

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

川村 満紀*1・谷川 伸*2・古東 秀文*3

概要 亜硝酸ナトリウム (NaNO_2) およびカルシウム (Ca(NO)_2) は鉄筋コンクリート用防錆剤として、その効果が確認されている。コンクリート用混和剤としての防錆剤の機能は NO_2^- イオンの細孔溶液中での挙動および安定性に係わっている。特に、鉄筋腐食に関しては、細孔溶液中の塩化物イオン (Cl^-) 濃度との関連で亜硝酸イオン (NO_2^-) の挙動を明確にすることが重要である。本研究では、亜硝酸塩の添加がコンクリートの塩化物イオン固定能に及ぼす影響を明らかにするために、亜硝酸塩および NaCl を含有する種々のモルタルの細孔溶液の分析を行った。併せて、モルタル中に鉄筋を埋め込み、自然電位および分極抵抗の測定により腐食状態を追跡した。 NaCl を混入したモルタルの細孔溶液中の NO_2^- イオン濃度は、亜硝酸カルシウムより亜硝酸ナトリウム添加の方が高くなる。亜硝酸ナトリウムの添加は OH^- イオン濃度を増加させるが、亜硝酸カルシウムは低下させる。しかし、細孔溶液中の $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ イオン濃度比は亜硝酸カルシウム添加の方が、亜硝酸ナトリウム添加より小さく、そのため亜硝酸カルシウムの防食効果はより大きい。

キーワード: 鉄筋腐食, コンクリート防錆剤, 亜硝酸ナトリウム, 亜硝酸カルシウム, 細孔溶液

1. はじめに

近年、細骨材としての川砂の枯渇化に伴う海砂への転換に伴い、鉄筋コンクリート用防錆剤が塩化物混入による鉄筋腐食を抑制する目的で用いられている。

土木学会コンクリート標準示方書および JASS 5「鉄筋コンクリート工事」における塩化物総量規制値ではコンクリート 1 m^3 当たりの Cl^- 量は 0.3 kg 以下であり、これを超え 0.6 kg までは適切な防錆剤を使用する等の対策が要求されている。防錆剤は、鉄筋表面を酸化することによって緻密な酸化物 (Fe_2O_3) の不動態被膜を形成させる陽極型、鉄筋表面の局部電池で生じた陰極部に水に難溶性の被膜を形成させる陰極型および鉄筋表面に吸着して腐食物質が表面に衝突するのを阻止する吸着型の3つに分類される¹⁾。陽極型防錆剤はクロム酸塩や亜硝酸塩などの酸化剤を主成分としており、この中で亜硝酸カルシウムおよびナトリウム塩が防錆剤として広く用いられている。なお、陰極型防錆剤として、炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩等があり、吸着型防錆剤として、N, S, O などの極性基をもつ有機高分子化合物がある。

塩化物イオン存在下での亜硝酸塩の鉄筋腐食防止に関する研究としては、防食メカニズム²⁾、および防錆剤の水酸化カルシウム飽和水溶液³⁾、セメント上澄水⁴⁾、セメントペースト中⁵⁾、モルタル^{6),7)}、コンクリート⁸⁾中での防錆効果について、鉄筋のアノード分極抵抗、自然電位によって明らかにした電気化学的研究がある。

それらの研究では電気化学的見地から、ある混入塩化物イオン量の下で腐食を抑制できる亜硝酸イオン量を求めている。しかし、亜硝酸カルシウムとナトリウム塩の防錆効果の違いや、亜硝酸塩を添加したコンクリート中の各種イオンの挙動に関する報告は見られない。

そこで、本論文はコンクリート中の細孔溶液で鉄筋腐食を抑制する亜硝酸イオンおよび水酸化イオンそして腐食を促進させる塩化物イオン濃度の時間的変化を明らかにするとともに、電気化学的測定によって、それらの鉄筋腐食に及ぼす影響を定量的に把握することを目的としたものである。さらに亜硝酸ナトリウムの使用がアルカリ骨材反応に及ぼす影響および防錆剤を添加したモルタルの強度特性についても検討している。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本実験で使用した防錆剤は一級試薬の亜硝酸ナトリウムと亜硝酸カルシウム一水和物 ($\text{Ca(NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) である。また、内添する Cl^- イオンとして塩化ナトリウム

*1 金沢大学教授 工学部土木建設工学科 (正会員)

*2 東亜合成(株)建材事業部 金沢大学大学院自然科学研究科 (正会員)

*3 淺沼組(株)

表-1 セメントの組成

化学 分 析 値 (%)	SiO ₂	22.0
	Al ₂ O ₃	5.2
	Fe ₂ O ₃	2.7
	CaO	63.6
	MgO	1.5
	SO ₃	1.9
	Na ₂ O	0.40
	K ₂ O	0.41
単位アルカリ量 (等価 Na ₂ O 量)		0.67%
Iglass		1.3%

の一級試薬を用いた。モルタル供試体作製のため細骨材は、標準砂を、セメントは表-1に組成を示した普通ポルトランドセメント（等価 Na₂O 量：0.67%）を用いた。

2.2 配合および供試体

モルタルの配合、塩化物および防錆剤の添加量水準を表-2に示す。NaClの添加量はセメント質量に対し、0%、0.5%、1%の3水準とし、防錆剤の添加量は、0%、1%の2水準とした。なお、亜硝酸カルシウムは水和物のため補正を加えた。ここで、0%の水準のモルタルは、Cl⁻イオンおよび防錆剤の影響を明らかにするための標準のものである。

すべてのモルタル供試体は、脱型後すぐに、ポリエチレン製の袋に入れて密封した後、温度 20℃、相対湿度 100% の恒温恒湿の湿気槽にて養生した。供試体形状は表-2に示すように、細孔溶液の抽出用にはφ40×100 mmの円柱、曲げおよび圧縮強度試験用には40×40×160 mmの直方体である。鉄筋の自然電位測定用の供試体の寸法は160×100×60 mmであり、図-1に示すようにモルタル供試体内に直径10 mmの鉄筋と標準対極として直径10 mmのステンレス棒を配置した。鉄筋位置は供試体中央で、供試体の打設表面から鉄筋中心までの深さは30 mmである。

