

論文 通電時の電解液温度がコンクリートからの脱塩効果に与える影響

上田 隆雄^{*1}・脇谷 晃平^{*2}・松本 義章^{*3}・七澤 章^{*4}

要旨: 塩害によって劣化したコンクリート構造物の電気化学的防食工法の一つである脱塩工法は、通電によってコンクリート中の塩化物イオンを除去する工法であるが、処理後の残存塩分の挙動によっては再劣化の危険性も残されている。そこで本研究では、通電時の電解液温度を操作することによる脱塩率向上の可能性を検討することとした。電解液温度を 20℃から 40℃に変化させて通電を実施したところ、温度が高くなるほど初期の電極間電位差が減少し、塩化物イオンの輸率および脱塩率が上昇した。特に 40℃で通電した場合には、電解液からのリチウムイオンの浸透も増大する傾向を示した。

キーワード: 脱塩工法, 電解液温度, 脱塩率, イオンの移動, 防食効果

1. はじめに

塩害により劣化したコンクリート構造物の補修工法として、従来から適用されてきた表面保護工法や断面修復工法では再劣化の危険性が高いと判断される場合には、電気化学的防食工法の適用が効果的である。電気化学的防食工法の中でも最も普及している工法は電気防食工法であるが、電気防食工法と違って一定の通電期間で処理が終了する脱塩工法は、通電システムの管理作業を軽減できるという利点がある。

脱塩工法は電気泳動の原理によって、硬化コンクリートから塩化物イオン（以下 Cl^- とする）を除去する工法であるが、通電に伴う脱塩効率は通電期間が長くなるにしたがって低下し、初期含有 Cl^- 濃度に対する脱塩率は、内在塩分の場合で 70%程度が上限であると言われている¹⁾。一般に通電時の陰極となる鉄筋近傍は脱塩率が最も高く、処理後数年で再劣化する状況は考えにくい、コンクリート表面付近に残存する Cl^- が処理後の再拡散によって鉄筋方向に移動すると、再劣化が生じる可能性もあることから、脱塩工法の信頼性向上のためには、脱塩率をさらに向上させることが望ましい。

一方でコンクリート中における Cl^- 拡散速度はコンクリートの温度条件に依存し、一般に温度が高い方が拡散速度は大きくなる。また、著者らは ASR 対策として電気化学的にリチウムイオン (Li^+) をコンクリート中に浸透させることを試みてきたが、この際、通電時の電解液温度を上げることで、 Li^+ をはじめとする各種イオンの電気化学的移動が活性化されることが明らかとなった²⁾。

そこで本研究では、通電時の電解液温度を操作することによる脱塩率向上の可能性を検討することとした。あらかじめ内在塩分を含む鉄筋コンクリート供試体を作

製し、電解液温度を 20℃から 40℃まで変化させたときのコンクリート中の各種イオン濃度分布の変化を測定し、温度変化が与える影響を把握することとした。さらに、通電後の供試体中の鉄筋防食効果に関しても、通電時の温度の違いが与える影響を把握するため、電気化学的鉄筋腐食指標の測定を実施した。

2. 実験概要

2.1 コンクリート配合及び使用材料

本実験で用いたコンクリートの配合を表-1に示す。ここに示したように、コンクリートの水セメント比は、45%と 55%の2水準とした。コンクリート中には、厳しい鉄筋腐食環境を想定し、 Cl^- 量が 8.0 kg/m^3 となるように NaCl を練混ぜ水に溶解して混入した。セメントは普通ポルトランドセメント（密度： 3.16 g/cm^3 ，比表面積： $3280 \text{ cm}^2/\text{g}$ ），細骨材は鳴門市撫養町産砕砂（密度： 2.56 g/cm^3 ，F.M.： 2.79 ），粗骨材は鳴門市撫養町産碎石（密度： 2.55 g/cm^3 ，Gmax： 15 mm ）を用いた。表-1に示した2配合のコンクリートについて、フレッシュ性状と28日圧縮強度を表-2に示す。表-2に示されるように、2配合間でスランプ値と空気量に大きな違いはないが、圧縮強度は W/C が 45%の配合の方が 55%の配合の 1.7倍の大きさとなった。

