

論文 水溶液とコンクリート細孔溶液における鉄筋防錆剤の防食に関する解析的研究

山城 博隆*¹・太田 和宏*²・岡田 一興*³・鳥取 誠一*⁴

要旨：亜硝酸イオン (NO_2^-) の鉄筋防錆効果を研究した著者ら¹⁾ の水溶液実験結果と浜ら²⁾ のコンクリート細孔溶液を調べた結果において、鉄筋防錆効果をもたらす亜硝酸イオンと塩化物イオン (Cl^-) とのモル比には大きな差があった。そこで電解質溶液の固有な性質を表すイオン強度とDebye-Hückel理論拡張式を用いて各イオンの活量係数を算出し、水溶液と細孔溶液中の亜硝酸イオンと塩化物イオンの活量からモル比の検討を行った。その結果、細孔溶液中で鉄筋防錆効果をもたらす最小活量比とイオン強度の関係式を用いて水溶液実験での最小モル比を推定できることが確認された。

キーワード：亜硝酸イオン, 塩化物イオン, モル比, 活量比, イオン強度

1. はじめに

古くから亜硝酸イオン (NO_2^-) は、アノード型防錆剤として知られている。特に、塩化物イオン (Cl^-) を含むコンクリートに対しての効果も多く、研究者³⁾ によって確認されており、その効果の指標として亜硝酸イオンと塩化物イオンのモル比 ($M = M_{\text{NO}_2} / M_{\text{CL}}$) として表されている。

このモル比について、塩化物イオンと亜硝酸イオンを混入させた浜ら²⁾ の促進劣化試験では配合上のモル比が0.8以上で鉄筋防錆効果があり、この時の細孔溶液中のモル比は図-1からわかるように1.8以上と推定される。

一方、著者ら¹⁾ が実施した水溶液実験では、鉄筋が不動化する自然電位はpHに依存し、pHが12~13ではモル比が0.14~0.35であることが確認されており、先の研究成果と対比して5~13倍程度小さな値となっている。

この細孔溶液と水溶液中での鉄筋防錆効果をもたらす最小モル比（以下、防錆モル比と称す）の相違を明らかにするために、電解質溶液中

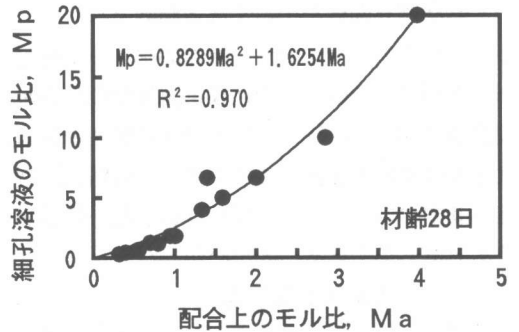


図-1 配合上と細孔溶液とのモル比の関係 (浜ら²⁾ の実験結果)

のイオン間の静電的相互作用を考慮し、電解質溶液の固有な性質を表すイオン強度と Davis や Bromley⁴⁾ の活量係数を求める拡張式を用いて各イオンの活量を求めた。

本解析的研究は、各々の実験での溶液における亜硝酸イオンと塩化物イオンの活量比の検討を行ない、水溶液実験でのイオン強度から水溶液中での防錆モル比を推定できることを明らかにしたものである。

* 1 明星工業 (株) 技術統括部 CR課 工修 (正会員)
 * 2 明星工業 (株) 技術統括部 CR課 (正会員)
 * 3 明星工業 (株) 技術統括部 CR課課長 (正会員)
 * 4 (財) 鉄道総合技術研究所 構造物技術研究部 主任研究員 (正会員)

2. 既往の研究結果概要

2. 1 細孔溶液実験結果²⁾

浜らは鉄筋腐食促進剤として5水準の塩化カルシウム(CaCl₂)および鉄筋防錆剤として4水準の亜硝酸カルシウム(Ca(NO₂)₂)を混入した鉄筋コンクリート供試体を作製し、オートクレーブ法を用いて促進腐食試験を行ない、鋼材防食に関するモル比の検討を行っている。