2.3 測定

(1) 細孔溶液の分析

所定材齢に達した供試体を高圧抽出装置に入れ、400～500 MPaの高圧下にて細孔溶液を抽出し、直ちに所定の倍率(100, 1000, 2000 および 5000 倍)に希釈した後、各種イオンの分析を行った。対象イオン種は、陽イオンとして Na⁺, K⁺, Ca²⁺ で、陰イオンとして OH⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ である。OH⁻イオン濃度は、1 M/100 の塩酸標準規定液により、指示薬としてフェノールフタレイン液を用いた直接滴定法で求めた。Na⁺, K⁺, Ca²⁺イオン濃度は原子吸光分析法、また Cl⁻, SO₄²⁻イオン濃度はイオンクロマトグラフ分析により求めた。

(2) 曲げおよび圧縮強度の測定

曲げ試験は JIS R 5201「セメントの物理試験方法」

表-2 モルタル配合と供試体

配 合	1) 配合比(質量) セメント:砂:水=1:2:0.65
	2) 塩化物イオンの添加量 ・0.5%, 1.0% (セメント質量に対する百分率)
	3) 防錆剤の添加量 ・亜硝酸カルシウム: 1.0% ・亜硝酸ナトリウム: 1.0% (セメント質量に対する百分率)
供 試 体	1) 細孔溶液分析用 φ40×100 mm (円柱) 2) 曲げ・圧縮試験用 40×40×160 mm (直方体) 3) 鉄筋の自然電位測定用 160×100×60 mm (直方体) (図-1)

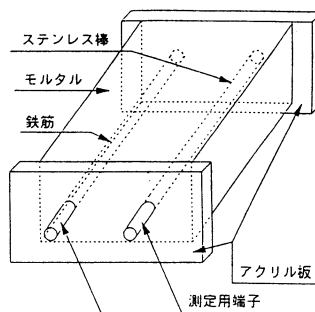


図-1 自然電位および分極抵抗測定用供試体

に従い、万能試験機を用い、二等分点荷法により測定した。圧縮試験は曲げ試験後の2つに分かれた供試体を、加圧面を供試体作製時の両側面として、荷重速度 80 kgf/秒で破壊時の最大荷重を求めた。

(3) 鉄筋の自然電位および分極抵抗の測定

図-1に示す供試体をポリエチレン製の袋に密閉し、各材齢ごとに自然電位および分極抵抗を測定した。測定機器としてポテンショスタット、関数発生装置およびレコーダとしてコンピュータを用いた。自然電位の測定は、参照電極として飽和カロメル電極(mV, SCE)を用い、図-1の供試体の端子に接続して鉄筋の自然電位を求めた。飽和カロメル電極を用いたときの電位(E)と鉄筋腐食との対応を示す評価基準を ASTM C-867 の飽和硫酸銅電極(mV, CSE)に対する基準値から換算し、次式(1)に示す。

$$\begin{aligned}
 E > -129 \text{ mV} & : 90\% \text{ 以上腐食なし} \quad (1) \\
 -129 \text{ mV} \geq E \geq -279 \text{ mV} & : \text{不確定} \\
 E < -279 \text{ mV} & : 90\% \text{ 以上腐食}
 \end{aligned}$$

分極抵抗の測定は、自然電位測定後、関数発生装置を作動させて行った。分極抵抗の走査速度は1分間に10 mVである。分極抵抗は電流と電圧の分極曲線の勾配

からオームの法則により求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 細孔溶液の各種イオン濃度の変化

防錆剤無添加，亜硝酸ナトリウムおよび亜硝酸カルシウム添加モルタルに対して測定された細孔溶液中の陰イオン (OH^- , Cl^- , NO_2^- , SO_4^{2-}) および陽イオン (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) の濃度を表-3 に示す。表-3 の陽および陰イオンそれぞれの合計の差は，ほとんどが9% 以下であ

り，分析対象イオン種の選択および分析精度は十分であったと考える。防錆剤の効果について考察するために，併せて， OH^- および NO_2^- 濃度に対する Cl^- イオン濃度の比を示した。

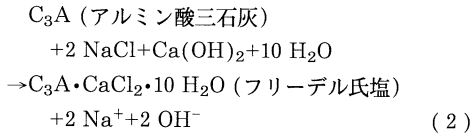
(1) 防錆剤無添加モルタルの細孔溶液の組成

防錆剤無添加モルタルの陰イオン濃度の経時変化を図-2 に示す。 OH^- イオン濃度は，いずれの Cl^- イオン添加量においても，材齢1日から7日間に急激な上昇を示し，その後の上昇はゆるやかとなる。材齢初期では水

