

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02216

研究課題名（和文）酸素透過性に基づく鉄筋腐食抵抗性の評価方法に関する研究

研究課題名（英文）Evaluation techniques on corrosion resistance based on oxygen permeability

研究代表者

河合 慶有（Kawaai, Keiyu）

愛媛大学・理工学研究科（工学系）・准教授

研究者番号：90725631

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,100,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、セメント硬化体に埋設した好気性微生物を自己補修材（ひび割れ補修材、断面修復材）として補修方法に適用し、以下の検討を行った。特に、通試験によるひび割れ閉塞効果、物質輸送解析によるセメント硬化体の微細構造と酸素拡散と腐食反応の相互関係、また断面修復部の再劣化を防止するための鉄筋腐食抑制効果について電気化学的計測手法を用いて評価した。さらに、生分解性プラを用いた自己治癒材のひび割れ閉塞効果の温存性や長期的な効果の発現性についての検討、ならびに腐食反応防錆メカニズムに基づき律速条件を踏まえた腐食抑制効果を説明可能な数値解析モデルを構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の目的は、微生物代謝を用いた自律治癒によるひび割れ補修効果の持続性を評価することである。特に、微生物代謝に伴う溶存酸素濃度の低減による酸素透過の抑制がカソード反応における鉄筋腐食抵抗性に与える影響について長期曝露試験を通じて把握し、腐食抑制効果を説明可能な数値解析モデルを構築することである。本研究により、自己治癒材を用いたセメント硬化体を対象として鉄筋表面での酸素透過性と腐食抑制効果の連関を整理し、再劣化が懸念される断面修復工法において腐食反応の律速条件を踏まえた合理的な対策方法を実施するための有用な知見を提供できると考えている。

研究成果の概要（英文）：This study examined the self-healing efficiency associated with crack repair and corrosion resistance in cementitious mixtures. In particular, sealing effect of cracking, interactions between oxygen diffusion and corrosion reactions by mass transport analysis, and enhancement of corrosion resistance in patch repair method which was analyzed by electro-chemical measurements. In addition, long-term self-healing effect of self-healing materials using bio-degradable plastic was explored. And, numerical evaluation on the enhancement of corrosion resistance based on rate-determining mechanism associated with cathodic reactions was central to this study.

研究分野：社会インフラ材料学

キーワード：自己治癒 鋼材腐食 酸素拡散 律速条件 物理化学連成解析 カソード反応 マクロセル腐食 電気化学的計測

1. 研究開始当初の背景

微生物作用に伴う代謝生成物を利用して、炭酸カルシウムをひび割れ中に析出させる方法により自律的に治癒する補修技術では、好気性微生物の代謝(呼吸)の過程では、溶存酸素の消費を伴い有機栄養源が分解され、二酸化炭素や有機酸が代謝生成物として生成しひび割れ中に拡散する。その結果、図1に示すようにひび割れ中の溶液およびひび割れ近傍の細孔溶液中のpHは低下するが、ひび割れ面からのカルシウムイオンの溶脱も同時に生じ、アルカリ環境が保持されているpH環境では炭酸カルシウムの析出が持続することとなる。特に、降雨や干満帯のような湿潤状態に曝される環境では徐々にひび割れは閉塞し、溶存酸素を含む水分(塩分)の透過が抑制されるなかで微生物代謝により溶存酸素濃度が低減され、図2に示すように鉄筋腐食抵抗性の向上に寄与すると予想される。以上のような背景を踏まえて、本研究では自律治癒による補修効果の持続性を向上させる方法、ならびに溶存酸素濃度低減による腐食抑制効果を説明するための電気化学理論を整理し、酸素低減材による腐食抑制効果を実験的・解析的に検証することを目的とした。

