

硫酸環境下における亜硝酸塩の防食効果

1. はじめに

現在、我が国はエネルギー原の多くを輸入に頼っており、特に石炭の輸入量は世界第1位である。そのため、国内の製鉄所には広大な石炭ヤードが存在している。石炭の貯蔵は暴露状態であり、常に雨水や海水を受けていることになる。石炭中には硫酸イオンが含まれており、雨水や海水によって硫酸イオンが溶け出す可能性がある。硫酸イオンには鋼材の腐食を促進させる効果があるため、製鉄所内の機材に悪影響を及ぼす危険がある。よって、硫酸イオンに対する防食が必要とされている。

本研究では、硫酸イオンによる腐食に対する、亜硝酸イオンの防食の有効性および、腐食に対する pH の影響を分極抵抗と自然電位を用いて検討する。

2. 実験概要

2.1 作用電極

本研究では、分極抵抗および自然電位を測定するための作用電極に鉄(Fe)を使用した。D13の丸鋼鉄筋を鋼材カッターで130mm幅程度に切断し、表面のさびを処理するために10%クロム酸水素二アンモニウム溶液に2日間浸漬した。処理終了後、ディスクペーパーとグラインダーを用いて表面を研磨した。鋼材端部にリード線を接続し、表面積をコントロールするために両端部をPSでコーティングした。作用電極の概略図を図-1に示す。

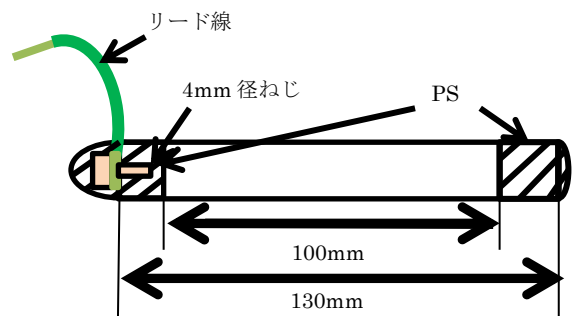


図-1 作用電極の概略図

2.2 実験方法

測定は3電極方式とし、作用電極はD13丸鋼鉄筋、照合電極は銀-塩化銀電極、補助電極は白金線、計測器は鉄筋腐食診断器を使用した。測定直前に、作用電極の表面をサンドペーパーで研磨したのちにアセトンで拭き、照合電極、補助電極とともにリード端子を経由して鉄筋腐食診断器へ接続する。接続図を図-2に示す。測定開始後値が安定するまで待ち、変化が少なくなったときの分極抵抗および自然電位を読み取った。分極抵抗による腐食の判定基準を表-1に、自然電位による腐食の判定基準を表-2に示す。自然電位の腐食判定基準はASTM C876に準拠した^{1) 2)}。

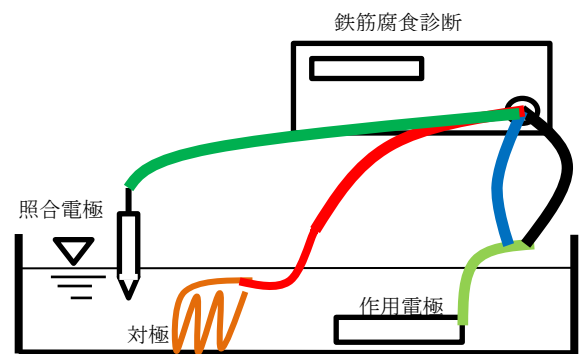


図-2 鉄筋腐食診断器接続図

表-1 分極抵抗による腐食の判定

分極抵抗 (Rp)	鋼材腐食の程度
$20\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2 \leq R_p$	腐食が進行していない
$10\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2 \leq R_p < 20\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	不確定
$R_p < 10\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	腐食が進行している

表-2 自然電位による腐食の判定

自然電位 (E)	鋼材腐食の可能性
$-80\text{mV} < E$	90%以上の確率で腐食なし
$-230\text{mV} < E \leq -80\text{mV}$	不確定
$E \leq -230\text{mV}$	90%以上の確率で腐食あり

(銀-塩化銀照合電極基準)

3. 結果と考察

3.1 pH による影響

硫酸イオンを一定量溶解させた試験液の pH を、8.0・9.0・10.3・11.0・12.6 に調整し、それぞれの分極抵抗と自然電位を測定した。測定結果を図-3、図-4に示す。図-3より、分極抵抗は pH9.0 から pH10.3 にかけて急増していることがわかる。鋼材周辺環境が pH10 よりアルカリ性であるとき、

不動態皮膜が形成されることから、分極抵抗は不動態皮膜の影響を大きく受けるものと考えられる。またこのことから、硫酸環境下であっても不動態皮膜が機能しているものと考えられる。図-4より、自然電位はpHがアルカリ性方向へ進むにつれて貴(+)方向へと変化していることがわかる。このことから、pHの変化が腐食に影響を与えたものと考えられる。また、pH8.0とpH10.3での自然電位に大きな差がないことから、自然電位に対する不動態皮膜の影響は小さいものと考えられる。

