

論文 電気化学的脱塩工法によるイオンの移動に関する研究

北岡 勇介*¹・徳光 卓*²・芦田 公伸*³・丸山 久一*⁴

要旨：電気化学的脱塩工法による効果を評価するためには、断面内での塩化物イオン、ナトリウムイオンおよびカリウムイオンの移動の不均一性を考慮した検討が不可欠となる。本研究では可溶性塩分の電気化学的な移動が塩分濃度と比抵抗に基づく簡易なモデルによって再現可能であることを示した。その結果、不均一性を含めた脱塩効果が積算電流量から推定できることがわかった。

キーワード：電気化学的脱塩工法，塩化物イオン，積算電流量，比抵抗

1. はじめに

電気化学的脱塩工法(以下、脱塩)は、コンクリート内に直流電流を与え、塩化物イオンを除去することで、コンクリートの鋼材保護性能の回復を図る塩害対策工法である。

脱塩による補修の設計には、電気化学的な塩化物イオンの移動予測と、それに基づく耐久性性能の回復度を評価することが不可欠である。

脱塩による塩化物イオンの移動に関しては、円柱供試体による鉄筋近傍の、可溶性塩化物イオン量減少モデルの提案¹⁾などが、報告されている。しかし、各イオンの移動メカニズムについて、十分に解明されていないのが現状である。

そこで、本研究では脱塩による各イオンの移動と積算電流密度の関係について実験的検討を行った。また、可溶性塩分の移動メカニズムに基づくモデルの構築を通して、可溶性塩分と積算電流密度の関係に帰着するモデルの提案を行った。

2. 実験概要

脱塩工法における、断面内の各イオンの移動と電流量の関係を検討することを目的として、あらかじめ塩分を混入したプレストレストコン

クリート部材を用いて、一面から脱塩を行い、断面内の各イオンの濃度分布および積算電流密度の測定を行った。

2.1 配合

表-1に実験に使用したコンクリートの示方配合を示す。セメントには早強セメントを使用した。混和剤は、日本シーカ(株)製の減水剤標準形1種シーカセメント205Fを使用した。本実験では、比較的厳しい塩害環境を模擬し、初期塩分として塩化物イオンを 10kg/m^3 (NaCl量では 16.5kg/m^3)だけ、単位水量に重量比で内割添加した。

2.2 供試体

供試体はプレストレストコンクリートとし、PC鋼材には $\phi 10.8\text{mm}$ のPC鋼より線(SWPR7)を1本配置した。供試体寸法は $100 \times 100 \times 2000\text{mm}$ とした。緊張力の導入はプレテンション方式とし、初期緊張力として、鋼材引張強度(120kN)の71.25% (85.5kN)を導入した。

コンクリート硬化後、一日間蒸気養生をし、その後、養生60日目まで湿布養生を行った。28日圧縮強度($\phi 100 \times 200\text{mm}$ 円柱供試体)の平均値は 77.6N/mm^2 、弾性係数は $3.9 \times 10^4\text{N/mm}^2$ であった。

*1 長岡技術科学大学大学院 工学研究科建設工学専攻 (正会員)

*2 (株)富士ピー・エス 技術本部 技術開発グループ (正会員)

*3 電気化学工業(株)青海工場 無機材料研究センター (正会員)

*4 長岡技術科学大学 環境・建設系教授 Ph.D.(正会員)

2.3 脱塩実験方法

図-1 に脱塩実験の概略図を示す。脱塩面(下面)と非脱塩面(上面)以外の側面 4 面を絶縁のためすべて塗装し、一面脱塩とした。PC 鋼材を陰極とし、陽極にはチタンメッシュを使用した。電解質溶液にはホウ酸リチウム溶液を使用した。また、チタンメッシュと供試体の間にスペーサーを設け、3 点支持とした。

2.4 脱塩実験条件

表-2 に各供試体の積算電流密度を示す。ここで、積算電流密度($A \cdot h/m^2$)とは電流密度(A/m^2)と脱塩時間(h)の積を表す。鋼材表面積($0.0905m^2$)あたりの電流密度は、 $1.0A/m^2$ 、 $3.0 A/m^2$ および $5.0 A/m^2$ の 3 条件、脱塩日数は、4 週、8 週および 12 週の 3 条件とし、計 9 条件とした。なお、通電方法は連続通電を基本としたが、電流密度 $5.0 A/m^2$ の 8 週および 12 週については、電圧の上昇に伴い、所定の電流密度を得ることができなかつたため、脱塩開始 4 週間後から、間欠通電(4.4 日間通電、2.6 日間休止)を行った²⁾。