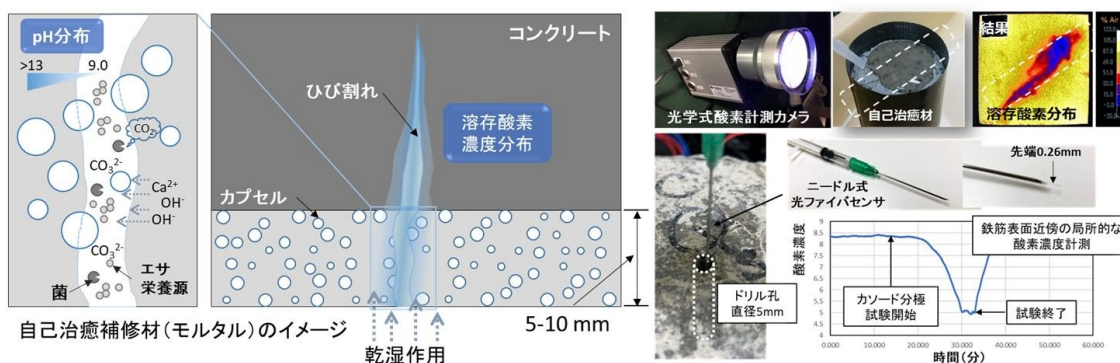


図1 自己治癒補修材の適用イメージ

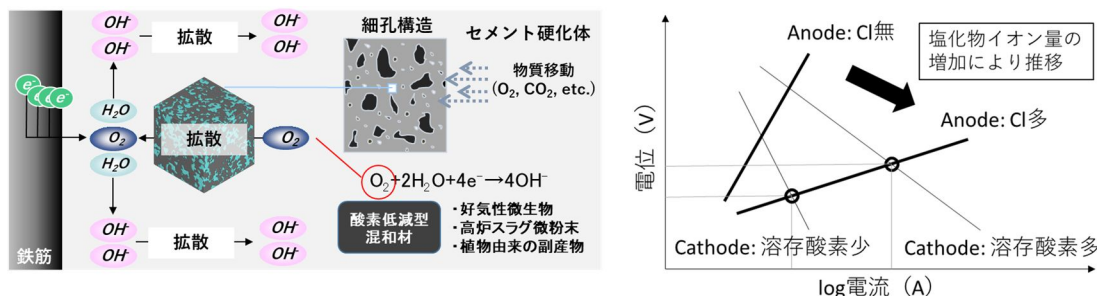


図2 酸素透過性とカソード反応

2. 研究の目的

本研究課題では、微生物を用いた自己治癒材をひび割れ補修ならびに断面修復工法に適用し、ひび割れ閉塞効果の温存性を向上させるための材料設計と鋼材保護性能を向上させる自己治癒効果について酸素透過性に基づく評価方法を検討した。特に、以下の3点を研究目的とした。

- 生分解プラスチックを用いた自己治癒材のひび割れ閉塞効果に関する検討
- 断面修復工法におけるマクロセル腐食抑制効果の実験的検証
- 酸素拡散律速による腐食抑制効果を説明可能な数値解析モデルの構築

3. 研究の方法

本研究では、実験的・解析的検討をそれぞれ実施した。自己治癒によるひび割れ補修に関する検討では、生分解性プラ (PLA、PHBV) の適用性について検討を行った。また酸素低減材を用いた腐食抑制効果の検証実験では、含水率、電気抵抗率、ACインピーダンス法(マイクロセル腐食)、無抵抗電流計(マクロセル腐食)、アノード・カソード分極試験(ターフェル勾配・酸素透過量)を用いて腐食性状を把握した。特に、図3に示すようにカソード分極曲線から酸素透過量を算出する上で仮定している限界電流について実験的・解析的に検討を実施した。また、図4に示すように断面修復部に酸素低減材として納豆菌を練り混ぜた角柱供試体を作製し、マクロセル腐食による再劣化を防止可能か検証した。一方、解析的検討では、図5に示すようにマイクロX線CT画像を用いて画像解析により作成した空隙モデルを対象として、FEMを用いてセメント硬化体の電気抵抗率、鋼材表面の酸素還元と空隙中の酸素移動を計算可能な数値解析モデルの構築

