

[1067] コンクリート中鉄筋における腐食速度の解析に関する一考察

正会員 関 博 (早稲田大学理工学部)  
 正会員 ○山本英夫(小野田セメント)

1. 序 論

鉄筋コンクリート構造物の早期劣化の主な原因として、塩分による内部鉄筋の腐食問題いわゆる塩害が考えられている。塩分のコンクリートへの侵入として、海砂の使用による混入、飛沫帯における外部からの浸透などが挙げられ、鉄筋腐食による補修費が莫大となりつつあるのが現状である。近年、この問題に対して様々な研究が行われ補修方法や防食方法が考えだされている。また、腐食反応が電気化学的反応に基づいている点を利用して、非破壊でかつ短時間の測定法により腐食評価を可能にしようと研究も盛んに行われている。

本論では、腐食プロセスのモデル化を行いコンクリート中鉄筋の腐食速度を推定し、腐食を評価することを目的としている。そして最後に塩害による鉄筋腐食の劣化限界の指標と見なせるひびわれ発生時間の数値解析を行った。

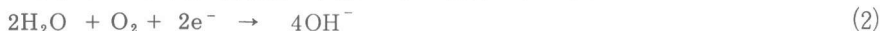
2. コンクリート中の鉄筋の腐食メカニズム

密実でかつ良質なコンクリート構造物は高アルカリに保たれており、鉄筋表面に不動態皮膜を形成し一般に腐食から守られていると言われているが、鉄筋表面に塩素イオンがある濃度以上存在すると局部的に不動態皮膜が破壊され、その結果鉄筋表面には不動態表面からなる大きなカソードと、それに取囲まれた活性化した小さなアノードが発生する。そして、アノード周辺部分はカソード防食を受けアノード部は固定され孔食型の腐食が生じ、その後付近の孔食と連結、複合することが多く大規模な腐食に発展する。アノード部では鉄の酸化反応が生じ、一方カソード部では酸素の還元反応が生じることにより腐食電池を形成し、コンクリート中に腐食電流が発生する。

アノードにおいて鉄は酸化されつまり腐食する。



またカソードにおいて十分な酸素の供給がある場合は次の反応をおこす。



したがって全体の腐食電池としては、次のようになる。



生じた $\text{Fe}^{2+}$ は酸化反応により鉄の酸化物つまり錆を生成し鉄筋表面に付着し腐食は進行する。  
 $4\text{Fe}^{2+} + 8\text{OH}^- + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{様々な錆}$  (4)

3. 腐食速度の推定

3-1 腐食速度経時変化のモデル化

まず推定される腐食速度の経時変化を図1に実線で示し腐食プロセスと対応させて考える。

- ① 塩素イオンがコンクリート中に浸透中(鉄筋は不動態の状態)
- ② 鉄筋表面の塩素イオン量及び酸素量増加により腐食速度も増加する(一般に腐食が発生したと言われる)
- ③ この時点の腐食速度を初期腐食速度

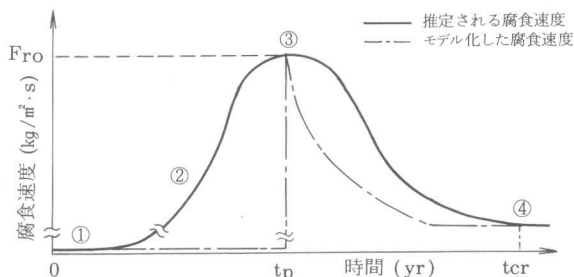


図1 腐食速度変化のモデル化

tp : 腐食開始時間      tcr : ひびわれ発生時間  
 Fro : 初期腐食速度

とする。(本論ではこの時間を腐食開始とし、腐食発生と区別する)

