

塩化物イオンを考慮した鉄筋腐食メカニズムに関する解析的研究

中央大学大学院 理工学研究科土木工学専攻 学生会員 ○川浦 実郎
文化シャッター株式会社 修士 正会員 久保 貴博
中央大学 理工学部土木工学教授 工博 正会員 大下 秀吉

1. はじめに

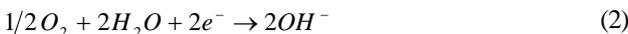
近年、鉄筋コンクリート構造物の早期劣化が問題となっており、鉄筋の腐食は構造機能上および耐久性の上で非常に重大な問題である。本来、コンクリート中の鉄筋は不動態皮膜に覆われているため腐食から保護されているが、塩化物イオンなどの腐食因子の侵入により、不動態皮膜が破壊されるとともに、鉄筋腐食を誘発させる。

従来、塩化物イオンと腐食の関係を評価した実験的研究は数多くあるが、塩化物イオンの影響やその濃度に依存した鉄筋腐食の詳細なメカニズムはほとんど確立されていないといっても過言ではない。

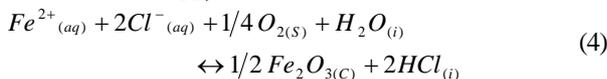
本研究では、塩化物イオンを考慮した鉄筋腐食メカニズムの解明を目的として、腐食部における塩化鉄(Ⅰ)の加水分解から生成される塩酸による腐食部の pH 低下および鉄錯体のアノード電極電位への影響、塩化物イオン濃度増加に伴う孔食電位の低下に着目し、分析化学ならびに電気化学的評価を行った。なお、現段階においては腐食因子として塩化物イオンのみを取り扱うこととするが、今後応力腐食まで評価可能なモデルの構築を目的としているため、鉄筋上における各種イオンの影響を考慮することは重要であり、環境条件による鉄筋腐食を評価可能なモデルの構築は必要不可欠である。

2. 鉄筋腐食モデル

不動態皮膜が破壊された鉄筋は活性態となり、鉄筋表面上において式(1)のアノード反応、式(2)、(3)のカソード反応が起こる。



カソード反応は式(3)の水素発生型を仮定した。

2.1 塩化鉄(Ⅰ) $FeCl_{2(aq)}$ の加水分解

式(4)を塩化鉄(Ⅰ)の加水分解反応とする。加水分解反応により生成される塩酸は、腐食部の pH 低下を促す。

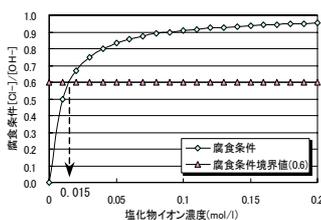


図-1. 腐食条件

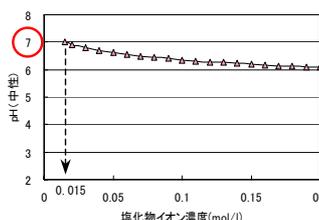


図-2. 中性を初期値とした pH 変化

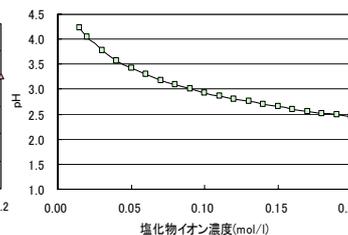
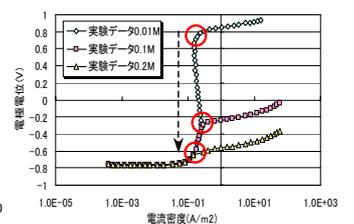


図-3. 腐食部の pH

図-4. $CaCl_2$ を含む飽和 $Ca(OH)_2$ 溶液中における鉄のアノード分極曲線

2.2 平衡定数

式(4)の平衡定数値は各化学種の標準生成ギブスエネルギーの値より $K^0=1.152 \times 10^{-3}$ となる。

本研究においては、塩化物イオン以外の活量係数は 1 と仮定し、平衡定数 K は式(5)で表される。

$$K = K^0 \cdot \frac{1}{\gamma_{Cl}^2} \quad (5)$$

塩酸の濃度は式(6)で表される。

$$C = [HCl] = \sqrt{K \cdot \frac{[Fe^{2+}_{(aq)}] \cdot [Cl^-_{(aq)}] \cdot [O_2]^{1/4} \cdot [H_2O]}{[Fe_2O_3]^{1/2}}} \quad (6)$$

