

## [1071] 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

正会員 ○小林 明夫 (鉄道総合技術研究所)

八重樫明彦 (鉄道総合技術研究所)

黒田 武 (小野田セメント建設材料研究所)

笹野 哲郎 (小野田セメント建設材料研究所)

## 1. まえがき

コンクリート中に塩分が含まれた場合、内部鉄筋の腐食の進行を抑制し鉄筋の断面減少、コンクリートと鉄筋の付着力の低下を防ぎコンクリート構造の耐力維持をはかる必要がある。また多少の断面減少を生じた場合には、現在保持している部材の性能を維持できるような方法を考えなければならない。塩分による鉄筋の腐食を抑制する方法として抑制剤をコンクリート表面に塗布し内部に浸透させる方法も考えられる。<sup>1,2)</sup>この方法により鉄筋腐食を抑制するためには、抑制剤が鉄筋の周辺まで浸透するとともに、進行中の腐食を抑制するために必要なだけの濃度を保つ必要がある。本文は鉄筋腐食を抑制するのに必要な抑制剤(亜硝酸塩)の濃度および腐食抑制効果を実験的に確かめ、更に実構造物での浸透深さについて検討を行ったものである。

## 2. 腐食抑制剤の水溶液による効果試験

腐食抑制剤の効果を確認するために、NaClおよび腐食抑制剤濃度を変えた溶液に供試鉄筋を浸漬し、水溶液中のNaClに対する $\text{NO}_2^-$ 濃度について検討した。

## 2-1. 亜硝酸塩の抑制効果試験

## 2-1-1. 試験方法

## (1) 要因と水準

腐食抑制剤の $\text{NO}_2^-$ 濃度(市販の35%Ca( $\text{NO}_2$ )<sub>2</sub>溶液)( $\text{NO}_2^-$ 重量%) ;  
0, 2.4, 12.2, 24.4 % (4水準)

NaCl濃度(試薬1級)(NaCl重量%) ; 0.2, 1.0, 3.0 % (3水準)

鉄筋発錆程度 ; 目視による有錆および無錆鉄筋 (2水準)

浸漬時間 ; 1, 2, 3, 4 週間 (4水準)

## (2) 方法

鉄筋はJIS A6205 (鉄筋コンクリート用防錆剤)に規定するみがき棒鋼を $\phi 10\text{mm}$ 、長さ100mmに加工したものをを用いた。但し有錆鉄筋はこのみがき棒鋼をアセトンで脱脂処理して飽和食塩水に浸漬した後、30℃湿空中で1日放置する。これを10サイクル行いほぼ全面にわたる発錆をさせ水道水にて水洗いし、付着のNaClを除き浸漬処理に供した。

腐食処理は、各々の条件の処理液を入れたプラスチック製育苗箱に供試鉄筋をプラスチック製試験管立に1本ずつ立てて所定時間浸漬した。腐食減量の測定は、所要時間浸漬処理した鉄筋を処理液から取りだしカソード電解法で脱錆しアセトンで脱脂・乾燥後重量を測定する。この鉄筋重量と浸漬処理前の鉄筋重量との差を腐食減量とした。

## 2-1-2. 試験結果

試験結果を図-1に示す。有錆鉄筋または無錆鉄筋に関係なく $\text{NO}_2^-$ 濃度が0%の場合、処理時間とともに腐食減量が増加して腐食の進行がみられるが、 $\text{NO}_2^-$ 濃度が2.4~24.4%の場合、1週間以降の腐食減量の増加は $\text{NO}_2^- = 0$ 程顕著に認められず、 $\text{NO}_2^-$ 濃度が2.4~24.4%の範囲では $\text{NO}_2^-$ 濃度

の違いによる差は認め難い。また濃度の如何によらず有鍍鉄筋>無鍍鉄筋である。

以上からNO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度 2.4%以上であれば有鍍鉄筋、無鍍鉄筋に対して腐食抑制効果がある。

## 2-2. 腐食抑制限界量の検討

### 2-2-1. 試験方法

#### (1) 要因と水準

処理する鉄筋の腐食程度；

有鍍鉄筋 (50%程度充鍍), 無鍍鉄筋 (2水準)

NaCl濃度およびNO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度；表-1 (17水準)

