

論文 電気化学的脱塩を行う際の脱塩量の推定手法についての検討

古賀 裕久^{*1}・渡辺 博志^{*2}・竹内 祐樹^{*3}・北野 勇一^{*4}

要旨：電気化学的脱塩で除去できる塩分量やそれに要する通電期間は、脱塩を行うコンクリートの配合や塩化物イオン量・塩分導入方法の違いに加え、電流密度・通電期間などの通電条件など、種々の要因に影響されると考えられており、予測手法が確立されていない。そこで、これらの条件が異なる供試体の脱塩実験を行い、脱塩の効率や、脱塩後のコンクリートに残留する塩化物イオン量について検討した。その結果、脱塩の効率は、コンクリート中の塩化物イオン量によって著しく異なること、脱塩後に残留する塩化物イオン量は、電流密度分布を詳細に検討することで推定が可能とみられることなどが確認された。

キーワード：塩害、塩化物イオン、補修、電気化学的脱塩

1. はじめに

電気化学的脱塩（以下、脱塩）は、コンクリート中に電流を流すことによって、その内部の塩化物イオンを移動させ、コンクリート外部に除去する補修方法である。脱塩は、塩化物イオンの影響を受けて鋼材が腐食するおそれのあるコンクリート構造物を補修する手法として、有効な補修方法の一つと考えられる。

一方、脱塩による補修の課題としては、ある通電条件下で脱塩を行った際に除去できる塩化物イオン量(以下、脱塩量)を事前に予測することが難しいことが挙げられる。

脱塩量の予測では、脱塩の効率を表す指標として塩化物イオンの輸率（通過電荷量に対する、塩化物イオンの移動によって運ばれた電荷量の割合）が用いられる場合が多い。しかし、塩化物イオンの輸率は、脱塩を行うコンクリートの配合や塩化物イオン量などによって異なることが知られている。また、輸率は、通電期間の長さなど、通電条件の影響も受ける。

上記のような理由から、現状では、これまでの経験をふまえ、電流密度はコンクリート表面あたり $1A/m^2$ とし、通電期間は8週間として脱塩を行う場合が多い。しかし、この通電条件を用いることで常に適切な補修効果が得られるとは限らず、より合理的な脱塩量の予測手法が求められている。

そこで、種々の条件が異なる供試体を作製して実験を行い、脱塩量を予測する手法について検討した。

2. 実験方法

2.1 コンクリートの配合

表-1に使用したコンクリートの基本配合を示す。

表-1 コンクリートの基本配合

配合種類	単位量 (kg/m ³)				空気量 (%)
	W	C	S	G	
60A	165	275	828	1036	4.5
60B	198	329	770	962	
40	141	353	827	1042	

※細骨材には大井川産の川砂を、粗骨材には笠間産の砕石（砕岩）を使用した。
 ※打設時期によって使用骨材の密度がわずかに異なるため、材料の単位量が表の値と若干相違している場合もある。

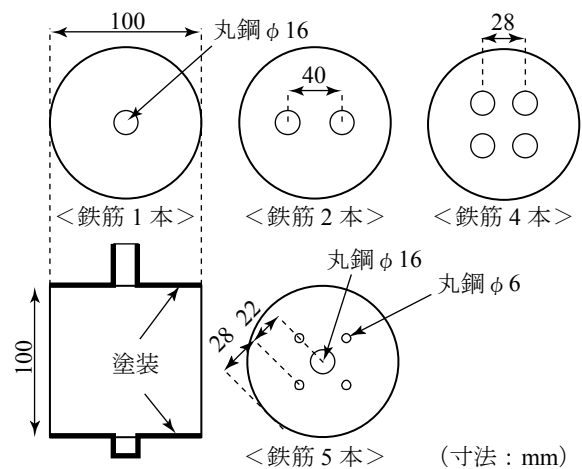


図-1 供試体形状

検討は、水セメント比60%の配合、60Aを中心に行った。これは、外部から塩化物イオンを侵入させた供試体を作製することの容易さなどを考慮したためである。ほかに、60Aから骨材が占める体積を減らした配合60B、水セメント比を40%とした配合40について検討した。いずれの配合でも、セメントは普通ポルトランドセメントを用

