

電気化学的評価による亜硝酸塩の防錆性能に関する基礎的研究

○福岡大学 学生会員 西嶋大貴 福岡大学 学生会員 三浦明
 福岡大学 正会員 樋原弘貴 福岡大学 正会員 添田政司 福岡大学 学生会員 金堀雄伍

1. はじめに

近年、亜硝酸塩の防錆性能に着目し、これを添加したポリマーセメントモルタルの断面修復材としての利用が増えている。さらに、防錆性能の付与以外にも耐久性の向上も期待されている¹⁾。しかし、腐食発生限界塩分量は、亜硝酸濃度がある一定以上になる低下に転ずる結果が得られた。これは濃度増加に伴ってモルタル中の含水率が高まったことが影響していると考えている²⁾。ただし、この点については明確にされていないため、本研究では、それ以外の pH や温度が鉄筋防錆性能に及ぼす影響について、細孔溶液を模擬し電気化学的評価をした。

2. 実験概要

実験には、モルタル内の細孔溶液を模擬した NaOH 水溶液(pH: 13.6)ならびに、NaOH + NaCl(濃度 3%), それに HNO₂Li を所定の量を添加することで Cl/NO₂ を 0.05, 0.2 にした全 4 種類の溶液を用いた。測定方法としては、酸素の未除去の場合と窒素ガスにより溶液中の酸素の除去を行った条件下でそれぞれ鉄筋を 20℃の溶液中に浸漬させ、硫酸銅電極により 1 日に 1 回の自然電位の測定を行った。

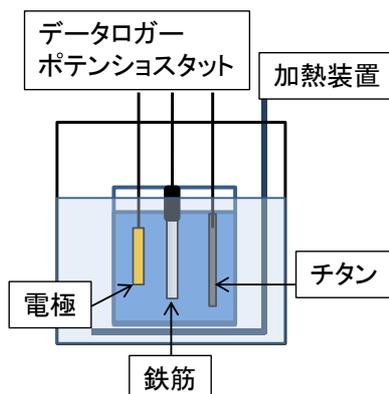


図-1 測定概要

電気化学的手法による防錆性能評価については、図-1 に示す方法で行った。ポテンシostatを用いてカソード・アノードの分極曲線により評価した。対極にチタンメッシュ、電極には銀塩化銀電極を、作用極はφ9mmの磨き丸鋼鉄筋をそれぞれ用いた。表-1 は、細孔溶液を模擬した試験溶液の水準を示す。模擬細孔溶液の pH は、NaOH を添加することによって調整し、10, 12, 13 とし、測定温度は恒温水槽により 20, 40, 60℃にした。そこに、HNO₂Li を添加した後に窒素ガスにて溶液中の酸素を除去した。各種溶液に鉄筋を浸漬させて不動態被膜を生成させる目的として安定電位になるまで静置させ、Cl/NO₂ が 0.05 になるように NaCl を溶解させて、直ちに安定電位から -700mV から +700mV の範囲で 40mV/min の電位操作速度で分極させた電流量の測定を行った。

3. 結果及び考察

図-2 は、溶液中の酸素未除去における自然電位の経時変化を示す。この結果、Cl/NO₂ (0.2) および NaOH+NaCl の溶液では、浸漬開始から自然電位が卑化する傾向を示し、-600mV 程度で安定した。また、NaOH+NaCl では、浸漬開始 3 日目に目視で腐食を確認し、Cl/NO₂(0.2)では、10 日目までに確認することができた。一方の、NaOH および Cl/NO₂(0.05)の傾向は異なっており、試験開始から電位が貴化しており、Cl/NO₂は NaOH 水溶液よりも貴な値となっている。また、腐食についても実験の範囲では確認することはできなかった。図-3 は、溶液中の酸素を除去した場合の自然電位の経時変化を示す。

表-1 実験の水準

No	pH	温度	Cl/NO ₂
1	13	20	0.05
2		40	
3		60	
4	12	40	
5	10	40	

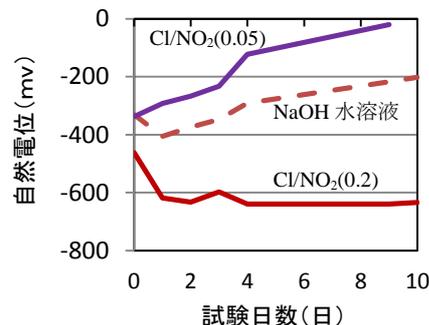


図-2 自然電位の経時変化(酸素未除去)

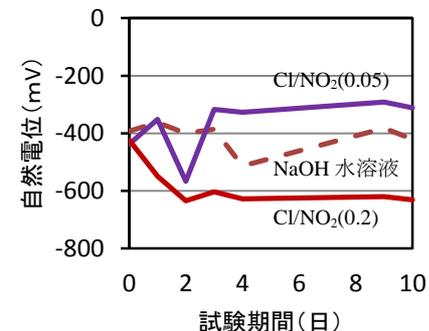


図-3 自然電位の経時変化(酸素除去)

