

論文 コンクリート中における亜硝酸イオンの鋼材腐食抑制メカニズム

高谷 哲^{*1}・須藤 裕司^{*2}・山本 貴士^{*3}・宮川 豊章^{*4}

要旨: 亜硝酸イオンには腐食抑制効果があることが知られており、断面修復部に混入する、あるいはコンクリート表面に塗布する等による使用が増えてきている。しかし、亜硝酸イオンの腐食抑制メカニズムについては不明な点も多く、適切な使用方法が確立されていないのが現状である。そこで、本研究では、鋼材の分極試験を行い、コンクリート中における亜硝酸イオンの腐食抑制メカニズムについて考察を行った。その結果、亜硝酸イオンは酸化剤としてではなく鋼材表面に吸着することにより腐食抑制効果を発揮する可能性が示された。また、腐食した鋼材に対しては腐食していない鋼材と腐食抑制効果が異なることが分かった。

キーワード: 鋼材腐食, 亜硝酸リチウム, 分極試験, 腐食抑制メカニズム

1. はじめに

近年、アルカリシリカ反応（以下、ASR）の抑制対策として、亜硝酸リチウム圧入工法が注目されている。これは、亜硝酸リチウム中のリチウムイオンにASR抑制効果があるためである。一方で、亜硝酸イオンには鋼材腐食抑制効果があるため、ASRにより生じたひび割れを通じて水や酸素、塩化物イオンなどの腐食因子が侵入することにより発生する鋼材腐食の抑制効果も期待されている。また、この理由により、断面修復を行う際に補修部に亜硝酸リチウムを混入する場合やコンクリート表面に塗布して用いる場合もある。しかし、このような工法を用いた場合には、亜硝酸イオンの濃度勾配が生じ、マクロセル腐食を生じる可能性も考えられる。そのため筆者らは、既報¹⁾²⁾において、亜硝酸リチウム圧入工法を行った場合の亜硝酸イオンの濃度勾配がマクロセル腐食に与える影響について検討し、亜硝酸イオン濃度勾配の大きな箇所では、亜硝酸イオン濃度勾配に比例して一時的にマクロセル電流が大きくなることを確認している。しかし、亜硝酸イオンの作用メカニズムには不明な点も多く、亜硝酸イオンの効果やマクロセル腐食のリスクを十分に評価できていないのが現状である。

また、既設構造物に亜硝酸リチウムを用いる補修工法を適用する際には、内部の鋼材が既に腐食している可能性も考えられる。腐食を生じると鋼材表面の状態が変わり、さらに腐食環境が違えば、生じる腐食生成物も異なるため、亜硝酸イオンの効果に違いが生じる可能性も考えられるが、腐食鋼材に対する亜硝酸イオンの効果を検討した事例はほとんどなく、その効果については明らかになっていない。

そこで、本研究では亜硝酸リチウムの添加方法や鋼材の腐食状態を要因として、モルタル中の鋼材の分極試験

を行い、得られた結果を元にコンクリート中における亜硝酸イオンの腐食抑制メカニズムについて考察するとともに、実構造物において使用する際の課題について整理することとする。

2. 実験概要

2.1 供試体

供試体は 100×100×200mm の角柱供試体とし、W/C=60%の 1:3 モルタルで作製した。内部には作用極としてφ19長さ150mmの丸鋼を、対極としてφ19長さ150mmのステンレス丸鋼をそれぞれ1本ずつ設置した。測定区間は50mmとし、非測定区間はエポキシ樹脂で被覆した。IR降下の影響を低減するために、かぶりは10mmに設定した。供試体概要を図-1に示す。

2.2 実験要因

実験要因は亜硝酸イオンの添加方法および鋼材の腐食状態とし、添加方法としては、混入なし、練り混ぜ時に混入、養生後に塗布の3種類とし、鋼材の腐食状態は腐食無し、乾湿繰り返しによる腐食、塩水散布による腐食の3種類とした。乾湿繰り返しについては、40°C90%RHの環境下で6日間存置した後、1日間の乾燥を1サイクルとして2サイクル行った。塩水散布は3%のNaCl水溶

