

令和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04555

研究課題名（和文）マクロセル腐食の分極抵抗と亜硝酸塩の防食効果

研究課題名（英文）Investigation on polarization resistance in macro-cell corrosion and protection effect of nitrite ion

研究代表者

日比野 誠（HIBINO, MAKOTO）

九州工業大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：90313569

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,700,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、コンクリート中の鉄筋に生じる腐食のメカニズムを解明することである。腐食反応は酸化反応であるアノードと還元反応であるカソードに分かれて生じるが、既往の研究では、1本の鉄筋をコンクリート中に埋設して腐食反応を評価しているため、アノード反応とカソード反応をそれぞれ独立して制御することが困難であった。本研究では、性質の異なる鉄筋コンクリートブロックを接続することでアノードとカソードを空間的に独立させ、それぞれの反応を意図的に制御できるようになった。このことを利用して、マクロセル腐食が生じるときの反応抵抗であるターフェル勾配（分極抵抗）を定量的に評価することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の代表的な成果は、鉄筋のマクロセル腐食におけるアノード反応とカソード反応を独立して制御可能としたところである。これによりコンクリート中の鋼材に生じるアノード反応とカソード反応のメカニズムをより詳細に検討できることになった。特に本研究では、カソード反応を活性化する手法を見出し、アノード律速となるマクロセル腐食を再現することに成功している。これにより今まで困難であったアノード反応の分析が可能となった。以上の成果により鉄筋コンクリート構造物の塩害劣化に関する実験方法を多様化することができ、新たな防食工法の開発を支援することができると考えられる。

研究成果の概要（英文）：The objective of this study is to make corrosion mechanism of steel in concrete clear. In past cases macro-cell corrosion was studied over one-piece steel rod embedded in concrete, so anode and cathode reaction couldn't be investigated separately. In contrast, the author has proposed new experimental method to investigate anode and cathode reaction individually by connecting two concrete blocks which chemical property were deferent. As a result, the reaction rate of anode and cathode could be controlled intentionally, then Tafel slope in macro-cell corrosion could be evaluated. In general concentration of oxygen in concrete is very small, therefore the macro-cell reaction is limited in cathode-control. However, the author has built the activation technique for cathode reaction to reproduce macro-cell corrosion in anode-control. Herewith the reaction rate of anode would be investigated in further detail.

研究分野：建設材料学

キーワード：マクロセル腐食 ターフェル勾配 カソード律速

1. 研究開始当初の背景

コンクリート中の鉄筋に生じる腐食には、酸化反応であるアノードと還元反応であるカソードが同一箇所では生じるマイクロセル腐食とアノード、カソードが空間的に離れた箇所では生じるマクロセル腐食がある。マクロセル腐食のアノード反応は鉄筋の同じ場所でも継続的に進行するため、鉄筋コンクリートの安全性により深刻な影響を及ぼす。図-1 に示すようにマクロセル腐食は、自然電位の変化に伴いマイクロセル腐食から電気化学的な回路の形成により生じると考えられている。その際マイクロセル腐食からマクロセル腐食に遷移する直線の傾きがターフェル勾配(分極抵抗)でマクロセル回路形成の抵抗を表すものである。したがって、鉄筋の腐食速度を精度よく予測するにはこのターフェル勾配(分極抵抗)の定量的評価が必要となる。しかし、マイクロセル腐食とマクロセル腐食では腐食面積の推定方法が異なるため、図-1 の腐食電流密度は加減演算することが出来ず、図-1 のモデルから実験的にターフェル勾配を測定することができない。

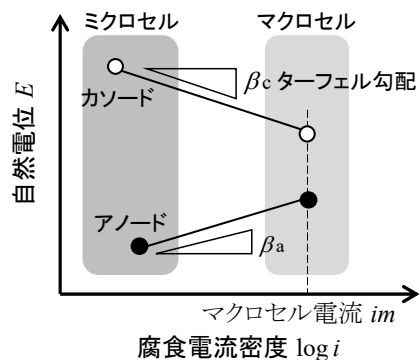


図-1 マクロセルの分極モデル

2. 研究の目的

上記の研究背景に鑑み、本研究では以下を当初の目的とした。

- (1) カソード分極抵抗(ターフェル勾配)の測定手法の開発
- (2) アノード分極抵抗(ターフェル勾配)の測定手法の開発
- (3) ターフェル勾配を用いた亜硝酸塩の防食効果の評価