*1 独立行政法人土木研究所 技術推進本部構造物マネジメント技術チーム主任研究員 工修 (正会員)
 *2 独立行政法人土木研究所 技術推進本部構造物マネジメント技術チーム主席研究員 工博 (正会員)
 *3 独立行政法人土木研究所 技術推進本部構造物マネジメント技術チーム交流研究員 (正会員)
 *4 川田建設(株) 技術部技術課 (正会員)

いた。

2.2 供試体の形状

図-1 に供試体の形状を示す。円柱供試体の中心に 1 本の丸鋼を設置したものを標準としたが、鋼材間に位置する部位から脱塩することが困難となることをふまえ、複数の鉄筋を用いた供試体も一部作製した。

2.3 塩分の導入と供試体の保管

塩化物イオンの由来の違いによる影響を把握するため、練混ぜ水に NaCl を混入する方法と、コンクリートの硬化後に外部から塩化物イオンを侵入させる方法の二通りの手法で塩分を導入した。以下、前者の方法によるものを初期塩、後者の方法によるものを外来塩と呼ぶことにする。

なお、供試体は、初期塩の場合、製作から 3~6 箇月間屋内で保管したものをを用いた。また、外来塩の場合は、NaCl 水溶液（濃度 3%~飽和）への浸漬と気中での乾燥を 1 週間ごとに約 6 箇月間繰返して塩分を導入し、その後、約 6 箇月間、屋外（つくば市）に暴露したものをを用いた。

2.4 実験ケース

表-2 に実験ケースの一覧を示す。実験は大きく 3 回の時期に分けて実施した。初めに実施した S1-A~C4 は、特に通電前の塩化物イオン量の大小と脱塩効果の關係に着目して計画した。次に実施した S2-A~D は、S1-A~D との比較で、外来塩と初期塩の違いについて検討することを目的とした。最後に実施した S3-A~K は、電流密度の影響、水セメント比の影響に着目して計画した。

2.5 通電方法

円筒形の容器に供試体を入れ、一定量の電解質溶液で満たし、供試体の側面にチタンメッシュを設置して通電を行った。通電時は安定化電源を用いて電流量を制御した。電解質溶液には、0.2 モル/リットルのホウ酸リチウム水溶液を用いた。

2.6 脱塩効果の検証方法

脱塩量を検証するため、脱塩の前後に JIS A 1154 に従って、全塩化物イオン量を測定した。試料を採取した位置を図-2 に示す。なお、以降の検討では、塩化物イオン量を測定した部位を指す際に、供試体中央からの距離で整理した。この距離は、電流密度との関係を念頭におき、各部位の平均的な距離を算出している。例えば、鉄筋 1 本の供試体において、鉄筋の近傍で採取した試料は、その圆心位置は中心から 0mm であるが、中心から 8~23mm の範囲に位置する試料と言え、平均的な距離として中心から 14mm の部位と表現した。