表-3 モルタル細孔溶液のイオン組成

混入 Cl^- イオン	材齢 (日)	陰イオン濃度 (mol/l)				陽イオン濃度 (mol/l)			Cl^-/OH^- 比および $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ 比		陽および陰イオンバランス			
		OH^-	Cl^-	NO_2^-	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Cl^-/OH^-	$\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$	(+) イオン	(-) イオン	(+)-(-)	
防錆剤無添加	0%	1	0.213	0	0	0.002	0.079	0.084	0.007	0	0	0.170	0.215	-0.046
		3	0.226	0	0	0	0.124	0.104	0.011	0	0	0.240	0.226	0.014
		7	0.285	0	0	0	0.197	0.129	0.006	0	0	0.333	0.285	0.048
		28	0.333	0	0	0.001	0.219	0.159	0.005	0	0	0.374	0.334	0.040
		90	0.380	0	0	0.002	0.249	0.168	0.005	0	0	0.421	0.382	0.040
	0.5%	1	0.258	0.156	0	0.003	0.321	0.095	0.007	0.606	0	0.423	0.417	0.006
		3	0.352	0.073	0	0.003	0.361	0.106	0.009	0.207	0	0.476	0.428	0.048
		7	0.444	0.038	0	0.002	0.401	0.128	0.004	0.086	0	0.534	0.485	0.049
		28	0.485	0.032	0	0.004	0.419	0.129	0.005	0.065	0	0.553	0.521	0.032
		90	0.518	0.032	0	0.004	0.441	0.153	0.004	0.061	0	0.598	0.554	0.045
	1.0%	1	0.288	0.362	0	0.006	0.506	0.103	0.007	1.258	0	0.616	0.656	-0.040
		3	0.444	0.207	0	0.005	0.529	0.115	0.005	0.466	0	0.648	0.656	-0.008
7		0.523	0.137	0	0.007	0.532	0.123	0.005	0.262	0	0.660	0.667	-0.007	
28		0.587	0.114	0	0.009	0.593	0.143	0.004	0.194	0	0.740	0.710	0.030	
90		0.596	0.111	0	0.011	0.598	0.146	0.003	0.187	0	0.748	0.718	0.030	
亜硝酸ナトリウム	0%	1	0.224	0	0.174	0.002	0.326	0.097	0.010	0	0	0.433	0.400	0.033
		3	0.320	0	0.133	0.001	0.383	0.114	0.005	0	0	0.502	0.454	0.048
		7	0.376	0	0.120	0.001	0.389	0.125	0.005	0	0	0.519	0.497	0.022
		28	0.443	0	0.108	0.003	0.428	0.146	0.004	0	0	0.578	0.544	0.033
		90	0.443	0	0.102	0.002	0.427	0.147	0.005	0	0	0.579	0.547	0.032
	0.5%	1	0.240	0.222	0.217	0.005	0.544	0.114	0.008	0.926	1.026	0.665	0.684	-0.018
		3	0.385	0.075	0.167	0.004	0.550	0.119	0.005	0.194	0.448	0.673	0.630	0.043
		7	0.455	0.049	0.154	0.003	0.565	0.118	0.004	0.108	0.319	0.686	0.662	0.022
		28	0.533	0.047	0.146	0.006	0.621	0.139	0.003	0.089	0.324	0.763	0.733	0.033
		90	0.565	0.035	0.131	0.006	0.631	0.140	0.003	0.062	0.266	0.774	0.737	0.032
	1.0%	1	0.255	0.469	0.238	0.008	0.795	0.120	0.009	1.840	1.969	0.923	0.970	-0.048
		3	0.450	0.227	0.204	0.007	0.805	0.118	0.005	0.505	1.113	0.927	0.889	0.039
7		0.504	0.190	0.188	0.008	0.809	0.119	0.004	0.377	1.009	0.932	0.890	0.042	
28		0.614	0.155	0.171	0.012	0.819	0.140	0.003	0.253	0.906	0.962	0.952	0.010	
90		0.637	0.150	0.166	0.012	0.832	0.141	0.003	0.235	0.904	0.976	0.964	0.012	
亜硝酸カルシウム	0%	1	0.149	0	0.135	0	0.103	0.104	0.030	0	0	0.237	0.284	-0.048
		3	0.158	0	0.094	0	0.148	0.127	0.013	0	0	0.288	0.252	0.035
		7	0.227	0	0.082	0	0.196	0.142	0.009	0	0	0.346	0.309	0.038
		28	0.289	0	0.076	0.001	0.236	0.168	0.007	0	0	0.411	0.366	0.046
		90	0.317	0	0.074	0.001	0.250	0.178	0.008	0	0	0.435	0.392	0.043
	0.5%	1	0.200	0.144	0.160	0	0.358	0.120	0.064	0.722	0.901	0.542	0.505	0.036
		3	0.282	0.059	0.136	0.001	0.379	0.120	0.009	0.209	0.434	0.507	0.478	0.030
		7	0.370	0.038	0.120	0.001	0.399	0.137	0.007	0.102	0.315	0.543	0.529	0.013
		28	0.416	0.033	0.107	0.003	0.427	0.152	0.006	0.079	0.306	0.585	0.559	0.026
		90	0.426	0.027	0.108	0.002	0.436	0.158	0.006	0.064	0.252	0.600	0.564	0.036
	1.0%	1	0.207	0.389	0.233	0.005	0.609	0.121	0.081	1.800	1.670	0.811	0.834	-0.023
		3	0.308	0.212	0.186	0.004	0.612	0.124	0.006	0.689	1.143	0.742	0.710	0.032
7		0.456	0.115	0.148	0.004	0.614	0.134	0.006	0.253	0.782	0.754	0.723	0.031	
28		0.481	0.109	0.135	0.007	0.631	0.143	0.006	0.227	0.810	0.780	0.732	0.048	
90		0.560	0.090	0.134	0.006	0.662	0.149	0.006	0.160	0.670	0.818	0.790	0.028	

和反応により多量の自由水が固定されるため、見掛け上の OH^- イオン濃度の上昇分も含まれるが、 NaCl の添加量の増加とともに OH^- イオン濃度は増大している。これは、すでに明らかにされているように⁹⁾ NaCl 添加モルタルでは、(2) 式で示されるように、フリーデル氏塩の形成時に OH^- イオンが生成するためであると考えられる。



材齢 1 日から 90 日までの OH^- イオン濃度の増加量は、図-2 から Cl^- 無添加の場合には、 OH^- の 0.167 M に対し、 Cl^- の 0.5% 添加では 0.260 M、1% 添加では 0.308 M と増えてい

る。また、材齢 1 日から材齢 90 日までの Cl^- イオンの減少量は Cl^- 0.5% 添加では 0.124 M、1% 添加では 0.251 M であり、 NaCl の添加量とともに、その減少量が大きくなっている。これは、(2) 式に示すように、十分な量の C_3A が存在し、少なくとも Cl^- の添加量 1% までは、 Cl^- の添加量とともにより多くの Cl^- イオンが固定されることを示している。

