

CaCl₂-Ca(NO₂)₂系耐寒促進剤の腐食抑制効果の経年変化正会員 ○浜 幸雄*
同 平野彰彦**塩化カルシウム モル比
腐食抑制効果 屋外暴露 経年変化

1. はじめに

寒中コンクリートでは、初期凍害を防止するために所要の強度をより早期に得ることが重要である。その対策のひとつとして、アルカリ骨材反応および鋼材の腐食に問題がなく、凍結温度低下と硬化促進作用に優れた亜硝酸カルシウム(Ca(NO₂)₂)を主成分とする無塩化・無アルカリ型の耐寒促進剤の利用がある。しかし、この種の混和剤は使用量が多く、比較的高価であるため、コンクリートの価格を大きく引き上げてしまう問題も抱えている。

一方で、Ca(NO₂)₂は防錆剤の主成分でもあり、鋼材腐食を抑制する作用があることから、著者らは耐寒促進剤のコストダウンと耐寒性能の向上を目指して、安価で硬化促進性能に優れたCaCl₂と防錆性能を有するCa(NO₂)₂を混合したCaCl₂-Ca(NO₂)₂系耐寒促進剤の試作と性能評価を行い、コンクリート中の亜硝酸イオンと塩化物イオンのモル比NO₂⁻/Cl⁻が十分に高ければ、鋼材腐食を引き起こすことなく、耐寒性能の向上とコストダウンが可能であるとの結論を得ている^{1),2)}。

本研究では、1996年に作製し7年間屋外暴露した供試体を用いて、初期のJIS A 6205に準じた促進腐食試験結果と経年による鋼材の腐食性状の変化を比較し、CaCl₂-Ca(NO₂)₂系耐寒促進剤の腐食抑制効果を確認することを目的としている。

2. 実験計画および方法

耐寒促進剤の種類を表1に、使用したコンクリートの条件を表2に、各コンクリート中の初期の亜硝酸イオン量および塩化物イオン量を表3に示す。コンクリートの調査は、JIS A 6205に準じて水セメント比60%、単位水量180kg/m³、細骨材量800kg/m³とし、腐食促進塩分として細骨材重量の0.2%に相当する塩分を混和剤とは別に加えている。また、供試体は、φ13mmのみがき棒鋼をかぶり厚さ20mmで埋め込んだφ10×20cmの円柱供試体で、札幌市で7年間屋外暴露したものをを用いた。

暴露終了時および暴露後の2サイクルのオートクレーブによる促進腐食試験後に供試体を割裂して、内部の鉄筋を取り出して鉄筋の腐食面積の測定を行うとともに、フェノールフタレイン1%溶液により中性化深さを測定した。なお、鉄筋の腐食面積の測定は、取り出した鉄筋の腐食部分を写し取り、それをコンピュータで読み取り、

画像解析プログラムにて行った。なお、今回の腐食面積の算出では、すべての供試体で供試体上下面のキャッピングセメントペーストのひび割れの影響で、鉄筋端部に腐食がみられたため、本来腐食が起こらないと考えられる比較用のC_{0.04}の腐食面積を基準として、鉄筋端部の腐食面積の影響を補正した。

3. 実験結果および考察

7年間の屋外暴露終了時において、コンクリート表面に内部鉄筋の腐食によるひび割れは認められなかった。また、コンクリートの中性化深さはいずれの供試体でも2~3mmであった。

図1にコンクリート中の亜硝酸イオンと塩化物イオンのモル比NO₂⁻/Cl⁻と腐食面積率の関係を示す。JIS A 6205に規定されている材齢7日の条件で、JISの規定よりも過

表1 耐寒促進剤の種類

種類	体積比	モル比 (NO ₂ ⁻ /Cl ⁻)
A	2:3	1.3
B	2:4	1.7
C	2:5	2.1
D	1:3	2.5
E	1:4	3.4
F	1:5	4.2

(注)体積比 CaCl₂:Ca(NO₂)₂

表2 コンクリートの種類

	記号	塩分量(%)	混和剤	混和剤使用量(%)		
比較用	C _{0.04}	0.04	なし	0		
	C _{0.2}	0.2	なし	0		
塩分溶液使用	AC	0.2	A	10	8	4
	BC		B	12		
	CC		C	8		
	DC		D	8		
	EC		E	10		
	FC		F	12		

表3 各コンクリートの初期のCl量、NO₂量、モル比

記号	コンクリート中の成分重量(kg/m ³)		コンクリート中のモル比 Cl ⁻ /NO ₂ ⁻
	Cl量	NO ₂ 量	
C0.04	0.194	0.00	0.00
C0.2	0.97	0.00	0.00
AC-10	3.97	4.91	0.95
AC-8	3.37	3.93	0.90
AC-4	2.17	1.96	0.70
BC-12	3.97	6.54	1.27
BC-8	2.97	4.36	1.13
BC-4	1.95	2.21	0.87
CC-8	2.69	4.67	1.34
CC-4	1.83	2.34	0.99
DC-8	2.47	4.91	1.53
DC-4	1.72	2.45	1.10
EC-10	2.47	6.54	2.04
EC-8	2.17	5.24	1.86
EC-4	1.57	2.62	1.28
FC-12	2.47	8.18	2.55
FC-8	1.97	5.45	2.13
FC-4	1.47	2.73	1.43

