

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：16201

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26282096

研究課題名(和文) アパタイトの金属腐食抑制機構の解明及び防錆コンクリートの開発

研究課題名(英文) Explication of a mechanism for the inhibitory effects of apatite on a metallic corrosion and the development of preservation concrete

研究代表者

掛川 寿夫 (Kakegawa, Hisao)

香川大学・工学部・教授

研究者番号：50325320

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,200,000円

研究成果の概要(和文)：ヒドロキシアパタイト(HAP)は、1～10%濃度で、5%NaCl中の鉄板腐食及び鉄イオン遊離を濃度依存的に抑制した。その表面を透過型電子顕微鏡(TEM)で分析した結果、その鉄板表面にリン酸鉄等の不動態被膜は生成していなかった。一方、HAPは、鉄の腐食電位を上昇させた。さらに、リニアスイープボルタンメトリー(LSV)は、抑制された。HAP配合生コンクリートは、JIS規格に適合しており、HAPのコンクリート供試体の圧縮強度への影響は認められなかった。HAPと砂鉄を配合したコンクリート供試体を1M塩酸含有2% NaCl溶液に浸漬した後、砂鉄腐食及び鉄イオン溶出は完全に抑制された。

研究成果の概要(英文)：Hydroxyapatite (HAP) significantly inhibited the corrosion of iron plates in sodium chloride solution and the releases of iron ions from iron plate. No formation of the layer of newly formed chemical composition on the plate surfaces was observed by analysis with TEM. The corrosion electric potentials of metals were increased. The linear sweep voltammetry (LSV) between iron and platinum electrode were significantly inhibited by HAP. It was suggested that the inhibitory effect of HAP on the anode reaction of iron corrosion reaction seems to be caused by some physical mechanisms. The fresh-concrete containing HAP fitted with JIS standard. The compressive strength of the test pieces with HAP were more than 40 N/mm² as well as those of the test pieces without HAP. The inhibitory effects of HAP on the corrosion of iron sands in the concrete test pieces containing iron sands with HAP were confirmed in the sodium chloride solution with 1N hydrochloric acid.

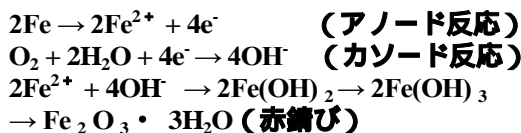
研究分野：生体材料

キーワード：アパタイト 金属腐食反応 防錆作用 鉄筋コンクリート

1. 研究開始当初の背景

我々は、骨の無機主成分のヒドロキシアパタイト (HAP; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)¹⁾が、金属腐食反応における金属からの金属イオンの遊離 (アノード反応) を強力に抑制することを発見した。従来の防錆剤は、主に、酸素及び水と金属の接触を遮断するものであったが、HAP は、金属からの金属イオンの遊離を直接的に抑制することにより、従来とは全く異なる金属腐食抑制作用を発現することができる。HAP、水や有機溶媒にほとんど溶解しないことから、HAP の防錆作用を応用することにより、コンクリート等の防錆剤として有効利用することができるものと考えられる。HAP の金属腐食反応におけるアノード反応に対する抑制作用は、これまでに知られているイオン交換反応とは全く異なる機能であり、学術的に全く報告されておらず、従って、HAP を用いた防錆技術は、存在しない。

金属鉄腐食反応においては、下記に示すように、アノード反応 (酸化反応) とカソード反応 (還元反応) が連動して起こる。金属腐食反応は、酸性雨、塩害、海水等によりさらに著しく促進される。従って、金属鉄腐食反応の進行を抑制する方法としては、最初に起こるアノード反応を直接的に強く抑制することが最も効果的であると考えられる。現在のところ、HAP の他に、このアノード反応を特異的に強力に抑制する防錆剤は、全く報告されていない。