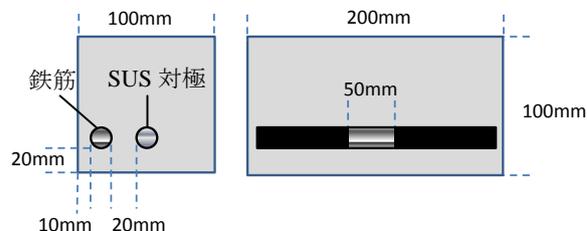


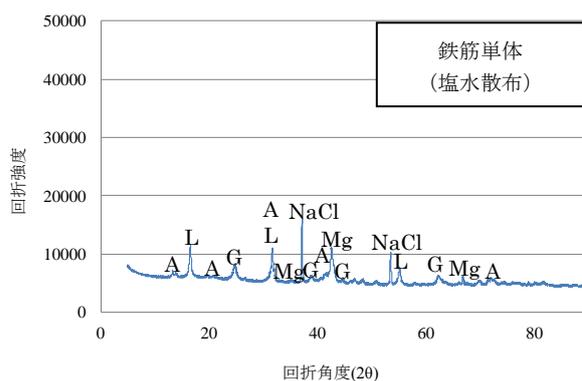
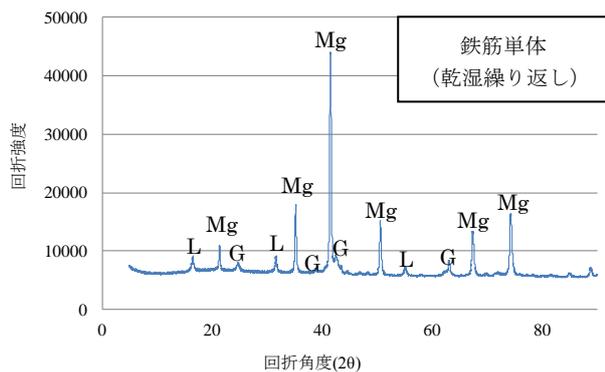
図-1 供試体概要

*1 京都大学大学院 工学研究科社会基盤工学専攻助教 博士（工学）（正会員）

*2 日産化学工業（株） 化学品事業部基礎化学品営業部 博士（工学）（正会員）

*3 京都大学大学院 工学研究科社会基盤工学専攻准教授 博士（工学）（正会員）

*4 京都大学大学院 工学研究科社会基盤工学専攻教授 工博（正会員）



G: α -FeOOH, A: β -FeOOH, L: γ -FeOOH, Mg: Fe_3O_4

図-2 乾湿繰り返しと塩水散布の腐食生成物の違い³⁾

液を1日5回散布することを1週間繰り返した。腐食鉄筋は事前に腐食させたものを打設時に用いた。腐食無しは、磨き丸鋼を打設したことを表している。なお、筆者らはこれまでに鋼材の腐食生成物について検討を行っており、図-2に示すように、乾湿繰り返しにより腐食させた場合には Fe_3O_4 が主に生成し、塩水散布により腐食させた場合には β -FeOOH や γ -FeOOH が主に生成することを報告している³⁾。本研究においては鋼材の腐食量は測定していないが、腐食試験後の鉄筋の状態は、乾湿繰り返しを行った場合には全面的に黒さびが生成している状態であり、塩水散布で腐食させた鋼材については、黄～赤色のさびが全面に生成していた。

モルタルには練り混ぜ時に 10kg/m^3 の塩化物イオンを混入しており、亜硝酸リチウムを事前混入したものについては、既往の研究⁴⁾を参考にモル比で $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^- = 1.0$ となる亜硝酸イオン量を設定した。一方、塗布については、現場で用いられている 200g/m^2 として供試体底面(図-1のかぶり20mmの面)1面にのみ塗布している。なお、乾湿繰り返しで腐食させたものについてのみ、モルタル中に塩化物イオンを混入すると腐食生成物に変化する可能性が考えられたため、塩化物イオンは添加していない。供試体一覧を表-1に示す。

2.3 分極試験

分極試験は、飽和水酸化カルシウム中で図-3に示す方法で行った。電位の走査速度は 20mV/min とし、自然電位からまずカソード側に -150mV まで分極させた後、アノード側に 150mV 分極させ、同一供試体でアノード分極曲線、カソード分極曲線の測定を行っている。照合電極には、Ag/AgClを用いた。なお、本研究で行った分極試験では腐食速度を求めることではなく、各種要因の影響を定性的に評価することを目的としているため、IR降下の影響を考慮していない。したがって、正確な内部分極曲線を把握することはできないが、図-4に示すよう