2.5 各イオンの化学分析

化学分析には、断面を図-2 に示すように 15 分割し、それぞれの位置で、イオン濃度の測定を行った。ここで、PC 鋼材は切断面(8)内に位置している。対象としたイオンは、アルカリ金属イオンとして、ナトリウムイオン(以下、 Na^+)およびカリウムイオン(以下、 K^+)、陰イオンとして、塩化物イオンの計 3 種類である。

塩化物イオンは、全塩分および可溶性塩分をそれぞれ JCI-SC4(硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法)(電位差滴定法)に準じて測定した。また、固定塩分量は全塩分量と可溶性塩分量の差から求めた。

アルカリ金属イオンの測定は、建設省総合技術開発プロジェクト「コンクリート中の水溶性アルカリ金属元素の分析方法(案)」に準拠した。

3. アルカリ金属の集積

図-3 に測定位置と Na^+ 含有量の関係(切断面 14, 11, 8, 5, 2)、図-4 に測定位置と K^+ 含有

表-1 示方配合

Gmax (mm)	Air (%)	W/C (%)	s/a (%)	単位量(Kg/m ³)					混和剤 (C×%) 0.85%
				W	C	S		G	
						砕砂	川砂		
20	2.0	42	45.4	161	383	408	411	1008	3.25

表-2 積算電流密度($A \cdot h/m^2$)

脱塩日数	鋼材表面積あたりの電流密度		
	$1A/m^2$	$3A/m^2$	$5A/m^2$
4週	617	1897	2563
8週	1252	3005	3378
12週	1940	3862	4051



図-1 脱塩実験の概略図

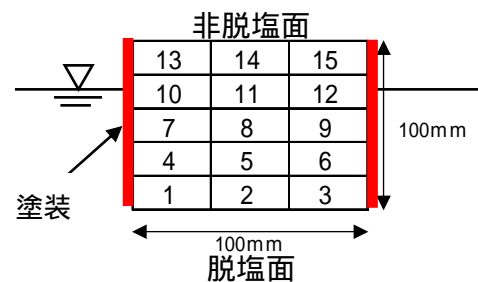


図-2 切断図面

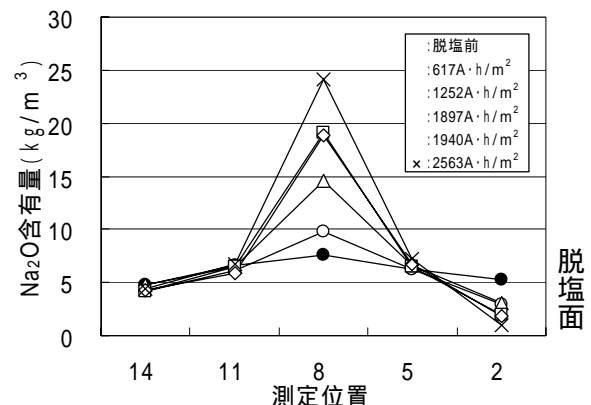


図-3 測定位置による Na^+ 含有量

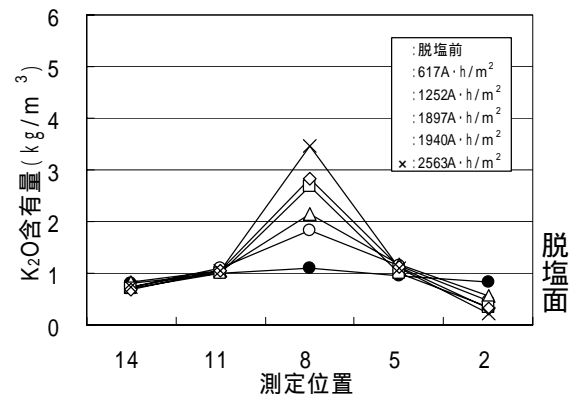


図-4 測定位置による K^+ 含有量

量の関係を示す。 Na^+ 、 K^+ 共に通電量の増加に伴い鋼材位置(8)では増加し、脱塩面表層(2)では

若干減少する傾向を示した。特に、 Na^+ は鋼材位置でのアルカリ集積が顕著であるため、コンクリートの軟化現象およびアルカリ骨材反応の危険性が危惧される。アルカリ集積による影響に関しては、今後暴露試験により検討を行う予定である。

