

# 論文 コンクリート中の鋼材に対する亜硝酸イオンの電気化学的挙動と電気防食との併用効果

大谷 俊介<sup>\*1</sup>・望月 紀保<sup>\*2</sup>・若林 徹<sup>\*3</sup>・仲谷 伸人<sup>\*4</sup>

**要旨**：コンクリート環境中の鋼材に対する亜硝酸イオンの電気化学的挙動を解明するため塩化物イオンを含有する飽和酸化カルシウム水溶液中に亜硝酸化合物を添加し、鋼材のその水溶液中における自然電位、アノード・カソード分極曲線、AC インピーダンスの測定と生成する不動態被膜の分析を行った。その結果、亜硝酸イオンは鋼材の腐食箇所を選択的に作用することで腐食部の再不動態化を促進するため、電気防食と併用した場合には早期に防食電流密度を低減する効果があることが分かった。

**キーワード**：亜硝酸イオン、自然電位、分極曲線、AC インピーダンス、電気防食

## 1. はじめに

コンクリート中鋼材の防食を目的として亜硝酸イオン (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) を含む薬剤を鋼材に塗布したり断面修復材に添加するといった施工事例が増えている<sup>1)2)</sup>。また、その効果は激しい飛来塩分環境下においても 20 年間防食効果が持続していることから明らかである<sup>3)</sup>。しかし、これまでに NO<sub>2</sub><sup>-</sup>のコンクリート中鋼材に対する防食メカニズムは必ずしも明確になっておらず、とくに電気化学的観点での検討はほとんどない。そこで、本研究ではコンクリート中の鋼材に対する NO<sub>2</sub><sup>-</sup>の電気化学的挙動を調べ、さらに断面修復箇所のマクロセル対策などで当該コンクリートに対して電気防食を適用する場合の有効性を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 コンクリート模擬水溶液試験

コンクリート模擬水溶液試験では、表-1 に示す 2 種類の水溶液を使用した。試験液 1 は 0.5mass% の塩化物イオンを含有する飽和 Ca(OH)<sub>2</sub> 水溶液に 6.1mass% になるように LiNO<sub>2</sub> を添加した。それに対して試験液 2 には LiNO<sub>2</sub> を添加しなかった。なお、LiNO<sub>2</sub> の濃度を 6.1mass% としたのは、当該薬剤の仕様（水溶液ベースの濃度）に合わせたためである。供試片は炭素鋼のみがき試験片 (SS400, 供試面積 9.48cm<sup>2</sup>) を用い、試験液 1 および試験液 2 に浸漬した試験片をそれぞれ TP1, TP2 と称することにする。

試験期間中自然電位の経時変化測定を継続し、22 時間経過後、AC インピーダンスの周波数特性とカソード分極曲線を測定した。71 時間後、アノード分極曲線を測定した際、TP2 に孔食が発生したことから、両試験片の腐

表-1 供試試験液

試験液組成	
試験液 1	LiNO <sub>2</sub> 6.1mass%, Cl <sup>-</sup> 0.5mass% 含有飽和Ca(OH) <sub>2</sub> 水溶液
試験液 2	Cl <sup>-</sup> 0.5mass% 含有飽和Ca(OH) <sub>2</sub> 水溶液

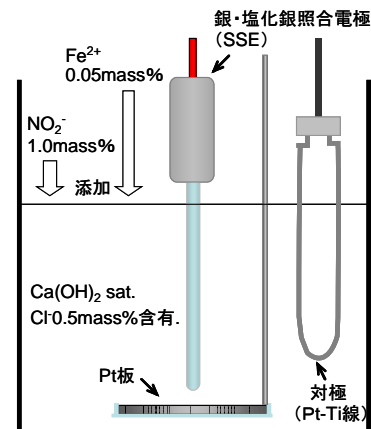


図-1 Fe<sup>2+</sup>に対するNO<sub>2</sub><sup>-</sup>の酸化作用実験

食速度を比較するために AC インピーダンスの周波数特性を測定した。その後、腐食した試験片 TP2 に対する LiNO<sub>2</sub> の添加効果、また、LiNO<sub>2</sub> を含有する環境下で生成した不動態皮膜を有する TP1 が LiNO<sub>2</sub> を含まない環境下でどのような電気化学的挙動を示すかを評価するために、TP1 と TP2 の入れ替え、それぞれの環境での自然電位の経時変化測定を再開した。

約 65 時間後（試験開始から 138 時間後）、異なる環境下に移行後の電気化学的特性を評価するために AC インピーダンスの周波数特性とアノード分極曲線の測定を行った。なお、照合電極には銀・塩化銀電極 (SSE) を

