

塩化物イオンに対する各種亜硝酸塩の鉄筋防錆効果に関する研究

福岡大学 学生会員 ○岩隈大, 福岡大学 正会員 樋原弘貴, 福岡大学 正会員 添田政司
福岡大学大学院 学生会員 松本涼, 福岡大学大学院 学生会員 林亮太

1. はじめに

近年、亜硝酸塩の防錆効果に着目して、ポリマーセメントに亜硝酸塩を添加した防錆モルタルの断面修復工法への適用が検討されている。これまで著者らは、亜硝酸塩をポリマーセメントモルタル (PCM) に添加することで強度の増進や中性化や塩化物イオンに対する抵抗性が向上すること、さらに亜硝酸塩のアルカリ金属種類によって、得られる効果が異なってくることを明らかにした¹⁾。しかし、亜硝酸塩による鉄筋の防錆効果については、未だ定量的に評価されておらず、既往の研究も少ないのが現状である。そこで本研究は、亜硝酸塩として亜硝酸リチウムと亜硝酸カルシウムを添加したモルタル中の鉄筋腐食を自然電位により評価するとともに、かぶり位置における塩化物イオン量の測定により、各種亜硝酸塩による防錆効果について定量的評価を行ったものである。

2. 実験概要

2.1 使用材料

ポリマーセメント(略号 PC : 密度 1.86 g/cm³) は、再乳化型ポリマーであり、細骨材やガラスおよびビニロン繊維が予め混合されたプレミックスのものを使用した。亜硝酸リチウム水溶液(略号 Li : 密度 1.17g/cm³) は、練混ぜ水に対して、単位量の 10, 25, 50%を置換した。一方の、亜硝酸カルシウム水溶液(略号 Ca : 密度 1.30g/cm³)は、ある一定以上量を添加すると、異常凝結を起こすため、練混ぜ水に対して、5, 10, 25%とした。表-1 には、各種ポリマーセメントモルタルの配合を示している。なお、試験体名における略号の後に付く数字は練混ぜ水に対する亜硝酸塩濃度(mol/l)を表している。

2.2 実験方法

実験には、図-1 に示す 40×40×100mm の角柱モルタルの中に、かぶり 10mm 位置にφ9mm の磨き丸鋼鉄筋を埋設したものを配合ごとに 3 体ずつ作製して使用した。塩化物イオンのモルタルへの浸透は、図-1 に示す方法で、気中養生した材齢 1 日および 28 日のモルタルの打設側面にペットボトルの口が鉄筋上に位置するように設置し、その中に 10%の NaCl 水溶液を溜めて、温度 20±2℃、湿度 60%の環境下で行った。また、鉄筋腐食に必要な充分な酸素量を供給するため、試験体の断面のみにエポキシ樹脂を被覆した。鉄筋の腐食発生 の判定としては、鉛照合電極を用いて自然電位を 3 日おきに測定し、腐食判定規準である-350mV よりも卑になった場合には、モルタルを解体して鉄筋腐食発生の確認を行った。さらに、腐食が発生していたものに対しては、コンクリート用ドリルを用いて、図-2 に示す範囲の試料を採取し、電位差滴定装置により全塩化物イオン量を測定した。

3. 結果および考察

図-3 には、養生期間 1 日における各種モルタルの自然電位の経時変化を示す。亜硝酸塩が無添加の PCM の自然電位は、試験開始 90 日までに-350mV よりも 3 体とも卑となる結果を示し、いずれの場合も写真-1 に示すように、塩化物イオンによる鉄筋の腐食が確認された。また、いずれかの亜硝酸塩を添加した場合には、PCM よりも電位が-350mV よりも卑となるまでの期間が長くなる傾向を示しており、亜硝酸カルシウムを添加した場合には、Ca-0.011, Ca-0.023 の自然電位は、314 日、321 日までに 3 体のいずれもが腐食判定領域に達し、Ca-0.057 試験体では、3 体中の 1 本がこれまでに腐食と判定された。

表-1 実験に用いた各種モルタル配合

試験体	W/C (%)	単位量 (kg/m ³)			
		W	Li	Ca	PC
PCM	20	271	-	-	1356
Li-0.047		245	27	-	1361
Li-0.118		205	68	-	1369
Li-0.236		138	138	-	1383
Ca-0.011		258	-	14	1360
Ca-0.023		246	-	27	1364
Ca-0.057		207	-	69	1377