を行った。

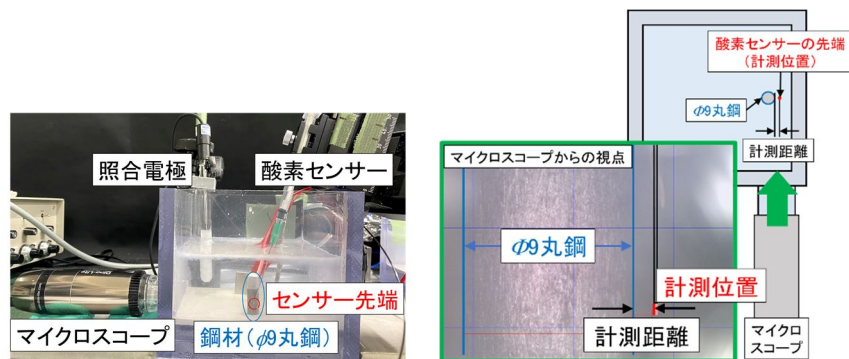


図3 鋼材表面近傍の光学式酸素濃度計測

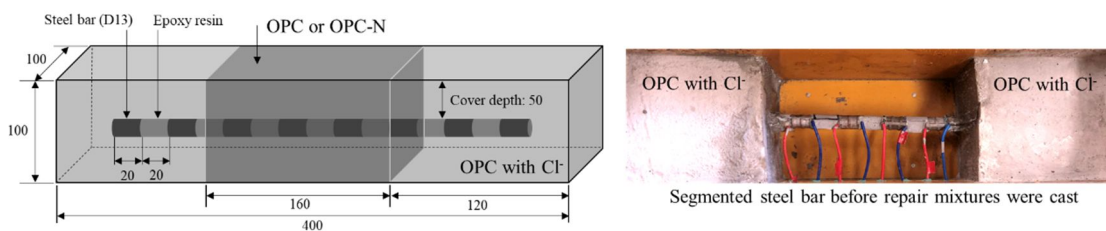


図4 断面修復部を模擬した角柱供試体

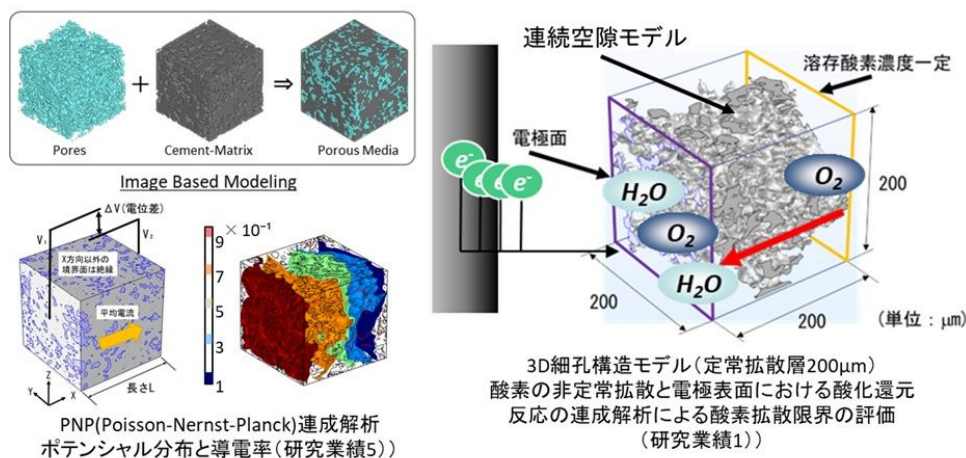


図5 3D空隙モデルを用いたイオン移動・酸素拡散連成解析

4. 研究成果

研究目的 の検討では、まずアルカリ溶液中における実験結果に基づき、生分解性プラスチック (PLA および PHBV) の分解性を考察した。強アルカリ環境 (pH10~12) において納豆菌の好気呼吸は抑制されるが、pH を低下させ 9.0 程度で再代謝が確認された。したがって、コンクリート中のひび割れ近傍あるいはセメント硬化体の pH が低下し、水および酸素が供給される環境では、納豆菌が芽胞から発芽し代謝活動を開始する可能性が示唆される。また、生分解性プラスチック (PLA および PHBV) を添加した溶液においては、再代謝後の呼吸率は明確に上昇することが確認された (図 6)。