本研究では、鉄イオンの濃度は可溶性の塩化鉄(Ⅰ)が完全解離すると仮定し、塩化物イオン濃度に対応する濃度を与え、酸素濃度は大気分圧値を与えた。

2.3 腐食部における pH

コンクリート中で代表的な化学種である以下の式(7)~(10)の化学反応により pH の変化が評価可能となる。



物質収支、電荷均衡式

$$C_1 = [Na^+] = [Cl^-] \quad (11)$$

$$[Na^+] + [R^+] + [H^+] = [OH^-] \quad (12)$$

式(11)、(12)より、NaCl 濃度による pH(以下、pH_{アルカリ})上昇は式(13)で表される。

$$pH_{アルカリ} = 14 + \log(C_1 + [R^+] + \sqrt{(C_1 + [R^+])^2 + 4K_w}/2) \quad (13)$$

$[R^+]$ は NaCl 侵入前のコンクリート中のアルカリ濃度である。本研究では NaCl 侵入前のコンクリートの pH を 12 とし、水酸化アルカリ濃度を 0.01M として扱う。

式(13)から、NaCl 濃度が増加するに従い、pH_{アルカリ} は上昇することがわかる。しかしながら、塩分量が多くなると腐食は促進されるため、見かけ上 pH が低下する現象すなわち防食とは逆の現象が起こると考えられる。

ここで、腐食条件式(14)を考える。

キーワード：塩化物イオン、鉄筋腐食、電極電位、鉄錯体、Tafel 式

住所：東京都文京区春日 1-13-27, 電話：03-3817-1892, FAX：03-3817-1803

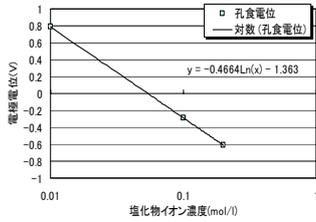


図-5. 孔食電位対数近似曲線

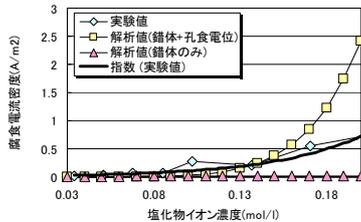


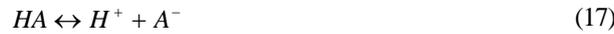
図-6 腐食電流密度の実験値と解析値の比較

$$[Cl^-]/[OH^-] \geq 0.6 \tag{14}$$

図-1から塩化物イオン濃度が0.015M以上において腐食が発生することがわかる。本研究では、塩化物イオン濃度0.015Mにおける見かけのpH(以下、pH_{中性})を通常環境下において腐食するpH7に対応させ、式(15)で表した。図-2は式(15)を用いたpH_{中性}の遷移を示したものである。

$$pH_{\text{中性}} = 7 - \Delta pH_{\text{アルカリ}} \tag{15}$$

以下の式(16)~(18)の化学反応より、腐食部のpH(以下、pH_{腐食})を評価する。なお、化学種HAはpH_{中性}を考慮するための仮定の化学種である。



物質収支、電荷均衡式

$$C_2 = [A^-] = 10^{-pH_{\text{中性}}} \tag{19}$$

$$C_3 = [HCl] = [Cl^-] \tag{20}$$

$$[H^+] = [A^-] + [Cl^-] + [OH^-] \tag{21}$$

式(19)~(21)よりpH_{腐食}は式(22)で表される。

$$pH_{\text{腐食}} = -\log(C_2 + C_3 + \sqrt{(C_2 + C_3)^2 + 4K_w})/2 \tag{22}$$

図-3にpH_{腐食}の遷移を示す。同図から、図-2のpH_{中性}に比べ、pH_{腐食}は低下していることがわかる。これは塩酸による影響であり、より腐食が促進する活性状態になっていると考えられる

3. 腐食電流密度の算出式

3.1 Tafel 式

アノード反応、カソード反応による電流密度はTafelの関係より、式(23)、(24)で表される。

$$i_a = i_a^0 \cdot \exp[\alpha_a(E - E_a)] \tag{23}$$

$$i_c = i_c^0 \cdot \exp[-\alpha_c(E - E_c)] \tag{24}$$

腐食電流密度 i_{corr} は式(23)、(24)の交点で表される。

3.2 ネルンストの式

式(1)、(3)のアノード、カソード反応による電極電位はネルンストの式より式(25)、(26)で表され

$$E_{Fe} = E_{Fe}^0 + 0.0295 \log a_{Fe^{2+}} \tag{25}$$

$$E_{H_2} = E_{H_2}^0 - 0.059 pH \tag{26}$$

式(25)は塩化物イオンの影響が考慮されていないものである。本研究では式(25)に塩化物イオンの影響として鉄錯体形成および孔食電位低下の影響を導入する必要がある。

