

# 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 およびその効果に関する基礎的研究†

高谷 哲\* 須藤 裕司\*\* 内藤 智大\*  
江良 和徳\*\*\* 山本 貴士\* 宮川 豊章\*

## Basic Study on Corrosion Controlling Mechanism of Nitrite Ion and Its Effectiveness in Concrete

by

Satoshi TAKAYA\*, Yuhji SUDOH\*\*, Tomohiro NAITO\*

Kazunori ERA\*\*\*, Takashi YAMAMOTO\*, Toyoaki MIYAGAWA\*

Lithium nitrite injection method has been employed in recent years to prevent ASR due to the presence of lithium ion. Meanwhile, in the presence of nitrite ion, lithium nitrite is also expected to inhibit steel corrosion in concrete when water, oxygen and chloride ion may ingress through ASR-induced cracks. Consequently, lithium nitrite is applied to repair concrete section either combined in patching material or being a coating material.

Despite of its widespread application, quite a few problems on corrosion-inhibiting mechanism of nitrite ion have not been fully understood yet. How to evaluate the effect of nitrite ion and its related risk of macro-cell corrosion is among them. Purpose of this study is to investigate the corrosion-inhibiting mechanism of nitrite ion based on polarization tests of steel bars corroded under various kinds of corrosion conditions. A further discussion on the application of nitrite ion is present upon the test results.

### Key words:

Concrete, Reinforcement steel, Corrosion, Corrosion prevention, Repair

## 1 緒 言

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、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こととする。さらに、亜硝酸リチウムを圧入により添加した場合や断面修復部に添加した場合に生じるマクロセル電流の計測を行い、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を行った。

## 2 亜硝酸イオンの腐食抑制メカニズム

### 2・1 実験概要

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 の磨き丸鋼（SS400）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 Fig.1 に示す。

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

† 原稿受理 平成26年2月10日 Received Feb.10, 2014 ©2014 The Society of Materials Science, Japan

\* 正 会 員 京都大学大学院工学研究科 社会基盤工学専攻 〒615-8540 京都市西京区京都大学桂  
Dept. of Civil and Earth Resources Eng., Kyoto Univ., Nishikyo-ku, Kyoto 615-8540.

\*\* 日産化学工業(株) 化学品事業部基礎化学品営業部 〒101-0054 東京都千代田区神田錦町  
Nissan Chemical Industries, Ltd., Chemicals General Div., Basic Chemicals Dep., Chiyoda-ku, Tokyo 101-0054.

\*\*\* 極東興和(株) 営業本部補修営業課 〒732-0052 広島市東区光町  
Kyokuto-Kowa Corporation, Higashi-ku, Hiroshima 732-0052.

の3種類とした。乾湿繰返しについては、温度40℃相対湿度90%の環境下で6日間存置した後、1日間の乾燥を2週間繰返すことにより行った。塩水散布は3%のNaCl水溶液を1日5回散布することを1週間行った。腐食鉄筋は上記の方法により事前に腐食させたものを打設時に用いた。なお、筆者らはこれまで鋼材の腐食生成物について検討を行っており、乾湿繰返しにより腐食させた場合には $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が主に生成するが、 $\gamma\text{-FeOOH}$ も生成すること、塩水散布により腐食させた場合には $\beta\text{-FeOOH}$ や $\gamma\text{-FeOOH}$ が主に生成することなどを報告している。

モルタルには練り混ぜ時に $10\text{kg/m}^3$ 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<sup>2)</sup>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 $200\text{g/m}^2$ としている。なお、乾湿繰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Table 1に示す。

分極試験は、鉄筋近傍のモルタルの含水率を一定に保つために30分間飽和水酸化カルシウム中に浸漬した後、Fig.2に示す方法で行った。電位の走査速度は $20\text{mV/min}$ とし、自然電位からまずカソード側に $-150\text{mV}$ まで分極させた後、アノード側に $150\text{mV}$ 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、 $\text{Ag}/\text{AgCl}$ を用いた。亜硝酸イオンを塗布により添加した供試体については、塗布後1週間後に分極試験を行った。なお、一般的にTafel領域は過電圧 $100\text{mV}$ 程度で現れるとされているが、コンクリート中における鋼材に対して分極試験を行うと、Fig.3に示すようにIR降下の影響が現れる。本研究で利用したモルタルのかぶり厚は $10\text{mm}$ と小さく設定しているため、 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度の電流密度におけるIR降下は $50\text{mV}$ 程度であると仮定して過電圧を $150\text{mV}$ と設定している。また、本研究では正確な腐食速度を求めることを目的とはしていないため、IR降下の影響を除去した後、Tafel勾配 $\beta_a, \beta_c=60\text{mV}$ としてTafel領域を評価している。