④腐食が進行し、錆によりコンクリート表面にひびわれが発生する。

またモデル化した腐食速度の経時変化を図1に1点鎖線で示した。

### 3-2 腐食開始時間の推定

塩素イオンのコンクリートへの浸透現象は Fick の拡散理論にしたがうことが知られているが、拡散方程式の解を計算することは容易ではなく簡略化するためにかぶり方向の塩素イオン濃度変化を放物線と近似させ、Fickの拡散法則を用いることにより次式を導くことができる<sup>(1)</sup>。

$$t_p = \frac{1}{12D_c} \left( \frac{L}{1 - \sqrt{C_c^*/C_c^s}} \right)^2 \quad (5) \quad \text{ただし } D_c: \text{塩素イオンの拡散係数 (m}^2/\text{s)}$$

$$C_c^s: \text{表面塩素イオン濃度 (kg/m}^3)$$

$$C_c^*: \text{限界塩素イオン濃度 (kg/m}^3), \quad L: \text{かぶり(m)}$$

風雨に対する暴露状況など構造物の設置された環境条件により、 $D_c$ ,  $C_c^s$ を決定することが可能ならば、かぶり深さ $L$ における塩素イオン濃度が $C_c^*$ に達する時間を腐食開始時間として、(5)式より求めることができる。

### 3-3 初期腐食速度推定式の誘導

腐食電池の形成後、発生する腐食電流は酸素、コンクリート抵抗により決定され、又(6)式に示すファラデーの法則より腐食速度に変換可能である。

$$\text{腐食速度 (kg/m}^2 \cdot \text{s)} = K \times \text{電流密度 (A/m}^2) \quad (6)$$

ただし、 $K$ :電気化学当量(g/c)

次に図2のフローにより、それぞれの初期腐食速度推定式を誘導した。

#### (1) 酸素が支配する場合

酸素の浸透も塩素イオンと同様に拡散理論にしたがうとし、かぶり方向の酸素濃度変化は一定であると仮定すると、腐食が平衡状態に達した時の酸素拡散現象を図3に示すようにモデル化できると考えられる。カソード支配の場合(7)式、アノード支配の場合(8)式となる。

$$Fro = \frac{K_{ri}^A \cdot C}{K_{oi}^C \cdot A} \left( \frac{C_o^s - C_o(L, t_p)}{L} - \frac{d}{dx} C_o(L+d, t_p) \right) \cdot D_o \quad (7)$$

$$Fro = \frac{K_{fo}^A \cdot K_{ri}^A}{K_{fi}^A} \left( \frac{C_o^s - C_o(L, t_p)}{L} - \frac{d}{dx} C_o(L+d, t_p) \right) \cdot D_o \quad (8)$$

ただし、 $K_{ri}^A$ : 電流密度を錆生成速度に変換する電気化学当量 (=5.55 × 10<sup>-4</sup> g/c)

$K_{oi}^C$ : 電流密度を酸素消費速度に変換する電気化学当量 (=8.29 × 10<sup>-5</sup> g/c)

$K_{fi}^A$ : 電流密度をFe(OH)<sub>2</sub>生成速度に変換する電気化学当量 (=4.66 × 10<sup>-4</sup> g/c)

以上の電気化学当量は、ファラデーの法則より導くことができる。

$K_{fo}^A$ : (4)式における反応する酸素とFe(OH)<sub>2</sub>の質量比 (=11.23)

$Fro$ : 初期腐食速度(kg/m<sup>2</sup>·s),  $C$ : カソード面積(m<sup>2</sup>),  $A$ : アノード面積(m<sup>2</sup>)

$C_o^s$ : 表面酸素濃度(kg/m<sup>3</sup>),  $C_o(x, t)$ : 深さ $x$ , 時間 $t$ における酸素濃度(kg/m<sup>3</sup>)

$d$ : 鉄筋径(m),  $D_o$ : 酸素拡散係数(m<sup>2</sup>/s)

