

材 料

JOURNAL OF THE SOCIETY OF MATERIALS SCIENCE, JAPAN

特 集 コンクリート用骨材および混和材料

VOL.63 NO.10 OCT. 2014

日 本 材 料 学 会



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 週間繰返しすることにより行った。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 Fe_3O_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 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²⁾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 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。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 100mV 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。本研究で使用するモルタルのかぶり厚は 10mm と小さく設定しているため、 $10\mu\text{A/cm}^2$ 程度の電流密度における IR 降下は 50mV 程度であると仮定して過電圧を 150mV 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 $8a$, $8c=60\text{mV}$ とし 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^{3,4)}、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 週間以内に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 200g/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

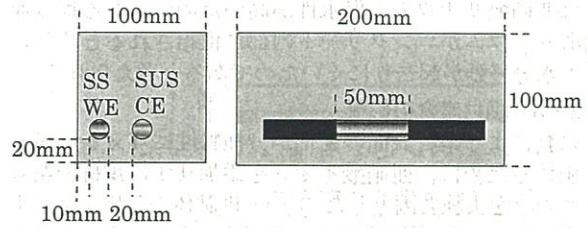


Fig.1 Specimen for Polarization Test.

Table 1 List of Specimen.

Specimen Name	Application of NO_2^-	Corrosion of Steel	Cl^-
NN	Non (N)	Non (N)	10kg/m^3
MN	Pre-mix (M)	Non (N)	10kg/m^3
PN	Penetration (P)	Non (N)	10kg/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)	10kg/m^3
MS	Pre-mix (M)	Salt Spray (S)	10kg/m^3

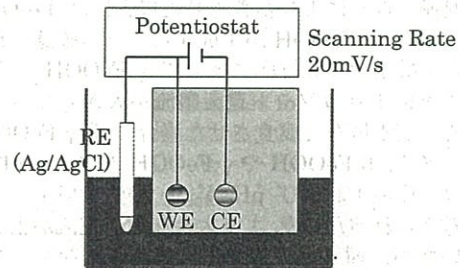


Fig.2 Polarization Test.

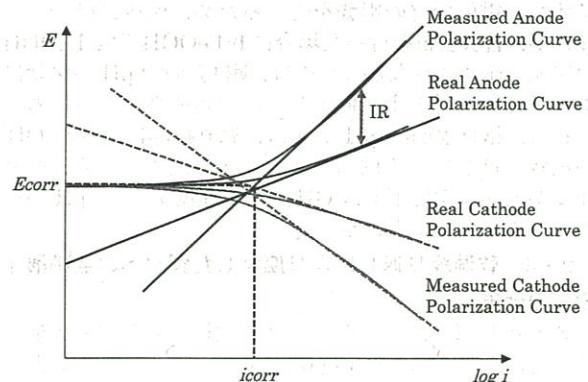


Fig.3 Influence of Concrete resistance (IR) on Measured Polarization Curve.

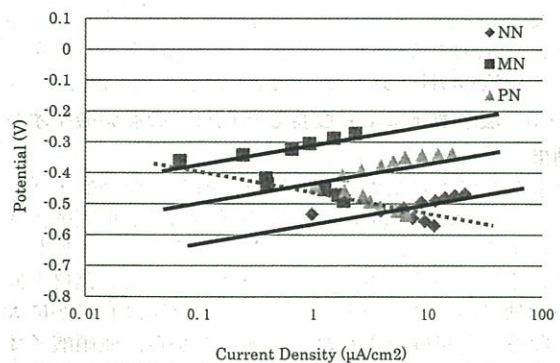


Fig.4 Influence of Application Method of NO_2^- .

