

# 論文 コンクリートの細孔内水分と酸素の相互作用に着目した鉄筋腐食のモデル化と数値シミュレーション

大野 元寛\*1・石田 哲也\*2

**要旨:** 本研究では、鉄筋のマイクロセル腐食を対象として、コンクリートの細孔内水分の量および連結性を考慮したモデル化を行い、セメント系材料の熱力学連成解析システムに実装した。これにより、低・中湿度域でのコンクリートの含水状態に対する腐食速度の指数関数的変化が概ね再現可能となった。また、高湿度域での酸素の拡散律速による影響は、Nernst の拡散層に基づく拡散限界電流密度のモデル化により考慮できることが確認された。さらに、本モデルを用いた感度解析と長期シミュレーションを通して、不動態皮膜破壊後の鋼材腐食現象には、水と酸素が長期にわたって複雑な相互作用を及ぼすことが明らかとなった。

**キーワード:** 鉄筋, 腐食, 細孔水, 拡散律速, モデル化, 数値解析

## 1. はじめに

コンクリートの中性化が常に深刻な鋼材腐食を引き起こすわけではない。高い腐食電流が維持されるためには、鉄筋表面に十分な水分と酸素が存在する必要がある。実際、中性化深さが鉄筋位置に至った場合でも、乾燥した部位では顕著な腐食が見られないという事例が、国内外の実構造物の調査で報告されている<sup>1)2)</sup>。腐食の進行を適切に評価するためには、鉄筋近傍におけるコンクリートの含水状態を的確に把握する必要がある。

しかし、コンクリートの含水状態が腐食速度を支配するメカニズムは、細孔内水分の量のみでは説明できない。既往研究では、内部または外部湿度の減少に対し、コンクリートの比抵抗が指数関数的に増加し、腐食速度が著しく減少することが報告されている<sup>3)4)</sup>。これは、乾燥が進むにつれて細孔内水分量のみでなく、液相の連結性も低下するためと考えられる。すなわち、乾燥に伴い腐食

電流の流れる経路が限定されるという機構である。

そこで本研究では、鉄筋のマイクロセル腐食を対象として、細孔内水分の量および連結性を考慮したモデル化を行った。これにより、低・中湿度域での腐食速度の指数関数的変化の再現を試みた。また、高湿度域での酸素の拡散限界電流を、電気化学分野で一般に用いられるNernst の拡散層を仮定してモデル化した。提案したモデルは、筆者らの所属研究室が開発したセメント系材料の熱力学連成解析システム<sup>5)</sup> (略称 DuCOM: 図-1) に実装した。モデルの検証は、腐食電流密度と相対湿度(RH)の関係に関する既往の実験データを用いて行った。次に、提案したモデルを用いた感度解析を実施し、水セメント比が腐食速度に及ぼす影響を検討した。さらに、かぶり厚さをパラメータとして、10年間にわたる乾湿繰り返しを与えた場合の腐食の進行を解析した。これによって、長期の腐食挙動に対する理解を深めることを試みた。