4. 塩化物イオンの移動

4.1 固定塩分の実験結果

図-5に固定塩分量と積算電流密度との関係を示す。なお、ここでは代表として鋼材位置(8)および脱塩面表層(2)での結果を示す。鋼材位置(8)では、固定塩分量が若干減少する傾向を示したが、脱塩面表層(2)などその他の部位では減少量が比較的小さい。また、固定塩分量の変化は、電流密度によらず積算電流密度で整理できることが確認された。

4.2 可溶性塩分の実験結果

図-6に鋼材位置(8)、鋼材裏側(11)、鋼材位置から最も遠い脱塩面表層(1)での積算電流密度と可溶性塩分量の関係を示す。可溶性塩分の変化は電流密度によらず積算電流密度により一様な傾向が確認された。これは久田³⁾が円柱供試体により指摘した知見と整合する。また、鋼材裏(11)の部位においても可溶性塩分が減少し、同様に積算電流密度で整理可能であることが確認できた。位置によらず積算電流密度が約 $2500\text{A}\cdot\text{h}/\text{m}^2$ を超える範囲では可溶性塩分の減少量が小さくなっている。ただし、可溶性塩分量は位置によって異なり、鋼材位置(8)では塩分濃度が小さく、その他の部位では比較的大きな値となった。これは、鋼材付近など電位の大きな場所ほどイオン流入量が小さくなるためだと考えられる。

図-7に鋼材位置から脱塩面に短絡する経路(11, 8, 5, 2)での積算電流密度と可溶性塩分量の関係を示す。この図より、鋼材位置(8)の可溶性塩分量が最も減少し、続いて(5), (11), (2)の順に減少する結果となった。脱塩面付近では、陽極材に近く可溶性塩分が移動しやすいと考え