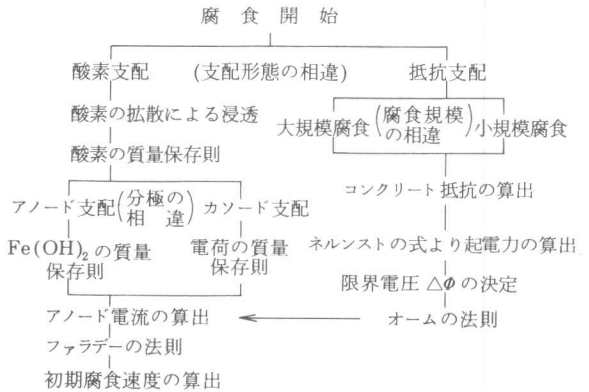


図2 初期腐食速度算出のフロー

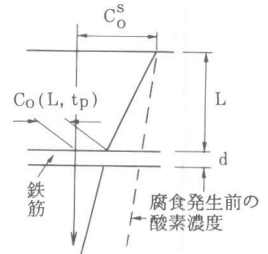


図3 腐食開始時の酸素濃度分布のモデル化

(2) コンクリート抵抗支配の場合

オームの法則より

$$F_{ro} = K_{ri}^A \frac{\Delta \Phi}{A \cdot R} \quad (9) \quad \begin{array}{l} \text{ただし } \Delta \Phi: \text{カソード・アノード間の電位差 (V)} \\ R: \text{コンクリート抵抗 (ohm)} \end{array}$$

コンクリートの比抵抗が既知ならば腐食電池のモデル化により、腐食電流の通過面積、及び流線長さを決定し、次式よりコンクリート抵抗を求めることができる。

$$R = \frac{\text{流線長さ}}{\text{通過面積}} = \lambda \left( \frac{1}{\sqrt{A}} + \frac{1}{\sqrt{C}} \right) \quad (10) \quad \text{ただし } \lambda: \text{比抵抗 (ohm} \cdot \text{m)}$$

また、カソード・アノード間の電位差はネルンストの式を用いて単極電位を計算することにより求めることができる。

3-4 腐食速度の経時変化式

3-3 で求めた腐食速度は初期のものであり、カソード・アノード面積比の減少にしたがい腐食速度も減少すると考えられる。特に気中においては短時間で鉄筋付近の酸素濃度は高くなるが、すべての酸素が腐食反応に寄与するわけではなく水に溶解し鉄筋に吸着している酸素が反応する。すなわち腐食速度は酸素の吸着に支配され、腐食速度変化は現在の腐食速度に比例して減少すると仮定すると腐食速度の減衰曲線は次式であらわせる。

$$-\frac{dF_r}{dt} = k \cdot F_r \quad \text{より} \quad F_r = F_{ro} \cdot e^{-kt} \quad (11)$$

ただし  $F_r$ : 腐食速度 ( $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ),  $k$ : 減衰曲線形を定める定数

4. 解析モデルについて

4-1 解析モデルの諸元

解析モデルを取り囲む環境として鉄筋コンクリートの耐久性上最も厳しい海水環境を考え、飽和度(空隙体積中キャピラリー水が占める割合)を  $S = 100\%$  (海水中)、 $80\%$  (飛沫帯)、 $60\%$  (一般環境)、 $40\%$  (乾燥環境) と4種類とりあげた。また  $W/C = 40\%$ 、 $50\%$ 、かぶり  $L = 3, 6, 9, 12$  (cm)、中心に径  $2.5$  (cm) の鉄筋を有する円柱形を解析モデルとした。なお、初期混入塩分量はなく円柱の上面、下面からの塩素イオン浸透はないものとした。

4-2 諸係数値の決定

諸係数値を既往のデータ<sup>(1)(2)</sup> により決定し表1に示す。

(1) 空隙率

セメントの硬化過程は次のように考えられている<sup>(3)</sup>。すなわち、セメントは水和によりその重量の1/4の水と化学的に結合し、水はその容積の1/4を失う。また、セメントは化学的な結合の他にその重量の15%をゲル水として結合する。この過程をコンクリートにあてはめ空隙率を求めた。