この研究の中で、材齢28日経過したコンクリート供試体に促進腐食試験を実施し、細孔溶液中の亜硝酸イオンと鉄筋腐食面積の関係を調べられた結果を図-2に示す。この結果、混入された塩化物イオン量が多いと鉄筋腐食面積が大きく、また細孔溶液中の亜硝酸イオン濃度が多いと鉄筋腐食面積が小さくなる傾向となっている。これらのデータの指数回帰曲線より、塩分総量規制値 0.3kg/m³ の比較供試体での鉄筋腐食面積率 3.6%に抑える最小の亜硝酸イオン濃度を求めた結果を表-1に示す。この結果、細孔溶液中の塩化物イオン量が多いと最小亜硝酸イオン量も多くなることがわかった。

2. 2 水溶液実験結果¹⁾

著者らは図-3に示すように、イオン交換水300gに水酸化ナトリウム(NaOH)と鉄筋腐食剤として塩化ナトリウム(NaCl)を添加した後に炭酸ガスを吹き込んでpH調整を行った。その後、防錆剤として任意の量の40%亜硝酸リチウム溶液(LiNO₂)を添加してモル比を8水準に設定し、ビーカー中の鉄筋腐食目視観察および自然電位値より防錆モル比の検討を行った。その結果、各pHにおける防錆モル比は、モル比と自然電位増加量との関係をFreundlichの吸着等温式に適用し、フラード電位に至らせるモル比として導くことができた。図-4に示すように防錆モル比は、pHの一次関数(式(1))として近似することが可能であり、pH12~13の間での防錆モル比は、0.14~0.35であることが確認された。

$$Mr = 2.943 - 0.216 \text{ pH} \quad (1)$$

ここに、Mr : 防錆モル比

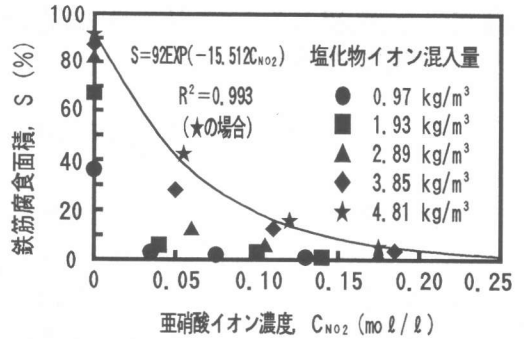


図-2 細孔溶液中の亜硝酸イオン濃度と鉄筋腐食面積との関係

表-1 細孔溶液中の各イオン濃度

塩化物イオン濃度(mol/L)	最小亜硝酸イオン濃度(mol/L)
0.010 (0.97)	0.052
0.030 (1.93)	0.083
0.070 (2.89)	0.136
0.0967 (3.85)	0.180
0.173 (4.81)	0.209

() 内は、塩化物イオン混入量, kg/m³

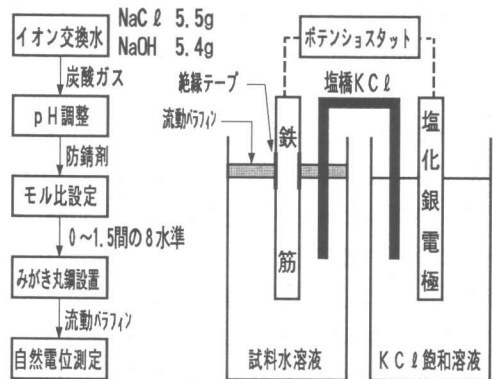


図-3 水溶液実験フローと実験概略図

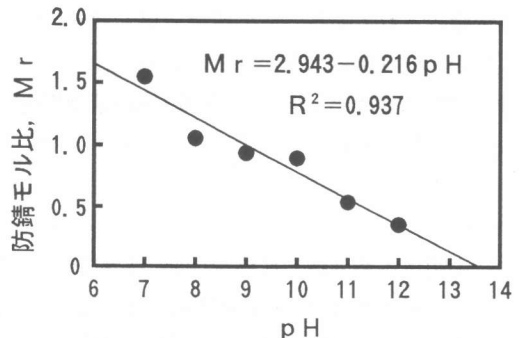


図-4 pHと最小モル比との関係

3. 解析方法

3. 1 活量

一般的な水溶液中の強電解質は、希薄水溶液中で完全に解離して陽イオンと陰イオンとに別れてある程度自由に運動できるが、濃度が高くなるにつれて陽イオンと陰イオンとの間に静電的相互作用が発生し、その一部があたかも未電離のようにふるまう現象が生じる。

