

論文 コンクリート中の鋼材腐食に及ぼす亜硝酸イオンおよび塩化物イオン濃度の影響

浜 幸雄*¹・千歩 修*²・秋田 竜*³

要旨:本研究では、耐寒促進剤としての性能を期待して、亜硝酸カルシウムと塩化カルシウムを混合した混和剤を試作し、コンクリート中の鋼材腐食に対する影響を把握することを目的として、コンクリート中の亜硝酸イオンと塩化物イオン濃度の経時変化の測定と促進腐食試験を行なった。その結果、総量規制値を上回る塩化物イオンが含まれていても、調合上で $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ が1.25以下となる亜硝酸イオン量が確保されていれば、コンクリート中の塩化物イオンが鋼材腐食に悪影響を及ぼさず、材齢の進行にともない細孔溶液中の $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ が小さくなるため鋼材腐食に対して安全側の結果となることが明らかとなった。

キーワード: 耐寒促進剤, 亜硝酸イオン, 塩化物イオン, モル比, 鋼材腐食

1. はじめに

鉄筋コンクリート構造物の耐久性にとって、コンクリート中の鋼材腐食は大きな問題である。現在わが国では、コンクリート材料に含まれる塩分、特に海砂の使用に起因する塩害対策として、コンクリート中の塩化物イオン量を 0.30 kg/m^3 (防錆剤使用時で 0.60 kg/m^3) 以下とする塩化物総量規制が基準化されている¹⁾。

一方、寒中コンクリートでは初期凍害防止のために、早期に所要の強度を得る必要があり、従来より塩化カルシウムが硬化促進剤として使用されていたが、塩化物による鋼材腐食の観点から現在では塩化カルシウムは使用禁止に近い状態にある。しかし、塩化物が比較的大量に配合されていた時代のAE減水剤促進形を用いた鉄筋コンクリート構造物でも、混和剤中の塩化物に起因する鋼材腐食は顕在化していない。

また最近では、鋼材腐食に影響のない亜硝酸カルシウムを主成分とした耐寒促進剤が実用化されているが、この種の混和剤は使用量が多く、比較的高価であるため、その普及にはいくつかの問題がある。なお、亜硝酸カルシウムはアノー

ド型の防錆剤の主成分としても用いられているものであり、硬化促進性状に優れかつ安価な塩化カルシウムと、鋼材の腐食に悪影響を及ぼすことのない範囲で混合することにより耐寒促進剤のコストダウンと耐寒性能の向上が可能となるものと思われる。

本研究では、耐寒促進剤としての性能を期待して、亜硝酸カルシウムと塩化カルシウムを混合した混和剤を試作し、コンクリート中の鋼材腐食に対する影響を把握することを目的として、コンクリート中の亜硝酸イオン、塩化物イオンおよび水酸化物イオン濃度の経時変化の測定と促進腐食試験を行った。

2. 実験計画および方法

2.1 実験の概要

実験計画表を表-1に示す。塩化カルシウムと亜硝酸カルシウムの混合割合を変えた21種類のコンクリートを作製し、4つの条件の促進腐食試験を行なった。また、所定の材齢でコンクリート中の細孔溶液を抽出し、塩化物イオン、亜硝酸イオンおよび水酸化物イオンの濃度を測定

* 1 北海道大学大学院助手 工学研究科社会基盤工学専攻 博士(工学)(正会員)

* 2 北海道大学大学院助教授 工学研究科社会基盤工学専攻 工博(正会員)

* 3 清水建設(株)東京支店 修士(工学)

した。

2.2 コンクリートの材料および調合

セメントは普通ポルトランドセメントを、細骨材は勇払産陸砂、粗骨材は常盤産碎石を用いた。セメントおよび骨材の物理試験結果を表-2、表-3に示す。

コンクリートの調合は、JIS A 6205 (コンクリート用防せい剤) に準じて、水セメント比60%、単位水量180 kg/m³、単位細骨材量800 kg/m³とし、混和剤および腐食促進塩分溶液は練混ぜ水の一部として置き換えた。

