

腐食させた鋼材の亜硝酸リチウムにより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 松尾 善仁
 宮崎大学 工学部 学生会員 下村 克哉
 東京大学 工学系研究科 正会員 王 眺
 宮崎大学 工学教育研究部 正会員 李 春鶴

1. はじめに

RC構造物において、中性化や塩害による鋼材腐食は構造性能の低下につながるため重要な課題である。

鋼材腐食については、高谷らの研究¹⁾で腐食生成物の生成プロセスについて報告されている。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巨視的な観点からの検討であり、抑制メカニズムについての微視的な検討は行われていない。

従って本研究は塩害、中性化および複合劣化を模擬した暴露環境で腐食させた鋼材に亜硝酸リチウムを添加することによって生成する酸化生成物を分析することで、亜硝酸リチウムによる鉄筋腐食抑制効果を検討することを目的とした。

2. 実験概要

本研究では異なる塩分量、pHの暴露環境で腐食させた鋼材に対する亜硝酸リチウムの効果をラマン分光法により検討を行った。

供試体は、グラインダーや研磨紙(#150~1200)で表面を研磨した鉄板(SS400)を10mm×10mm×1.6mmに切断し、また切断面からの腐食を防ぐためにシリコンコークで切断面を塗布し、エタノールで脱脂処理したものを用いた。暴露環境は表-1に示すように健全、塩害、中性化、複合劣化の4種類の暴露環境を模擬した。さらに亜硝酸リチウムの効果を確認するため、それぞれの暴露環境で $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ モル比が1.0になるように予め調整した水溶液を用意した。なお、健全や中性化のように Cl^- が含まれていない場合は Cl^- 含有量 2.00kg/m^3 と仮定して調整を行った。pHの調整には NaOH 水溶液、 Cl^- 濃度の調整には NaCl 水溶液、 NO_2^- 濃度の調整には LiNO_2 水溶液を用いた。

供試体は、まず4種類の暴露環境で2週間程度乾湿繰り返し(6日浸漬1日乾燥)を行い、その後、亜硝酸リチウム入りの溶液に30日間浸漬させた。なお、ラマン分析の入射

表-1 暴露環境

pH	Cl^-/OH^- モル比
13, 9	0, 1.5

表-2 LiNO_2 添加前後の鉄板表面の生成物の色

		LiNO_2 添加前		LiNO_2 添加後	
		Cl^-/OH^- モル比		Cl^-/OH^- モル比	
		0	1.5	0	1.5
pH	13	 白	 茶	 白と黒	 茶と黒
	9	 茶	 茶	 茶と黒	 茶

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に亜硝酸リチウム添加前後の鉄板表面の目視状況を示す。亜硝酸リチウム添加前の環境において、pH=13では塩分が有る場合に茶色の生成物が確認でき、pH=9では塩分の有無に関わらず茶色の生成物が確認できた。

亜硝酸リチウム添加後の鉄板は添加前と比べ目視で変化は確認できなかったが、顕微鏡(LabRAM HR Evolution)で拡大すると部分的に黒い生成物が確認できた。

図-1に健全の場合(pH=13, $\text{Cl}^-/\text{OH}^-=0$)の亜硝酸リチウムの効果を示す。亜硝酸リチウム添加前の白い部分では主に Fe_3O_4 の特徴的なピークが確認できた。添加後の黒い部分では $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の特徴的なピークと Fe_3O_4 の特徴的なピークが確認できた。これは、亜硝酸リチウムの作用によって部分的に不動態被膜の役割をする $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ の複合体が生成されたと推察する。

図-2に中性化の場合(pH=9, $\text{Cl}^-/\text{OH}^-=0$)、図-3に塩害の場合(pH=13, $\text{Cl}^-/\text{OH}^-=1.5$)の亜硝酸リチウムの効果をそれぞれ示す。塩害、中性化の両条件ともに亜硝酸リチウム添加前の腐食が進行していない白い部分では Fe_3O_4 の特徴的なピーク、腐食が進行した茶色の部分では $\gamma\text{-FeOOH}$