## 2・2 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Fig.4に示す。既往の研究によると<sup>3,4)</sup>、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。亜硝酸イオンが酸化剤として働いた場合には自身は還元されるため、還元電流が増大するはずであるが、還元電流の変化が見られなかった原因として以下の2つが考えられる。(1)亜硝酸イオンが酸化剤として作用しておらず、例えば吸着など別のメカニズムで効果を発揮している。(2)亜硝酸イオンが作用してから分極試験を行うまで時間が経過しているため、酸化作用が終わっている。現段階では酸化剤として効果を発揮しているのか、あるいはそれ以外のメカニズムで効果を発揮しているのかは明言できない。

添加方法の違いを見てみると、事前混入したものに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。なお、現場で施工を行う際には $200\text{g/m}^2$ が物理的に供給可能な最大量であるとされているが、こ

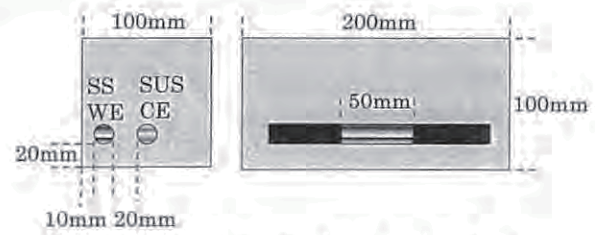


Fig.1 Specimen for Polarization Test.

Table 1 List of Specimen.

| Specimen Name | Application of $\text{NO}_2^-$ | Corrosion of Steel | $\text{Cl}^-$     |
|---------------|--------------------------------|--------------------|-------------------|
| NN            | Non (N)                        | Non (N)            | $10\text{kg/m}^3$ |
| MN            | Pre-mix (M)                    | Non (N)            | $10\text{kg/m}^3$ |
| PN            | Penetration (P)                | Non (N)            | $10\text{kg/m}^3$ |
| NW            | Non (N)                        | Wet and Dry (W)    | Non               |
| MW            | Pre-mix (M)                    | Wet and Dry (W)    | Non               |
| NS            | Non (N)                        | Salt Spray (S)     | $10\text{kg/m}^3$ |
| MS            | Pre-mix (M)                    | Salt Spray (S)     | $10\text{kg/m}^3$ |

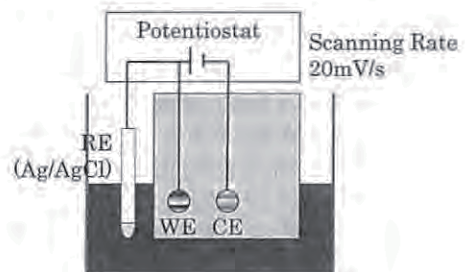


Fig.2 Polarization Test.

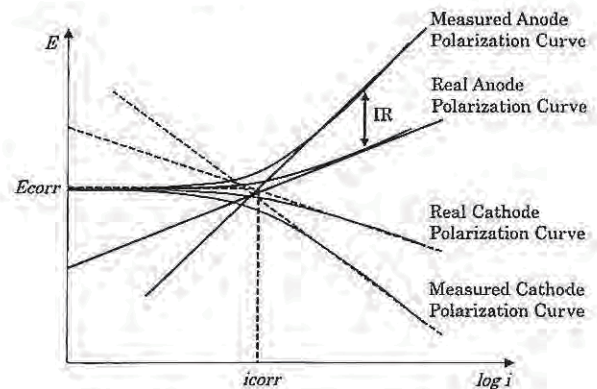


Fig.3 Influence of Concrete resistance (IR) on Measured Polarization Curve.

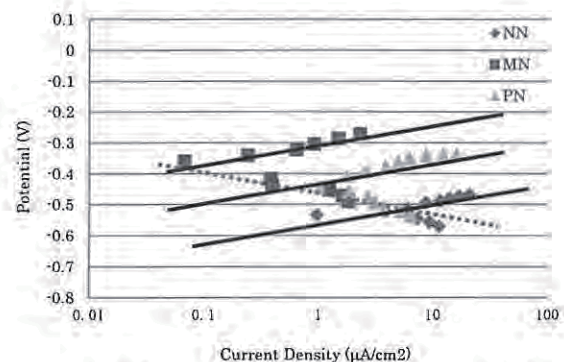


Fig.4 Influence of Application Method of  $\text{NO}_2^-$ .