(2) 表面塩分濃度

コンクリート表面の空隙中キャピラリー水は塩化カルシウムの飽和溶液と仮定し、海水中の表面塩分濃度を決定した。気中においては種々の調査報告のなかでほぼ最大濃度にあ

表1 塩素イオン及び酸素拡散係数と比抵抗

W/C (%)	S (%)	$D_c$ (m <sup>2</sup> /s)	$D_o$ (m <sup>2</sup> /s)	$\lambda$ (ohm·m)
40	100	$1 \times 10^{-11}$	$1 \times 10^{-11}$	100
	80	$4 \times 10^{-12}$	$5 \times 10^{-9}$	300
	60	$2 \times 10^{-12}$	$2 \times 10^{-8}$	1600
	40	$1 \times 10^{-12}$	$5 \times 10^{-8}$	4500
50	100	$2 \times 10^{-11}$	$1 \times 10^{-11}$	40
	80	$8 \times 10^{-12}$	$5 \times 10^{-9}$	90
	60	$4 \times 10^{-12}$	$2 \times 10^{-8}$	400
	40	$2 \times 10^{-12}$	$5 \times 10^{-8}$	900

表2 諸係数の値

係数名		w/c (%)	40	50
空隙率 n (%)			41.7	7.48
キャピラリー水度 $C_w$ (kg/m <sup>3</sup> )	S=100		71.7	74.8
	S=80		33.4	59.8
	S=60		25.0	44.9
	S=40		16.7	29.9
表面塩分濃度 $C_c^s$ (kg/m <sup>3</sup> )	海水中		11.8	21.7
	気中		14.0	14.0
限界塩分濃度 $C_c^*$ (kg/m <sup>3</sup> )	S=100		1.13	1.50
	S=80		0.91	1.50
	S=60		0.68	1.21
	S=40		0.45	0.81
表面酸素濃度 $C_o^s$ (g/m <sup>3</sup> )	S=100		0.27	0.49
	S=80		0.49	0.88
	S=60		0.98	1.76
	S=40		1.47	2.63

る NaCl 1.0% (コンクリートに対する重量比) を採用した。

(3) 限界塩分濃度

塩素イオンが不動態を破壊しコンクリート抵抗に及ぼす影響やフリーデル氏塩として固定される量など、鉄筋腐食と塩素イオンとの関係を総合的に考慮し決定することが望ましい。現状では限界塩素イオン濃度と水酸イオン濃度との関連で決定されると言われているが、未だ限界値として統一された見解はないと思われる。本論では次の関係式を用い決定した。

$$C^* = 0.027 \times C_w \quad (12) \quad \text{ただし } C_w: \text{キャピラリー水濃度 (kg/m}^3\text{)}$$

ただし、安全側となるように限界値の最大値を  $1.5 \text{ (kg/m}^3\text{)}$  とした。

(4) 表面酸素濃度

海水中に溶存している酸素の拡散は塩素イオンと同じ現象であるが、気体酸素はファンデルワールス力により分子結合しているため、比較的大きな空隙 (主に半径  $1\mu\text{m}$  以上<sup>(2)</sup>) のみ支配され、全空隙体積に対する粗大空隙体積の割合を考慮することより気中の濃度を決定した。また、海水中における酸素溶解量は塩素イオン濃度に依存するとした。

(5) カソード・アノード面積比

面積比をパラメータとし  $0.1 \sim 1000$  の範囲で腐食速度の計算を行った。面積比の変化により腐食形態を表現するため、 $C=10 \text{ (cm}^2\text{)}$  と一定にした。

(6) 限界電圧

腐食発生前の  $\text{Fe}^{2+}$  濃度と pH を決定し、ネルンストの式より計算すると約  $1 \text{ V}$  となるが、これは分極前の値であるために本論では  $\Delta\Phi = 500 \text{ (mv)}$  とした。

