

令和 3 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15066

研究課題名（和文）メカノケミカル環境におけるコンクリート中鋼材腐食の電気化学的評価解析手法の確立

研究課題名（英文）Establishment of Electrochemical Evaluation and Analysis Method for Steel Corrosion in Concrete in Mechanochemical Environment

研究代表者

土井 康太郎 (DOI, Kotaro)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究拠点・独立研究者

研究者番号：80772889

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、コンクリート中鋼材のメカノケミカル腐食（変形などの力学的因子とアニオンなどの化学因子の相乗作用により加速される腐食）を力学試験と電気化学測定との融合により解析する手法を構築し、これまで力学的因子のない環境では腐食発生しないと考えられた低塩化物イオン環境でも、すべり変形が加わることで鋼材表面の不動態皮膜が破壊され腐食が発生し得ることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

橋梁や高速道路、住宅など大型のコンクリート構造物は日常的に変形に晒される。また、コンクリート内部の鋼材の腐食は、コンクリートの内部応力を増加させコンクリートを内側から破壊する。すなわち、コンクリートの劣化は力学的負荷と腐食の両面から考えるべきであるが、これまでの研究はそのどちらかの因子のみに着目したものが多く、両者を複合的に検討する手法は未発達であった。本研究では、力学試験と電気化学試験を融合させることで変形により加速する腐食を捉え、これまでよりも実環境に近い条件でコンクリート構造物の劣化挙動を検討できるようになった。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed a method to analyze the mechanochemical corrosion (corrosion accelerated by the synergistic effects of mechanical factors such as deformation and chemical factors such as anions) of steel in concrete by combining mechanical tests and electrochemical measurements. We found that even in a low chloride ion environment, where corrosion is not expected to occur in the absence of mechanical factors, corrosion can occur due to the breakdown of passive films on the steel surface by sliding deformation.

研究分野：腐食

キーワード：腐食 コンクリート メカノケミカル腐食 鋼材 不動態皮膜 再不動態化 塩化物イオン 急速ひずみ電極試験

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

コンクリート中鋼材、ビルや船舶、橋梁、航空機、自動車、生体埋入型インプラントや家電製品に至るまで、ありとあらゆる構造物には力学強度に優れる金属材料が使用される。外的要因(塩分を含んだ海水や雨水)に晒された金属材料は腐食し、修理や部品の交換、場合によっては新品との交換や構造物自体の建替えが必要になる。これまで、金属材料の腐食に関するほとんどの研究は、構造物が置かれる環境の化学的因子(雨中の塩化物イオンや硫酸イオン、温度、湿度など)による腐食のみを考えており、力学的因子(運動、走行などによる繰返し応力など)に起因する腐食を考慮してこなかった。以下では、通常の腐食と区別して、力学的因子と化学因子の相互作用により加速される腐食をメカノケミカル腐食と呼び、メカノケミカル腐食を誘発する環境をメカノケミカル環境と呼ぶ。これまでの研究により、メカノケミカル環境では通常の腐食と比較して応力という腐食因子が追加されるため、より腐食が促進されることがわかっている。すなわち、これまでの構造物の腐食に関する研究は、よりマイルドな環境側における検討に留まっている可能性が高い。そこで本研究では、メカノケミカル腐食に着目した構造材料の腐食挙動の検討を行うこととした。

本研究では、数あるメカノケミカル環境からコンクリート中鋼材の腐食を選択した。コンクリート中の鋼材はコンクリート中を浸透してきた塩化物イオンや二酸化炭素により腐食するとともに、日常的に繰返し応力を受ける材料でもある。コンクリート構造物は経時変化とともに内部の腐食環境が変化する(塩化物イオンや二酸化炭素の蓄積、含水率の変化など)ため、同じ繰返し応力が付与されても、腐食環境の違いにより鋼材の腐食挙動は変化すると考えられる。我々はこれまで、応力のない環境におけるコンクリート中の腐食因子と鋼材腐食の関係について研究成果を挙げてきたため、メカノケミカル腐食を扱う上でコンクリート環境から取り扱うことが適していると考えた。