鉄筋コンクリート構造物の最も重大な劣化原因は、鉄筋コンクリート内部の金属鉄腐食である。コンクリートは、塩基性であり、コンクリート自体が防錆効果を持っているが、長期間、放置することにより塩基性が消失すると、内部鉄筋の腐食により膨張し、ひび割れが発生する。その結果、鉄筋コンクリート構造物の耐久性や耐震性は、著しく低下する。近年、老朽化した建物、高架橋、トンネル等の鉄筋腐食にともなう崩落事故等が起きており、大きな社会問題になっている。従って、長期間にわたって鉄筋腐食を抑制できる革新的な鉄筋腐食抑制技術の開発が国の緊急課題となっている。特に、平成25年1月11日に閣議決定された「日本経済再生に向けた緊急経済対策」において、事前防災・減災のための国土強靱化の推進が定められており、「老朽化した社会インフラ対策を重点的に実施し、産業・生活基盤の強化を図ることなどにより国土強靱化を推進し、国民生活の安心、成長基盤の強化を図る。」といった内容が提示されている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、金属腐食反応における

HAP の金属からの金属イオン遊離に対する抑制作用の詳細なメカニズムを解明することである。そして、近年、社会的な問題となっている鉄筋コンクリート中の金属鉄腐食を強力に抑制できる鉄筋腐食抑制コンクリートを開発することを目的として、HAP を配合したコンクリートを作製し、HAP を配合したコンクリートの土木建築用コンクリートとしての適合性及び HAP の鉄筋コンクリート用の防錆剤としての有効性について検証した。さらに、HAP の防錆塗料の防錆剤としての有用性についても検討した。

3. 研究の方法

3.1. 金属腐食反応における HAP の金属からの金属イオン遊離抑制作用の反応メカニズムの追求

(1) 塩化ナトリウム溶液中における金属鉄板からの鉄イオン遊離に対する抑制作用; 5% 塩化ナトリウム溶液 300mL に 0%、1%、10% の HAP 及び金属鉄板 (縦: 10mm 横: 10mm 厚さ: 1mm) を加えた後、経時的に溶液中の鉄イオン濃度を ICP 発光分析装置により測定した。

(2) 塩化ナトリウム溶液中で腐食した金属鉄板表面及び 10% HAP により腐食が抑制された金属鉄板表面の TEM 観察及び EDX 分析; 上記の実験 (1) の 3 日及び 54 日後、金属鉄板を取り出した後、集束イオンビーム加工観察装置 (FIB: Focused ion beam) を用いて透過型電子顕微鏡 (TEM: Transmission electron microscope) 観察用の薄膜試料を作製した。その後、TEM 観察及びエネルギー分散型 X 線分析 (EDX: Energy dispersive X-ray) 分析を実施した。

(3) 腐食電位における影響; 3% 塩化ナトリウム溶液に 0%、1%、3%、10% の HAP を添加した電解液 660ml 作成した。この電解液に作用電極として、金属 (鉄、銅、ニッケル) 板 (縦: 30mm 横: 5mm 厚さ: 0.5mm) を浸した後、対極電極として白金電極及び参照電極としてカロメル電極を設置したポテンシオンガルバノスタット HA-151B (北斗電工社製) を用いて腐食電位を測定した。

(4) 自然発生電位 (OCP) における影響; 3% 塩化ナトリウム溶液に 0%、1%、3%、10% の HAP を添加した電解液を作製した。作用電極として鉄電極 (JIS G3123) 対極電極として白金電極及び参照電極として銀・塩化銀電極を用いて、電気化学測定システム HZ-7000 (北斗電工社製) により、計測時間 7200 秒、サンプリング間隔 1 秒の条件下、自然電位 (OCP) を測定した。

(5) リニアスイープボルタンメトリー (LV) における影響; 3% 塩化ナトリウム溶液あるいは、10% HAP 添加した 3% 塩化ナトリウム溶液を作製した。作用電極として鉄電極 (JIS

G3123) 対極電極として白金電極及び参照電極として銀・塩化銀電極を設置した電気化学測定システム HZ-7000 (北斗電工社製) を用いて、開始電位 - 0.7V、終了電位 - 0.1V、スイープ速度 40mV/s の条件下、LV を測定した。

