

論文 中性化と塩害環境下での塗布型防錆剤の鉄筋防食に関する研究

山城 博隆^{*1}・岡田 一興^{*2}・橋本 広喜^{*3}・鳥取 誠一^{*4}

要旨：塩分を混入した pH 調整水溶液での鉄筋腐食抑制試験では、鉄の不動態化を引き起こす防錆剤（亜硝酸イオン）の塩化物イオンに対する最小モル比は、pH に依存していることがわかった。この結果をふまえ、塩害と中性化を想定したコンクリート供試体表面に塗布型防錆剤を塗布して屋外暴露を行い、自然電位及び分極抵抗の経時変化を測定した。その結果、自然電位及び分極抵抗は時間の経過とともに増大し、腐食電流値の評価では鉄筋は不動態状態にあり防錆剤の有効性が確認された。

キーワード：亜硝酸イオン、モル比、フラード電位、自然電位、分極抵抗、腐食電流

1. はじめに

塩害により鉄筋腐食を生じたコンクリート構造物の補修方法の一つに、亜硝酸塩系防錆剤を塗布する工法がある。これまで塩害及び中性化による鉄筋腐食に対する亜硝酸塩系防錆剤の補修効果についての研究は行われているが^{1) 2)}、上記両者の影響を複合的に受ける場合の補修効果に関する研究は行われていない。

こうしたことから、本研究においてまず水溶液実験により、鉄筋の再不動態化を引き起こす亜硝酸イオンの塩化物イオンに対する最小モル比 ($M = \text{NO}_2^- / \text{Cl}^-$) が水溶液の pH によりどのように変化するかを調べた。次いで、建設当初より塩化物イオンを含んだ鉄筋コンクリート部材の中性化が進行した場合の補修について検討するため、塩化物イオンを含み、促進中性化を施した供試体に亜硝酸塩系防錆剤を塗布して暴露試験を行った。なお、実構造物においては、かぶりが小さいスラブ部材における変状が比較的多いことから、暴露供試体における鉄筋は格子状に配筋している。本試験は現在も継続中であるが、本報はこれまでに得られた自然電

位及び分極抵抗の経時変化から亜硝酸系防錆剤の補修効果について検討したものである。

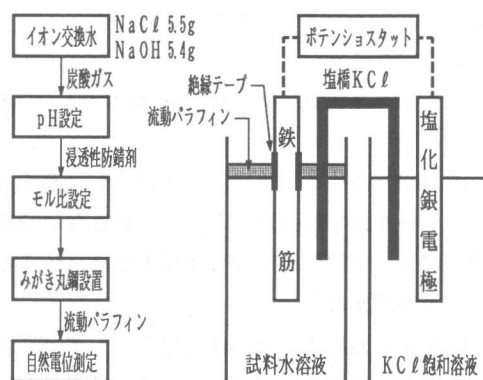


図-1 実験フロー 図-2 水溶液実験概略図

2. 水溶液実験³⁾

2.1 実験概要

図-1に示すような実験フローで試料溶液を調整した。イオン交換水300gに塩化ナトリウムを5.5g及びpHが13になるように5.4gの水酸化ナトリウムを溶解した。その後、炭酸ガスを溶液内に吹き込み、溶液のpHを7～13間の7水

*1 明星工業（株）技術統括部CR課 工修（正会員）

*2 明星工業（株）技術統括部CR課課長（正会員）

*3 明星工業（株）技術統括部中央研究所 研究員

*4 （財）鉄道総合技術研究所 構造物技術開発事業部 主任技師（正会員）

準に設定し、モル比が0～1.5 間で8水準になるように防錆剤である40%亜硝酸リチウム水溶液を添加して試料水溶液とした。鉄筋は $\phi 10 \times 120\text{mm}$ のみがき棒丸鋼とし、浸漬時の気-液界面での錆の発生を無くするために絶縁テープを貼付し、かつ、鉄筋浸漬後は流動パラフィンを流し込んで実験を行った。実験は図-2のような電気回路を構成して、塩化銀電極を用いて鉄筋の自然電位が一定となるまで計測した。

