

論文 コンクリートの pH を考慮した酸素濃度勾配による鉄筋腐食性状に関する解析的研究

白木 悠祐^{*1}・茂木 淳^{*2}・大下 英吉^{*3}

要旨：鉄筋コンクリート中の鉄筋が腐食し，それを解析する際，腐食電流と腐食電圧の算出は不可欠である。本研究ではその腐食電流を算出する式に，酸素濃度と pH の項を代入し，腐食電流と酸素濃度，pH の関係を導き出し両者が鉄筋腐食性状に関してどのような影響を及ぼすかの数値シミュレーションを行い，腐食箇所の断定を行った。

キーワード：酸素濃度勾配，pH，標準電極電位，交換反応電流，Tafel 式

1. はじめに

鉄筋コンクリート構造物において，鉄筋の腐食は，その構造上および耐久性の上で非常に重要な問題である。本来，コンクリート内部の鉄筋は，コンクリート特有の性質である強アルカリおよび不動態化により腐食は生じないわけであるが，ひび割れの存在やコンクリートの中性化により腐食が生じる。鉄筋の腐食は，その表面形状，応力度や製造過程における欠陥およびコンクリートの組成等により酸素濃度に差異が生じ，その程度と細孔溶液中の pH により鉄筋腐食の速度および程度が全く異なるわけである。

一般に，既存の鉄筋腐食箇所を考える際，同じ環境下で暴露された鉄筋の腐食は，酸素濃度が高い場所ほど腐食すると考えられている¹⁾。

例えば，図 - 1 に示すように，全く均質な鉄筋の一部を酸素濃度が一樣な大気中に，一方を酸素濃度が一樣な水中に浸すと，鉄筋の腐食箇所は，酸素濃度が高い大気に存在する箇所でもなく，また，電子の交換が行われ易い水中に存在する箇所でもない。すなわち，アノード部とカソード部を形成する酸素濃度勾配を有する大気（気体）と水（液体）の境界面である気液界面部分において腐食が生じるわけである。

しかしながら，実構造物においては，各種ひび割れの存在，乾湿変化，コンクリートの細孔

組織構造の相違により酸素濃度は鉄筋の任意箇所では異なるとともに，その勾配も変化するわけである。さらに，任意箇所異なる酸素濃度とその勾配に相なって，鉄筋の初期欠陥や応力度或いはコンクリートの pH も任意箇所異なるため，鉄筋の腐食箇所を同定することは容易ではない。従来，実構造物における鉄筋腐食には，自然電位法による診断が主として実施されているが，コスト等の兼ね合いにより細部に渡る測定が困難であることや，その測定精度の問題により，腐食箇所の見落とし，それによる耐久性の低下を引き起こす可能性があることは言うに及ばない。すなわち，設計時或いは供用時において，構造物が置かれた各種環境条件と構造物のひび割れ，中性化，酸素濃度等々の各種情報に基づく鉄筋腐食箇所の同定および腐食の程度を評価可能な予測モデルの構築が不可欠である。

本研究では，各種環境条件およびコンクリート構造物のひび割れ，鉄筋の初期欠陥，中性化，酸素濃度等の各種情報に基づく鉄筋腐食箇所と腐食の程度を評価可能なモデルの構築を最終的として鉄筋の腐食位置と腐食の程度及ぼす酸素濃度とその勾配，コンクリートの pH の影響に関して電極反応速度論に基づいた数値シミュレーションを実施し，それら要因の影響度合いを議論した。

*1 中央大学 理工学部土木工学科 (正会員)

*2 中央大学大学院 理工学研究科土木工学専攻 (正会員)

*3 中央大学助教授 理工学部土木工学科 工博 (正会員)

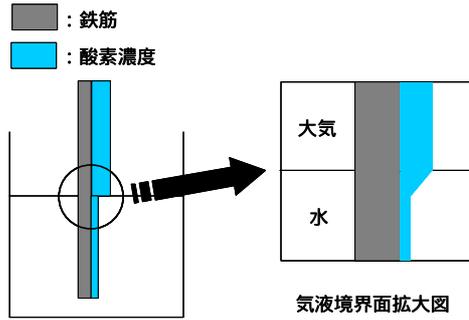
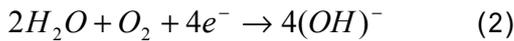