3.2. HAP 配合生コンクリートの JIS 規格適合性の検証

HAP 配合コンクリート (HAP 配合濃度; 内割 1%、内割 3%、外割 1%、外割 3%) を作製した。本実験で使用した材料は、ポルトランドセメント (宇部三菱セメント: 密度 3.16g/cm³、水 (上水道水: 香川県高松市)、細骨材 A (石灰岩砕砂: 粗粒率 2.80%、表乾燥密度 2.68g/cm³)、細骨材 B (海砂: 粗粒率 2.80%、表乾燥密度 2.58g/cm³)、粗骨材 (石灰岩砕石: 粗粒率 59%、表乾燥密度 2.70g/cm³)、混和剤 A (マスターポゾリス 78R: BASF ジャパン、混和剤 B (マスターエア 202: BASF ジャパン、混和剤 C (マスターポリフィード: BASF ジャパン、HAP (平均粒径 10μm、密度 1.10g/cm³) である。HAP 内割配合では、セメントの代わりに 1% 及び 3% の配合濃度になるように HAP を配合し、外割配合では、細骨材の代わりに 1% 及び 3% の配合濃度になるように HAP を配合した。コンクリートの 1 バッチ当たりの練り混ぜ量は、JIS A 1138 に従い、試験に必要な量より 5L 以上多くし、ミキサーの公称容量の 1/2 以上で、かつ公称容量を超えない量とした。生コンクリートの JIS 適合性試験は、スランプ試験 (JISA1101)、空気量 (JISA1101)、温度 (JISA1156)、塩化物含有量 (JISA5308)、ブリーディング量 (JISA1123) について実施した。

3.3. HAP 配合コンクリート供試体の圧縮強度試験

上記で作成した生コンクリートを円柱状型枠 (直径 100mm×高さ 200mm) に入れた後、20 の水中で養生した。材齢 7 日、28 日、91 日の供試体の圧縮強度及び静弾性係数 (ヤング係数) 試験 (JIS1149) を圧縮強度試験装置により測定した。

3.4. 砂鉄配合コンクリート中の砂鉄腐食に対する HAP 配合による抑制作用の検討

防錆研究用 HAP 及び砂鉄配合コンクリート供試体 (板状; 縦 100mm×横 200mm×高さ 50mm) を用いて、コンクリートに配合した砂鉄の腐食及び鉄イオン溶出に対する抑制効果を検証した。コンクリートの配合は、単位セメント量; 300kg/m³、単位細骨材量; 800kg/m³、水セメント比 50% とした。コンクリート中の砂鉄濃度は、濃度 (%) は、コンクリート中の固形分に対する砂鉄の質量分率で 3% とした。なお、砂鉄及び HAP は、外割り配合した。なお、本コンクリート供試体は、砂鉄に対する水による腐食の影響を考慮して、28 日間、気中養生した。これらのコン

クリート供試体を 1M 塩酸含有 2% 塩化ナトリウム溶液に浸漬した後、溶液中の鉄イオン濃度を ICP 発光分析装置により測定した。

3.5. HAP 配合防錆塗料による金属鉄腐食抑制作用の検討

(1) HAP 配合塗料による防錆作用; HAP を市販の 1 液型変性アクリル樹脂塗料、1 液型エポキシ樹脂塗料及び 1 液型シリコン樹脂塗料に重量比で 10% 配合した後、これらの HAP 配合塗料を金属鉄板に塗布した。塩乾湿複合サイクル試験機 (CYP-90; スガ試験機社製) を用いて、塩水噴霧槽内温度 35±1、乾燥槽内温度 60±1、相対湿度 20~30%、湿潤槽内温度 50±1、相対湿度 95% 以上の条件下、噴霧溶液 5% NaCl (pH6.5)、塩水噴霧 2 時間、30 分以内に乾燥開始、乾燥 4 時間、15 分以内に湿潤開始、湿潤 2 時間、30 分以内に塩水噴霧開始を 1 サイクルとした中性塩水噴霧サイクル試験 (JASO) を実施した。

