

報告 海洋環境下への電気化学的脱塩処理技術の適用に関する 基礎的研究

酒井 裕智*1・福手 勤*2・濱田 秀則*3・原 与司人*4

要旨：飛沫帯と並び、海洋における厳しい環境の一つである干満帯において、電気化学的脱塩工法を適用することにより、干満繰り返し中においてもコンクリート中の塩分を減少させることができ、さらに脱塩処理後に、表面被覆を実施することで、コンクリート中への塩分の再浸透を防止できることが確認された。また、脱塩処理の電解質溶液に海水を使用することにより、鉄筋かぶり部の全細孔量が減少することが確認された。また、脱塩処理前後において、可溶性塩分量/全塩分量の比率は変化しないことが確認された。また、脱塩処理後、6ヶ月経過時の自然電位、分極抵抗は、処理前と同等の領域まで回復していることが確認された。

キーワード：電気化学的脱塩工法、干満帯、表面被覆、可溶性塩分、細孔径分布

1. はじめに

塩害を受けたコンクリート構造物の補修工法として、従来の断面修復工法に加え、電気的に防食を行う電気防食工法、また、劣化の根本原因である塩分除去技術として、コンクリート内部鉄筋を陰極に、コンクリート表面に陽極を設置して電解質溶液を介してその間に直流電流を一定期間流す電気化学的脱塩工法がある。電気化学的脱塩工法において、現実コンクリート中の塩分が移動することや、実構造物への応用が報告されている[1]。しかし、海洋環境中の厳しい環境下での施工例はほとんど報告されていない。

本稿では、飛沫帯と並び、海洋における厳しい環境である干満帯において、電気化学的脱塩施工を行い、施工前後のコンクリート中の含有塩分量の変化、可溶性塩分量/全塩分量の比率、細孔径分布、自然電位、分極抵抗の変化および施工後の表面被覆処理の塩分再浸透防止効果等の基礎的検討を行った結果について報告する。

2. 試験概要

2.1 施工箇所及び施工方法

運輸省港湾技術研究所構内のコンクリート等各種材料の海水養生槽として使用され、建設後30年を経過した循環水槽内壁面の面積が1m²のコンクリート面×2ヶ所について施工した。水槽内部は図-1のサイクルにて海水の干満を繰り返す。施工方法としては、パネル内部に外部電極(チタンメッシュ)およびパネル端部の4辺に電解質溶液保持用のパッキンを取り付けた施工用パネルを、コンクリート表面に2枚設置した。パネル内部に入れる電解質溶液としては、1枚のパネルには使用実績のある2.5%-LiOH・H₂O/1.2%-H₃BO₃の混合溶液、もう1枚のパネルには海水を使用した。リード線を取り付けた内部鉄筋を陰極、外部電極を陽極として、直流電源装置へ接続し、各

*1 電気化学工業(株)青海工場 セメント特混研究所 (正会員)

*2 運輸省港湾技術研究所 構造部材料研究室 室長、工博 (正会員)

*3 運輸省港湾技術研究所 構造部 主任研究官、工修 (正会員)