図 - 1 酸素濃度勾配

2. pH と酸素濃度勾配を考慮した腐食速度式の算出

2.1 Tafel 式

鉄筋腐食の電気化学的機構は、式(1)および(2)の2つの電気化学的反応の結合と考え、これら反応の速度は以下に示す式(3)および(4)で与えられる。



$$i_a = i_{0a} \exp[\alpha_a (E - E_a)] \quad (3)$$

$$i_c = i_{0c} \exp[-\alpha_c (E - E_c)] \quad (4)$$

i_a : アノード電流密度 (A/m²)

i_c : カソード電流密度 (A/m²)

i_0 : 交換電流密度 (A/m²) イオンが電気二重層を通過し、平衡に至った時の電流

ここで添字 a , c はアノード反応, カソード反応, i_0 は動的平衡にあるときの一方方向の反応速度を表す交換電流密度である。 E_a , E_c は電極電位と呼ばれ、Nernst の式から導かれる。

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a \quad (5)$$

R , T , z , F は前述。

a : イオン活量

E^0 : 標準電極電位

また α は次式で表すことができる。

$$\alpha = \frac{\beta z F}{RT} \quad (6)$$

β : 移動係数は $0 < \beta < 1$ であるが、通

常 $\beta \approx 0.5$ である。本研究においても 0.5 を採用。

z : イオン価

F : ファラデー定数 (C/mol)

R : 気体定数 (J/K · mol)

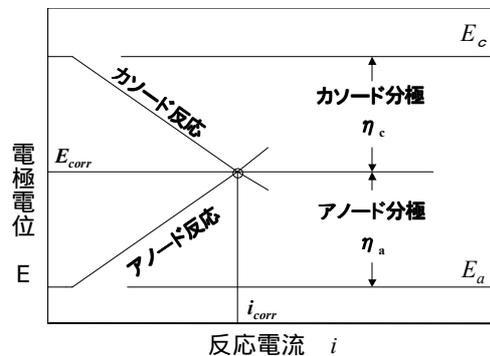
T : 絶対温度 (K)

式(3) , (4)の $E - E_a$, $E - E_c$ をそれぞれ分極 η_a , η_c と置き換えることにより以下の式になる。

$$\eta_a = \frac{2.303RT}{\beta z F} \log \frac{i_a}{i_{0a}} \quad (7)$$

$$\eta_c = -\frac{2.303RT}{\beta z F} \log \frac{i_c}{i_{0c}} \quad (8)$$

式(7)および(8)は Tafel 式、式(6)の α は Tafel 定数と呼ばれ、この式を図に示したものが図 - 2 である。アノード反応式である式(7)とカソード反応式である式(8)の両分極曲線の交点が腐食電位 E_{corr} と腐食電流 i_{corr} に対応する。



均一腐食の場合

図 - 2 腐食反応の

電位 - 電流模式図

2.2 pH と酸素濃度勾配の結びつけ

前節の式(5)中のイオン活量 a は、質量モル濃度に活量係数を乗ることにより得られるが、イオン活量の評価が不可能な場合ではモル濃度の適用が可能であることからアノード反応における電極電位は次式となる²⁾。

$$E_{Fe} = E_{Fe}^0 + \frac{RT}{z_{Fe} F} \ln [Fe^{2+}] \quad (9)$$

カソード反応では次式となる。

$$E_{O_2} = E_{O_2}^0 + \frac{RT}{z_{O_2}F} \ln \frac{[O_2]^{1/4} \cdot [H_2O]^{1/2}}{[OH^-]} \quad (10)$$

式(10)中のモル濃度である $[O_2]$ は、酸素の分圧を大気圧で除した P_{O_2}/P^0 である酸素濃度と表せる。また、 $[OH^-]$ は自然対数に掛けられていることから常用対数に変換し、 $\log[OH^-]$ となることから pH となる。したがって、pH を考慮した酸素濃度によるカソード反応の電極電位は式(11)となる。

$$E_{O_2} = E_{O_2}^0 + \frac{RT}{z_{O_2}F} \ln(P_{O_2}/P^0) - 0.06pH \quad (11)$$