表-1 供試体一覧

試験体名	亜硝酸リチウム添加方法	鋼材の腐食状態	塩化物イオン
NN	なし(N)	なし(N)	10kg/m^3
MN	事前混入(M)	なし(N)	10kg/m^3
PN	塗布(P)	なし(N)	10kg/m^3
NW	なし(N)	乾湿繰り返し返し(W)	なし
MW	事前混入(M)	乾湿繰り返し返し(W)	なし
NS	なし(N)	塩水散布(S)	10kg/m^3
MS	事前混入(M)	塩水散布(S)	10kg/m^3

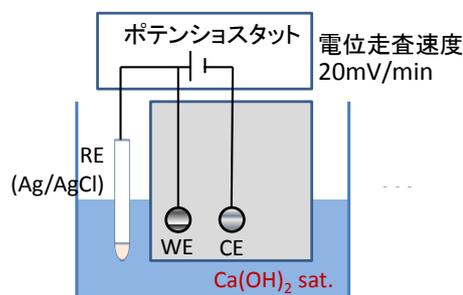


図-3 分極試験方法

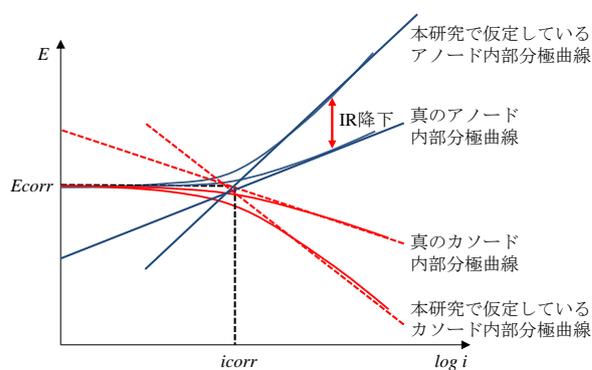


図-4 分極曲線におけるIR降下の影響

に Tafel 領域を仮定してこの後の議論を行っている。なお、Tafel 領域は一般的に過電圧 $\pm 100\text{mV}$ 程度で現れるとされており、本研究で用いた供試体のかぶりが 10mm と小さく、分極試験を浸漬させた状態で行っているため

10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流におけるIR降下を50mV程度と仮定して分極範囲を $\pm 150\text{mV}$ と設定している。

2.4 亜硝酸イオン濃度の確認

亜硝酸イオンは不安定なイオンとして知られており、モルタル中には様々なイオンが存在するため、添加した亜硝酸イオンの一部がモルタル中で変化する可能性が懸念された。そこで、モルタル中の亜硝酸イオン量の確認を行った。亜硝酸イオン濃度を5.0, 10.0, 15.0 kg/m^3 に調整したモルタルバーを、養生後に粉砕し、得られた粉末を60 $^{\circ}\text{C}$ の温水に溶解させ、イオンクロマトグラフィにより分析を行った。モルタルバーはW/C=60%の1:3モルタルを用いて作製した。

3. 実験結果および考察

3.1 亜硝酸イオン添加方法の影響

亜硝酸イオンの添加方法を実験要因とした3つの供試体の分極試験結果を図-5に示す。既往の研究によると⁵⁾⁶⁾、亜硝酸イオンは酸化剤として作用し、鋼材を不動態化させると報告されているが、図を見ると亜硝酸イオンの添加によるカソード還元電流の増大は見られず、アノード電流を抑制していることが分かる。このことから、モルタル中では亜硝酸イオンは酸化剤として働くのではなく、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、塩化物イオンの鋼材表面への吸着を阻害することで腐食抑制効果を発揮すると考えられる。既往の研究において還元電流の変化が見られたのは、水溶液実験であり、またpHや存在するイオン種も異なるためであると考えられる。

添加方法の違いを見てみると、事前混入したもの比べてその効果は小さいものの、塗布したものもある程度効果は発揮していることが分かる。本研究では、塗布後1週間の時点で分極試験を行っているが、ある程度の腐食抑制効果が得られたことから、1週間以内で亜硝酸イオンが水分の移動とともに内部に浸透し鋼材位置まで到達したと考えられる。