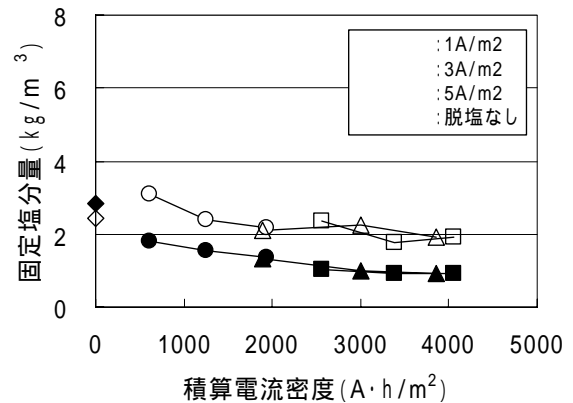


図-5 固定塩分量と積算電流密度

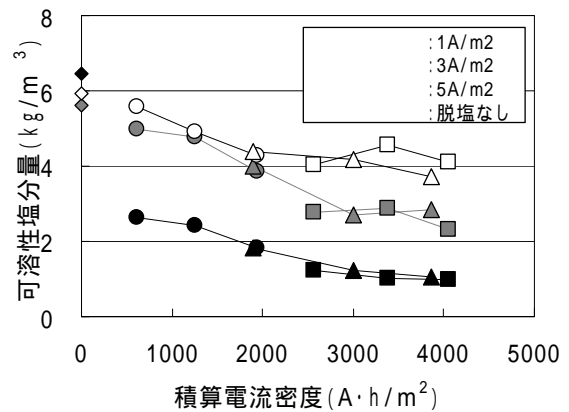


図-6 可溶性塩分量と積算電流密度

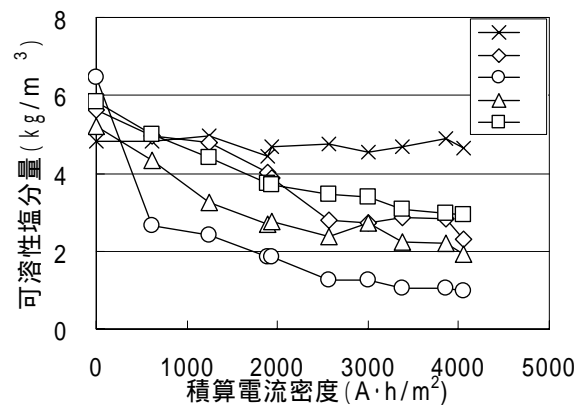


図-7 可溶性塩分と積算電流密度

られる。また、非脱塩面近傍(14)では、可溶性塩分量はほとんど減少しなかった。

図-8に積算電流密度と可溶性塩分の濃度分布の経時変化を示す。ここで図中の値は可溶性塩分量(kg/m^3)を示し、脱塩前の可溶性塩分量からの減少量を階級ごとに色分けしている。積算電流密度 $617\text{A}\cdot\text{h}/\text{m}^2$ では、鋼材位置から脱塩面に短絡する経路(11, 8, 5, 2)の可溶性塩分量がよく減少した。積算電流密度 $1252\text{A}\cdot\text{h}/\text{m}^2$ に