#### (2) 方法

2-1-1.(2)と同様。

#### 2-2-2. 試験結果

試験結果を図-2, 図-3に示す。有鍍鉄筋, 無鍍鉄筋のいずれに対しても抑制剤は腐食を抑制し, また抑制に要する抑制剤量はNaClに比例する。

また図において腐食減量がNO<sub>2</sub><sup>-</sup>の変化に対してほぼ一定となる濃度は, 水溶液中のCl<sup>-</sup>に対して鉄筋の腐食進行を停止するのに必要な抑制剤のNO<sub>2</sub><sup>-</sup>の限界濃度を示していると考えられる。この濃度を図-2, 図-3から求めたものが図-4である。これから無鍍鉄筋に対する腐食抑制限界量は, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>=0.4 (モル比) で示され, 有鍍鉄筋に対しては, 0.7 で示され無鍍鉄筋に対して1.8 倍程度となっている。

### 3. 抑制剤の浸透と腐食抑制に関する試験

水溶液中ではCl<sup>-</sup>量に対応した抑制剤量を設定することによって腐食傾向を抑制することがわかった。一方コンクリート中ではNaClがある程度存在すると内部鉄筋が腐食するためここでは, コンクリート表面に塗布し鉄筋周囲まで浸透させることによって抑制効果を確認することを試みた。また抑制剤を混練したコンクリートを, Cl<sup>-</sup>を含み抑制剤を含まないコンクリートに打ち足し抑制剤の浸透と鉄筋の腐食傾向を観察した。これらは試験の促進のためいずれもオートクレーブ処理を行ったものである。

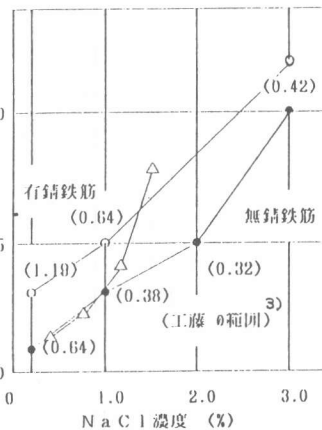


図-4 NaCl濃度に対するNO<sub>2</sub><sup>-</sup>の腐食抑制濃度

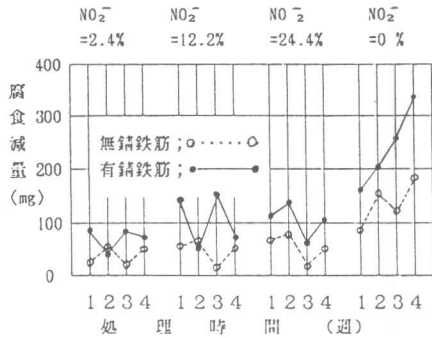


図-1 水溶液中における腐食の進行状況

表-1 実験の要因と水準

NaCl濃度 (%)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 濃度 (%)						
	0	0.5	0.1	0.3	0.5	1.0	24.4
0.2	*	*	*	*			
1.0	*		*	*	*		
2.0	*			*	*	*	*
3.0	*			*	*	*	

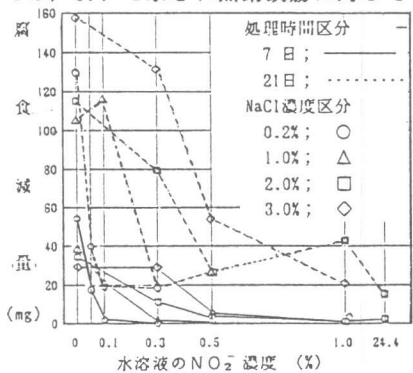


図-2 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>の腐食抑制効果 (無鍍鉄筋)

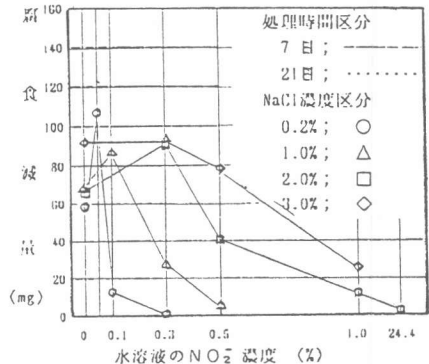


図-3 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>の腐食抑制効果 (有鍍鉄筋)