(7) 腐食速度の経時における変化式

実験により決定するのが望ましいが、腐食速度の経時変化を測定した報告<sup>(4)</sup>より  $k=0.08$  とし、腐食開始より 1 ヶ月以降速度は一定とした。

5. 解析結果

5-1 腐食速度の検討

(7)(8)式のままでは腐食速度を求めることはできない。そこで鉄の腐食反応は熱力学的に反応しやすく (不可逆反応)、諸条件を満足する腐食速度の中で現実の速度は最大となる傾向が強いと仮定すると、 $\text{Co}(\text{L}, \text{tp}) = 0$  として計算することができ、その結果を図 4 に示す。また、腐食速度変化を支配形態により分類すると図 5 (a) のようになる。

いま、塩素イオンにより不動態皮膜が破壊され腐食が発生し (1式)、引き続き腐食反応が進行するためには、生じた電子がカソード部に流れ込み水と酸素と反応する (2式) か (カソード支配)、もしくは  $\text{Fe}^{2+}$  が酸化されて  $\text{Fe}^{3+}$  となり鉄筋表面に錆として付着するか (アノード支配) により、電子及び  $\text{Fe}^{2+}$  が消費されなければならない。よって、カソード支配の腐食は電子を消費するカソード部が存在していなければならない、すなわち局部腐食

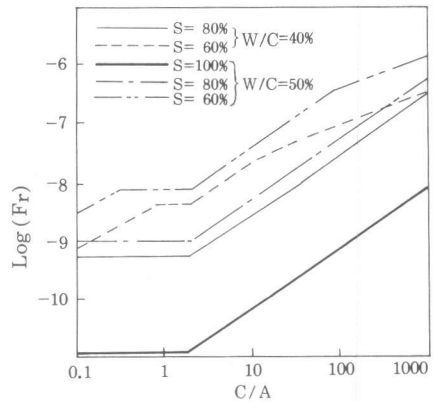


図 4 面積比と腐食速度の関係

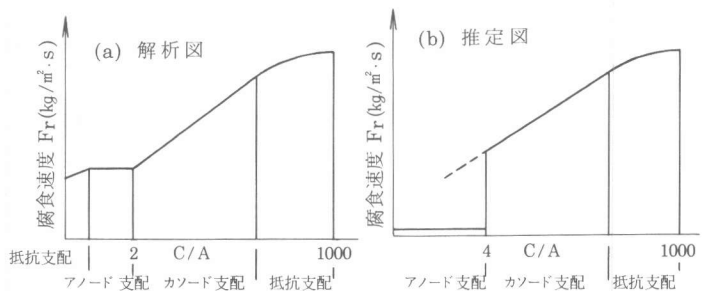


図 5 面積比と腐食速度の概念図

形態をとり、一方アノード支配はカソード部、アノード部混在の全面腐食形態をとることが理解できる。また、これより局部腐食はアノード部の酸素が十分でなくとも進行するため  $Fe^{2+}$  と  $Fe^{3+}$  が混在する錆マグネタイト ( $Fe_3O_4$ ) が比較的多く存在し、全面腐食はアノード部における  $Fe^{2+}$  の酸化により進行するため、 $Fe^{3+}$  の錆ゲータイト ( $\alpha-Fe\ OOH$ ) やヘマタイト ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) が多く存在すると考えられ、腐食形態により錆の生成物が異なる。