混和剤として、塩化カルシウム水溶液と亜硝酸カルシウムを主成分とする市販の無塩化・無アルカリ型耐寒促進剤タイプII (Ca(NO₂)₂濃度45wt%) を混合した水溶液を用いた。それぞれの使用量は、塩化カルシウムはセメント重量の0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0% (コンクリート中の塩化物イオン量で0, 0.96, 1.92, 2.88, 3.84 kg/m³) の5水準とし、耐寒促進剤タイプIIはコンクリート中の亜硝酸イオン量が0, 2.0, 3.5, 5.0 kg/m³となる4水準とした。なお、促進腐食試験ではコンクリート中への腐食促進塩分の混入が必須の条件であることから、JIS A 6205に準じた成分の塩分溶液48.5 kg/m³ (コンクリート中の細骨材に対して2.0%、また塩化物イオン量で0.97 kg/m³に相当) を加えた。また、比較のために混和剤を用いず塩分溶液15.0 kg/m³ (塩化物イオン量0.30 kg/m³: 塩化物総量規制値に相当) のみを加えたコンクリートも作製した。各コンクリート中の調合上の塩化物イオン量と亜硝酸イオン量を図-1に示す。

2.3 促進腐食試験

促進腐食試験は、JIS A 6205 付属書2 (コンクリート中の鉄筋の促進腐食試験方法) に準じたオートクレープ法とJCI-SC3 (塩分を含んだコンクリート中における補強用棒鋼の促進腐食試験方法-乾湿繰返し法-) ²⁾ によって行なった。いずれの試験においても、供試体はφ10×20 cmの円柱供試体とし、φ13 mmのみがき棒鋼をかぶり厚20 mmで2本設置し、所定の試験

表-1 実験計画表

コンクリートの条件		
コンクリートの調合 (JISA6205附属書2)	混和剤 (CaCl ₂ とCa(NO ₂) ₂ の 混合溶液)	腐食促進塩分 (JISA6205附属書1)
W/C=60% 単位セメント量=300kg/m ³ 単位水量=180kg/m ³ 単位細骨材量=800kg/m ³	CaCl ₂ 量 (5水準) : 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5% (対セメント重量)	すべての条件で、 塩分溶液48.5kg/m ³ を混入 (Cl ⁻ =0.97kg/m ³ に相当)
	Ca(NO ₂) ₂ 量 (4水準) : 0, 2.9, 5.0, 7.2kg/m ³ [耐寒促進剤タイプII (Ca(NO ₂) ₂ 濃度45wt%) を使用]	混和剤なしで、 塩分溶液15.0kg/m ³ を混入 (Cl ⁻ =0.30kg/m ³ に相当)

試験条件			
試験方法	試験材齢	サイクル数	測定項目
促進腐食 試験	オートクレープ法 (JISA6205附属書2)	7日	2サイクル 4サイクル
		28日	2サイクル
	乾湿繰返し法 (JCI-SC3)	7日	20サイクル
細孔溶液中 のイオン濃 度の測定	イオンクロマト分析 中和滴定法	1日	-
		7日	
		28日	
		91日	Cl ⁻ 濃度 NO ₂ ⁻ 濃度 OH ⁻ 濃度

表-2 セメントの物理試験結果

密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	凝結			圧縮強度 (N/mm ²)		
		水量 (%)	始発 (h-m)	終結 (h-m)	3日	7日	28日
3.16	3310	28.1	2-23	3-34	28.8	43.2	60.4

表-3 骨材の物理試験結果

骨材種類	表乾密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)	単位容積質量 (kg/d)	実積率 (%)	粗粒率
勇払産陸砂	2.71	1.31	1.85	69.0	2.54
常盤産碎石	2.68	2.63	1.49	57.5	6.70

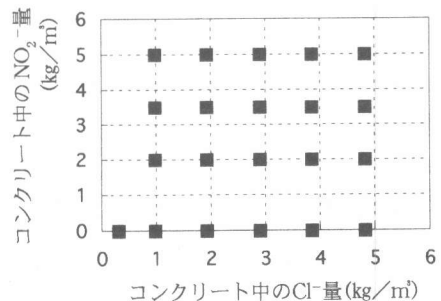


図-1 調合上のコンクリート中のNO₂⁻量およびCl⁻量

終了後に鉄筋の腐食面積を測定した。

オートクレープ法では、材齢の進行にともなう腐食性状の変化を検討するために、試験開始材齢を標準の7日のほかに28日を加えた。なお、脱型後試験開始材齢までは20℃封かん養生とした。また、JIS A 6205の規定ではオートクレープのサイクル数は2サイクルとなっている

が、標準の試験開始材齢材齢7日の試験では、より過酷な条件となる4サイクルの条件も加えた。

乾湿繰返し試験は、3日間の湿潤期間(60~70℃, 90%RH以上)と4日間の乾燥期間(10~15℃, 70%RH以下)を1サイクルとし、材齢7日から20サイクル行なった。

