

亜硝酸リチウムの有無による鉄板表面に生成される酸化生成物に関する研究

宮崎大学 工学部 学生会員 山近 良祐

宮崎大学 工学部 学生会員 下村 克哉

宮崎大学 工学教育研究部 正会員 李 春鶴

1. はじめに

鉄筋コンクリート中の鋼材が腐食すると、構造性能の低下に繋がるため、鋼材腐食は重要な課題である。

高谷らの研究¹⁾では腐食生成物の生成プロセスについて報告されているが、鋼材腐食抑制メカニズムに関する明白な解明がなされていない。また、李らの研究²⁾では亜硝酸リチウム(LiNO_2)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。亜硝酸リチウムの実験的な研究において、亜硝酸イオンによる不動態被膜の再生といった曖昧な説に立脚した鋼材の自然電位や分極抵抗等の巨視的な観点からの検討であるため、各々の事象の解釈に達しているとは言えない。

従って本研究は、ラマン分光法を用いて異なる亜硝酸リチウム量、塩分量、pHが鉄板表面の酸化生成物に及ぼす影響を検討することを目的とした。

2. 実験概要

本研究では、中性化および塩害を受ける環境を模擬し、新設時に予め混入した亜硝酸リチウムの影響を検討した。

供試体は $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 1.6\text{mm}$ の鉄板で $\#150 \sim 1200$ の研磨紙やグラインダーで表面を研磨し、切断面からの腐食を防ぐためにシリコンコークで周りを覆った後にエタノールで脱脂処理したものを使用した。暴露環境としては表-1に示すように、pHの調整にはNaOH溶液、Cl⁻濃度の調整にはNaCl溶液、NO₂⁻濃度の調整にはLiNO₂溶液を用いた。

実験内容としては所定のpH、2種類のCl⁻/OH⁻モル比(0, 1.5)および4種類のNO₂⁻/Cl⁻モル比(0, 0.6, 1.0, 1.4)に調整した水溶液中に供試体を浸漬させ、ふた付きシャーレを静置させた。30日後にラマン分光法により鉄板表面に生成された酸化被膜の分析を行った。なお、入射光には金属化合物等を分析する際に適した532nmのレーザーを使用し、 $150 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ の区間で計測を行った。

3. 実験結果・考察

表-2と表-3に30日間浸漬させた後のそれぞれの暴露環境での鉄板表面生成物と腐食した部分を顕微鏡で見た時

表-1 暴露環境

pH	Cl ⁻ /OH ⁻ モル比	NO ₂ ⁻ /Cl ⁻ モル比
13, 9	0, 1.5	0, 0.6, 1.0, 1.4

表-2 pH=13の時の鉄板表面生成物の色

		NO ₂ ⁻ /Cl ⁻ モル比			
		0	0.6	1.0	1.4
Cl ⁻ /OH ⁻ モル比	0	 白	 黒	 黒	 黒
	1.5	 赤黒	 黒	 黒	 黒

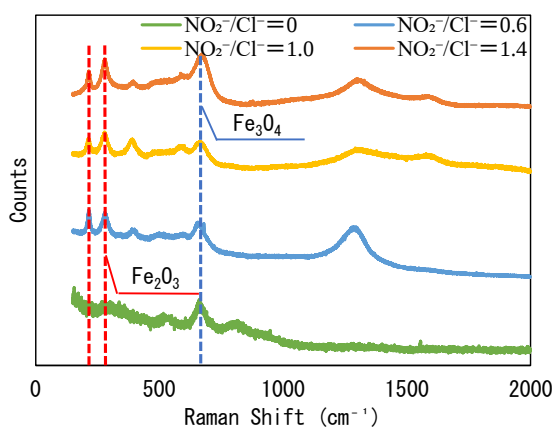
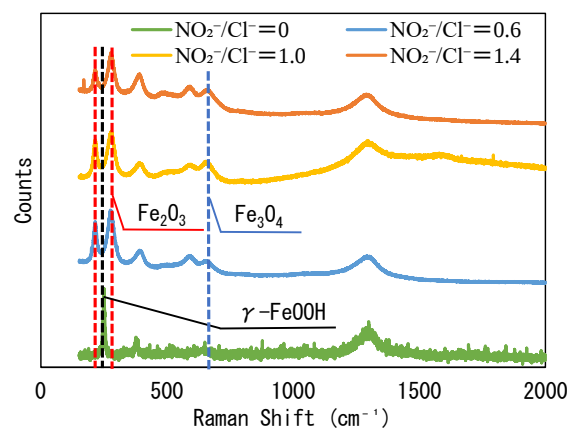
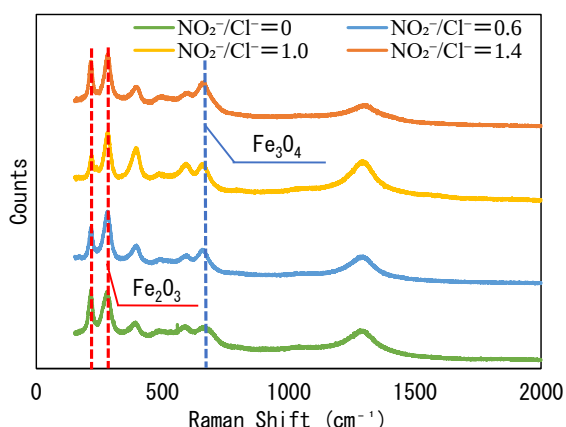
表-3 pH=9の時の鉄板表面生成物の色