2.2 供試体の作製および養生

本研究で作製した鉄筋コンクリート供試体のコンクリート部分は $100 \times 100 \times 200 \text{ mm}$ とし、正方形断面の中央部分に鉄筋 D13 SD295A を 1 本配した。これらの供試体は、コンクリート打設日翌日に脱型し、20℃の恒温室中で 28 日間の封緘養生を行った後に、通電面 1 面を除いて、他の 5 面についてはエポキシ樹脂を塗布して絶縁

*1 徳島大学大学院 ソシオテクノサイエンス研究部エコシステムデザイン部門教授 工博（正会員）

*2 清水建設（株）

*3 徳島大学大学院 知的力学システム工学専攻建設創造システムコース（正会員）

*4 電気化学工業（株）青海工場 無機材料研究部（正会員）

表-1 コンクリートの配合

W/C	s/a	G _{max} (mm)	単位量 (kg/m ³)						
			C	W	S	G	AE 減水剤	AE 助剤	NaCl
45	48	15	384	173	805	869	1.3	0.02	13.2
55	48	15	340	187	805	869	1.3	0.02	13.2

表-2 コンクリートのフレッシュ性状と28日強度

W/C	スランプ (cm)	空気量 (%)	28日強度 (N/mm ²)
45	6.0	5.0	52.6
55	7.0	5.0	30.6

処理を行った。エポキシ樹脂塗布後に実施した通電処理は脱塩工法の標準レベルを想定し、陽極材にチタンメッシュ、陰極をコンクリート中の鉄筋として直流電流を供給した。電流密度はコンクリート表面に対して 1.0 A/m²、通電期間は 8 週間とし、供試体を電解液である 0.1N の Li₃BO₃ 溶液中に浸漬して行った。通電時の電解液温度は 20, 30, 40℃ の 3 レベルとし、棒状のヒーターを電解液中に挿入することで通電中の温度保持を行った。

2.3 通電前後の各種試験

供試体の通電処理前後に鉄筋の自然電位、分極抵抗とコンクリート抵抗を測定し、通電中に定期的に陽極と陰極の電極間電位差、および電解液中の Cl⁻ 濃度を測定した。また、通電中通電処理終了後には、化学分析用の供試体を用いてコンクリート中の各種イオン (Cl⁻, Na⁺, K⁺, Li⁺) 濃度分布を測定した。通電が終了した供試体は 20℃ の恒温室中で相対湿度 90% 以上の湿空環境下で保管しながら、電気化学的鉄筋腐食指標 (自然電位、分極抵抗、コンクリート抵抗) の経時変化を測定した。

化学分析時のコンクリート供試体の切断方法を図-1 に示す。コンクリート中の各イオン濃度測定は、図-1 に示すように切出した厚さ 10mm のコンクリートプレート 8 枚をそれぞれ微粉碎し、0.15 mm のふるいを全通させ、100℃ の乾燥器で 3 時間乾燥させたものを分析試料とした。Cl⁻ 濃度は、JIS A 1154 に準拠した電位差滴定法により全 Cl⁻ 濃度および温水抽出 Cl⁻ 濃度を測定した。その他の陽イオン濃度については、硝酸抽出により作成した試料に対して原子吸光度計を使用して定量した。

通電期間中は、週に 1 回、電解液から約 5 ml のサンプリングを行い、電解液中の Cl⁻ 濃度の経時変化を測定した。Cl⁻ 濃度は電位差滴定法により定量した。

電気化学的鉄筋腐食モニタリングを行う際の照合電極としては、飽和銀塩化銀電極 (Ag/AgCl)、対極にはチタンメッシュを用いて供試体中の鉄筋全長の平均値として測定を行った。分極抵抗は矩形波電流分極法で印加