(2) HAP 配合塗料の防錆作用に関する実証試験; 2 液型エポキシ樹脂塗料に HAP を重量比で 8% 配合した塗料を用いて、橋梁補修工事での実証試験を実施した。香川県土木事務所との御協力の下、金属部位の腐食が発生していた音川橋 (香川県高松市塩江町) の補修公共工事において上記の HAP 配合塗料を用いた実証試験を実施した。

4. 研究成果

4.1. 金属腐食反応における HAP の金属からの金属イオン遊離抑制作用の反応メカニズムの追求

(1) 塩化ナトリウム溶液中における金属鉄板からの鉄イオン遊離に対する抑制作用; 図 1 に示すように、5% 塩化ナトリウム溶液中、金属鉄板は、経日的に腐食し、赤サビ (酸化鉄) の生成及び溶液中の鉄イオン濃度の上昇が確認された。反応 54 日後の溶液中の鉄イオン濃度は、70.2mg/L であった。それに対して、HAP は、1% 及び 10% において濃度依存的に赤サビ生成及び鉄イオンの遊離を抑制した。1% 及び 10% HAP を加えた場合、反応 54 日後の溶液中の鉄イオン濃度は、それぞれ 33.3mg/L 及び 15.9mg/L であった。反応 54 日後、鉄板表面は、全面が酸化鉄で覆われていたが、HAP を加えた場合、腐食は、点在して発生していたが、顕著に抑制された。

(2) 塩化ナトリウム溶液中で腐食した金属鉄板及び 10% HAP により腐食が抑制された金属鉄板の TEM 観察及び EDX 分析; 塩化ナトリウム溶液に浸漬した 54 日後 (反応 54 日後) に取り出した金属鉄板表面の TEM 像及び EDX 分析結果を図 2 に示す。塩化ナトリウム溶液に浸漬する前 (反応前) の金属鉄板の TEM 像において鉄板表面に薄い酸化鉄被膜が確認された。反応 54 日後の腐食した鉄板の TEM 像では、腐食による大量の酸化鉄の生成が確認され、EDX 分析により強度の腐食進行による塩化鉄の生成も観察された。

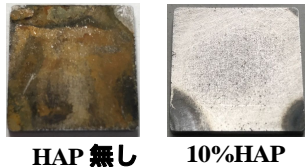
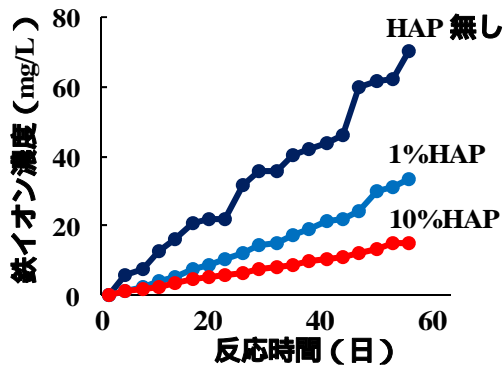
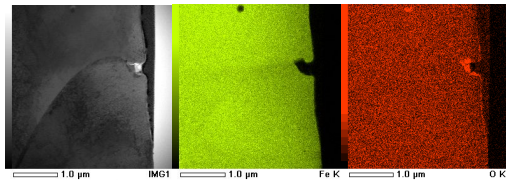
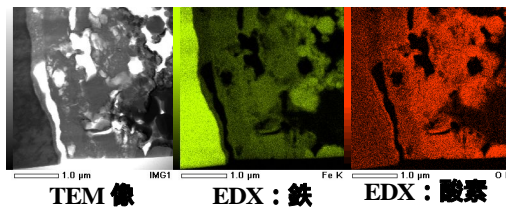


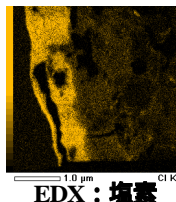
図1 塩化ナトリウム溶液中での金属鉄板からの鉄イオン溶出に対する HAP による抑制
 上図; 溶液中の鉄イオン濃度 写真; 54 日後の鉄板