*4 電気化学工業(株)特殊混和材部 施工開発課

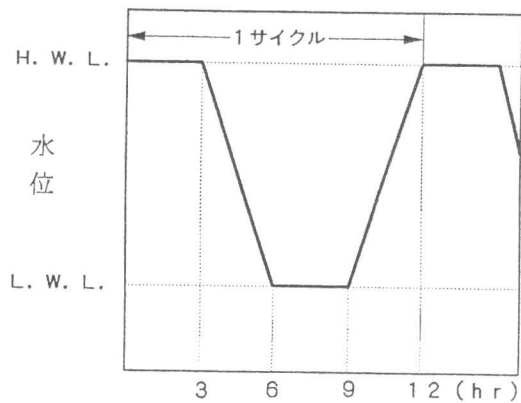


図-1 循環水槽干満サイクル

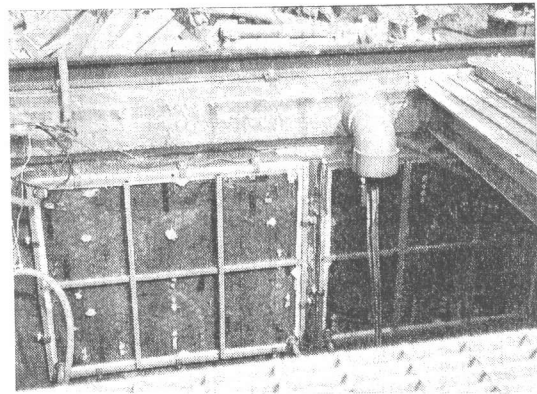


写真-1 槽内L. W. L. 状態

パネルに1Aの直流電流を流した。制御は電流制御法にて行い、通電期間は7週間とした。通電期間中の槽内L.W.L.状態を写真-1に、槽内H.W.L.状態を写真-2に示す。また通電終了後、パネルを取り除いたコンクリート面の60%の面積につき、フッソ系塗料にて表面被覆処理を実施した。使用材料としては、下塗り：特殊シラン系浸透防止剤(使用量 $0.10\text{kg}/\text{m}^2$)中塗り：フッソ樹脂濡れ色防止剤(使用量 $0.13\text{kg}/\text{m}^2$)、上塗り：防藻型フッソ樹脂塗料(使用量 $0.12\text{kg}/\text{m}^2$)を使用した。施工前後および施工後6ヶ月経過時のコンクリート中の含有塩分量、可溶性塩分量/全塩分量の比率、細孔径分布および自然電位、分極抵抗の測定を行った。

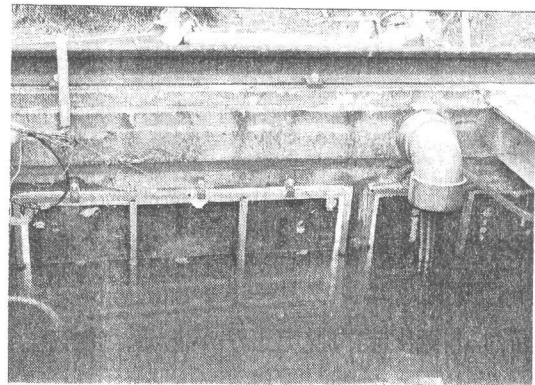


写真-2 槽内H. W. L. 状態

2.2 コンクリート中の塩分含有量の分析法

干満部の施工面より、直径5cm、長さ10cmにてコア抜きした供試体を厚さ1.5cmでスライスし塩分分析用試料とした。分析用試料を 0.15mm 以下に粉碎した後、JCI法である「JCI-SC4」に準拠し、全塩分量および可溶性塩分量測定用試料の分解と抽出処理を行った後、塩素イオン選択性電極を用いた電位差滴定法により、各塩分量を分析した。また、フリーデル氏塩の分布を測定するため、塩分分析用粉碎サンプルを用い、粉末X線回折を行った。

2.3 細孔径分布測定法

塩分分析用試料を利用し、粗粉碎した試料を 2.5mm ~ 5.0mm のふるいにかかけ、残存した試料の中の骨材部を目視で確認、除去し、水銀圧入法にて測定した(測定範囲 $10^{-3}\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$)。

2.4 自然電位、分極抵抗測定法

コンクリート表面を十分に湿潤させた後、鉄筋腐食診断センサー(日鉄テクノス製)を使用し自然電位、分極抵抗を測定した。自然電位は、銅・硫酸銅基準に換算した。また、分極抵抗は交