ここで、 R は $8.314\text{J/K}\cdot\text{mol}$ 、 T は 25 とし 298K 、 z は 2 、 F は 96480C/mol を適用し、式(9)、(11)と Tafel 式を結びつけると次式のようなになる。

$$E_{O_2} - E_{Fe} = \eta_a - \eta_c \quad (12)$$

上記式より i_{corr} 、 E_{corr} を算出すると i_{corr} は次式となる。

$$i_{corr} = 10^k$$

ここで、

$$k = \frac{FE_{O_2}^0}{4.606RT} + \frac{1}{4} \log \frac{P_{O_2}}{P_0} - \frac{0.006F[pH]}{4.606RT} - \frac{FE_{Fe}^0}{4.606RT} - \frac{1}{4} \log[Fe^{2+}] + \frac{1}{2} \log(i_{0Fe} \cdot i_{0O_2}) \quad (13)$$

また、 E_{corr} は求まった i_{corr} を式(9)および式(10)に代入することにより求まる。

次章では、式(12)によって鉄筋の任意箇所におけるコンクリートの pH および酸素濃度をパラメータとした数値シミュレーションを実施し、腐食箇所の断定とそれに及ぼす上述の要因の影響に関する評価を行うとする。

3 数値シミュレーションによる腐食箇所の断定

3.1 数値シミュレーションの概要

本節では、図-3に示すように1本のひび割れが存在する鉄筋コンクリートを想定し、任意

の鉄筋位置における腐食電流を数値シミュレーションにより算出した。コンクリート中に長さ110mmのD10異形鉄筋が配置されているものとし、鉄筋を10@10mmに11分割し、それぞれの要素の節点に酸素濃度とpHを与えた。ここで、ひび割れは鉄筋の中心位置である55mmの箇所が生じているものと仮定した。

数値シミュレーションを行うにあたり、25における鉄および酸素の標準電極電位は、 -0.44V および 0.40V を適用した。また、鉄の交換電流密度が $10^{-9} \sim 10^{-15}$ の範囲にあることより 10^{-9} 、鉄のイオン濃度は、式(1)にあたる鉄の分解反応における速度定数の算出が困難なことから 10^{-6} を適用することとした。

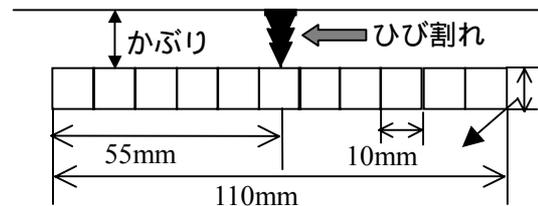


図-3 ひび割れ1箇所を想定した鉄筋コンクリート

3.2 鉄筋断面を貫通するひび割れ

(1) パラメータ

図-3に示したひび割れが鉄筋下側までの深さのものと想定し、それに伴う鉄筋腐食電流を算出した。ひび割れが鉄筋下側まで進行しているものから、鉄筋上側および下側は同じ酸素濃度の状態にあるものと判断できることから、図-4に示すような酸素濃度を各節点に与えた。また、節点に与える pH は図-5に示すような酸素濃度に伴う pH 考慮ありと、酸素濃度に無関係な pH=7 である pH 考慮なしの2種類とし、それらを対比することにより pH を考慮した鉄筋腐食電流および腐食箇所を評価した。

(2) 数値シミュレーション結果

上述の解析条件を基に算出した結果として、それぞれの鉄筋位置における腐食電流の分布図を図-6に示す。図中に示す記号 および は、pH を考慮した場合における鉄筋上側および下

側における腐食電流分布， および は，pH を考慮していない場合における鉄筋上側および下側における腐食電流の分布である。

同図から，鉄筋の上側と下側の腐食電流の挙動は，当然のことではあるが同じ条件を与えていることより，同値を示している。腐食電流が最大となる位置は，酸素濃度が最も高い位置ではあるが，図 - 1 に示した例から考えると腐食位置はこの位置ではないことが推測される。