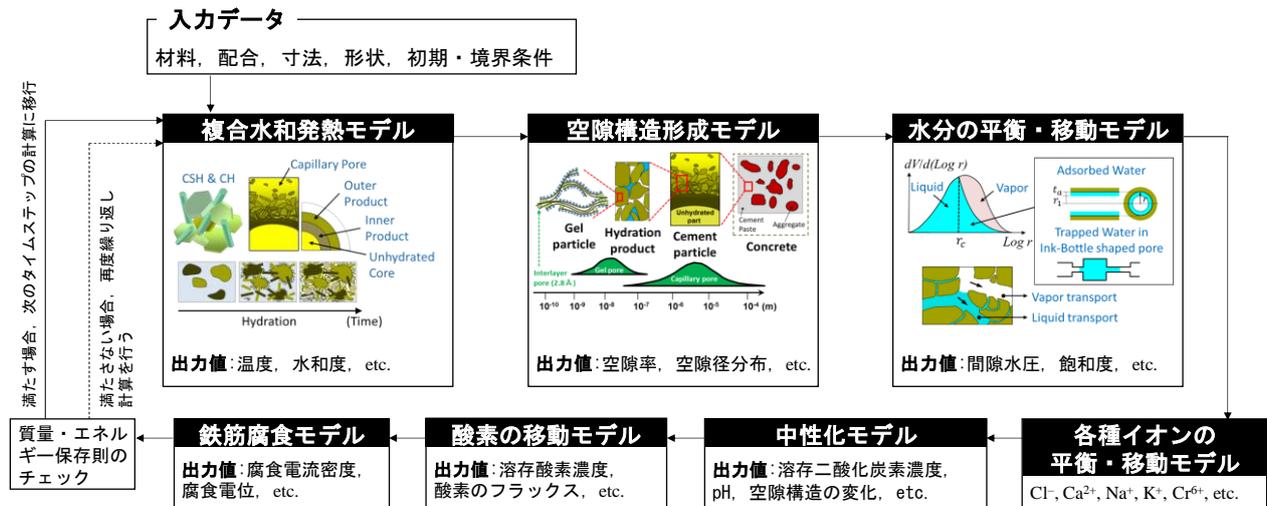


図-1 セメント系材料の熱力学連成解析システム (DuCOM)<sup>5)</sup>

\*1 東京大学 大学院工学研究科社会基盤学専攻 助教 博士 (工学) (正会員)

\*2 東京大学 大学院工学系研究科社会基盤学専攻 教授 博士 (工学) (正会員)

## 2. 数値解析手法とモデル化

### 2.1 連成解析システムと既往の鉄筋腐食モデルの概要

DuCOM はセメント系材料における種々の物理・化学現象のモデルを統合した、有限要素法に基づく解析システムである。コンクリートの材料、配合、寸法、形状および初期・境界条件のみを入力値として、水和反応の進行、空隙構造の形成、水分をはじめとする各種物質・イオンの平衡および移動を、任意の時空間で解析できる。

DuCOM の既往の鉄筋腐食モデル<sup>6),7)</sup>における数値解析の流れを図-2に示す。腐食電位および腐食電流密度は、Tafel式に基づくアノードおよびカソードの分極曲線の交点から求める。酸素の拡散限界電流密度 ( $i_L$ ) は、鉄筋を包含する有限要素へ単位時間あたりに供給される酸素量 ( $O_2^{sup}$ ) を用いて、式(1)により計算される。

$$i_L = z_{Fe} F O_2^{sup} \quad (1)$$

ここで、 $Z_{Fe}$  は2価の鉄イオンの電荷数、 $F$  はファラデー定数 ( $=9.648 \times 10^4 \text{ C/mol}$ ) である。アノードおよびカソードの分極曲線の交点から求めた腐食電流密度と  $i_L$  を比較し、より低い値を出力値として採用する。

鉄筋表面における水分の影響については、有効腐食電流密度 ( $i_{corr,eff}$ ) を式(2)で表される低減係数 ( $A_{fr}$ ) を用いて算出することで考慮している。

$$i_{corr,eff} = A_{fr} i_{corr} = (\phi_{cp} S_{cp} + \phi_{gl} S_{gl}) i_{corr} \quad (2)$$

ここで、 $\phi_{cp}$  と  $S_{cp}$  は毛細管空隙の空隙率と飽和度、 $\phi_{gl}$  と  $S_{gl}$  はゲル空隙の空隙率と飽和度である。これらは水分の平衡・移動モデルに基づき、DuCOM 内の別のサブルーティーンで計算される。 $A_{fr}$  は鉄筋の表面積のうち、水と接している部分だけで腐食反応が進行することを表現している。既往のモデルでは鉄筋を含む要素の毛細管空隙およびゲル空隙の細孔内水分量で  $A_{fr}$  を代表している。

### 2.2 既往モデルの課題とモデルの修正

#### (1) 細孔内水分の影響を考慮したモデル化

式(2)では、腐食電流密度と細孔内水分量が比例するように定式化されており、水分量の減少に伴うコンクリートの比抵抗の指数関数的増加を表現できない。したがって、既往モデルは低・中湿度域における腐食速度を過大評価する可能性がある。

本研究では、毛細管空隙の液相が腐食電流の主たる経路であると考え、その液相の連結性が飽和度の  $n$  乗に比例すると仮定した (図-3)。これにより、 $i_{corr,eff}$  は式(3)で表される新たな低減係数 ( $A_{fr}'$ ) を用いて計算される。

