

論文 防錆剤混入モルタルによる塩害コンクリート中の鉄筋の防錆効果

青山 實伸<sup>\*1</sup>・平野 誠志<sup>\*2</sup>・浅江 大介<sup>\*2</sup>・鳥居 和之<sup>\*3</sup>

要旨：塩害を受けたコンクリート構造物での補修や予防保全を想定して、コンクリートに防錆剤を混入した場合と高濃度の防錆剤混入モルタルをコンクリート表面に貼付けた場合の防錆効果を、屋外および乾燥・湿潤繰り返しによる曝露試験を実施し電気化学的計測と解体調査により評価した。その結果、電気化学的計測により鉄筋腐食の状況を概ね把握でき、防錆剤により鉄筋の防食効果を期待できことを明らかにした。また、乾燥・湿潤繰り返し試験の腐食効果は、屋外曝露試験の約 20 倍に相当することを明らかにした。

キーワード：塩害，曝露試験，鉄筋腐食，防錆剤，自然電位，分極抵抗

1. はじめに

塩害による損傷を受けたコンクリート構造物では、断面修復と表面塗装との組み合わせによる補修工法が多く採用されている。断面修復では、補修箇所近傍のマクロセル腐食による再損傷の防止や付着性の確保のため、鉄筋裏側までハツリだしポリマーセメントモルタル系断面修復材を用いて補修することが推奨されている。一般に、断面修復材には鉄筋の再不動態化やその後の鉄筋腐食の抑制を目的にして、亜硝酸系の防錆剤を混入することが多い。亜硝酸塩による鉄筋の防錆効果はコンクリートに含有される亜硝酸イオンと塩化物イオンとのモル比 ( $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ ) により決まり、その値は 0.6~1 程度であるとされている<sup>1)</sup>。

本研究は、塩害を受けたコンクリート構造物の効果的な補修や予防保全を検討するために、コンクリートに防錆剤を混入させた場合と、高

濃度の防錆剤混入モルタルをコンクリート表面に貼付けた場合の防錆効果を明らかにすることを目的にしている。このため、塩分を混入した試験体を屋外曝露して鉄筋コンクリート部材の自然電位および分極抵抗値を約 3 年間にわたり計測し、電気化学的計測の結果と解体調査による鉄筋の腐食状況との対応関係を検討した。同時に、乾燥・湿潤繰り返しによる曝露試験(「促進試験」略記)を 10 ヶ月間行ない、その結果<sup>2)</sup>との関連性を合せて検討した。

2. 試験概要

2.1 使用材料および配合

コンクリートの配合を表 - 1 に示す。セメントは普通ポルトランドセメント(S社)を使用し、目標スランプおよび空気量をそれぞれ 10cm および 4.5%とした。コンクリートの練り混ぜ水には塩化ナトリウムを混入し、コンクリートの塩

表 - 1 コンクリートの配合および試験結果

f' <sub>ck</sub> (N/mm <sup>2</sup> )	G <sub>max</sub> (mm)	W/C (%)	単位重量(kg/m <sup>3</sup> )					試験結果		
			W	C	S	G	混和剤*	スランプ (cm)	空気量 (%)	f' <sub>28</sub> (N/mm <sup>2</sup> )
21	10	63	170	210	874	929	0.54	5	5.7	29.2

\*AE 減水剤

\*1 株式会社エストエンジニア 土木調査設計部長 博(工) (正会員)

\*2 株式会社エストエンジニア 土木調査設計部

\*3 金沢大学 自然科学研究科社会基盤工学専攻 教授 工博 (正会員)