流インピーダンス法を用い測定し、測定条件としては高周波に10Hz、低周波に0.25Hzを用いて行った。

3. 結果及び考察

3.1 コンクリート中の含有塩分量の変化

施工前後および施工後6ヶ月経過時の表面被覆の有無に分けて全塩分量の変化を、電解質溶液に海水を使用した場合を図-2に、また $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{BO}_3$ の混合溶液を使用した場合を図-3に示す。施工箇所が干満帯ということより、施工前は、コンクリート表面部で $15\sim 17\text{kg}/\text{m}^3$ 、鉄筋近傍部（鉄筋かぶり $4\sim 5\text{cm}$ ）で $7\sim 8\text{kg}/\text{m}^3$ の塩分量が測定された。脱塩施工により、コンクリート表面部で $6\sim 7\text{kg}/\text{m}^3$ 、鉄筋近傍部で $1.0\sim 1.5\text{kg}/\text{m}^3$ まで全塩分量が減少した。また、鉄筋の背面部は内部鉄筋から約 3cm までは、塩分量が減少していた。

電解質溶液による脱塩効果の違いは、ほとんど無いと考えられる。

また、施工後6ヶ月経過時の塩分量については、干満帯という環境において、フッ素系塗料による表面被覆効果が現れており、表面被覆部においては、施工直後に比べ、塩分量の増加は無い一方、表面被覆処理を実施していない部分においては、コンクリート表面部の塩分量が急激に増加している。

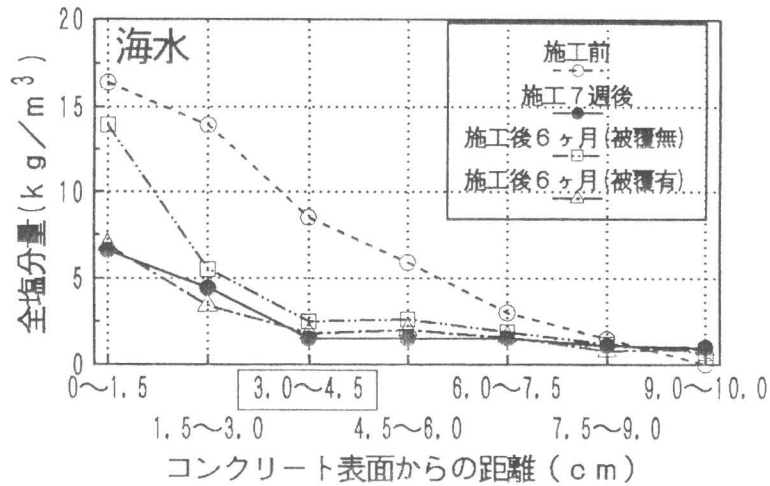


図-2 全塩分量の変化(海水)

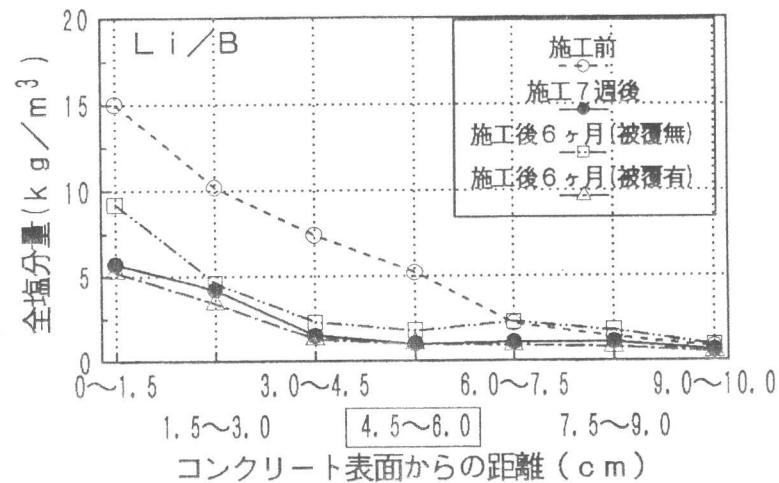


図-3 全塩分量の変化($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{BO}_3$)