\*1 (株) ナカボーテック 技術研究所 博士 (工) (正会員)  
 \*2 (株) ナカボーテック 技術研究所 博士 (工)  
 \*3 (株) ナカボーテック 技術研究所 修士 (工)  
 \*4 (株) ナカボーテック 技術研究所

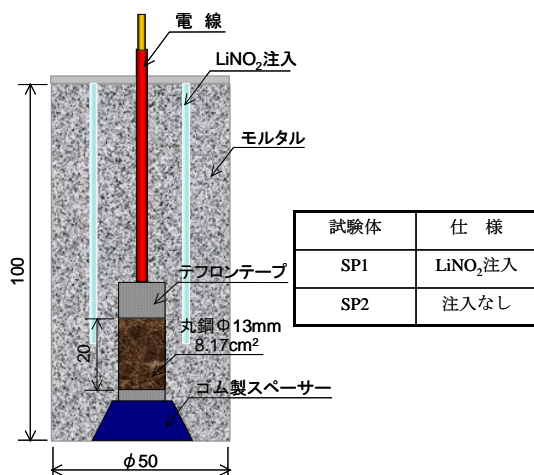


図-2 モルタル試験体

使用したが、本稿では飽和硫酸銅電極（CSE）基準に換算して表記する。

## 2.2 Fe<sup>2+</sup>に対する NO<sub>2</sub><sup>-</sup>の酸化作用

2.1の試験結果から NO<sub>2</sub><sup>-</sup>は不動態化している鋼材表面に対して顕著な酸化作用を示さなかったのに対し、腐食試験片に対して再不動態化作用を示したことから、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>の2価の鉄イオンに対する酸化作用を検討した。試験では、図-1に示すように0.5mass%のCl<sup>-</sup>を含有する飽和Ca(OH)<sub>2</sub>水溶液を入れた容器の底にPt板(供試面積1cm<sup>2</sup>)を設置し、-525mV(vs,CSE)の定電位カソード電解を実施した。その状態でNaNO<sub>2</sub>粉末3g(完全溶解時のNO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度として1.0mass%相当)、続いて硫酸鉄(II)粉末0.5g(完全溶解時の鉄イオン濃度として0.5mass%相当)をPt板表面に向けて添加し、それぞれの操作にともなう電解電流の変化を測定した。また、NaNO<sub>2</sub>のみの添加で硫酸鉄(II)を加えない場合の測定も実施した。

## 2.3 不動態被膜の分析

飽和Ca(OH)<sub>2</sub>水溶液中で鋼材表面に生成する不動態被膜の組成がNO<sub>2</sub><sup>-</sup>の有無により違いがあるか否かを検討した。試験では、ブラスト処理後の炭素鋼(SS400)をエメリー紙で600番まで乾式研磨し、1M塩酸中で3分、10<sup>-3</sup>M塩酸中で1分酸洗後にNaNO<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度0.5mass%相当)を添加した飽和Ca(OH)<sub>2</sub>水溶液に浸漬して、約5日間経過後にXPS分析に供した。また、飽和Ca(OH)<sub>2</sub>水溶液のみでNaNO<sub>2</sub>を添加しない場合の測定も実施した。なお、XPS分析では深さ方向の組成変化をAr<sup>+</sup>スパッタによって測定した。

## 2.4 モルタル試験

水溶液試験の結果を踏まえ、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>と電気防食の併用効果についてモルタル試験体を用いて検討した。モルタル試験体はW/C=50%としてCl<sup>-</sup>濃度が10kg/m<sup>3</sup>になるようにNaClを混入し、図-2に示すように丸鋼(SS400、供試面積8.17cm<sup>2</sup>)を配置して2体作製した。それらの試験

体は試験に供試する前にアノード電解(2μA/cm<sup>2</sup>, 52日間)によって丸鋼を腐食させ、そのうち1体の試験体の上部をドリルによって4箇所削孔してLiNO<sub>2</sub> 25mass%水溶液を3.5ml注入した。なお、もう1体の試験体にはLiNO<sub>2</sub>は注入しなかった。ここではLiNO<sub>2</sub>を注入した試験体をSP1、注入しないものをSP2と称することにする。注入してから2日後に各試験体の鉄筋の自然電位から100mVカソード分極した電流密度で定電流通電を開始した。通電はプラスチック製の容器で行い、対極には白金めっきチタン線を使用した。なお、試験体下端から80mm程度まで海水を入れた。通電期間中は鉄筋のインスタンオフ電位を測定し、任意で通電をオフにして4時間後の復極量を測定した。復極量測定後は、その電位から100mVシフトした電流密度において通電を再開した。また、通電前と通電21日目、55日目にはインピーダンスの周波数特性とアノード・カソード分極曲線を測定した。

