

京都大学 ○学生会員 本田 正和  
正会員 山本 貴士

正会員 高谷 哲  
フェロー 宮川 豊章

1. 研究目的

コンクリート構造物に対して亜硝酸イオンを用いた鉄筋腐食抑制対策を行う場合、すでに内部鋼材が腐食している可能性が考えられる。そこで本研究では、腐食鋼材に亜硝酸イオンを作用させた時の腐食抑制効果について分極試験により確認し、腐食生成物層の変化を表面分析を用いて観察することで、腐食鋼材に対する亜硝酸イオンの腐食抑制作用を考察した。

2. 実験概要

2.1 供試片

供試片は10×10×1.5mmの鋼板(SS400)を使用する。これを表面研磨した後脱脂処理を行い、塩化物イオン濃度10kg/m<sup>3</sup>に調整した塩水に2週間浸漬して腐食させ、その後1週間気中に存置することで腐食生成物を供試片表面に定着させた。

2.2 実験要因

実験要因は亜硝酸イオン濃度とし、亜硝酸イオンを作用させるものについては腐食促進に用いた塩化物イオン濃度に対してモル比0.5および1.0となるように調整した。また、比較用に亜硝酸イオンを作用させないものも用意した。実験要因一覧を表1に示す。なお、亜硝酸イオンは亜硝酸リチウム水溶液として作用させている。

2.3 分極試験

分極試験は、腐食生成物に作用させた溶液と同じNO<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>比に調整した亜硝酸リチウム水溶液中で行った。亜硝酸イオンを作用させないものについては、塩化物イオン濃度10kg/m<sup>3</sup>に調整した塩水中で試験を行った。対極には銅板を使用し、自然電位測定を行った後、自然電位-150mVまでカソード分極試験を行い、その後自然電位+150mVまでアノード分極試験を行った。電位の操作速度は60mV/minとし、照合電極にはAg/AgCl電極を用いている。

2.4 表面分析

表面分析については、目視による供試片表面の変化の観察、ラマン分光法を用いた腐食生成物の定量分析、および走査型プローブ顕微鏡(SPM)のAFMモードとKFMモ

表1 実験要因一覧

試験体名	腐食方法	NO <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	分極試験	表面分析
NC0	塩水浸漬	0	1	1
NC0.5		0.5	1	1
NC1.0		1.0	1	1



(a) NC0 (b) NC0.5 (c) NC1.0

写真1 塩水浸漬試験後



(a)NC0 (b)NC0.5 (c)NC1.0

写真2 亜硝酸イオン作用後

ードを用いた表面電位測定を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 供試片の表面の変化

塩水散布により腐食させた直後と亜硝酸イオンを作用させた後の鋼板表面の様子をそれぞれ写真1および写真2に示す。亜硝酸イオンの有無に関わらずどちらも表面が黒く変色している。これは塩水浸漬後に腐食生成物を定着させてから室内で存置していたため、室内の湿度が高く保たれていて表面の赤さびの一部が黒さびであるFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>に変化したためであると考えられ、亜硝酸イオンの作用が表れた結果であるかどうかは確認できなかった。

3.2 分極試験結果

分極試験の結果を図1に示す。図中の直線は、Tafel直線を表しており、その領域はごくわずかな部分であることが分かる。これは、分極量を大きくすると拡散律速になるためにTafel直線から外れていくためである。Tafel領域を見てみると、亜硝酸イオンを添加していないものに比べて、亜硝酸イオンを添加したものはアノード電流が著しく

抑制されており、一方でカソード電流は大きくなっている。ただ、拡散限界電流は大きく変わらないように見受けられ、カソード側に分極させた初期に通常の酸素の還元反応に加えて別の反応が生じ、分極量が大きくなるにつれて、その還元反応が収束したと考えられる。NO<sub>2</sub>/Cl比の大きなNC1.0よりもNC0.5の方が大きな腐食抑制効果が得られた理由は、分極試験の溶液に亜硝酸イオンを使用しており、NC0.5の供試片の方が腐食生成物層の中のNO<sub>2</sub>/Cl比が大きくなった可能性が考えられる。

### 3.3 ラマン分光法による腐食生成物の定量分析結果

ラマン分光法による腐食生成物の定量分析結果を表2に示す。各供試片につきランダムに3点選択し測定を行い、その平均値を載せている。亜硝酸イオンを作用させていないNC0ではFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>はかなり少なく、腐食生成物層はほとんどγ-FeOOHにより形成されていることが分かる。一方で、亜硝酸イオンを作用させたものは、亜硝酸イオンの添加量が多いほどFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の量が大きくなっている。亜硝酸イオンが作用すると、塩水浸漬により生成したβ-FeOOHやγ-FeOOHが亜硝酸イオンを含む水溶液に溶け出し、還元されると考えられる。その後、亜硝酸イオンが塩化物イオンの競合イオンとして作用し、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の安定性を高めるために再酸化される際にFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が生成しやすいものと考えられる。