3.2 可溶性塩分量/全塩分量

施工前後および施工後6ヶ月経過時の表面被覆の有無に分けて可溶性塩分量/全塩分量を図-4に示す。施工前後において、可溶性塩分量/全塩分量に大きな傾向の違いは確認されず、比率は約70~80%の間にて推移している。この比率は、外来塩分が主と考えられる構造物での結果に、ほぼ一致する[2]。施工前後において比率が変化しないということは、脱塩施工によって固定

塩分についても減少させているといえる。また、施工後6ヶ月経過時の表面被覆処理の有無においても、可溶性塩分量/全塩分量は約70~80%の間にて推移していることが確認された。

3.3 フリーデル氏塩の分布

脱塩未処理部と脱塩処理部のコンクリート表面から内部のX線回折結果を図-5に示す。脱塩未処理部、脱塩処理部の両条件において、フリーデル氏塩($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$):Fとして固定化された塩分は、コンクリート表面部において検出されているが、コンクリート内部に行くに従い、検出されるピーク高さが低くなってきている。これは、可溶性塩分量/全塩分量の比率が施工前後において変化が無い結果と傾向が等しく、フリーデル氏塩はコンクリート表面部からコンクリート内部に行くに従い、減少していることが確認された。

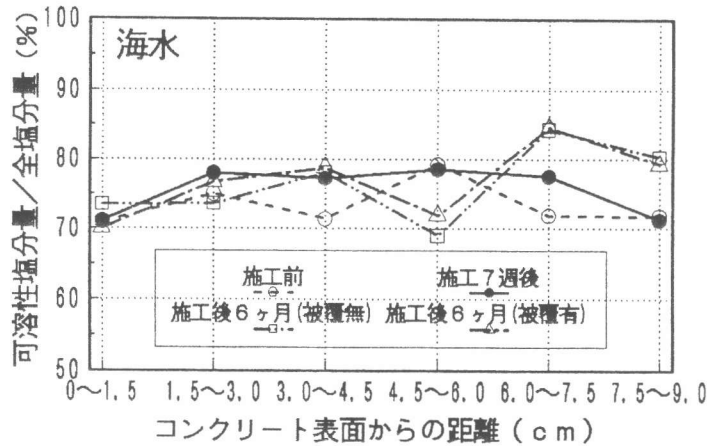


図-4 可溶性塩分量/全塩分量 (海水)

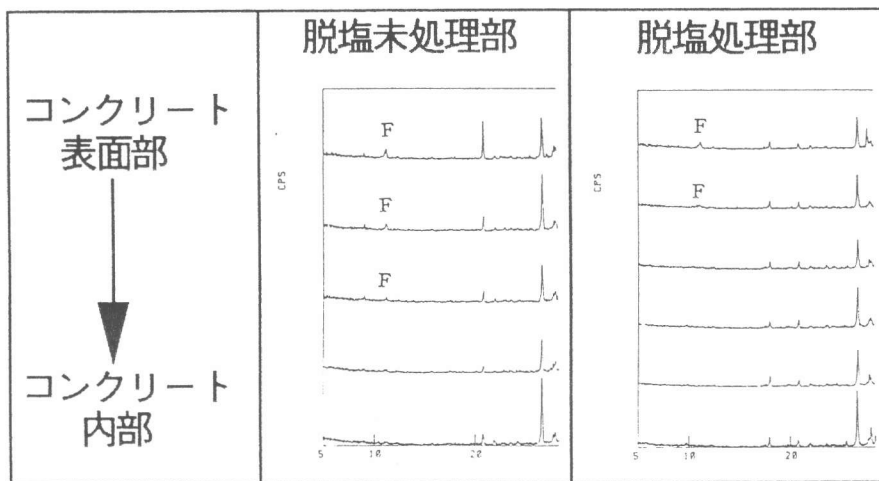


図-5 フリーデル氏塩の分布

3.4 細孔径分布の変化

脱塩未処理部と脱塩処理部 (電解質溶液は海水、 $LiOH \cdot H_2O / H_3BO_3$) のコンクリート表面からの距離に対する全細孔量の変化を図-6に、また鉄筋のかぶり部と背面部の細孔径分布状態を図-7に示す。脱塩処理により、全細孔量は全体的に若干小さくなる傾向がある。