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 Fe_3O_4 が安定しやすく、 Fe_3O_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 Fe_3O_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、 Fe_3O_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 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、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。 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 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 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

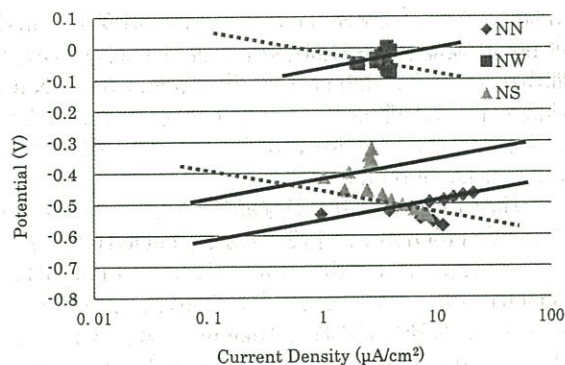


Fig.5 Influence of Corrosion Type.

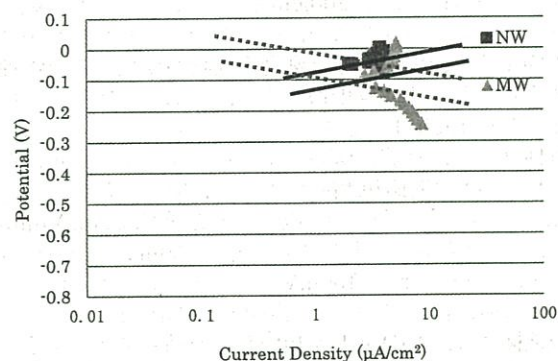


Fig.6 Effect of NO_2^- for Steel Corroded by Wet-dry Cycle Test.

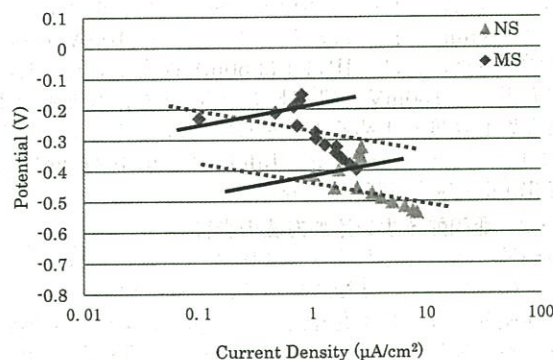


Fig.7 Effect of NO_2^- for Steel Corroded by Wet-dry Cycle Test.

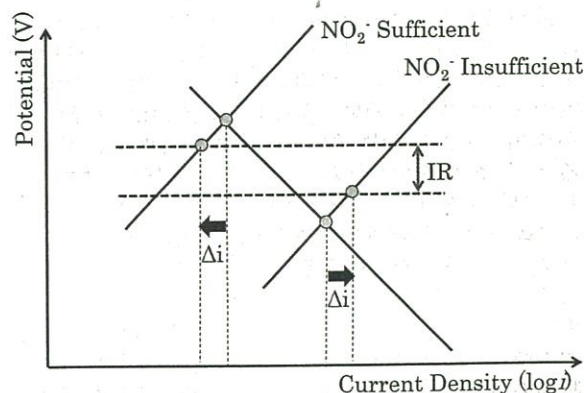


Fig.8 Mechanism of Macrocell Corrosion Induced by difference of NO_2^- Concentration.

に、 β -FeOOH や γ -FeOOH の一部が Fe_3O_4 に還元され、 Fe_3O_4 のアノード拡散抵抗が現れたと考えられる。

2・6 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

以上の結果を踏まえると、コンクリート中における亜硝酸イオンの作用メカニズムは酸化剤として作用しているのか、あるいは吸着などそれ以外のメカニズムで作用しているのかは明確にはできなかったが、主にアノード電流を抑制することで腐食抑制効果を発揮することが分かった。また、腐食した鋼材に対しては、鋼材周辺の pH 環境を変化させるために腐食生成物、特に FeOOH 系さびの還元に影響することが明らかになった。腐食鋼材に対しての効果は複雑であり、酸化剤として効果を発揮するのか、あるいは鋼材表面に吸着することで効果を発揮するのを含めて、今後は分極試験だけではなく、例えば交流インピーダンス法による電気二重層容量の測定などを行い、総合的に評価する必要があると考えられる。