TEM 像 EDX: 鉄 EDX: 酸素
 反応前の鉄板の TEM 像及び EDX 分析結果

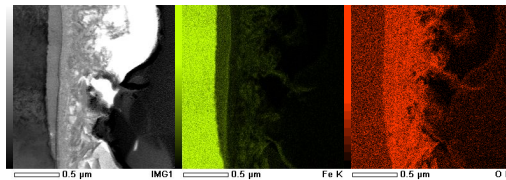


TEM 像 EDX: 鉄 EDX: 酸素

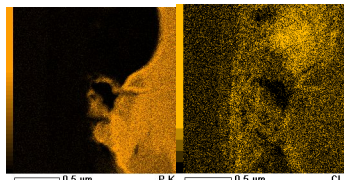


EDX: 塩素

反応 54 日後の鉄板の TEM 像及び EDX 分析結果



TEM 像 EDX: 鉄 EDX: 酸素



EDX: リン EDX: 塩素

HAP を加えた場合の反応 54 日後の鉄板の TEM 像及び EDX 分析結果

図2 塩化ナトリウム溶液中で腐食した金属鉄板及び 10% HAP により腐食が抑制された金属鉄板の TEM 観察及び EDX 分析

一方、HAP により腐食が抑制された鉄板では、酸化鉄生成は抑制されていた。EDX 分析から、リンと鉄は、完全に分離されており、リン酸系防錆剤による不動態膜リン酸鉄被膜等の不動態膜生成は確認されなかった。また、塩化鉄の生成も観察されなかった。以上の結果、塩化ナトリウムによる鉄板腐食が、HAP により強く抑制されていることが示された。以上の結果、HAP の防錆作用は、HAP と鉄イオンの化学反応によるものではなく、HAP が鉄板表面に接触することにより、何らかの物理的作用により鉄板腐食（金属鉄からの鉄イオン遊離）を強く抑制することに起因しているものと考えられた。

(3) 腐食電位における HAP の影響; これまでの検討により、HAP のアノード反応抑制作用による防錆作用が、化学反応によるものではないことが確認されたことから、電気化学反応における HAP の影響を検討した。鉄、銅、ニッケルの腐食電位に及ぼす影響を検討した結果、表 1 に示すように、HAP は、全ての金属の腐食電位を上昇させた。鉄については、約 60mV の上昇が確認された。これらの結果から、HAP は、粉末固体でありながら、金属に接触することにより、金属を腐食され難い性質に変化させる作用を示すことが判明した。

表 1 HAP の金属腐食電位上昇作用

	腐食電位 (V)		
	鉄	銅	ニッケル
HAP 無し	-0.53	-0.25	-0.20
1% HAP	-0.51	-0.20	-0.20
3% HAP	-0.50	-0.18	-0.18
10% HAP	-0.47	-0.15	-0.16

(4) 自然発生電位 (OCP) 及びリニアスイープボルタムメトリー (LV) における HAP の影響; 鉄電極と白金電極間に発生する OCP に対する HAP の影響を検討した。その結果、HAP は、濃度依存的に OCP を上昇させた。本結果は、HAP が、鉄電極からの電子の遊離を抑制し、白金電極への電子流量を低下させたことを示唆している。

LV については、開始電位を -0.7V 及び終了電位を -0.1V とし、スイープ速度を 40mV/s に設定し、発生する電流 (mA) を測定した。その結果、図 3 に示すように、反応槽に微細粉末固体の HAP を加えた場合、加えていない場合と比較して、電位走査による電流の発生は明らかに低下した。本結果から、HAP が、鉄電極に作用することにより、外部からの電位走査による鉄電極からの白金電極への電

