

土木建築における腐食に関する研究 (その5)

——塩分による鉄筋の腐食挙動と防錆剤の作用に関する電気化学的実験検討 (3)——

喜田大三
守屋正裕

Study on Corrosion in Civil Engineering and Building Construction (Part 5)

——Experimental Studies by Electro-chemical Method on Chloride
Corrosion of Reinforcing Bars and Effects of Inhibitors (3)——

Daizo Kita
Masahiro Moriya

Abstract

An experimental study was carried out on the effects of inhibitors being marketed commercially and the results obtained were as follows: (1) A testing method proposed in the previous paper was adopted for inhibitors, and the relation between chloride concentration and concentration of inhibitor required for preventing corrosion was obtained. (2) Experiments of the effects of inhibitors in a neutral solution containing sodium chloride were carried out and it was found that corrosion is completely prevented by inhibitor even if neutralization of concrete occurs. (3) Comparative studies were performed on three kinds of inhibitors and it was proved that effect of inhibitor is influenced by the nitrite content of inhibitor, and the relation between chloride content and necessary additional quantity of nitrite was indicated.

概要

前報に引続き市販防錆剤の効果について実験検討を行ない次の知見を得た。

(1) 市販防錆剤の1種類について、前報提案の試験法により、塩化ナトリウムを添加したコンクリートの擬似アルカリ条件における防錆効果について追加試験を行ない、前報に示した2種類の防錆剤と同様に塩分濃度と防錆剤の必要添加量との関係を明らかにした。(2) 塩分混入コンクリートが中性化した場合を想定して、中性条件における防錆効果について検討した結果、アルカリ条件での試験結果をもとに決定した防錆剤の添加量は、コンクリートが中性化した場合においても十分有効であると判断された。(3) 3種類の防錆剤について防錆効果を比較したところ若干の優劣が認められたが、防錆効果は亜硝酸イオンの含有率と相関があり、その含有率が高いものほど防錆効果が大きく、防錆剤の添加量を亜硝酸イオン濃度に換算して比較すると相互に差のないことが判明した。

1. まえがき

前報¹⁾では、塩分の混入したコンクリートのアルカリ環境における鉄筋の腐食挙動について溶液系で実験検討し、この種の系においては、鉄筋表面のミルスケールのクラック部などの微細なすきま部分において腐食が発生し易いことを明らかにし、その機構を究明した。また、その腐食機構に基づいて、鉄筋用防錆剤の新しい試験法を提案するとともに、2種類の市販防錆剤(A, B)についての適用結果を報告した。

本報告では、前報の内容に引き続き防錆剤に関する一連の実験検討の中から次のいくつかの内容について報告する。

(1) 前報で提案した試験法による市販防錆剤(Cとする)についてのアルカリ条件における防錆効果の試験結果。

(2) 塩分の混入したコンクリートが中性化した場合を想定した中性条件における市販防錆剤(A, B, C)の効果に関する試験検討結果。

(3) 市販防錆剤(A, B, C)についての成分分析結果お

よび前報ならびに本報の試験結果に基づく防錆効果の比較検討結果。

2. 防錆剤 C の性能試験

2.1. はじめに

前報では、すきま腐食を考慮した防錆効果の判定法を提案し、2種類の市販防錆剤 (A, B) についての試験結果を報告したが、その後さらにもう1種類の市販防錆剤 (Cとする) について追加試験を行なった。以下にその結果を報告する。

2.2. 試験法

前報提案の方法により、鉄片 (SS-41) の表面にすきまを形成したテストピースを用い、水酸化カルシウムの飽和溶液 (pH 約 12.5) に塩化ナトリウムおよび供試防錆剤を適宜添加して腐食液とし、すきま腐食の発生有無を目視判定した。