鋼材上で亜硝酸イオン濃度が十分な箇所と不十分な箇所がある場合には、Fig.8 に示すメカニズムによりマクロセル腐食が発生すると考えられる。ただし、生じるマクロセル電流 (Δi) の大きさはコンクリート抵抗 (IR) に大きく依存しており、コンクリート抵抗が高い構造物ではマクロセル電流は抑制されるため、実際にマクロセル腐食が生じる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と考えられる。

3 亜硝酸イオンの濃度勾配により生じる

マクロセル腐食に関する検討

3・1 実験概要

筆者らは、これまでに亜硝酸リチウム圧入工法を行った際に生じるマクロセル腐食について検討し、亜硝酸イオン濃度が不十分な箇所では亜硝酸イオンの濃度勾配によりマクロセル腐食が生じるが、時間の経過とともに亜硝酸イオンの拡散が生じ、マクロセル電流が減少することを報告している⁹⁾。ここでは、圧入後の亜硝酸イオン濃度の追跡調査を行い、亜硝酸イオンの拡散について検討することとする。

使用した供試体は、 $500 \times 200 \times 150 \text{ mm}$ の角柱供試体で、内部にはかぶり 20mm の位置に D19 長さ 450mm の異形棒鋼を設置した。使用したコンクリートの $W/C=62\%$ 、 $s/a=51\%$ で $G_{\text{max}}=15 \text{ mm}$ の粗骨材を使用している。また、コンクリートには塩化物イオン 6.0 kg/m^3 を練り混ぜ時に混入し、打設後に削孔・亜硝酸イオンの圧入を行った。混入した塩化物イオン量 6.0 kg/m^3 に対してモル比で $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^- = 1.0$ となる亜硝酸イオン量となるように濃度 40% の亜硝酸リチウム水溶液 200mL を 0.9MPa の圧力で圧入を行った。亜硝酸イオンの分析は圧入 7 日後および圧入 190 日後に行った。分析時期に達した供試体は軸方向に切断し、Fig.10 に示す位置 (圧入孔から 30mm 間隔) から試料を採取し、ナフチルエチレンジアミン吸光度法 (JIS K 0102) により亜硝酸イオンの定量分析を行った。分析試料は、分析位置から採取したコンクリート 1.0g を粉末にし、可溶性塩分滴定の手法に基づき、60℃ の蒸留水 100mL に 30 分間溶出した後、ろ過することにより得た。なお、7 日後の分析は 1 体、190 日後の分析については 2 体に対して行っている。

また、近年では亜硝酸イオンを断面修復部に混入して用いる事例も増えてきているため、断面修復を模擬する試験体を作製し、マクロセル電流の測定を行った。

供試体は、Fig.11 に示すような $100 \times 100 \times 400 \text{ mm}$ の角柱供試体で、かぶり 20mm の位置に $\phi 19$ 磨き丸鋼で作

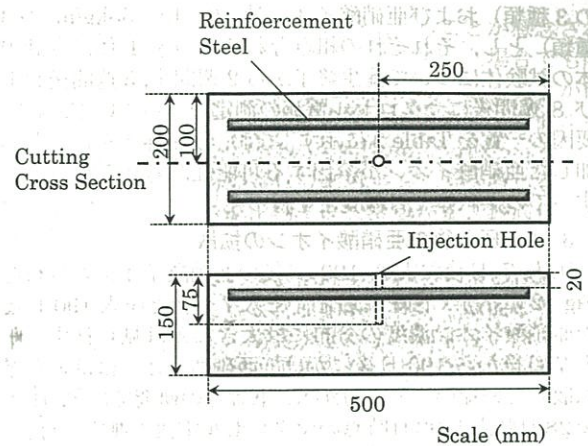


Fig.9 Specimen for LiNO_2 Injection.

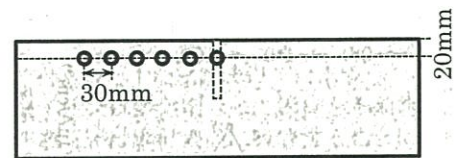


Fig.10 Point of Samples for NO_2^- Analysis.