2.4 細孔溶液中のイオン濃度の測定

細孔溶液中のイオン濃度の測定は、コンクリートから採取したウェットスクリーニングモルタルを用いてφ5×10cmの円柱供試体を作製し、20℃で封かん養生を行ない、所定の材齢(1, 7, 28, 91日)において高圧抽出装置でモルタル中の細孔溶液を抽出し、JIS K 0127(イオンクロマト分析通則)により亜硝酸イオン濃度と塩化物イオン濃度を、JIS K 0101(中和滴定法)により水酸化物イオン濃度を測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 促進腐食試験結果

亜硝酸カルシウムを混入していないコンクリートにおける調合上の塩化物イオン量と鋼材の腐食面積率の関係を図-2に示す。いずれの試験条件においても、塩化物イオン量が総量規制値である0.30 kg/m³を超えると、腐食面積率は急激に増大している。オートクレープ法は試験開始材齢における塩化物による鋼材腐食の可能性を判断するものと考えられるが、標準条件の試験開始材齢7日に比べて、試験開始材齢28日では腐食面積率は減少しており、塩化物イオン量による腐食面積率の差が明瞭になっている。また、乾湿繰返し法の結果は、試験開始材齢28日のオートクレープ法の結果と類似している。

図-3に亜硝酸カルシウムを混入したコンクリートでの調合上の塩化物イオン量と鋼材の腐食面積率の関係を促進腐食試験方法ごとに示す。いずれの試験条件においても、亜硝酸の混入により大幅に腐食面積率が減少しており、亜硝酸イオン量が多いほど腐食面積率は小さくなっている。また、試験条件による腐食面積率は、材齢7日・オートクレープ4cy > 材齢7日・オート

クレープ2cy > 乾湿繰返し20cy ≒ 材齢28日・オートクレープ2cyの順になっている。

亜硝酸塩は塩化物による鋼材腐食に対するアノード型防錆剤であり、これは塩化物イオンによって破壊される鋼材表面の不動態被膜を再生し、鋼材を腐食に対して安定した状態に戻す働きをされるといわれている³⁾。このときの防錆効果を示す指標として、塩化物イオンと亜硝酸イオンのモル比(NO₂⁻/Cl⁻またはCl⁻/NO₂⁻)が用いられることが多い^{4), 5)}など。図-4に調合上のNO₂⁻/Cl⁻と腐食面積率の関係を示すが、既往の研究結果と同様に、NO₂⁻/Cl⁻が大きくなるほど腐食面積率は減少しており、NO₂⁻/Cl⁻が0.5~0.6以上で十分な防錆効果が得られ

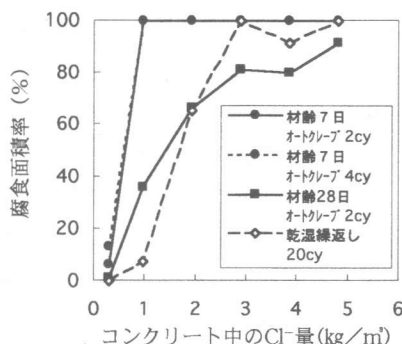


図-2 Cl⁻量と腐食面積率の関係 (Ca(NO₂)₂を含まないコンクリート)