$$A_{fr}' = \phi_{cp} S_{cp}^n \quad (3)$$

DuCOM では、空隙中の気相の連結性に対して同様のモデル化を行い、気体の拡散が支配的である二酸化炭素

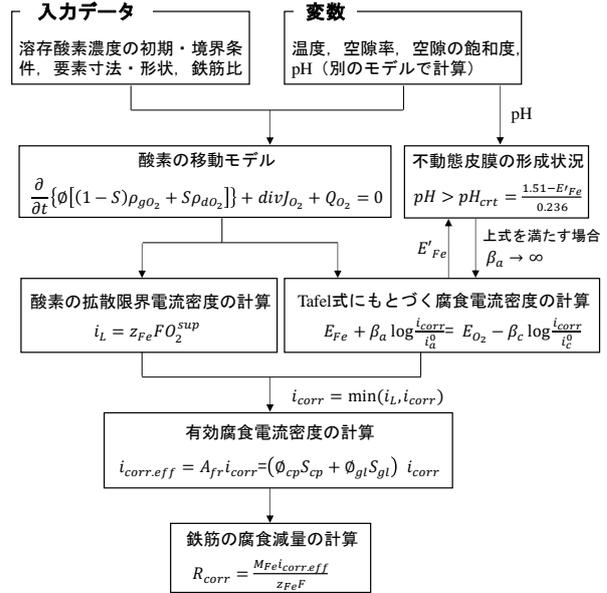


図-2 DuCOM の既往の鉄筋腐食モデルの概要

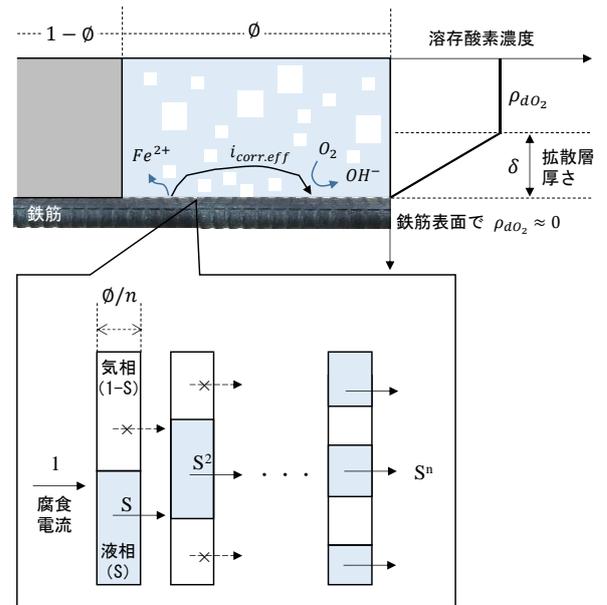


図-3 細孔内水分の連結性を考慮したモデル化の概要

および酸素の移動に適用している。気相の連結性が空隙に占める気相の割合 (すなわち  $1-S$ ) の  $n$  乗に比例するというモデルであり、その妥当性は既に検証されている<sup>7),8)</sup>。ここでは、液相の連結性のモデル化においても、同様の考え方が適用できると仮定した。

#### (2) 酸素の拡散限界電流密度のモデル化

式(1)では、鉄筋位置の有限要素への酸素の流入量 ( $O_2^{sup}$ ) を用いて  $i_L$  を決定している。着目する要素への酸素の流入量は、腐食反応による酸素の消費にも影響される。したがって、既往モデルでは、解析結果が要素寸法に大きく左右される可能性がある。たとえば、要素寸法が鉄筋径に対して比較的大きい場合、酸素の消費量は

要素全体の溶存酸素の総量に比べて小さくなる。そのため、腐食反応による酸素の消費が  $O_2^{app}$  へ与える影響が相対的に減少し、数値解析上、拡散律速が発現しづらい。

実際の腐食現象では、酸素が消費される鉄筋表面の近傍で、酸素濃度の顕著な勾配が生じると考えられる。電気化学分野では、電極表面から一定の距離において、着目する化学種の溶存濃度が線形に変化するというモデルが一般に用いられる (Nernst の拡散層)。これに基づき、本研究では  $i_L$  のモデルを式(4)の通りに修正した。

$$i_L = \frac{4D_{O_2}^d F}{\delta} \rho_{aO_2} \quad (4)$$

$D_{O_2}^d$  は溶存酸素の拡散係数 ( $=1.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ )、 $\delta$  は拡散層厚さ、 $\rho_{aO_2}$  は着目する有限要素の溶存酸素濃度である。

拡散層厚さは温度や溶液の pH によって変化することが知られているが、コンクリート中の鉄筋腐食では数十から数百  $\mu\text{m}$  が一般に用いられる<sup>9),10)</sup>。また、炭素鋼の大気腐食では、鋼表面に形成される水膜厚さが 10~100  $\mu\text{m}$  の時に腐食速度が最大になることが報告されている<sup>11)</sup>。これらの既往研究と感度解析の結果に基づき、本研究では  $\delta$  を 10 $\mu\text{m}$  で一定とした。