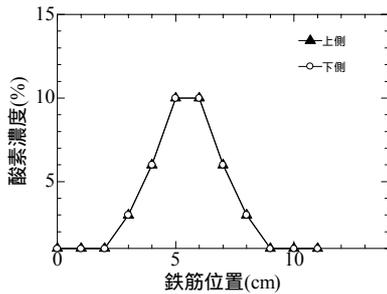


図 - 4 酸素濃度

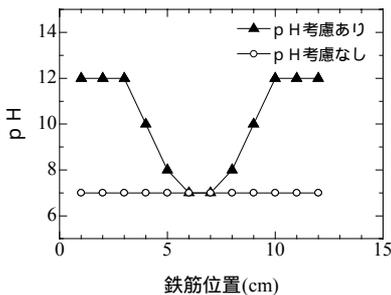


図 - 5 pH

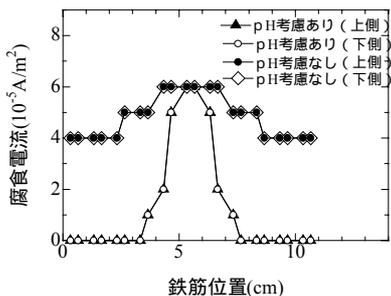


図 - 6 腐食電流

また，図 - 6 に示す鉄筋上側の鉄筋位置における腐食電流勾配の絶対値を図 - 7 に示す。pH を考慮した場合，ひび割れ中心から左右対称に 10mm の 1 ヶ所の位置で勾配の最大値を示しており，pH を考慮しない場合ではひび割れ中心から左右対称に 15mm と 30mm の 2 ヶ所の位置で最大値を示している。図 - 4 に示した酸素濃度勾配を対比してみると酸素濃度勾配の最大値と

腐食電流勾配の最大値を示す位置が一致しており，酸素濃度勾配が最も顕著な箇所が腐食箇所であるものと判断でき，それを模式的図として描いたのが図 - 8 である。

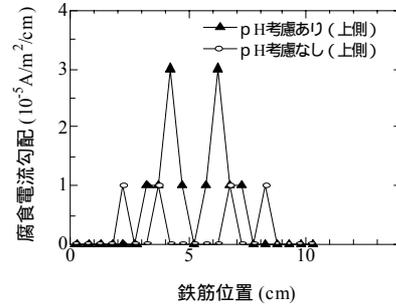


図 - 7 腐食電流勾配

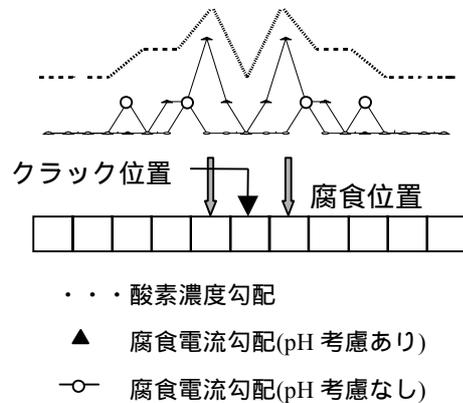


図 - 8 腐食箇所断定図

3.3 鉄筋表面に達する表面ひび割れ

(1) パラメータ

ひび割れの深さが鉄筋表面のみの場合を想定し，前節と同様な解析条件を用いた腐食電流を算出した。図 - 9 に示すように酸素濃度を鉄筋の上側は同様の値を与え，下側は非常に小さな値を有する酸素濃度を与えた。また pH の値は，図 - 10 に示すよう各節点に与えた。pH 考慮のあり，なしは前節と同様である。

