#### 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 論文

中央大学大学院 理工学研究科土木工学専攻 学生会員 〇久保 貴博 中央大学 理工学部土木工学科教授 工博 正会員 大下 英吉

#### 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 態皮膜が容易に破壊されるとともに、鉄筋腐食を誘発さ せる。特に、海岸近くの構造物では、塩化物イオンの影 響により腐食が激しくなるため、上述の問題は非常に重 要となってくる。

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、不動態皮膜の破壊や鉄筋腐食に対す る塩化物イオンの詳細な影響などに関しては、未解明な 部分が多い。したがって、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もほとんど確 立されていないといっても過言ではない。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。

本研究では、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に着目し分析化学ならびに 電気化学的評価を行った。

## 3. 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。

$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$	(1)
$1/2O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	(2)

$$2H^+ + 2e^- \to H_2 \tag{3}$$

なお, 塩化物イオンは不動態皮膜を局部的に破壊する ため、鉄筋表面において不均一部分が生ずる。破壊部に はアニオン透過性腐食生成物が生じ、孔食内部で Fe<sup>2+</sup>と Cl<sup>-</sup>が濃縮され<sup>1)</sup>, 生成される塩酸によって酸性環境の腐 食が進行すると考えられる。したがって、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<sub>2(ac)</sub>の加水分解

不動態皮膜が破壊された鉄筋は、式(1)に示したように 水中に鉄イオンFe<sup>2+</sup>を放出する。放出された鉄イオンは,

表-1 各化学種のΔ<sub>+</sub>G<sup>0</sup>(25℃, kJmol<sup>-1</sup>)<sup>2)</sup>

Fe	2+ (aq)	-78.9	Fe <sub>2</sub> O <sub>3(C)</sub>	-742.2	
Cl	(aq)	-132.2	HCl <sub>(l)</sub>	-95.3	
(	$O_{2(S)}$	0	$H_2O_{(1)}$	-237.2	

侵入してくる塩化物イオンと反応することにより、可溶 性の塩化鉄(I) $FeCl_{2(aq)}$ および活発な鉄錯体を形成する<sup>3</sup>。 可溶性塩化鉄(I)の生成反応式は、式(4)で示され、生成 された塩化鉄(I)は式(5)に示すように加水分解される。 式(5), (6)中における Fe(OH)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>(aa), FeOOH は反応中間 体であり、式(6)、(7)の反応が引き続き生じる。 (4)

 $Fe^{2^{+}}(aq) + 2Cl^{-}(aq) \leftrightarrow FeCl_{2(aq)}$ 

 $FeCl_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow Fe(OH)^+Cl^-_{(aq)} + HCl_{(l)}$ (5)

 $4Fe(OH)^+ Cl^-_{(aq)} + O_{2(S)} + 2H_2O_{(l)}$ 

$$\leftrightarrow 4FeOOH + 4HCl_{(l)}$$

(6)

 $2FeOOH \leftrightarrow Fe_2O_{3(C)} + H_2O_{(I)}$ (7)式(4)~(7)を組み合わせた式(8)を最終的な塩化鉄(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。

$$Fe^{2+}{}_{(aq)} + 2Cl^{-}{}_{(aq)} + 1/4 O_{2(S)} + H_2O_{(i)}$$

$$\leftrightarrow 1/2 Fe_2O_{3(C)} + 2HCl_{(i)}$$
(8)

#### 2.2 平衡定数

式(8)の平衡定数値は各化学種の標準生成ギブスエネ ルギーの値を用いることで算出した。平衡定数の値は、 表-1 に示した各化学種の値より  $K^0$ =1.152×10<sup>-3</sup>となる。 しかしながら、この平衡定数 K<sup>0</sup>はイオン強度を考慮して おらず,各化学種の活量係数を1としたものである。本 研究においては、簡易化のため腐食に最も影響があると 考えられる塩化物イオン以外の活量係数は1と仮定した。 ここで、イオン強度は式(9)、活量係数は式(10)のデバイ ーヒュッケル理論を用いた。

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i} Z_{i}^{2} \cdot C_{i}$$

$$\log \gamma_{i} = \frac{A \cdot Z_{i}^{2} \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{I}}$$
(9)
(10)

ここで、塩化物イオンの活量係数を考慮した平衡定数 K は式(11)で表され、塩化物イオン濃度により平衡定数 の値は変化する。

$$K = K^0 \cdot \frac{1}{\gamma_{Cl}^2} \tag{11}$$

## 2.3 腐食部における pH

平衡定数 K を用いることで、塩化鉄(I)の加水分解に より生成される塩酸の濃度は式(12)で表され、腐食部に

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



おける pH は式(13)で表される。

$$C = [HCl] = \sqrt{K \cdot \frac{[Fe^{2+}(aq)] \cdot [Cl^{-}(aq)] \cdot [O_2]^{1/4} \cdot [H_2O]}{[Fe_2O_3]^{1/2}}}$$
(12)  
$$pH = -\log((C + \sqrt{C^2 + 4K_w})/2)$$
(13)

