

論文

[1093] コンクリート中の鉄筋発錆に対する塗布型腐食抑制剤の効果

正会員 小林 明夫 (鉄道総合技術研究所)
 正会員 牛島 栄 (鉄道総合技術研究所)
 正会員○阿南 晃時 (小野田セメント)
 越川 松宏 (小野田セメント)

1. はじめに

除塩不足の海砂の使用および塩化カルシウム系混和剤の大量使用等による内的塩害や、飛来塩分による外的塩害等によって、コンクリート中に既に塩分が鉄筋腐食の限界量以上に含まれている場合には、コンクリート中の鉄筋が腐食し、鉄筋断面積の減少や付着力の低下によって早期にコンクリート構造物の耐力が低下する問題が生じる。

これらの補修方法として、現状においてはコンクリート中の鉄筋の腐食因子を外部から遮断することを目的とした、表面処理工法が一般的に行われている。

しかし、この方法では前述のような既にコンクリートの内部に取り残されている塩分による鉄筋の腐食を抑制することができない。

そこで、筆者らは塩分による鉄筋の腐食を抑制する方法として、コンクリート表面に塗布型浸透抑制剤(亜硝酸塩)を塗布することによって、コンクリート内部の鉄筋周辺に浸透させ鉄筋の腐食を抑制する方法〔1〕〔2〕の実用化を試み、室内試験および現場施工試験を行った。

既に、無錆鉄筋に対する腐食抑制剤の効果および抑制に必要な抑制剤量 ($\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ モル比) については知見を得ている。〔3〕

本報告は、これらの室内試験を更に進め、既に部分腐食を生じている鉄筋(有錆鉄筋)に対する抑制剤の効果、および腐食抑制剤量 ($\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ モル比) について検討したものである。

2. 水溶液中における腐食抑制剤の効果確認試験

本試験は、長期(1.5年)間における腐食抑制剤の効果および腐食抑制に必要な $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ モル比を確認する目的で水溶液中で行った。

2.1 試験の概要

無錆鉄筋および有錆鉄筋(無錆鉄筋を飽和食塩水および大気中で乾湿をくり返し、部分または全面的に発錆させた鉄筋)を表-1に示す中性およびアルカリ水溶液中に長期間浸漬させて、所定経時毎に腐食量を測定した。

表-1 処理液

NaCl (%)	NO_2^- (%)						
	0	0.1	0.3	0.5	1.0	3.0	5.0
0	*			*		*	
1.0	*	*		*	*	*	
2.0	*		*		*	*	*
3.0	*			*	*	*	*

(1) 使用材料

使用した鉄筋はJIS A 6205(鉄筋コンクリート用防錆剤)に規定する $\Phi 10 \times 100$ mmのみがき棒鋼を用いた。腐食抑制剤は特殊亜硝酸水溶液(主成分、亜硝酸カルシウム)を用いた。処理液は塩化ナトリウムおよび水酸化カルシウムとした。

2.2 試験方法

(1) 有錆鉄筋の調整

鉄筋をアセトンで処理した後、飽和食塩水中での浸漬および大気中放置を1日ずつ繰り返す、これを1サイクルとして鉄筋表面積の30~40%程度発錆するまで3サイクル腐食促進を行った。