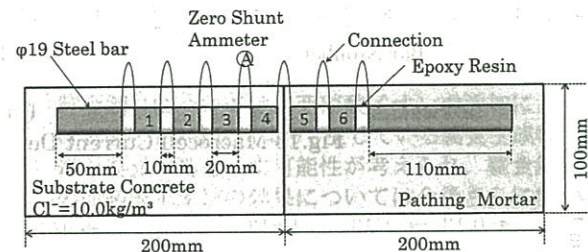


Fig.11 Specimen Simulating Patch Repair.

Table 2 List of Specimen.

Specimen Name	Polymer Cement Ratio (%)	NO_2^- Concentration (kg/m^3)
0-0	0	0
0-13		13
0-55		55
1-0	1	0
1-13		13
1-55		55
10-0	10	0
10-13		13
10-55		55

製した分割鉄筋を配置した。分割鉄筋長は 20mm とし、分割鉄筋間にはエポキシ樹脂を充填している。既往の研究⁹⁾を参考に、各分割鉄筋間を流れる電流を計測し、それぞれの分割鉄筋に流入する電流と流出する電流の差をマクロセル電流とした。

母材部は $W/C=60\%$ のコンクリートで作製し、母材部コンクリートを打設した翌日に界面の目粗しを行い、断面修復部のポリマーセメントモルタル (アクリル系 PCM) を打ち継いだ。断面修復部のモルタルは $W/C=40\%$ の 1:3 モルタルを基準とし、ポリマー量を調整して作製した。実験要因は、断面修復部のポリマー量 ($P/C=0, 1, 10\%$)

の3種類)および亜硝酸イオン量(0, 13, 55kg/m³の3種類)とし, それぞれの組み合わせにつき1体, 合計9体の試験体について養生終了から2週間後, 5週間後および8週間後にマクロセル電流の測定を行っている. 試験要因の一覧をTable 2に示す. なお, 水中養生を行うと添加した亜硝酸イオンが溶出する可能性が考えられたため, すべての供試体で封緘養生を行った.

3・2 圧入後の亜硝酸イオンの拡散

圧入7日後および190日後の亜硝酸イオンの分布をFig.12に示す. 図を見ると, 圧入7日後と圧入190日後の亜硝酸イオン濃度の分布には大きな差は見られず, 圧入7日後から190日後にかけて亜硝酸イオンはほとんど拡散していないことが分かる. 筆者らの研究では⁴⁾, 圧入後28日時点と98日時点のマクロセル電流の測定を行い, 圧入後98日の段階で圧入後28日の10~20%程度までマクロセル電流が減少することを確認している. この原因について当該論文では, 圧入後の亜硝酸イオンの拡散

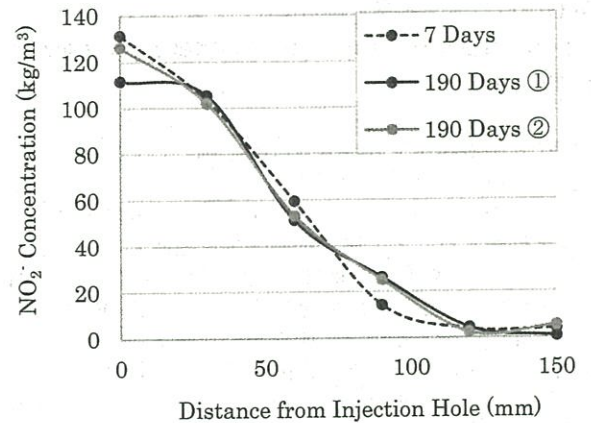


Fig.12 Distribution of NO₂⁻ Concentration.