2. 2 実験結果

各pHにおいて自然電位が一定となった時点でのpHと自然電位との関係を図-3に示す。また、実際に鉄筋腐食が観察されたモル比に対しては図中にハッチング(●)で示している。

鉄が不動態化する電位は溶液のpHに依存しており、一般的にはpHの一次関数(Flade 電位, V_F)として知られている⁴⁾。

$$V_F = 431 - 59 \text{ pH (mV Ag/AgCl)} \quad (1)$$

このFlade 電位を図中に示しているが、直線より下のモル比では鉄筋が不動態化できない環境域になり、実際の鉄筋腐食状況とほぼ一致することが確認された。

溶液中における溶質の吸着現象としては、古くから溶質濃度と吸着剤によるその吸着量が常用対数で比例関係にあるというFreundlichの吸着等温式がある⁵⁾。今、溶質濃度をモル比, M 及び吸着量を自然電位差, ΔV と対比させると式(2)のようになる。

$$\Delta V = KM^{1/n} \quad (2)$$

ここに、 ΔV : イオン交換水(-670mV Ag/AgCl)と実測値との差

M : モル比

K, n : 定数

図-4のように自然電位経時変化を示すpH 9のデータを用いて、モル比と自然電位との関係

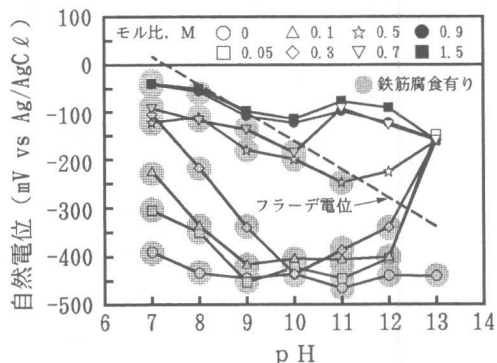


図-3 pH変化における鉄筋腐食相関図

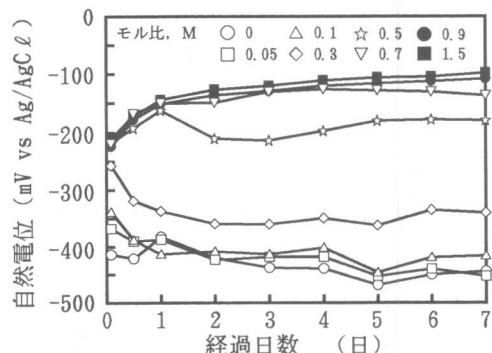


図-4 pH 9での自然電位経時変化

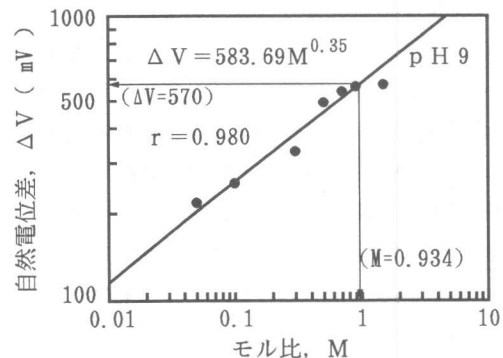


図-5 モル比と自然電位差との関係

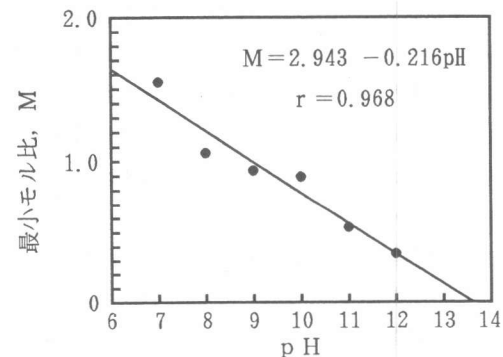


図-6 pHと最小モル比との関係

表－１ コンクリート配合と圧縮強度

塩化物イオン (kg/m³)	スラブ (cm)	空気量 (%)	水セメント比 W/C (%)	細骨材率 s/a (%)	単 位 量 (kg/m³)				A E減水剤 (ml)	流動化剤 (ml)	圧縮強度 (材齢28日) (MPa)
					水 W	セメント C	細骨材 S	粗骨材 G			
2	7	4.5	70	48	173	247	881	978	0.618	1.482	27.9