のを部分腐食および80~100%程度発錆させるまで14サイクル行ったものを全面有錆鉄筋とした。

(2) 処理液の調整

表-1に示す各種の処理液を8kgに調整し、アルカリ性溶液とした。

(3) 腐食促進

有錆、無錆鉄筋をプラスチック製試験管に1本ずつたて、処理液中に所定期間(1, 2, 6ヶ月, 1.5年)浸漬した。溶液水の温度は 30 ± 2 ℃とした。

(4) 腐食減量の測定

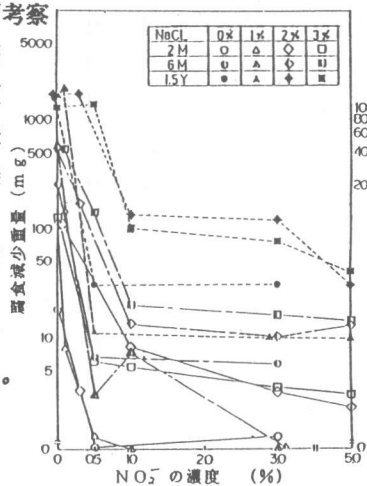
処理液から取り出して、鉄筋の除錆を行い重量を測定して腐食量を求めた。但し、有錆鉄筋については腐食促進試験前の発錆量が加算されて測定されるので、促進前の腐食量を同一条件で発錆させた鉄筋から別途測定し、これを差し引いた重量を有錆鉄筋の腐食減量とした。

2. 3 試験結果および考察

図-1に全面有錆鉄筋の腐食減少重量と NO_2^- 濃度の関係、図-2に無錆鉄筋の腐食減少重量と NO_2^- 濃度の関係を示す。

図より、どちらも浸漬期間が長くなるに従って NO_2^- 濃度および重量減少量とも大きくなっている。

また、塩分濃度が大きい場合には腐食減少重量が大きくなる。



全面腐食鉄筋の腐食減少重量と NO_2^- 濃度

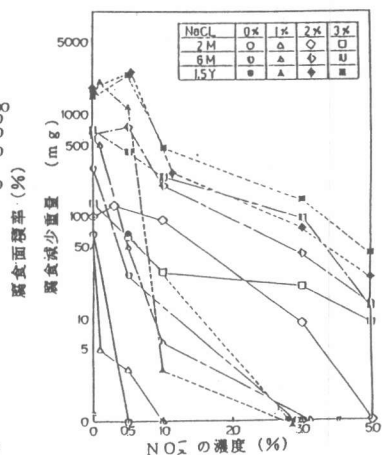


図-2 無錆鉄筋の腐食減少重量と NO_2^- 濃度

すなわち、長期的な腐食抑制効果を得るためには、塩分濃度が大きくなるに従って NO_2^- の濃度を大きくする必要がありと考えられる。

また、有錆鉄筋と無錆鉄筋の浸漬材令、 NO_2^- 濃度、腐食減少重量を比較するとほぼ近似の傾向を示していることから、発錆鉄筋に対しても必要な NO_2^- 濃度があれば、その後の鉄筋腐食を十分に抑制することができると考えられる。

3. コンクリート中の有錆鉄筋に対する腐食抑制効果の確認

3. 1 試験概要

有錆鉄筋と無錆鉄筋を、ねり混ぜ時に塩分を混入したコンクリート中に埋め込んだ試験供試体に塗布腐食抑制剤を所定量塗布した後、塩水噴霧により腐食促進試験を行って鉄筋に対する腐食抑制効果の評価確認を行った。

3. 1. 1 使用材料

試験に用いたセメントは比重3.16の普通ポルトランドセメント、粗骨材は $G_{max} 20\text{mm}$ の碎石、細骨材は $S_{max} 5\text{mm}$ の川砂を用いた。

鉄筋および腐食抑制剤は2.1(1)に使用したものと同等である。

3. 1. 2 試験供試体の作製

(1) 有錆鉄筋の調整

鉄筋をアセトンで処理して、図-3(a)(b)に示すよう鉄筋にテープを貼って露出部分の表

面積を20, 40%とした。この鉄筋を30日間塩水噴霧（温度30℃、湿度90%一定で1日1回、人口海水を噴霧）して発錆させた。

すなわち、テープ貼りつけ部分が無錆部分、露出部分が有錆部分となり、これを有錆鉄筋として試験に用いた。

(2) 試験供試体の配合および作製

試験供試体の配合および形状を図-4および表-2に示す。

なお、スランプは17.5cm 空気量は3.5%とした。但し、コンクリート中にはClイオン換算で0,600,1200,1800g/m³となるようにNaClを混入した。