さらに、実験前後において生分解性プラスチック (PLA および PHBV) の質量減少が確認されたことから、PLA および PHBV は一次分解し、納豆菌に吸収されていることが示唆される。なお、生分解プラスチックの形状・粒径により好気性微生物の酸素低減効果は異なることがわかった。本研究により、コンクリート中のアルカリ環境下において有機栄養源を温存し、長期的に栄養源を供給できる可能性が示唆される。また、図 7 に示すように微生物代謝を用いたひび割れ補修にアルギン酸を用いた液状の自己治癒材を用いることで、乾湿環境下における止水効果が向上することを通水試験およびマイクロスコープによる析出物の観察により示した。

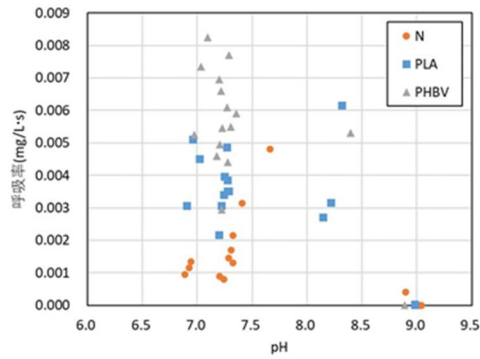


図6 生分解性プラと微生物代謝活性の変化

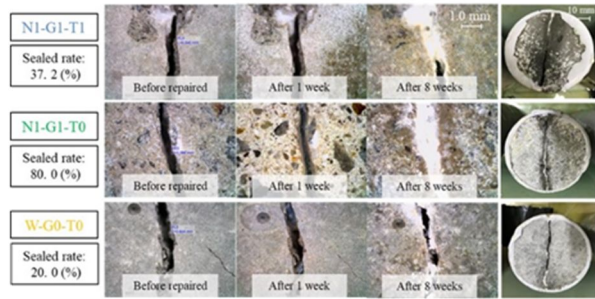


図7 アルギン酸と納豆菌を用いたひび割れ補修効果

次に研究目的 については、断面修復部においてマクロセル腐食が発生する状況においても、断面修復部のカソード反応が酸素濃度低減により抑制されることで、腐食電流密度が小さくなることを実験的に示した。特に、断面修復はカソード反応を示すため酸素拡散律速による腐食抑制が原理的に合理的であることを示唆する結果が得られている。