を式(2)に適用すると図－５のようになる。この一次回帰式より、Flade 電位まで至らせる最小のモル比を決定することができる。同様にして各 pH での最小モル比を求めると図－６のようになり、この一次回帰式は式(3)になることがわかった。

$$M = 2.943 - 0.216 \text{ pH} \quad (3)$$

３． 屋外暴露実験

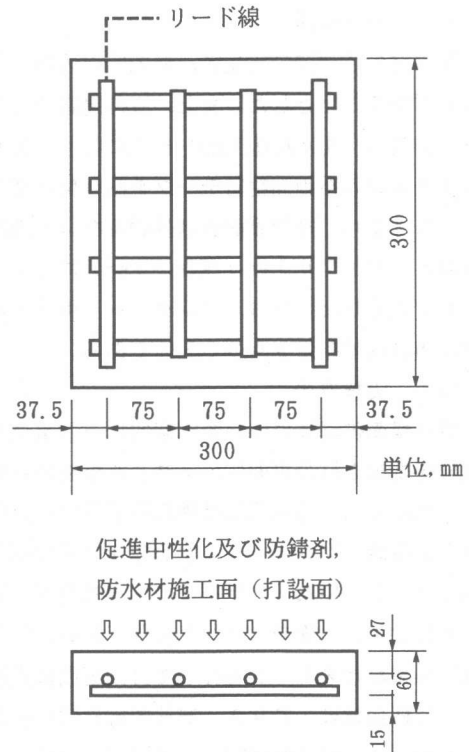
３．１ 実験概要

(1) 使用材料

セメントは普通ポルトランドセメント（比重 3.16，比表面積 3270 cm²/g）を使用した。細骨材は大井川水系陸砂（比重 2.58，吸水率 2.02%），粗骨材は東京都青梅産の硬質砂岩碎石（比重 2.64，吸水率 0.87%，最大寸法 10mm）である。鉄筋はφ 9mmのみがき丸鋼を使用し，所定の寸法（244mm，274mm）に切断後，バフ研磨してアセトンにて脱脂して使用した。鉄筋コンクリート供試体は300×300×60mmとし，鉄筋はかぶり高が27mmになるようにし，スラブ部材を念頭に型枠内に上下２段に格子状に配筋した（図－７）。なお，格子部はインシュロックで結束して点接触とした。また，自然電位及び分極抵抗測定用のリード線を鉄筋の１本にハンダ付けを行って固定した。

(2) コンクリート配合

本研究に用いたコンクリートの配合を表－１に示す。なお，コンクリート中の塩化物イオン量が 2 kg/m³ となるように試薬 1 級の塩化ナトリウムを使用した。また，養生は，養生マットを用いて10日間の湿布養生とした。



図－７ 鉄筋コンクリート供試体

(3) 促進中性化

湿布養生後、コンクリート打設面以外の５面にブチルゴム系両面粘着テープを貼り付け，中性化促進試験装置（朝日科学製）を用いて中性化深さが30mmとなるまで中性化を行った。なお，促進中性化条件は温度20℃，相対湿度60%及び炭酸ガス濃度10%である。

(4) 防錆剤の塗布

促進中性化試験完了後，打設面側のレイタンスを除去するために，ディスクサンダーを用いて表面ケレンを行った。その後，防錆剤である亜硝酸リチウム40%水溶液を 0，0.6，1.0

kg/m² の塗布量で、打設面にローラー刷毛を用いて塗布した。また、暴露中に雨水によるコンクリート表面からの防錆剤の逸散を防ぐためにポリマーセメントモルタル及びアクリルゴム系防水材の施工を打設面（防錆剤塗布面）に行った。なお、アクリルゴム系防水材の膜厚は1.2 mmである。

(5) 屋外暴露

防水材の2週間の養生後、静岡県引佐郡で屋外暴露することとした。また、屋外暴露は打設面（防錆剤、防水材施工面）を上にし、4側面はブチルゴム系両面粘着テープを貼り付けてシールし、また、打設裏面側は外観及び非破壊調査面としてアクリル板（厚み、5 mm）にてシールして実施した。なお、コンクリート供試体数量は防錆剤塗布量3水準の3体である。