### 3-1. 抑制剤の塗布による効果の確認試験

鉄筋を配筋しCl<sup>-</sup>を含む コンクリート供試体を作成しこれに抑制剤を所定量塗布したものについて腐食抑制効果を確認した。

#### 3-1-1. 試験方法

##### (1) 要因と水準

抑制剤塗布量 ; 0, 500, 1000g/m<sup>2</sup> (3水準)

NaCl混入量 ; 1800g/m<sup>3</sup> (1水準)

##### (2) 供試体の作成

供試体はJIS A1138 (試験室におけるコンクリートの作り方) に準じ表-2に示す配合でφ10cm×20cmの供試体を作製した。コンクリートの打込みは、JIS A6205 付属書2に準じて鉄筋をセットした型枠に半分まで打込んだ後、供試体上面を塗布面とするために上部スペーサーをはずして上面が均一になるように打込んだ。コンクリートの空気量およびスランプは1.1%および14cmであった。供試体はコンクリート打込後5日目に脱型し、7日間40℃の雰囲気乾燥後2日間大気中で冷却したのち所定量の抑制剤を塗布した。その後7日間大気中で乾燥させオートクレーブ処理を行った。抑制剤の塗布方法は供試体の上面を軽くワイヤブラシ掛けし、所定量ハケ塗りした。オートクレーブ処理は、3時間で温度180℃圧力10Kg/cm<sup>2</sup>まで上昇させた後、その状態で5時間保持し給熱をとめ自然放冷した。オートクレーブ処理開始から24時間後に20℃の水中に24時間浸透させ、この操作を1サイクルとして4サイクル行った。試験終了後供試体をタテに割り抑制剤の浸透深さの測定と鉄筋の腐食の程度を観察した。抑制剤の浸透深さはグリース指示薬の変色による目視観察とし、鉄筋の腐食面積は鉄筋を(HCl 4倍希釈液+防錆剤0.1%)溶液中に30分間浸漬しブラシで錆を落として鉄筋の表面状態をJIS B0659 (精密鋳物面あらさ標準片)と比較した。

#### 3-1-2. 試験結果

グリース指示薬による目視観察結果から抑制剤の浸透深さは約20mm(供試体全数の平均値)である。鉄筋の表面あらさはNO<sub>2</sub><sup>-</sup>が存在する方で6S~12S, 存在しない方で25S~35Sの範囲であった。深さ方向の発錆面積率を図-5に示す。図から抑制剤の塗布量に応じて発錆面積率が減少していることがわかる。また、浸透深さは20mm程度であるにもかかわらずなだらかに腐食面積が増大している。また深さ5cm程度では抑制の効果は認められなかった。

#### 3-2. コンクリート中に混入した抑制剤の効果試験

JIS A6205 付属書2 (コンクリート中の鉄筋の促進試験方法) に準じて鉄筋をセットし、型枠の下半分にNaClを混入したコンクリートを、上半分に抑制剤とNaClを混入したコンクリートを打込んで成形した供試体(φ10cm×20cm)を養生し、オートクレーブ処理したのち鉄筋表面の腐食状況を観察した。

##### 3-2-1. 試験方法

###### (1) 要因と水準

抑制剤混入量 ; 0, 3000, 6000, 12000g/m<sup>3</sup> (4水準)

NaCl混入量 ; 1800g/m<sup>3</sup> (1水準)

表-2 配合表

W/C (%)	S/a (%)	水 (Kg/m <sup>3</sup> )	セメント (Kg/m <sup>3</sup> )	細骨材 (Kg/m <sup>3</sup> )	粗骨材 (Kg/m <sup>3</sup> )	NaCl (Kg/m <sup>3</sup> )
60	42	180	300	800	1111	1.8

セメント ; 普通ポルトランドセメント (小野田セメント社製)