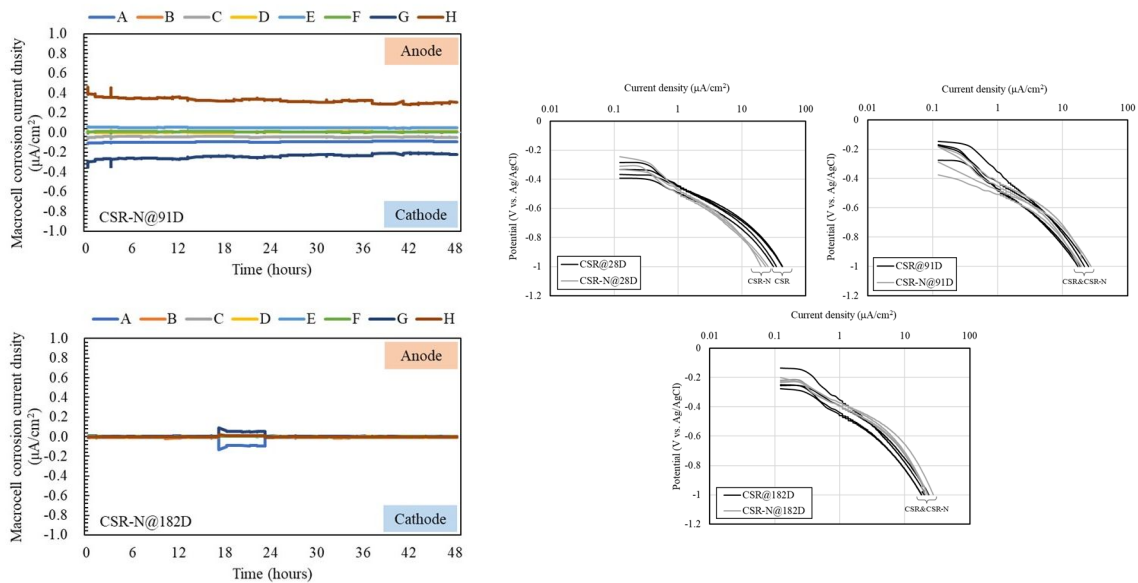


図8 マクロセル電流密度とカソード分極曲線

次に、研究目的 については、まず水溶液に浸せきした丸鋼に対してカソード分極試験を実施し、鋼材周囲の酸素濃度分布を計測し、酸素濃度の変動と律速条件の関係を把握することを目的として検討を行った。その結果、酸素濃度と電流密度の変化量は鋼材電位が-860mV 付近において減少に転じていることが確認された。また、図9に示すように実測した濃度分布を踏まえて、電極反応と酸素拡散の連成解析モデルを用いて酸素濃度分布を推定した結果、上記の電位において鋼材表面における酸素濃度は極めて小さい値となり、律速条件が酸素拡散律速へ移行していることが示唆された。

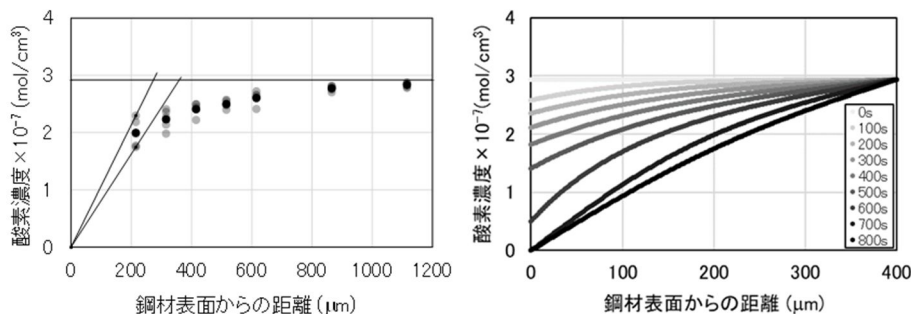


図9 鋼材表面近傍の酸素濃度計測結果と数値解析による濃度変化の推定結果

また、図10に示すようにセメント硬化体の細孔構造に基づく空隙モデルを対象として、FEM 解析を用

いて電気抵抗率を計算する方法を構築した。なお、セメント硬化体中の空隙が電気伝導性に与える影響のほとんどが連続空隙によるものであることが示唆される結果が得られている。一方、セメント硬化体中の酸素拡散移動とカソード反応における還元反応の連成解析では、図 11 に示すように、セメント硬化体の細孔構造に基づく 3D 空隙モデルを作製し、酸素拡散律速に至るまでの鉄筋表面及び拡散層内における溶存酸素濃度の変化をシミュレーションするための数値解析モデルを構築した。