		NO ₂ ⁻ /Cl ⁻ モル比			
		0	0.6	1.0	1.4
Cl ⁻ /OH ⁻ モル比	0	 褐色	 黒	 黒	 黒
	1.5	 褐色	 褐色	 褐色	 褐色

の生成物の色を示す。pH=13では塩分の有無によって表面の色が変化していることが確認できる。pH=9では塩分が作用していない、かつ亜硝酸リチウムが作用している環境では表面の腐食が進行しないことが確認できる。

図-1にpH=13, Cl⁻/OH⁻=0の時のラマンスペクトルを示す。亜硝酸リチウムを添加していないモル比0の場合では図に示すようにFe₃O₄の特徴的なピークが確認できる。また、亜硝酸リチウムを添加させたモル比0.6, 1.0, 1.4の場合では図に示すようにFe₂O₃の特徴的なピークとFe₃O₄の特徴的なピークが確認できる。これは、亜硝酸リチウムの作用によって部分的にFe₂O₃・Fe₃O₄の複合体の不動態被膜が生成されると推察する。

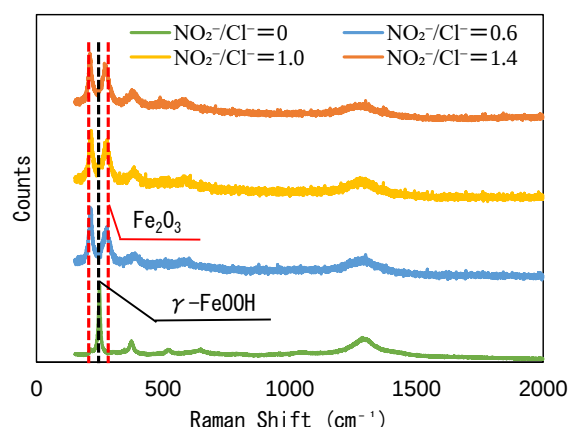
図-2にpH=9, Cl⁻/OH⁻=0の時のラマンスペクトルを示す。亜硝酸リチウムを添加していないモル比0の場合では表-3に示すように鉄板全体が腐食しており、γ-FeOOHの特徴的なピークが確認できる。また、亜硝酸リチウムを添加させたモル比0.6, 1.0, 1.4の場合では図-1の亜硝酸リチウムを添加させたものと同様のラマンスペクトルを示した

図-1 pH=13, $\text{Cl}^-/\text{OH}^-=0$ の時のラマンスペクトル図-2 pH=9, $\text{Cl}^-/\text{OH}^-=0$ の時のラマンスペクトル図-3 pH=13, $\text{Cl}^-/\text{OH}^-=1.5$ の時のラマンスペクトル

が、 Fe_3O_4 のピークが全体的に小さくなったことが確認できる。これは、pHが中性付近になると Fe_2O_3 の成分が多くなり、 Fe_3O_4 の成分が少なくなったと推察する。

図-3にpH=13, $\text{Cl}^-/\text{OH}^-=1.5$ の時のラマンスペクトルを示す。亜硝酸リチウムの有無に関わらず、ほとんど同じラマンスペクトルになっていることが確認できる。しかし、亜硝酸リチウムを添加していないモル比0の場合では Fe_3O_4 のピークが亜硝酸リチウムを添加させたものより比較的小さいことが確認できる。これは、 Cl^- によって Fe_3O_4 の結晶構造が破壊されたためであると推察する。図-1と図-3を比較すると亜硝酸リチウムを添加することによって Cl^- が作用する環境であっても同様の結果を示すことが確認できる。

図-4にpH=9, $\text{Cl}^-/\text{OH}^-=1.5$ の時のラマンスペクトルを示す。亜硝酸リチウムを添加していないモル比0の場合では図-2と同様の結果を示し、pHが中性付近であれば Cl^- の有無に関わらず、 $\gamma\text{-FeOOH}$ が生成することが確認できる。また、亜硝酸リチウムを添加させたモル比0.6, 1.0, 1.4の場合では亜硝酸リチウムの量に関わらず、 Fe_2O_3 の特徴的なピークが確認できる。これは、亜硝酸リチウムを添加す

図-4 pH=9, $\text{Cl}^-/\text{OH}^-=1.5$ の時のラマンスペクトル

ることによって、腐食生成物として Fe_2O_3 が生成したと推察する。

4. まとめ

本研究で、亜硝酸リチウムが作用している環境では、pH=9, $\text{Cl}^-/\text{OH}^-=1.5$ 以外は同様のラマンスペクトルを示したが、pH=9, $\text{Cl}^-/\text{OH}^-=1.5$ では亜硝酸リチウムの有無に関わらず、腐食は進行するが、物質は異なることが確認された。

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, 西澤彩, 中村士郎, 山本貴士, 宮川豊章：コンクリート中における鉄筋の腐食生成物の生成プロセスおよび電気化学的特性, 土木学会論文集 E2(材料・コンクリート構造), Vol.71, No.3, pp.235-247, 2015.
- 2) 李春鶴, 兒玉悠利：異なる相対湿度と亜硝酸リチウム圧入量が鉄筋腐食に及ぼす影響に関する研究, 土木構造・材料論文集, 第34号, pp.113-119, 2018.