### 3. モデルの検証

#### 3.1 解析対象データ

モデルの検証を行うため、腐食電流密度と外気相対湿度の関係に関する Tuutti の実験データを用いた<sup>12)</sup>。当該研究では、普通ポルトランドセメントを用いて水セメント比 (W/C) 83% のコンクリート供試体を作製している。また、供試体の厚さ 200mm に対して、かぶり厚が 4mm となるように直径 5mm の鉄筋が配置されている。打設後、温度 20°C で 7 日間の水中養生を行った後、RH50% の気中で保管した。保管期間は明記されていない。その後、温度 20°C、RH80% の環境下で、CO<sub>2</sub> 濃度を大気中の 100 倍に調整して促進中性化を行っている。フェノールフタレインを用いて中性化深さが鉄筋位置まで到達していることを確認しているが、促進中性化の期間も明記されていない。促進中性化後は、温度 20°C 一定下で外気の RH を変化させ、各湿度レベルで平衡に達したと判断した後に腐食電流密度を測定している。ただし、高湿度域では平衡に達する時間を短縮するため、供試体に水を吹きかけることで湿度の調整を行っている。

#### 3.2 解析条件

##### (1) 解析要素

本研究では、厚さ 200mm の供試体を一次元要素でモデル化して解析を行った。要素寸法は、表面付近で 1mm 間隔となるよう、十分細かく設定した。

##### (2) 解析インプット

コンクリートの材料および配合は実験と同一となるよ

う設定した。ただし、解析上必要なセメントの鉱物組成が文献に明記されていないため、一般的な OPC の鉱物組成を想定した入力データを用いた。養生も実験と同一の条件を与えたが、文献に記載がない気中養生の期間は 3 か月と仮定した。促進中性化については、3.6% の CO<sub>2</sub> 濃度を境界条件として与え、期間を 3 か月と仮定した。促進中性化後の環境条件については、文献中の情報に不確実性が大きい (とくに、高湿度域では水を吹きかけて湿度を調整している点)。そのため、一定の RH を 6 か月間与えた解析を行い、それぞれの湿度レベルにおける  $i_{corr,eff}$  の解析結果を実験値と比較した。

#### 3.3 解析結果

図-4 に腐食電流密度の数値解析結果と Tuutti による実験値を示す。細孔内水分の連結性が考慮されていない既往モデルでは、RH の低下に伴う腐食電流密度の指数関数的減少が再現されていない。一方、修正したモデルでは、液相の連結性パラメータ ( $n$ ) を 5 とした場合に、低・中湿度域における実験値を大略、再現できている。

高湿度域では、実験値の腐食電流密度のピークが RH95% で見られる一方、解析では RH99% でピークを示した。したがって、酸素の拡散律速による影響が解析では過小評価されている。ただし、3.1 節で述べた通り、実験では高湿度域での供試体の含水状態を、水を吹きかけることで調整している。この条件を解析で厳密に再現することは困難であり、実際の境界条件と解析で仮定した条件の差異が、この乖離を生じさせている可能性がある。

以上の結果と考察から、拡散律速に関する検証には課題が残るが、修正したモデルによって腐食電流密度と RH の関係を概ね再現可能であると考えられる。

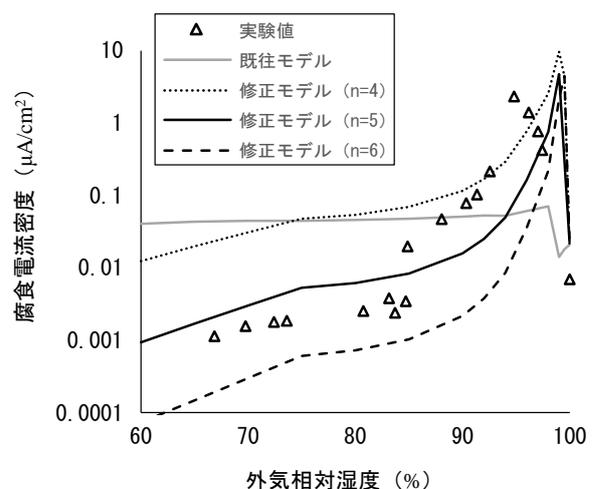


図-4 各 RH に対する腐食電流密度の実験値と解析値

#### 4. W/C に関する感度解析

$n$  を 5 とした修正モデルを用いて、W/C に関する感度

解析を行った。W/C を 43, 63, 83% の 3 段階とし、その他の解析条件は 3 章と同一とした。

図-5 に腐食電流密度および鉄筋位置における毛細管空隙の飽和度と溶存酸素濃度の感度解析結果を示す。ここで興味深い点として、RH が 60-95% の範囲では、W/C が低いほど腐食電流密度が大きくなることが挙げられる。これは、低 W/C では空隙構造が緻密化し、与えられた RH に対して空隙の飽和度が相対的に上昇するためである(図-5(b))。式(3)で定義した  $A_{fr}$  は、空隙の緻密化(すなわち  $\phi_p$  の低下)により減少する。しかし、 $A_{fr}$  は  $S_{op}$  の  $n$  乗に比例するため、飽和度の上昇による影響が卓越し、結果として腐食電流密度が増加している。したがって、低 W/C が必ずしも腐食速度を抑制するわけではないことが示唆された。

