

亜硝酸イオンがモルタル中の鋼材の分極特性に与える影響

京都大学 ○学生会員 奥野 翔矢 正会員 高谷 哲
正会員 山本 貴士 フェロー 宮川 豊章

1. 研究目的

亜硝酸イオン (NO_2^-) は鋼材に対して防錆効果を発揮するものとして知られているが、 NO_2^- が鋼材の分極特性にどのように作用するかの定量的な検討は少ない。そこで、本研究では、数通りの濃度の塩化物イオンと亜硝酸イオンを配合したモルタル中で鋼材の分極試験を行い、 Cl^- と NO_2^- の量的関係が鋼材のアノード分極曲線に与える影響について検討を行った。

2. 実験概要

100×100×200mm のモルタル中にかぶり 5mm で作用極 (WE) として $\phi 20$ の鉄筋、対極 (CE) として $\phi 20$ のステンレスを埋設した。このモルタルを飽和酸化カルシウム水溶液中に浸せきし、照合電極 (RE) として銀塩化銀を用いた 3 電極系の測定装置を用意した。測定装置の概要を図-2 に示す。使用するモルタルは 1 : 3 モルタルで W/C は 60% とした。実験要因は Cl^- , NO_2^- をともに加えていない場合, Cl^- を 3.0, 6.0, 1.2 kg/m^3 加えた場合, さらに NO_2^- を Cl^- に対してモル比 0.6, 1.2 加えた場合で動電位分極試験を行った。また, Cl^- , NO_2^- をともに加えていない場合に関しては, 作用極の鉄筋をステンレスに代えた場合も行った。以上をまとめた実験要因を表-1 に示す。モルタル中と同様に Cl^- , NO_2^- を加えた水溶液中における鋼材の分極曲線を測定した。電位走査範囲は -600mV から 1000mV で, 電位走査速度は 50mV/min とした。分極試験によって得られたアノード分極曲線を基に, Cl^- および NO_2^- が鋼材の分極特性に与える影響について考察を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 鉄筋とステンレスの比較および Cl^- の影響

Cl^- , NO_2^- をともに加えていない場合 (SS-0-0), Cl^- を 3.0, 6.0, 12.0 kg/m^3 加えた場合 (SS-3-0, SS-6-0,

表-1 実験要因

供試体名称	Cl^- (kg/m^3)	$\text{NO}_2^-/(\text{Cl}^-)$	金属
SUS-0-0	0.0	0.0	ステンレス
SS-0-0	0.0	0.0	鉄筋
SS-3-0	3.0	0.0	鉄筋
SS-3-0.6	3.0	0.6	鉄筋
SS-3-1.2	3.0	1.2	鉄筋
SS-6-0	6.0	0.0	鉄筋
SS-6-0.6	6.0	0.6	鉄筋
SS-6-1.2	6.0	1.2	鉄筋
SS-12-0	12.0	0.0	鉄筋
SS-12-0.6	12.0	0.6	鉄筋
SS-12-1.2	12.0	1.2	鉄筋

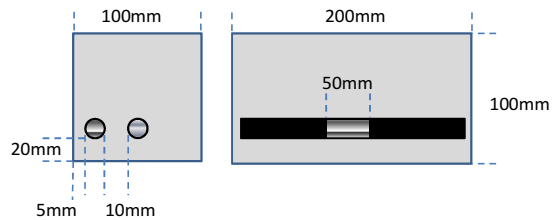


図-1 供試体寸法

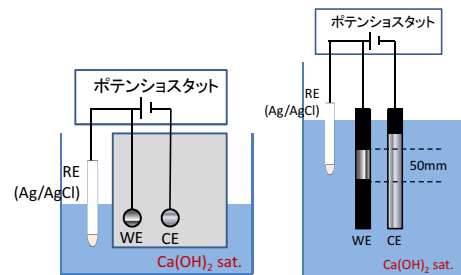


図-2 測定装置概要

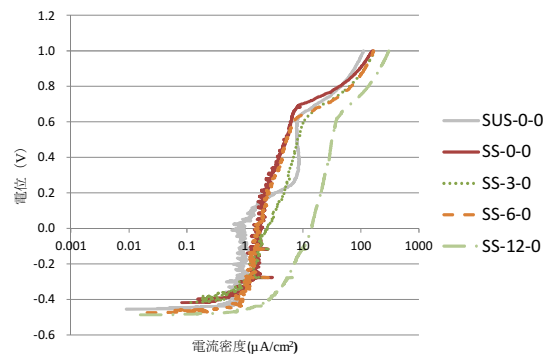


図-3 塩化物イオンの影響 (モルタル中)

SS-12-0)および作用極をステンレスとした場合(SUS-0-0)についての結果を図-3に示す。Cl⁻, NO₂⁻ともに加えていない場合、鉄筋とステンレスの分極曲線の形状に若干の違いがみられる。また、Cl⁻は鉄筋表面の不動態被膜を破壊すると考えられているが¹⁾、特にCl⁻濃度が12.0kg/m³と非常に大きい場合には、分極曲線の電流密度が大きくなり、腐食反応が活発になっている。