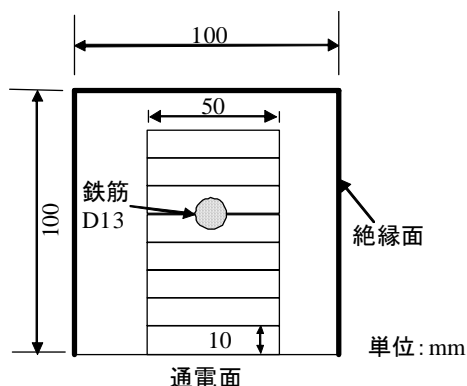


図-1 化学分析用供試体の切断方法

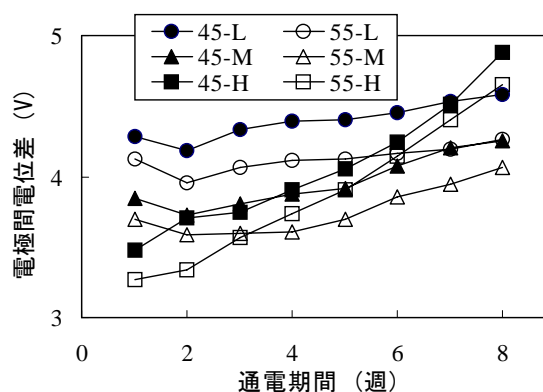


図-2 通電中の電極間電位差の経時変化

電流 10 μA、周波数 800 Hz と 0.1 Hz のインピーダンス値の差から求め、コンクリート抵抗は高周波数側 (800 Hz) のインピーダンス値として求めた。

3. 通電期間中の測定

3.1 電極間電位差

電解液温度の異なるすべての供試体において、通電処理に伴う外観上の変化は見られなかった。8 週間の通電処理期間中における、陽極材 (チタンメッシュ) と供試体中鉄筋との電位差の経時変化を図-2 に示す。なお、図中の凡例は水セメント比と電解液温度の組み合わせを示しており、L, M, H はそれぞれ 20℃, 30℃, 40℃を表している。図-2 によると、通電開始当初の電極間電位差は、電解液温度によって異なり、電解液温度が高いほど電位差は小さくなっている。これは、電解液温度が高いほど、一定の大きさの電流を供給するための電気抵