粗骨材 ; 最大寸法 20mm, 岩瀬砕石

細骨材 ; 小笠砂

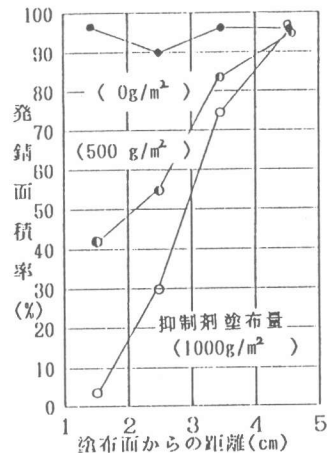


図-5 塗布による腐食抑制効果

## (2) 方法

コンクリートの配合は表-3 に示す通りである。空気量およびスランプは0.8~1.1 % および 12~14cmであった。コンクリートの打込方法はJIS A6205 付属書2 に準じて鉄筋をセットし型枠の下半分に表-3 のNO.1の配合コンクリートを、上半分にNO.2~NO.4 の配合コンクリートを打込んだ。1日後、上部スペーサーを除去してペーストを充填し、2日後に供試体の上下面を置き換えて低部についても同様に行った。使用した鉄筋は、 $\phi$ 13mm、長さ178mm で使用前にアセトンで脱脂した。供試体の養生方法および鉄筋の測定は3-1 と同様である。

### 3-2-2. 試験結果

試験結果は、図-6 に示す。抑制剤の混練り量が増えると抑制剤混入側の発錆面積が小さくなり、コンクリート打継ぎ部から下方へいくにしたがい発錆面積率が大きくなっているのが確認できる。また抑制剤混入部と無混入部の境界層と思われる付近での急激な腐食傾向は認められず、なだらかに発錆面積率が大きくなっていくのは3-1 と同様である。表面アラサの目視観察においても3-1 と同様であった。

### 3-3. 鉄筋腐食抑制に必要なNO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度に関する試験

配筋したコンクリート供試体に腐食抑制剤を塗布し、オートクレーブ処理をした後の内部鉄筋の腐食程度を測定し、抑制必要量を算定した。

#### 3-3-1. 試験方法

##### (1) 要因と水準

塗布量 ; 250, 500, 1000 g/m<sup>2</sup> (3水準)

C<sub>1</sub><sup>-</sup>量 ; 600, 1200, 1800 g/m<sup>3</sup> (3水準)

##### (2) 供試体の作成

表-4、図-7 に示す配合および形状の供試体を作成した。コンクリートにはC<sub>1</sub><sup>-</sup>換算で上記3水準となるようにNaCl試薬を添加し、鉄筋はあらかじめアセトンで脱脂した。コンクリートの空気量およびスランプは、それぞれ5%、14.5cmである。成形後2日で脱型、6日間40℃乾燥、1日空冷(室温、屋内)した。養生後、かぶりの薄い面に抑制剤の所定量をハケ塗りした。比較用として抑制剤を塗布しないものも作成した。塗布後供試体(塗布しないものを含む)を室温で30日間屋内暴露させた後、オートクレーブ処理を4サイクル行った。なお抑制剤の塗布は下

表-3 配合表

NO	W/C (%)	S/a (%)	水 (Kg/m <sup>3</sup> )	セメント (Kg/m <sup>3</sup> )	細骨材 (Kg/m <sup>3</sup> )	粗骨材 (Kg/m <sup>3</sup> )	NaCl (Kg/m <sup>3</sup> )	抑制剤 (Kg/m <sup>3</sup> )
1	60	42	180	300	800	1111	1.8	0
2	60	42	178	300	800	1111	1.8	3
3	60	42	176	300	800	1111	1.8	6
4	60	42	172	300	800	1111	1.8	12

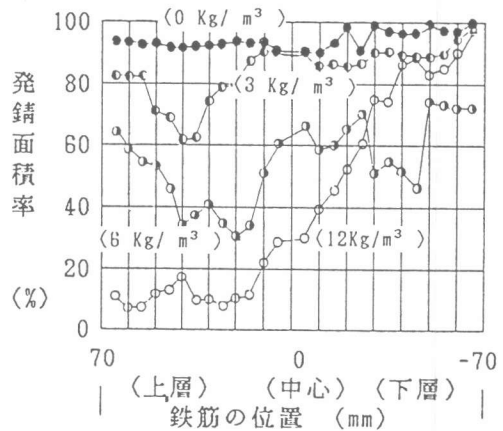


図-6 混練による腐食抑制効果

表-4 配合表

W/C %	S/a %	W Kg/m <sup>3</sup>	セメント Kg/m <sup>3</sup>	S Kg/m <sup>3</sup>	G Kg/m <sup>3</sup>	AE剤 l/m <sup>3</sup>
70	50	173	247	932	936	2.5