図-3に示すように有錆鉄筋の調整を行って、1.5cmの位置に鉄筋を埋め込んで試験供試体を作製した。

なお、試験供試体の露出部分の鉄筋は両端を丸め洗浄した後、端部にエポキシ樹脂を塗布して防錆処理した。試験供試体は成形後、1日目脱型、21日目水中（20℃）および7日乾燥（20℃,55%RH）で養生した。

(3) 腐食抑制剤の塗布

試験供試体のかぶり1.5cmの側を処理面として、ハケ塗りにより腐食抑制剤を、0, 500,1000g/m²塗布した。塗布後30日間屋内に放置した。

(4) 腐食促進養生

屋内放置後、JIS A 6205（鉄筋コンクリート用防錆剤）に準じてオートクレーブにより腐食促進試験を4サイクル実施した。

3. 2 試験方法

(1) 中性化深さ

腐食促進後に試験供試体を割裂し、フェノールフタレン水溶液を噴霧して測定した。

(2) 腐食抑制剤の浸透深さ

腐食促進後に試験供試体の腐食抑制剤の塗布面から深さ方向に10mmずつ切断して、それぞれに含有するNO₂⁻イオンをナフチルアミン吸光度法により定量分析し、コンクリート中のNO₂⁻イオンの濃度分布を測定した。

(3) 腐食面積率の測定

腐食促進後に試験供試体から鉄筋を取り出し、有錆鉄筋に対しては、有錆・無錆部分の両部を含めた全部の発錆面積を測定しその中から、有錆部分の面積を差し引くことにより無錆部分の腐食面積を求めた。

無錆鉄筋に対しては、腐食促進後に発錆した腐食面積をそのまま腐食面積とした。

(4) D/G型腐食面積率およびD型腐食の平均と最大侵食深さ

腐食促進後に、各鉄筋の腐食部におけるD型、G型腐食の面積と、D型腐食の侵食深さを「コンクリート中の鉄筋の腐食状況評価手法の設定」〔4〕に基づいて測定した。

更に、D/G型腐食面積率およびD型腐食の平均と最大侵食深さを求めた。

3. 3 試験結果および考察

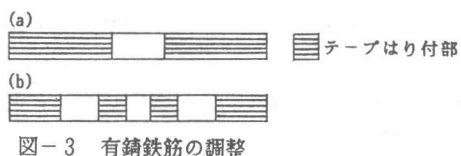


図-3 有錆鉄筋の調整

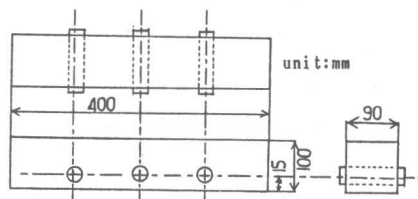


図-4 試験供試体の形状

表-2 コンクリートの配合

単 位 量 (kg)				W/C	s/a
セメント	水	細骨材	粗骨材	(%)	(%)
297	178	855	945	60	43

(1) 中性化深さ

各試験供試体は、ほとんど中性化していなかった。

(2) 腐食抑制剤の浸透深さ

設定腐食面積40%の有錆鉄筋のコンクリート中のNO₂⁻イオン濃度分布を図-5に例として示す。

図より、初期塩分の混入量の多少によらず、腐食抑制剤の塗布量が大きい程、NO₂⁻イオンの浸透性がやや良好であった。

また、同様の傾向が無錆鉄筋および設定腐食面積20%の有錆鉄筋についても同様であった。

これらのことから、NO₂⁻イオンの浸透性は初期混入塩分量に関係なく、塗布量の大きいもの程より浸透することがわかった。

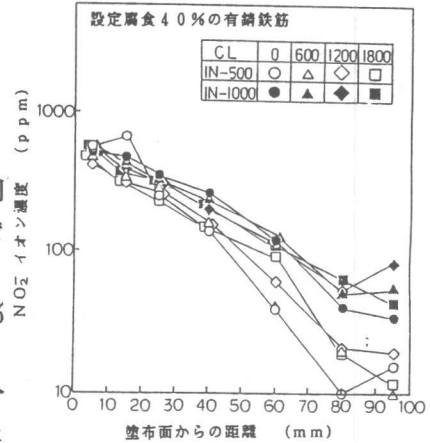


図-5 NO₂⁻の浸透状態

腐食抑制剤の主成分であるNO₂⁻イオンのコンクリート中への浸透は、オートクレーブによる腐食促進によりイオンの溶解度が大きくなったことや拡散係数が表-3に示すように増加するため等により良好となった。

