

電気化学的手法による各種溶液中での亜硝酸塩の防錆評価

○福岡大学 学生会員 西嶋大貴, 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 松本大幸

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、亜硝酸塩の濃度増加に伴う防錆性能は必ずしも増大されるとは限らない。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とむしろ低下する結果を示している。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られている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、電気化学的手法を用いて細孔溶液を模擬した溶液中にて亜硝酸塩の鉄筋防錆性能を評価したものである。

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, それに HNO₂Li を所定の量を混和した Cl/NO₂(0.05, 0.2, 1, 10) の全 6 種類を用いた。酸素の未除去の場合と窒素ガスを 1 分間吹きかけ酸素除去を行った条件下でそれぞれ鉄筋を溶液中に浸し一日一回の自然電位を硫酸銅電極により測定を行った。

電気化学的な特性については、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。上記と同様の溶液水準において試験時の溶液中の酸素を窒素ガスにより酸素除去した場合と未除去で行った場合とでそれぞれ行った。測定方法としては、各種試験溶液に磨き丸鋼鉄筋を浸漬させ安定電位からカソード側へ 500mV 分極させた後に、安定電位からアノード側へ 500mV まで分極させた。いずれの場合も電位操作速度は、20mV/min で行っている。図-1 には、本実験での電気化学的评价方法を示しており、対極にチタンメッシュ、電極には銀塩化銀を用いている。

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、NaOH 水溶液および Cl/NO₂(0.05)を除くいずれもが、浸漬開始から自然電位が卑化する傾向を示し、概ね-600mV 程度で安定した。NaOH に NaCl のみを添加した溶液では、浸漬開始 3 日目で腐食が発生し、Cl/NO₂(0.2,1,10)は 10 日目までに腐食を確認した。一方の、NaOH および Cl/NO₂(0.05)は、他のものとは異なり、試験開始から電位が貴化しており、Cl/NO₂(0.05)は NaOH 溶液よりも貴な値となっている。腐食も現在のところ確認されていない。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。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、3 日目には電位が一旦卑化しているが、不動態被膜が破壊された後に、亜硝酸塩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。一方の、Cl/NO₂(0.2,1,10)においては、浸漬後から卑方向

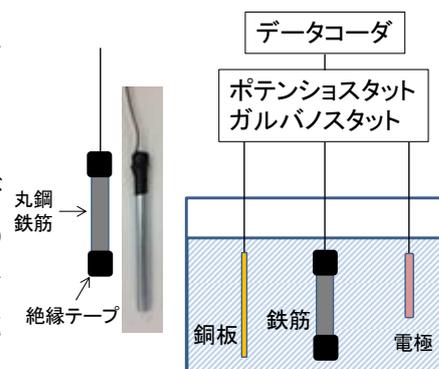


図-1 電気化学的评价方法

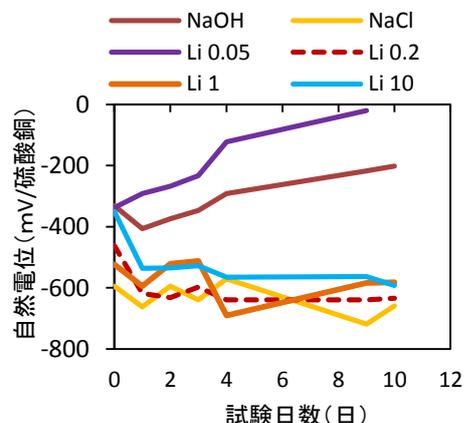


図-2 自然電位の経時変化 (酸素未除去)

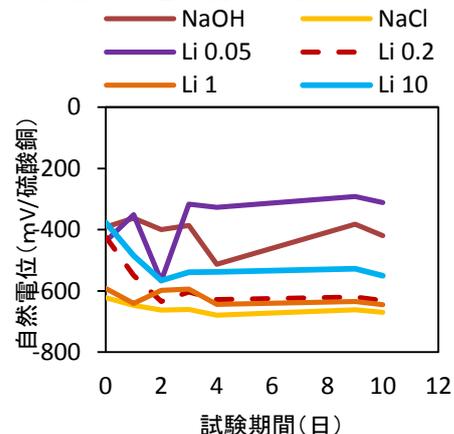


図-3 自然電位の経時変化 (酸素除去)

にシフトする傾向を示しており、実際に腐食状況を目視確認したところ、 $Cl/NO_2(0.2,10)$ に3日目までに腐食が見られた。しかしながら、 $Cl/NO_2(1)$ においては、現時点においては腐食を確認していない。この点については、1日目から2日目の間に一旦貴方向に電位がシフトしていることから二次不動態化したものと思われ、結果として腐食が進行せず、目視による確認ができなかったものと考えられる。以上のことから、 $Cl/NO_2(0.05)$ においては、いずれの環境においても、極めて高い防錆効果を確保することが分かった。