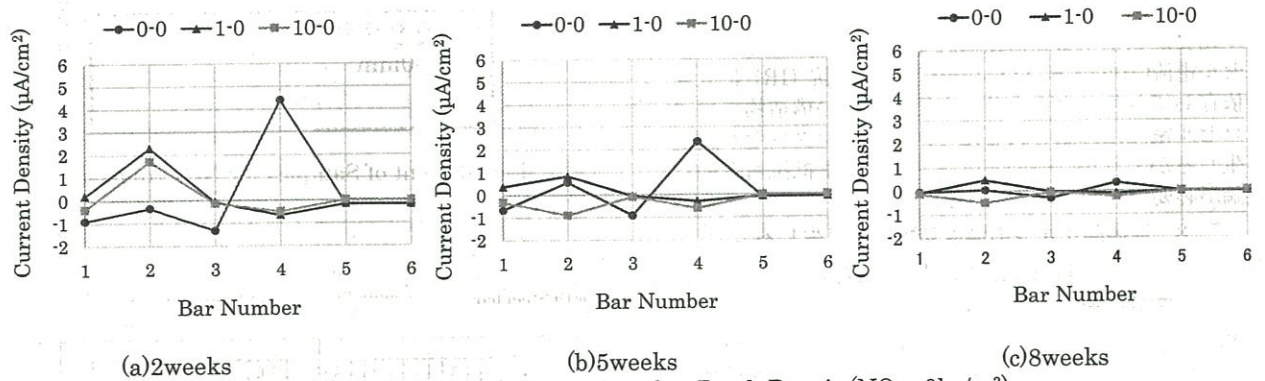


Fig.13 Macrocell Current Density after Patch Repair (NO₂=0kg/m³).

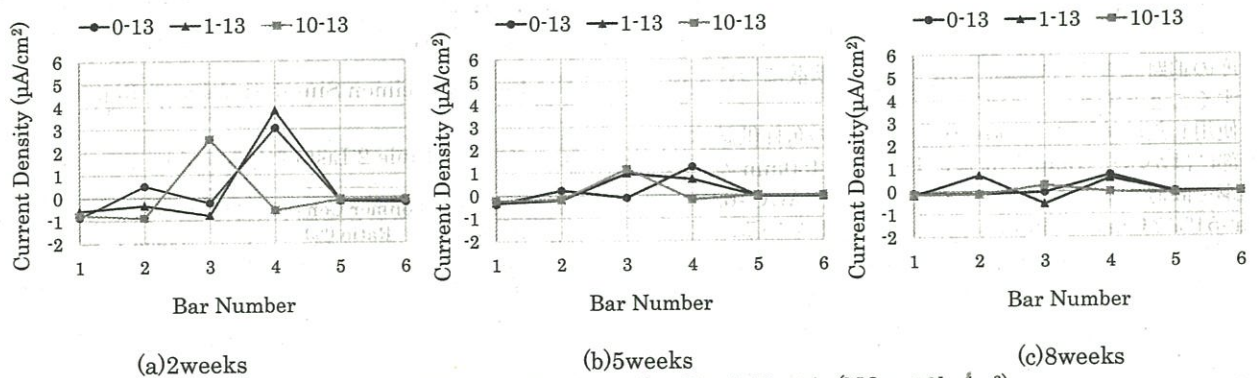


Fig.14 Macrocell Current Density after Patch Repair (NO₂=13kg/m³).

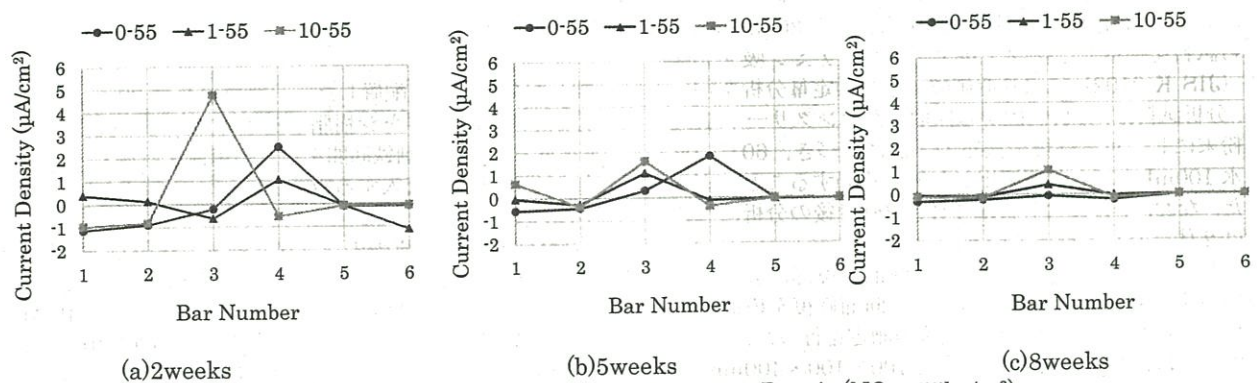


Fig.15 Macrocell Current Density after Patch Repair (NO₂=55kg/m³).