### 2. 研究の目的

本研究では、コンクリート中の鋼材がメカノケミカル腐食によって劣化する挙動を電気化学的に解析するため、力学試験と電気化学測定を組み合わせ「急速ひずみ電極試験法」と「腐食疲労試験法」を用いた。各試験において得られる電気信号から鋼材の腐食挙動を検討できる手法の確立とそれを用いたコンクリート中鋼材の腐食メカニズムの解明を目的とした。

### 3. 研究の方法

コンクリート内の環境は pH13 程度の高アルカリ環境であるため、埋設された鋼材の表面には不動態皮膜が形成し高い耐食性を発揮する。しかし、降雨や飛来海塩から供給される塩化物イオンが鋼材表面に到達することで不動態皮膜が破壊され、腐食が生じる。Hausmann はコンクリート内の塩化物イオン量と水酸化物イオン量との比 $[Cl^-]/[OH^-]$ を用いて不動態皮膜破壊と塩化物イオン量との関係を整理し、 $[Cl^-]/[OH^-]=0.6$  以上となると不動態皮膜が破壊されることを報告した。現在はこの値がコンクリート中鋼材腐食発生の一つの指標として広く用いられている。しかし、この値は材料変形のない環境での値である。本研究では、塩化物イオンを含む飽和  $Ca(OH)_2$  溶液(コンクリート模擬溶液)中で急速ひずみ電極試験および腐食疲労試験を行い、鋼材として広く使用される SD345 鋼の変形に伴う電気化学挙動を解析することで、コンクリート中鋼材の電気化学挙動に材料変形と塩化物イオンが及ぼす相乗作用を検討した。

#### (1)急速ひずみ電極試験

SD345 鋼異形鉄筋から切り出した引張試験片を供試体とし、 $[Cl^-]/[OH^-]=0, 0.1, 0.2, 0.4, 1.0$  となるよう

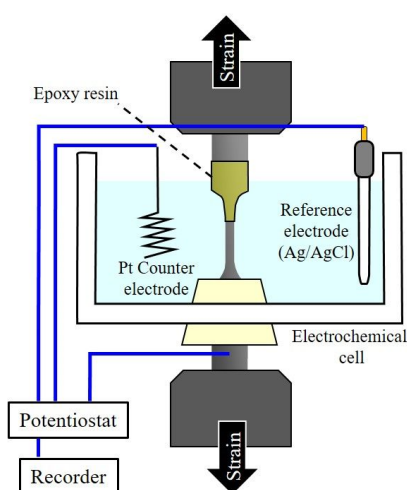


図1 急速ひずみ電極試験模式図

に NaCl を添加した飽和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液( コンクリート模擬溶液 ) 中で急速ひずみ電極試験を行った。急速ひずみ試験法について簡単な説明を行う。本試験法は引張試験と電気化学測定システムを融合させたものである。図 1 に示したように、引張試験機に設置した引張試験片のゲージ部を試験溶液で満たした電気化学セルで覆い、定電位分極した試験片の変形時の電流増減を計測する。不動態化した金属材料に引張ひずみを付与し不動態皮膜が破壊されると、新生面上で金属溶解が生じる。この際、金属溶解は検出されるアノード電流の増加となって現れる。その後すぐさま再不動態化が生じるため、金属溶解は抑制され新生面積が減少するためアノード電流は減衰する。このように急速ひずみ電極試験法は、金属材料に荷重が加えられた際の不動態皮膜の破壊と新生面上での金属溶解、再不動態化を電流変化として計測し解析を行う手法である。これまで急速ひずみ電極試験法は原子力材料および生体材料分野で用いられてきたが、コンクリート分野で用いられた例はなく、この分野において新しい試みである。