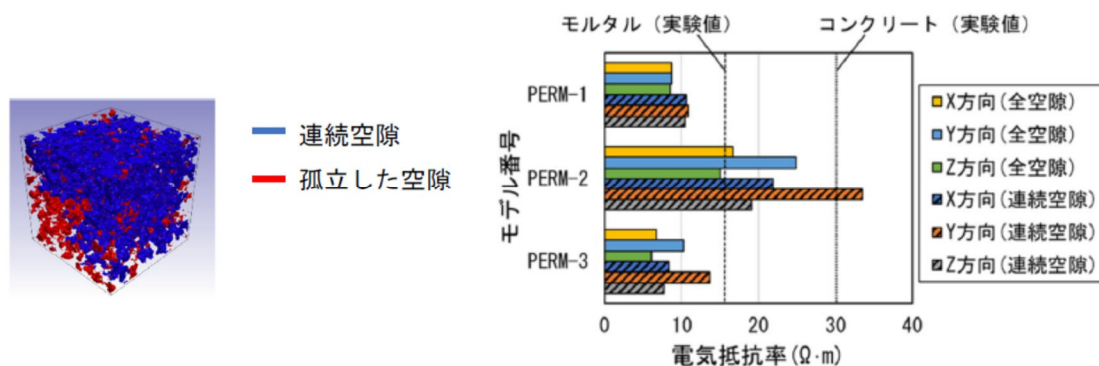


図 10 連続空隙モデルと電気抵抗率の直接計算結果

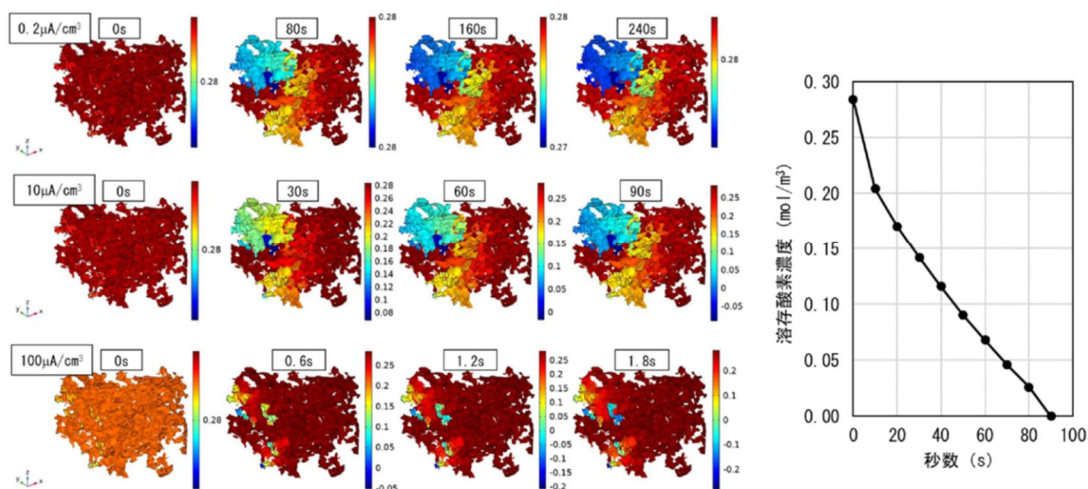


図 11 連続空隙モデルと酸素拡散・還元反応連成解析の結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nevy Sandra, Keiyu Kawaai, Isao Ujike	4. 巻 271
2. 論文標題 Effect of copper slag fine aggregate on corrosion processes and behavior in reinforced concrete prism specimen	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Construction and Building Materials	6. 最初と最後の頁 121909
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.conbuildmat.2020.121909	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 該当する
1. 著者名 河合慶有, 井手昌彦	4. 巻 74
2. 論文標題 セメント硬化体の自己治癒性状に与える種々の影響要因	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 セメント・コンクリート論文集	6. 最初と最後の頁 294-301
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.14250/cement.74.294	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 K. Kawaai, T. Nishida, A. Saito, I. Ujike, and S. Fujioka	4. 巻 124
2. 論文標題 Corrosion resistance of steel bars in mortar mixtures mixed with organic matter, microbial or other	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Cement and Concrete Research	6. 最初と最後の頁 105822
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cemconres.2019.	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 西田孝弘, 河合慶有, 齋藤淳, 大即信明	4. 巻 21
2. 論文標題 鋼材腐食抑制のための酸素低減型混和材の開発	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集	6. 最初と最後の頁 41-46
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 K.Kawaai, T.Nishida, A.Saito, T.Hayashi	4. 巻 340(7)
2. 論文標題 Application of bio-based materials to crack and patch repair methods in concrete	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Construction and Building Materials	6. 最初と最後の頁 127718
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.conbuildmat.2022.127718	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 平城清志, 河合慶有, 西田孝弘, 氏家勲	4. 巻 22
2. 論文標題 カソード分極試験における鋼材周囲の酸素濃度の変動と律速条件の関係	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集	6. 最初と最後の頁 25-28
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10件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 Keiyu Kawaai
2. 発表標題 Bio-based materials: crack repair and enhancement of corrosion resistance
3. 学会等名 International Conference on Civil and Mining Engineering (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 河合慶有
2. 発表標題 水分浸透と酸素透過を対象とした計測技術
3. 学会等名 JCI-TC201A コンクリート構造物の劣化予測における学術研究の役割とその成果の活用に関する研究委員会報告会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 河合慶有