キーワード 亜硝酸塩, アノード, カソード, 鉄筋腐食

連絡先 〒814-0180 福岡県福岡市城南区七隈 8-19-1 福岡大学大学院工学研究科資源循環・環境工学専攻

この結果、Cl/NO₂(0.05)の場合には、図-2の結果と同様に他のものよりも電位が貴になる傾向を示している。また、一旦電位が卑化しているが、不動態被膜が破壊された後にHNO₂の働きにより二次不動態化することで貴方向にシフトしたものと推察される。例えば、一般的な赤錆の場合には、以下の式(1)(2)で表すことができる。 $2Fe^{2+}+2OH^{-}+2NO_2^{-}\rightarrow Fe_2O_3+H_2O+2NO$ 式(1), $3Fe^{III}O_3+NO_2^{-}\rightleftharpoons 2Fe^{III}_3O_4+NO_3^{-}$ 式(2)。一方の、Cl/NO₂(0.2)は、浸漬後から卑方向にシフトする傾向を示しており、腐食は3日目までに確認することができた。以上のことから、今回の試験の範囲において、Cl/NO₂が0.05~0.2の間に高い防食性が得られる閾値があるものと考えられる。図-4は、Cl/NO₂(0.05)および温度40℃におけるpHごとの分極曲線を示す。この結果、いずれのpHにおいてもアノード域に違いが見られなかったのに対し、カソード域では、pH10が他のものよりも電流密度が大きくなっている。また、pH12~13の間には差は見られず、pH10程度よりも低くなると亜硝酸塩の防錆効果が低下すると考えられる。図-5は、Cl/NO₂(0.05)およびpH13における温度ごとの分極曲線を示す。まず、温度の上昇に伴い亜硝酸塩の濃度が低下して酸化還元電位が上昇することが予想される。これは、亜硝酸の熱的安定性が悪く、温度上昇に伴い式(3)あるいは式(4)および式(5)に従って熱分解を起こすためと推察できる。 $3HNO_2=HNO_3+2NO+H_2O$ 式(3), $2HNO_2=NO_2+NO+H_2O$ 式(4), $HNO_3+HNO_2=2NO_2+H_2O$ 式(5)。ただし、今回の結果では、酸化還元電位に明確な差は確認されず、さらに高温域でこの現象が明確に現れるものと思われる。また、温度が亜硝酸塩の防錆性能に与える影響は、カソード領域よりもアノード領域において大きいことが分かる。この亜硝酸の窒素酸化物と水への分解は、式(3)(4)の熱分解を介することによって、亜硝酸の熱分解で生じた窒素酸化物が空気に移行して、容器外に排出されるため、亜硝酸の熱分解が加速的に進行するものと考えられる。図-6には、図-5で示した結果から算出した各温度における破壊電位を示している。温度40℃以降から急激に破壊電位が卑化しているのを確認できる。温度の増加に伴って溶液中の亜硝酸濃度が低下したことにより、防錆効果が加速的に低下したものと考えられる。さらに、酸化還元電位よりも貴な電位では、式(6)のアノード反応が生じる。 $HNO_2+H_2O\rightarrow HNO_3+2H^{+}+2e^{-}$ 式(6) 一方、酸化還元電位よりも卑な電位では、式(7)のカソード反応が生じる。 $HNO_3+2H^{+}+2e^{-}\rightarrow HNO_2+H_2O$ 式(7) そのため、アノード反応は亜硝酸から硝酸への酸化反応であるため、温度がアノード域に主として影響を及ぼした要因であると思われる。

4. まとめ

- (1) Cl/NO₂が0.05~0.2の間に高い防食性が得られる閾値があるものと考えられる。
- (2) pHは亜硝酸塩の防錆性能に与える影響は小さく、pH12以上の高アルカリ領域では防錆性能に違いは見られない。
- (3) pHはカソード、温度はアノードに主として影響を及ぼすものと思われる。
- (4) 亜硝酸塩の防錆効果には、温度の影響が大きく、温度増加に伴って加速的に破壊電位が低下する可能性がある。

参考文献

1) 行徳圭洋ら：亜硝酸塩がポリマーセメントモルタルに与える影響に関する研究，日本コンクリート工学年次論文集 34/1, pp.1684-1689, 2012.7
 2) 松本 涼ら：亜硝酸塩の濃度や種類の違いがモルタル中へ塩化物イオンの浸透および鉄筋防錆に及ぼす影響，日本コンクリート工学年次論文集 36/1, pp.1222-1227, 2014.7

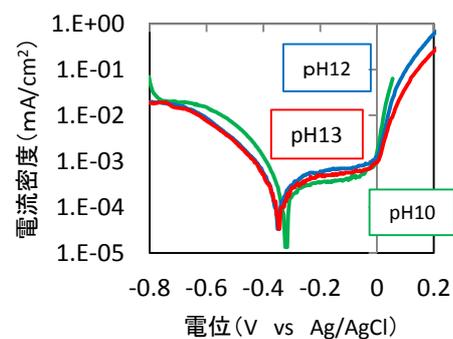


図-4 pHが電流密度に及ぼす影響

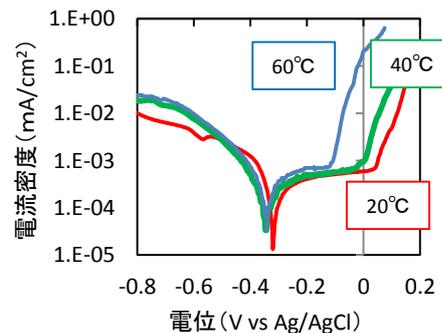


図-5 温度が電流密度に及ぼす影響

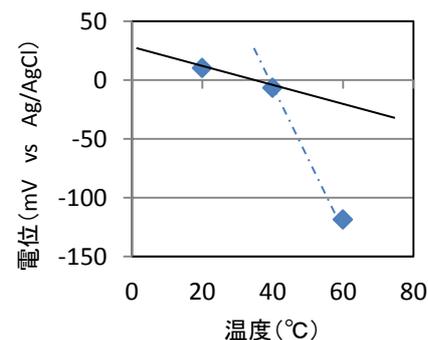


図-6 温度が破壊電位に及ぼす影響