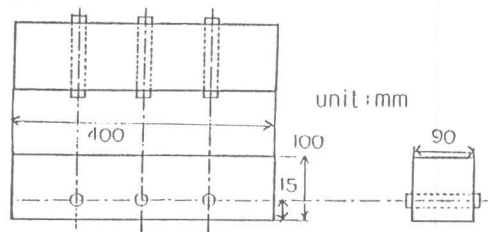


図-7 供試体形状

向きに行い直ちに供試体を回転させて塗布面が下になるようにした。また、供試体から露出した鉄筋部分はエポキシ樹脂を塗布した。オートクレーブ処理後、図-8に示すように供試体から切断した試料中の $\text{NO}_2^-$ をJIS K0102によって定量分析した。また供試体中の鉄筋を取り出し発錆面積を測定した。

### 3-3-2. 試験結果

オートクレーブ処理後の供試体中の $\text{NO}_2^-$ 濃度分布を図-9に示す。図から塗布量が多い程浸透量が多く、 $\text{Cl}^-$ 量に特に影響されないようである。また別に、塗布後屋内暴露した供試体の濃度分布も示した方が、分布状態がかなり異なっている。その理由として、 $\text{NO}_2^-$ は溶解度が高く高温ほど著しい<sup>4)</sup>。また、オートクレーブ処理による高圧、水中浸漬の雰囲気の中で内部に拡散し、表面近くが減少したものと考えられる。

次に、抑制剤塗布量と腐食面積率の関係を図-10に示す。図よりこの実験では $\text{Cl}^-$ 量が600~1200 $\text{g/m}^3$ のとき抑制剤500 $\text{g/m}^2$ 程度塗布すれば鉄筋の発錆を抑制できるが $\text{Cl}^-$ が1800 $\text{g/m}^3$ 程度含有しているコンクリートに対しては1000 $\text{g/m}^2$ 程度塗布する必要があると考えられる。

図-9から鉄筋の腐食を抑制する鉄筋周辺の $\text{NO}_2^-$ 量と図-10の防錆率から $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ (モル比)を求めると図-11のようになり、モル比は0.5~0.6程度と推定される。

## 4. 実構造物における塗布試験

前述の抑制剤の浸透性および鉄筋の腐食抑制の効果を確認するため現場試験を行った。対象構造物は建造後10年経過した架道橋であり、その上床版について行った。構造物は海岸から遠く外部からの海塩粒子の影響は全く考えられない位置にあるが、床版下面付近の $\text{Cl}^-$ 量(全塩分)は2%でかなり高かった。鉄筋のかぶり厚は設計値25mm に対し7箇所の平均で29mm、最少かぶり12mm、最大かぶり57mmであった。コンクリート中の錆は部分的に浮き錆が見られる程度であった。