また、電解質溶液として、海水を使用した条件においては、鉄筋かぶり部の全細孔量の減少および細孔径分布の違いが確認され、また施工後のコンクリート面には $Mg(OH)_2$ が主成分の白い析

出物が付着していた。これは、海水を電解質溶液として使用し、また1A/m²と高い電流密度にて通電を実施したことにより、Mg(OH)₂が選択的に生成する電着現象が生じ、その電着物がコンクリート表面および内部に形成したためと考えられる[3]。

3.5 自然電位、分極抵抗の変化
 施工前、施工後1日、6ヶ月後の自然電位について図-8、分極抵抗について図-9に示す。

施工後1日の自然電位が、卑な値および分極抵抗が低い値になっているのは、内部鉄筋が陰極として使用されたためと考えられる。また、施工後1日において、自然電位の値で測定箇所による差が生じているのは、施工前の電位の差、および測定時の含水率が影響していると考えられる。

施工後6ヶ月において、自然電位は施工前と同等の値まで回復しており、ASTM C 876を参考とし判断基準とすると、不確定領域 (-200 > E ≥ -350) に属する。自然電位については、経時的に更に貴な値になると考えられる[4]。

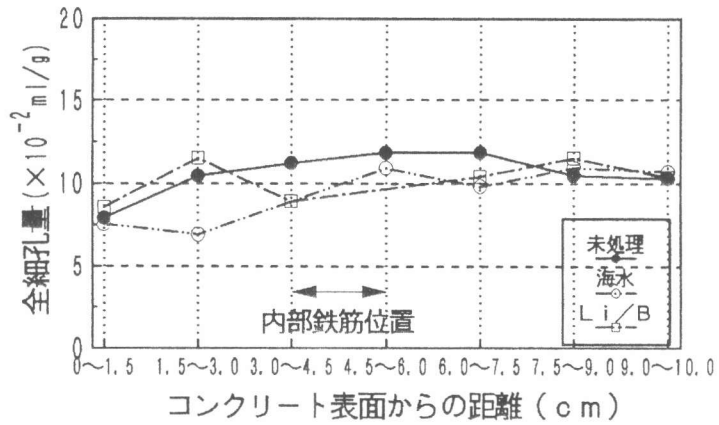
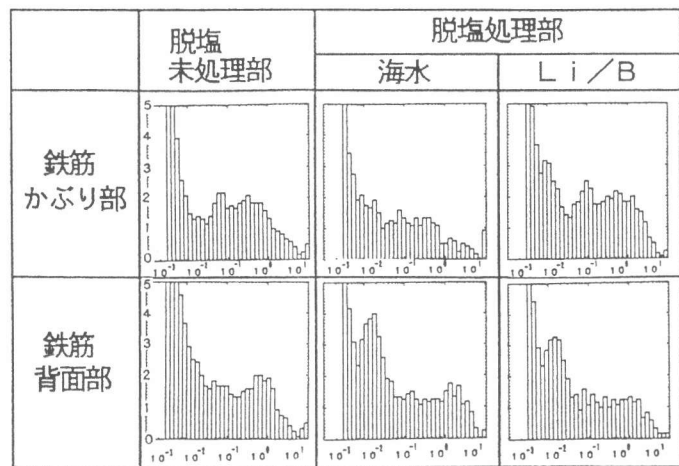


図-6 全細孔量の変化



縦軸：空隙量 (× 10⁻³ ml/g) 横軸：細孔径 (μm)