急速ひずみ電極試験におけるひずみ速度は 10 mm/s ( $0.67 \text{ s}^{-1}$ ) 付与したひずみ量は 4% とした。試験中の応力変化ならびにアノード電流変化の解析、試験後の試料表面観察により SD345 鋼のコンクリート環境におけるメカノケミカル腐食挙動を検討した。

#### (2) 腐食疲労試験 (繰返し応力付与)

SD345 鋼異形鉄筋から切り出した引張試験片を供試体とし、 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]=0, 0.4, 1.0$  となるように NaCl を添加した飽和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液 (コンクリート模擬溶液) 中で繰返し応力付与を行った。予め同種の引張試験片を用いて取得した SD345 鋼の降伏応力 (弾性域と塑性域の境界) は約 500 MPa であったため、本試験で付与する繰返し応力の最大値は 250 MPa (弾性限の 50%) および 400 MPa (弾性限の 80%) とした。最大応力と最小応力の比は  $R=0.1$ 、周波数は 10 Hz とし、全部で 10 万サイクル (一度の試験に約 3 時間) を付与した。試験中の試料の応力変化、腐食電位変化を同期させて測定することで繰返し応力下におけるコンクリート中鋼材のメカノケミカル腐食を検討した。

### 4. 研究成果

#### (1) 急速ひずみを付与した鋼材の溶解および再不動態化挙動

図 2 に  $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]=0$  の場合の急速ひずみ電極試験におけるひずみ、応力、アノード電流の経時変化を示す。試料の弾性変形中にはアノード電流の増加はほとんど認められず塑性変形開始時にアノード電流値は急増した。これは、塑性変形時のすべりステップ形成により、多くの新生面が露出したためである。 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$  がいずれの場合においても、この挙動は変わらなかった。ひずみ付与を停止すると、いずれの  $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$  においても再不動態化によるアノード電流の減衰を示したが、 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$  が増加するほどアノード電流の減衰速度は低下した。図 3 にひずみ付与停止後のアノード電流減衰挙動を示す。横軸はひず