一方、高湿度域では、W/C が低いほど腐食電流密度が抑制されている。これは、緻密な空隙であるほど酸素の移動が制限され、拡散律速の影響が卓越するためである。実際、図-5(c)の通り、鉄筋位置における溶存酸素濃度の低下は、W/C が低いほど顕著である。したがって、高湿

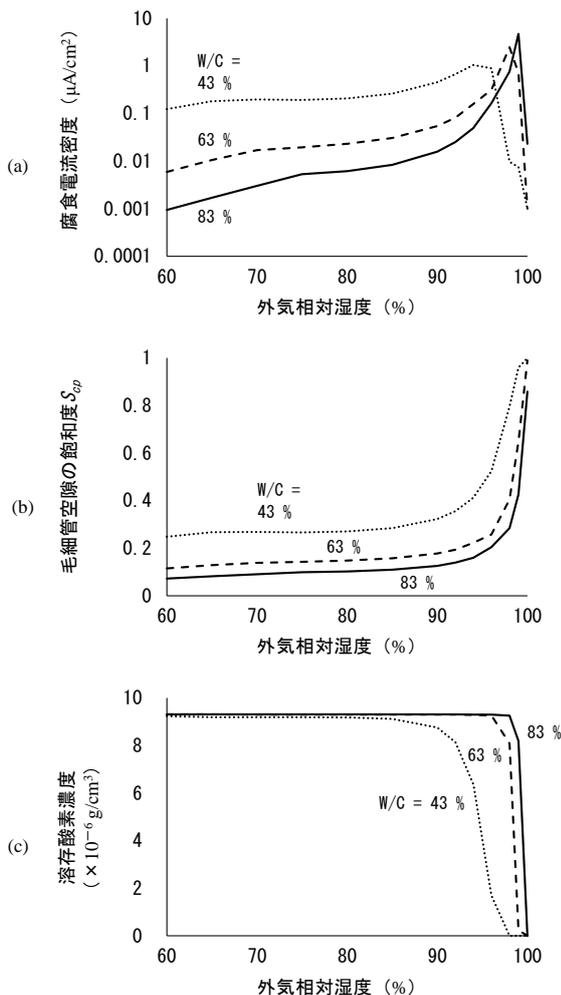


図-5 異なる W/C に対する腐食電流密度、毛細管空隙の飽和度および溶存酸素濃度の解析値

度域では拡散律速が支配的なメカニズムになることが解析上で示された。

## 5. 長期シミュレーション

長期の鋼材腐食挙動に対する理解を深めることを目的として、10年間にわたる乾湿繰り返しを与えた場合の腐食の進行を解析した。3章で用いた解析条件を基本として、W/C は 63% とし、かぶり厚さは 4, 10, 40mm の 3 段階とした。また、かぶり厚さが 40mm でも鉄筋位置まで中性化が進行するように、促進中性化における  $CO_2$  濃度を 20% とした。乾湿繰り返しは RH99% と 60% の環境条件を交互に与え、1日湿潤-1日乾燥、1日湿潤-7日乾燥および7日湿潤-7日乾燥の3条件を用いた。

図-6 に促進中性化後(すなわち不動態皮膜の破壊後)からの鉄筋の腐食減量を示す。かぶり厚が比較的小さい 4mm および 10mm のケースでは、7日湿潤-7日乾燥で最も大きい腐食減量が見られ、1日湿潤-7日乾燥で最小となっている。一方、かぶり厚さが 40mm の場合は、7日湿潤-7日乾燥が最も小さい腐食減量を示している。