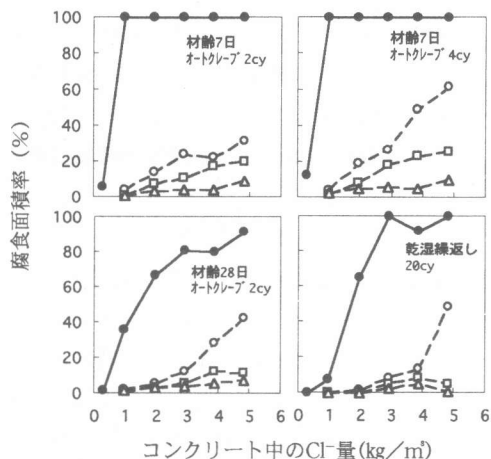


図-3 NO₂⁻量の異なるコンクリートでのCl⁻量と腐食面積率の関係

コンクリート中のNO₂⁻量
 ● 0kg/m³
 ○ 2.0kg/m³
 □ 3.5kg/m³
 △ 5.0kg/m³

ている。

図-5は、腐食促進塩分 $0.97\text{kg}/\text{m}^3$ のみを含んだコンクリート（基準コンクリート）と各供試体（試験コンクリート）の腐食面積の差の基準コンクリートの腐食面積に対する割合（防錆率）と調合上のコンクリート中の亜硝酸イオンに対する塩化物イオンのモル比（ $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ ）の関係を示したものである。両者は試験条件ごとにほぼ直線関係を示しており、 $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ が小さいほど防錆率は高くなっている。ここで、総量規制値である $0.30\text{kg}/\text{m}^3$ の塩分のみを含んだコンクリート（比較コンクリート）の基準コンクリートに対する防錆率は、材齢7日・オートクレーブ2cyで93.8%，材齢7日・オートクレーブ4cyで87.1%，材齢28日・オートクレーブ2cyで96.4%，乾湿繰返し20cyで100%となっており、それぞれの試験条件でこれらと同等の防錆率となる $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ の条件は、材齢7日・オートクレーブ2cyで1.54以下，材齢7日・オートクレーブ4cyで1.96以下，材齢28日・オートクレーブ2cyで1.27以下，乾湿繰返し20cyで1.35以下である。このことから、総量規制値を上回る塩化物イオンが含まれていても、それに見合った量の亜硝酸イオンが確保されていれば十分な防錆効果が認められ、コンクリートの調合上の $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ が1.25以下（ $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ で0.80以上）であれば、試験条件によらずコンクリート中の塩化物イオンが鋼材の腐食に悪影響を及ぼさないと考えることができる。

3.2 細孔溶液中のイオン濃度の経時変化と腐食性状

細孔溶液中の塩化物イオン濃度の経時変化を図-6に示す。塩化物イオン濃度は、材齢7日までの間に急激に減少し、その後は緩やかに減少する傾向が認められた。また、亜硝酸イオン量の影響は認められなかったが、初期の塩化物イオン濃度が高いほど材齢の経過にともなう減少量は大きく、すべての条件で材齢91日における塩化物イオン量が初期値に対して20%以下となっている。一般にコンクリート中の塩化物イ

オンは、材齢1日までにけい酸カルシウム水和物（C-S-H）によって物理吸着され、その後材齢3～7日までにセメント重量の約0.4%がフリーデル氏塩（ $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）によって固定されるといわれている⁶⁾。フリーデル氏塩