(6) 実験方法

屋外暴露供試体について定期的に自然電位及び分極抵抗を打設裏面側のアクリル板を取り外して測定した。自然電位は鉄筋格子間の中央位置を測定点（24点）とし、参照電極は硫酸銅電極（CSE）を用いた。分極抵抗の測定概略図を図-8に示す。対極をステンレス板（300×300×2 mm）を濡れたスポンジを介して打設裏面に設置し、分極抵抗は、FRA（周波数応答解析装置）を用いて周波数が10kHz～0.1mHzの範囲でのボード線図より算出して全鉄筋の平均値として求めた。

3. 2 コンクリート供試体諸物性

屋外暴露実験に用いた鉄筋コンクリート供試体の諸物性を中性化完了時点の予備供試体を破壊して調査した。促進中性化した時点の中性化深さは30.4mmで上端鉄筋の中央付近まで到達していた。この時点での可溶性塩分量は図-9のようになり、30mm地点で可溶性塩分量のピークが見られ、その値は約3.8kg/m³であった。鉄筋の腐食状態としては、上端鉄筋が下端鉄筋と比べて鉄筋腐食が著しく鉄筋腐食面積は、31%（上端）、6%（下端）であった。また、10%クエン酸二アンモニウム溶液による腐食減量値は9

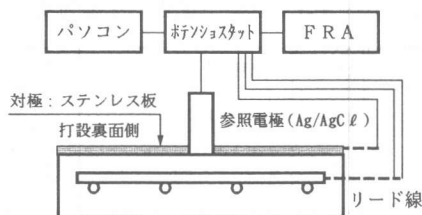


図-8 分極抵抗測定概略図

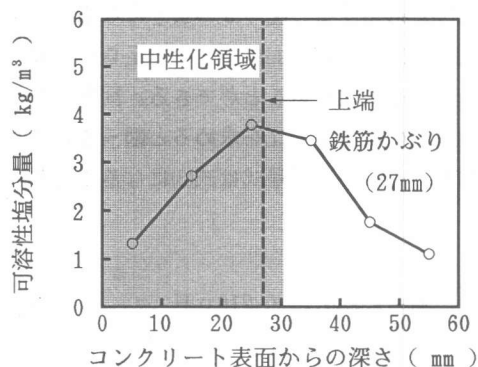


図-9 可溶性塩分量測定結果

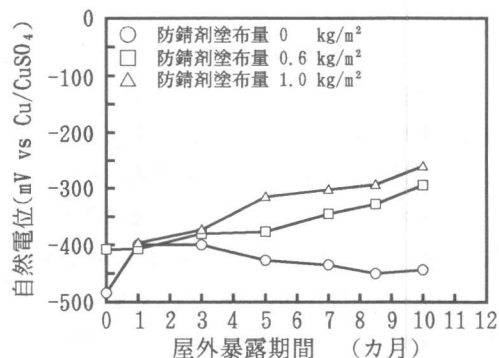


図-10 自然電位経時変化

mg/cm²（上端）、4 mg/cm²（下端）であった。さらに25mm地点の中性化した部分のコンクリートのpHは9.90であった。

3. 3 屋外暴露実験結果

(1) 自然電位

自然電位の経時変化を図-10に示す。この結果、暴露開始後約3か月目から自然電位の変化が見られ、防錆剤の塗布量が大きくなるにつれて自然電位が貴の方向へ大きく移行していることがわかる。一方、防錆剤を塗布していないものは、自然電位が卑の方向へ移行しているのが

わかった。

(2) 分極抵抗

分極抵抗の経時変化を図-11に示す。この結果、自然電位と同じように屋外暴露開始後約3か月目から分極抵抗の変化が見られ、防錆剤の塗布量が大きくなるに連れて分極抵抗が大きくなる傾向にあることがわかる。

4. 考察

10カ月目の屋外暴露実験での自然電位、分極抵抗及び腐食電流値を表-2に示す。腐食電流値は、Stern-Geary の式(4)より算出した。

$$I_{corr} = K (1/R_p) \quad (4)$$

ここに、 I_{corr} : 腐食電流 (A/cm^2)