## 3. 実験結果

### 3.1 コンクリート模擬水溶液試験

試験期間中継続して測定した試験片の自然電位の経時変化を図-3に示す。NO<sub>2</sub><sup>-</sup>の有無によらず両試験片ともに経時的に貴方向に変化した。これは図-4の浸漬22時間後のインピーダンスの周波数特性が高耐食性を示す挙動を示していることから明らかのように不動態化過程に起因する電位変化であると思われる。低周波数端のインピーダンスはTP1がTP2よりも若干大きく、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>の添加は耐食性の向上に寄与していることが分かる。また、カソード分極特性は図-5に示すようにNO<sub>2</sub><sup>-</sup>の影響はほとんど認められなかった。一般的に亜硝酸系のインヒビターは、大きなカソード復極により当該金属材料を不動態化させるのが一般的である<sup>4)</sup>がみがき鋼を用いた本系ではその挙動は認められなかった。

浸漬71時間後に測定したアノード分極曲線の測定結果を図-6に示す。TP2は-75mV(vs,CSE)近傍で孔食の発生と思われる電流の増加が認められ、試験終了後の試験片にも孔食の痕跡が認められた。一方で、TP1は600mV(vs,CSE)近くの高電位まで掃引したにも拘らず、試験片には孔食は発生しなかった。なお、500mV(vs,CSE)以上における電流の増加は水の電気分解による酸素発生反応であると思われる。これらの結果は、適正なLiNO<sub>2</sub>を含有する環境下では、Cl<sup>-</sup>を含有する環境下においても鋼材に腐食は発生せず、その主たる要因はカソード分極特性よりもアノード分極特性に起因することを示している。

図-7にアノード分極曲線測定後に実施したACインピーダンスの周波数特性を示す。孔食が発生したTP2は

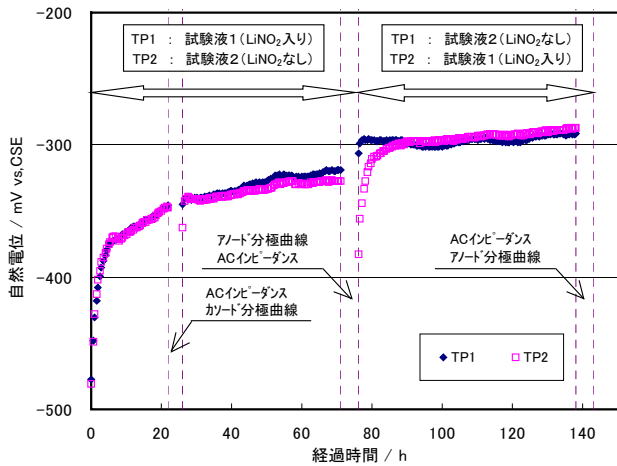


図-3 自然電位の経時変化

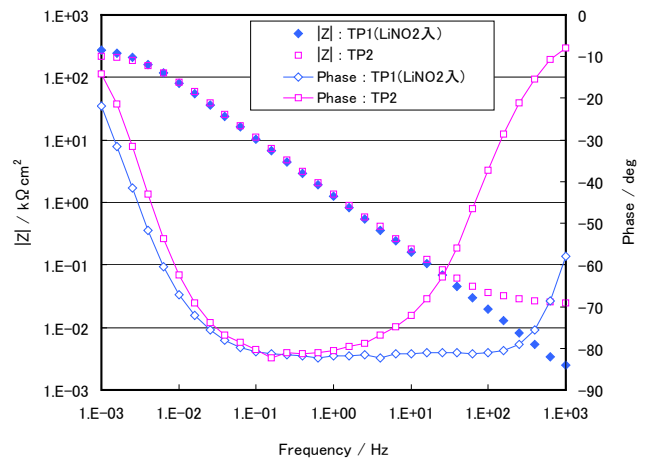


図-4 ACインピーダンスの周波数特性(浸漬 22h 後)