Li:亜硝酸リチウム水溶液, Ca:亜硝酸カルシウム水溶液
PC:ポリマーセメント

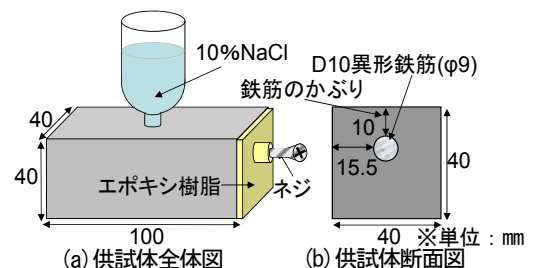


図-1 防食モルタルの耐食性供試体概要

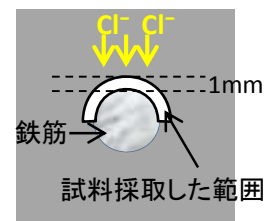


図-2 試料採取位置

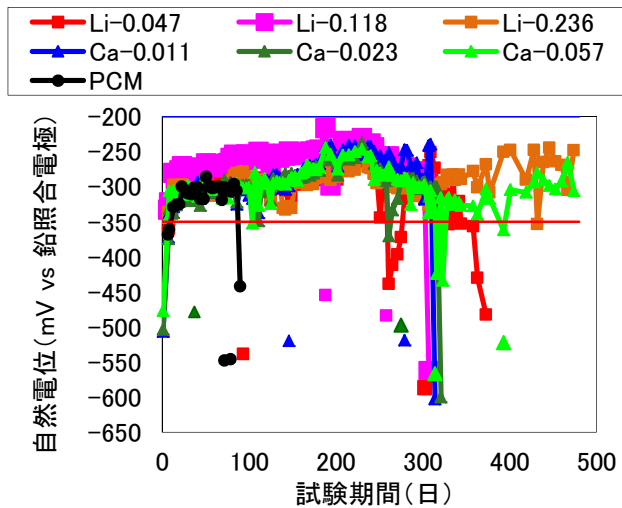


図-3 1日養生供試体の自然電位の経時変化



写真-1 丸鋼鉄筋の腐食状況

そこで、試験体を解体して鉄筋の腐食の有無を確認した結果、いずれの試験体においても塩化物イオンによる鉄筋腐食が認められた。一方、亜硝酸リチウムを添加した場合には、Li-0.047、Li-0.118の試験体で、それぞれ373日、307日までに電位が卑となり、腐食の発生も同時に確認されているが、Li-0.236の試験体においては、いずれも-350mVよりも貴な値を示している。以上のことから、亜硝酸塩の種類に拘らず、添加量を増やすことで、防錆効果が高まることが分かった。これは、亜硝酸の添加量の増加に伴う、不動態皮膜の再生および強化、ならびにモルタル自体の塩化物イオンに対する抵抗性が向上したことによるものと考えられる¹⁾。

図-4には、養生期間28日における各種モルタルの自然電位の経時変化を示している。PCM試験体の自然電位は、いずれも120日までに腐食判定領域に達し、鉄筋の腐食についても確認された。亜硝酸塩を添加した場合には、いずれも鉄筋が腐食するまでの期間が長くなる傾向を示し、Li-0.047試験体の自然電位のみに、3体のいずれもが腐食判定領域に達し、同時に鉄筋の腐食についても確認された。

図-5は、亜硝酸リチウムおよび亜硝酸カルシウムを添加したモルタルの腐食発生時のかぶり位置の全塩化物イオン量と亜硝酸イオン量の比を示す。この結果、亜硝酸リチウムの Cl/NO_2^- は、養生材齢による明確な違いは確認されず、概ね0.4~1.5の範囲で腐食が発生したのに対し、亜硝酸カルシウムの場合には、1.5~9の範囲で腐食が発生しており、亜硝酸塩の種類により Cl/NO_2^- が大きく異なることがわかった。これは、亜硝酸リチウムの特性の1つとして、高い保水性が挙げられるが、この特性によって亜硝酸塩の種類によるモルタル内の含水量に差が生じたことが影響したものと考えられる。また、亜硝酸カルシウムの場合には、モルタル内で局所的に異常凝結を起すため、モルタル内の亜硝酸塩の濃度が不均一であったことも予想され、この結果として、 Cl/NO_2^- が大きくバラツいたものと考えられる。

4. まとめ

- 1) 亜硝酸塩種類にかかわらず、添加量を増やすことで腐食発生までの期間が長くなることが分かった。また、塩化物イオンに対する腐食発生時の Cl/NO_2^- は、亜硝酸リチウムで0.4~1.5、亜硝酸カルシウムで1.5~9であった。
- 2) 亜硝酸塩種類による Cl/NO_2^- が大きく異なっており、これは、亜硝酸塩種類によるモルタル内部の含水量や濃度の不均一性が影響したものと考えられる。

参考文献：1) 行徳 圭洋、樋原 弘貴、添田 政司、大和 竹史：亜硝酸塩がポリマーセメントに与える影響に関する研究、コンクリート工学年次論文集, pp.1684~1689, 2012

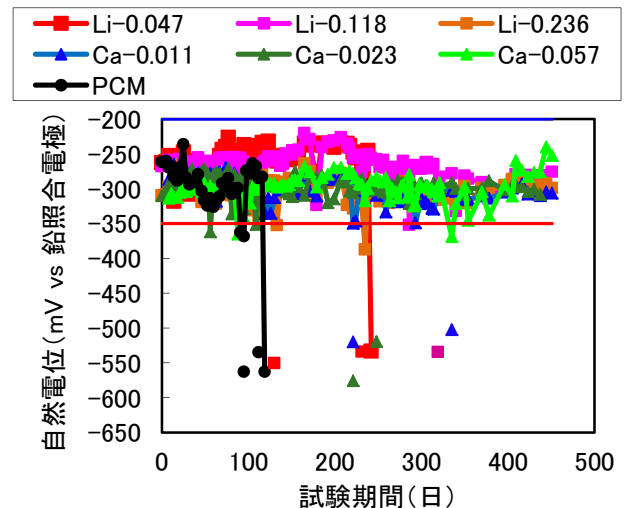


図-4 28日養生供試体の自然電位の経時変化

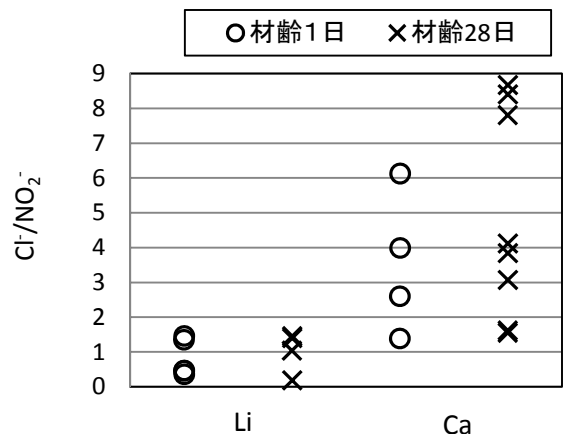


図-5 各種供試体の腐食発生時の Cl/NO_2^-