が生じたためであると考察していたが、本実験の結果を踏まえると、時間の経過とともにマクロセル電流が減少したのは亜硝酸イオンの拡散によるものではなく、コンクリートの硬化が進み、コンクリート抵抗が高くなったことによると推察される。

一方で、本研究において亜硝酸イオンを塗布後 1 週間の分極試験を行った結果 (Fig.4) を見ると、塗布後 1 週間時点で亜硝酸イオンの腐食抑制効果が表れており、亜硝酸イオンが 1 週間である程度鉄筋位置まで到達したことが確認されている。この原因として、亜硝酸イオンは拡散で内部に侵入したのではなく、亜硝酸リチウム水溶液として塗布していたため、水分の移動とともに亜硝酸イオンが浸透したと考えられる。実験室で作製した供試体は、打設してから圧入・測定するまでの期間が短く、比較的高含水率が高く保たれていると考えられるが、建設後長い時間が経過した構造物では含水率が低下していることも考えられ、圧入した際の亜硝酸イオンの分布が供試体とは異なる可能性も考えられ、実構造物と供試体の違いについては今後検討が必要であると考えられる。

3・3 断面修復後に生じるマクロセル腐食

各鉄筋間を流れるマクロセル電流の経時変化を Fig.13 ~ Fig.15 に示す。Fig.13 を見ると、断面修復部に PCM を用いた場合には、養生後 2 週間の時点から母材部と補修部の界面におけるマクロセル電流がほとんど生じていないことが分かる。これは PCM の電気抵抗が高いために、マクロセル電流が流れにくかったためと考えられる。一方で、補修部に亜硝酸イオンを添加した場合を見てみると、断面修復部に PCM を用いた場合でも養生後 2 週間後の時点では比較的大きなマクロセル電流が生じていることが分かる。補修部は塩化物イオンが混入されていないため、亜硝酸イオンを添加しない場合でも鉄筋が不動態化していると考えられ、亜硝酸イオンを添加することによるマクロセル腐食の起電力 (補修部と母材部の電位差) が大きくなることは考えられない。したがって、亜硝酸イオンを添加することによりマクロセル電流が大きくなったのは、亜硝酸イオンを添加することにより補修部の電気抵抗が低下したためであると推察される。

次に、マクロセル電流の経時変化を見てみると、すべての供試体において時間の経過とともにマクロセル電流は小さくなっており、養生後 8 週目の時点で $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下になっている。これは、時間の経過とともに断面修復材の水和反応が進行し、電気抵抗が高くなったためと考えられる。このことから、断面修復部に亜硝酸イオンを添加することによりマクロセル腐食が促進される危険性は少ないと考えられる。

4 亜硝酸イオンの適用方法と今後の課題

本研究では、亜硝酸イオン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という現象は明確には確認できなかった。ただし、亜硝酸イオンが作用してから分極試験を行うまでに時間が経過しているため、酸化反応が終わった後で試験を行っている可能性も考えられる。そのため、酸化剤として効果を発揮するのか、吸着など別のメカニズムで効果を発揮するのかは明言できないが、主にアノード反応を抑制する働きがあることは確認された。また、コンクリート表面に塗布した場合でも、水の移動とともに亜硝酸イオンが浸透し、塗布後 1 週間以内である程度腐食抑制効果が得られることが明らかとなった。

一方で、亜硝酸イオンを添加すると鋼材の電位が貴化するため、亜硝酸イオンが十分な箇所と不十分な箇所

で電位差が生じ、マクロセル腐食が生じることが懸念されたが、断面修復部に亜硝酸イオンを添加した場合でも時間の経過とともにマクロセル電流は小さくなることが確認され、亜硝酸イオンの濃度の違いによるマクロセル腐食はほとんど問題にならない可能性が示された。