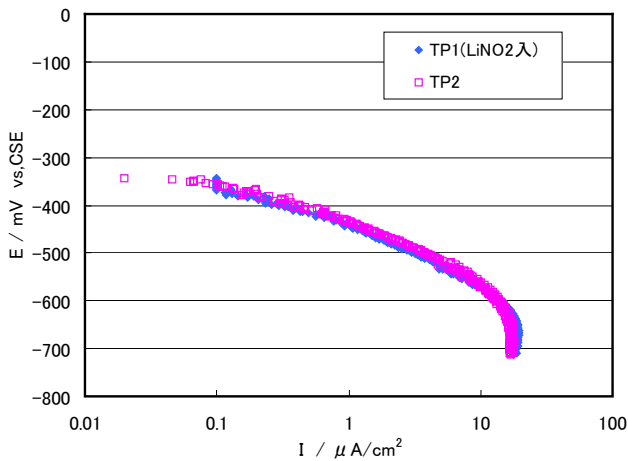


図-5 カソード分極曲線(浸漬 22h 後)

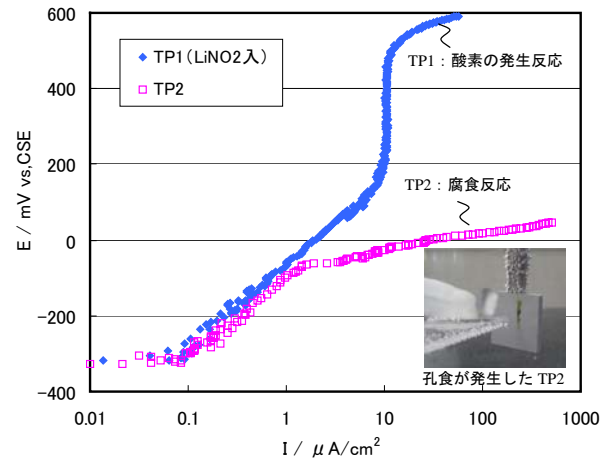


図-6 アノード分極曲線(浸漬 71h 後)

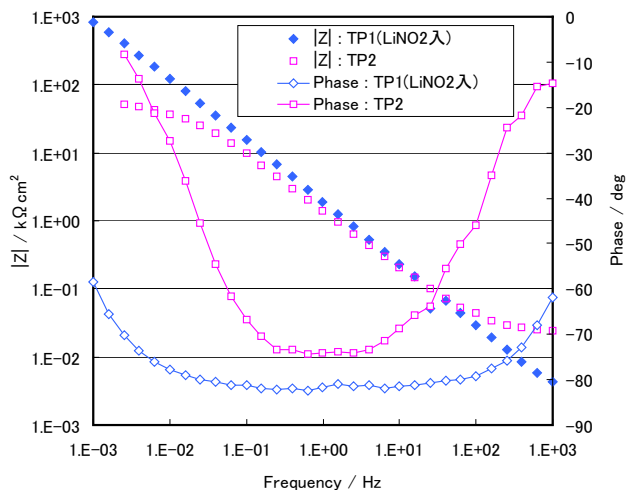


図-7 ACインピーダンスの周波数特性  
(アノード分極曲線測定後)

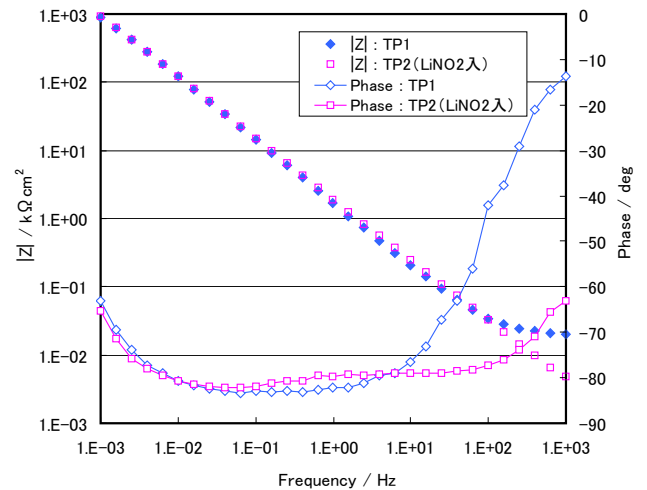


図-8 インピーダンスの周波数特性(試験片入れ替え後)

低周波数端のインピーダンスが低下しており、インピーダンス挙動でも腐食の発生を確認できた。

次に、腐食した TP2 を  $\text{LiNO}_2$  が含まれる試験液 1 に、

TP1 を  $\text{LiNO}_2$  が含まれない試験液 2 に入れ替えてから 65 時間後に AC インピーダンスの周波数特性、アノード分極曲線の順で測定した結果を図-8、図-9 に示す。両図よ