3. 2 亜硝酸イオンによる影響

硫酸イオンを一定量溶解させた試験液に、亜硝酸イオンを亜硝酸イオン/硫酸イオンのモル比が0・0.05・0.125・0.25・0.5・1.0となるように加え、それぞれの分極抵抗および自然電位を測定した。また、不動態皮膜の有無による影響を調査するため、溶液のpHを8.0と12.6に分けて測定した。測定結果を図-5、図-6に示す。不動態皮膜のないpH8.0の環境において、亜硝酸イオン/硫酸イオンのモル比があがるにつれて分極抵抗は増加し自然電位は貴(+)方向へと変化した。亜硝酸イオンによる防食は、鉄筋が腐食する際のアノード反応によって発生する鉄イオンと反応して不動態皮膜を生成することで成されている。そのため、鉄イオンと反応する亜硝酸イオンが増加することによって、腐食がおさえられているものと考えられる。このことから、硫酸環境下において、亜硝酸イオンによる防食効果は有効であると考えられる。また、モル比0.5以上において、分極抵抗・自然電位のどちらにおいても腐食の発生はない判定となった。pH12.6の環境下では、亜硝酸イオンの増減による影響はわずかであり、いずれの環境であっても分極抵抗および自然電位の結果は、どちらも腐食の発生はない判定となった。

4. 結論

- (1) 不動態皮膜の有無により、分極抵抗は大きな影響を受けるが、自然電位を受ける影響は比較的小さい。よって、自然電位と比べて、分極抵抗から硫酸環境下における不動態皮膜の有無を調査することは容易であることが明らかとなった。
- (2) 硫酸イオンを溶解したpH8.0の溶液に、亜硝酸イオンを亜硝酸イオン/硫酸イオンのモル比が0.5となるように加えたとき、十分な防食効果が得られることが明らかとなった。

参考文献

- 1) 土木学会：電気化学的防食工法設計施行指針（案），pp204-213，2001.11
- 2) ASTM C876：Standard Test Method for Half-cell Potentials of Uncoated Reinforcing Concrete

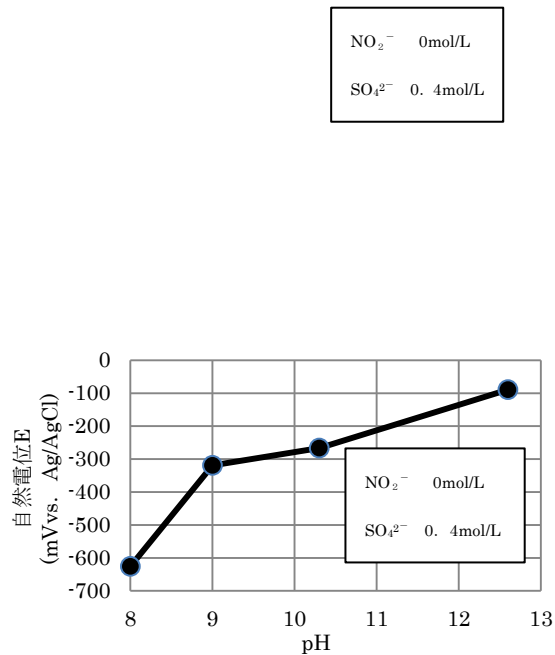


図-4 pHによる自然電位への影響

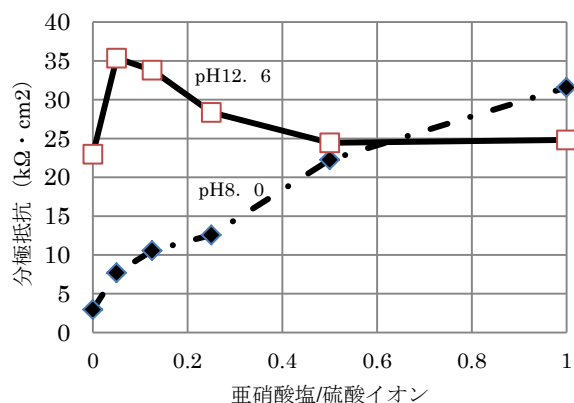


図-5 亜硝酸イオンによる分極抵抗への影響

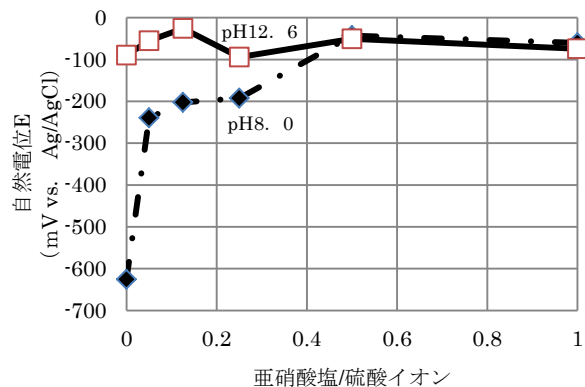


図-6 亜硝酸イオンによる自然電位への影響