(2) pH 考慮ありの数値シミュレーション

pH を考慮した場合の腐食電流の分布図を図 - 11 に示す。図中に示す記号 は鉄筋上側の腐食電流の分布を表し， は鉄筋下側の腐食電流の分布を表している。

同図に示すように，任意の鉄筋位置において鉄筋下側は腐食電流が 0 に近い値になり腐食電流が流れていないことがわかる。したがって，

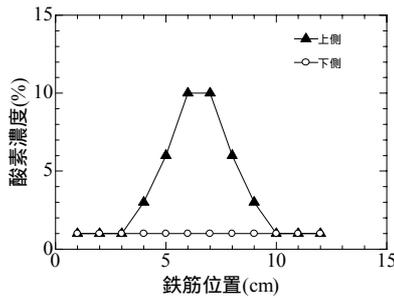


図 - 9 酸素濃度

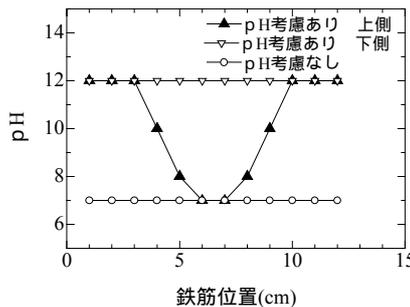


図 - 10 pH

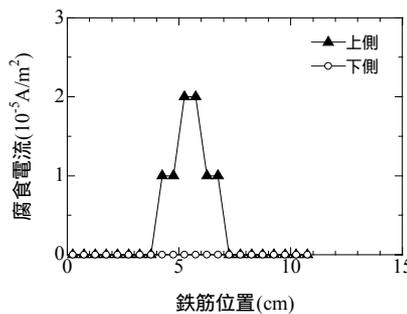


図 - 11 腐食電流

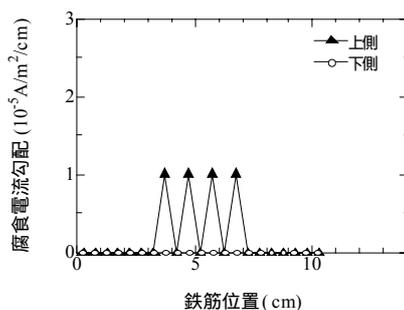


図 - 12 腐食電流勾配

ひび割れが鉄筋表面までのひび割れであれば、pH を考慮した場合は鉄筋下面では腐食がほぼ生じないと考えられる。一方、鉄筋上側の腐食電流は下側とは異なり大きな値となっているが、腐食電流の最大値は前節の鉄筋断面を貫通するひび割れのうち pH を考慮したものに比べて小さくなっている。この現象は、前節の pH 考慮ありのシミュレーションと比較することで原因を追究することが可能である。本節は鉄筋

表面までのひび割れを考慮していることから、鉄筋の下側の pH の値を 12 としたことにに対し、前節では鉄筋の下側にも小さな値を有する pH を与えている。このことが、腐食電流に大きな差異を生じたものであり、この現象は、pH の値が大きくなると酸素の標準電極電位は小さくなるのに対して、pH の値が小さくなると腐食電流が大きくなる。これは、図 - 2 に示したアノードおよびカソード分極曲線との交点が左側に移動することより、pH の高い箇所における腐食電流は低下することとなる。

前節と同様に腐食電流勾配の絶対値を図 - 12 に示す。腐食電流勾配の最大値はひび割れ中心より左右対称に 5mm と 15mm の 2 ヶ所の位置に現れる。この箇所は前節の pH 考慮ありの腐食電流勾配の最大値を示した箇所とは異なり 5mm の差異がある。前節においては、酸素濃度が鉄筋上、下側で同じ数値を与えたことにに対し、本節では鉄筋の上側のみ酸素濃度勾配を与え、鉄筋下側の酸素濃度は一定である。このわずかな酸素濃度勾配違いにより、腐食電流勾配が最大となる位置が異なるとともに、最大値を示す箇所の数も異なるわけである。

(3) pH 考慮なしの数値シミュレーション

pH を考慮していない場合の腐食電流の分布図を図 - 13 に示す。鉄筋の上側は酸素濃度、pH とともに前節の pH 考慮なしと同じ条件を与えたため分布形状および数値は同じであるが、鉄筋の下側の腐食電流の挙動を前節の pH 考慮なしの腐食電流の挙動と比較することで、酸素濃度が腐食電流に与える影響を評価することができる。前節と本節の鉄筋下側の腐食電流の条件の差異は酸素濃度であり、前節の酸素濃度に比べ本節は非常に小さな値を与えている。図 - 6 と図 - 13 を比較すると、本節の腐食電流の方が小さな値を示している。この現象は、式(12)において、酸素濃度が小さくなれば腐食電流は酸素濃度の項と比例関係にあることから、腐食電流は小さくなる。ここで着目すべき点は、pH と酸素濃度の腐食電流に与える影響である。pH