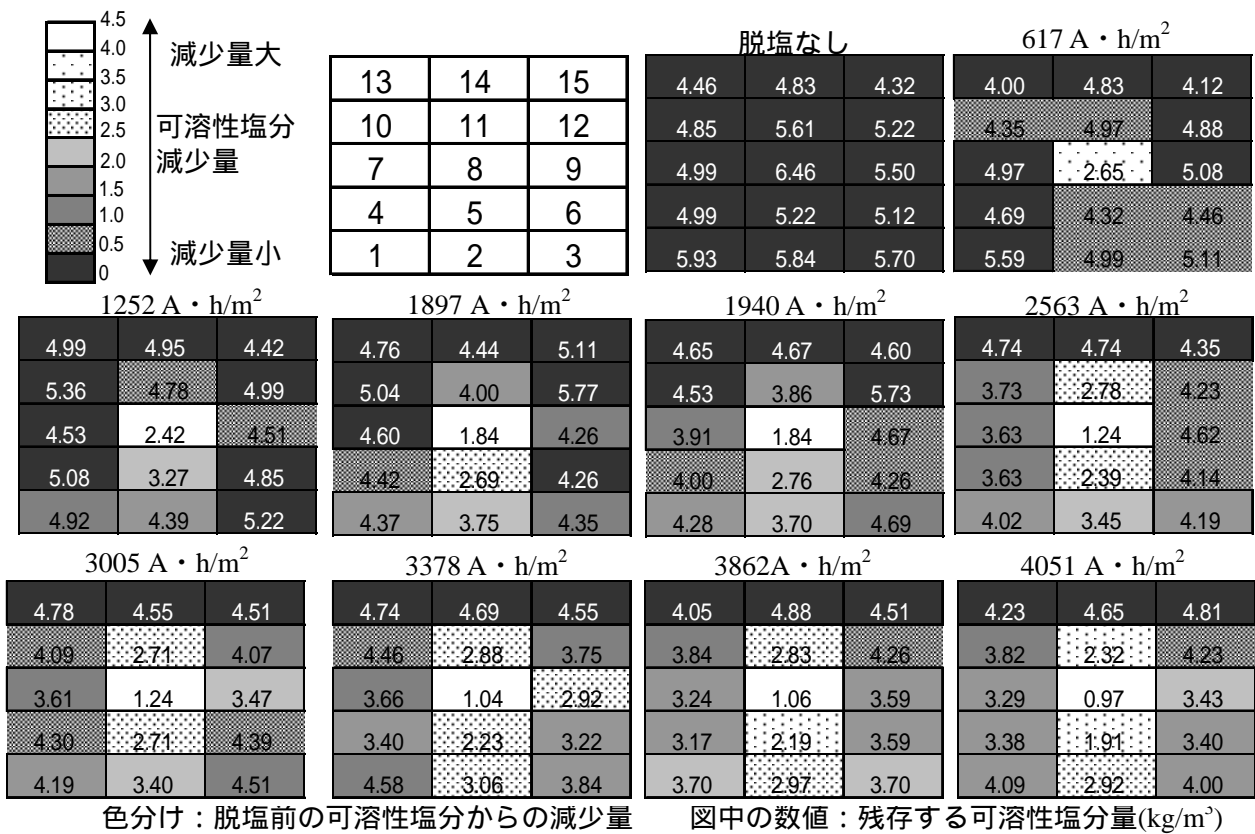


図-8 積算電流密度と可溶性塩分の濃度分布の経時変化

は、鋼材部位の両側(7, 9)および脱塩面表層の隅角部(1, 3)で可溶性塩分量の減少が見られた。積算電流密度 1897A・h/m²には、鋼材位置よりも脱塩面側にある範囲全域で可溶性塩分量が減少する結果となった。積算電流密度 2563A・h/m²で、鋼材の裏側(10, 12)の部位で可溶性塩分量の減少が開始した。試験終了に至るまで非脱塩面近傍(13, 14, 15)では、可溶性塩分量はほとんど減少しなかった。また、鋼材裏の部位(10, 11, 12)の可溶性塩分の減少量は比較的小さいといえる。総じて、可溶性塩分の減少量は、鋼材位置に近い箇所、鋼材と脱塩面を短絡する経路上(2列目)にある箇所および脱塩面に近い箇所ほど減少量が多い傾向にあるといえる。

4.3. 可溶性塩分の移動モデル

固定塩分の減少量は、可溶性塩分の減少量に比して小さいため、通電による塩化物イオンの移動は可溶性塩分の移動が支配的であると考えられる。そこで、固定塩分は移動しないものと仮定し、可溶性塩分量と積算電流量の関係についてのモデル化を行うこととした。

また、モデル化を行うにあたっては以下の仮定を行った。(1)非脱塩面付近では、可溶性塩分量は変化しない。(2)塩化物イオンの移動は電気的な力に支配され、濃度勾配による拡散の影響は無視できる。(3)コンクリート中の電気的な流れは有限個の抵抗を有する回路によって表される。なお本モデルでは、電流量(A)に脱塩時間(h)を乗じた積算電流量(A・h)で評価を行った。図-9に本モデルで仮定した電気回路を示す。軸対称問題であることから1, 2列目をモデル化し、図に示すような5個の並列回路からなる回路を仮定した。図-10に本解析のフローを示す。

各部位における電流量の算定には抵抗値が必要となる。ここで、コンクリートの比抵抗は式(1)のように表される。強電解質の伝導率は塩化物イオン濃度に比例するものとみなすことができるため⁴⁾、本論文では、 $\beta=1.0$ とした。また、鋼材位置(8)での実験結果を用いて、感度解析により係数 α を定めた。

$$= \frac{1}{[Cl^-]} \quad (1)$$

ここに、 ρ ：各要素の比抵抗 $[\Omega \cdot m]$ 、 α, β ：定数($\alpha=550, \beta=1.0$)である。さらに、抵抗値 R を式(2)により定めた。

$$R = \frac{l}{S} \quad (2)$$

ここに、 R ：各要素の電気抵抗 (Ω) 、 l ：各要素の電流の流れる方向の長さ (m) 、 S ：各要素に流れる電流と直交する面の断面積 (m^2) である。

図-11 に鋼材位置(8)での積算電流量と可溶性塩分量の関係を示す。実験値から最小二乗法により近似式を求めた。この近似式を時間微分したものを式(3)に示す。

$$\frac{d(Cl^-)}{dt} = 10.958 \times It^{-1.503} \quad (3)$$

ここに、 (Cl^-) ：単位積算電流量あたりの可溶性塩分減少量 $(kg/(m^3 A \cdot h))$ 、 It ：積算電流量 $(A \cdot h)$ である。図-12 に式(3)を用いて単位積算電流量あたりの可溶性塩分減少量と可溶性塩分量の関係を示す。得られた曲線を同様に最小二乗法により近似し、各可溶性塩分量での可溶性塩分の減少量を式(4)のように定めた。

$$Cl^- = 0.0011 [Cl^-]^{2.988} \times I \times t \quad (4)$$

ここに、 ΔCl^- ：脱塩時間 T 時の各要素の可溶性塩分減少量 (kg/m^3) 、 $[Cl^-]$ ：脱塩時間 $T-\Delta T$ 時の各要素の可溶性塩分量 (kg/m^3) 、 I ：各要素での電流量 (A) 、 t ：単位時間 (h) である。

