

亜硝酸塩防錆剤の効果と細孔溶液の組成

金沢大学大学院 学生員 辻 保亘
 東亜合成(株) 正会員 谷川 伸
 金沢大学工学部 フォロー 川村 満紀

1. はじめに

コンクリート中の鉄筋の腐食を抑制する目的で、亜硝酸塩を主成分とする防錆剤が一般的に用いられている。鉄筋の防食に関しては、モルタル中の細孔溶液の組成および鉄筋とモルタルの界面の組成および組織が重要な影響を及ぼす。本研究は、亜硝酸ナトリウムと亜硝酸カルシウムの存在下において塩化物を添加したモルタル中の細孔溶液の各種イオンの挙動および鉄筋-モルタル界面の組織を明らかにすることにより、これらの防錆剤の防錆効果について考察したものである。

2. 実験概要

(1) 使用材料

モルタルに添加した塩化ナトリウム、亜硝酸ナトリウムおよび亜硝酸カルシウムは特級試薬である。また使用したセメントは、等価 Na_2O 量0.67%の普通ポルトランドセメントであり、細骨材としては標準砂を使用した。

(2) 配合

モルタルの配合は、セメント：骨材：水＝1：2：0.65（重量比）であり、亜硝酸ナトリウムおよび亜硝酸カルシウムをセメント質量に対してそれぞれ1%添加した。また塩化物イオン添加量をセメント質量に対して0%、0.5%、1%とすることにより各防錆剤ごとに3シリーズのモルタルを作成した。モルタル供試体は、脱型後直ちにポリエチレン製の袋に密封し、温度20℃の湿気槽中にて所定材令まで養生した。

(3) 細孔溶液の分析

高圧抽出装置を用いて所定材令に達した供試体（ $\phi 40 \times 100\text{mm}$ ）より細孔溶液を抽出し、原子吸光法、イオンクロマトグラフ分析法および直接滴定法により各種イオンの分析を行った。

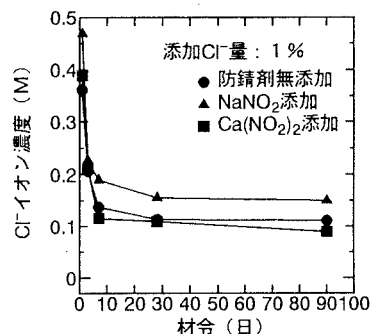
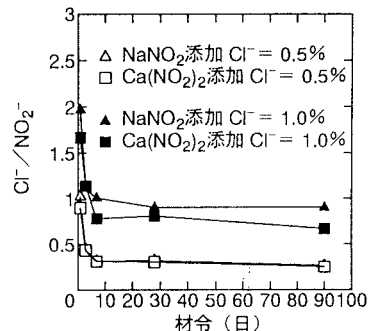
(4) 鉄筋の腐食状況の観察

直径10mmの丸鋼およびステンレス棒を配置したモルタル供試体（ $160 \times 100 \times 60\text{mm}$ ）を材令400日において破壊して鉄筋を取り出し、腐食面積を測定した。また鉄筋と接触しているモルタルの面を乱さないように採取して、その面のSEMIによる観察を行った。なお腐食面積を鉄筋の全表面積で除したものを腐食面積率とした。

3. 実験結果および考察

3. 1 細孔溶液の組成分析による防錆効果の検討

図1は、塩化物イオン1%添加した各種モルタルにおける塩化物イオン濃度の経時変化を示したものである。90日における亜硝酸カルシウム添加モルタルの塩化物イオン濃度は、 0.090mol/l であり、亜硝酸ナトリウム添加モルタルの 0.150mol/l よりもかなり低い。NaCl添加モルタル中の塩化物イオンは、おもに、形成されるフリーデル氏塩に取り込まれるので、上述の結果は、亜硝酸カルシウム添加モルタルが亜硝酸ナトリウム添加モルタルより多くの塩化物イオンを固定化していることを示している。図2は、防食効果の指標として $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ 比の経時変化を示したも

図1 Cl^- イオン濃度の経時変化図2 $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ 比の経時変化

のである。塩化物イオン0.5%添加時には、防錆剤の違いによる $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ 比の差はほとんど見られないが、塩化物イオン1%添加時には、亜硝酸カルシウム添加モルタルは亜硝酸ナトリウム添加モルタルより低い値を示し、材令90日での差は 0.234mol/l である。これは塩化物イオンの固定能の差によるものであるが、この結果から亜硝酸カルシウムの方が亜硝酸ナトリウムより防錆効果が優れていると言える。