3.2 亜硝酸イオンの影響

モルタル中のCl⁻が6.0, 12.0g/m³の際にNO₂⁻を加えた場合に得られたアノード分極曲線をそれぞれ図-4, 図-5に示す。また、水溶液中においてCl⁻が6.0kg/m³の場合の分極曲線を図-6に示す。概ね全ての結果について、Cl⁻存在下でNO₂⁻を加えた場合の鋼材の分極曲線の電流密度が、NO₂⁻を加えていない場合とより小さくなるという結果が得られた。NO₂⁻が鋼材のアノード分極特性に作用することで、防錆効果を発揮しているといえる。モルタル中の比較的低電位の領域では、NO₂⁻を加えた場合の電流密度は、NO₂⁻, Cl⁻を加えていない場合(SS-0-0)の電流密度よりも電流密度が小さくなっている。一方、水溶液中においてNO₂⁻を加えた場合の電流密度が、SS-0-0より小さくなることはない。これは、鋼材の不動態被膜である γ -Fe₂O₃が、Fe(OH)₂の脱水酸化により生成することに起因すると考えられる²⁾。同じようにFe(OH)₂の脱水酸化で生成する腐食生成物としてFe₃O₄があるが、宇野ら³⁾は水溶液中で鉄筋の電食を行った場合よりも乾湿繰り返しにより鉄筋を腐食させた場合の方がFe₃O₄の生成量が5~6程度多くなることを報告しており、この原因として水溶液中では脱水酸化が進みにくいことを挙げている。したがって、 γ -Fe₂O₃の脱水酸化も水溶液中では進みにくいと考えられ、このことが水溶液中とモルタル中の亜硝酸イオンの効果の違いに影響した可能性があると考えられる。

4. 結論

1) 塩化物イオン存在下であっても、十分な亜硝酸イオンがあれば鋼材のアノード分極曲線の電流密度が小さく抑えられる。これは、亜硝酸イオンを加えることにより不動態被膜が生成したためであると考えられる。

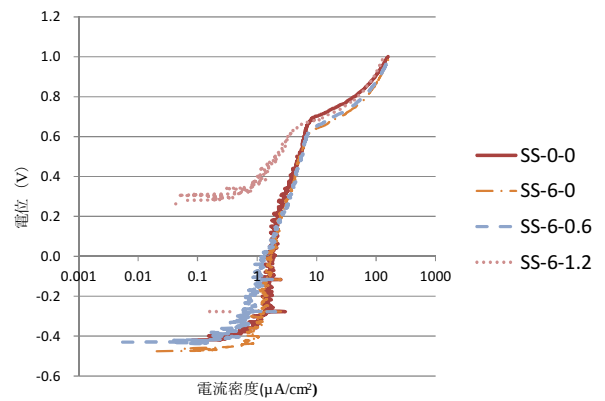


図-4 モルタル中の NO₂⁻の影響 (Cl⁻=6.0kg/m³)

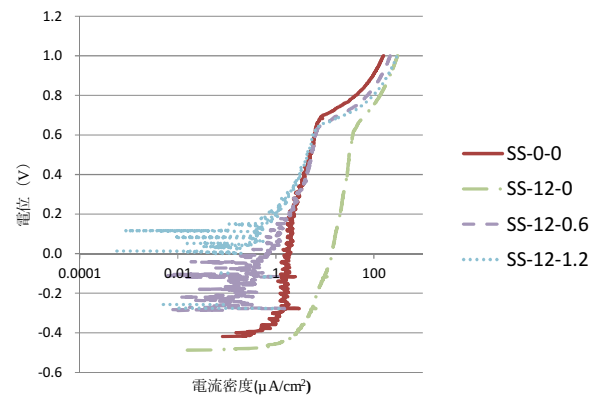


図-5 モルタル中の NO₂⁻の影響 (Cl⁻=12.0kg/m³)

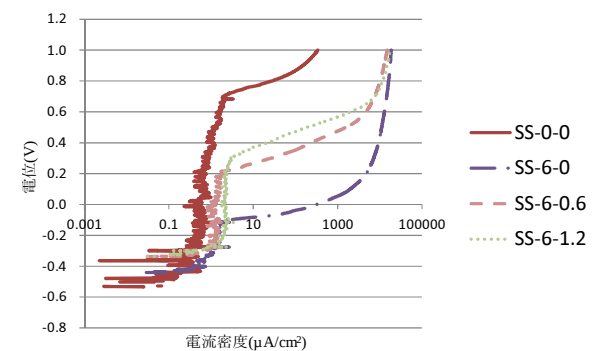


図-6 水溶液中の NO₂⁻の影響 (Cl⁻=6.0kg/m³)

2) 水溶液中よりモルタル中の方が、亜硝酸イオンが鋼材の防錆に発揮する効果は大きい。これは、不動態被膜である γ -Fe₂O₃が、Fe(OH)₂の脱水酸化により生成することに起因する可能性がある。

参考文献

- 1) 宮川豊章, 六郷恵哲: 土木材料学, 朝倉書店, 2012
- 2) R.M.Cornell, U.Schwertmann: The Iron oxides, VHC, 1966
- 3) 宇野祐司ら: 環境の違いが鉄さび生成プロセスに与える影響に関する一考察, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, Vol.11, pp.105-110, 2011