表-3 各イオンの拡散係数 (cm²/s × 10⁻⁸) [5]

W/C	Curing Tem (°C)	Age (H)	Tem (°C)	Na ⁺	Cl ⁻
0.4	60	4	60	78	92
			45	19	37
			35	14	27

(3) 無錆鉄筋に対する腐食抑制剤の効果

無錆鉄筋に対する腐食抑制剤塗布量と腐食面積の関係を図-6に示す。また、無錆鉄筋に対する腐食抑制剤の効果腐食面積について着目して、以下の点から検討した。

*腐食抑制率 (%) = (A - B) / A × 100

ここで

A: 抑制剤無処理の腐食面積

B: 抑制剤処理の腐食面積

として、図-7に抑制剤塗布量と腐食抑制率の関係を示した。

以上の試験結果から、前報と同様に無錆鉄筋に対する塗布型腐食抑制剤の塗布効果が認められた。すなわち、初期塩分量としてCl⁻イオンが1200 g/m²程度混入していても腐食抑制剤を1000 g/m²程度塗布すれば、かぶり厚が1.5 cm程度であれば腐食を抑制することが可能であると考えられる。

しかし、前報では、Cl⁻イオン1800 g/m²に対しても前述の腐食抑制剤の塗布で腐食を抑制することができたのに対して、本試験では不十分であるという矛盾した結果となった。

