

LiNO₂による相対湿度の変化が酸化生成物に及ぼす影響

宮崎大学 学生会員 ○下村 克哉
 宮崎大学 学生会員 山近 良祐
 宮崎大学 正会員 李 春鶴
 東京大学 正会員 王 眺

1. はじめに

近年、亜硝酸リチウム(LiNO₂)の圧入工法による鉄筋腐食の抑制効果についての実験的な研究が報告されている。しかし、その抑制メカニズムについて微視的に詳細な検討は行われていないのが現状である。また、鋼材腐食は酸素と水が必ず関わってくる。高谷ら¹⁾によって、 γ -FeOOHの生成環境であっても酸素が不足するとFe₃O₄になる可能性があることが示唆され、溶存酸素も酸化生成物の形成に大きな影響を与えることを確認している。さらに、Tomashovは水膜厚さが大きくなると水膜が酸素拡散抵抗となることや、相対湿度が変わると水膜厚さが変化することを報告している。

そこで本研究では、亜硝酸リチウムの添加とそれに伴う相対湿度の変化が酸化生成物に与える影響について検討を行った。

2. 実験概要

検討内容は(1)異なる相対湿度環境における酸化生成物の変化の検討、(2)亜硝酸リチウム添加に伴う相対湿度の変化による酸化生成物に与える影響の検討の2つについて検討を行った。

供試体は両検討において10mm×10mm×1.6mmの鉄板(SS400)表面を研磨し、エタノールで脱脂処理したものを使用した。

異なる相対湿度環境における酸化生成物の変化の検討では、まず、塩害を模擬するため、塩分濃度3%に調整したNaCl溶液150 μ Lを鉄板表面に滴下し、シリカゲルを入れたデシケータ内にて室温で41時間乾燥させた。その後、鉄板をグリセリンやシリカゲル、恒温恒湿試験により所定の相対湿度(20%, 40%, 75%, 95%)に設定したデシケータあるいは装置内に静置し、14日後に顕微ラマン分光装置により鉄板表面の酸化生成物の分析を行った。

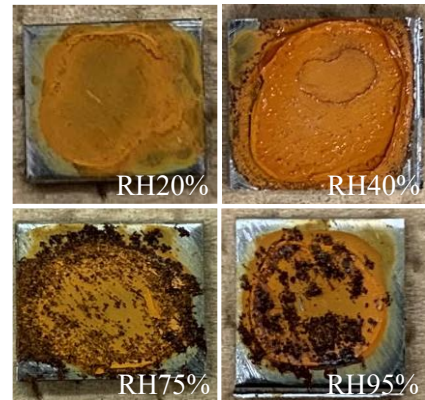


写真-1 異なる相対湿度環境における鉄板表面状況

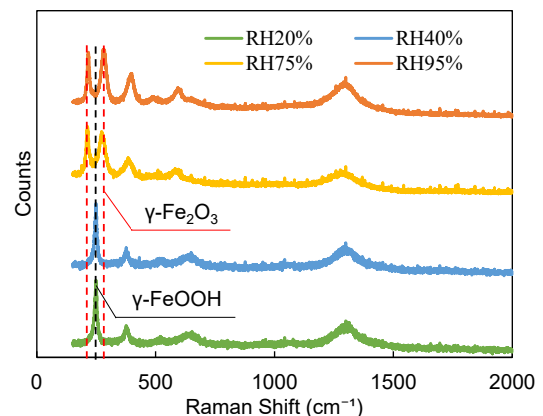


図-1 鉄板表面生成物のラマンスペクトル

亜硝酸リチウム添加に伴う相対湿度の変化による酸化生成物に与える影響の検討では、2.1 同様の手順を実施し、鉄板を所定の相対湿度条件に設定したデシケータあるいは恒温恒湿試験機に静置し、14日後にNO²⁻/Cl⁻モル比1.0に調整したLiNO₂溶液を150 μ L滴下し、相対湿度条件を設定しないデシケータ内に静置した。そしてその3日後に顕微ラマン分光装置により鉄板表面の酸化生成物の分析を行った。

