

京都大学 ○学生会員 奥野 翔矢
正会員 山本 貴士

正会員
フェロー

高谷 哲
宮川 豊章

1. 研究目的

近年, ASR の抑制対策として, 亜硝酸リチウム (LiNO_2) を使用する補修が行われるようになってきている. この際, 亜硝酸イオン (NO_2^-) が鋼材に対して防錆効果を発揮するものとして期待されているが, 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加えた飽和水酸化カルシウム水溶液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

飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液に作用極 (WE) として $\phi 20$ の鉄筋, 対極 (CE) として $\phi 20$ のステンレスを入れ, さらに照合電極 (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-1 に示す. 飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液に Cl^- , NO_2^- ともに加えていない場合, Cl^- を 3.0, 6.0, 12.0 kg/m^3 加えた場合, また, 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各要因 2 回ずつ行った. また, Cl^- , NO_2^- 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. 電位走査範囲は -1000mV 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

分極試験によって得られた結果を基に, アノード分極曲線試験を描き, 考察を行う. 飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液に Cl^- , NO_2^- 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

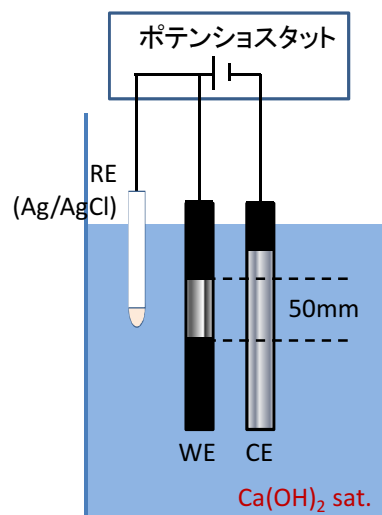


図-1 測定装置概要

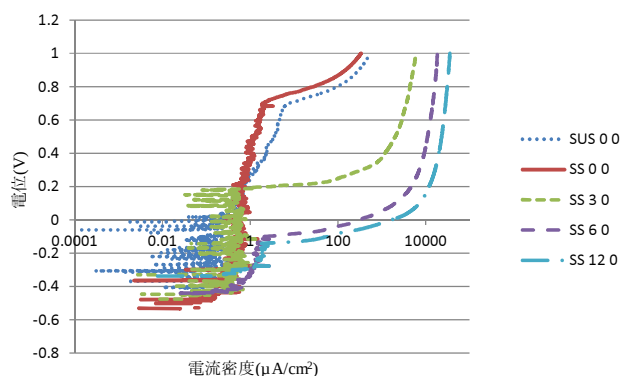


図-2 塩化物イオンの影響

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-2に示す。SS-0-0およびSUS-0-0の結果を見ると、 Cl^- 、 NO_2^- ともに加えていない場合、鉄筋とステンレスは近い分極曲線を描くことが分かる。これは、 Cl^- が存在しない高アルカリ環境では鉄筋表面は十分に不動態化しており、ステンレスの不動態と同等の防食性能を有していることをあらわしている。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おり¹⁾、 Cl^- 濃度が大きくなる程、各電位における電流密度が大きくなるという結果が得られた。

3.2 亜硝酸イオンの影響

Cl^- が $3.0, 6.0\text{kg/m}^3$ の際に NO_2^- 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-3、図-4に示す。すべての結果について、 Cl^- 存在下で NO_2^- を加えた場合、鋼材のアノード分極曲線の電流密度が、 NO_2^- を加えていない場合と比較して小さくなるという結果が得られた。 NO_2^- 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。 NO_2^- の Cl^- に対するモル比が0.6と1.2の場合を比較すると、200mV程度までの低電位領域では両者に大きな差異は認められず、水溶液中において NO_2^- を Cl^- モル比1.2以上に増やしても防錆効果の変化は小さいと考えられる。また、水溶液中において Cl^- 濃度が大きい場合、 NO_2^- を加えても十分な防錆効果を発揮しない可能性があることを、図-5を用いて説明する。 Cl^- が 3.0kg/m^3 (SS-3-0)と Cl^- が $6.0, 1.2\text{kg/m}^3$ の溶液に NO_2^- を加えた場合 (SS-6-0.6, SS-6-1.2, SS-12-0.6, SS-12-1.2) の分極曲線を比較した際、 NO_2^- を加えた場合よりもSS-3-0の方が分極曲線の電流密度は概ね大きく、十分な防錆効果を発揮しているとは言えない。コンクリート中と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液中は溶存酸素量、含水率、成分が異なるが、コンクリート中の環境によっては NO_2^- に十分な防錆効果を期待できない可能性が考えられる。コンクリート中における分極試験に関する研究事例は少なく、引き続き検討する必要がある。

4. 結論

- 1) 高アルカリ環境下（飽和水酸化カルシウム水溶液中）における鉄筋表面の不動態被膜は発達してお

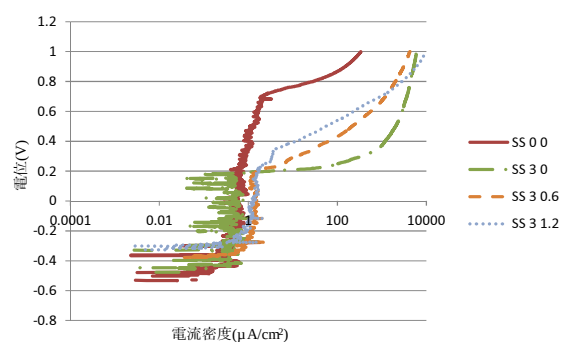


図-3 亜硝酸イオンの影響 (Cl^- = 3.0kg/m^3)

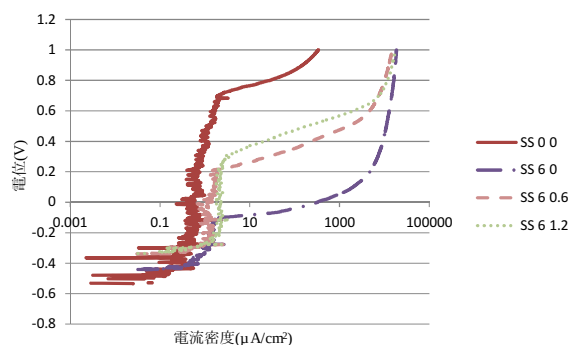


図-4 亜硝酸イオンの影響 (Cl^- = 6.0kg/m^3)

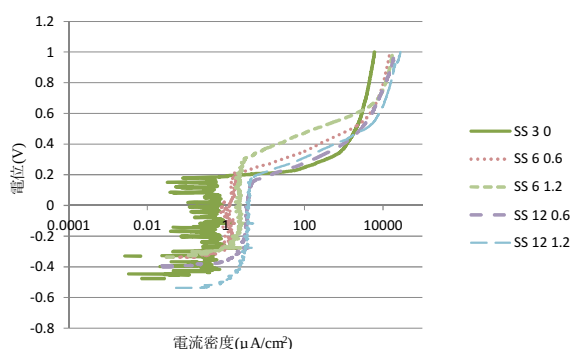


図-5 亜硝酸イオンの影響の程度

り、ステンレスと同等の腐食反応抵抗を有していることが示された。

- 2) 塩化物イオンが存在する場合、塩化物イオン濃度が大きい程、鋼材のアノード分極曲線の電流密度が大きくなることが確認できた。
- 3) 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傾きが大きくなり、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。

参考文献

- 1) 宮川豊章，六郷恵哲：土木材料学，朝倉書店，2012