この点については、後述のNO₂⁻/Cl⁻モル比によって考察する。

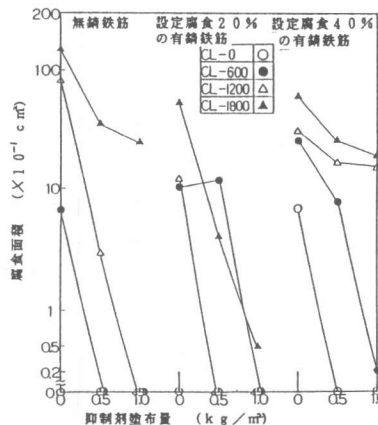


図-6 抑制剤塗布量と腐食面積

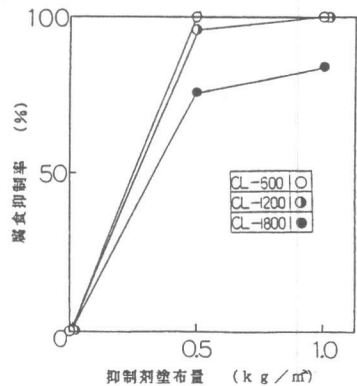


図-7 腐食抑制剤塗布量と腐食抑制率

(4) 有鍍鉄筋に対する腐食抑制剤の効果

有鍍鉄筋における無鍍部の腐食面積と腐食抑制剤塗布量との関係を図-6に示した。更に、有鍍部のD/G型腐食と腐食抑制剤塗布量との関係を図-8に示した。

また、無鍍部における腐食抑制剤量と腐食抑制率との関係を図-9に示した。

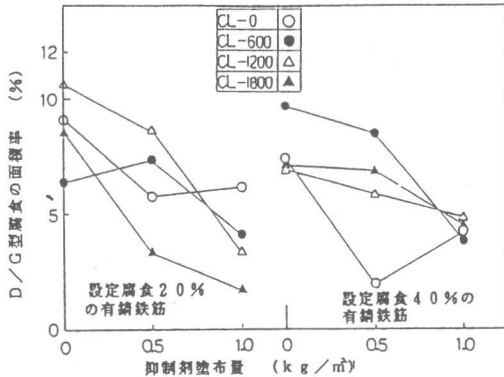


図-8 抑制剤塗布量とD/G型腐食の面積率

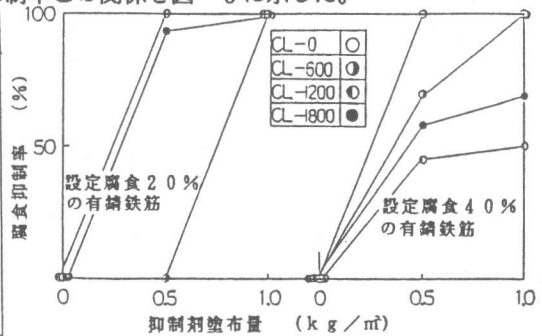


図-9 抑制剤塗布量と腐食抑制率

以上により、腐食抑制剤を初期塩分の多少によらず多く塗布すれば、有鍍鉄筋の無鍍部において新たな腐食が生じることを抑制する。その結果、促進試験による腐食面積の増加せずにD/G型腐食面積率が小さくなり腐食抑制効果が顕著に認められた。

特に、図-8に示すように腐食抑制剤を1000g/m²塗布すると、設定腐食面積20%の場合は、Cl⁻イオンの初期混入量が1800g/m²程度存在していてもD/G型腐食を抑制することができた。

(5) 腐食抑制に必要な抑制剤量 (NO₂⁻/Cl⁻モル比)

図-7から腐食抑制剤に必要なNO₂⁻イオン量およびNO₂⁻/Cl⁻モル比を算出した結果を表-4および図-10に示す。

図-10より腐食抑制に必要なNO₂⁻/Cl⁻モル比は、0.5~0.6程度以上となり前報と一致した値となった。

図-9においてCl⁻イオンの混入量が1800g/m²の場合に腐食抑制剤を1000g/m²塗布したが、腐食抑制効果が不十分であったのは、NO₂⁻/Cl⁻モル比が0.6程度と小であったためだと考えられる。

すなわち、表-4に示すように初期に混入されたCl⁻イオンの混入量が増加するに従って、NO₂⁻/Cl⁻モル比を大きくする必要があると思われる。

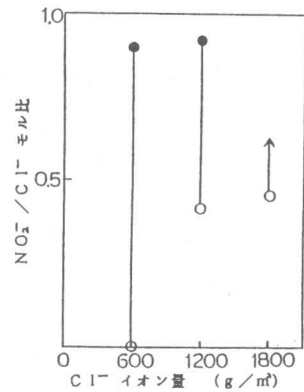


図-10 腐食抑制限界量

4. 実構造物における腐食抑制剤の浸透の経時変化

前述の腐食抑制剤の浸透性および内部鉄筋の腐食抑制効果を確認するために、建設後10年を経過した架道橋床板において現場施工試験を実施しておりその後1年経過の状況について述べる。

現場施工試験前の構造物の外観観察および変状の状態

は、部分的に浮き錆が観察される程度であった。塩分分析を行った結果、床版下面で除塩不足の海砂等によってもたらされた全塩分量がCl⁻イオン換算で0.08% (Cl⁻イオンのコンクリート中の混

表-4 腐食抑制に必要なNO₂⁻/Cl⁻モル比

Cl ⁻ イオン量 (g/m ²)	NO ₂ ⁻ イオン量 (ppm)	NO ₂ ⁻ /Cl ⁻ モル比
600	0 < I ≤ 300	0 < IM ≤ 0.89
1200	280 < I ≤ 620	0.41 < IM ≤ 0.92
1800	458 < I	0.45 < IM

入量としては、1800g/ m²程度)であった。

この値は、土木学会のRC構造物の許容塩分規制値の3倍と、高い塩分含有量を示していた。

また、塗布型腐食抑制剤量の塗布量は、前報で報告したNO₂⁻/Cl⁻モル比を0.6として、1000g/m²

とし、コンクリート表面の表乾状態

をみながら6~7回はけを用いて塗布した。なお、塗布方法によるNO₂⁻イオンの浸透性深さの影響を考察するため、比較として圧入も行った。

図-11および図-12にNO₂⁻イオンの浸透状態の経時変化を、塗布および圧入のそれぞれについて示した。

塗布および圧入直後では、かぶり付近においてNO₂⁻イオンはかなり高い値を示すが、時間の経過とともに次第に拡散によりコンクリート内部に浸透している状況がうかがえる。