子の移動を抑制したことが示された。

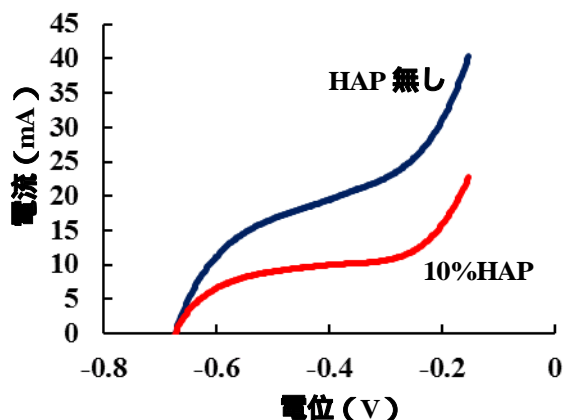


図3 LVに及ぼすHAPの影響

以上の結果、HAPは、鉄電極の腐食電位を上昇させ、電極間での標準酸化還元電位の違いによる鉄電極からの電子遊離及び白金電極への電子の移動を抑制する作用を有することが判明した。さらに、HAPは、外部からの電位走査による電子の移動に対しても抑制作用を示すことが明らかとなった。

4.2 HAP配合生コンクリートのJIS規格適合性の検証

これまでの検討により、水にほとんど溶解しない微細粉末固体のHAPが、金属鉄に接することで、化学反応を起こすことなく、金属鉄の腐食電位を上昇させ金属鉄からの鉄イオン及び電子の遊離(アノード反応)を抑制することが確認された。これらの結果は、微細粉末HAPが、コンクリートや塗料等の新規アノード反応抑制型防錆剤として利用できる可能性を示している。そこで、HAP配合防錆コンクリートを開発することを目的として、HAP配合生コンクリートのJIS規格適合性及びHAP配合コンクリートの圧縮強度及び静弾性係数に及ぼす影響を検討した。

まず、生コンクリートのJIS規格適合性に関する試験項目であるスランプ試験(JISA1101)、空気量(JISA1101)、コンクリート温度(JISA1156)、塩化物含有量(JISA5308)、ブリーディング量(JISA1123)を検討した結果、HAP配合生コンクリート(HAP配合濃度;内割1%、内割3%、外割1%、外割3%)のスランプ試験、空気量及びブリーディング量は、HAPを配合していない生コンクリートと比較して、大きな変化は無く、JIS規格に適合していた。コンクリート温度は、JIS規格の3~35に適合していた。また、塩化物含有量は、JIS規格の0.3mol/L以下であった。

4.3 HAP配合コンクリート供試体の圧縮強度試験

上記で作成した生コンクリートを円柱状型枠に入れ、20℃の水中で養生し、材齢7日、28日、91日の供試体を作製した後、これらの供試体の圧縮強度及び静弾性係数(ヤング係数)試験(JIS1149)を圧縮強度試験装置により測定した。

その結果、HAP配合コンクリート供試体(内割1%、外割1%、及び外割3%)では、材齢7日で約30N/mm²、材齢28日及び91日で約40N/mm²を確保することができた。また、HAPを配合していないコンクリート供試体と比較して、90%以上の圧縮強度を実現することができた。一方、内割3%のコンクリート供試体では、目標値を実現することができなかったが、土木建築用コンクリートとしての圧縮強度(24N/mm²)をクリアすることができた。

静弾性係数は、HAPを配合していない供試体と比較して、大きな変化は無く、全てにおいて、30kN/mm²以上であった。以上の結果、HAP配合防錆コンクリートは、高強度土木建築用コンクリートとして利用できることが確認された。

4.4 砂鉄配合コンクリート中の砂鉄腐食に対するHAP配合による抑制作用の検討

コンクリートは、水酸化カルシウムを主成分としていることから強塩基性であり、その塩基性が低下するまではコンクリート中の金属鉄は錆びない。そこで本実験では、HAP及び砂鉄配合コンクリート供試体を1M塩酸含有2%塩化ナトリウム溶液に浸してコンクリートの塩基性を強制的に消失させた後のコンクリート供試体中の砂鉄腐食及び浸漬溶液中の鉄イオン濃度を測定した。