### 3.4 SPMによる表面電位測定結果

SPMによる表面電位測定結果を図2~4に示す。NC0は-0.7~-0.8Vの電位を示す領域が多くなっており、NC0.5やNC1.0では0~-0.2Vの電位を示す領域が多く、亜硝酸イオンが作用したものは全体的に表面電位が貴化していることが分かる。電位が卑になるという状態は、電子が放出される反応が生じていることを表している。そのため、亜硝酸イオンが作用したときに電位が高く保たれているのは黒さびが酸化されず安定な環境にあることを示していると考えられる。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とγ-FeOOHの間の平衡電位には、水酸化物

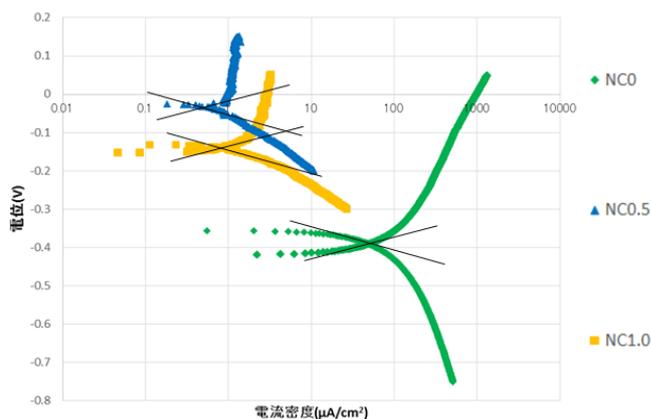


図1 分極試験結果

表2 ラマン分光による定量分析結果

試験体名	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	β-FeOOH	γ-FeOOH
NC0	0.14	2.83	97.03
NC0.5	4.17	0.07	95.77
NC1.0	9.4	3.25	87.16

イオンや塩化物イオンなど様々な要因の影響が考えられるが、亜硝酸イオンを作用させる前にはγ-FeOOHの安定環境であったと考えられる。その状態の腐食生成物層に亜硝酸イオンが作用し、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が安定に存在できる環境になったことを考えると、亜硝酸イオンがFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とγ-FeOOHの間の平衡状態に関与する可能性があると考えられる。

## 4. 結論

本研究で得られた主な結果をまとめて結論とする。

- 1) コンクリート中のpH低下や塩化物イオンの影響で鋼材が腐食した場合、FeOOH系さびの安定環境であるため腐食生成物としてはFeOOHが大きな割合を占める。
- 2) γ-FeOOHに亜硝酸イオンを含む水溶液が作用すると、亜硝酸イオンが水酸化物イオンおよび塩化物イオンの競合イオンとして作用し、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が安定しやすい環境となりFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の割合が大きくなると考えられる。
- 3) 亜硝酸イオンにより生成したFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が緻密な酸化被膜となり、アノード電流を抑制するため腐食抑制効果が得られると考えられる。

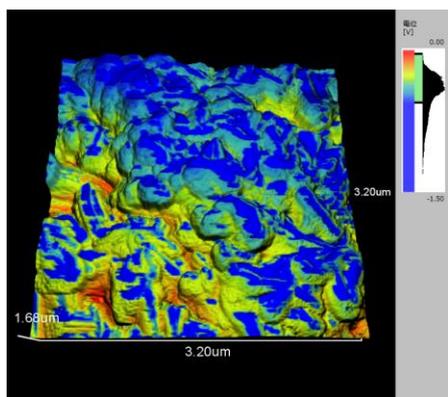


図2 SPM NC0

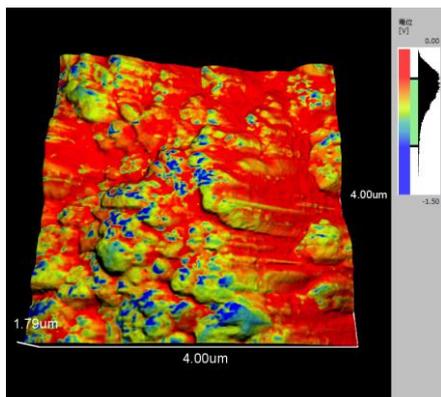


図3 SPM NC0.5

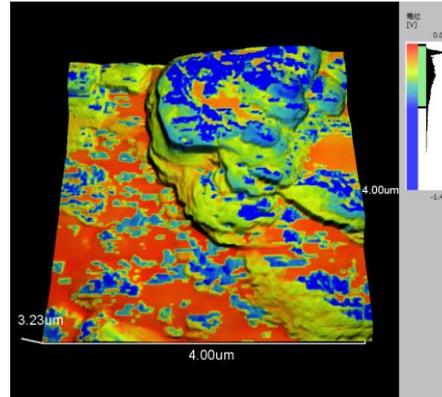


図4 SPM NC1.0