なお、一時部の実験ケースにおいては、定期的に電解質溶液の一部を採取して、電位差滴定により溶液中の塩化物イオン濃度を測定することにより、通電期間中の脱

表-2 実験ケース

記号	配合	配筋	塩分導入方法	通電前の塩化物イオン量 (wt% vs C)	電流密度 (A/m ²)	通電期間 (週)
S1-A	60A	1	初期	0.38	1.0	8
S1-B	60A	1	初期	0.72	1.0	8
S1-C	60A	1	初期	1.23	1.0	8
S1-D	60A	1	初期	2.36	1.0	8
S1-E	60B	1	初期	0.43	1.0	8
S1-F	60B	1	初期	0.71	1.0	8
S1-G	60B	1	初期	1.44	1.0	8
S1-H	60B	1	初期	2.50	1.0	8
S1-I	60A	1	初期	1.23	0.5	8
S1-J	60A	1	初期	1.23	1.0	4
S1-C2	60A	2	初期	1.23	1.0	8
S1-C4	60A	4	初期	1.23	1.0	8
S2-A	60A	1	外来	1.64	1.0	8
S2-B	60A	1	外来	2.44	1.0	8
S2-C	60A	1	外来	3.87	1.0	8
S2-D	60A	1	外来	4.84	1.0	8
S3-A	60A	1	初期	2.02	0.0	6
S3-B	60A	1	初期	2.02	0.08	6
S3-C	60A	1	初期	2.02	0.16	6
S3-D	60A	1	初期	2.02	0.32	6
S3-E	60A	1	初期	2.02	1.0	6
S3-F	60A	1	初期	3.73	1.0	6
S3-G	40	1	初期	2.33	0.08	6
S3-H	40	1	初期	2.33	0.16	6
S3-I	40	1	初期	2.33	0.32	6
S3-J	60A	5	初期	2.02	1.0	6
S3-K	40	5	初期	2.33	1.0	6

※配合については、表-1 参照。

※配筋については、図-1 参照。

※通電前の塩化物イオン量は、供試体単位で平均した値を示した。

※S2-A~D の通電前の塩化物イオン量は、塩水への浸漬を終了した時点のものであり、屋外暴露期間中に変化している可能性もある。しかし、試料として利用できる供試体が不足し、通電直前の値を確認することはできなかった。

※電流密度は、コンクリート表面での値を示した。

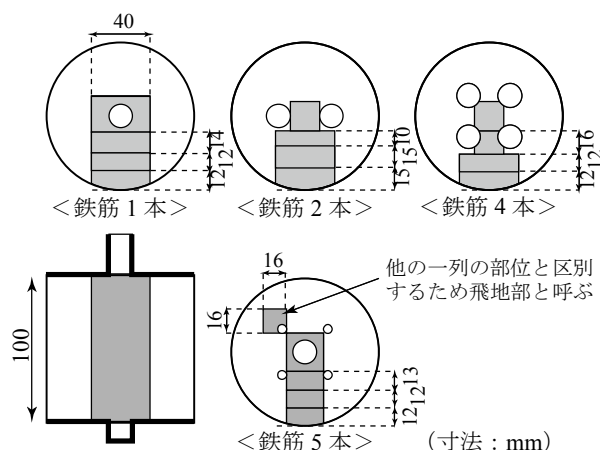


図-2 塩化物イオン量の測定位置

塩状況の推移をモニタリングした。

3. 実験結果

3.1 通電前の塩化物イオン量と脱塩効果

練混ぜ時に混入した塩分量が異なる S1-A~H について、脱塩後の供試体に含まれる塩化物イオン量（以下、残留塩化物イオン量）を図-3 に示す。また、外来塩について検討した S2-A~D について、脱塩前後の塩化物イオン量を図-4 に示す。

これらの実験ケースでは、通電前の塩化物イオン量に関わらず、中央に配した鉄筋近傍の塩化物イオン量を 0.4wt% vs C 以下まで低下させることができた。また、残留塩化物イオン量は、鉄筋から離れるほど大きくなったが、その量は、通電前から塩化物イオン量が少なかった場合を除き、概ね近い値となった。

3.2 電流密度と脱塩効果

通電中の電流密度が異なる S3-A~E の残留塩化物イオン量を図-5 に示す。通電期間は 6 週間とやや短くしたが、供試体表面での電流密度を 1A/m² とした S3-E では、中央に配した鉄筋近傍の塩化物イオン量が 0.4wt% vs C 以下まで低下するなど、残留塩化物イオン量の分布は、8 週間通電した場合（図-3）と類似していた。

一方、電流密度を低下させたケースでは、電流密度が小さいほど鉄筋近傍の残留塩化物イオン量が大きくなった。鉄筋近傍で一般に腐食発生の限界と考えられている 0.4wt% vs C より多くの塩化物イオンが残留しており、その周囲ではさらに残留塩化物イオン量が多いことから、長期的な腐食抑制効果が十分でないおそれもある。