濃度Cの電解質溶液について、その濃度を適当な手法で化学分析すると、測定される濃度は一般的に濃度Cより若干低くなる傾向にある。この時の濃度をG. N. Lewisによって活量と名付けられ、活量aと濃度Cとの関係は式(2)で表される。

$$a_i = r_i C_i \quad (2)$$

ここに、 a_i : イオンiの活量 (mol/l)

r_i : イオンiの活量係数

C_i : イオンiの濃度 (mol/l)

3. 2 活量係数

活量係数rは、溶液中のイオン間の引力を補正する係数でイオンの総数ならびにそれらの電荷によって変化し、希薄溶液では活量係数rは1に等しく、活量aは濃度Cとなる。

しかしながら、コンクリートの細孔のような濃厚で共存イオンが存在するような溶液においては、活量係数rは1より小さい値となり、活量aは濃度Cより小さくなる。

希薄溶液の活量係数rはDebye-Hückel理論によるとイオンの電荷とイオン強度に依存し、式(3)により近似できる。

$$-\log r_i = \frac{A Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + B \alpha \sqrt{\mu}} \quad (3)$$

ここに、 Z_i : イオンiの電荷数

μ : イオン強度 (mol/l)

$$= \frac{1}{2} \sum (C_i Z_i^2)$$

α : イオンサイズパラメータ (cm)

A : $0.5091 \text{ mol}^{-1/2} \text{ dm}^{3/2}$

B : $0.3286 \times 10^8 \text{ mol}^{-1/2} \text{ dm}^{3/2}$

しかしながら、Debye-Hückel理論の適用範囲

は、イオン強度 μ が0.2までであり、コンクリート細孔のような濃厚溶液においては適用できない。そこで、濃厚溶液でも適用できる式(4)および式(5)の検討を行った。

式(4)のDavisの式は、Debye-Hückel理論式の右辺に0.1 μ を加えて補正したものであり、イオン強度 μ が0.6まで適用できる。

$$-\log r_i = \frac{A Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + B \alpha \sqrt{\mu}} + 0.1 \mu \quad (4)$$

一方、式(5)はBromley⁴⁾が提案する式でありイオン強度 μ が6まで適用できる。

$$-\log r_{\pm} = \frac{A |Z_+ Z_-| \sqrt{\mu}}{1 + B \alpha \sqrt{\mu}} - \frac{(0.06 + 0.6D) |Z_+ Z_-| \sqrt{\mu}}{(1 + 1.5\mu / |Z_+ Z_-|)^2} - D \mu \quad (5)$$

ここに、 $|Z_+ Z_-|$: 陽イオンと陰イオンとの電荷数の積の絶対値

r_{\pm} : 平均活量係数

D : 各塩類に対する定数

(文献⁴⁾の掲載数値を用いる)

3. 3 モル比と活量比との関係

鉄筋防錆効果表す指標のモル比は、配合上での比率や細孔溶液を希釈して活量係数 $r = 1$ でのイオン濃度比として評価が行われており、実際の有効濃度に対するものではない。

そこで、有効濃度による評価として活量を導入し、亜硝酸イオンと塩化物イオンの活量比で表すこととした。モル比と活量比の関係は、下記式(10)のようになる。

$$M = C_{\text{NO}_2} / C_{\text{CL}} \quad (6)$$

$$a = a_{\text{NO}_2} / a_{\text{CL}} \quad (7)$$

$$a_{\text{NO}_2} = r_{\text{NO}_2} C_{\text{NO}_2} \quad (8)$$

$$a_{\text{CL}} = r_{\text{CL}} C_{\text{CL}} \quad (9)$$

$$a = (r_{\text{NO}_2} / r_{\text{CL}}) M \quad (10)$$

ここに、M : モル比

a : 活量比, r : 活量係数

C : イオン濃度 (mol/l)

添字NO₂, CL : 亜硝酸, 塩化物イオン

4. 考察

4. 1 活量の算出

(1) 細孔溶液

活量を算出するにあたり、細孔溶液中に存在する各イオンをカルシウムイオン (Ca^{2+})、ナトリウムイオン (Na^+)、カリウムイオン (K^+)、硫酸イオン (SO_4^{2-})、水酸イオン (OH^-)、塩化物イオンおよび亜硝酸イオンの7種類とした。

活量の算出における各イオン濃度において、塩化物イオン、亜硝酸イオンと水酸イオンは、浜らの実測濃度を用い、また他のイオンについては、小林ら⁵⁾や川村ら⁶⁾の細孔溶液分析結果を参考にして表-2のように設定した。