れは亜硝酸リチウムの保水性が高いために、ある程度亜硝酸リチウムがコンクリート内部に供給されるとそれ以上の水分移動が起こりにくいためであると考えられる。

### 2・3 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Fig.5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緻密な $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が安定しやすく、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ がアノードの拡散抵抗になりアノード電流が抑制されたと考えられる。塩水散布により腐食させた場合にはさび層の主成分は $\text{Fe}_3\text{O}_4$ よりも粗い $\beta\text{-FeOOH}$ および $\gamma\text{-FeOOH}$ であるが、 $2.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 付近に拡散抵抗が現れており、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ほどではないが、ある程度のアノード拡散抵抗になったためにアノード電流が抑制されたと考えられる。一方、カソード電流を見てみると、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 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 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、通常の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。塩水散布で腐食させた場合には $\gamma\text{-FeOOH}$ の生成量が多く、 $\beta\text{-FeOOH}$ 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るため<sup>5)</sup>、より大きな還元電流が生じると考えていたが、還元電流の変化は確認されなかった。これは $\beta\text{-FeOOH}$ や $\gamma\text{-FeOOH}$ の還元が生じなかったことを表している。 $\text{FeOOH}$ 系さびの還元は、pHや水、様々なイオン、電位などの影響を受けるため、明確には分らないが、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可能性があると考えられる。鋼材表面のpH低下は、腐食反応における $\text{OH}^-$ の消費と拡散による供給のバランスで決まるため、腐食速度が大きな環境下では $\text{OH}^-$ の消費速度が速く、pHが低下しやすいと考えられる。

### 2・4 乾湿繰り返しにより腐食した鋼材への亜硝酸イオンの効果

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Fig.6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、亜硝酸イオンが鋼材周辺のpH環境などを変化させ $\gamma\text{-FeOOH}$ の還元量が低下したと考えられる。

### 2・5 塩水散布により腐食した鋼材への亜硝酸イオンの効果

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Fig.7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。このことから、亜硝酸イオンを添加することにより鋼材周辺の環境が変化したため

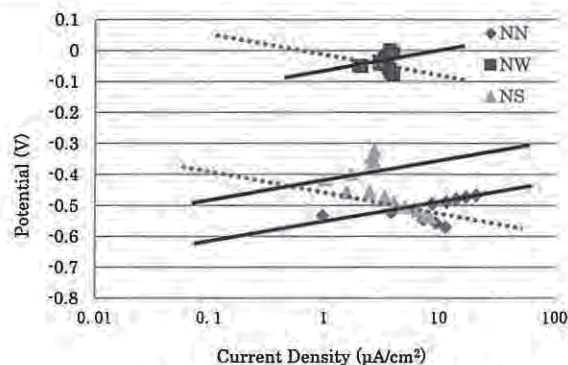


Fig.5 Influence of Corrosion Type.

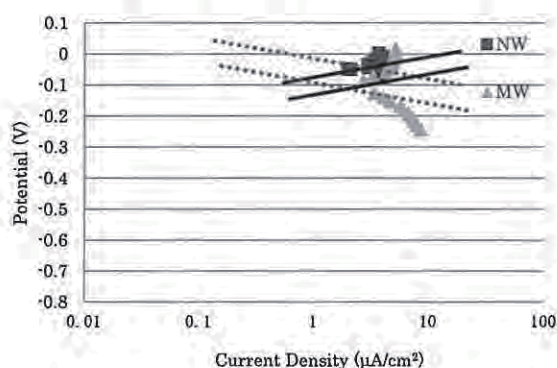


Fig.6 Effect of  $\text{NO}_2$  for Steel Corroded by Wet-dry Cycle Test.

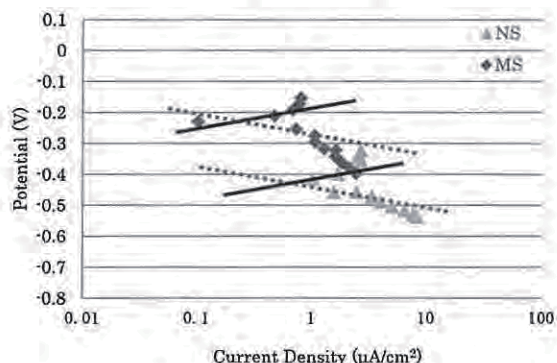


Fig.7 Effect of  $\text{NO}_2$  for Steel Corroded by Wet-dry Cycle Test.

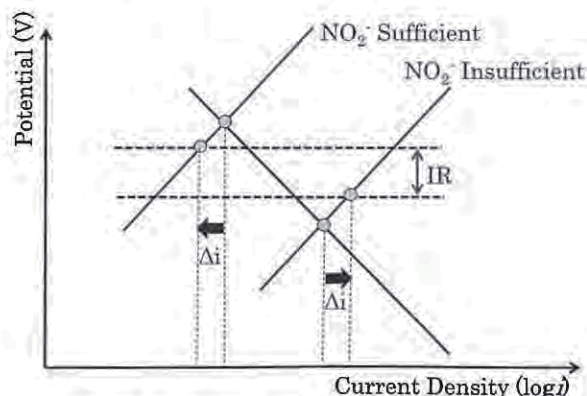


Fig.8 Mechanism of Macrocell Corrosion Induced by difference of  $\text{NO}_2$  Concentration.