なお、今回供試した防錆剤 C も前報の A, B と同様アノード反応抑制型の防錆剤である。

2.3. 試験結果と考察

塩化ナトリウム濃度と防錆剤の添加濃度との関係における腐食発生有無の判定結果を図-1 に示す。

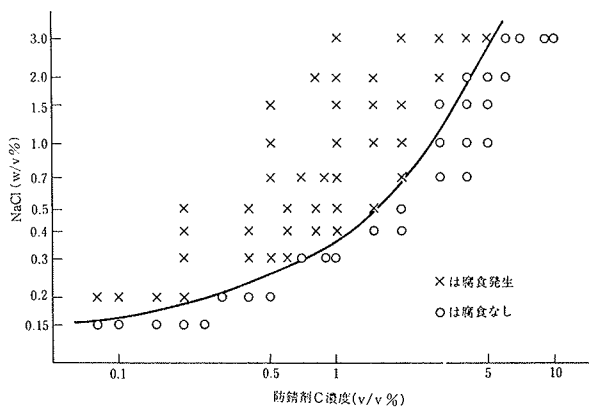


図-1 防錆剤 C の試験結果

上図から、防錆剤 C の効果は明らかに認められ、この防錆剤を適量添加することによってすきま腐食を防止できることが明らかであり、また、防食に必要な防錆剤濃度は塩分濃度に応じて変化し、その使用に当たっては系の塩分濃度に応じて適切な添加濃度を決定する必要がある。

これらの結果は、先に報告した A, B 2種の防錆剤について得られた知見と同様であり、これらの防錆剤の作用機構が類似していることを示している。

なお、参考までに、この試験結果から得られた塩化ナトリウム濃度と防錆剤 C の必要添加濃度との関係をもとに、実際のコンクリートについて適用した場合の細骨材の塩分含有率と防錆剤 C との必要添加量との関係について試算し、その結果を図-2 に示した。ただし、この試

算例は、前報と同様コンクリートの単位水量を 180 kg/m³ 単位細骨材量を 750 kg/m³ とし、細骨材中に含まれる塩化ナトリウムがセメントの水和過程で化学的に固定されることなくすべて混練水中に溶出すると仮定し、さらに、コンクリートの硬化に伴う水分の蒸発などによる塩化ナトリウムおよび防錆剤の濃縮を考慮し、濃縮率 (n) を 1, 2, 3 とした場合の結果である。

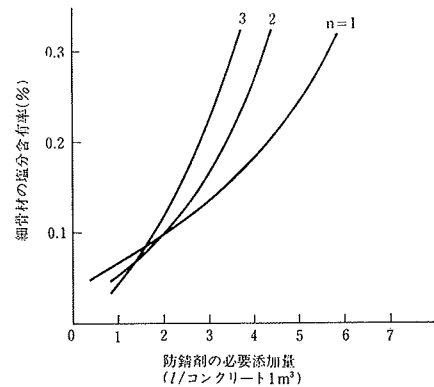


図-2 防錆剤添加量の試算例

3. 中性条件における防錆効果の検討

3.1. はじめに

これまでの実験検討において、コンクリートの擬似アルカリ条件における市販防錆剤の効果については一応確認することができた。そこで、次に、コンクリートが炭酸化作用によって中性化した場合を想定し、塩分の混入したコンクリートが鉄筋の周囲まで中性化した場合においても防錆剤の効果が期待できるか否かを明らかにする目的で、塩化ナトリウムを添加した中性の溶液系において防錆効果の試験検討を行なった。

供試した防錆剤は、これまでにアルカリ系で試験を行なった3種類 (A, B, C) の市販防錆剤である。

3.2. 試験法

テストピースは、前述のアルカリ条件において用いたものと同一であり、腐食液は、pH 7 の塩化ナトリウム溶液に供試防錆剤を適宜添加した溶液である。

塩化ナトリウム濃度および防錆剤の添加量を変えたそれぞれの腐食液中にテストピースを浸漬し、室温条件下で静置して腐食発生の有無およびその発生状況を目視観察することによって防錆効果を判定した。

3.3. 試験結果と考察

まず、防錆剤無添加の腐食液中においては、写真-1 に例示するように、この場合には当然ながらテストピースの全面に腐食が発生し、経時とともにピーカーの底に赤サビが次第に沈積した。

次に、防錆剤を添加した場合には、写真-2 に例示す

ように、まずテストピースの開放面（すきま外）での腐食が防止され、さらに防錆剤の添加量を増すことによって写真-3に例示するようにすきま部の腐食も防止できた。

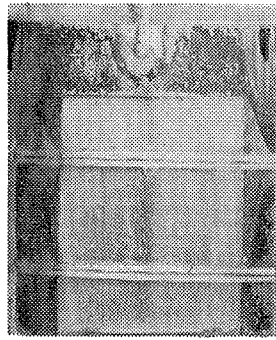


写真-1 腐食状況(I)