R_p : 分極抵抗 ($\Omega \cdot cm^2$)

K : 0.052 V (Andrade⁶⁾)

腐食電流(腐食速度)値から鉄筋状態を評価した基準⁶⁾と防錆剤塗布量との関係を対比した結果を表-3に示す。この結果、防錆剤塗布量 1.0 kg/m^2 では鉄筋は完全な不動態状態にあり 0.6 kg/m^2 では不動態状態もしくは低程度の腐食状態にあることがわかった。

水溶液試験結果から鉄筋の状態を推測すると以下ようになる。予備供試体の中性化部分の pH は9.90であった。これを式(1)及び式(3)に代入すると不動態化電位は $V_F = -273 \text{ mV}$ (硫酸銅電極換算) であり、最小モル比は $M = 0.805$ となる。この最小モル比から鉄筋位置(かぶり20~30mm)での亜硝酸イオン必要量を式(5)を用いて計算すると $W = 3.47 \text{ g}$ となる。

$$M = (W/46) / (3.33/35.5) \quad (5)$$

ここに、 W : 亜硝酸イオン量 (g)

46, 35.5 : 亜硝酸イオン及び塩素イオンの分子量

3.33 : 可溶性塩分量実測値 (g)

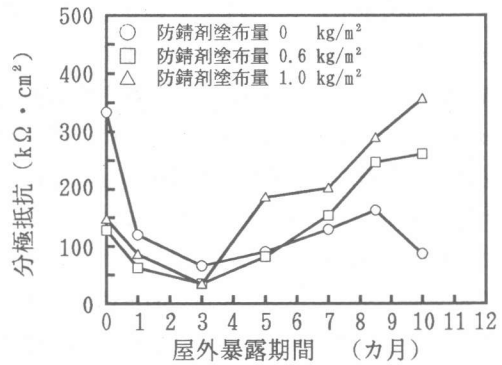


図-11 分極抵抗経時変化

表-2 屋外暴露10カ月目の非破壊調査結果

防錆剤塗布量 (kg/m^2)	自然電位 硫酸銅電極換算 (mV)	分極抵抗 ($k\Omega \cdot cm^2$)	腐食電流 (腐食速度) ($\mu A/cm^2$)
0	-444	87	0.60
0.6	-294	262	0.20
1.0	-260	357	0.15

表-3 各防錆剤塗布量での腐食速度判定

腐食速度測定値 I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	腐食速度の判定	防錆剤塗布量 (kg/m^2)
0.1 ~ 0.2未満	不動態状態	1.0
0.2 以上 0.5以下	低から中程度の腐食速度	0.6
0.5 以上 1以下	中から高程度の腐食速度	0
1より大	激しい、高い腐食速度	—

ここでコンクリート表面が乾燥状態にあるが内部は含水している高架橋スラブの実構造物への防錆剤の施工を考慮して見かけの拡散係数を式(6)の δ 関数(ガウス形波形⁷⁾)より求めた。

$$W(X, t) = \frac{S}{(\pi D t)^{1/2}} \text{EXP}\left(-\frac{X^2}{4 D t}\right) \quad (6)$$

ここに、 S : 塗布時の亜硝酸イオン量 (g)

D : 見かけの拡散係数 (m^2/h)

X : 任意距離 (m)

t : 経過時間 (h)

今、鉄筋位置、 $X = 27 \text{ mm}$ 、経過時間、 $t = 3.5$ カ月(試験体製作期間 0.5 カ月 + 暴露期間 3 カ月)

月)で亜硝酸イオンが鉄筋位置に到達したものと、この時の鉄筋位置での亜硝酸イオン量、 $W=0.01\text{ g}$ として見かけの拡散係数を算出すると $D=1.53\times 10^{-8}\text{ m}^2/\text{h}$ となる。この値を用いて防錆剤の各塗布量でのかぶり $20\sim 30\text{ mm}$ の位置での亜硝酸イオン量経時変化を図-12に示す。なお、図中の破線は鉄筋防錆が働く最小の亜硝酸イオン量を表している。また、図-13には自然電位の経時変化をあらためて示しており、図中の破線は不動態化電位(Flade電位)となる。この結果、暴露10ヵ月目の時点での防錆剤塗布量が 1.0 kg/m^2 の供試体では、亜硝酸イオン量、 $W=3.47\text{ g}$ を超えており、また、自然電位も不動態化電位 -273 mV を超えて貴の方向にあることがわかった。