ただし、実構造物に対して適用することを考えると、断面修復部における塩化物イオンは少なく、鉄筋は不動態化していると考えられ、断面修復部に亜硝酸イオンを添加することによるメリットは小さいと考えられる。本研究の成果を踏まえると、亜硝酸イオンを断面修復部に添加するのではなく、腐食が進行する可能性の高い母材部に亜硝酸イオンを塗布するのが、より効果的な亜硝酸イオンの適用方法であると推察される。しかし、本研究では、コンクリート表面に亜硝酸イオンを塗布することによる亜硝酸イオンの浸透深さや鉄筋近傍の亜硝酸イオン濃度については検討できていない。したがって、亜硝酸イオンの塗布による鋼材腐食抑制効果については、今後さらなる検討が必要であると考えられる。

5 結 言

本研究で得られた主な結論を以下に示す。

- (1) 亜硝酸イオンは酸化剤として鋼材を不動態化させるのか、あるいは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のかは明確にはできなかったが、主にアノード反応を抑制することで腐食抑制効果を発揮すると考えられる。また、コンクリート表面に塗布した場合でも、塗布後 1 週間である程度の腐食抑制効果が得られたことから、コンクリート表面に塗布した場合には、水の移動とともに亜硝酸イオンが浸透する可能性が示された。
- (2) 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。
- (3) 亜硝酸イオンは鋼材の電位を貴化させるが、コンクリートの電気抵抗が大きいため、亜硝酸イオン濃度の違いによるマクロセル腐食はほとんど生じない可能性が示された。

本研究を行うに当たり、福德技研 (株) の徳納武使氏、井上建設 (株) の峯松昇司氏、広島ガステクノ (株) の向井康氏の各氏より多大なるご協力をいただいた。また考察するに当たり、(株) ナカボーテックの望月紀保氏、小林浩之氏、ならびに慶應義塾大学名誉教授の荒牧國次博士に多大なるご助言をいただいた。ここに謝意を表したい。

参 考 文 献

- 1) S.Takaya, S.Nakamura, T.Yamamoto and T.Miyagawa, "Influence of steel corrosion products in concrete on crack opening weight loss of corrosion", Journal of Materials, Concrete, Structures and Pavement, E2, Vol.69, No.2, pp.154-165 (2013)
- 2) Y.Hama, O.Senho and R.Akita, "Influence of nitrite ion and chloride ion on reinforcement corrosion in concrete", Proceedings of the Japan Concrete Institute, Vol.22, No.2, pp.55-60 (2000)
- 3) K.Aramaki, "Action of corrosion inhibitors (Part 2)", Zairyo-to-Kankyo, Vol.56, No.7, pp.292-300 (2007)

- 4) N.Mochizuki, S.Otani, H.Kobayashi, T.Wakabayashi, Y.Sone and N.Nakatani, Proceedings of the 57th Japan Conference on Zairyo-to-Kankyo, pp.410-413 (2010)
- 5) S.Takaya, T.Naito, Y.Sudoh, T.Yamamoto and T.Miyagawa, "Basic investigation about influence of NO₂ gradient on macrocell corrosion", Proceedings of the Concrete Structures Scenario, Vol.12, pp.483-488 (2012)
- 6) T.Naito, S.Takaya, Y.Sudoh, T.Yamamoto and T.Miyagawa, "Concentration distribution of NO₂ caused by LiNO₂ injection method", Proceedings of the Concrete Structures Scenario, Vol.13, pp.529-534 (2013)
- 7) A.Nishizawa, S.Takaya, S.Nakamura and T.Miyagawa; "Influence of corrosion products on relationship between crack width and corrosion weight loss", Proceedings of the Japan Concrete Institute, Vol.35, pp.1051-1056 (2013)
- 8) S.Miyazato, N.Ohtsuki and A.Konagai, "Experimental and theoretical investigation on macrocell current measurement method with divided steel bar", Proceedings of the Japan Concrete Institute, Vol.23, pp.547-552 (2001)