図-3に、腐食状況の判定結果の1例を示す。同図は防錆剤Aについての結果であるが、他の2種類の防錆剤もほぼ類似した結果であった。

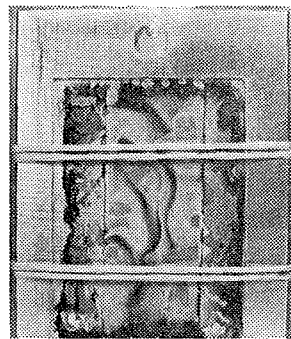


写真-2 腐食状況(II)

図-3において、Iの領域は、開放面においても腐食が発生しており、明らかに防錆剤の濃度が不足している状態である。

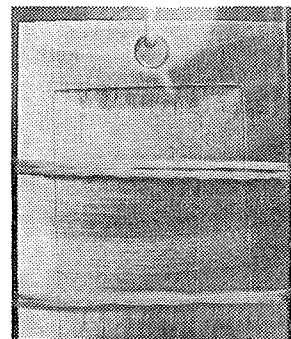


写真-3 腐食状況(III)

IIの領域は、開放面の腐食は防止されているが、すきま部においては腐食が発生している状態である。この腐食形態は、先に報告したアルカリ条件における防錆剤無添加またはその添加濃度が不十分な場合の腐食形態と同じであり、この場合には、防錆剤が比較的供給され易い開放面のみが防錆剤の作用によって不動態化し、その結果、先に究明したアルカリ条件下における腐食機構と同様にすきま内外で Passive active cell が形成され、すきま部の腐食が促進されている状態であると判断される。

IIIの領域は、防錆剤濃度の増加によって、すきま内部にも防錆剤が十分供給されるようになり、その結果すきま部の腐食も防止されている。

以上の結果から、供試した3種類の防錆剤は、中性条件においても防錆効果のあることが明らかである。しかし、防錆剤が自由に供給される開放面においてはわずかな添加濃度で腐食が防止されるが、微細なすきま部のように防錆剤の供給が妨げられる部位においては防錆効果が

が現われ難い。

なお、ここで特筆すべきことは、中性条件においてすきま部の腐食をも完全に防止するための防錆剤の必要添加濃度は、先に試験したアルカリ条件におけるすきま腐食を防止するための防錆剤の必要添加濃度と大差がなく、むしろ中性条件の方が若干有利な結果が得られたことである。このことは、この種の系においてはすきま腐食を防止するための防錆剤の必要添加濃度は系の pH にはほとんど依存せず、塩化ナトリウム濃度と防錆剤の拡散速度（供給され易さ）によって左右されることを示している。

そして、この結果は、先のアルカリ条件における試験結果をもとに防錆剤の添加量を決定することによってコンクリートが中性化した場合においてもその効果が期待できることを示唆している。

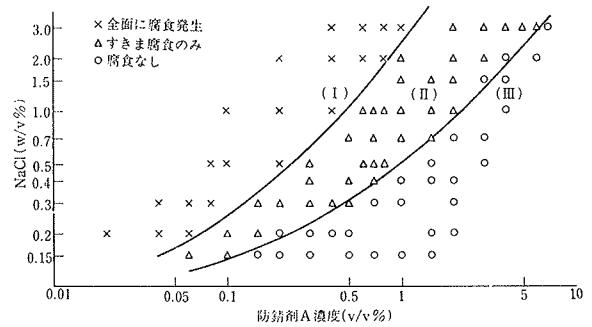


図-3 中性条件における防錆剤の効果

4. 市販防錆剤の比較検討

4.1. はじめに

これまでに試験を行なった3種類 (A, B, C) の防錆剤について、その試験結果をもとに防錆効果を相互に比較検討する。

なお、この3種類の防錆剤は、亜硝酸塩あるいはニトロエステルなどを主成分とする不動態型（アノード反応抑制型）の防錆剤であり、その防錆効果は主として亜硝酸イオン (NO_2^-) の作用に依存していると考えられる。そこで、各防錆剤について成分分析を行ない防錆効果を比較検討するうえでの参考とした。

4.2. 成分分析

4.2.1. 分析内容と方法

(1) 亜硝酸イオン：グリース試薬で発色させて比色定量した。

(2) 有機性炭素 (TOC)：TOC 自動分析装置によった。

(3) X線回折：105°C で乾固し析出した結晶成分についてX線回折分析装置で定性分析した。分析条件の詳細

は省略する。

4.2.2. 分析結果 表-1に亜硝酸イオン含有率と有機性炭素量の分析結果を、図-4にX線回折図形を示す。この結果から次のことが明らかである。

亜硝酸イオンの含有率は、防錆剤Cが5.98 mol/lで最も高く、次いで、A (4.76 mol/l), B (4.48mol/l) の順である。なお、有機性炭素量も同様の順であるが、亜硝酸イオンに比べるとその含有率は非常にわずかである。