ここで、塩化物イオンと反応する鉄イオン濃度は未知 である。本研究では、生成される可溶性の塩化鉄(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。なお、塩化 物イオンは任意の濃度を与えるとする。

#### 3. 腐食電流, 腐食電位の算出式

3.1 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それぞれ式(14), (15)で表される。

$$E_{Fe} = E_{Fe}^{0} + 0.0295 \log a_{Fe^{2+}}$$
(14)  
$$E_{H_2} = E_{H_2}^{0} - 0.059 \, pH$$
(15)

また、腐食因子の塩化物イオンは錯化剤として働くため、鉄錯体を形成する。ここで、鉄錯体の形成反応は式(16)で表される。

 $Fe^{2+} + 6Cl^- \leftrightarrow FeCl_6^{4-}$  (16)

金属錯体の生成は、金属の電極電位を低下させる<sup>4)</sup>。 ここで、鉄錯体の影響を考慮したアノード電位は式(17) 表される。なお、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 $K_{SP(Fe(OH)_2)}$ を用いるこ とで考慮する。

 $E_{Fe} = E_{Fe}^{0} + 0.0295 \log \beta_{0} + 0.0295 \log[Fe^{2+}]$ (17)  $\log[Fe^{2+}] = \log K_{SP(Fe(OH)_{2})} - 2\log[OH^{-}] = 11.67 - 2pH$  $\beta_{0} = 1/1 + k_{1} \cdot [Cl^{-}] + k_{1} \cdot k_{2} \cdot [Cl^{-}]^{2}$ 

ここで, k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>は錆逐次生成定数であり, それぞれ logk<sub>1</sub>=1.2, logk<sub>2</sub>=0.4<sup>5</sup>を満足する値である。

本来,式(16)における錯逐次生成定数は $k_1 \sim k_6$ の6つの定数があるが,生成定数の測定が困難であることから,本研究では信頼性のある $k_1$ , $k_2$ の値を用いた。

#### 3.2 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,次式(18),(19)で表される。

$$i_a = i_a^0 \cdot \exp[\alpha_a (E - E_a)] \tag{18}$$

$$i_c = i_c^0 \cdot \exp[-\alpha_c (E - E_c)] \tag{19}$$

腐食電流密度 *i<sub>corr</sub>*, 腐食電流密度 *E<sub>corr</sub>* は式(18), (19)の交 点で表される。

## 4. 本モデルにおける計算結果

# (1) アノード電位, カソード電位

任意の塩化物イオン濃度におけるアノード,カソード 電位の値を図-1 に示す。同図から,塩化物イオン濃度 が大きいほど,電位は増加していることがわかる。これ は、塩化物イオン濃度が大きいほど、図-2 に示すよう に、腐食部の pH が低下するためである。またアノード 電位において、錯体の影響を考慮した場合と未考慮の場 合では、塩化物イオン濃度が大きくなるほど差異が生じ ており、錯体の影響は無視できないと考えられる。

#### (2) 腐食電流密度

任意の塩化物イオン濃度における腐食電流の値を図 -3 に示す。同図から、錯体未考慮の場合は、塩化物イ オン濃度によらず、腐食電流は一定値を示している。こ れは、式(15)、(17)からわかるように、アノード、カソー ド電位は pH に対する増分が等しいため、電位差変化が 生じず腐食電流は一定の値を示す。したがって、酸性環 境下における腐食電流は pH に依存しないと考えられ、 これは実験報告に等しい<sup>6</sup>。しかし、錯体の影響を考慮 した場合においては、図-1 からわかるように、アノー ド、カソード電位の増分に差異が生じ、電位差は塩化物 イオン濃度が増加するにしたがって大きくなる。これに より腐食電流値は一定値を示さず増大することとなる。

# 5. 今後の課題

現段階においては、腐食に対する塩化物イオンの影響 として鉄錯体生成を考慮したが、塩化物イオン濃度によ る孔食電位の遷移は考慮できていないため、孔食電位に ついての評価も行う必要がある。

#### 参考文献

- 佐藤教男:腐食反応の電気化学,金属学会会報 vol.12, pp.661-669, 1973
- 2) 日本分析化学会:分析化学便覧,改訂5版,丸善,2001
- Prof.Dr.-Ing.habil.Jochen Stark, Dipl.-Ing. Bernd Wicht: コン クリートの耐久性, ワイマール建設大学著作集-No.100, 1995
- Freiser, H.and Fernando, Q. 共著,藤永太一郎,関戸栄一 共訳 イオン平衡-分析化学における-,化学同人, 1967
- 5) H Ohmoto K-1 Hyashi Ykajisa Geochim Coso Acts
- 6) 佐藤教男:腐食防食の基礎-金属表面の電気化学(第3回) 金属学会会報 vol.20, pp.871-882, 1981