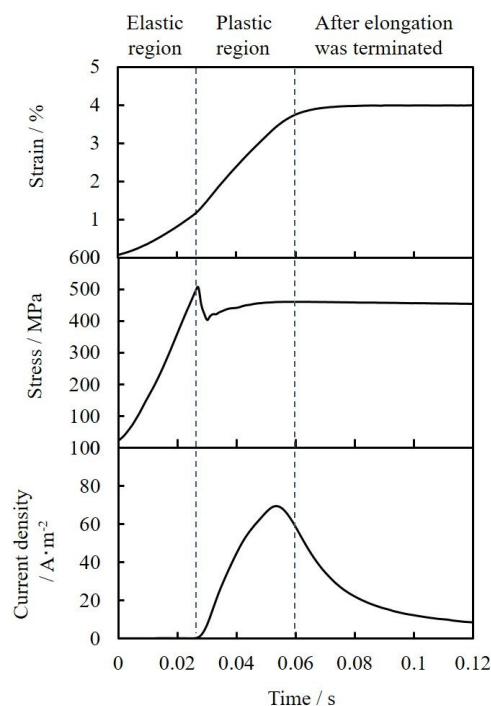


図 2 急速ひずみ電極試験におけるひずみ、応力、アノード電流密度の経時変化

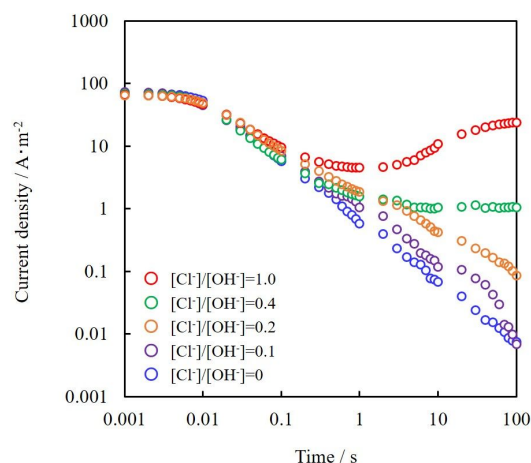


図 3 ひずみ付与停止後のアノード電流密度の減衰挙動

み付与停止時からの経過時間、縦軸はアノード電流密度を示しており両軸を対数表記としている。経過時間の対数に対してアノード電流密度の対数が直線的に変化する領域が見られる。この直線の傾きはアノード電流の減衰率を示しており、再不働態化速度に相当する。この直線の傾きを $[Cl^-]/[OH^-]$ ごとにプロットしたものが図4である。 $[Cl^-]/[OH^-]$ が増加するにつれ再不働態化速度が低下することがわかる。

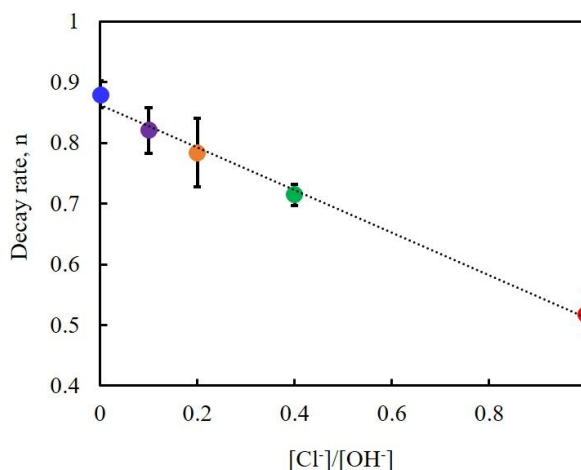


図4 塩化物イオン濃度と再不働態化速度の関係

さらに、 $[Cl^-]/[OH^-]=0.4, 1.0$ の場合には図3の電流減衰の途中でアノード電流の再増加および発散が認められた。これらの試験片の試験後の表面を観察すると腐食による孔の発生が認められた。この腐食孔の近辺をSEMにて観察した様子を図5に示す。すべりステップおよびすべりステップで生じたとみられる小さな腐食孔が観察された。このことは、SD345鋼の腐食がすべり変形によって誘発されることを示しており、再不働態化時のアノード電流の再増加は局部腐食の発生および成長により生じたことがわかる。特に、 $[Cl^-]/[OH^-]=0.4$ における再不働態化時のアノード電流の再増加および局部腐食の発生は、Hausmannの提唱した腐食発生の閾値 $[Cl^-]/[OH^-]=0.6$ よりも低いため、応力が日常的に付与されるコンクリート中鋼材の腐食はこれまで考えられてきた塩化物イオン量以下で生じる可能性が高い。さらに、 $[Cl^-]/[OH^-]=0.1, 0.2$ のような従来では安全とされてきたわずかな塩化物イオン量でも再不働態化速度は低下するため、繰返し応力のような長期間付与され続ける応力に曝された際には腐食が生じ得ることがわかった。

## (2) 繰返し応力を受ける鋼材の腐食挙動

前項での結果からは弾性域におけるアノード電流の変化を測定できなかったため、本項では腐食電位変化に着目して弾性域における鋼材の不働態皮膜破壊および再不働態化挙動を検討した。図6に $[Cl^-]/[OH^-]=0$ の溶液中で最大応力250, 400 MPaの繰返し応力を付与した試験片の1サイクル中における応力変化と腐食電位変化を示した。なお、試験開始後に安定した応力変化が得られる点での腐食電位変化を見るために100サイクル目における測定結果を抜き出した。1サイクル中では応力の増減に伴って腐食電位の変化が認められた。この時、腐食電位の低下は溶解、すなわち不働態皮膜の破壊を示し、電位の上昇は再不働態化による不働態皮膜の再生を金属溶解の抑制を示している。最大応力250, 400 MPaどちらにおいても微少ではあるが腐食電位の増減が認められた。このことは弾性域であっても不働態皮膜が破壊される=腐食の発生が生じることを意味している。ただし、塩化物イオンが存在しない場合には再不働態化により直ちに腐食が抑制されるため、1サイクルあたりにおける腐食量は無視できるほど小さいと考えられる。次に最大応力400 MPa、10万サイクル中における腐食電位変化を図7に示す。 $[Cl^-]/[OH^-]=0$ の場合は、マクロな視点では腐食電位はほぼ変化しなかった。一方で $[Cl^-]/[OH^-]=0.4$ の場合は、100サイクル以降に腐食電位の低下が見られた。この電位の降下幅は1サイクル中における電位変化よりもはるかに大きく、その後腐食電位の回復が認められたものの、電位の回復には約1万サイクル(約1000 s)を要した。さらに