したがって、供試したいずれの防錆剤もその主成分は無機の亜硝酸塩であり、わずかに有機系物質が含有していると判断される。

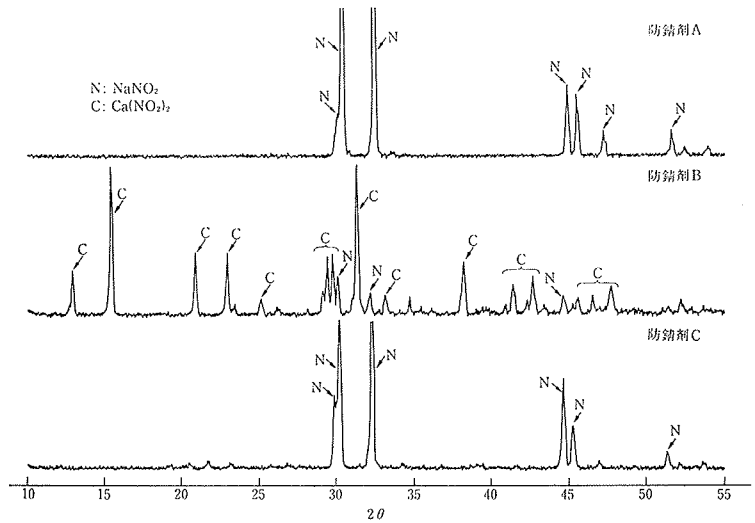


図-4 X線回折分析結果

防錆剤の種類	No ₂ 含有量		TOC (%)
	mol / l	%	
A	4.76	21.9	0.67
B	4.48	20.6	0.23
C	5.98	27.5	4.75

表-1 化学分析結果

一方、X線回折分析の結果によると、防錆剤AとCの回折図形はほとんど一致しており、解析の結果この物質は亜硝酸ナトリウム(NaNO₂)であることが判明した。なお、防錆剤Bは、AおよびCとは異った回折図形を示しており、解析の結果、亜硝酸カルシウム(Ca(NO₂)₂)および亜硝酸ナトリウムが確認された。また、亜硝酸カルシウムの方が亜硝酸ナトリウムよりも回折線強度が大きいため、亜硝酸カルシウムが主成分であると判断される。

以上の分析結果から、防錆剤AおよびCは亜硝酸ナトリウムを主成分としており、Bは亜硝酸カルシウムが主成分であることが判明した。

1.3. 比較検討

3種類の防錆剤についてのアルカリ条件における防錆効果の試験結果を図-5にまとめて示す。同図から防錆効果はCが最も高く、次いでA, Bの順であると判定される。これは前記の亜硝酸イオン含有率の分析結果と一致する。すなわち、防錆剤中の亜硝酸イオンの含有率が高いものほど防錆効果も高いという結果であり、図-5の防錆効果の違いは、それぞれの防錆剤中の亜硝酸塩含有率の差に基因しているものと考えられる。

そこで、次に、表-1の成分分析の結果をもとに、図-5における防錆剤濃度を亜硝酸イオン濃度に換算して補正を行なってみたところ、図-6に示すように、3

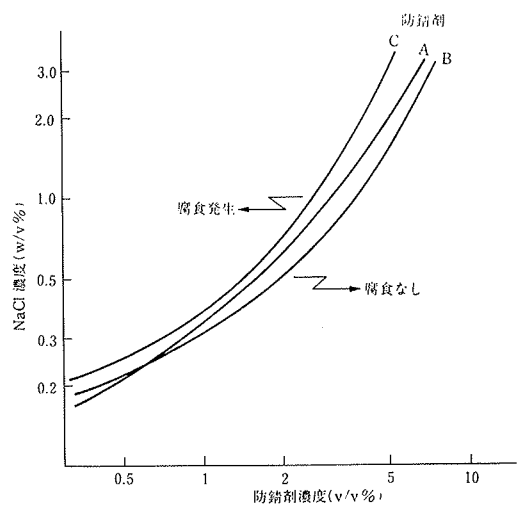


図-5 防錆効果の比較

種類の防錆剤は相互にほとんど差がなく、塩化ナトリウム濃度と防食に必要な亜硝酸イオン濃度との関係は1本の曲線として表わすことができた。

すなわち、この種の防錆剤の効果は、主として亜硝酸イオンの含有率に依存することが明らかとなった。したがって、今後同種の防錆剤の性能あるいは添加量を検討する際には、その防錆剤の亜硝酸イオンの含有率を調べるのが一つの目安となる。