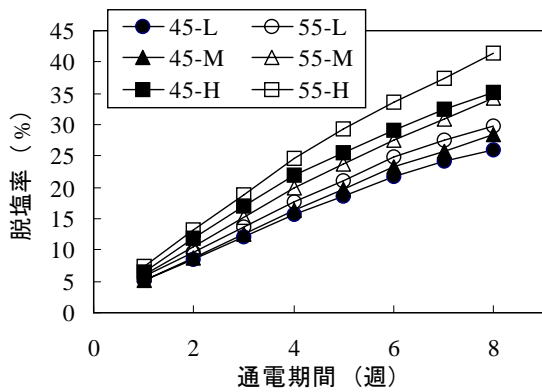


図-3 電解液中の Cl^- 濃度による脱塩率の経時変化

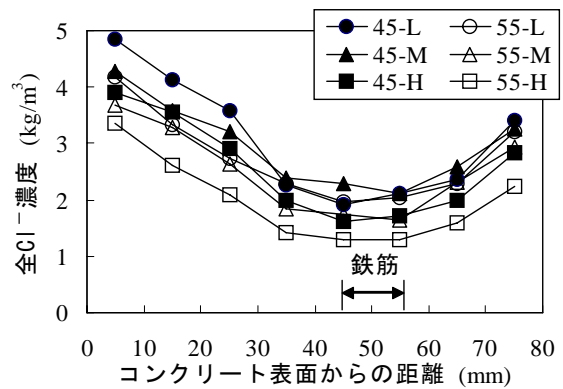


図-5 通电後のコンクリート中における全 Cl^- 濃度分布

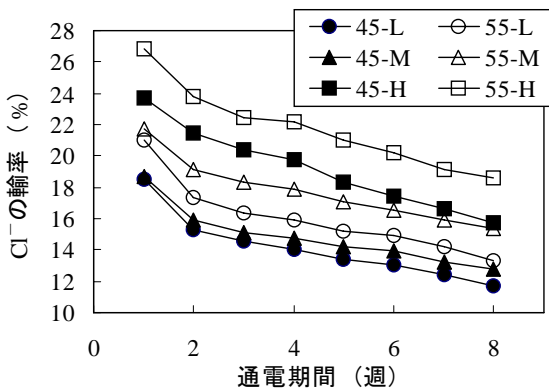


図-4 電解液中の Cl^- 濃度から算出した Cl^- の輸率の経時変化

抗値が低下していることを意味している。このような電気抵抗値の変化はコンクリート中の電流分布にも影響するものと考えられる。

これに対して、すべての供試体の電極間電位差は経時的に上昇しており、特に電解液温度が 40°C の場合の電位差増加勾配は最も大きいことから、通电終了時の電極間電位差は電解液温度が 40°C の場合が最大となっている。これは、通电期間中にセメントの水和反応が進行し、細孔組織が緻密化することで電気抵抗が上昇したことが原因と推察され、その際の水和促進効果は 40°C の場合が最も大きかったものと考えられる。

3.2 電解液中の Cl^- 濃度

通电期間中に定期的に測定した電解液中の Cl^- 濃度を用いて計算した、各供試体の初期含有 Cl^- 濃度からの脱塩率の経時変化を図-3に示す。ここで脱塩率 100%とは、初期含有 Cl^- が全て抽出された状態を示している。また、電解液中の Cl^- 濃度を用いて計算した、 Cl^- の輸率の経時変化を図-4に示す。ここで Cl^- の輸率とは、コンクリート中を流れる全電荷量の内、 Cl^- が運ぶ電荷量の割合を表している。

図-3によると、通电期間中の脱塩率はどの供試体も直線的に大きくなっているが、同じ電解液温度であれば、

W/C が大きい方が大きな脱塩率となり、同じ W/C であれば、電解液温度が高い方が大きな脱塩率を示している。さらに、図-4によると、 Cl^- の輸率は、既往の報告³⁾にも見られるように、どの供試体の場合も通电初期の値が大きく、その後通电期間の経過とともに減少する傾向を示しているが、全体的な値の大小関係は、図-3に示した脱塩率の場合と同様である。電解液温度が脱塩率や Cl^- の輸率に与える影響の大きさでみると、電解液温度が 20°C から 30°C に変化したことによる Cl^- の移動変化よりも、電解液温度が 30°C から 40°C に変化したことによる Cl^- の移動変化の方がかなり大きいと言える。

松村らはコンクリート中の Cl^- の拡散現象に関して、温度依存性を検討した結果、温度の上昇に伴ってコンクリート中の Cl^- 拡散係数は著しく大きくなり、温度と拡散係数の関係はアレニウス式で表現できるとしている⁴⁾。本研究の場合は、 Cl^- 移動の主な駆動力は濃度勾配ではなく、電場であるが、温度の影響で Cl^- の移動度が高まったことが脱塩率や Cl^- の輸率上昇の原因であると考えられる。

4. コンクリート中のイオンの移動

4.1 コンクリート中の Cl^- 濃度分布

通电処理後の供試体中における Cl^- (全塩分) 濃度分布を図-5に示す。横軸は供試体コンクリート表面からの距離で、0 mm が通电表面となる。また、図中には鉄筋の配置場所を示している。図-5より、すべての供試体に関して、初期混入 Cl^- 量の 8.0kg/m^3 から Cl^- 濃度が低減できており、特に陰極であるコンクリート中の鉄筋を中心に脱塩効果が得られていることがわかる。ただし、脱塩程度については、配合および電解液温度の影響で変化しており、W/C が大きいほど、また、電解液温度が高いほど、大きな脱塩量が得られている。このような傾向は、前述した図-3および図-4の傾向と一致している。この結果、W/C が 55% の配合の場合、電解液温度が 20°C