なお、供試体中央からの距離が 44mm の部位に着目すると、通電を行わなかった S3-A と通電を行った S3-B~D の残留塩化物イオン量が同程度になった。この部位の塩化物イオンの低下には、塩化物イオンが電解質溶液に溶解出したことの影響が大きいものと見られ、必ずしも脱塩の効果とはいえない。

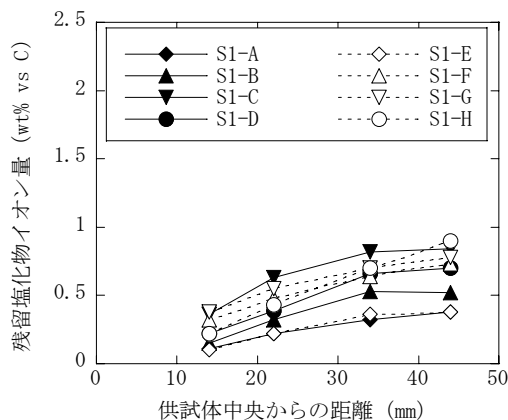


図-3 残留塩化物イオン量の分布 (S1-A~H)

3.3 コンクリートの水セメント比と脱塩効果

水セメント比 40% のコンクリートを用いた S3-G~I の残留塩化物イオン量を図-6 に示す。残留塩化物イオン量の分布には、水セメント比 60% の場合と同様な傾向が認められた。ただし、水セメント比 40% の場合の方が、60% の場合より残留塩化物イオン量が大きくなった。

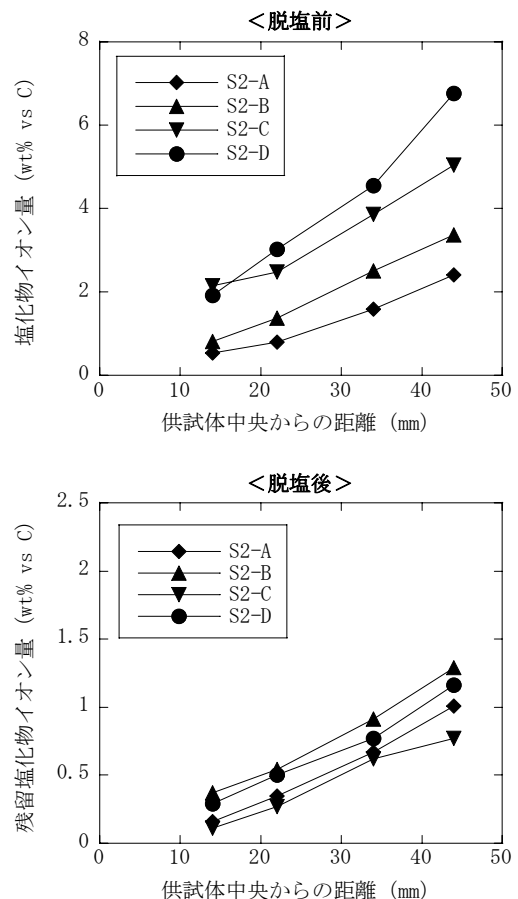


図-4 脱塩前後の塩化物イオン量の分布 (S2-A~D)

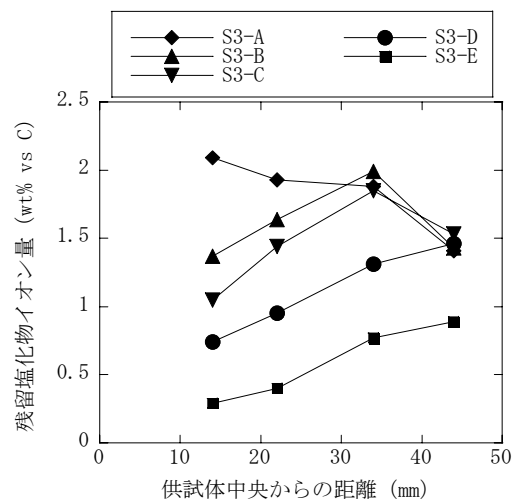


図-5 残留塩化物イオン量の分布 (S3-A~E)