(2) 亜硝酸ナトリウム添加の細孔溶液の組成に及ぼす影響

図-3 に亜硝酸ナトリウム添加モルタルの陰イオンの経時変化を示す。 Cl^- 無添加の場合には、 OH^- イオンは、亜硝酸ナトリウム添加により増加し、材齢 90 日では、防錆剤無添加の 0.390 M から 0.443 M になる。

これらに、 NaCl を添加すると、 OH^- イオンはさらに

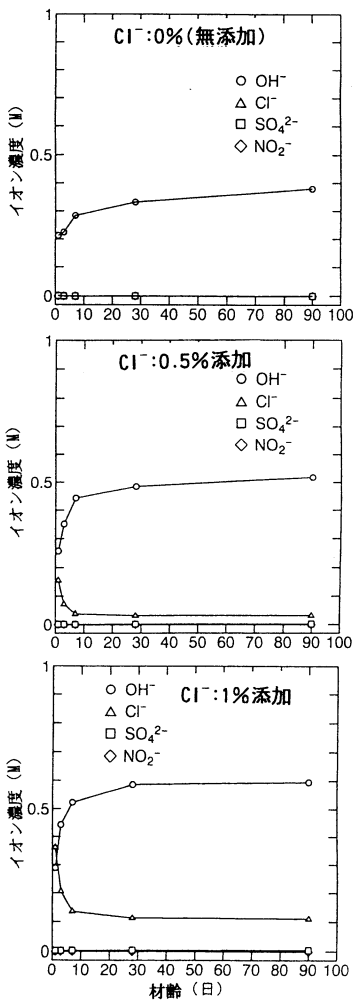


図-2 防錆剤無添加モルタルの陰イオン濃度経時変化

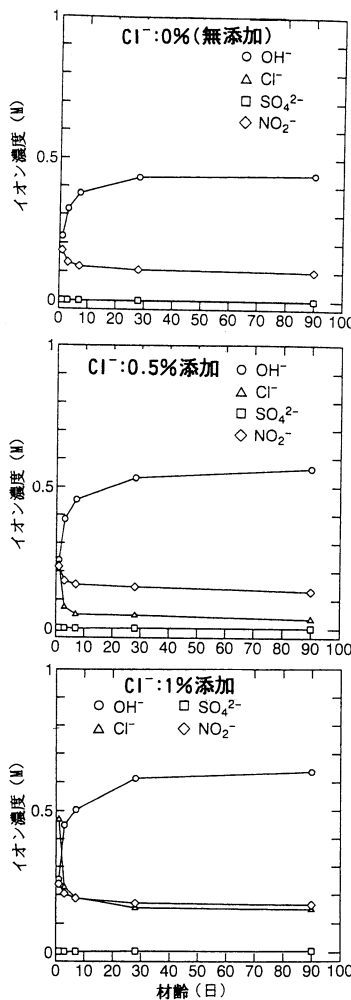


図-3 亜硝酸ナトリウム添加モルタルの陰イオン濃度経時変化

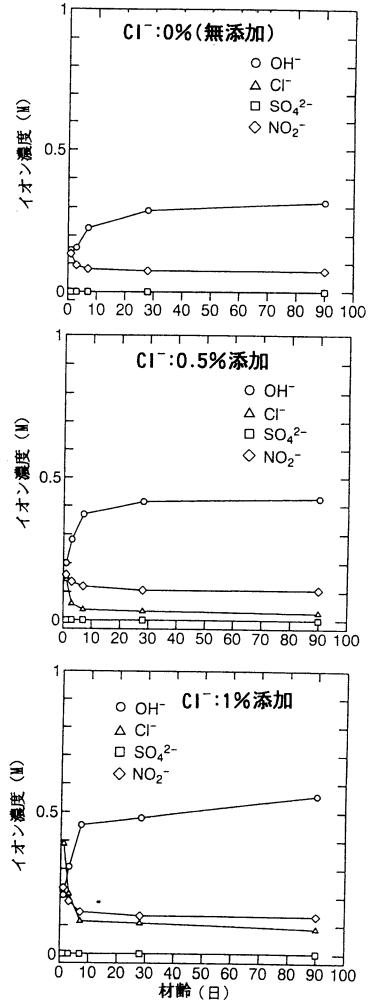


図-4 亜硝酸カルシウム添加モルタルの陰イオン濃度経時変化

増加し、 Cl^- の 0.5% 添加で材齢 90 日における OH^- イオン量は、0.565 M、1% 添加で 0.637 M と増加する。なお、 Cl^- イオン濃度は防錆剤無添加モルタルとほぼ同等であり、亜硝酸ナトリウムの添加によってモルタルの Cl^- イオン固定能が低下しないことは明らかである。一方、細孔溶液中の NO_2^- イオン濃度は NaCl の添加により増加する。すなわち、 Cl^- 濃度が 0% での材齢 90 日における NO_2^- 濃度が 0.102 M であるのに、0.5% では 0.131 M、1% で 0.116 M である。これは、 Cl^- イオンが NO_2^- イオンのセメント硬化体組織への固定化を妨げていることを意味し、 NaCl 添加モルタルの細孔溶液中にはより多くの NO_2^- イオンが残留するという防錆の観点からは望ましい現象である。