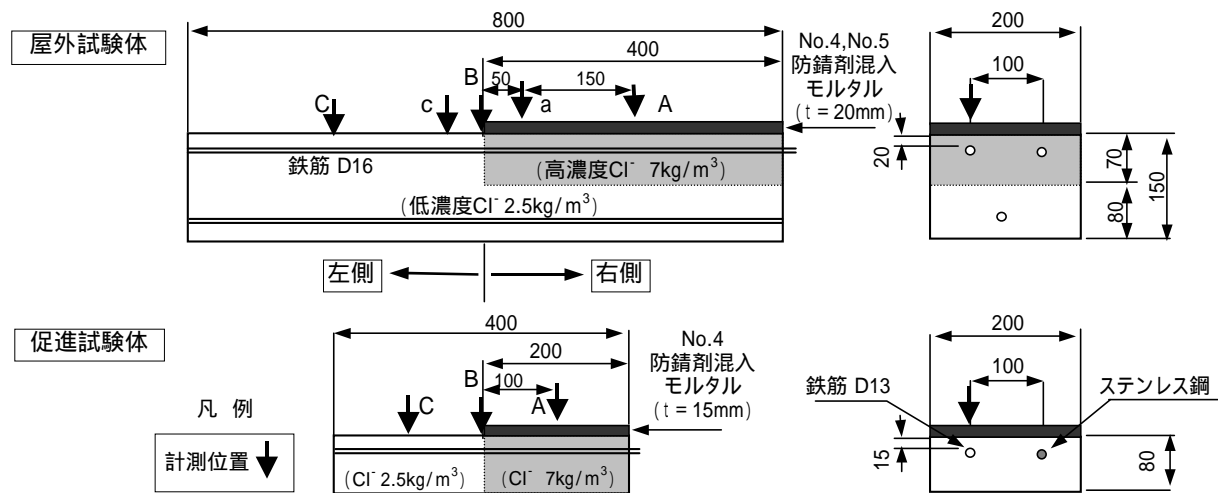


図 - 1 鉄筋腐食用試験体の形状

化物イオン濃度を  $2.5 \text{ kg/m}^3$  (低塩化物イオンレベル) および  $7 \text{ kg/m}^3$  (高塩化物イオンレベル) とした。高塩化物イオンレベルのコンクリートへの防錆剤の混入は、亜硝酸リチウムと亜硝酸カルシウム(試薬品 1 級品)の 2 種類を使用し、亜硝酸イオン ( $\text{NO}_2^-$ ) のモル比が 0.8 となるように添加した。普通モルタル (OPCM) の配合は、W/C を 46% ( $f'_{28} = 42 \text{ N/mm}^2$ ) とした。モルタルへの防錆剤の混入は亜硝酸リチウムを使用し、混入量を亜硝酸イオン濃度 ( $\text{NO}_2^-$ )  $50 \text{ kg/m}^3$  となるよう添加した。

## 2.2 試験体の形状と試験体の種類

鉄筋腐食測定用試験体の形状を図 - 1 に示す。屋外試験体は断面寸法が  $200 \times 800 \times 150 \text{ mm}$  であり、鉄筋腐食計測用鉄筋 (D16mm, SD295A) 2 本をかぶり 20mm で埋設した。また、促進試験体は断面寸法が  $200 \times 400 \times 80 \text{ mm}$  であり、鉄筋腐食計測用鉄筋 (D13mm, SD295A) および対極用ステンレス丸鋼 (10mm, SUS304) をかぶり 15mm で埋設した。図 - 1 における矢印位置 (A, a, B, c, C) は鉄筋腐食の電気化学的な計測位置を示す。試験体の左側 (低濃度塩分) と右側 (高濃度塩分) の塩化物イオン濃度はそれぞれ  $2.5 \text{ kg/m}^3$  および  $7 \text{ kg/m}^3$  である。試験体はコンクリート打設後 2 日目にモルタル貼付けを実施し、その後、散水湿布養生を 4 日間行った。脱枠後、

表 - 2 試験体の種類

呼び名	曝露試験種別	Cl 混入量 ( $\text{kg/m}^3$ )		防錆剤混入状況
		低濃度部	高濃度部	
No.1	屋外促進	2.5	7.0	
No.2	屋外促進	2.5	7.0	LN $8.5 \text{ kg/m}^3$ (0.8)
No.3	屋外	2.5	7.0	CN $12.0 \text{ kg/m}^3$ (0.8)
No.4	屋外促進	2.5	7.0	OPCM: LN $57.5 \text{ kg/m}^3$
No.5	屋外	-	-	No.4 と同じ