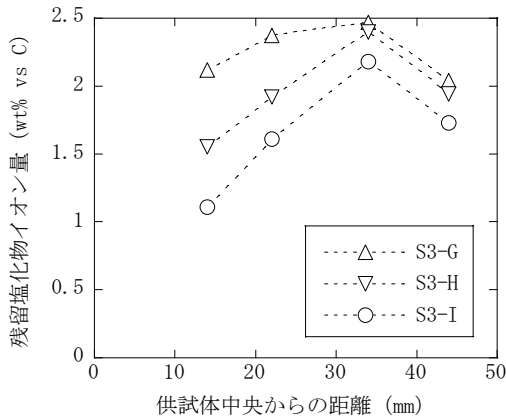


図-6 残留塩化物イオン量の分布 (S3-G~I)

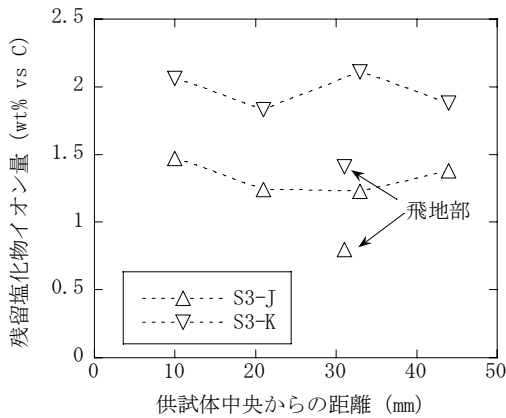


図-7 残留塩化物イオン量の分布 (S3-J, K)

3.4 配筋と脱塩効果

S3-J, S3-Kの残留塩化物イオン量を図-7に示す。既往の検討と同様に、鉄筋と鉄筋の間に位置する部位では電位差が生じにくくなり、脱塩が困難になったものと考えられる。データは省略するが、S1-C2, S1-C4でも同様の傾向が見られた。

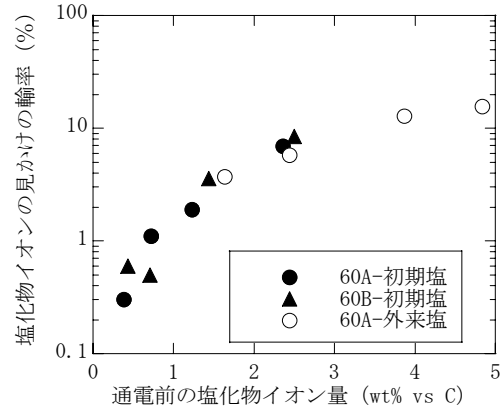
4. 脱塩量予測についての考察

4.1 塩化物イオンの輸率に基づく脱塩量予測

(1) 種々の条件と塩化物イオンの輸率

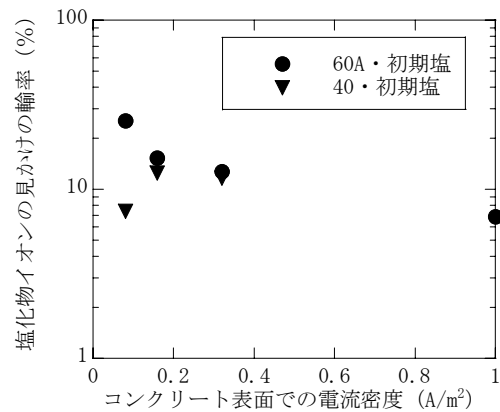
脱塩量は、通過電荷量と塩化物イオンの輸率の積として表すことができるので、脱塩量の予測や、脱塩量の大小を評価する場合には、指標として塩化物イオンの輸率が用いられることが多い。しかし、輸率は、種々の条件により異なることが知られており、脱塩効果の予測方法を確立するためには、塩化物イオンの輸率を精度よく推定する方法が求められる。