3. 実験結果

異なる相対湿度環境における酸化生成物の変化について、写真-1に異なる相対湿度環境に暴露した鉄板表

キーワード 亜硝酸リチウム, 鋼材腐食, 相対湿度

連絡先 〒889-2192 宮崎県宮崎市学園木花台西 1-1 TEL 0985-58-7338

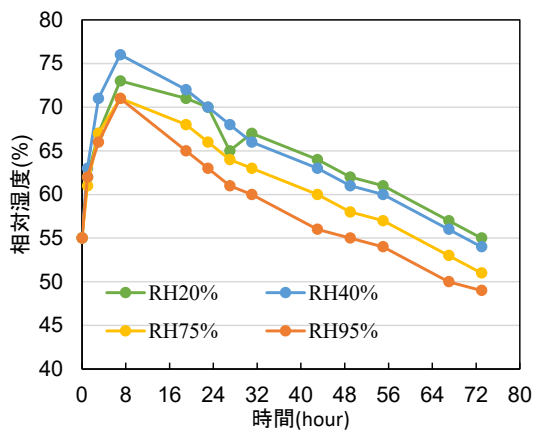


図-2 デシケータ内の相対湿度変化

面の生成物を顕微鏡で観察した時の写真及び色を示す。また、図-1 に各相対湿度環境で生成した酸化生成物のラマンスペクトルを示す。表及び図に示すように相対湿度 20%及び 40%の環境に暴露した鉄板では、表面に変化は見られずどちらの条件でも疎な酸化物である γ -FeOOH の特徴的なピークが確認できる。一方で、相対湿度 75%及び 95%の環境に暴露した鉄板では、鉄板表面に黒い酸化生成物が生成し、どちらの条件でも γ -FeOOH の特徴的なピークがなくなり、緻密な酸化物である γ -Fe₂O₃ の特徴的なピークが確認できる。鋼材周辺の相対湿度が低い場合、鋼材表面に薄い水膜が形成されて、酸素の供給がしやすくなり、単位 Fe 当量に多くの酸素が供給され、 γ -FeOOH のような酸化物が生成されるが、鋼材周辺の相対湿度が高い場合は、鋼材表面に厚い水膜が形成されて、酸素の供給がしにくくなり、単位 Fe 当量に少ない酸素が供給され、 γ -Fe₂O₃ のような酸化物が生成されると推測される。

亜硝酸リチウムのみ添加し、それに伴う相対湿度の変化による酸化生成物に与える影響の検討について、図-2 に3日間のデシケータ内の相対湿度の変化を示す。全ての場合において、亜硝酸リチウムを添加した試料をデシケータ内に入れることで、いずれのデシケータ内の相対湿度が 70~76%から 49~55%まで低下していることが確認できる。また、亜硝酸リチウムを滴下し、図-2 のような相対湿度履歴を与えてから 3 日後の鉄板表面の生成物を顕微鏡で観察した時の写真及び色を写真-2 に示し、鉄板表面のラマンスペクトルを図-3 に示す。写真-1 と図-1 の相対湿度 20%及び 40%の場合と異なり、相対湿度 75%及び 95%の場合と同様な結果を示すことが確認できる。

これは、亜硝酸リチウムを添加し、密閉空間中での

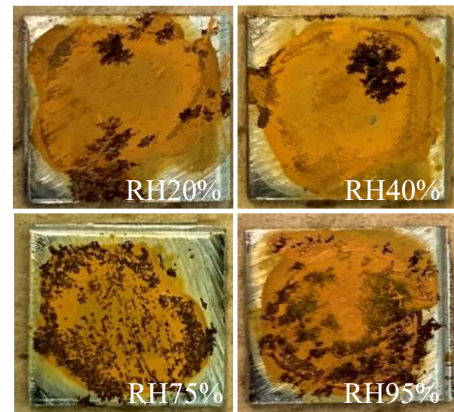


写真-2 亜硝酸リチウム滴下 3 日後の鉄板表面状況

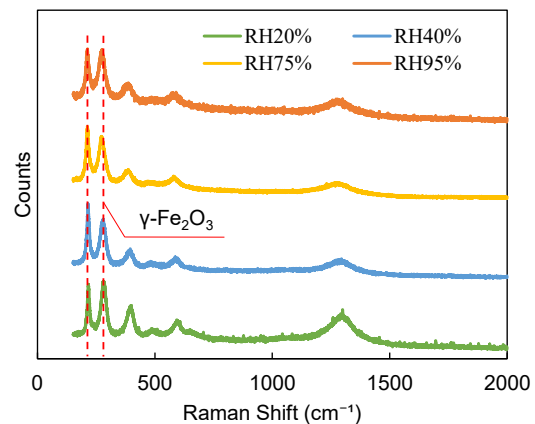


図-3 鉄板表面生成物のラマンスペクトル

水分を吸収することで、デシケータ内の相対湿度が低下するものの、鋼材表面は、亜硝酸リチウムの吸水効果により、厚い水膜が形成され、酸素供給がしにくくなり、検討 1 の高い相対湿度環境と同様な酸化物が生成されたと推察する。

4. まとめ

相対湿度環境によって生成する酸化生成物は異なり、低相対湿度環境では疎な酸化物 γ -FeOOH、相対湿度 70%を超える環境では緻密な酸化物 γ -Fe₂O₃ が形成することが確認できた。

亜硝酸リチウムの酸化生成物に対する効果は、密閉空間内で亜硝酸リチウムが周囲の水分を吸収する効果により鉄板表面に厚い水膜が形成され、酸素が供給されにくくなることが確認できた。

謝辞：

本研究は科研費(20H02222)の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) 高谷哲ほか: アルカリ環境下における鉄系腐食生成物の生成プロセスおよびコンクリート中における鉄筋の腐食環境, 材料, Vol.66, No.8, pp.545-552, (2017)