次に、可溶性塩分量を式(5)により表される連続式を用いて求めた。

$$Cl^-(x) = Cl^-(y) + [Cl^-](x) - Cl^-(x) \quad (5)$$

ここに、 $Cl^-(x)$ ：各要素の可溶性塩分量 (kg/m^3) 、 $\Delta Cl^-(y)$ ：隣接要素からの可溶性塩分量の流出量の総和 (kg/m^3) 、 $[Cl^-](x)$ ：脱塩時間 $T-\Delta T$ 時の各要素の可溶性塩分量 (kg/m^3) 、 $\Delta Cl^-(x)$ ：各要素の可溶性塩分減少量 (kg/m^3) である。ここで、一つの要素から流出する経路が複数本ある場合には、求めた電流量に対応した可溶性塩分量を振り分けることとした。

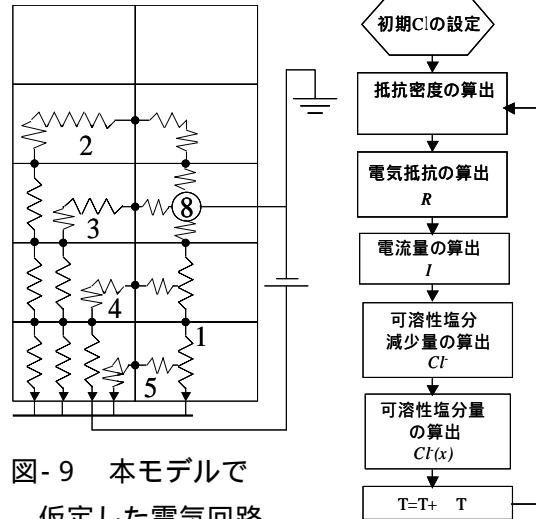


図-9 本モデルで仮定した電気回路

図-10 解析のフロー

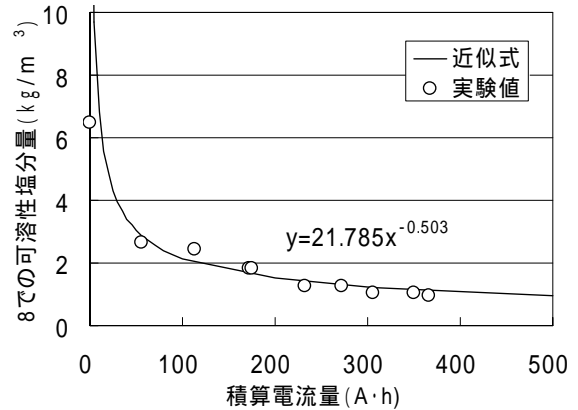


図-11 鋼材位置(8)での可溶性塩分量

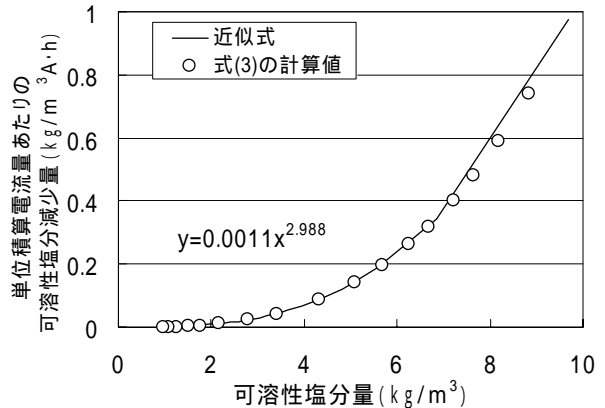


図-12 単位積算電流量あたりの可溶性塩分減少量

4.4. 解析結果

図-13 に本モデルでの可溶性塩分の濃度分布の経時変化を示す。初期可溶性塩分量は $6.0 kg/m^3$ とした。本モデルでは、濃度拡散を考慮していないため、脱塩面表層の隅角部(1, 3)での塩分減少量が断面(4,6)よりも遅くなってい