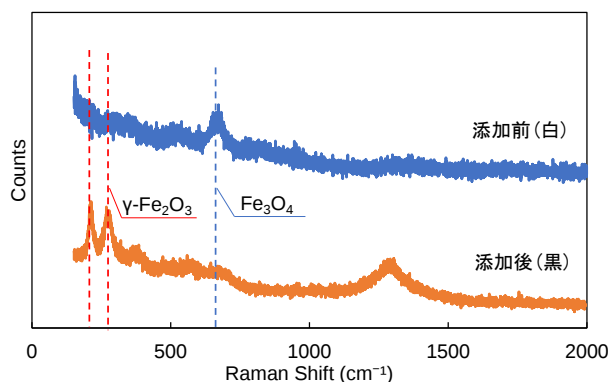


図-1 健全の場合 (pH=13, $\text{Cl}^-/\text{OH}^-=0$) の亜硝酸リチウムの効果

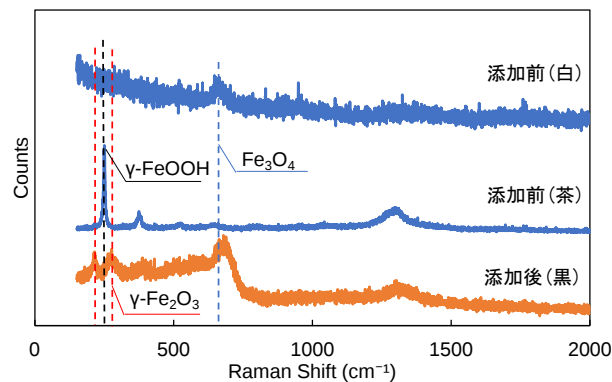


図-2 中性化の場合 (pH=9, $\text{Cl}^-/\text{OH}^-=0$) の亜硝酸リチウムの効果

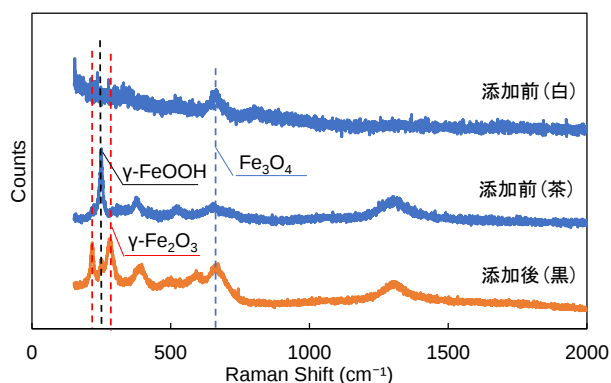


図-3 塩害の場合 (pH=13, $\text{Cl}^-/\text{OH}^-=1.5$) の亜硝酸リチウムの効果

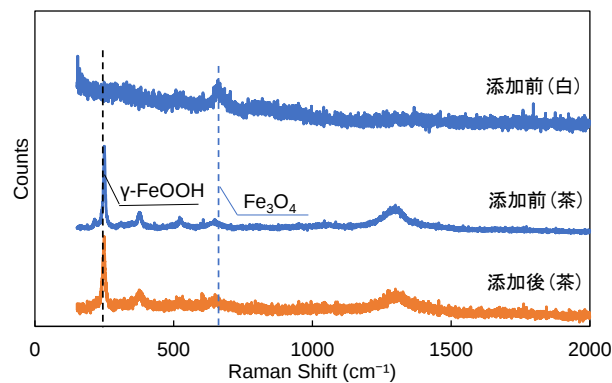


図-4 複合劣化の場合 (pH=9, $\text{Cl}^-/\text{OH}^-=1.5$) の亜硝酸リチウムの効果

の特徴的なピークが確認できた。これは塩分の影響もしくはpHの低下により Fe_3O_4 の結晶構造が破壊され、粗な酸化生成物である $\gamma\text{-FeOOH}$ が生成されたと推察する。

亜硝酸リチウム添加後は添加前のピークに加えて、黒い部分で新たに $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の特徴的なピークと Fe_3O_4 の特徴的なピークが確認できた。これは図-1と同様に、亜硝酸リチウムの作用によって部分的に不動態被膜の役割をする $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ の複合体が生成されたと推察する。

図-4に複合劣化の場合(pH=9, $\text{Cl}^-/\text{OH}^-=1.5$)の亜硝酸リチウムの効果を示す。ここでも図-2、図-3と同様に亜硝酸リチウム添加前に腐食が進行していない白い部分では Fe_3O_4 の特徴的なピーク、腐食が進行した茶色の部分では $\gamma\text{-FeOOH}$ の特徴的なピークが確認できた。しかし、亜硝酸リチウム添加後は新たなピークが確認できなかった。ここで $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の特徴的なピークが確認できなかったのは、今回設定した条件やモル比により他の場合と比べ亜硝酸リチウムの濃度が1/10000程度であるため、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が生成されるのに十分な量の亜硝酸リチウムが入っていなかったことが原因であると推察する。

4. まとめ

本研究で、腐食させた鉄板に対し亜硝酸リチウムを添加することによって粗な酸化生成物が無くなることはないが、緻密な酸化生成物である $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が新たに生成されることが確認された。また、亜硝酸リチウム添加後に腐食の進行が見られなかった理由として、緻密な酸化生成物である $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が新たに生成され、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ の複合体が不動態被膜として腐食の進行抑制に寄与していると推察する。

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.