検討の結果、図4の写真1に示すように、150日後、HAPを配合していないコンクリート表面全面に強度の赤錆び(酸化鉄)の生成が観察された。一方、コンクリート中に、1%及び3%HAPを内割配合した場合、図4の写真2及び3に示すように、150日後においてもコンクリート表面の赤錆び生成は、ほぼ完全に抑制されており、HAPによる有意な金属鉄腐食抑制作用が確認された。HAPを配合していない供試体の強度は、砂鉄の腐食に伴い、手で破壊できるまで著しく低下したが、HAP配合供試体の強度低下は、HAPを配合することにより顕著に抑制された。溶液中の鉄イオン濃度を測定した結果、図5に示すように、供試体中の金属鉄(砂鉄)からの鉄イオン溶出は、配合したHAPにより、150日後においてもほぼ完全に抑制されていた。以上の結果、コンクリートに1%及び3%HAPを配合することにより、コンクリート中の金属鉄腐食が強力に抑制できることが示された。



写真1; HAP無配合砂鉄含有コンクリート供試体



写真2; 1% HAP配合砂鉄含有コンクリート供試体



写真3; 3% HAP配合砂鉄含有コンクリート供試体

図4 砂鉄配合コンクリート供試体中の金属鉄腐食に対する HAP 配合による抑制作用

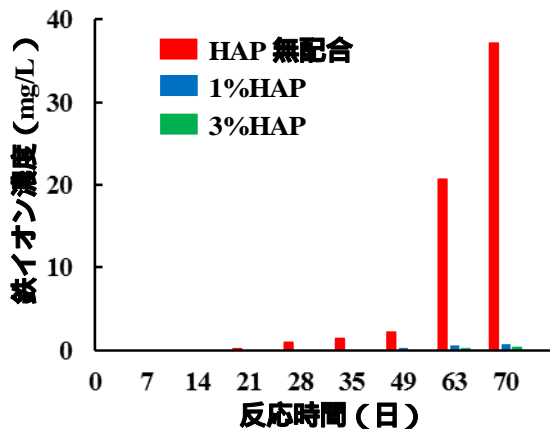


図5 砂鉄配合コンクリート供試体を浸漬した溶液中の鉄イオン濃度の経日的変化

4.5. HAP 配合防錆塗料による金属鉄腐食抑制作用の検討

HAP を 1 液型エポキシ樹脂塗料 (油性) 等に重量比で 10% 配合した後、これらの HAP 配合塗料を金属鉄板に塗布した後、複合サイクル試験 (JASO) を実施した。その結果、図 6 に示すように、137 サイクル後、エポキシ樹脂塗料への HAP 配合による顕著な防錆効果の促進作用及び鉄板腐食による塗料劣化剥離に対する有意な抑制作用が認められた。

HAP 配合エポキシ樹脂塗料に良好な防錆作用が確認されたことから、金属部位の腐食が発生していた音川橋 (香川県高松市塩江町) の補修工事において、HAP 配合 2 液型エポキシ塗料を用いた実証試験を実施した (図 7)。平成 28 年 8 月に施工した後、平成 29 年 5 月時点で腐食は全く発生していない。今後、引き続き、経過観察する必要がある。



HAP 無し



10% HAP

図6 エポキシ樹脂塗料での複合サイクル試験



図7 橋梁補修工事での実証試験

引用文献

C.W.Cheung et al., Removal of Cu() and Zn() ions by sorption onto bone char using batch agitation. *Langmuir*, 18, 2002, 650-659

5. 主な発表論文等

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

名称: 樹脂組成物、充填剤およびコーキング層の製造方法

発明者: 掛川寿夫、高梨仁志、上原大志

権利者: 香川大学、イーエスティージャパン、DOWA ホールディングス

種類: 特許

番号: 特願 2016-011286

出願年月日: 平成 28 年 1 月 25 日

国内外の別: 国内

名称: 錆抑制用添加剤、錆抑制方法及び錆抑制塗料

発明者: 掛川寿夫、末永慶寛、松本洋明、高梨仁志、上原大志

権利者: 香川大学、イーエスティージャパン、DOWA ホールディングス

種類: 特許

番号: 特願 2017-002794

出願年月日: 平成 29 年 1 月 11 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

掛川 寿夫 (Kakegawa, Hisao)

香川大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 50325320

(2) 研究分担者

末永 慶寛 (Suenaga, Yoshihiro)

香川大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 00284349

(3) 研究分担者

田中 康弘 (Tanaka Yasuhiro)

香川大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 10217086