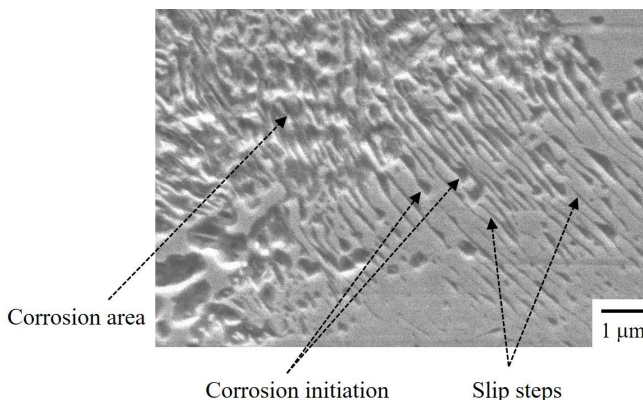


図5 急速ひずみ電極試験後の試料表面 SEM 像

$[Cl^-]/[OH^-]=1.0$  の場合には電位の降下はより早く、降下幅はより大きくなり、塩化物イオンと腐食電位変化 (= 腐食挙動) には相関があることが認められた。これらの結果より、 $[Cl^-]/[OH^-]=0.4, 1.0$  の場合には繰返し応力により破壊された不動態皮膜の欠陥部が塩化物イオンによる局部腐食発生のサイトとなったと考えられる。また、電位の回復 (再不動態化) も塩化物イオンにより阻害されており、塩化物イオンが存在する環境では繰返し応力が弾性限以下であっても局部腐食が発生することがわかった。しかし、繰返し応力下における局部腐食の発生サイトが弾性変形による不動態皮膜破壊なのか、入れ込み・突き出しの形成による局所的な塑性変形によるものなのかはまだ明らかではなく、今後の検討が必要である。