(3) 亜硝酸カルシウムの細孔溶液の組成に及ぼす影響

図-4 に亜硝酸カルシウム添加モルタルの陰イオン濃度の経時変化を示す。 OH^- イオン濃度は、亜硝酸カルシウム添加により、防錆剤無添加のものより逆に小さくなっている。同様に NaCl 添加により OH^- イオン濃度は増加するが、前述の亜硝酸ナトリウム添加モルタルと比較し、その増加量は小さい。一方、 Cl^- イオン濃度は亜硝酸ナトリウム添加に比較して減少しており、 Cl^- が 0.5% 濃度では材齢 90 日で 0.035 M から 0.027 M に、 Cl^- の 1% 濃度では 0.150 M から 0.090 M となっている。これは、亜硝酸カルシウム添加モルタルでは、鉄筋腐食に影響を与える細孔溶液中の Cl^- イオンがフリーデル氏塩等に Cl^- の 1% 濃度では、材齢 90 日で防錆剤無添加の 1.2 倍、亜硝酸ナトリウムモルタルの 1.7 倍が取り込まれることを示している。なお、防錆に必要な有効 NO_2^- イオン濃度は亜硝酸ナトリウム添加と同様に NaCl の添加により増加するが、亜硝酸ナトリウム添加のものに比較して、 Cl^- 1% 濃度、材齢 90 日で約 20% 少なくなっている。

(4) 亜硝酸ナトリウムおよび亜硝酸カルシウム添加モルタルの細孔溶液の組成の特徴

防錆剤の機能を把握するためには、細孔溶液中の OH^- イオン、 Cl^- イオンおよび NO_2^- イオン濃度のバランスを検討することが重要である。図-5 に添加 Cl^- イオン 1% における防錆剤無添加、亜硝酸ナトリウムおよび亜硝酸カルシウム添加モルタルの OH^- イオン (a) および Cl^- イオン濃度 (b) の経時変化を示した。防錆に有効な効果を与える OH^- イオン濃度は材齢 90 日で亜硝酸ナトリウム (0.607 M)、防錆剤無添加 (0.596 M)、亜硝酸カルシウム (0.560 M) の順で高くなっている。逆に腐食を促進させる Cl^- イオン濃度は亜硝酸カルシウム (0.090 M) 防錆剤無添加 (0.111 M)、亜硝酸 N ナトリウム (0.150 M) の順に小さくなっている。

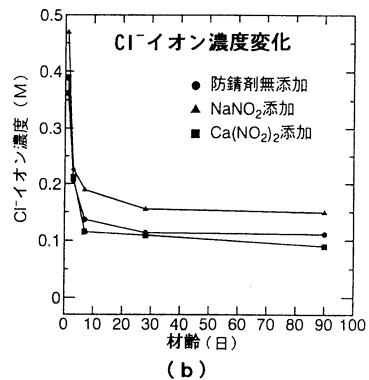
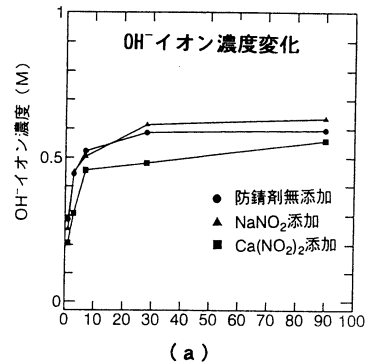


図-5 OH^- 、 Cl^- イオン濃度の経時変化 (Cl^- 濃度 1%)

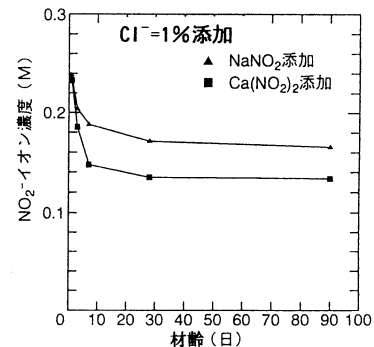


図-6 NO_2^- イオン濃度の経時変化

Cl^- イオン 1% 混入時における防錆作用を発揮する NO_2^- イオン濃度の経時変化を図-6 に示す。材齢 90 日の NO_2^- イオン濃度は亜硝酸ナトリウムは 0.166 M に対し、亜硝酸カルシウムの 0.134 M である。

次に、鉄筋腐食に直接関与する細孔溶液中の 3 種類の陰イオンに関し、腐食防止効果の指標として、 Cl^-/OH^- および $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ の比を求めた。すべてのモルタルに関し、それらの比は表-3 に示したが、図-7 には、 Cl^- 添加率 0.5%、1% における Cl^-/OH^- 比の経時変化を示した。材齢 90 日における Cl^-/OH^- についてみると、

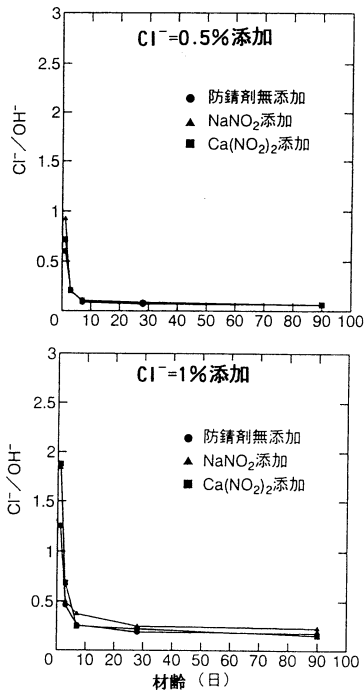


図-7 Cl⁻/OH⁻ 比の経時変化

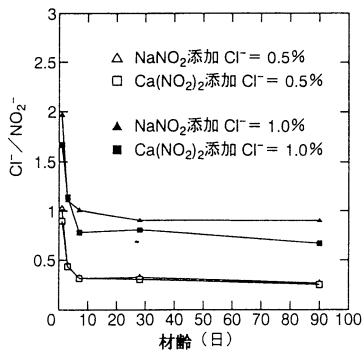


図-8 Cl⁻/NO₂⁻ 比の経時変化

Cl⁻ 添加率が0.5%では 亜硝酸ナトリウムとカルシウムで、それぞれ0.062と0.064であり、両者間の差は小さいが、1%では、亜硝酸カルシウム(0.160)の方が亜硝酸ナトリウム(0.235)に比較して小さくなっており、防錆効果を発揮させるうえで望ましい。