3.2 鋼材腐食の影響

腐食による鋼材表面の変化が分極特性に与える影響を評価するために、亜硝酸イオンを添加せずに鋼材の腐食状態のみを実験要因とした3つの供試体の分極試験結果を図-6に示す。図を見ると、乾湿繰り返しにより腐食させた場合、塩水散布により腐食させた場合ともにアノード電流が抑制されている。乾湿繰り返しにより腐食させた場合については塩化物イオンを添加していなかったためにアノード電流が抑制されたと考えられ、塩水散布により腐食させた場合についてはさび層内の塩化物イオン量がモルタルに練り混ぜた塩化物イオン量よりも少なかったと推察される。一方、カソード電流を見てみると、

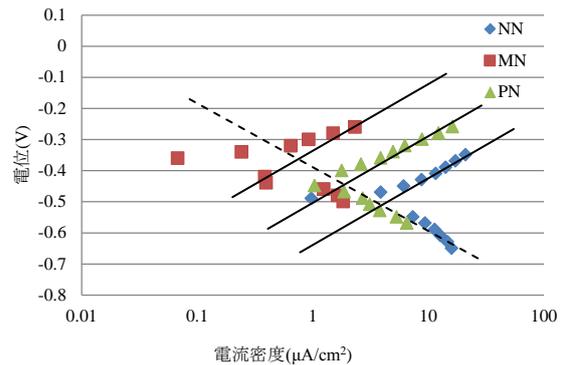


図-5 亜硝酸イオン添加方法の影響

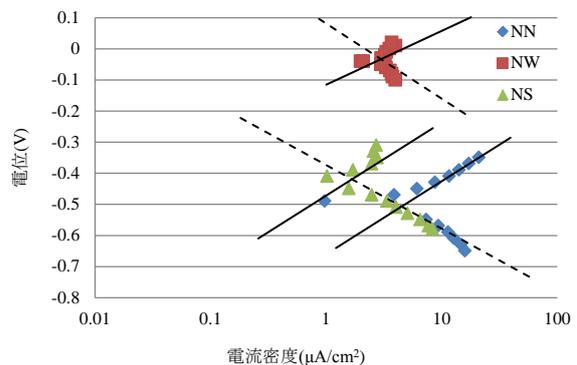


図-6 腐食鋼材の影響

塩水散布で腐食させた場合は腐食無しの場合と大きな違いは見られないが、乾湿繰り返しで腐食させた場合のみカソード電流が大きく増加していることが分かる。これは、乾湿繰り返しにより腐食させた場合には Fe_3O_4 が主に生成するが、 $\gamma\text{-FeOOH}$ が生成することも確認されており、通常酸素の還元反応に加えて $\gamma\text{-FeOOH}$ の還元が生じたことによりカソード還元電流が大きくなったと考えられる。 FeOOH 系さびの還元は、pHや水、電位など様々な影響を受けるため、還元条件はまだ明確には分かっていないが、 $\beta\text{-FeOOH}$ や $\gamma\text{-FeOOH}$ の還元はpHが高いアルカリ環境下およびpHが低い酸性環境下で生じやすいと考えられ⁷⁾、塩水散布を行った場合に $\beta\text{-FeOOH}$ や $\gamma\text{-FeOOH}$ の還元が確認されなかったのは、鋼材表面のpHが腐食により中性領域付近まで低下していたことが原因であると考えられる。

3.3 乾湿繰り返しによる腐食が亜硝酸イオンの腐食抑制効果に与える影響

乾湿繰り返しにより腐食させた鋼材に対して亜硝酸イオンを添加した結果を図-7に示す。図を見ると、乾湿繰り返しにより腐食させた鋼材に対しては、亜硝酸イオンを添加することにより、アノード電流は少し大きくなることが確認できる。一方、カソード電流はわずかに抑制されている。その結果として、明確な腐食抑制効果は見られないことが分かる。アノード電流が大きくなった