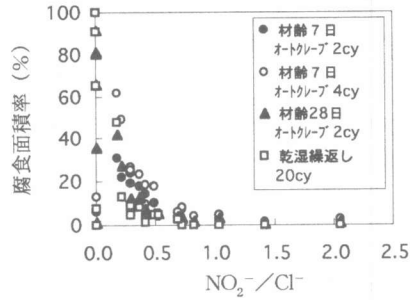


図-4 調合上の $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ と腐食面積率の関係

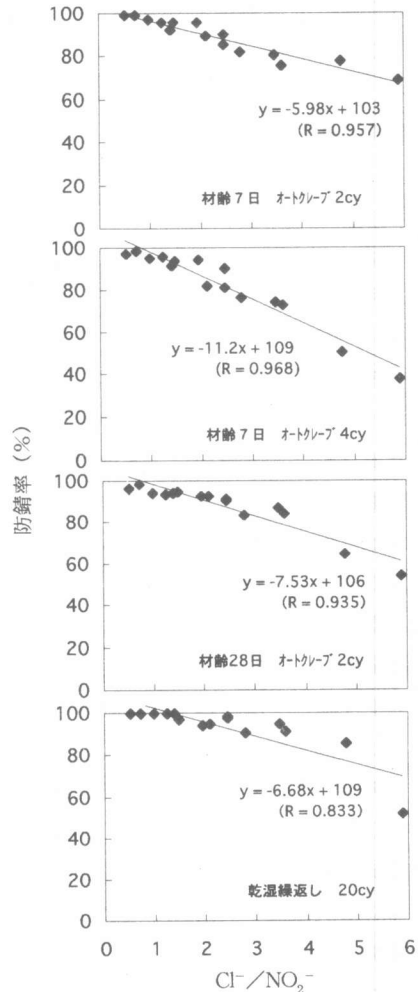


図-5 調合上の $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ と防錆率の関係

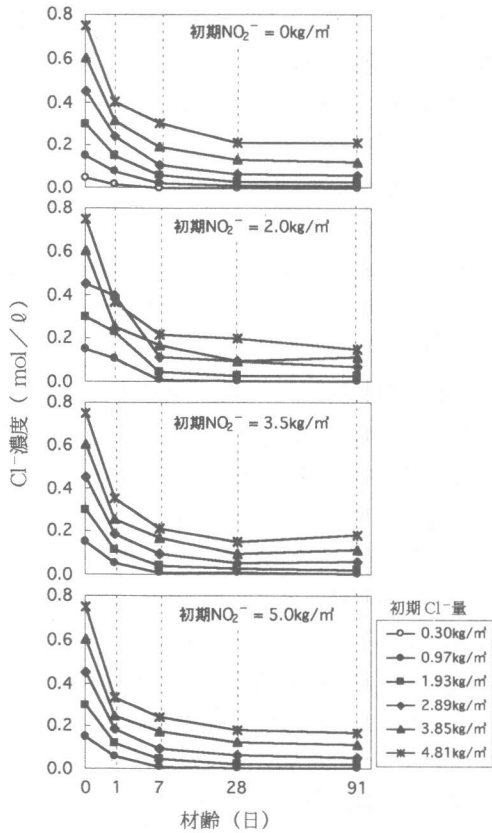


図-6 細孔溶液中のCl⁻濃度の経時変化

は不溶性であるため、固定化された塩化物イオンは移動できず、鋼材の腐食に寄与しないものと考えられる。

次に、細孔溶液中の亜硝酸イオン濃度の経時変化を図-7に示す。いずれの塩化物イオン量においても、亜硝酸イオン濃度は材齢1日までに急激に減少し、その後はほぼ一定の濃度で安定しており、材齢91日においても亜硝酸イオン量は初期値に対して60%程度となっている。

上述のように、細孔溶液中の塩化物イオン濃度と亜硝酸イオン濃度の経時変化に差があることから、鋼材腐食性状に影響する細孔溶液中のCl⁻/NO₂⁻は材齢の進行にともなって変化することがわかる。図-8は調査上のCl⁻/NO₂⁻と各材齢における細孔溶液中のCl⁻/NO₂⁻の関係を示したものであるが、材齢とともに細孔溶液中のCl⁻/NO₂⁻は低下している。このことから、試験開始材齢が遅くなるほど腐食面積率が

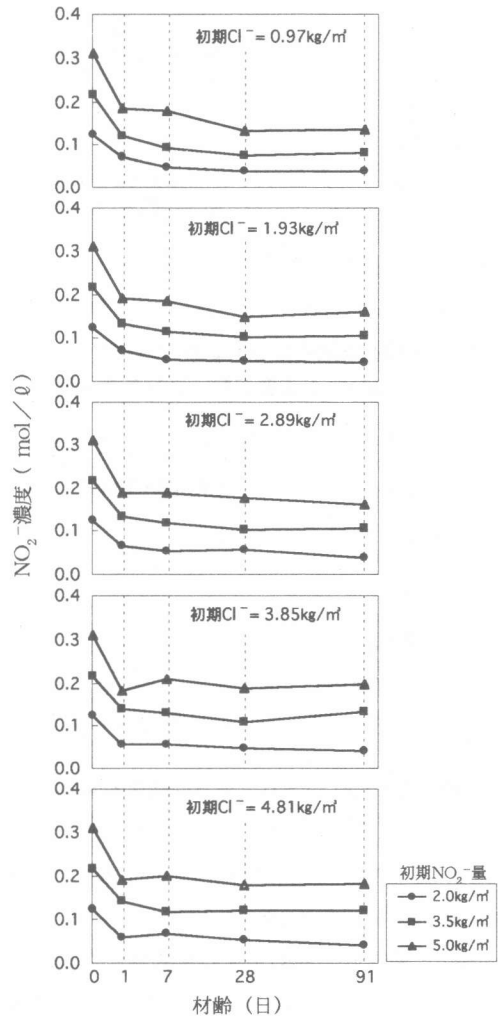


図-7 細孔溶液中のNO₂⁻濃度の経時変化

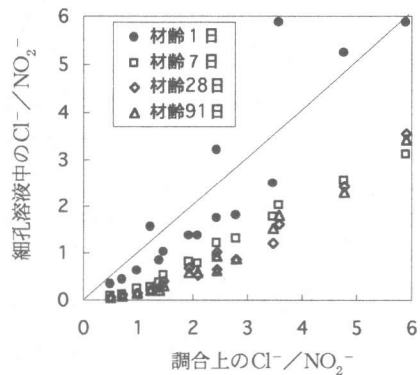


図-8 調査上のCl⁻/NO₂⁻と細孔溶液中のCl⁻/NO₂⁻の関係

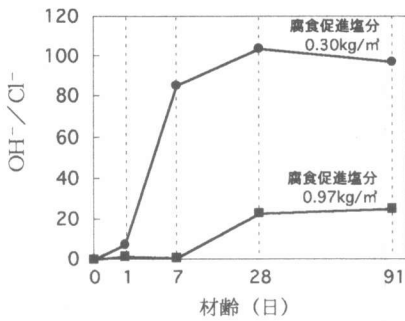


図-9 細孔溶液中のOH⁻濃度の経時変化 (Ca(NO₂)₂を含まないコンクリート)