一方、図-8に示すように、Cl⁻/NO₂⁻比はCl⁻イオン0.5%添加時は亜硝酸ナトリウムとカルシウムとで差はほとんどないが、Cl⁻1%添加時には、亜硝酸カルシウムのCl⁻/NO₂⁻比は材齢90日の時点で0.670であり、亜硝酸ナトリウムの0.904に比較して小さくなっており、この指標からも亜硝酸カルシウムのほうが防錆効果があると考えられる。

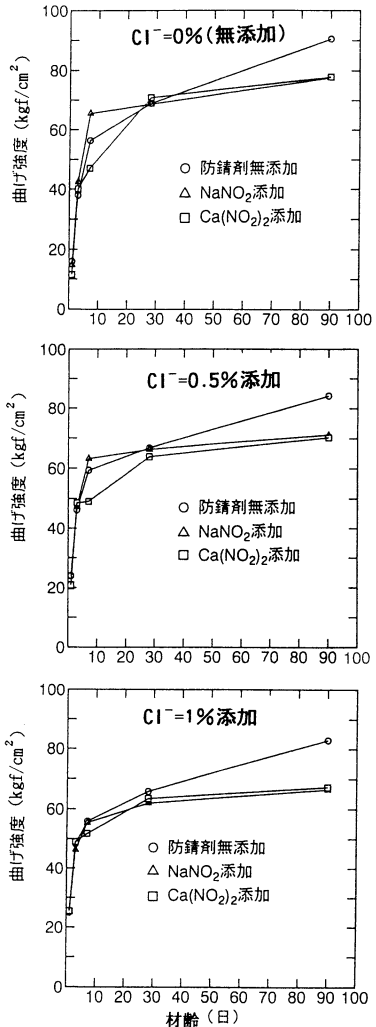


図-9 曲げ強度の経時変化

なお、モルタルにNaClと亜硝酸ナトリウムを添加すると、OH⁻イオンは防錆剤無添加モルタルに比較して高くなっている(図-3)。このことは、NaClを含有するコンクリートに防錆剤として亜硝酸ナトリウムを添加すると、アルカリシリカ反応によるコンクリートの劣化を発生させる可能性が高くなることを示している。

3.2 曲げおよび圧縮強度への影響

防錆剤の曲げ強度に及ぼす影響を図-9に示す。NaCl添加により、防錆剤の有無にかかわらず長期強度は低下する傾向にある。亜硝酸ナトリウムの添加によって材齢初期の強度は大きくなるが、その後の強度の伸びはかえって小さくなっている。亜硝酸ナトリウムおよびカルシウムとも材齢90日の強度はCl⁻の混入の有無にかかわらず防錆剤無添加の場合に比べて低い値を示し、防錆剤無添加に対する強度低下率はCl⁻添加率0%で、

13.9~14.3%, 0.5% では 15.3~16.5%, 1% では 18.9~19.8% である。全体としての平均低下率は亜硝酸ナトリウムで 16.5%, 亜硝酸カルシウムで 16.4% であり, 両者間に差は認められない。

防錆剤の圧縮強度への影響を図-10 に示す。曲げ強度と同様に Cl^- の添加率とともに強度は低下し, 防錆剤の添加によっても低下している。低下率は Cl^- 濃度 0% で 17.3~19.7%, 0.5% で 13.3~17.5%, 1% で 10.6~14.7% であった。全体としての平均低下率は, 亜硝酸ナトリウムで 16.5%, 亜硝酸カルシウムで 14.5% であった。

3.3 鉄筋の自然電位および分極抵抗の変化

自然電位および腐食電流に対応する指標である (1/分極抵抗) 値の経時変化を図-11 および図-12 にそれぞれ示す。

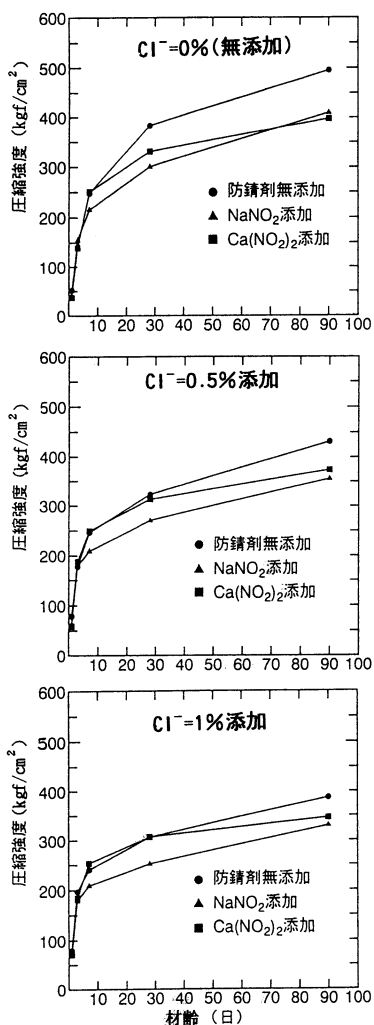


図-10 圧縮強度の経時変化

(1) 防錆剤無添加モルタル中の鉄筋の腐食特性

防錆剤無添加モルタルの自然電位は, Cl^- 無添加の場合, 腐食なしと判定される約 -100 mV で推移している。 Cl^- の添加率 0.5% では打設後, 1 日で自然電位が -440 mV と腐食領域に入る。その後電位は高い方向へ移行し, 84 日後には -274 mV となり, 不確定な領域に達する。このような電位の挙動と図-8 の Cl^-/OH^- 比の経時変化との相関が認められる。

すなわち, 打設直後の低い電位へのシフトは Cl^-/OH^- 比が大きな値を示していることと対応し, 材齢約 10 日以後の高い電位への移行は Cl^-/OH^- 比の低下と対応している。 Cl^- の添加率が 1% の場合, 打設直後の低い電位への移行は, 0.5% の添加率と同様であり, その後ゆるやかに高くなるが, 腐食領域の -330 mV で一定化している。