参考までに、図-6をもとに、コンクリート調査を、図-2の場合と同様に仮定したときの細骨材の塩分含有率と防食に必要な亜硝酸イオン濃度との関係を試算し、図-7に示した。

ところで、現在市販されている防錆剤の組成は、製造会社によってはまだ流動的で、同一銘柄でもその組成が変化してきているものがあり、今後もまだ品質改良等に

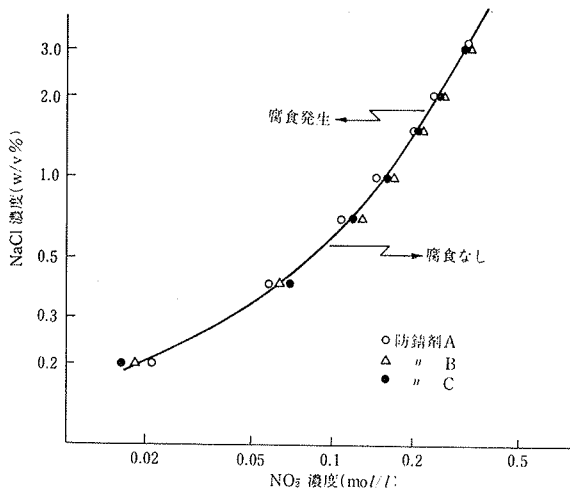


図-6 亜硝酸イオン濃度と防錆効果

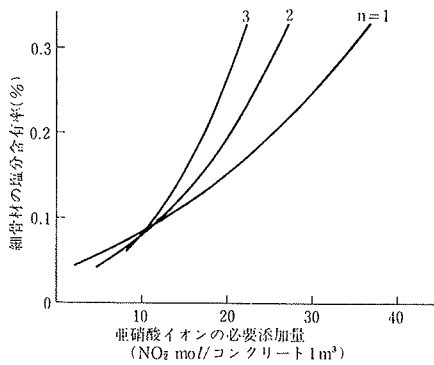


図-7 亜硝酸イオンの必要添加量 (試算例)

よって変化する可能性もある。本報の一連の実験検討で供試した防錆剤は数年前に一括入手したものであり、その組成は現在市販されている同一銘柄のものとは若干異っている可能性のあることを付記する。

5. まとめ

前報に引き続き市販防錆剤の効果について実験検討を行ない以下の知見を得た。

(1) 市販防錆剤の1種類について、前報提案の試験法により、塩化ナトリウムを添加したコンクリートの擬似アルカリ条件における防錆効果について試験検討し、塩分濃度と防錆剤の必要添加濃度との関係を明らかにした。

(2) 塩分混入コンクリートが中性化した場合を想定して、中性条件における防錆効果について検討した結果、中性条件において発生する開放面の腐食は防錆剤を微量添加することによって防止できるが、微細なすきま部の腐食を防止するためには塩分濃度に応じてかなり多量の防錆剤を添加する必要がある。またその必要添加量は先に試験を行なったアルカリ条件における場合とほとんど同じか若干少なかった。したがって、アルカリ条件での試験結果をもとに防錆剤の添加量を決定することによって、コンクリートが中性化した場合においても防錆効果が期待できると判断された。

(3) 3種類の防錆剤について防錆効果を比較したところ若干の優劣が認められたが、防錆効果は亜硝酸イオンの含有率と相関があり、その含有率が高いものほど防錆効果が大きく、各防錆剤の添加量を亜硝酸イオン濃度に換算して比較すると相互に差のないことが判明した。

6 あとがき

これまでに報告した一連の実験検討は、いずれも実験条件を単純化した溶液系において行なっており、実際のコンクリート中の条件とは必ずしも一致しないと考えられるが、鉄筋の腐食防食に関する基礎的かつ重要ないくつかの問題を明らかにすることができた。今後は、さらにコンクリートによる塩分固定作用の問題や鉄筋腐食の実態調査等を行ない鉄筋の腐食問題に対処する所存である。

参考文献

- 1) 喜田, 守屋: 土木建築における腐食に関する研究 (その4), 大林組技術研究所報, No. 17, (1978)