酷なオートクレーブ 4 サイクルの場合には、塩化物イオン総量規制値の 0.6kg/m^3 を超えていても、モル比が 1.3 以上であれば防錆剤の品質規格である防錆率 95% (腐食面積率 4%) 未満を満足する腐食抑制効果が見られた。しかし、材齢 1 年・オートクレーブ 4 サイクル、暴露終了時、暴露後オートクレーブ 2 サイクルの条件では、全体的に腐食面積率が增大し、モル比の増大にともなう腐食抑制効果は認められるもののその傾向は不明確になり、防錆剤の品質規格を満足する条件がなくなっている。また、防錆率算出の基準となる耐寒促進剤を使用していない比較用の C_{02} の腐食面積率が、材齢 7 日・オートクレーブ 4 サイクルで 80.5%であったのに対して、暴露後の試験では暴露終了時で 0.5%、オートクレーブ後でも 32.2% ときわめて小さくなっている。このことは、JIS で規定されている促進腐食試験が、必ずしも実環境に曝されたコンクリートの防錆性能を正確に評価するものではないことを意味している。

オートクレーブによる促進腐食試験は、試験時におけるコンクリート中の鉄筋の錆びやすさを評価するものであるとも言われており、実環境に曝されたコンクリートでは初期にコンクリートの中に含まれる塩化物イオンが、年数の経過とともに鋼材腐食に影響しないフリーデル氏塩へと変化し、その分布が内部へと移動していくこと、同様に亜硝酸イオンが水和物に固定化され、経年により細孔溶液中の亜硝酸イオンと塩化物イオンのモル比 $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ が変化するために、腐食抑制効果に変化するものと考えられる。したがって、経年による細孔溶液中の亜硝酸イオンと塩化物イオンのモル比 $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ の変化を把握する必要がある。

4. 結論

JIS A 6205 に規定されている材齢 7 日の条件では、塩化物イオン総量規制値の 0.6kg/m^3 を超えていても、モル比 $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ が 1.3 以上であれば防錆剤の品質規格を満足する腐食抑制効果が見られたコンクリートでも、7 年間の屋外暴露後の条件では全体的に腐食面積率が增大し、モル比 $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ の増大にともなう腐食抑制効果は認められるもののその傾向は不明確になり、防錆剤の品質規格を満足しない結果となった。

<参考文献>

- 1) 栗原克仁、浜 幸雄、鎌田英治：CaCl₂-Ca(NO₂)₂系防凍性混和剤による凍結温度降下と硬化促進効果、日本建築学会大会学術講演梗概集 (近畿)、pp621-622、1996.9
- 2) 栗原克仁、浜 幸雄、鎌田英治：CaCl₂-Ca(NO₂)₂系耐寒促進剤の耐寒性能と腐食抑制効果、日本建築学会北海道支部研究報告集 No. 70、pp25-28、1997.3

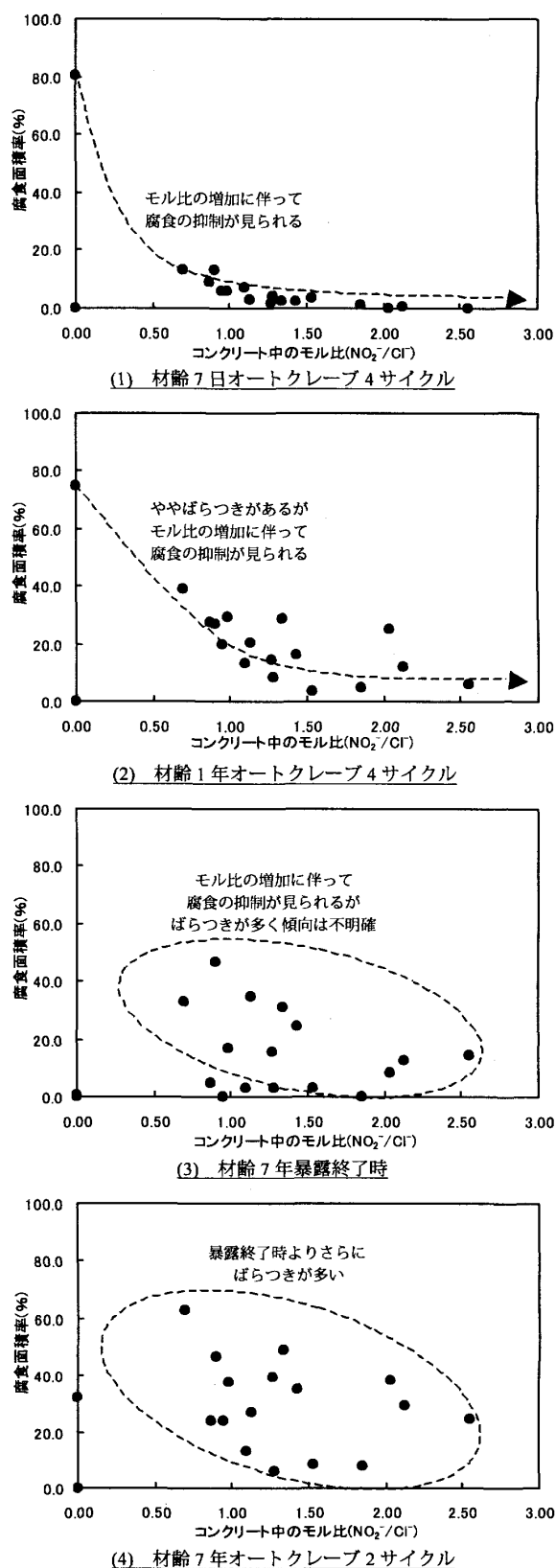


図 1 コンクリート中の亜硝酸イオンと塩化物イオンとのモル比($\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$)と腐食面積率の関係

*室蘭工業大学 助教授・博士 (工学)

**北海道職業能力開発大学校 助教授

*Assoc. Prof., Muroran Institute of Technology, Dr.Eng.

**Assoc. Prof., Hokkaido Polytechnic College