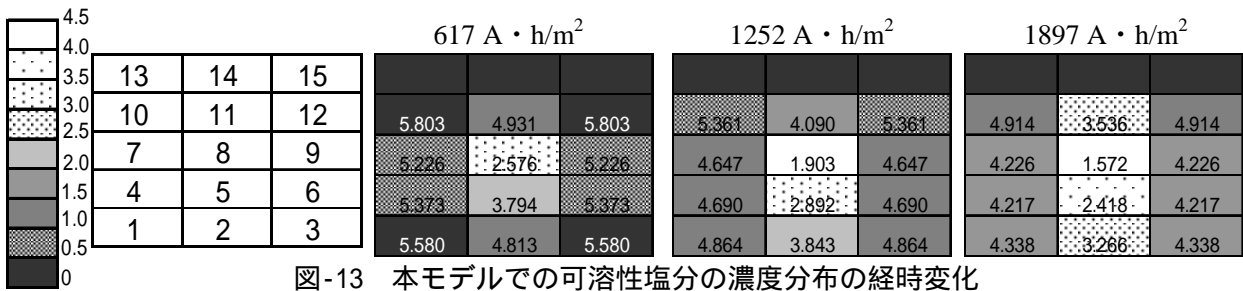


図-13 本モデルでの可溶性塩分の濃度分布の経時変化

るがその他の部位では、経時変化を定性的に示すことができた。

図-14 に可溶性塩分量と積算電流密度の解析結果と実験結果を示す。ここに、代表として鋼材位置(8)、鋼材裏側(11)、脱塩面表層(1, 2)、鋼材左側(7)での結果を示した。特に鋼材位置(8)においても、脱塩速度の経時変化が妥当に評価されている。また、脱塩前の実験値にバラツキがあるものの、鋼材位置だけでなくすべての部位でよい相関性が見られ、脱塩による可溶性塩分の移動が再現されている。

このような検討を行うことによって、断面諸元の影響が考慮可能となると思われる。今後は配合等の違いがモデルに与える影響を検討することで、脱塩工法による効果が定量的に予測できるものと考えている。

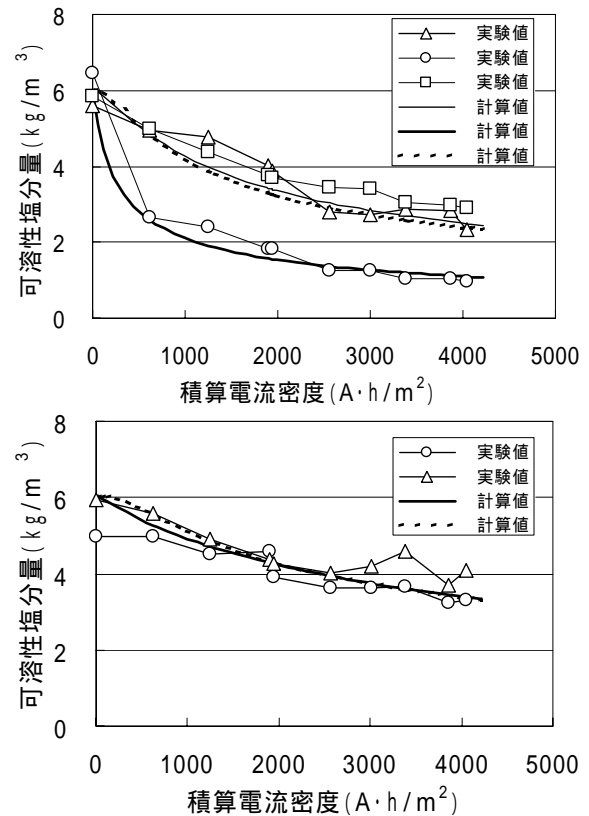


図-14 可溶性塩分量の解析結果

5. 結論

本研究において以下の知見が得られた。

- (1) 脱塩によりアルカリ集積を確認した。アルカリ集積は付着強度の低下等が懸念されており、今後検討が必要である。
- (2) 可溶性塩分、固定塩分共に脱塩による変化量は積算電流密度で整理可能である。
- (3) 可溶性塩分の電気化学的な移動が塩分濃度と比抵抗に基づく簡易なモデルによって再現できた。

謝辞

本モデルを作成するにあたり長岡技術科学大学田中泰司助手には多大な御指導を頂きました。ここに、感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 大即信明ほか：鉄筋コンクリート円柱モデル供試体による脱塩工法に関する実験的検討，コンクリート工学論文集，第 8 巻第 1 号，pp63-72，1997.1
- 2) 莖澤絵理架ほか：電気化学的脱塩工法の適用による PC 鋼材への影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp1101-1106，2004
- 3) 久田真：通電によるコンクリート中のイオンの移動に関する研究，東京工業大学，平成 9 年度学位論文，pp293-393，1997
- 4) 米山宏：新化学ライブラリー電気化学，社団法人日本化学会，1986