

3D 空隙モデルを用いたセメント硬化体中の酸素拡散と腐食反応の連成解析

愛媛大学 賛助会員 谷川魁

愛媛大学大学院 正会員 河合慶有 愛媛大学大学院 正会員 氏家勲

1. はじめに

近年、コンクリート中鉄筋の腐食による早期劣化が社会問題となっている。腐食反応は鉄が溶解するアノード反応と酸素が還元するカソード反応によって進行する。腐食反応が進行すると鉄筋の極表面の酸素濃度は近似的にゼロであるとみなすことができ、拡散層内では酸素濃度は直線的に分布することが知られている。このような定常状態のカソード反応に寄与する酸素の拡散移動を考えると、鉄筋近傍に厚さ 200 μm 程度のネルンストの拡散層の存在を仮定すると、拡散層から離れた位置の酸素濃度（バルク）は一定になるとされている¹⁾。すなわち、ネルンストの拡散層の濃度勾配を駆動力として酸素は拡散移動し、鉄筋表面のカソード反応で消費されることになるが、このようなネルンスト拡散層における拡散移動と鉄筋表面のカソード反応の連成反応を考慮した腐食解析モデルに関する知見は少ない。以上のような背景から、本研究ではセメント硬化体中の細孔構造に基づく 3D 空隙モデルを作製し、酸素拡散律速に至るまでの鉄筋表面及び拡散層内における溶存酸素濃度の変化をシミュレーションすることを目的とし、解析的検討を行った。

2. 3D 空隙モデルと FEM 解析の概要

2.1 X線 CT 画像に基づく 3D 空隙モデル

実構造物から採取したセメント硬化体を対象として空隙モデルを作製することを想定し、水セメント比 55% の普通コンクリートから採取した小片試料（約 2mm）を対象として X 線 CT 画像（解像度 1.9 μm ）の取得を行った。その後、X 線 CT の断層画像を重ね合わせ、画像解析ソフトを用いてボクセルモデルを作製した。次に固相と液相領域を区別するために、画素値を用いてしきい値を設定した。本研究では、細孔溶液中の溶存酸素の拡散移動を対象とするため、細孔溶液で飽和したセメント硬化体中の連続した液相を考慮して、アルキメデス法を用いて測定した空隙率（12.6%）に合うように連続した領域を抽出し、3D 空隙モデルを作製した。

2.2 溶存酸素の非定常拡散とカソード電極反応の連成解析

ここでは、図 1 に示すように 2.1 で作製した空隙モデル（一辺 200 μm ）を対象として数値解析ソフト COMSOL を用いて、溶存酸素の拡散移動が定常状態になるまでの時間を直接計算する方法について述べる。まず、一気圧 20 $^{\circ}\text{C}$ の飽和酸素濃度（0.284 mol/m^3 ）と水溶液中の溶存酸素の拡散係数（ $2.0 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ ）を初期条件として設定する。次に、任意の面を電極反応の境界とし、カソード反応で還元される酸素拡散フラックスを設定する。なお、酸素拡散フラックスは図中に示すようにカソード反応が酸素の還元により進む反応であることを考慮して、原子価（ $n=4$ ）とファラデー定数（96500C/mol）で電流密度を除して算定している。次に、電極面の反対側の面の境界をバルク濃度として、時間に依存しない一定値（0.284 mol/m^3 ）とした。その後、カソード反応によって溶存酸素濃度が減少し、空隙モデル内に生じた濃度勾配により移動する酸素拡散を計算し、電極表面の溶存酸素がゼロに達し、濃度分布が定常状態に収束していく様子をシミュレーションした。なお、電極表面の溶存酸素濃度が 0 mol/m^3 （ $\pm 0.01 \text{mol}/\text{m}^3$ ）になるまでの酸素濃度分布の時間変化を計算することで、空隙中の拡散性状について検討した。