そこで、今回の実験結果から、式(1)により塩化物イオンの見かけの輸率を算出した。なお、ここで「見かけの」輸率としたのは、式(1)では、通電期間中の輸率の変化について考慮せず、実験ケースによっては、除去できる塩化物イオンが通電中になくなっており、結果として



※S1-A~H, S2-A~Dの結果を示した。

図-8 通電前塩化物イオン量と見かけの輸率の関係



※S3-B~E, S3-G~Iの結果を示した。

図-9 電流密度と見かけの輸率の関係

輸率が小さく評価されている場合もあると考えられるためである。

$$E_{cl} = \frac{W_{cl}}{a \cdot Q} \quad (1)$$

ここで、 E_{cl} : 塩化物イオンの見かけの輸率

W_{cl} : 脱塩前後の供試体に含まれる塩化物イオンの総量の差 (g)

a : 1クーロンの電荷の移動により理論的に取り除ける塩分量で、 3.67×10^{-4} (g/C)

Q : 通電期間中に供給した電荷量 (C)

通電前の塩化物イオン量と塩化物イオンの見かけの輸率の関係を図-8に示す。通電前の塩化物イオンが大きいケースほど、見かけの輸率が大きくなっていった。これは、多量の塩化物イオンが含まれる供試体では、そのうちセメント硬化体などに固定化されている塩化物イオンの割合が比較的小さく、脱塩しやすい状態にある塩化物イオンの割合が大きいためと考えられる。

なお、セメントペーストの割合を増やした配合60Bや、塩分を外来塩として導入した場合も、通電前の塩化物イオン量がほぼ同等であれば、塩化物イオンの輸率は

同程度となった。

次に、コンクリート表面での電流密度と塩化物イオンの見かけの輸率の関係を図-9 に示す。電流密度が小さい場合ほど、見かけの輸率が大きくなる傾向があったが、この理由については、この後通電期間中の脱塩状況の推移をモニタリングした結果から検討する。配合 40 を用いた場合の見かけの輸率は、配合 60A の場合と同程度か、やや小さくなった。

(2) 通電中の脱塩量の推移

塩化物イオンの見かけの輸率について検討した結果、これに与える影響が特に大きい要因として、通電前の塩化物イオン量とコンクリート表面での電流密度があった。そこで、電解質溶液中に除去できた塩化物イオン量のモニタリング結果を図-10 に示す。

図-10 から、通電前の塩化物イオン量が同じケースを比較すると、除去できた塩化物イオン量の伸びは、通過電荷量に比例しておらず、通過電荷量が多くなるほど脱塩の効率は落ちることが確認された。図-9 に整理した見かけの輸率は、電流密度が小さいケースほど通過電荷量が小さい時点における評価となっており、これが数値の傾向に現れているものと考えられる。

一方、通電前の塩化物イオン量が異なるケースを比較すると、当初の塩化物イオン量が 3.73wt% vs C と大きい場合は、その約半分の 2.02wt% の場合と比較して、同じ通電条件で除去できた塩化物イオンの量が約 2 倍となった。脱塩に必要な塩化物イオン量が比較的多い場合でも、これを除去するために必要な通電期間は、大きくは増加しない可能性がある。

(3) 輸率に関する検討のまとめ

実験結果から塩化物イオンの見かけの輸率を算定したと、見かけの輸率は、通電前のコンクリートに含まれていた塩化物イオンの量と強い関係があり、当初から含まれる塩化物イオン量が大きいケースほど、輸率も大きくなった。このことは、電解質溶液の塩化物イオン濃度をモニタリングした結果からも裏付けられた。