3. 2 腐食状況および界面組織観察による防錆効果の検討

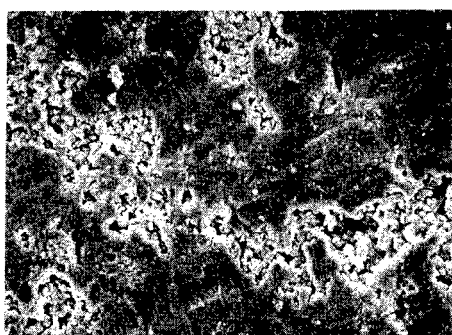
表1は、鉄筋の腐食面積率と腐食状況を表したものである。塩化物イオン0.5%添加したモルタルでは、亜硝酸ナトリウム添加モルタル中の鉄筋の腐食面積率は14.1%であり、その防錆効果は十分ではない。一方亜硝酸カルシウム添加モルタル中の鉄筋の腐食面積率は0.5%で

あり、ほとんど腐食していない。これは細孔溶液分析で得られた結果と一致する。しかし塩化物イオン1%添加モルタルにおいては、両防錆剤ともに腐食面積率が增大し、防錆効果が発揮されていないことがわかる。

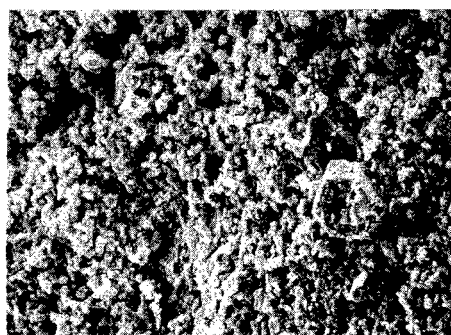
写真1は、塩化物イオン1%添加時の亜硝酸カルシウム添加モルタル中の鉄筋との接触部のモルタル面SEM写真である。モルタルの打設方向に対して鉄筋の上部と接触しているモルタルの組織は緻密である。一方、鉄筋の下部と接触しているモルタル部分は、かなり多孔質組織であり、鉄筋の上部と下部とは接触するモルタルの微視的組織に差があることが認められる。これは打設時のブリージングの影響であると考えられる。表1に示すように、腐食が進行していたのは鉄筋下部のみであり、上部に腐食は認められなかった。このことは、塩化物イオンに起因する鉄筋の腐食は、細孔溶液の組成だけでなく、鉄筋と接触するモルタルの組成や組織（おもに $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 膜形成の有無）によって影響されることを示している。

表1 鉄筋の腐食面積率と腐食状況

防錆剤の種類	Cl^- 付添加量 (%)	腐食面積率 (%)	腐食状況	
			上段:上部	下段:下部
無添加	0	3.9	腐食無し	腐食無し
	0.5	22.0	腐食無し	腐食無し
			腐食無し	全面腐食
			全面腐食	全面腐食
亜硝酸ナトリウム	0	0.1	腐食無し	腐食無し
	0.5	14.1	腐食無し	腐食無し
			局所的腐食	局所的腐食
	1	24.6	腐食無し	全面腐食
亜硝酸カルシウム	0	0.1	腐食無し	腐食無し
	0.5	0.5	腐食無し	腐食無し
			腐食無し	腐食無し
	1	22.9	腐食無し	全面腐食



添加 Cl^- 量: 1% 上部モルタル



添加 Cl^- 量: 1% 下部モルタル

写真1 鉄筋-モルタル界面のSEM写真（亜硝酸カルシウム添加モルタル）

4. 結論

- (1) 亜硝酸カルシウム添加モルタルは亜硝酸ナトリウム添加モルタルより多量の塩化物イオンを固定することにより、 $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ 比が小さくなる。
- (2) 塩化物イオン0.5%添加時では、亜硝酸カルシウムは腐食の発生を抑え、亜硝酸ナトリウムよりも優れた防錆効果を示すが、塩化物イオン1%添加時には両防錆剤とも機能しない。
- (3) モルタルの打設方向に対して鉄筋上部と下部では界面モルタルの微視的組織が異なり、その差が防錆効果に大きく影響する。