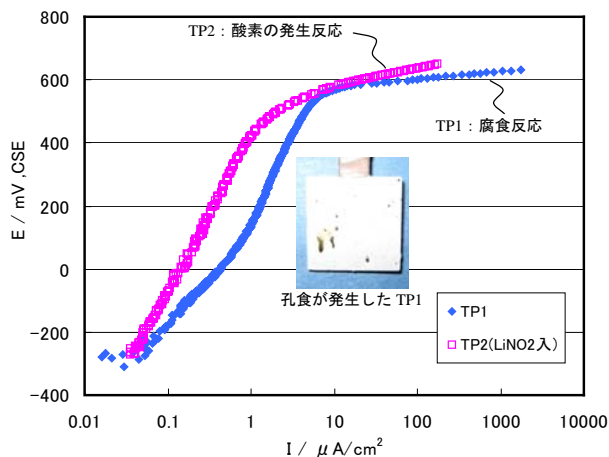


図-9 アノード分極曲線 (試験片入れ替え後)

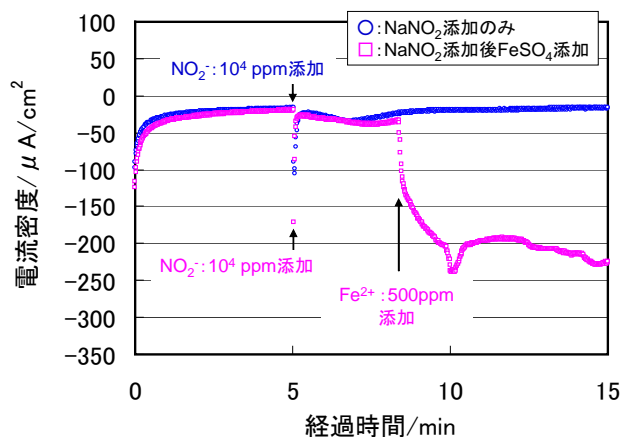


図-10 定電位カソード電解しているPt板表面にNaNO<sub>2</sub>およびFeSO<sub>4</sub>を添加した場合の電解電流の変化

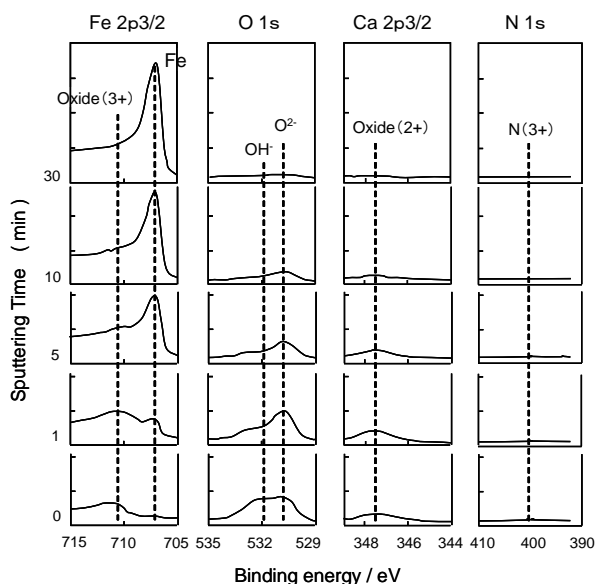


図-11 鋼材不動態被膜のXPS分析結果

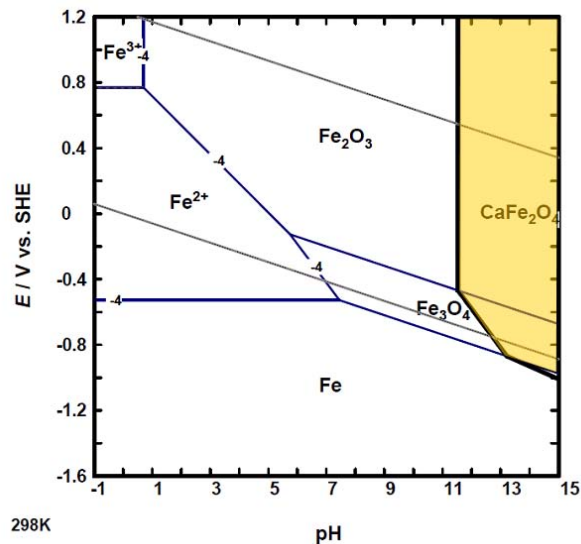


図-12 鉄の電位-pH図 (log<sub>a</sub>Ca<sub>2+</sub> = -2)