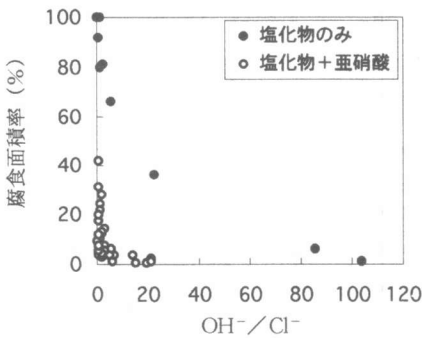


図-10 OH⁻/Cl⁻と腐食面積率の関係 (オートクレーブ法2cyの結果)

減少することは、細孔溶液中のCl⁻/NO₂⁻の低下により説明することができる。

また、鋼材の防錆効果を示す指標として、一般に塩化物イオンに対する水酸化物イオンのモル比(OH⁻/Cl⁻)が用いられている。図-9は亜硝酸カルシウムを含まず腐食促進塩分量の異なるコンクリートの細孔溶液中のOH⁻/Cl⁻の経時変化を比較したものである。腐食促進塩分0.97kg/m³の場合に比べて、総量規制値である0.30kg/m³の場合のOH⁻/Cl⁻の増加がきわめて大きい。また、図-10にOH⁻/Cl⁻と腐食面積率の関係を示すが、防錆剤として亜硝酸イオンが含まれていない場合には、OH⁻/Cl⁻が大きいほど腐食面積率が減少しており、塩化物総量規制の有効性を示唆している。しかし、防錆剤として亜硝酸イオンが含まれている場合には、鋼材腐食に対するCl⁻/NO₂⁻の影響が大きく、OH⁻/Cl⁻が小さくても腐食は大幅に抑制されている。このことから、コンクリート中に

亜硝酸イオンが含まれている場合の鋼材の腐食性状は、塩化物イオン量だけでなく、Cl⁻/NO₂⁻とあわせて評価する必要がある。

4. まとめ

本研究では、コンクリート中の亜硝酸イオンと塩化物イオンの経時変化と鋼材腐食に及ぼす影響について検討した。以下に得られた結果を示す。

- 1) 総量規制値を上回る塩化物イオンが含まれていても、それに見合う量の亜硝酸イオンが確保されていれば十分な防錆効果が認められた。コンクリートの調査上のCl⁻/NO₂⁻が1.25以下(NO₂⁻/Cl⁻で0.80以上)であれば、コンクリート中の塩化物イオンが鋼材の腐食に悪影響を及ぼさない。
- 2) 細孔溶液中の亜硝酸イオンと塩化物イオン濃度の経時変化に差があり、材齢の進行にともなってCl⁻/NO₂⁻は小さくなるため、鋼材腐食に対して安全側の結果となる。
- 3) コンクリート中に亜硝酸イオンが含まれている場合の鋼材の腐食性状は、塩化物イオン量だけでなく、Cl⁻/NO₂⁻とあわせて評価する必要がある。

参考文献

- 1) 岸谷孝一, 西澤紀昭: 塩害(II), 技報堂出版, 1991
- 2) コンクリート構造物の腐食防食に関する試験方法ならびに規準(案), 日本コンクリート工学協会, pp9-12, 1991
- 3) 笠井芳夫, 小林正凡: セメント・コンクリート用混和材料, 技術書院, pp377-397, 1993
- 4) 川村満紀, 谷川伸, 古東秀文: モルタル中の細孔溶液の組成からみた亜硝酸塩の鉄筋防錆効果, コンクリート工学論文集, Vol.8, No.1, pp75-83, 1997.1
- 5) Berke, N. S., Rosenberg, A. M.: Technical Review of the Use of Calcium Nitrite in Concrete, Transportation Research Record 1211, pp18-27, 1989
- 6) 平尾宙, 羽原俊祐, 久米美穂子: セメントサスペンションにおける塩化物イオンの挙動, セメントコンクリート論文集, No.52, pp74-81, 1998