2. 発表標題 微生物を用いたひび割れ補修と腐食抑制
3. 学会等名 独立行政法人日本学術振興会 レジリエントインフラのための次世代建設材料の創成R023委員会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 VENTANILLA, Mary Grace, ONGPENG, Jason, NISHIDA, Takahiro, KAWAAI, Keiyu
2. 発表標題 Reduction Of Dissolved Oxygen In Minimizing Corrosion
3. 学会等名 Acta Polytechnica CTU Proceedings (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西田孝弘, 河合慶有, 齋藤淳, 大即信明
2. 発表標題 鋼材腐食抑制のための酸素低減型混和材の開発
3. 学会等名 コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Kawaai, T. Nishida, A. Saito
2. 発表標題 Effect of Crack Repair by Bio-Based Materials Using Alginate and Bacillus Subtilis under Wet and Dry Environment Part-I
3. 学会等名 XV International Conference on Durability of Building Materials and Components. eBook of Proceedings (国際学会)
4. 発表年 2020年

1 . 発表者名 T. Nishida, K. Kawaai, A. Saito
2 . 発表標題 Effect of Crack Repair by Bio-Based Materials Using Alginate and Bacillus Subtilis under Wet and Dry Environment Part-II
3 . 学会等名 XV International Conference on Durability of Building Materials and Components. eBook of Proceedings (国際学会)
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 S. Sugitani, K. Kawaai, I. Ujike
2 . 発表標題 EFFECT OF DEGREE OF WATER SATURATION ON OXYGEN PERMEABILITY IN MORTAR SPECIMENS MIXED WITH AEROBIC MICROORGANISM (accepted)
3 . 学会等名 The 4th International RILEM conference Microstructure Related Durability of Cementitious Composites (国際学会)
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 S. Sugitani, K. Kawaai and I. Ujike
2 . 発表標題 Effect of oxygen permeability on corrosion properties in mortar specimens mixed with bacillus subtilis
3 . 学会等名 Concrete Solutions - 7th International Conference on Concrete Repair (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 K. Kawaai and S. Sugitani
2 . 発表標題 Effect of Water Saturation Degree on Oxygen Permeability in Mortar Specimens Mixed with Aerobic Microorganism of Bacillus Subtilis
3 . 学会等名 4th International Symposium on Concrete and Structures for Next Generation (国際学会)
4 . 発表年 2019年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 河合慶有, 西田孝弘, 齋藤淳(担当:共著)	4. 発行年 2020年
2. 出版社 セメント新聞社	5. 総ページ数 67
3. 書名 月刊コンクリートテクノ	

1. 著者名 河合慶有他58名	4. 発行年 2020年
2. 出版社 情報技術協会	5. 総ページ数 446
3. 書名 自己修復材料、自己組織化、形状記憶材料の開発と応用事例	

〔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
研究分担者	西田 孝弘 (Nishida Takahiro) (10345358)	国立研究開発法人海上・港湾・航空技術研究所・港湾空港技術研究所・主任研究官 (82627)	

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
---------	---------