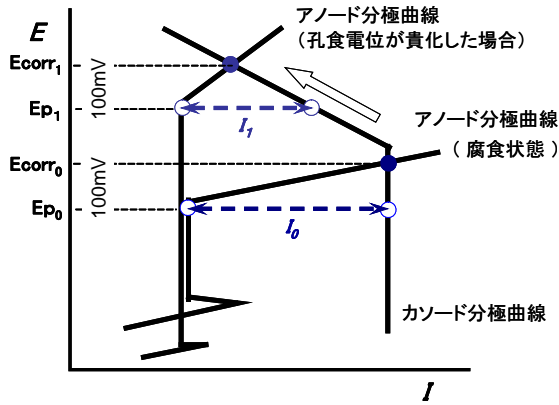
り、腐食したTP2はLiNO<sub>2</sub>が含まれる試験液2に浸漬することによって完全に再不動態化したことが分かる。このことは、LiNO<sub>2</sub>は腐食面に対して有効に機能することを示している。一方でTP1は、図-9よりTP2と同様な不動態挙動を示しているように見えるが、アノード分極曲線測定後には試験片表面に孔食が発生していた。これは、550mV (vs,CSE)付近からの分極曲線の傾きが小さいことからこの時点で孔食が発生したものと推測する。このことは、LiNO<sub>2</sub>の供給が停止すると耐食性が低下する可能性があることを示唆している。

### 3.2 Fe<sup>2+</sup>に対するNO<sub>2</sub>の酸化作用

LiNO<sub>2</sub>が鋼材腐食面に対して有効に機能するメカニズムについて検討した。

0.5mass%のClを含有する飽和Ca(OH)<sub>2</sub>水溶液中のPt

板を-525mV(vs,CSE)にカソード電解している状態でNO<sub>2</sub>とFe<sup>2+</sup>を添加した場合の電解電流の変化を図-10に示す。-525mV(vs,CSE)の電位に保持することで溶存酸素の拡散限界電流密度相当の値で定常化していたところにNO<sub>2</sub>を添加すると一時的にカソード電流は増大するものの直ちに元の電流密度に戻る挙動を示した。このことは、NO<sub>2</sub>が酸化剤としてほとんど機能していないことを示している。しかし、続いてFeSO<sub>4</sub>を添加すると非常に大きなカソード電流が流れた。この電位で可能性のある電気化学反応はNO<sub>2</sub>の還元反応であるため、Fe<sup>2+</sup>の存在下ではNO<sub>2</sub>は非常に強力な酸化剤となることを示唆する現象であると考えられる。先の試験で示された腐食している鋼材の再不動態化は、本機能に起因して生じる現象であると思われる。



$E_{corr_0}$  : 腐食時の自然電位     $E_{corr_1}$  : 孔食電位が貴化した場合の自然電位  
 $E_{p_0}$  : 腐食状態の防食電位     $E_{p_1}$  : 孔食電位が貴化した場合の防食電位  
 $I_0$  : 腐食状態の防食電流密度     $I_1$  : 孔食電位が貴化した場合の防食電流密度

図-13 電気防食により鋼材環境が改善した場合の電位と電流密度の関係

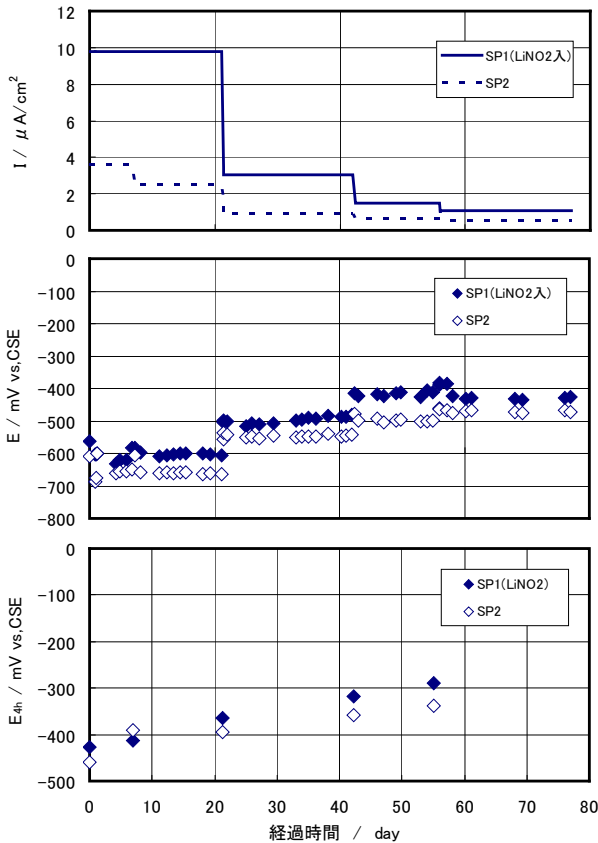


図-14 モルタル試験体の防食電流密度：I，インスタントオフ電位：E，オフ4時間後の電位：E<sub>4h</sub>の変化

### 3.3 不動態被膜の分析

NO<sub>2</sub>を含有する飽和Ca(OH)<sub>2</sub>水溶液中に浸漬した鋼材表面のXPS分析結果を図-11に示す。不動態被膜の組成はFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCaOの混合物であり、その被膜にはNが含まれないことを確認した。なお、NO<sub>2</sub>を含まない飽和Ca(OH)<sub>2</sub>水溶液においても同様な測定を実施したが、各