屋外：屋外試験体，促進：促進試験体

LN:  $\text{LiNO}_2$ , CN:  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ( ) モル比

試験体周囲にはエポキシ系塗料で塗装した。試験体の種類を表 - 2 に示す。No.1 は、比較用基準試験体 (防錆剤混入なし) である。No.2 および 3 は防錆剤を練り混ぜ時に混入したものである。No.4 は高濃度の防錆剤を混入したモルタルを貼付け、防錆剤を浸透させたものである。No.5 試験体は、高濃度の防錆剤混入モルタルから、コンクリート中への亜硝酸イオンの浸透量を測定するものである。なお、No.4 の促進試験体および No.5 の OPCM 上にはエポキシ系塗料を塗

装した。

## 2.3 試験方法

### (1) 曝露試験の方法

屋外試験体は、金沢大学工学部内の屋外に約3年間曝露した。乾燥・湿潤の繰り返しの促進試験は、コンピュータ制御の環境試験装置を使用して4日間の乾燥(温度40℃, 相対湿度50%)と3日間の湿潤(温度40℃, 相対湿度95%以上)の組み合わせを1サイクルとし、鉄筋腐食によるひび割れの発生が顕著となるまでの約10ヶ月間実施した。

### (2) 鉄筋腐食の電気化学的測定

屋外試験体は分極測定装置、促進試験は交流インピーダンス測定装置を使用して鉄筋の自然電位および分極抵抗値を測定した。測定には、参照電極として屋外試験に塩化銀照合電極を用い、促進試験は温度20℃の恒温室内にて飽和カロメル電極を使用した。測定は、屋外試験体で4~8週間ごと、促進試験体で2週間ごとに、試験体を十分に湿潤状態にした後に実施した。屋外試験体の自然電位の測定値は、25℃での銅硫酸銅照合電極基準に換算した。腐食電流密度( $I_{corr}$ )は、Stern-Geary式において定数(B)を26mVとして計算した。

### (3) 鉄筋腐食量の測定

曝露試験終了後に、各試験体から埋設鉄筋の1本を取り出し、鉄筋の腐食面積を測定した。その後、鉄筋の端部を除去(屋外100mm, 促進40mm)し、温度50℃のクエン酸二アンモニウム溶液(濃度10%)に24時間浸漬し、中央部の鉄筋左右の腐食減量を測定した。

### (4) 防錆剤のコンクリートへの浸透量の測定

曝露試験終了時にNo.5試験体より直径55mmコアを採取し、水溶性亜硝酸イオン濃度を、深さ0~10mm, 10~20mm, 20~40mm, 40~60mm, 60~80mmの5試料にスライスカットして測定した。分析は、JCI-SC4の可溶性塩分の分析方法に準じて水溶性亜硝酸イオンを抽出し、イオンクロマトグラフィーにより測定した。

## 3. 試験結果および考察

### 3.1 自然電位および腐食電流密度

屋外試験体および促進試験体の自然電位および腐食電流密度の経時変化をそれぞれ図-2および図-3に示す。

屋外試験体の自然電位は、No.1で-500~-300mVと腐食確率が大きいのに対し、No.2で-350~-150mVと腐食確率が小さいことが示されている。No.4では、曝露初期に-350mVより卑であるが、その後-300mV程度より貴側で推移している。促進試験体の自然電位は、No.1が-400mVより卑であり最も腐食確率が大きくなっている。これに対して、No.2, No.4の順で貴側の値になっているが、いずれも-300mVより卑側にあり腐食確率が大きいことを示している。