1モルの鉄を消費するにはカソードにおける酸素は1/2モル、アノードにおける酸素は1/4モル必要であることを考えれば、図4のC/A=2においてアノード支配、カソード支配の腐食速度が等しくなることがわかる。しかし、(8)式より求められるアノード支配の腐食速度は現実の速度よりも大きく評価するだろう。このことは(8)式において  $Co(L, tp) = 0$  として計算したことに起因しており、カソード支配の反応に比べアノード支配の反応は熱力学的に腐食を抑制する方向 ( $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ ) に進みやすく、アノード部の鉄筋表面に酸素が吸着して存在しても腐食反応はおこりにくい。つまり、全面腐食形態の場合は腐食速度が遅く軽微な損傷でとどまることが多いと考えられる。以上より推定されるカソード・アノード面積比と腐食速度の関係を描くと図5(b)となる。図中の破線部はカソード部が存在する時の腐食速度をあらわすが、一般にC/A<4の時は全面腐食形態が生じると報告されている<sup>(5)</sup>。(7)式によると面積比に比例して腐食速度が増加することがわかるが、鉄筋表面における腐食メカニズムを保持することが可能な限界電圧が存在するはずであり、その時の腐食速度はコンクリート抵抗に支配される。腐食面積が小さいつまり面積比大きいほどコンクリート抵抗が大きくなり抵抗に支配されることが多く、時間と共に面積比が減少するとカソードにおける酸素支配へと腐食形態が移行していくと考えられる。また、海水中においてはコンクリート比抵抗が小さく、一般に腐食速度が抵抗に支配されることはない。

次に面積比の増大に伴いアノード支配、カソード支配、抵抗支配と腐食形態が変化して腐食速度も増加しており、孔食化するほど腐食が深さ方向に進行しひびわれを考える上で危険であることを示している。

### 5-2 ひびわれ発生時間の検討

ひびわれ発生時の腐食量を求めるには、コンクリート中鉄筋が腐食し錆の体積膨張によりかぶりにひきおこされる応力を正確に解析するにはFEM解析が望ましいが、現段階はいろいろ問題点があるため本論ではコンクリートを弾性材料と理想化し更にモデルを2次元化し、一樣な内圧を受ける厚肉円筒の理論解析を行った。コンクリートの力学的特性は経験式より求め、また一般に腐食は長期にわたり進行しコンクリートのクリープ変形による錆の膨張圧の低減などの影響を考慮するため、クリープ係数の割り増しを行った。なお、ひびわれ面上の平均引張応力が引張強度に達した時、表面ひびわれが発生するとし、錆はマグネタイトと仮定しそれぞれの値を表3に示し、その計算結果を表4に示す。腐食時間は腐食速度の時間積分とひびわれ発生腐食量から次式により求めることができる。

$$t_{cor} = \frac{\int_0^{t_{cor}} Fr dt}{W_r} \quad (13)$$

ただし、 $t_{cor}$  : 腐食時間 (yr)

$W_r$  : ひびわれ発生腐食量 ( $kg/m^3$ )

よってひびわれ発生時間は次式より求められる。

$$t_{cr} = t_p + t_{cor} \quad (14)$$

表3 材料の諸元

W/C(%)		40	50
材料の諸元	圧縮強度 $f_c'$ ( $kg/cm^2$ )	517	384
	引張強度 $f_t$ ( $kg/cm^2$ )	37.4	30.6
	弾性係数 $E_c$ ( $kg/cm^2$ )	$3.21 \times 10^5$	$2.91 \times 10^5$
	有効弾性係数 $E_{ef}$ ( $kg/cm^2$ )	$1.07 \times 10^5$	$0.97 \times 10^5$
	クリープ係数 $\phi_c$	2.0	
	ポアソン比 $\nu$	0.18	
	鉄筋の比重 $\frac{P_{st}}{g/cm^3}$	7.85	
	錆の比重 $\frac{P_r}{g/cm^3}$	5.20	

ただし、 $E_{ef} = E_c / (1 + \phi_c)$

表4 ひびわれ発生時の腐食量 ( $mg/cm^2$ )

W/C (%) \ かぶり (cm)	3	6	9	12
40	21.2	31.1	41.0	51.0
50	19.2	28.1	37.0	46.0

図6は(5)式の近似解と拡散方程式の理論解の比較を表わしている。(5)式は初期条件、境界条件を満たしており近似解は十分な精度を持つことがわかる。図7は(5)式により求めた腐食開始時間を表わした図である。