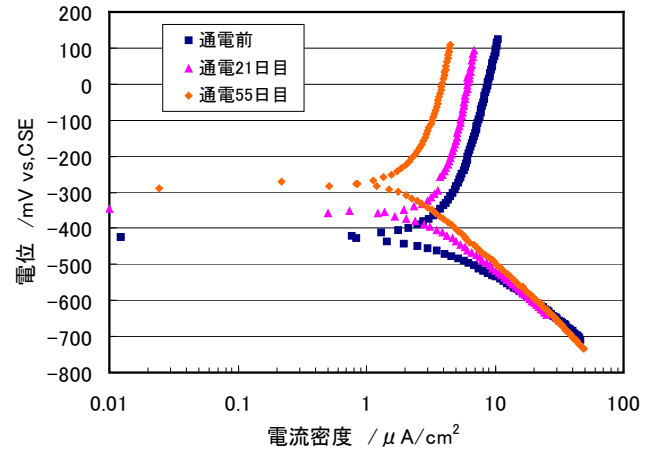


図-15 SP1 (LiNO<sub>2</sub>入) の分極挙動の変化

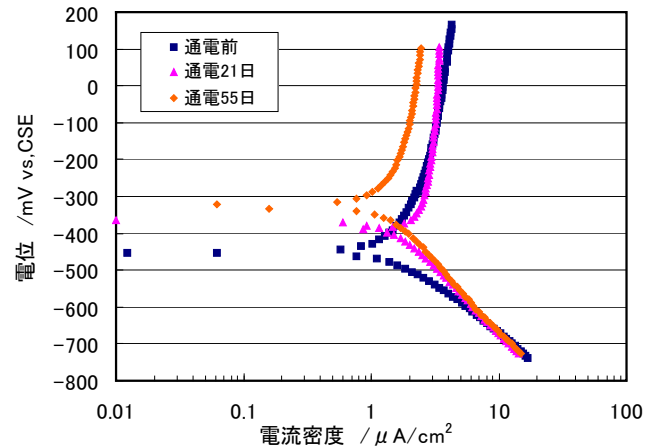


図-16 SP2 の分極挙動の経時変化

元素の光電子スペクトルパターンはほぼ同様であった。また、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCaOの混合物としてCaO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を仮定し、その存在の可能性を電位-pH図で検討したところ図-12に示すように高pH側の広い範囲において生成する可能性があることを確認した。なお、本検討ではpH12程度の飽和Ca(OH)<sub>2</sub>水溶液を模擬水溶液と仮定して試験を実施したが、図-12よりそのpHにおいても混合物の生成があったと判断できる。そのため、pHが高いコンクリートの細孔溶液においても水溶液試験結果のような挙動を示すことが想定される。

### 3.4 NO<sub>2</sub>と電気防食の併用効果

これまでの検討より、コンクリート中の環境ではNO<sub>2</sub>は鋼材の再不動態化によりアノード分極を増大させることを確認した。一方、コンクリートの電気防食では図-13に示すように鋼材の自然電位から100mVのカソード分極を防食基準とするため、防食電流により鋼材表面のpHの上昇やCl<sup>-</sup>の低減といった環境改善により再不動態化が図られることで防食電流の低減に結び付く例<sup>56)</sup>が多い。つまりNO<sub>2</sub>との併用は鋼材の再不動態化が促進