これらの設定濃度から表-1に示す細孔溶液のイオン強度 μ は最大で 0.6 以下 (最大: 0.51) であるため、式(4)の Davis の式を用いて塩化物イオンと亜硝酸イオンの活量を算出した。その結果を図-5に示す。なお、式(4)中の各イオンサイズパラメータ α は 3×10^{-8} cm を用いた。

図-5より、各イオンの活量 (有効濃度) はイオン濃度に対して30~40%になることがわかった。

Uhlig⁷⁾ は硝酸イオン (NO_3^-) と塩化物イオンを含む水溶液中のステンレス材に対して、孔食の発生を抑える最小硝酸イオン量の検討を Freundlich 吸着等温式を用いて行っている。

イオンの競争吸着式は、以下のようにして導くことができる。

いま、溶液中に存在する塩化物イオン濃度を C_{CL} 、鉄筋防錆効果をもたらす最小アニオン濃度を C_{an} とすると、各々の鋼材に対する吸着式は、式(11)および式(12)のように表される。

$$m_1 = k_1 [C_{CL}]^{1/n_1} \quad (11)$$

$$m_2 = k_2 [C_{an}]^{1/n_2} \quad (12)$$

ここに、 m_1 : 塩化物イオンの吸着量

m_2 : アニオンの吸着量

k_1, k_2, n_1, n_2 : 定数

ここで、式(11)、(12)の両辺の比に対して対数をとると、式(13)ようになる。

表-2 細孔溶液中の各イオン濃度の設定値

イオン濃度 (mol/l)			
Ca^{2+}	0.005	SO_4^{2-}	0.005
K^+, Na^+	0.15	NO_2^-, Cl^-, OH^-	は実測値

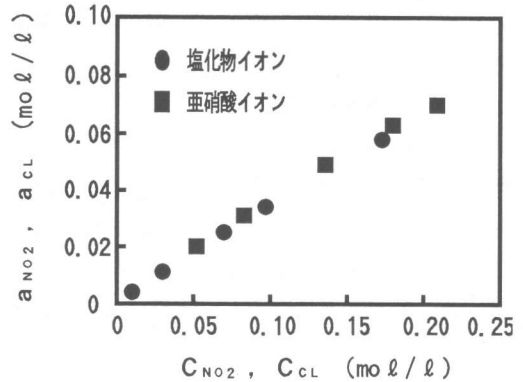


図-5 細孔溶液中の亜硝酸イオンおよび塩化物イオン濃度と活量との関係

$$\log [C_{CL}] = \frac{n_1}{n_2} \log [C_{an}] + n_1 \log \left(\frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{k_2}{k_1} \right) \quad (13)$$

Uhlig は鉄筋腐食剤と防錆剤との間には傾きが (n_1/n_2) の一次回帰直線が成り立ち、水溶液中の配合上の濃度よりも活量の方が良く近似できることを示している。

ここで式(13)の競争吸着式を用いて細孔溶液内最小亜硝酸イオンと塩化物イオンの活量の関係図を図-6に示す。この結果、最小亜硝酸イオンと塩化物イオンの活量は式(14)のように一次回帰直線に近似でき、亜硝酸イオンと塩化物イオンの鉄筋への競争吸着現象が細孔溶液内でも生じていることがわかった。

$$\log(a_{CL}) = 2.017 \log(a_{NO_2}) + 1.039 \quad (14)$$

ここに、 a_{NO_2} : 亜硝酸イオン活量 (mol/l)

a_{CL} : 塩化物イオン活量 (mol/l)

(2) 水溶液

水溶液中の活量を算出にあたり、水溶液実験で炭酸ガスを通していない pH12.6 におけるデータを用い、細孔溶液と同様な手法で塩化物イ

オンと亜硝酸イオンの活量を算出した。

水溶液実験でのイオン強度 μ は 0.6 以上 (最小: 0.763) であるため, 平均活量係数の算出は式(5)の Bromley の提案式を適用した。

なお, 塩化ナトリウムおよび水酸化ナトリウムの式(5)中の定数 D は文献⁴⁾ より引用し, 各々 0.06242, 0.048 とした。また, 亜硝酸リチウムについては文献に掲載されていないため, 硝酸リチウムの値である 0.08136 を採用した。