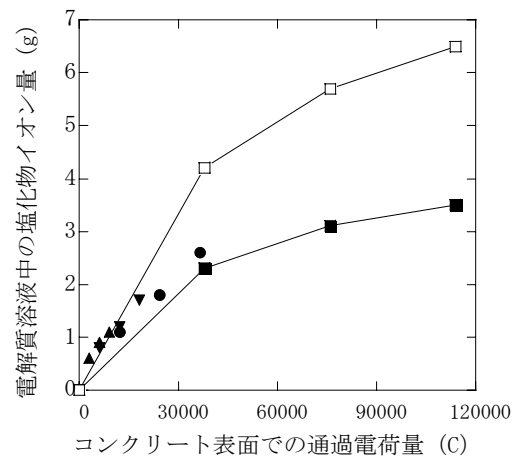
コンクリートの配合や塩分の導入方法の違いについては、今回の実験の範囲では、顕著ではなかった。なお、筆者らが過去に実施した実験では、S2-A~D に対し塩分の導入後すみやかに脱塩を行った場合は、通電 2 週間程度と極めて短い期間でも大部分の塩化物イオンを脱塩できた¹⁾。しかし、屋外暴露の期間をとった今回の実験結果から、長期にわたって塩化物イオンが侵入した実構造物では、上記のように速やかに脱塩できるとは限らないものと考えられる。

4.2 供試体各部の電流密度に基づく残存塩分量予測

(1) 電流密度分布の推定

筆者らのこれまでの検討では、供試体各部の残留塩化

コンクリート表面の電流密度	通電前塩化物イオン量
▲ 0.08A/m ²	2.02 wt% vs C 3.73 wt% vs C
● 0.16A/m ²	
■ 0.32A/m ²	
□ 0.1A/m ²	



※S3-B~F の結果を示した。

図-10 脱塩中のモニタリング結果

物イオン量は電流密度と密接な関係があり、一つの供試体中でも、鉄筋近傍など電流密度が比較的大きい部位では残留塩化物イオン量が少なく、鉄筋間に位置するなど電流密度が小さい部位では残留塩化物イオン量が多くなっていった²⁾。

この一連の実験で通電条件を定める際には、コンクリート表面あたりの電流密度を指標とした。しかし、供試体内部の鉄筋の表面積は、コンクリートのそれより小さいので、一般に鉄筋近傍における電流密度は、コンクリート表面より大きい。このように電流密度は、一つの供試体中でも部位によって異なるので、まず、供試体中の電流密度分布を推定することにした。

推定では、供試体中のコンクリートの品質は均一で、かつ、通電中に変化しないと仮定した。このとき通電中のコンクリートの電位分布は式(2)を満たす。

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0 \quad (2)$$

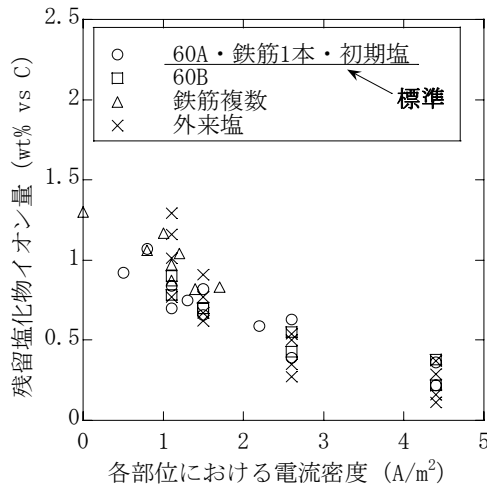
ここで、V：任意の点における電位

そこで、供試体の断面を 2mm 間隔の格子で近似し、式(2)を満たすような各格子点の電位を差分法で求めた³⁾。このとき、コンクリートの比抵抗は配合にかかわらず 100Ω・m と仮定し、供試体と電解質溶液の境界を通過する電流密度が通電条件と合致するようにした。このように求めた電位分布から、電流密度分布を算出した。