屋外試験体の腐食電流値は、No.1は1~0.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度に分布し、低濃度塩分側を含めて曝露直後より腐食が進行していることを示している。No.2は、曝露後半に0.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 未満が多くなり、腐食電流値がNo.1より0.06 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度小さく、防錆剤により腐食が抑制されていることが推察される。No.4では、高濃度塩分側の腐食電流値がNo.1と同程度であるが、低濃度側は曝露後半にほとんどが0.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 未満で、腐食電流値がNo.1より0.04 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度小さく、腐食が小さい傾向にある。促進試験体の腐食電流値は、いずれも1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ を越えていることから激しい腐食が生じている。特にNo.1では高濃度塩分側が10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度に達し、低濃度塩分側でも試験終了時に3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度に増大しており、著しい腐食が生じていると推察される。No.2は、2~4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度とNo.1に比べ小さく、防錆剤による防錆効果が発揮されている。No.4は、高濃度塩分側で最大3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度であり低濃度塩分側でも1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度以下とNo.1より小さくなっている。これは、高濃度側では防錆剤の浸透による防錆効果が発揮され、これに伴い低濃度側でもマクロセル腐食が抑制されていることによるものと推察される。

屋外試験体のNo.1, 4では650日経過時に、促

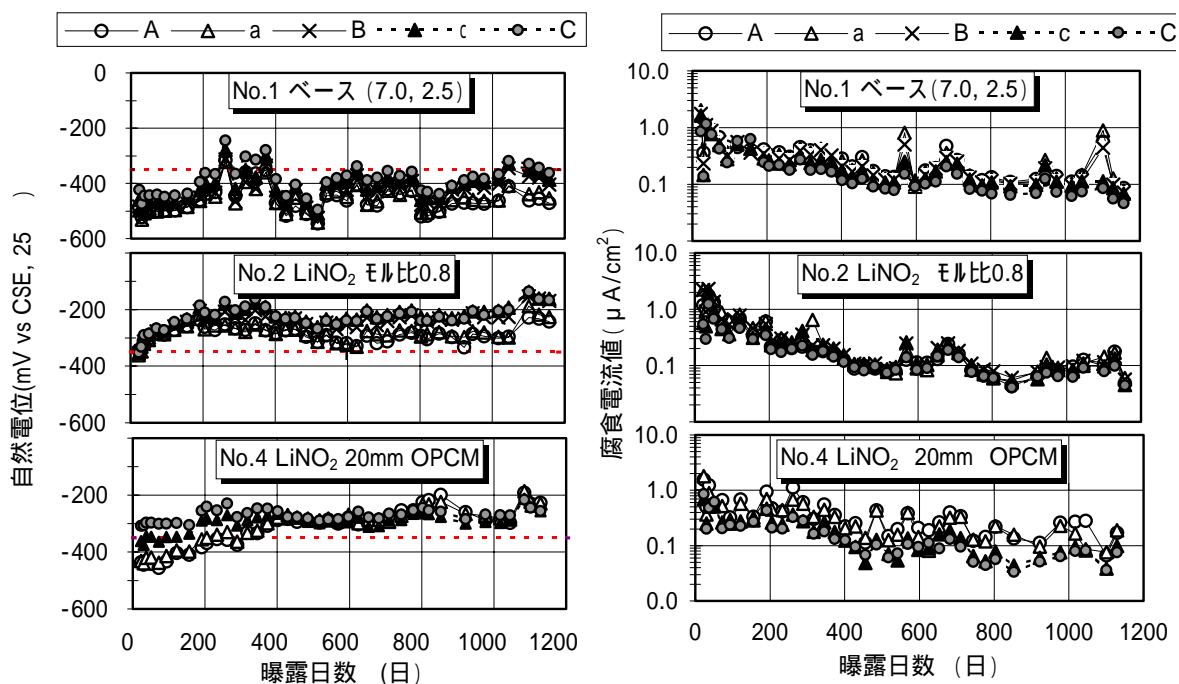


図 - 2 屋外試験体の自然電位および腐食電流値の経時変化

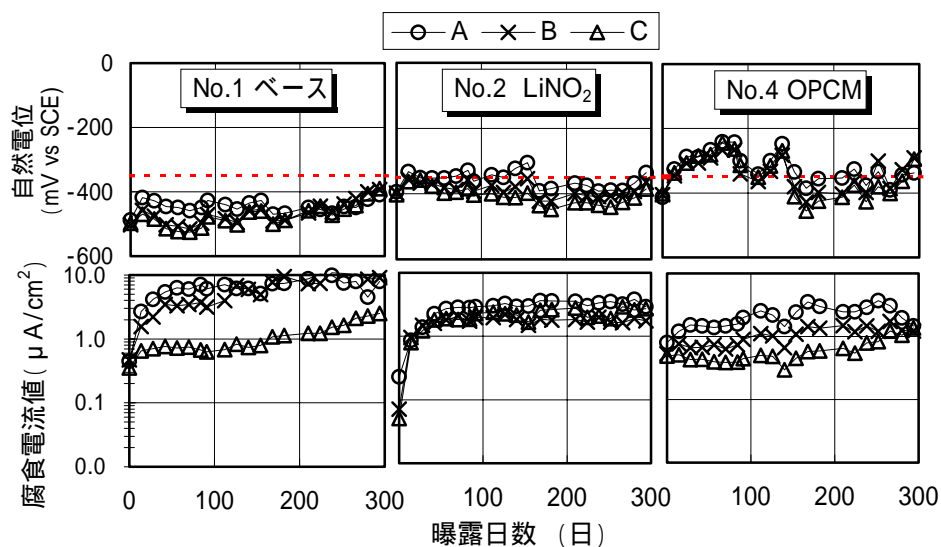


図 - 3 促進試験体の自然電位および腐食電流値の経時変化

進試験体の No.1, 2 では 90 日経過時に中央右側（高濃度塩分側）の上面の鉄筋に沿ったひび割れ（ひび割れ幅 0.05mm）が発生し、ひび割れの幅および長さはその後増大した。

### 3.2 曝露試験後における鉄筋の腐食性状

曝露試験終了解体後の鉄筋の腐食状況を図 - 4 および図 - 5 に、鉄筋の腐食減量率の実測値を表 - 3 に示す。図 - 4 は鉄筋の腐食状況の展開図であり、図の上下端が鉄筋の上端位置、中央が鉄筋の下端位置にあたる。なお、鉄筋の腐

食度は、土木学会コンクリート標準示方書<sup>3)</sup>を参考に判定した。また、試験体の中性化深さは小さく、測定期間中に中性化が鉄筋位置まで達することはなかった。屋外試験体の鉄筋腐食は、No.1 および No.4 において高濃度側の鉄筋下面で進行している。No.2 と No.3 は、防錆剤を混入したことにより高濃度塩分側の腐食が抑制されており、特に亜硝酸リチウムを混入した No.2 の高濃度塩分側は鉄筋端部を除き腐食が生じていない。この結果は、屋外環境ではモル比 0.8 相当の