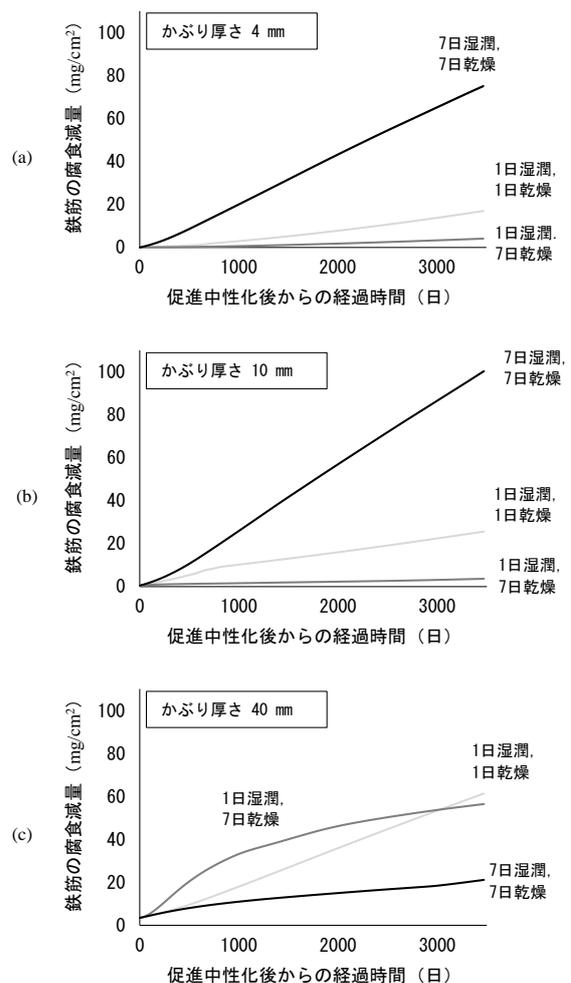


図-6 不動態皮膜の破壊後に長期の乾湿繰り返しを与えた場合の、鉄筋の腐食減量の解析値

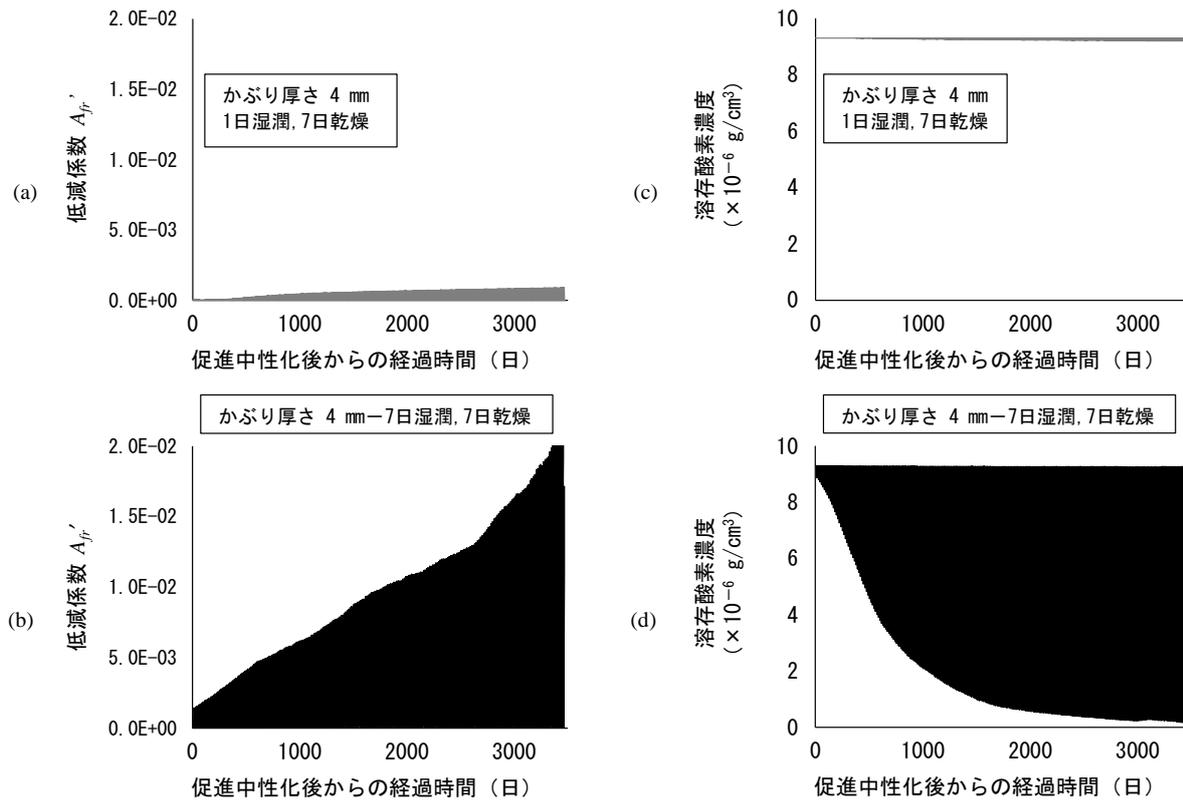


図-7 かぶり厚さ 4mm の場合の低減係数および溶存酸素濃度の解析値

また、初期では 1 日湿潤-7 日乾燥の腐食減量が他を上回るが、1000 日程度から腐食の進行が緩やかとなり、3000 日程度で 1 日湿潤-1 日乾燥のケースが最大となる。