(2) 各部位の電流密度分布と残留塩化物イオン量

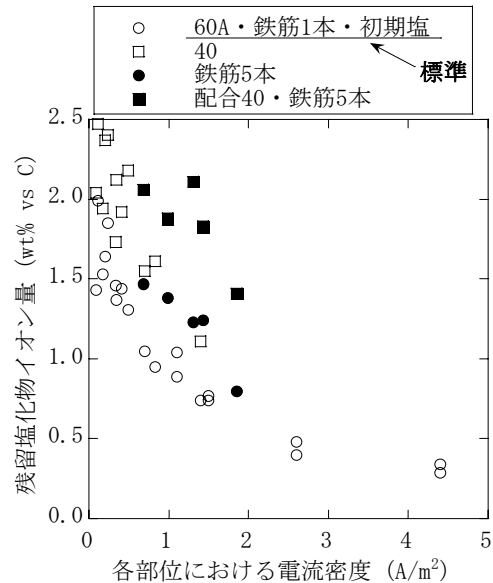
通電期間 8 週間、6 週間のケースについて電流密度と残留塩化物イオン量の関係を図-11、図-12 に示す。

図-11 から、電流密度が小さい部位ほど、残留塩化物



※S1-C, D, G, H, I, C2, C4 および S2-A~D の結果を示し、脱塩を行う前から塩化物イオンが 1.0wt% vs C 未満であった供試体は省略した。

図-11 各部位の電流密度と残留塩化物イオン量の関係 (8週間通電)



※S3-B~K の結果を示した。

図-12 各部位の電流密度と残留塩化物イオン量の関係 (6週間通電)

イオン量が大きくなる傾向が認められた。図から、残留塩化物イオン量を 0.4wt% vs C 程度まで脱塩するためには、 3A/m^2 程度の電流密度が必要と考えられる。図-12でも、図-11と同様に、電流密度と残留塩化物イオン量の間に関係が認められた。水セメント比 60%の配合 60A を用いた場合は、8 週間の通電を行った場合と同程度の残留塩化物イオン量であった。

一方、配合 40 を用いた場合は、残留塩分量が大きくなった。配合 40 の単位セメント量が大きいことに加え、塩化物イオンの見かけの輸率が配合 60A と比較して若干小さいことから、通電期間が十分でなかった可能性がある。

また、鉄筋を 5 本配置した供試体では、鉄筋が 1 本の場合より、残留塩化物イオン量が大きくなった。この原因は十分には明確でないが、供試体中の電位分布が複雑になり、塩化物イオンが移動する経路が長くなったことなどの影響が考えられる。

5. まとめ

今回実施した実験の範囲で、以下の結論を得た。

- 1) 通電前の塩化物イオン量が大きいほど、塩化物イオンの輸率が大きくなった。このことから、通電前の塩化物イオン量の大小は、脱塩に必要な通電期間の長さに大きな影響を与えない可能性がある。
- 2) 脱塩後の供試体各部の残留塩化物イオン量は、その部位における電流密度と関係があった。今回の実験

ケースでは、水セメント比が 60% の場合、残留塩化物イオン量を 0.4wt% vs C 以下とするためには、 3A/m^2 程度の電流密度が必要であった。

- 3) 水セメント比 40% の場合は、水セメント比 60% の場合より脱塩の効率が若干低下し、残留塩化物イオン量も大きくなった。一方、塩化物イオン導入方法による違いは、明確ではなかった。

この実験は、土木研究所と電気化学工業(株)、(株)富士ピー・エス、東北大学、長岡技術科学大学、徳島大学、九州工業大学の共同研究の一環として実施しました。

参考文献

- 1) 北野勇一、渡辺博志、古賀裕久、椎名貴快：NaCl 水溶液中に浸せきした RC 円柱供試体の脱塩実験，土木学会第 62 回年次学術講演会，5-254，pp.507-508，2007.9
- 2) 北野勇一、渡辺博志、古賀裕久：補修条件を変えた RC 版状供試体の脱塩実験，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレード論文報告集，第 7 巻，pp.253-258，2007.11
- 3) 椎名貴快、渡辺博志、久田真、古賀裕久：脱塩工法におけるコンクリート中の電場特性と塩化物イオンの挙動，コンクリート工学年次論文集，Vol.27，No.1，pp.1519-1524，2005.7