図-7 細孔径分布の変化

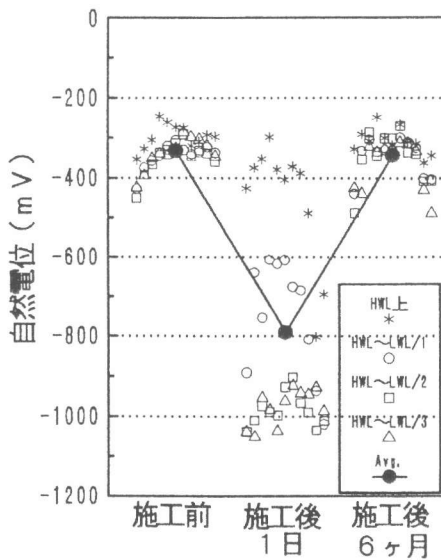


図-8 自然電位の変化

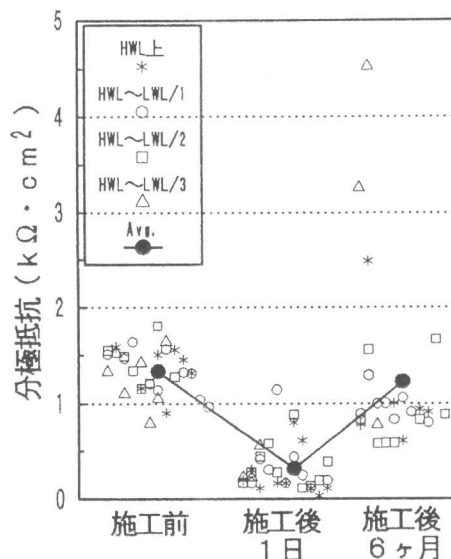


図-9 分極抵抗の変化

また、分極抵抗はばらつきは有るが、施工前の値に近づく傾向にある。交流インピーダンス法を用いて測定を行った分極抵抗の基準としては、実例は少なく、 $4\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下が厳しい腐食発生領域とされる場合もあるが[5]、周波数等の測定条件も異なるため、今後さらに経時的な追跡を行う必要がある。

4. まとめ

今回の検討結果から、以下のことが言える。

- (1) 脱塩工法は、干満帯という厳しい環境においても、適用可能で、コンクリート中の塩分量が減少することが確認された。
- (2) 干満帯においては、脱塩処理後に表面被覆処理を実施することにより、コンクリート中への塩分の再浸透を防止できることが確認された。
- (3) 干満帯においては、可溶性塩分量/全塩分量の比率が70~80%であり、脱塩処理により比率は変化しないことが確認された。またフリーデル氏塩は、コンクリート表面からコンクリート内部に行くに従い、減少することが確認された。
- (4) 海水を電解質溶液として使用し、脱塩処理を実施することにより、鉄筋かぶり部の全細孔量が減少することが確認された。
- (5) 干満帯において、脱塩施工後6ヶ月経過することにより、自然電位、分極抵抗とも施工前と同等の領域まで回復していることが確認された。

本稿は、電気化学工業㈱と運輸省港湾技術研究所にて行っている共同研究の一部につき、とりまとめたものである。

(謝辞)

本検討の遂行に当たり、種々の貴重な御指導、御協力を頂きました運輸省港湾技術研究所 構造部 阿部正美防食主任研究官に深く感謝致します。

[参考文献]

- [1]例えば、芦田公伸・石橋孝一：直流電流によるコンクリート中の塩分の移動、コンクリート構造物の補修工法に関するシンポジウム論文報告集、pp.29-34、1992.10
- [2]例えば、小間井孝吉・川村満紀・鳥居和之：海洋環境に暴露したコンクリート梁中の塩分濃度の測定と鉄筋の腐食、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.13, No.1, pp.583~588、1991
- [3]阿部正美・福手勤・横田優・佐々木晴敏：港湾コンクリート構造物の補修方法としての電着工法の適用性、港湾技術研究所報告、Vol.30, No.3, pp.25~64、1991.9
- [4]芦田公伸・大瀬宝・他3名：電気化学的処理による鉄筋コンクリート構造物からの塩分除去工法における適用事例、コンクリート構造物の補修工法に関するシンポジウム論文報告集、pp.63-68、1994.10
- [5]大城武・谷川伸・後藤信弘：コンクリート中の鉄筋の腐食評価法について、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.13, No.1, pp.503-508、1991