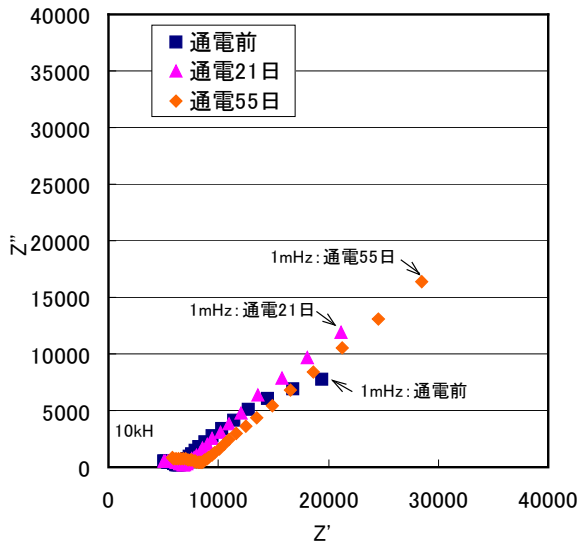


図-17 SP1 (LiNO<sub>2</sub>入) のACインピーダンスの経時変化

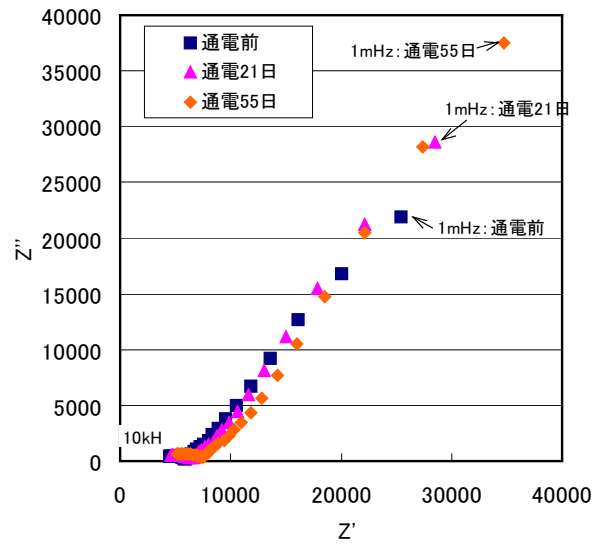


図-18 SP2のACインピーダンスの経時変化

されるため防食電流密度の早期低減につながる可能性がある。このような観点のもとにモルタル試験体中で腐食させた丸鋼に対して防食電流を供給し、LiNO<sub>2</sub>の注入の有無による防食電流密度、インスタントオフ電位、オフ4時間後の電位を測定した結果を図-14に示す。また、両試験体の分極挙動の経時変化を図-15及び図-16に、ナイキスト線図によって表したACインピーダンスの経時変化を図-17及び図-18に示す。

LiNO<sub>2</sub>の注入の有無にかかわらず両試験体ともカソード通電とともにインスタントオフ電位及びオフ4時間後の電位が貴化した。これは、図15-16に示すように経時的なアノード分極挙動の増大と図17-18の半円の大きさで表されるインピーダンスの増大から再不動態化が進行したと判断できる。また、2体のモルタル試験体中の鋼材は初期の腐食状態が異なっており、LiNO<sub>2</sub>を注入したSP1は通電初期ではSP2よりも大きな防食電流密度が必要であったが、通電期間の経過とともに大幅に低減しSP2と同程度の防食電流密度になった。

#### 4.まとめ

- 1) NO<sub>2</sub>は、鋼材表面を再不動態化させることによりアノード分極を増大させ孔食電位を上昇させる。しかし、NO<sub>2</sub>の供給がなくなると耐食性は低下する。
- 2) NO<sub>2</sub>は腐食のない鋼材に対してはカソード分極挙動に影響しないが、2価の鉄が存在する腐食した鋼材に対しては酸化剤として選択的に機能し、カソード復極により鋼材を再不動態化させる。

- 3) コンクリート環境中における鋼材の不動態被膜は硝酸イオンの有無に関係なくFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCaOの混合物(例えばCaO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)であると推測される。
- 4) NO<sub>2</sub>の作用により腐食した鋼材の自然電位は貴化するため、電気防食と併用した場合には早期に防食電流密度が低減する。

#### 参考文献

- 1) 真田修ほか：西湘バイパス RC 橋脚耐震補強における塩害対策の合理化，コンクリート工学，Vol.48，No.2，pp.38-44，2010
- 2) 青山實伸，平野誠志，浅江大介，鳥居和之：防錆剤混入モルタルによる塩害コンクリート中の鉄筋の防錆効果，コンクリート工学年次論文集，Vol.27，No.1，pp.931-936，2005
- 3) 武内道雄，須藤裕司，渡辺二夫：飛来塩分環境下に20年間曝露したコンクリート供試体に対する亜硝酸系防錆剤の効果，コンクリート工学年次論文集，Vol.32，No.1，pp.797-802，2010
- 4) 荒巻國次：腐食抑制剤の作用(その2)，材料と環境，Vol.56，No.7，pp.292-300，2007
- 5) 望月紀保：コンクリート中鉄筋のカソード防食について，材料と環境，Vol.59，No.4，pp.121-128，2010
- 6) 布田仁美，松田芳範，篠田吉央：コンクリート鉄道橋における電気防食効果の経時変化について，第56回材料と環境討論会，D-205，pp.411-418，2009