3. 研究の方法

- (1) カソード律速のターフェル勾配(分極抵抗)の評価

本研究のコンセプトは図-2 に示すように性質の異なる鉄筋コンクリートブロックを電気化学的に接続し、人為的にマクロセル回路を形成することである。ここでカソード側ブロックには同じものを使用し、アノード側ブロックとして塩化物イオン濃度の異なる供試体を順次接続して、形成されたマクロセルの自然電位とマクロセル電流密度から図-3 に示す直線の傾きを求めるものである。実験に使用した供試体の概要を図-4 に示す。材料には普通ポルトランドセメント(密度 3.16g/cm<sup>3</sup>)と海砂(表乾密度 2.60g/cm<sup>3</sup>, F.M.3.07)を使用し、配合は W/C=0.4, S/C=2, アノード側となる供試体にはセメント質量に対して 0.9, 1.2, 1.5%の塩化物イオン量となるように食塩を添加した。養生後、アノードブロックとカソードブロックを水道水に 1cm ほど浸漬させ、銀塩化銀電極(飽和塩化カリウム溶液)で自然電位を 2 週間測定した。その後、鋼材をリード線で接続し、マクロセル電流量とそれぞれの鋼材の自然電位を 2 週間測定した。この 4 週間を 1 サイクルとして、アノード側を塩化物イオン量の異なるブロックに交換して測定を継続した。

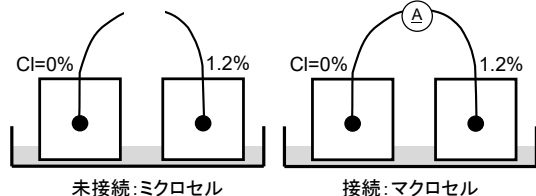


図-2 回路の接続

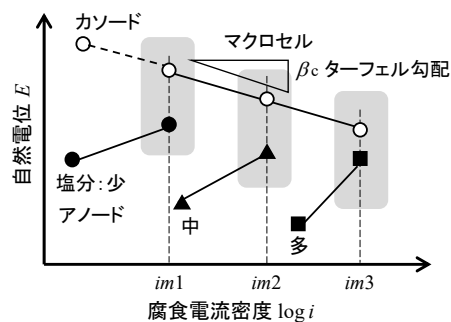


図-3 マクロセル形成時のターフェル勾配

- (2) アノード律速状態の確立

アノード反応のターフェル勾配を評価するにはコンクリート中でアノード反応に律速されたマクロセル回路が必要である。コンクリート中の酸素の拡散係数は小さく、鋼材表面ではカソード反応に必要な酸素が不足し、カソード律速となる。本研究では、かぶりの減少、鉄筋本数の増加、W/Cの増加、塩化物イオンの添加などを行い、カソード反応の活性化を試みた。実験に使用した供試体の概要を図-5 に示す。アノード側と比較して供試体上面のかぶりを 25mm 減少させている。カソードブロックに使用したモルタルの配合は W/C=70%で塩化物イオンをセメント

質量比で0.3%添加している。(1)と同様に両ブロックを未接続状態で2週間自然電位を測定し、その後、接続状態で2週間自然電位と電流量を測定した。律速状態は、図-6に示すように接続前後の自然電位の変化量から分極の比率を求め、アノードとカソードで分極の比率が大きな方がマクロセル全体を律速していると判断した。

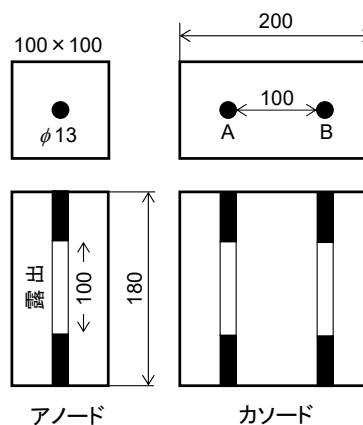


図-4 供試体概要

#### 4. 研究成果

##### (1) カソード律速のターフェル勾配の評価

カソード律速のマクロセル回路を用いて測定した自然電位とマクロセル電流量の関係を図-7に示す。図中の直線の傾きがターフェル勾配で近似式から192mV/decadeと推定することができた。これによりマクロセル回路だけからその抵抗であるターフェル勾配を推定できることが明らかとなった。

##### (2) アノード律速状態の確立

カソードブロック中の鉄筋を1~5本まで増加させて分極の比率を調べた結果を図-8に示す。鉄筋が1本の場合はカソード側の分極が大きいが、4本以上になるとアノード側の分極の比率が大きくなり、律速モードがカソード律速からアノード律速に変化していることが分かる。このように供試体の形状としてかぶりを小さくし、モルタルのW/Cを大きくし、鋼材表面への酸素供給を増加させたいうで鋼材の表面積を増加させることでカソード反応の反応量が増え、マクロセル回路全体がアノード反応に律速されることが明らかとなった。なお、この研究成果を平成3年度土木学会全国大会1)で発表したところ、「カソード側に塩化物イオンを添加するとアノード側との電位差が小さくなり、マクロセル電流量は逆に小さくなるのではないか。」という質問を受け、これにこたえるために、カソード反応に塩化物イオンが及ぼす影響について追加的な検討を行った。この結果を図-9に示す。結果として、カソード側の塩化物イオン濃度が増加すると電位差は小さくなるがマクロセル電流量は大きくなること、さらに塩化物イオン濃度が上昇し、アノード側との