一方, 分極抵抗値の逆数値 (1/分極抵抗) の経時変化は Cl^- が 0% の場合, 材齢 1 日から 300 日まで低い値で変化がなく腐食していない。 Cl^- が 0.5% 添加されると, 材齢 1 日目に大きな (1/分極抵抗) 値を示すが, 材齢 7 日以後は, 小さな一定の腐食電流が流れ続け, 徐々に腐食が進行している。 Cl^- 1% 添加では, 材齢 1 日の (1/分極抵抗) 値は非常に大きな値を示し, 7 日以降は, 一定の値 ($17 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$) となり, 約 230 日後には, 腐食電流は急激に低下している。以上のように, 自然電位と分極抵抗値とは, ほぼ同様の挙動を示している。

本実験では, ポリエチレン製の袋に供試体を密閉しているため, OH^- イオンの溶出はなく一定と考えてよい。したがって, Cl^- イオンが 0% の場合, 他の腐食物質の存在も供給もないため, 鉄筋腐食は生じない。一方, Cl^- イオンの添加は電位を低い値に移行させていることより, 鉄筋腐食に影響を与えていることが確認できる。 Cl^- イオン添加が 0.5% の時は, 不確定領域となり, 1% になると腐食領域に達する。

(2) 亜硝酸ナトリウム添加モルタル中の鉄筋の腐食特性

Cl^- 添加量 0.5% の場合, 自然電位は材齢 1 日から 175 日まで -185 mV レベルにあり, 防錆剤無添加に比べ電位は高く, 防錆の効果が現れている。 Cl^- が 1.0% の場合, 材齢 1 日では電位は逆に -200 mV と高くなっているが, 7 日以後では -380 mV と電位は低下し, 腐食領域へと移行している。

(1/分極抵抗) 値は Cl^- が 0.5% 添加の場合, 材齢 170 日目までは, Cl^- が 0% 添加の場合と大差ないが, 以後わずかな上昇を示し, 腐食が少しずつ進行している。 Cl^- の 1% 添加では, (1/分極抵抗) 値に Cl^- の 0.5% 添加の場合と明らかな差が認められ, 腐食が初期より進行

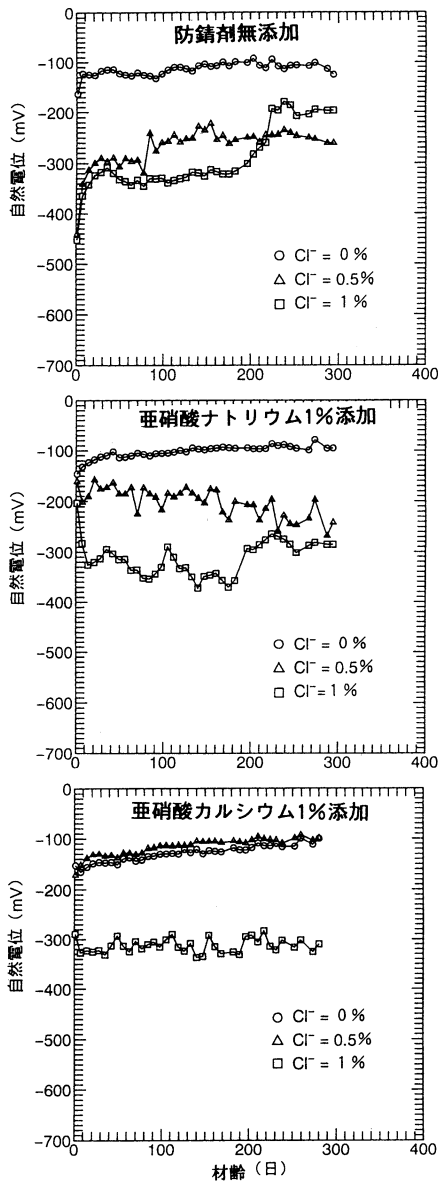


図-11 自然電位の経時変化

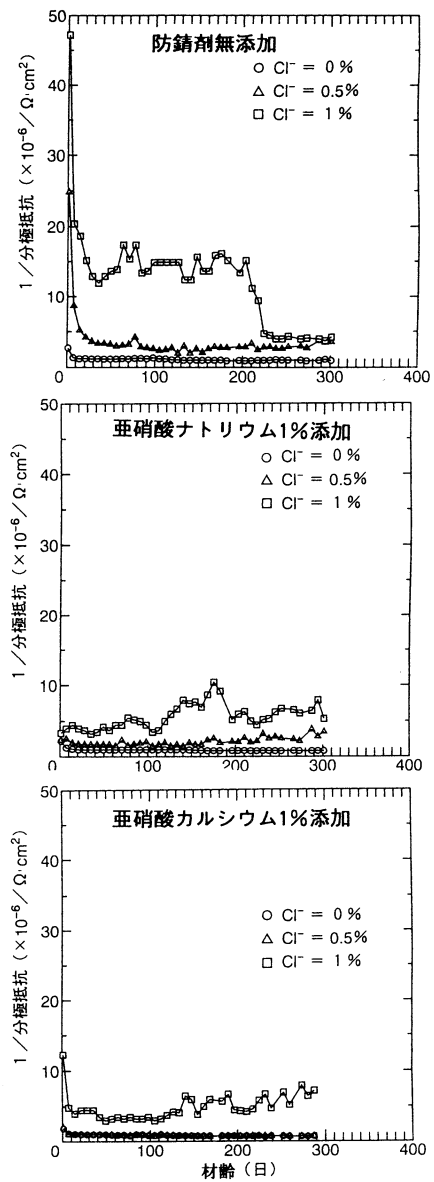


図-12 分極抵抗値の経時変化

していることが認められる。

(3) 亜硝酸カルシウム添加モルタル中の鉄筋の腐食特性

自然電位は、 Cl^- 添加率が0.5%の場合、 Cl^- が無添加の電位挙動と変わらず、大きな防錆効果を発揮している。しかし、 Cl^- 添加量が1%と高濃度になると、 -300 mV レベルの腐食領域で一定化している。