以上の結果から、かぶり厚さと環境条件によって、長期にわたる腐食の進行が複雑に変化することが解析上、示唆された。これは、鉄筋近傍の水分と酸素が複雑に相互作用した結果と解釈される。以下にこれを議論する。

かぶり厚さ 4mm での  $A_{fr}'$  および溶存酸素濃度の解析結果を図-7 に示す。かぶりが小さいため、鉄筋近傍での水分および酸素量が乾湿繰り返しによって激しく変化しており、解析値に顕著な変動が見られる。図-7(a)(b)から、7 日湿潤-7 日乾燥における  $A_{fr}'$  が著しく大きいことが分かる。 $A_{fr}'$  は細孔内水分の量と連結性を代表する変数であるため、他のケースよりも長い湿潤期間によって、腐食反応に必要な水分が十分に供給されていると解釈できる。一方、図-7(d)に示した 7 日湿潤-7 日乾燥における解析値の変動を見ると、7 日間の乾燥期間で溶存酸素濃度が初期値 ( $9.3 \times 10^{-6}$  g/cm<sup>3</sup>) まで戻っており、十分な酸素が再び供給されていることが分かる。したがって、酸素の拡散律速による影響は軽微であり、水分による影響が腐食の進行を支配している。かぶり厚さが 10mm の場合においても同様の解析結果が見られた。

かぶり厚さが 40mm の場合では、水分による律速と酸素の拡散による律速が混在する。図-8 に  $A_{fr}'$  および溶存酸素濃度の解析結果を示す。図-8(b)の通り、促進中性

化直後の溶存酸素濃度が著しく低い。これは、解析上、促進中性化中にも腐食反応が進行して酸素が消費されたためである。かぶりが大きいことで、促進中性化中の RH80% という条件下では、コンクリート表面からの酸素の供給が不足したと推定される。

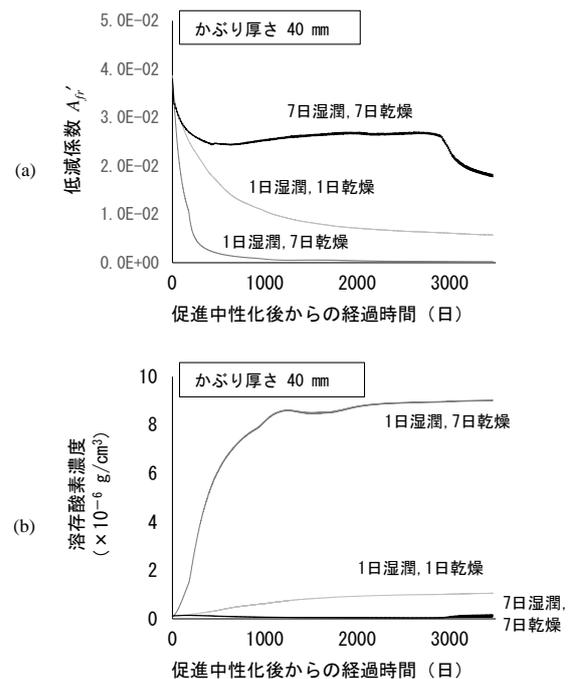


図-8 かぶり厚さ 40mm の場合の低減係数および溶存酸素濃度の解析値

乾湿繰り返し開始後、7日湿潤-7日乾燥の条件では  $A_{fr}$  が長期にわたって比較的高いことが図-8(a)から分かる。これは、7日間の乾燥でも鉄筋近傍のコンクリートの乾燥が十分に進まないことを示している。しかし、 $A_{fr}$  が高いことは、酸素の気体としての拡散が制限されることを意味する。その結果、図-8(b)の通り、同条件では乾湿繰り返し開始後も溶存酸素が著しく不足している。すなわち、腐食速度が拡散律速によって支配されている。

一方、1日湿潤-7日乾燥の条件では、溶存酸素濃度が1000日程度まで上昇して、高い値で平衡に達する。これは、1日の湿潤期間に対して乾燥期間が7日と長いこと、時間と共に徐々に乾燥が進み、気体としての酸素の拡散が卓越するためである。しかし、乾燥による  $A_{fr}$  の減少の影響がより大きく、上述した1000日以降の腐食速度の低下が生じているものと推定される。したがって、水分による律速が腐食速度を支配している。