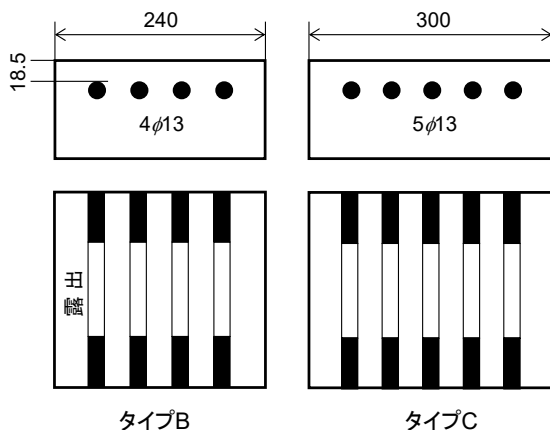


図-5 カソード側供試体

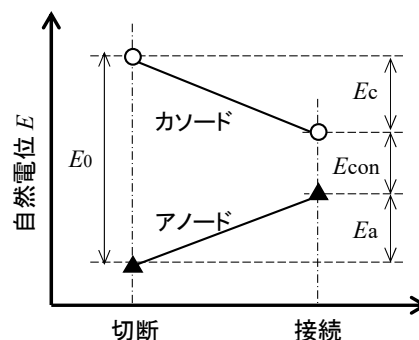


図-6 分極の比率

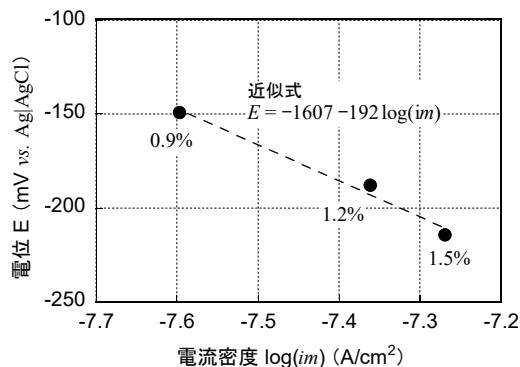


図-7 カソードのターフェル勾配

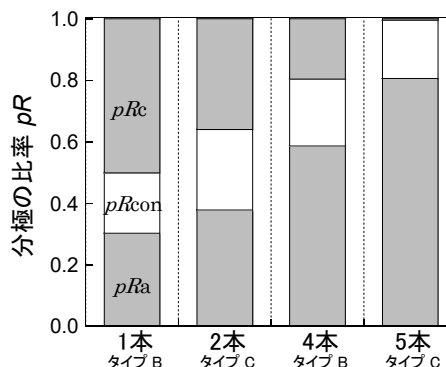


図-8 律速モードの変化

濃度差が小さくなると電流量が小さくなる  
ことが明らかとなった。

以上により、マクロセル形成時のターフェル  
勾配を評価できること、および律速モードを人  
為的に制御できることが明らかとなった。これ  
ら実験手法が確立したことにより今後はアノ  
ード反応のターフェル勾配も評価可能となり、  
このような実験手法は亜硝酸塩を含む防食工  
法の評価に応用可能と考えられる。

#### 参考文献

- 1) 日比野誠, 合田寛基, 吉浦里: アノード律速  
となるマクロセル回路の条件, 令和3年度  
土木学会第76回年次学術講演会講演概要  
集, V-80, 2021年

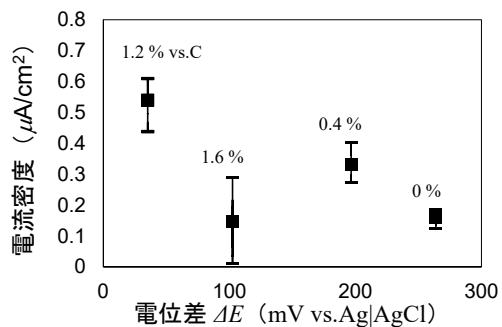


図-9 塩化物イオンが  
マクロセル電流量に及ぼす影響

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 日比野誠, 合田寛基, 甲斐悠太
2. 発表標題 マクロセル腐食におけるカソード分極抵抗の検討
3. 学会等名 令和2年度土木学会第75回年次学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 日比野誠, 合田寛基, 吉浦里
2. 発表標題 アノード律速となるマクロセル回路の条件
3. 学会等名 令和3年度土木学会第76回年次学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 野下大地, 佐々木諒, 日比野誠, 合田寛基
2. 発表標題 カソードに含まれる塩化物イオンがマクロセル腐食に及ぼす影響
3. 学会等名 令和4年度土木学会第77回年次学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------