(1/分極抵抗) 値は、 Cl^- の添加率が0.5%の場合は Cl^- の無添加と同等の値であり、腐食は全く生じていないことがわかった。しかし、 Cl^- の添加率が1%となる

と、当初より一定の腐食電流が流れ、それは徐々に増大している。

(4) 防錆剤の性能比較と限界

同一量の Cl^- 添加率における自然電位および分極抵抗値の比較から、亜硝酸カルシウムの方が、亜硝酸ナトリウムより防錆剤として優れていることが認められた。すなわち、 Cl^- の0.5%添加率では、亜硝酸ナトリウムの防錆効果は認められたが十分ではなかった。一方、亜硝酸カルシウムは十分な防錆効果を示した。しかし、 Cl^- が1%添加率になると、亜硝酸カルシウムでもその

防錆効果は不十分であった。これは、 Cl^- がある限界値を超えた場合には亜硝酸ナトリウムおよびカルシウムとも、防錆機能を発揮できないことを示している。しかし、 Cl^- 1%という添加率は、海砂を除塩することなく使用した場合を想定したときの Cl^- イオン量を超えるものである。

4. ま と め

亜硝酸ナトリウムおよびカルシウムの防錆効果を塩化物イオン存在下で、細孔溶液中の各種のイオンの挙動に注目して定量的評価を行った結果、以下のような結論が得られた。

(1) 亜硝酸ナトリウムはモルタル中の細孔溶液の OH^- イオン濃度を増加させるが、亜硝酸カルシウムは逆に低下させる。亜硝酸ナトリウムの使用による OH^- イオン濃度の増加は、アルカリシリカ反応を助長する可能性がある。

(2) 亜硝酸カルシウムが混入されたコンクリートでは Cl^- イオンの固定化能力が高くなるため、防錆効果を示す指標である Cl^-/OH^- 比および $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ 比は、亜硝酸ナトリウムに比べて小さくなっている。

(3) 防錆剤として、亜硝酸カルシウムの方が、細孔溶液の組成、自然電位および分極抵抗値から判断して、亜硝酸ナトリウムより優れているといえる。

(4) 曲げおよび圧縮強度とも、亜硝酸ナトリウムおよびカルシウムの添加により、15%程度、低下する。

(5) Cl^- イオンが約1%程度、存在する場合には、亜硝酸ナトリウムおよびカルシウムともに防錆剤としての機能を発揮できない。

- 2) 小林一輔：防せい剤，コンクリート工学，Vol. 16, No. 3, pp. 38~40, 1978. 3
- 3) 喜田大三・守屋正裕：土木建築における腐食に関する研究（その3）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（1），大林組技術研究所報，No. 5, pp. 108~111, 1977
- 4) 福島正人・松原光彦・二村誠二：セメント上澄水中の鋼材腐食と防錆剤の効果，セメント技術年報，No. 35, pp. 238~241, 1981
- 5) J.T. Hinatsu, W.F. Graydon and F.R. Foulkes : Voltammetric Behaviour of Ion Cement II : Effect of Sodium Chloride and Corrosion Inhibitor Additions, Journal applied Electro chemistry, Vol. 20, pp. 841~947, 1990
- 6) J.T. Lundquist Jr., A.M. Rosenberg and J.M. Gaidis : A Corrosion Inhibitor Formulated with Calcium Nitrite for Chloride-Containing concrete-II Improved Electrochemical Test Procedure, CORROSION/77 San Francisco, The International Corrosion Forum Devoted Exclusively to the Protection and Performance of Materials, pp. 14-18, 1997
- 7) C. Andrade, C. Alonso and J. Gonzales : Some Laboratory Experiments on the Inhibitor Effect of Sodium Nitrite on Reinforcement Corrosion, Cement Concrete and Aggregates, Vol. 8, No. 2, pp. 110-116, 1986
- 8) J.M. Gaidis and A.M. Rosenberg : The Inhibitor of Chloride-Induced Corrosion in Reinforced Concrete by Calcium Nitrite, Cement Concrete and Aggregates, Vol. 9, No. 1, pp. 30-33, 1987
- 9) M. Kawamura, O.A. Kayyali and M.V. Haque : Effect of a Flyash on Pore Solution Composition in Calcium and Sodium Chloride-Bearing Mortars, Cement and Concrete Research, Vol. 18, No. 5, pp. 763-773, 1988

（原稿受理年月日：1996年6月10日）

参 考 文 献

- 1) 榎田佳寛：防錆剤，コンクリート工学，Vol. 26, No. 3, pp. 80~84, 1988. 3

Pore Solution Composition and Electrochemical Behavior of Steel Bars in Mortars with $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ and NaNO_2

By Mitsunori Kawamura, Shin Tanikawa and Hidefumi Koto

Concrete Research and Technology, Vol. 8, No. 1, Jan. 1997

Synopsis The effectiveness of $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ and NaNO_2 as a corrosion inhibitor has been confirmed. However, it may be important from the viewpoint of corrosion of reinforcement in the concrete contaminated with Cl^- ion to reveal the behavior of NO_2^- ion in relation to Cl^- ion concentration in pore solutions in concrete. In this study, the analyses of pore solution in NaCl -containing mortars with and without inhibitor were carried out to elucidate effects of the inhibitors on the chloride binding capacity of mortars. NO_2^- ion concentrations in the pore solution in NaCl -containing mortars treated with 1% $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ by mass of cement were lower than in the corresponding mortars with NaNO_2 . The addition of NaNO_2 a little raised OH^- ion concentration, but OH^- ion concentration was reduced in the mortars containing $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$. However, $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ ratio in the pore solutions in mortars containing $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ were lower than in mortars containing NaNO_2 because of the dissipation of greater amounts of Cl^- ions from the pore solutions in the former than in the latter.

Keywords : concrete structures, reinforcement steel, corrosion inhibitor, pore solution, sodium nitrite, calcium nitrite