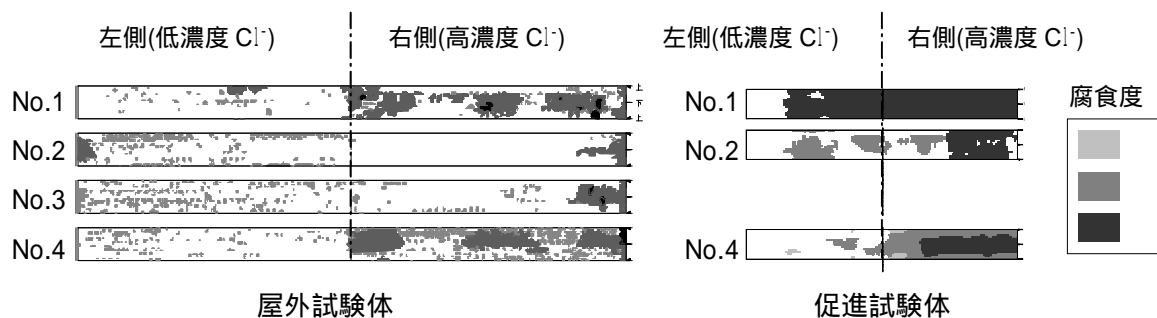


図 - 4 曝露後の鉄筋の腐食範囲および腐食度

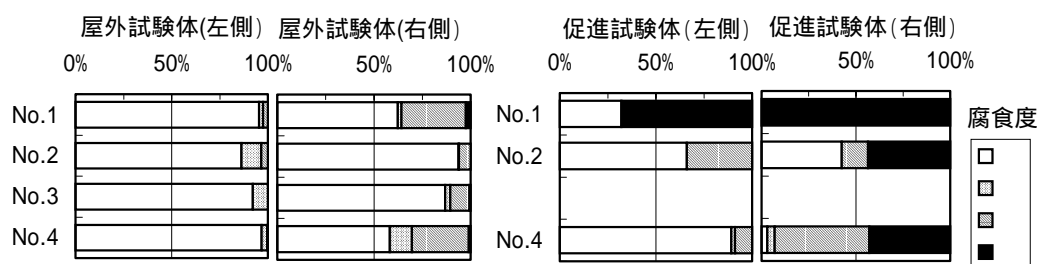


図 - 5 鉄筋の腐食度と腐食面積

防錆剤を混入することにより防錆効果を発揮できることを示している。促進試験体では、最も激しい腐食がみられた No.1 ではマクロセル腐食の進行により腐食度の範囲が高濃度塩分側（右側）だけでなく低濃度塩分側（左側）の約 2/3 の面積までにも及んでいる。それに対して、No.2 では高濃度塩分側（右側）が最も激しく腐食している。No.4 では、防錆剤の浸透により高濃度塩分側（右側）上面の腐食が No.1 試験体に比べ抑制され、低濃度塩分側（左側）も効果的に抑制されている。以上の鉄筋腐食度の目視判定結果は、鉄筋の腐食減量率の実測値とも概ね一致している。

### 3.3 分極抵抗による腐食減量値の推定

分極抵抗より算定した各試験体の測定点 A での腐食減量の経過および No.1 試験体のひび割れ発生時期を図 - 6 に、鉄筋の左側および右側の計算平均腐食減量率の実測減量率との関係を図 - 7 に示す。腐食減量の計算は、測定値よりファラデーの法則によった。No.1 試験体の促進試験による腐食減量の進行は、屋外試験に比べ 19 倍の速度となっている。この結果、促進試験の試験期間の約 20 倍が屋外曝露試験期間に相当することを明らかに

表 - 3 鉄筋の腐食減量率の実測値

区分	試験体	左側 (%)	右側 (%)
屋外試験体	No.1	0.2	1.4
	No.2	0.6	0.4
	No.3	1.1	0.8
	No.4	0.1	1.9
促進試験体	No.1	1.9	6.8
	No.2	0.7	2.3
	No.4	0.8	4.6