図-7 に水溶液中での濃度と活量の関係を示している。塩化物イオンに対しては, 一定量 (5.5 g の塩化ナトリウム) を添加しているため活量はほぼ一定で 0.187~0.199 をとり, 一方亜硝酸イオンは添加量の増加にともない活量も増加する傾向にある。また, 各イオンの有効濃度 (活量) は, イオン濃度に対して約65%になることがわかった。

4. 2 イオン強度と活量比の関係

水溶液実験では一定の塩化物イオン及び任意の亜硝酸イオン量であり, 実際の細孔溶液を完全には模擬していない。そこで, 実際に分析された細孔溶液の結果と水溶液実験結果を同一条件下とするために, 各溶液のイオン強度及び活量を導入して解析を行った。

図-8 に細孔溶液および水溶液中でのイオン強度 μ と活量比 a の関係図を示す。ここに示す細孔溶液での曲線は累乗回帰によって近似でき, イオン強度が大きくなるにつれて活量比が低下する傾向にある。この近似曲線は各イオン強度における最小活量比 (以下, 防錆活量比 a_r と称す) を表している。したがって, この近似曲線を上回る活量比は, 鉄筋防錆効果が現れる範囲になるものと考えられる。

水溶液のイオン強度-活量直線では, 塩化物イオン濃度一定で亜硝酸イオン量 (モル比を 0~1.5) を変化させているために, 亜硝酸イオン量が大きくなるとイオン強度及び活量比も大きくなる。亜硝酸イオン量が大きくなるにつれて水溶液の直線は, 鉄筋防錆範囲 (図中のハッチング部) に近づき, 任意の亜硝酸イオン量で鉄

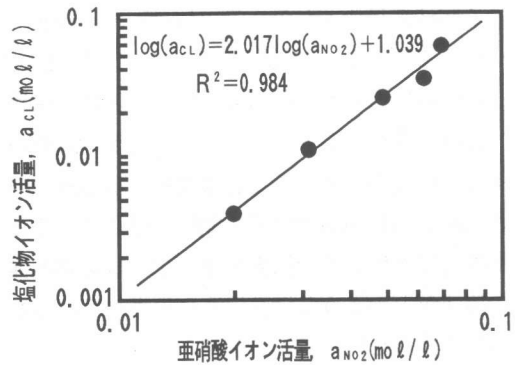


図-6 細孔溶液中の亜硝酸イオンと塩化物イオン活量との関係

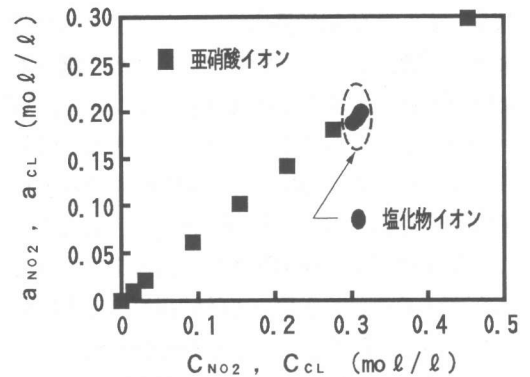


図-7 水溶液中の亜硝酸イオンおよび塩化物濃度と活量との関係

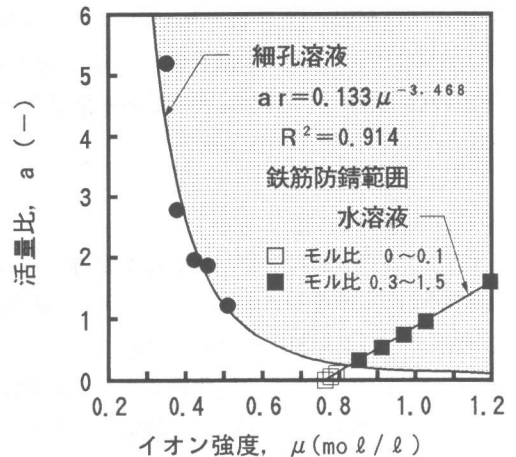


図-8 細孔溶液及び水溶液中のイオン強度と活量比との関係

筋防錆範囲に至ることとなる。したがって, 細孔溶液曲線と水溶液直線の交点が, 水溶液にお

ける防錆活量比となり、その値は $a_r=0.220$ となる。この値は、式(1)においてpH 12.6とした場合に得られる防錆モル比(=防錆活量比)の値と同じであった。つまり、各々の溶液のイオン強度を導入することにより、水溶液と細孔溶液中での鉄筋防錆効果を関係づけられることが確認できた。この結果を用いて、水溶液実験の溶液がどのような細孔溶液に相当しているものかの検討を行った。

