄筋発錆に対する塗布型抑制剤の効果その1, 第9回コンクリート工学年次論文報告集, pp. 405~410, 1987.

- 4) 小林明夫・牛島 栄・阿南晃時・越川松宏：コンクリート中の鉄筋発錆に対する塗布型抑制剤の効果その2，第10回コンクリート工学年次論文報告集，pp.529～534，1988.
- 5) 小林明夫・牛島 栄・越川松宏・家室育夫：鉄筋腐食による損傷を受けたコンクリート構造物に対する亜硝酸塩の塗布による補修，鉄筋腐食による損傷を受けたコンクリート構造物の補修技術に関するシンポジウム論文集，pp.55～62，1989.1.
- 6) 小林明夫・牛島 栄・家室育夫・越川松宏：コンクリート中の鉄筋発錆に対する塗布型抑制剤の効果その3，第11回コンクリート工学年次論文報告集，pp.585～590，1989.
- 7) Rosenberg, R. A. *et al.* : ASTM STP 629, pp.89～99, 1977.
- 8) Lewis, D. A. *et al.* : Corrosion, 15(7), pp.382～388, 1959.
- 9) 宮川豊章・井上 晋・小林和夫・藤井 学：コンクリート中の鋼材腐食の非破壊測定手法と劣化診断について，コンクリート構造物の耐久性診断に関するシンポジウム論文集，pp.85～90，1988.5.
- 10) 関 博・高橋宏治・石井浩司：促進試験による鉄筋の腐食量の評価について，セメント技術年報，pp.173～176，1987.
- 11) 牛島 栄・鳥取誠一：断面補復を施した塗装RC梁の塩水噴霧試験による防食効果に関する研究，第10回コンクリート工学年次講演会論文集，pp.535～540，1988.
- 12) ASTM C 876-77 Half Cell Potentials of Reinforcing Steel in Concrete.
- 13) 鎌田英治・田畑雅幸・中野陽一郎：コンクリート内部の含水量の測定，セメント技術年報，pp.288～291，1976.
- 14) 沼尾達弥・福沢公夫・岩松幸雄・鈴木鉄也：含浸塗料の物性が含浸深さに及ぼす影響，セメント技術年報，pp.359～362，1988.
- 15) 日本化学会：化学便覧基礎編.
- 16) 坂下・佐藤：金属腐食に及ぼす沈殿膜の影響，防食技術，28，1989.
- 17) 岡田 清・小柳 治・宮川豊章：コンクリート部材のひびわれと鉄筋腐食に関する研究，土木学会論文集，第281号，1979.1.

(1989.8.21・受付)