原因としては、亜硝酸イオンが水酸化物イオンの競合イオンとして作用し、水酸化物イオンの腐食抑制効果を阻害した可能性が考えられる。したがって、陰イオンの腐食抑制効果としては $\text{OH}^- > \text{NO}_2^- \gg \text{Cl}^-$ の順に大きく、吸着のしやすさは $\text{NO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{OH}^-$ の順であると考えられる。一方で、カソード電流がわずかに小さくなった原因としては、亜硝酸イオンが吸着することにより、鋼材表面の pH の低下が生じ中性域に近づいたために $\gamma\text{-FeOOH}$ の還元量が低下したと考えられる。

3.4 塩水散布による腐食が亜硝酸イオンの腐食抑制効果に与える影響

塩水散布により腐食させた鋼材に対して亜硝酸イオンを添加した結果を図-8 に示す。図を見ると、亜硝酸イオンを添加することにより、アノード電流が大きく抑制されていることが分かる。これは腐食していない鋼材と同様の挙動であった。一方で、カソード電流はわずかに大きくなることが確認された。これは亜硝酸イオンが作用することにより、鋼材表面の pH がさらに低下し、中性以下となったために生成していた $\beta\text{-FeOOH}$ や $\gamma\text{-FeOOH}$ の一部が Fe_3O_4 に還元されたことが原因であると考えられる。

3.5 亜硝酸イオン濃度に関する検討

モルタル中の亜硝酸イオンのイオンクロマトグラフィ分析結果を図-9 に示す。図を見ると、計算値と測定値は概ね一致しており、添加した亜硝酸イオンがモルタル中においても安定して存在していたことが分かる。このことから、本研究で用いた亜硝酸リチウムのモルタル中における電離度は概ね 1.0 であり、加えた亜硝酸イオンが全て腐食抑制反応に寄与していたと考えられる。

4. コンクリート中における亜硝酸イオンの腐食抑制メカニズム

ここでは、本研究で得られた結果を元にコンクリート中における亜硝酸イオンの腐食抑制メカニズムについて考察することとする。

本研究においては、亜硝酸イオンがカソード反応に与える影響はほとんど見られず、一般的に言われている亜硝酸イオンの酸化剤としての効果は見られなかったことから、コンクリート中において亜硝酸イオンは鋼材表面に吸着することにより鉄の溶解を抑制すると考えられる。競合すると考えられる陰イオンである水酸化物イオン、塩化物イオン、亜硝酸イオンの鋼材表面への吸着のしやすさは、 $\text{NO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{OH}^-$ の順であると考えられ、それぞれの陰イオンの腐食抑制効果は $\text{OH}^- > \text{NO}_2^- \gg \text{Cl}^-$ の順であると考えられる。これをまとめると各陰イオンが鋼材腐食に与える影響は図-10 のようであると考えられる。陰イオンの吸着のしやすさは HSAB 則により、鋼材表面の