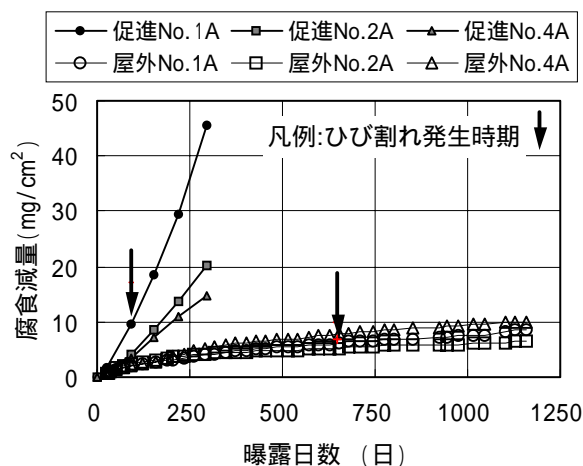


図 - 6 分極抵抗から算定した腐食減量の経過および ひび割れ発生時期

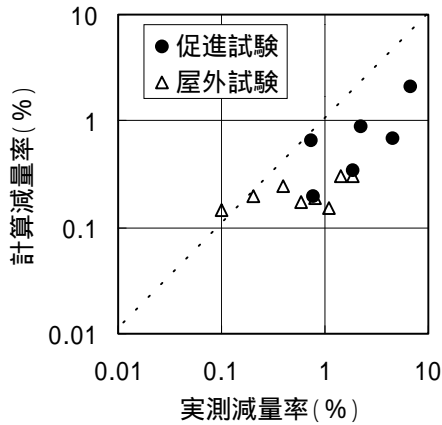


図 - 7 鉄筋の腐食減量率の分極抵抗

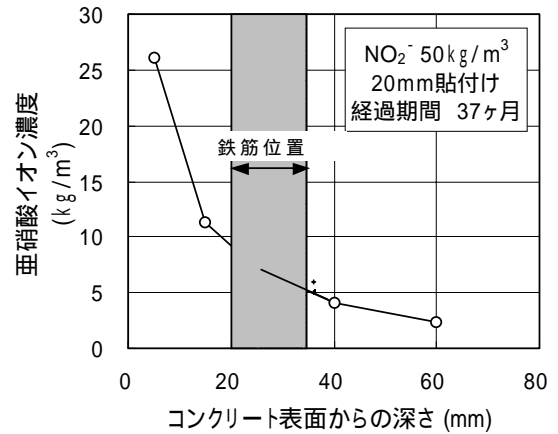


図 - 8 亜硝酸イオン濃度の分布状況

した。また、試験体のひび割れ発生時期は、分極抵抗より算定すると促進試験で鉄筋腐食減量  $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 、屋外試験で  $7\text{mg}/\text{cm}^2$  程度と推測される。分極抵抗より計算した鉄筋の腐食減量率は実測減量率と比較的良く対応しているが、分極抵抗からの計算腐食減量は実測値よりも小さなものになっている。これは、ブリージングの影響により鉄筋下面での腐食進行が、鉄筋上面より大きくことが影響していると推察される。

### 3.4 防錆剤のコンクリートへの浸透性

No.5 試験体のコンクリート中に 37 ヶ月間で浸透した亜硝酸イオン濃度の分布状況の測定結果を図 - 8 に示す。鉄筋表面と鉄筋背面の亜硝酸イオン濃度はそれぞれ  $9\text{kg}/\text{m}^3$ 、 $5\text{kg}/\text{m}^3$  程度であり、これは高濃度塩分側の塩化物イオン濃度とのモル比がそれぞれ 1、0.6 程度に相当する。約 3 年間の防錆剤の浸透により鉄筋表面(かぶり 20mm)では防食雰囲気形成され、鉄筋背面でも形成されつつあることが推察される。

## 4. 結論

本研究で得られた結果をまとめると、次のようである。

- (1) 高濃度の塩化物イオンを混入したコンクリートでは、モル比 0.8 相当の防錆剤(亜硝酸リチウム)を混入することによる防錆効果が確認できた。
- (2) 高濃度の防錆剤混入モルタルの

コンクリート表面への貼付けでは、防錆剤の浸透による防錆効果が発揮されつつあることが、促進試験体での電気化学的計測および解体後の鉄筋腐食状況により確認できた。

- (3) 分極抵抗の測定より、乾燥・湿潤繰り返し試験の腐食効果は、屋外曝露試験の約 20 倍に相当することを明らかにした。
- (4) 分極抵抗より算定したコンクリート試験体のひび割れ発生時の鉄筋腐食減量は、 $7\sim 10\text{mg}/\text{cm}^2$  程度と推測された。
- (5) 分極抵抗から計算した腐食減量は、実測値と比較的良く対応していたが、腐食の不均一性のために実測値よりも小さなものになった。
- (6) 屋外試験体でも、貼付けた高濃度の防錆剤混入モルタルから防錆剤がコンクリート中に浸透し、鉄筋の防食雰囲気形成されつつあることが確認された。

## 参考文献

- 1) A. Bentur, S. Diamond and N.S. Berke: Steel Corrosion in Concrete, Fundamentals and Civil Engineering Practice, E & FN SPON, 1992.
- 2) 青山實伸, 鳥居和之:防錆剤混入ポリマーセメントモルタルによる塩害劣化コンクリート中の防食効果, 材料, Vol.41, No.9, pp.1075-1081, 2003.9
- 3) 土木学会:コンクリート標準示方書「維持管理編」, pp.92, 2000