

氏 名	曹 忠露 (中国)
学 位 の 種 類	博 士(工学)
学 位 記 番 号	工博甲第386号
学位授与の日付	平成27年3月25日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当
学 位 論 文 題 目	Evaluation of Corrosion Prevention Technique for Steel in Reinforced Concrete Based on Macrocell Theory (マクロセルを用いた鉄筋コンクリートに対する防食技術の評価)
論 文 審 査 委 員	主 査 准教授 日比野 誠 教 授 幸左 賢二 教 授 永瀬 英生 教 授 清水 陽一

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

In reinforcing concrete structures, the corrosion prevention technique is usually evaluated by the use of microcell corrosion theory in which cathode and anode are coexisted, and is rarely evaluated based on macrocell corrosion theory in which cathode and anode are separated. In macrocell corrosion state, the macrocell potential difference and the macrocell polarization slopes and ratios of cathode and anode are the important parameters to control the magnitude of macrocell current. So based on macrocell corrosion theory, studying these parameters can lead us a deeper understanding of the mechanism of corrosion prevention techniques.

In this study, the corrosion prevention technique was mainly focused on the nitrite-based corrosion inhibitor. The effect of nitrite on steel corrosion has been evaluated by the use of both microcell and macrocell corrosion theory. Some factors influencing the macrocell corrosion also has been investigated.

This dissertation is composed of nine chapters. In Chapter 1 the research backgrounds, purposes, significance and contents were introduced. In Chapter 2, the influence of nitrite on the properties of fresh and hardened concrete was introduced, the inhibition mechanism of nitrite ions was explained, and the inhibiting efficiency of nitrite on the corrosion of steel embedded in simulated pore solution and concrete was discussed and summarized.

In view of the existing problems in Chapter 2 and based on the microcell corrosion theory, then in Chapter 3, the influence of nitrite concentration on the corrosion of steel immersed in three simulated pH environments containing chloride ions or sulfate ions was investigated by comparing and analyzing the change of half-cell potential, the change of threshold level of Cl^- or SO_4^{2-} , the change of threshold level of $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ or $\text{NO}_2^-/\text{SO}_4^{2-}$ mole ratio. The corrosivity of chloride ions against sulfate ions also had been discussed in three different pH environments containing various nitrite concentrations. The results indicated that the presence of nitrite could effectively inhibit the

corrosion of steel. Chloride threshold level and sulfate threshold level were not only increased with increasing of nitrite concentration but also affected by pH. Highly alkaline environment played an important role in assisting nitrite to inhibit corrosion. For chloride-induced corrosion, using $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ mole ratio as the parameter to guarantee the inhibition effect is suitable in highly alkaline environment, but not appropriate in weakly alkaline and neutral environments. Chloride-induced corrosion was more prone to initiate than sulfate-induced corrosion in highly alkaline environment.

Based on the macrocell corrosion theory, in Chapter 4, the effect of anodic and cathodic chloride contents on the macrocell corrosion and polarization behavior of reinforcing steel embedded in cement mortars were investigated by comparing the magnitude of macrocell current and analyzing the macrocell polarization ratios and slopes of anodic and cathodic steels. The results indicated that the higher cathodic chloride content could accelerate the cathodic reaction of cathode and make the controlling mode of macrocell corrosion changed from cathodic control to mixed control or anodic control. The higher anodic chloride content could accelerate the anodic reaction of anode and make the macrocell corrosion more controlled by cathode. So in the real reinforcing concrete structures, due to the existence of large cathode and small anode, the acceleration of macrocell corrosion caused by higher anodic chloride content could be confirmed.

After understanding the effect of anodic and cathodic chloride contents on the macrocell corrosion behaviors of cathode and anode, in Chapter 5, based on macrocell theory, the inhibiting effect of nitrite on steel corrosion was evaluated. In this chapter, nitrite solutions with various concentrations were filled into the holes of mortar around anodic steel. The change of macrocell potential difference and current, the change of macrocell polarization ratios and slopes of cathode and anode were compared and analyzed. The effect of nitrite ions on the relationship between macrocell current density and microcell current density were also investigated. The results indicated that nitrite was more effective in inhibiting the macrocell corrosion than the microcell corrosion. The presence of adequate nitrite on the surface of anodic steel could effectively inhibit the anodic reaction of anode and was prone to make the macrocell corrosion less controlled by cathode. The presence of nitrite on the surface of cathode could make the control mode of macrocell corrosion changed from anodic control to cathodic control and therefore accelerated the corrosion due to the existence of large cathode and small anode in the real reinforcing concrete structures.

Then in the following Chapter 6, Chapter 7, and Chapter 8, factors influencing the macrocell corrosion and polarization behavior of steels were investigated by comparing the magnitude of macrocell current and analyzing the macrocell polarization ratios and slopes of anodic and cathodic steels. These factors were related to the steel initial surface conditions, water-cement ratios and moisture contents of mortar. The results also indicated that the initial polished surface had a higher corrosion resistance to inhibit the macrocell current than the scaled surface that formed in the

production process. The lower water-cement ratio could decrease the macrocell potential difference and increase the macro-cell polarization resistance of both cathode and anode, both of which resulted in the decrease of macrocell current. The moisture contents of cathode played an important role in weakening the macrocell corrosion. The increase of moisture contents of cathode limited the transport of oxygen, decreased the oxygen concentration of cathode and thus greatly weakened the cathodic reaction of cathode, which not only resulted in the increase of macro-cell polarization ratio of cathode but also inhibited the macro-cell current.