の比較は前述したが、前節の pH 考慮ありと本節の pH 考慮ありの腐食電流の差と、前節の pH 考慮なしと本節の pH 考慮なしの差を比較すると、前者の方が差は顕著である。すなわち、腐食電流に影響を与えるのは酸素濃度より、pH の方が顕著であることを示している。以上のことから腐食電流は酸素濃度の変化に比べ、pH の変化の影響を著しく受けることが確認された。

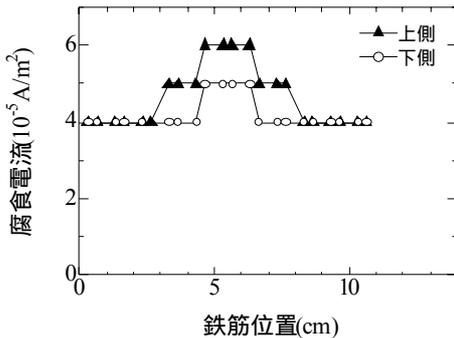


図 - 13 腐食電流

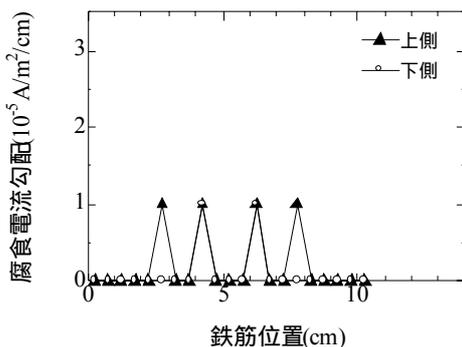


図 - 14 腐食電流勾配

また、腐食電流勾配の絶対値を図 - 14 に示す。腐食電流勾配の最大値は、ひび割れ中心より左右対称に鉄筋の上側では 10mm と 25mm の 2 ヶ所で生じ、下側では 10mm の 1 ヶ所の位置に現れる。これは、前節の pH 考慮なしの腐食電流勾配の最大値を示した箇所 15mm、30mm とは異なり 5mm の差異がある。すなわち、同じ pH のもとで鉄筋の上側のみで酸素濃度勾配がある場合と上下別で酸素濃度勾配がある場合とでは腐食する箇所が異なり、また、酸素濃度勾配を有していない鉄筋下側でも腐食の可能性があるわけである。

以上のように、酸素濃度が鉄筋の上下面で異なる濃度を与えたときの腐食位置を図 - 15 に

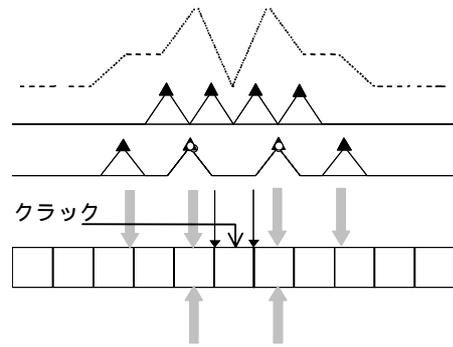


図 - 15 腐食箇所断定図

示す。図 15 の 3 つの勾配は上から、鉄筋の上側の酸素濃度勾配、pH を考慮した腐食電流勾配、pH を考慮していない腐食電流勾配である。また図中で示す記号は図 - 12、14 と同じである。それぞれ、太矢印が pH 考慮あり、細矢印が pH 考慮なしの腐食箇所である。腐食電流勾配は pH を考慮する場合も、しない場合も最大値は酸素濃度勾配の最も顕著な箇所とほぼ一致している。したがって、腐食の箇所は酸素濃度の高い箇所ではなく、腐食電流勾配の顕著な箇所と一致するということが確認された。

5. まとめ

- (1) 酸素濃度と pH を結びつけた式から求められる腐食電流勾配の最大値は、酸素濃度勾配が最も顕著な箇所とほぼ一致し、その箇所において腐食が生じるものと推定される。
- (2) 本研究において、導き出した酸素濃度と pH の項をむすびつけた腐食電流式より、腐食電流には酸素濃度よりも pH の影響が顕著に見られることが考えられる。

参考文献

- 1) 岡本剛, 井上勝也: 腐食と防食, 大日本図書, 1987
- 2) 日本材料学会腐食防食部門委員会: 腐食防食の理論と応用, 晃洋書房