鉄錯体の影響を考慮したアノード電位は式(27)で表される。

$$E_{Fe} = E_{Fe}^0 + 0.0295 \log \beta_0 + 0.0295 \log [Fe^{2+}] \tag{27}$$

$$\beta_0 = 1/1 + k_1 \cdot [Cl^-] + k_2 \cdot [Cl^-]^2$$

k_1 , k_2 は $\log k_1 = 1.2$, $\log k_2 = 0.4$ を満足する値である。

次に、孔食電位低下について考える。図-4の実験結果か

表-1 各濃度における孔食電位とアノード電流密度

塩化物イオン濃度[CaCl2](mol/l)	孔食電位(V)	アノード電流密度(A/m2)
0.01	0.785	0.238
0.1	-0.289	0.289
0.2	-0.612	0.289

ら、塩化物イオン濃度が高いほど孔食電位が低下していることがわかる。塩化物イオンのようなハロゲン・イオンの濃度の対数と孔食電位の間には比例関係があるとされている²⁾。同図の各濃度における孔食電位の値を表-1に示す。表中の孔食電位値を用いることで、図-5に示すような、各孔食電位を通る対数近似曲線を求めた。この近似曲線より、孔食電位低下の度合いは、塩化物イオン濃度を用いることで $-0.4664 \ln[Cl^-]$ となる。

図-5で示す近似曲線を式(25)に導入することによって、孔食電位の低下を考慮に入れたアノード電位は式(28)で表される。鉄イオン濃度に対してもpHの影響を考慮するため、 $Fe(OH)_2$ の溶解度積 $K_{SP(Fe(OH)_2)}: 4.8 \times 10^{-17}$ を用い考慮した。

$$E_{Fe} = E_{Fe}^0 + 0.0295 \log \beta_0 + 0.0295 \log [Fe^{2+}] - 0.4664 \ln [Cl^-] + Y \tag{28}$$

$$\log [Fe^{2+}] = \log K_{SP(Fe(OH)_2)} - 2 \log [OH^-] = 11.67 - 2pH$$

式(28)中のYは、塩化物イオン濃度0.01Mにおいて、式(23)のアノードTafel曲線が表-1の濃度0.01Mにおける孔食電位を通るものとして決定した値であり、 $Y = -1.198$ である。式(26)、(28)より、塩化物イオン濃度が増加するに従い、カソード電位は上昇し、アノード電位は低下するため、腐食電流密度は増加する。

4. モデルによる腐食電流密度算出結果

図-6は任意の塩化物イオン濃度における腐食電流密度の実験値³⁾と解析値を比較したものである。同図からわかるように、鉄錯体のみを考慮した解析値は実験値と比較して塩化物イオン濃度が増加しても電流密度の顕著な増加はみられない。これに対して、錯体の影響と孔食電位の低下を考慮したものは、解析値のほうが若干実験値の電流密度を上回るものの、増加傾向として指数型を示しており、傾向的には比較的一致しているものと思われる。このことから、鉄筋腐食に対する塩化物イオンの影響を考えるにあたって、鉄錯体の影響のみではなく孔食電位低下の影響も考慮することが必要であるといえる。

5. まとめ

- (1)分析化学ならびに電気化学的手法により鉄筋腐食に対する塩化物イオンの影響として、塩化鉄(I)の加水分解および鉄錯体、孔食電位の影響を考慮した鉄筋腐食モデルを構築した。
- (2)実験値との比較より、腐食に対する塩化物イオンの影響を考える際には、鉄錯体の影響のみではなく、孔食電位低下の影響も考える必要性が明らかとなった。

参考文献

- 1) H Ohmoto K-1 Hyashi Ykajisa Geochim Coso Acts
- 2) 森岡進, 沢田可信, 杉本克久: 金属学会会報 vol. 7, pp. 731-741, 1968
- 3) 徳光卓, 石橋孝一, 丸山久一, 山口光俊, 山岸隆典: 土木学会第58回年次学術講演会講演概要集第5部 vol.58, pp.91-92, 2003