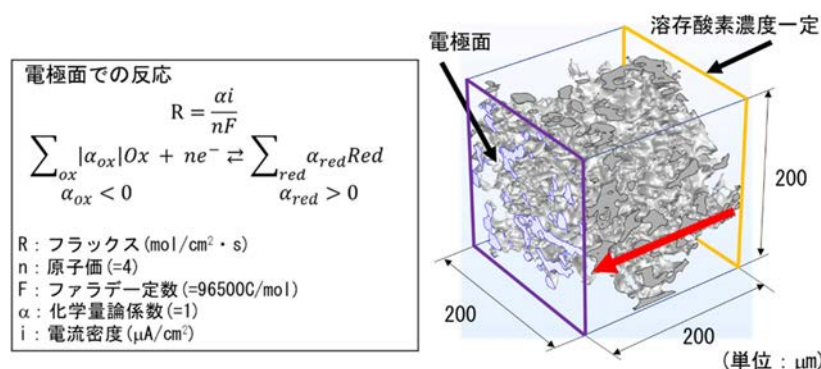


図 1 セメント硬化体中の酸素拡散・カソード反応連成解析モデル

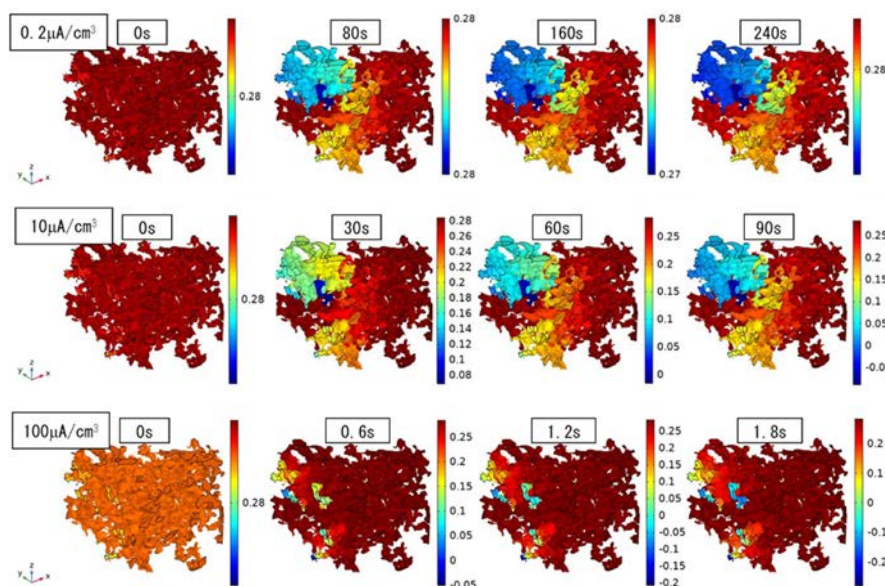


図2 酸素濃度のシミュレーション結果

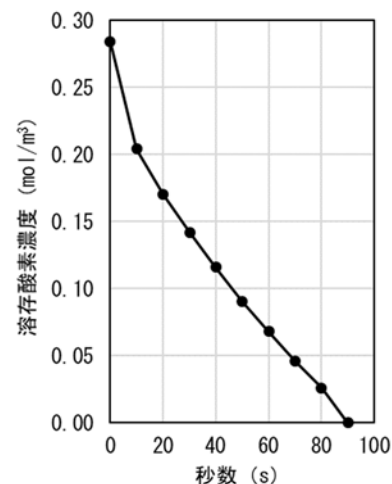


図3 電流密度 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ における電極面の酸素濃度の経時変化

3. 解析結果および考察

2.に記述した計算方法を用いて、3D 空隙モデルを対象としてセメント硬化体内及び電極表面の酸素濃度分布を計算した。なお、腐食電流の大きさを考慮して電流密度は 0.2 、 10 、 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の3水準とした。定常状態になるまでのシミュレーション結果を図2に示す。図中の寒色は濃度が低下している領域を示している。図より、電流密度 $0.2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ は経時変化とともに電極側から寒色に変化しているが、電極反応の電流密度が小さいため、濃度変化は極めて小さく (0.01mol/L) カラーズケールで確認できるほどの変化は生じていないことがわかる。また、電流密度を $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ としたケースでは 0s から 60s にかけて電極側から溶存酸素濃度が下がり続けていることがわかる。さらに、それ以後は酸素濃度の変化が小さくなり、 90s 後には電極側の溶存酸素濃度が 0.01mol/L となり、ほぼ定常状態に達していることがわかる。さらに、電流密度を $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ としたケースについては、他の電流密度を設定したモデルに比べて定常状態になるまでの時間が大幅に短くなっていることがわかる。すなわち、電極反応で還元される酸素量が多く、またバルクからの酸素供給が遅いため電極付近の酸素濃度は数秒でゼロに達している。また、電流密度が $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ としたときの電極表面の酸素濃度の経時変化を図3に示す。なお、電極面には複数の連続空隙断面が存在しているため、断面積が大きいものから順に5つを代表的な空隙領域として選定し、それらの溶存酸素濃度の平均値を用いて電極表面の酸素濃度を算出した。図より、 0 秒から 10 秒にかけて溶存酸素濃度が大きく低下し、その後はほぼ一定の速度で溶存酸素濃度が低下していることがわかる。

以上の結果に基づき、電流密度 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ および $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ については電極表面の濃度が 0.01mol/L に達しており、還元反応により十分に酸素が消費され、酸素拡散律速による定常拡散に至っていることが確認できる。一方、電流密度が $0.2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の結果についてはバルクからの酸素供給が電極表面で還元される酸素量を上回っており、酸素拡散律速に至らないことが示唆される。

4. まとめ

本研究では、セメント硬化体の細孔構造に基づく3D空隙モデルを作製し、酸素拡散律速に至るまでの鉄筋表面及び拡散層内における溶存酸素濃度の変化をシミュレーションするための数値解析モデルを構築した。

謝辞：本研究は、JSPS 科研費 (19H02216) の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) 片山英樹：電気化学：測定と解析のてびき：定常分極曲線, *Electrochemistry*, Vol.73, No.2, 168, 2005