図-9に細孔溶液中のイオン強度と配合上の塩化物イオン量との関係を示す。ここで、水溶液実験において防錆活量比 $a_r=0.220$ におけるイオン強度は、 $\mu=0.824$ であるため、図-9中の関係式より配合上の塩化物イオン量が、 $W=12.9 \text{ kg/m}^3$ となることがわかる。また、同様に水溶液のイオン強度 $\mu=0.824$ における塩化物イオン活量 ($a_{cl}=0.197$) とその活量に対して鉄筋防錆が働く亜硝酸イオン活量を求めることができる式(14)を用いて防錆活量比を算出すると、 $a_r=0.69$ となることがわかった。

つまり、この値は水溶液中の塩化物イオン活量値が細孔溶液中に存在している場合での防錆活量比となる。したがって、実際の配合上の塩化物イオン量が $W=12.9 \text{ kg/m}^3$ のコンクリートの細孔溶液中においては、防錆活量比が $a_r=0.69$ 以上の亜硝酸イオン量が必要であると推定される。

5. まとめ

既往の研究の細孔溶液と水溶液中の防錆剤の鉄筋腐食抑制効果をイオン強度を導入して解析した結果、以下の事柄が推測される。

- (1) 細孔溶液中に存在する塩化物イオンと亜硝酸イオンは、鉄筋に対して競争吸着を起こしている。その様子は Freundlich の競争吸着理論によって表され、この関係式より防錆活量比を求めることができる。
- (2) 塩化物および亜硝酸イオンを含んだコンクリート細孔溶液中の防錆活量比はイオン強度に依存し、イオン強度が大きくなるほどその値は小

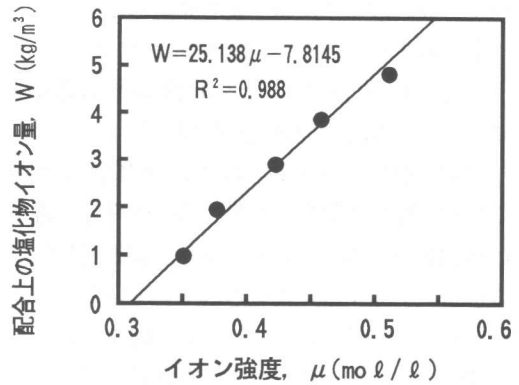


図-9 細孔溶液中のイオン強度と配合上の塩化物量との関係

さくなる傾向にある。

(3) 細孔溶液中の防錆活量比を用いて、任意の水溶液中での防錆モル比を推定することが可能ではあるが、イオン強度の影響により、防錆モル比が変動することが予測される。

(4) 配合上の塩化物イオン量 12.9 kg/m^3 のコンクリート中の細孔溶液では、防錆活量比が $a_r=0.69$ 以上の亜硝酸イオン量が必要である。

参考文献

- 1) 太田和宏, 山城博隆ほか: 水溶液モデル試験における防錆剤の鉄筋腐食抑制効果, 第43回日本学術会議材料研究連合講演論文集, pp. 59-60, 1999. 9
- 2) 浜幸雄, 千歩修ほか: 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, 2000
- 3) 堀孝廣, 山崎聡, 柳田佳寛: 防錆モルタルに関する研究, コンクリート工学論文集, Vol. 5, No. 1, 1994. 1
- 4) L. A. Bromley: Thermodynamic Properties of Strong Electrolytes in Aqueous Solution, AIChE J., Vol. 19, No. 2, pp. 313-320, 1973
- 5) H. Uhlig: Pitting of 18-8 Stainless Steel in Ferric Chloride Inhibited by Nitrates, Corrosion, 20, PP. 289-292, 1964
- 6) 小林一輔, 宇野祐一: コンクリートの炭酸化メカニズム, コンクリート工学論文集, Vol. 1, No. 1, pp. 37-49, 1990
- 7) 川村満紀, 谷川伸ほか: モルタル中の細孔溶液の組成からみた亜硝酸塩の鉄筋防錆効果, コンクリート工学論文集, Vol. 8, No. 1, pp. 75-83, 1997