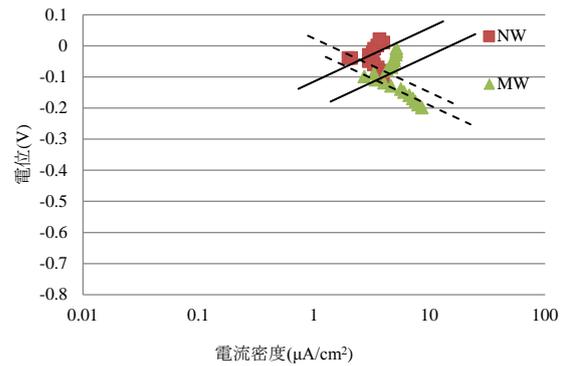


図-7 乾湿繰り返しによる腐食が亜硝酸イオンの腐食抑制効果に与える影響

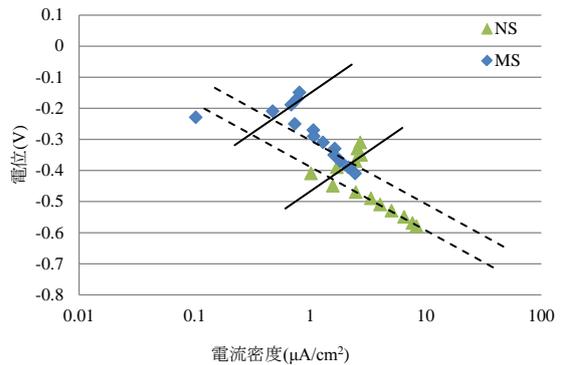


図-8 塩水散布による腐食が亜硝酸イオンの腐食抑制効果に与える影響

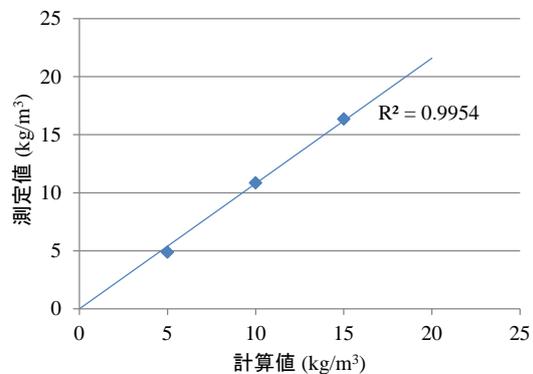


図-9 モルタル中の亜硝酸イオン濃度

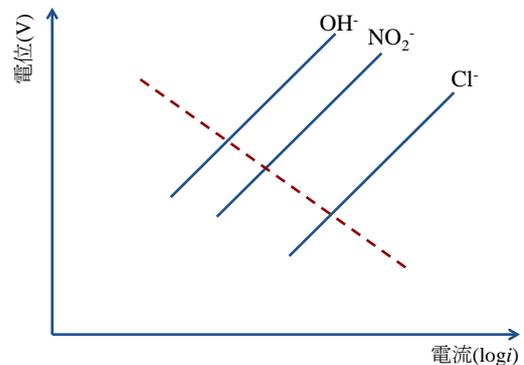


図-10 陰イオンが鋼材腐食に与える影響

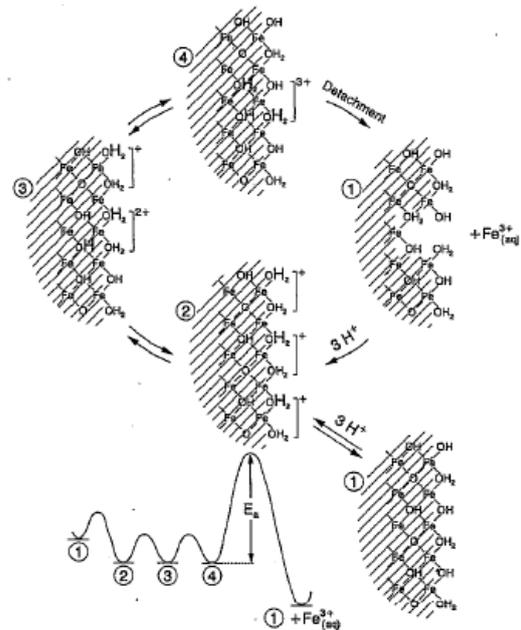
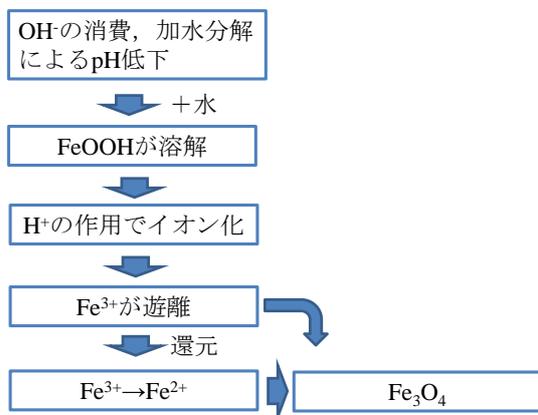


図-11 酸性環境下におけるFeOOH系さびの還元メカニズム(右図⁹⁾)

酸としての硬さ軟らかさに依存するため⁸⁾, 腐食した鋼材では吸着のしやすさが変化するものと考えられたが, 本研究の範囲内では, 腐食鋼材においてそれぞれの陰イオンの吸着のしやすさの順序を変えるほどの酸としての硬さの変化は見られなかったものと考えられる。