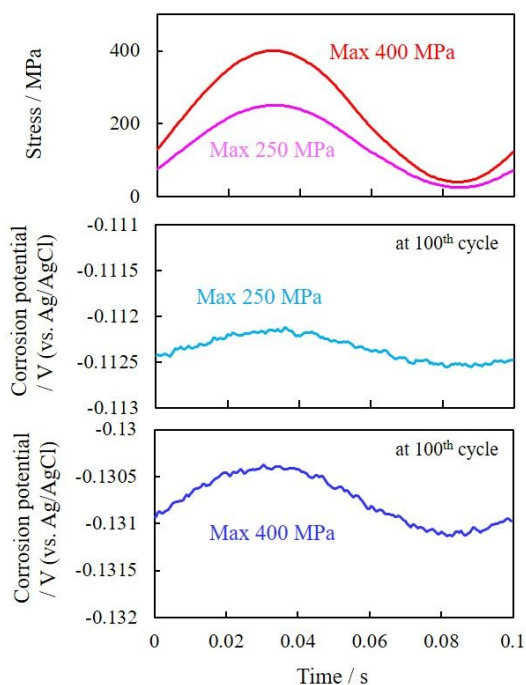


図 6 繰返し応力 1 サイクル中の応力および腐食電位変化

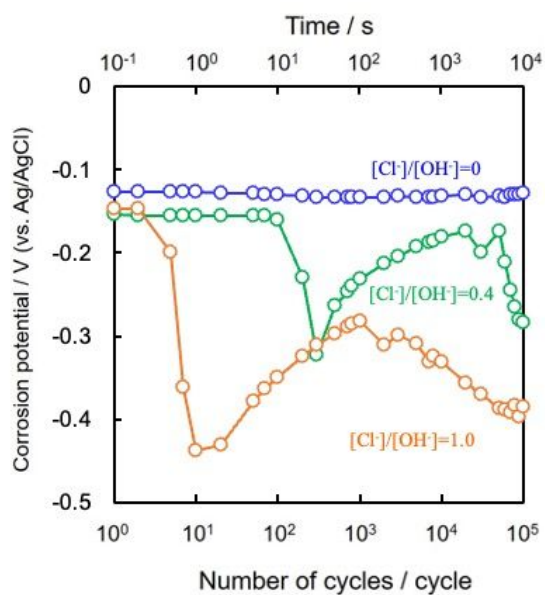


図 7 最大応力 400 MPa、10 万サイクル中における腐食電位変化

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 5件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Jiang Baozhen, Doi Kotaro, Tsuchiya Koichi, Kawano Yutaka, Kori Ami, Ikushima Kenji	4. 巻 163
2. 論文標題 Micromechanical properties of steel corrosion products in concrete studied by nano-indentation technique	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Corrosion Science	6. 最初と最後の頁 108304 ~ 108304
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.corsci.2019.108304	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 土井康太郎、廣本祥子	4. 巻 -
2. 論文標題 模擬コンクリート溶液中で変形させたSD345 鋼の金属溶解と再不動態化挙動	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 第 66 回材料と環境討論会講演予稿集	6. 最初と最後の頁 223 ~ 224
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Doi Kotaro, Hiromoto Sachiko, Shinohara Tadashi, Tsuchiya Koichi, Katayama Hideki, Akiyama Eiji	4. 巻 177
2. 論文標題 Role of mill scale on corrosion behavior of steel rebars in mortar	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Corrosion Science	6. 最初と最後の頁 108995 ~ 108995
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.corsci.2020.108995	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Doi Kotaro	4. 巻 59
2. 論文標題 Diagnostic Technique for Corrosion of Reinforcing Steel Inside Concrete	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materia Japan	6. 最初と最後の頁 313 ~ 320
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/materia.59.313	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Doi Kotaro	4. 巻 60
2. 論文標題 Development of Hyperbaric-Oxygen Accelerated Corrosion Test and Application to Study on Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materia Japan	6. 最初と最後の頁 296 ~ 300
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/materia.60.296	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 土井康太郎	4. 巻 74
2. 論文標題 金属材料腐食と電気化学的測定法の基礎	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本海水学会誌	6. 最初と最後の頁 212 ~ 220
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 土井康太郎	4. 巻 59(5)
2. 論文標題 金属材料研究分野から見たコンクリート中鋼材腐食に対する取り組み	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 コンクリート工学	6. 最初と最後の頁 386 ~ 391
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 土井康太郎、廣本祥子
2. 発表標題 模擬コンクリート溶液中で変形させたSD345 鋼の金属溶解と再不働態化挙動
3. 学会等名 第66回材料と環境討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 土井 康太郎, 廣本 祥子
2. 発表標題 コンクリート模擬溶液中で弾性限以下の繰返し応力を付与したSD345鋼の腐食発生挙動
3. 学会等名 材料と環境2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 土井 康太郎, 廣本 祥子
2. 発表標題 SD345鋼のすべりを起点とした腐食発生に及ぼす塩化物イオンの影響
3. 学会等名 日本金属学会2021年春季(第168回)講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 DOI Kotaro, HIROMOTO Sachiko
2. 発表標題 Dissolution and Repassivation Behavior of Reinforcing Steel Deformed in Simulated Concrete Solution Containing Cl-
3. 学会等名 EuroCorr2020 (国際学会)
4. 発表年 2020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
---------	---------