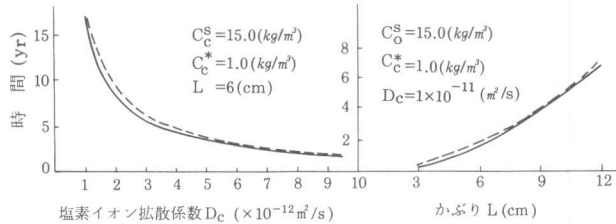


図6 腐食開始時間の理論解と近似解の比較

次に面積比を表5に示すよう

に決定し、(13)式より腐食時間を(14)式よりひびわれ発生時間をそれぞれ求め図8、図9に表わした。実際 W/C、飽和度により定まる比抵抗の値から腐食発生の際、発生しうる面積比を推測することは可能と思われる。

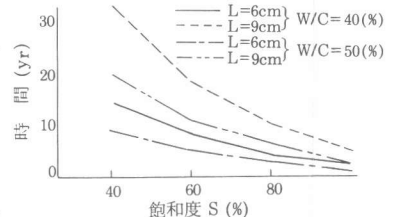


図7 各飽和度における腐食開始時間

### 6. 結論

本解析の範囲で明らかになった結果を要約すると以下の通りである。

- ①孔食化するにつれて、鉄筋の腐食速度は速くなる。
- ②飽和度が低い時は比抵抗が高いほど、飽和度が高い時は比抵抗が小さいほど、腐食速度を抑制することができる。

表5 C/A 値の決定

W/C (%)	S (%)	C/A	W/C (%)	S (%)	C/A
40	100	100	50	100	100
	80	50		80	60
	60	30		60	40
	40	10		40	20

- ③W/C、飽和度を低くかつかぶりを大きくするほど、腐食発生を遅らせることができる。

- ④飽和度60%ではかぶりが増すにつれ、腐食形態が抵抗支配から酸素支配へと変化しており、腐食速度は他と比較して速い。

- ⑤飽和度が低い環境では、練り混ぜ時に塩分が混入されているとひびわれ発生時間は短くなる。

- ⑥海水中(飽和度 100%)では、ひびわれ発生時間は一般に長い、海水環境と考えられる飽和度60%~80%の範囲では、ひびわれ発生時間は短く、設計時にW/C、かぶりに十分な配慮が必要である。

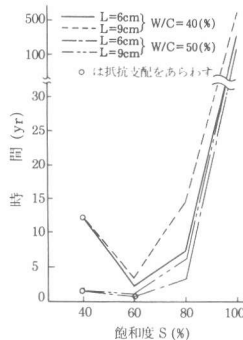


図8 各飽和度における腐食時間

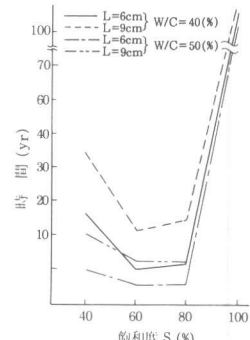


図9 各飽和度におけるひびわれ発生時間

本研究では既往のデータより諸係数を決定し腐食過程のモデル化をすることにより、解析を行った。データの蓄積により諸係数の信頼性が高まり、電気化学的手法によりモデル化の妥当性が確かめられれば、より精度の高い腐食評価が可能と考えられる。

### 参考文献

- 1) Bazant, Z. P : Physical Model for Steel Corrosion in Concrete Sea Structures—Theory. Application—, Journal of the Structural Division, Vol. 105, pp1137~1166, 1979.
- 2) 小林一輔、出頭圭三：各種セメント系材料の酸素の拡散性状に関する研究，コンクリート工学，Vol. 24, No. 12, pp91~106, 1986.
- 3) Wチェルニ：建設技術者のためのセメント・コンクリート化学，技報堂，pp59~67
- 4) Escalante, E : Measuring the Corrosion Rate of Steel in Concrete National Bureau of Standards, Washington D. C. 20234
- 5) 樫野紀元：鉄筋コンクリート構造物の耐久性に関する研究，建設省建築研究所，No. 90, 1980.