鋼材表面に吸着している塩化物イオン量に対してモル比 1.0 以上の十分な亜硝酸イオンが存在する場合には, 亜硝酸イオンの吸着により十分な腐食抑制効果があるが, コンクリート表面に塗布する場合には鋼材表面に吸着している塩化物イオン量によっては十分な腐食抑制効果が得られない可能性があると考えられる。また, 鋼材表面に吸着している塩化物イオン量が少ない場合には水酸化物イオンの吸着によりある程度腐食が抑制されていると考えられ, そのような場合に亜硝酸イオンを加えると, 水酸化物イオンの腐食抑制効果を阻害し, 腐食電流密度が大きくなる可能性もあると考えられる。

また, 鋼材が腐食している場合について考えると, 本研究で行った実験ではあらかじめ腐食させた鋼材を用いているため, 本研究の結果をそのまま実際のコンクリート構造物中の腐食について適用できるわけではないが, 筆者らのこれまで行ってきた研究の結果⁷⁾を用いて考察することとする。ひび割れ幅の小さい腐食初期の段階では α -FeOOH や Fe_3O_4 が主に生成するが, 腐食が進行しひび割れ幅が大きくなっていくと塩害環境下で水分の供給の多い箇所では主に Fe_3O_4 が生成し, 比較的乾燥しやすい環境下では β -FeOOH や γ -FeOOH が生成しやすくなると考えられる。これは腐食が進行して pH が酸性領域まで低下した際に生じる還元のメカニズムは図-11 のようであるとされ⁹⁾, FeOOH 系さびが溶解するために

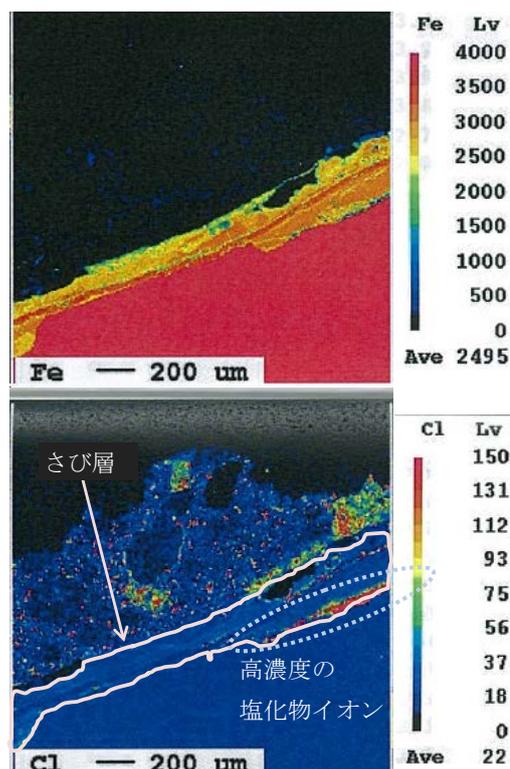


図-12 さび層中の鉄および塩化物イオンのEPMA分析結果

必要な水の存在が重要な要素となっていることが原因であると考えられる。したがって, ある程度乾燥した環境下であれば pH が低下しても β -FeOOH や γ -FeOOH が還元されないため, 亜硝酸イオンを加えても還元電流は大きくはならないと考えられるが, 亜硝酸リチウムには保水効果もあるため, 比較的乾燥した環境下でも亜硝酸リチウムを添加することによりコンクリート中に

β -FeOOH や γ -FeOOH の還元に必要な水が存在するかどうかについては今後さらに検討していく必要がある。

さらに、腐食した鋼材ではさび層に高濃度の塩化物イオンが濃縮している場合もあり、このような場合には、コンクリート中の塩化物イオン量を用いて亜硝酸イオンの効果を評価することが難しいと考えられる。例えば図-12は、実構造物の床版から取り出した鋼材に生じていたさび層中の鉄および塩化物イオンの EPMA 分析結果である。図を見ると、さび層中に高濃度の塩化物イオンが濃縮している様子が確認できる。この床版コンクリート中の塩化物イオン量は 1.2kg/m^3 程度であり、塩化物イオン量としては多くはないが、この構造物の場合には塩化物イオン量 1.2kg/m^3 に対してモル比 1.0 の亜硝酸イオンを添加しても局部的に十分な腐食抑制効果が得られない可能性も考えられる。このように実構造物では塩化物イオンが鋼材表面に均一に分布していないことは多いと考えられ、そのような場合には、図-13 に示すように亜硝酸イオンが十分な腐食抑制効果を発揮する箇所では電位が高く、亜硝酸イオン量が不十分な箇所では電位が低いことによるマクロセル腐食が生じる可能性もあると考えられる。ただし、図-13 に示すように、生じるマクロセル電流の大きさはコンクリート抵抗 (IR) に大きく依存しており、局部的な亜硝酸イオンの効果の違いがマクロセル腐食を引き起こすかどうかについてはコンクリート抵抗も含めた議論が必要である。