1日湿潤-1日乾燥では、解析上、水分と酸素が著しく不足することはない。その結果、3種類の乾湿繰り返し条件の中で、長期では腐食減量が最も大きくなる。

以上の議論から、かぶり厚さや乾湿繰り返しの環境条件に応じて水分と酸素の複雑な相互作用が生じ、腐食速度を支配する機構が決定されることが分かる。したがって、単一の要因や現象に着目するだけでは長期の腐食挙動を適切に評価することができず、複数の物理・化学現象のモデルを統合した連成解析が有用である。

## 6. 結論

本研究で得られた結論を以下に列挙する。

- 1) 低・中湿度域でのコンクリートの含水状態に対する腐食電流密度の指数関数的変化は、細孔内水分の連結性を考慮したモデルによって、概ね再現できる。
- 2) 高湿度域での酸素の拡散律速による影響は、Nernstの拡散層に基づく拡散限界電流密度のモデル化で大略、評価可能である。
- 3) 数値解析上、低 W/C が必ずしも腐食速度を抑制するわけではないことが示唆された。W/C が低いほど空隙が緻密化し、飽和度と液相の連結性が増加するため、低・中湿度域では腐食速度が相対的に大きくなる。ただし、高湿度域では拡散律速の影響が卓越し、低 W/C が腐食速度を抑制する上で有利になる。
- 4) 不動態皮膜破壊後の鋼材腐食現象には、水と酸素が長期にわたって複雑な交互作用を及ぼす。そのため、単一の要因や現象に着目するだけでは腐食の進行を適切に評価できない。

今後は、自然環境下における中性化の進行と連成させた鋼材腐食解析の検証を進める予定である。

## 謝辞

本研究に対し、筆頭著者は一般社団法人セメント協会の研究奨励金の支援を受けました。ここに深謝致します。

## 参考文献

- 1) 轟俊太朗, 石田哲也, 田所敏弥, 上田洋: コンクリート中の鉄筋腐食に与える水とコンクリートの中性化の影響, 土木学会論文集 E2, Vol.75, No.4, pp.226-238, 2019
- 2) Lollini, F., Redaelli, E. and Bertolini, L.: Corrosion assessment of reinforced concrete elements of Torre Velasca in Milan, Case Studies in Construction Materials, Vol.4, pp.55-61, 2016.6
- 3) Glass, G. K., Page, C. L. and Short, N. R.: Factors affecting the corrosion rate of steel in carbonated mortars, Corrosion Science, Vol.32, No.12, pp.1283-1294, 1991
- 4) López, W. and González, J. A.: Influence of the degree of pore saturation on the resistivity of concrete and the corrosion rate of steel reinforcement, Cement and Concrete Research, Vol.23, No.2, pp.368-376, 1993.3
- 5) Maekawa, K., Chaube, R. and Kishi, T.: Modelling of Concrete Performance - Hydration, Microstructure and Mass Transport, CRC Press, 1999
- 6) Hussain, R. R. and Ishida, T.: Enhanced electro-chemical corrosion model for reinforced concrete under severe coupled action of chloride and temperature, Construction and Building Materials, Vol.25, No.3, pp.1305-1315, 2011
- 7) Hussain, R. R., Ishida, T. and Wasim, M.: Oxygen transport and corrosion of steel in concrete under varying concrete cover, w/c, and moisture, ACI Materials Journal, Vol.109, No.1, pp.3-10, 2012.1
- 8) Ishida, T. and Li, C.: Modeling of carbonation based on thermo-hygro physics with strong coupling of mass transport and equilibrium in micro-pore structure of concrete, Advanced Concrete Technology, Vol.6, No.2, pp.303-316, 2008.6
- 9) Isgor, O. B. and Razaqpur, A. G.: Modelling steel corrosion in concrete structures, Materials and Structures, Vol.39, No.287, pp.291-302, 2006.8
- 10) Liu, X. et al.: Effect of dissolved oxygen, temperature, and pH on polarization behavior of carbon steel in simulated concrete pore solution, Electrochimica Acta, Vol.366, No.137437, 2021.1
- 11) 篠原正: 大気腐食評価手法に関する最近の進歩, 表面化学, Vol.36, No.1, pp.4-11, 2015.5
- 12) Tuutti, K.: Corrosion of steel in concrete, Swedish Cement and Concrete Research Institute, 1982