また、塗布および圧入の浸透差は長期においても認められた。

5. まとめ

腐食抑制剤の室内試験および現場施工試験の1年経過の結果から以下のことがわかった。

- (1) 1.5年経過した水溶液中における腐食抑制剤の効果確認試験から、長期的な抑制効果を得るためには、NO₂⁻イオンの濃度を大きくする必要がある。
- (2) 有錆鉄筋に対しては、鉄筋の腐食評価が不十分ではあったが、腐食抑制効果は認められた。また、有錆鉄筋の腐食部の拡がりも抑制していた。しかし、腐食抑制剤の塗布量の相違による有錆部の腐食抑制効果の差は明確に得られず、NO₂⁻/Cl⁻モル比も推測できなかった。
- (3) 無錆鉄筋に対しては、本試験方法によれば腐食要因としてはCl⁻イオンだけでありNO₂⁻/Cl⁻モル比によって腐食抑制剤量を決定できるが、有錆鉄筋に対しては腐食要因がCl⁻イオンだけでなく電気化学的な腐食も考慮の必要があるため、鉄筋の腐食状態を考慮して腐食抑制剤の使用量をNO₂⁻/Cl⁻モル比以上に加算する等の考慮が必要であると考えられる。
- (4) 腐食抑制剤を塗布した実構造物のNO₂⁻イオンの濃度分布を測定して浸透状態を把握した結果、1年経過した場合においてもNO₂⁻イオン濃度分布は、塗布直後と比較して安定しておりNO₂⁻イオンの抜け出しなどは認められなかった。

以上より、腐食抑制剤の塗布により鉄筋の腐食を抑制する場合は、塗布量を実験結果から求められた腐食抑制限界量以上に塗布すれば、腐食状態にある実構造物の鉄筋に対しても十分に腐食を抑制する可能性があることが明らかとなった。

今後は、データの集積を行ってNO₂⁻/Cl⁻モル比と腐食抑制効果について更に検討を加える必要があると同時に現場施工試験箇所の追跡調査を行う予定である。

参考文献 (1) 平居 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 40回セメント技術大会 1986

(2) 村上 他 : 塗布工法によるコンクリート用無機系防錆剤の防錆効果 40回セメント技術大会 1986

(3) 小林 他 : 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講演会

(4) 櫻野 : 鉄筋コンクリート構造物の耐久性に関する研究 建築研究報告90号

(5) S. GoTo, D. M. Roy DIFUSION OF IONS THROUGH HARDEND CEMENT PASTE, CCR, vol.11 1981

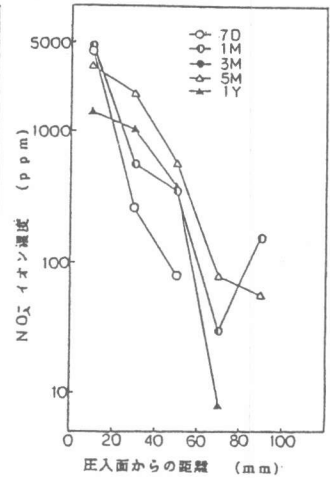
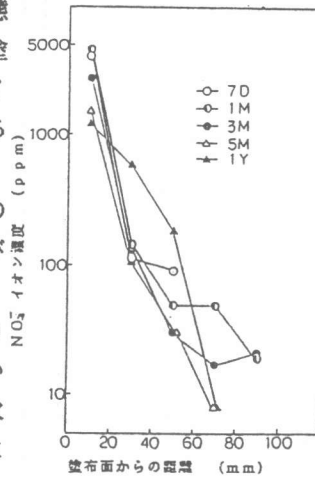


図-11 NO₂⁻の浸透状態 (塗布) 図-12 NO₂⁻の浸透状態 (圧入)