5. 結論

本研究では、亜硝酸リチウムの添加方法や鋼材の腐食状態を要因として、モルタル中の鋼材の分極試験を行った。その結果、亜硝酸イオンは酸化剤として鋼材を不動態化させるのではなく、鋼材表面に吸着することにより鉄の溶解を妨げて腐食抑制効果を発揮する可能性が示された。腐食鋼材については、亜硝酸イオンの添加による鋼材表面の pH 変化により、生じている腐食生成物が複雑な還元挙動を示す可能性が考えられ、腐食鋼材への亜硝酸イオンの効果については今後さらに検討が必要であると考えられる。

謝辞

本研究を行うに当たり、京都大学大学院卒業生（現北陸ガス（株））の内藤智大氏、京都大学大学院修士課程の金光俊徳氏、極東興和（株）の江良和徳氏、福徳技研（株）の徳納武使氏、住友大阪セメント（株）の中村士郎氏、（株）中研コンサルタントの五十畑達夫氏および北之防敏成氏に多大なるご協力をいただいた。ここに謝意を表したい。

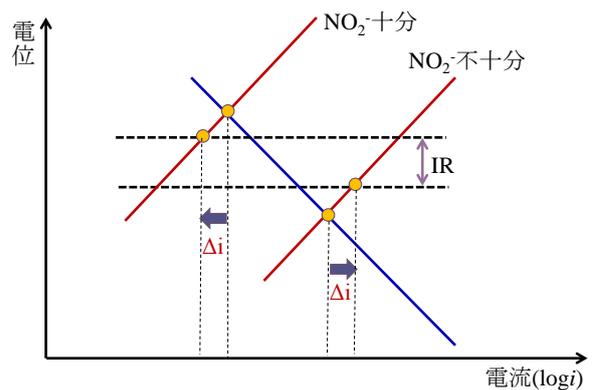


図-13 亜硝酸イオンの効果の違いによるマクロセル腐食発生概念

参考文献

- 1) 高谷哲, 内藤智大, 須藤裕司, 山本貴士, 宮川豊章: 亜硝酸イオン濃度勾配がマクロセル腐食に与える影響に関する基礎的研究, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, Vol.12, pp.483-488, 2012
- 2) 内藤智大, 高谷哲, 須藤裕司, 山本貴士, 宮川豊章: LiNO₂ 圧入工法における NO₂⁻の濃度分布に関する研究, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, Vol.13, pp.529-534, 2013
- 3) 高谷哲, 中村士郎, 山本貴士, 宮川豊章: コンクリート中の鉄筋の腐食生成物の違いがひび割れ発生腐食量に与える影響, 土木学会論文集 E2, Vol.69, No.2, pp.154-165, 2013
- 4) 浜幸雄, 千歩修, 秋田竜: コンクリート中の鋼材腐食に及ぼす亜硝酸イオンおよび塩化物イオン濃度の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.22, No.2, pp.55-60, 2000
- 5) 荒牧國次: 腐食抑制剤の作用 (その 2), 材料と環境, Vol.56, No.7, pp.292-300, 2007
- 6) 望月紀保, 大谷俊介, 小林浩之, 若林徹, 曾根幸宏, 仲谷伸人: コンクリート中鋼材に対する亜硝酸塩の防食機構に関する検討, 第 57 回材料と環境討論会, pp.410-413, 2010
- 7) 西澤彩, 高谷哲, 中村士郎, 宮川豊章: 腐食生成物の違いがひび割れ幅と腐食量の関係に与える影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, pp.1051-1056, 2013
- 8) 荒牧國次: 硬いおよび軟らかい酸塩基の法則に基づいて解釈した鉄不動態被膜破壊に及ぼす陰イオンの影響, 材料と環境, Vol.62, No.12, pp.501-504, 2013
- 9) R. M. Cornell, U. Schwertmann: The Iron Oxide