抑制剤塗布は1000 $\text{g/m}^2$ とし6~7回にわたり表乾状態を見ながらハケ塗りした。

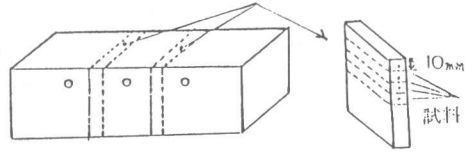


図-8 分析試料の採取要領

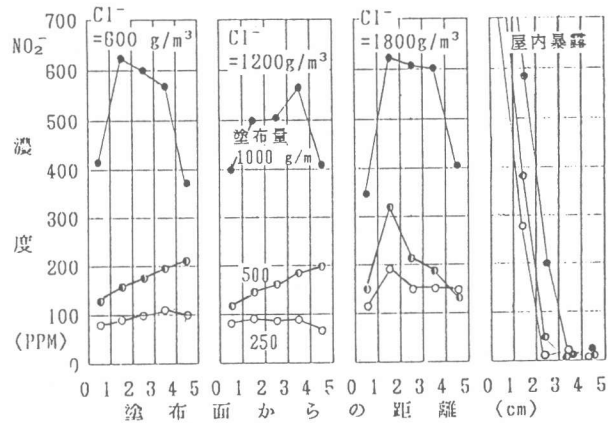


図-9 オートクレーブ処理後の $\text{NO}_2^-$ 濃度分布

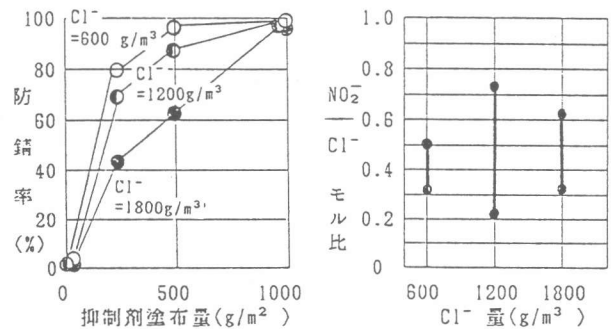


図-10 抑制剤塗布量と防錆率

図-11 腐食抑制限界量

抑制剤を塗布して、1日、7日、1ヶ月および3ヶ月後に、コンクリート塗布面にφ13mmドリルをたて、20mm深さ毎にそのキリ粉を採取して、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度をJIS K0102によって定量した。その結果を図-12に示す。

塗布直後では、かぶり付近においてはNO<sub>2</sub><sup>-</sup>はかなり高い値を示すが、時間が経過するに従い次第に内部に浸透していく様子がかがえる。また、表面付近は7日以降はほぼNO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度は安定しているが、内部では拡散過程にあるためか濃度は次第に小さくなっている。なお、本実験は継続調査中である。

### 5. 結論

コンクリート内部に塩分を含む場合、鉄筋の腐食を抑制するのに必要なNO<sub>2</sub><sup>-</sup>量はCl<sup>-</sup>量に比例し、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>とCl<sup>-</sup>の量的設定によって鉄筋の腐食抑制の可能性があることがわかった。

本実験において、NaCl水溶液中では、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>(モル比)は0.4(無錆鉄筋)~0.7(有錆鉄筋)程度、コンクリートをオートクレーブ処理した場合は、0.5~0.6(無錆鉄筋)程度と考えられる。本実験から亜硝酸の腐食抑制限界量(CNO<sub>2</sub><sup>-</sup>:%)とコンクリート中のNaCl濃度(CNaCl%)との関係は、コンクリートの単位容積質量を2300kg/m<sup>3</sup>と仮定すると

$$CNO_2^- = 0.786 \times K_c \times CNaCl \quad (\text{但し、} K_c = NO_2^-/Cl^- \text{モル比})$$

で表わされる。

なお今後の課題として、実構造物においては鉄筋の腐食程度あるいはコンクリートの物性等が一定ではないためさらにデータの収集が必要であると考ええる。

### 参考文献

- 1) 平居孝之 他：塗布工法によるコンクリート用無機系防錆剤の浸透性 第40回セメント技術大会講演集 PP.242 (1986)
- 2) 村上聖 他：塗布工法によるコンクリート用無機系防錆材の防錆効果 第40回セメント技術大会講演集 PP.240 (1986)
- 3) 工藤矩弘：防錆剤 セメントコンクリート NO.427 Sept PP.80 (1982)
- 4) 日本化学会 化学便覧基礎編

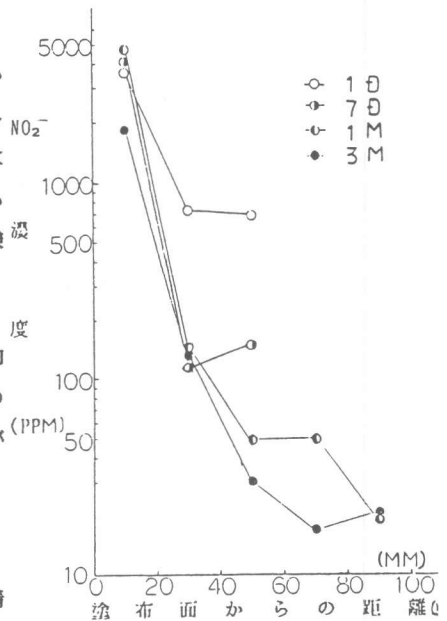


図-12 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>の浸透状態