Finally, in Chapter 9, the main conclusions of this study was summarized, the limitations of this research was pointed out and the direction of further studies was suggested.

学 位 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

鉄筋コンクリートの塩害は、塩化物イオンの浸透によりコンクリート中の鉄筋が腐食し、構造物の安全性が低下する劣化現象である。この鉄筋腐食に対する防食技術にはさまざまなものが提案されているが、本論文では、近年適用が期待される亜硝酸塩に着目しコンクリート中におけるその防食メカニズムの解明を目的としている。

はじめに著者は、コンクリート中の鉄筋の腐食状態を評価する試験方法について文献の調査を行っている。ほとんどの場合、腐食反応のアノードとカソードを空間的に区別できないミクロセル腐食にもとづく試験方法が採用されており、適用した防食工法がアノード反応、カソード反応のどちらを抑制しているのか明確にしているものはほとんどないことを指摘している。特に鉄筋コンクリートにおいて、アノードとカソードが分離しているマクロセル腐食は、局所的に腐食が進行するので構造物の安全性により深刻な影響を及ぼすため、マクロセル状態での腐食の抑制メカニズムを明らかにすることが重要であることを指摘している。

鉄筋コンクリートを用いた検討に先立ち、亜硝酸塩の防錆効果を確認する基礎的な実験を行っている。コンクリート中の細孔溶液を模擬し、pH と塩化物イオン濃度もしくは硫酸イオン濃度を調整した溶液に試験片を浸漬し、自然電位の変化から亜硝酸塩が防食効果を発揮する条件を明らかにしている。結果として、亜硝酸塩は pH12 以上の高アルカリ環境下ではじめて防食効果を発揮すること、 NO_2^- と Cl^- の濃度比が 1 以上必要であること、およびアルカリ環境では、硫酸イオンは塩化物イオンより腐食を促進する影響が小さいことなどを明らかにしている。

まず、マクロセル状態での防食効果を明らかにするために、著者は、塩化物含有量など条件の異なる鉄筋コンクリートブロックをリード線で連結し、マクロセルにおけるアノードとカソードを分離する手法を提案している。すなわち、塩化物イオン量がセメント比 3% と 6% の鉄筋コンクリートブロックを連結すると、塩化物イオンを 3% 含むブロックがカソードとなり、6% のブロックがアノードとなるため、マクロセル状態のカソ

ード反応，アノード反応をそれぞれ分離して評価することができるのである．さらに，鉄筋近傍に直径 6mm の微小孔を設けてここから亜硝酸イオンを浸透させることでより実物に近い状況を再現することを試みている．

著者の提案する手法を用いてコンクリート中の鉄筋のカソード，アノード反応に塩化物イオンが及ぼす影響を調べている．特に特徴的な結果は，カソード側に塩化物イオンが存在する場合で，塩化物イオンの影響により不導体皮膜が破壊され，カソード反応つまり酸素消費型の還元反応が活性化されることによりマクロセル電流が大きくなるのと同時に反応全体が鉄の酸化反応で律速されるため，カソード律速からアノード律速に腐食の形態が変化する過程を明らかにしている．

次に，アノードとなっているコンクリートブロックに亜硝酸イオンを浸透させ，防食効果の確認を行っている．鉄筋表面の亜硝酸イオン濃度が上昇すると自然電位が貴に変化する一方で分極抵抗はほとんど変化しないことを見出している．結果としてアノードの自然電位が上昇し，カソードとの電位差が小さくなることでマクロセル電流が小さくなり，腐食を抑制していることを明らかにしている．さらに，亜硝酸イオンをカソードに浸透させた場合でも分極抵抗への影響は小さく，鉄筋の自然電位を上昇させることを見出している．カソードの電位が上昇するとマクロセル両極の電位差が増加し，マクロセル腐食を促進する可能性があることを明らかにしている．結果として，亜硝酸塩は，カソード，アノードに関わらず分極抵抗にはほとんど影響を与えず，自然電位を上昇させることを明らかにし，アノード側に使用された際にマクロセルの電位差を減少させて腐食を抑制していることを明らかにしている．

以上，著者の提案する実験方法は，従来まで分離が困難であったマクロセル腐食のアノード反応とカソード反応を個別に評価することが可能で，これにより亜硝酸イオンが鋼材の自然電位を上昇させ，マクロセルの電位差を減少させて腐食を抑制していることを明らかにしたことは，鉄筋コンクリートの防食技術に対して工学的貢献が非常に大きいと判断される．よって，本論文は博士(工学)の学位論文に値するものと認められる．

なお，公聴会においても審査員ならびに出席者から，実験環境や供試体の配合，形状寸法が測定結果に及ぼす影響，測定された電流密度の電気化学的な意味，などについて質問がなされたが，著者によって適切な回答がなされ，質問者の理解が得られた．

以上の結果を総合的に判断し，当審査委員会は著者が最終試験に合格したものと認める．