図-4は、酸素未除去における各種溶液中での分極曲線を示す。アノード曲線に着目すると、いずれの溶液中においても不動態域における電流密度に明確な差は確認されなかった。破壊電位は、NaOHで700mV、NaOH+NaClおよび $Cl/NO_2(0.05)$ で約0mV、 $Cl/NO_2(1.0)$ で-200mVであった。亜硝酸塩を添加することで破壊電位の貴化が認められた。カソード域においては、いずれにおいても差は確認されなかった。図-5は、酸素除去を行った各種溶液中での分極曲線を示す。この結果、NaOH+NaCl溶液での破壊電位が最も低く、亜硝酸塩の濃度に従って破壊電位が貴化している。また、カソード曲線を見ると、いずれにおいても明確な差は確認されなかった。亜硝酸塩には、酸素の有無に関らずアノードに主として影響を及ぼすことが分かった。図-6には、破壊電位と Cl/NO_2 の関係を示しているが、亜硝酸塩を添加した場合には、酸素の有無による明確な違いは認められなかった。以上のことから、 $Cl/NO_2(10)$ から(0.2)にかけて、破壊電位は亜硝酸塩の濃度の増加によって高くなるが、(0.2)から(0.05)にかけては亜硝酸塩の影響は小さくなる可能性が示唆された。今回の結果を踏まえると、モルタル中でのある濃度以上からの腐食発生限界塩分量の低下は、含水率が高まったことによる影響²⁾と示唆された。写真-1は、一例として $Cl/NO_2(1.0)$ での酸素未除去下におけるアノード分極過程で鉄筋周囲に生成された結晶生成物を示す。アノード分極した際には、電流密度が $1(\mu A/cm^2)$ を超えた辺りから結晶が鉄筋周囲に生成された。これは、 $Cl/NO_2(1.0)$ 以下の場合でも同様の現象を確認できた。ただし、 $Cl/NO_2(10)$ の場合では結晶は確認できず、亜硝酸塩の濃度が低かったことが考えられる。また、この結晶成分はLi, Cl, Naで構成されており、腐食電流が流れる過程で形成されている。その後は、電流密度が増加してもこの結晶は形成され続け、 $10\mu A/cm^2$ を超えた辺りで、結晶生成物は分解され鉄筋の腐食発生を確認することができた。以上のことから、亜硝酸塩を添加した場合には、破壊電位に至っても、腐食の進行は極めて遅いことが示唆された。

4 まとめ

- 1) 亜硝酸塩には、一旦電位が卑化しても鉄筋を二次不動態化させることにより、腐食発生を抑制する働きがある。
- 2) アノード・カソード分極曲線により、亜硝酸塩は主としてアノードに影響を及ぼすことが分かった。
- 3) モルタル中でのある濃度以上からの腐食発生限界塩分量の低下は、含水状態の影響と示唆された。
- 4) 添加量の増加に伴う破壊電位の貴下を確認し、破壊電位に至っても腐食の進行は極めて遅いことが示唆された。

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

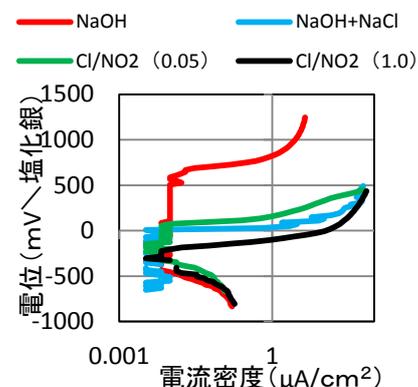


図-4 分極曲線 (酸素未除去)

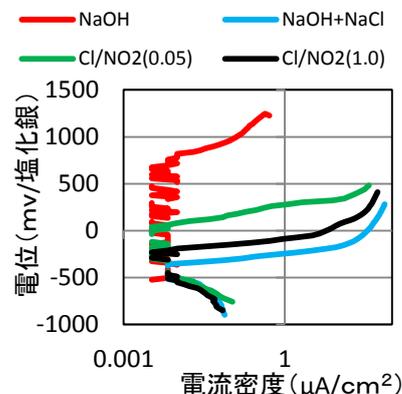


図-5 分極曲線 (酸素除去)

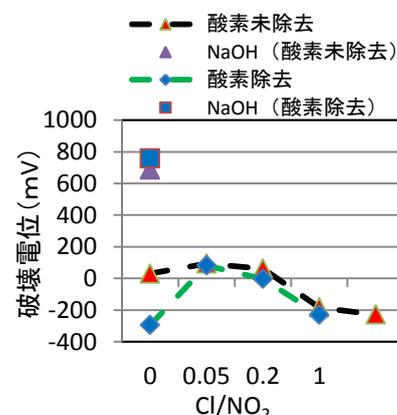


図-6 破壊電位

表-1 結晶の構成

Element	Wr%
Na	50.03
Cl	15.57
Li	33.05
その他	1.35



写真-1 目視観察