一方、塗布量が 0.6 kg/m^2 では、亜硝酸イオン量 3.47 g を超えるにはあと8ヵ月の期間が必要であるが自然電位値も不動態化電位 -273 mV に近い値を示しており、今後、不動態状態に移行するものと予想される。

このことより、水溶液実験結果から推測した鉄筋状況は屋外暴露供試体で見られる腐食速度判定結果と良く一致していることがわかった。

5. まとめ

- 1) 防錆剤の鉄筋防錆効果を知る手段として水溶液実験が提案される。
- 2) 水セメント比による見かけの拡散係数の違いによって鉄筋の再不動態化に至る期間が変動するが、中性化と塩害を受けている鉄筋コンクリート構造物に対しては、かぶりが 30 mm 程度であれば、亜硝酸塩系防錆剤の塗布使用は有効であり、その塗布量としては 0.6 kg/m^2 以上で十分な防錆効果が得られるものと判断される。
- 3) 塩害のみを受けているコンクリートの pH を 12.5 と想定して同様な手法を用いて計算すると防錆剤を塗布して1年以内に鉄筋の不動態化を期待した場合、その塗布量は 0.3 kg/m^2 以上が必要となり、中性化と塩害を受けてい

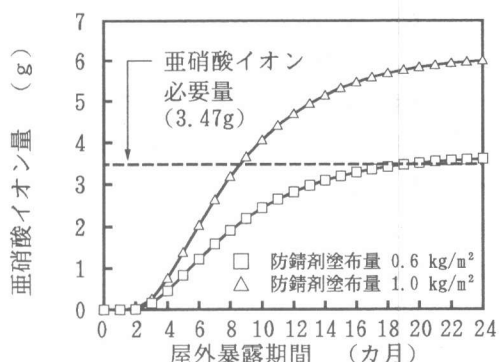


図-12 コンクリート深さ $20\sim 30\text{ mm}$ での亜硝酸イオン量経時変化

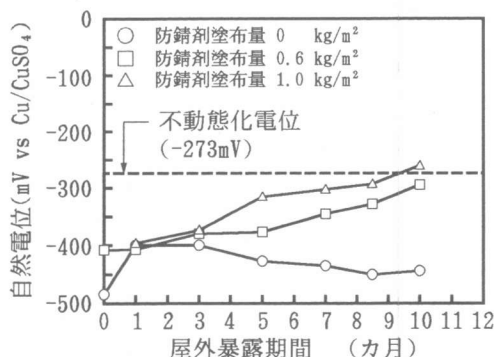


図-13 自然電位経時変化

る場合の半分の塗布量で鉄筋防錆効果が働くことが推測される。

参考文献

- 1) 堀孝廣, 山崎聡, 梶田佳寛: 防錆モルタルに関する研究, コンクリート工学論文集, Vol. 5, No. 1, 1994. 1
- 2) 福田杉夫, 梶田佳寛, 鹿毛忠雄, 亀井雅弘: 中性化した鉄筋コンクリートの補修工法に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 19, No. 1, 1997
- 3) 太田和宏, 山城博隆ほか: 水溶液モデル試験における防錆剤の鉄筋腐食抑制効果, 第43回日本学術会議材料研究連合講演論文集, pp. 59-60, 1999. 9
- 4) 岡本剛ほか: 腐食反応とその制御(第3版), 産業図書, pp. 64-68, 1997
- 5) 近藤精一, 石川達夫, 安部郁夫: 吸着の科学, 丸善, pp. 101-108, 1997
- 6) 土木学会コンクリート委員会: 鉄筋腐食・防食および補修に関する研究の現状と今後動向, (社)土木学会, 1997. 12
- 7) 篠崎寿夫, 松森徳衛, 松浦武信: デルタ関数入門, 現代工学社, p. 3, 1993. 5