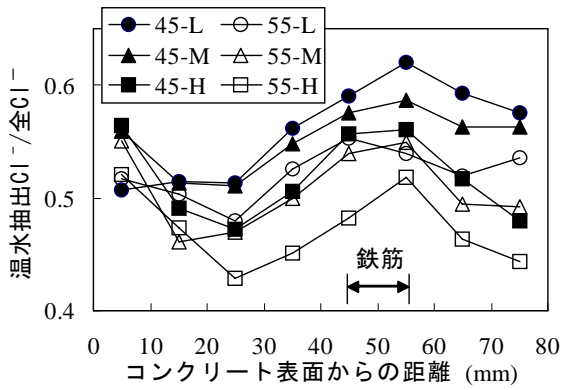


図-6 通電後のコンクリート中における
温水抽出 Cl⁻/全 Cl⁻割合分布

もしくは 30℃ の場合には、鉄筋近傍部分の残存 Cl⁻ 量が 2.0 kg/m³ 程度となっているのに対して、電解液温度が 40℃ の場合には、土木学会コンクリート標準示方書に示された鉄筋発錆限界 Cl⁻ 濃度である 1.2 kg/m³ 程度まで Cl⁻ 濃度が低下している。一般に、脱塩工法を適用する場合には、鉄筋位置の Cl⁻ 濃度を鉄筋発錆限界 Cl⁻ 濃度以下まで低下させることを一つの目標とする場合が多い⁵⁾ことを考えると、今回検討したような電解液温度の制御によって、工法としての要求事項を満足できる場合もあることがわかる。さらに、図-5より、電解液温度が高い場合には、コンクリート表面付近や、鉄筋の裏側など、本来、通電後に Cl⁻ が残存しやすい部分からも比較的大きな脱塩量が得られている。このような残存 Cl⁻ は、通電後に再拡散することで鉄筋腐食再発の一因となる場合もあることから、電解液温度を高くすることで、工法としての信頼性向上や防食効果持続期間の延長にも寄与するものと考えられる。

通電後のコンクリート中における温水抽出 Cl⁻/全 Cl⁻ 割合分布を図-6に示す。温水抽出 Cl⁻ 濃度はコンクリート細孔溶液中の固定化されていない自由 Cl⁻ 濃度の目安として考えることができる。これによると、全体的に、温水抽出 Cl⁻/全 Cl⁻ 割合は 0.5 程度の値で分布しているが、図-5で脱塩量の大きかったケースで値が小さくなっており、特に脱塩量が最も大きい 55-H は他の場合よりも顕著に小さな値となっている。脱塩工法は細孔溶液中の自由 Cl⁻ を電気泳動の原理によって抽出する工法であるが、通電後の Cl⁻ は比較的速度やかに新たな平衡状態を形成するため、温水抽出 Cl⁻/全 Cl⁻ 割合が 0 になることはない。ただし、今回の結果から、電解液温度が高い場合には、通電後のコンクリート中における自由 Cl⁻ 濃度が他の場合よりも小さく、通電後の防食効果向上に寄与する可能性があるものと考えられる。

本研究では、電解液中の Cl⁻ 濃度と、コンクリート中の Cl⁻ 濃度を測定していることから、それぞれのデータ

表-3 コンクリートからの脱塩率

W/C (%)	温度 (°C)	コンクリートからの脱塩率 A (%)		電解液への抽出率 B (%)	B-A (%)
		分析部分	全体	全体	全体
45	20	61.5	24.6	26.0	1.4
	30	65.5	25.2	28.4	3.2
	40	67.9	27.1	35.1	8.0
55	20	65.5	26.2	29.7	3.5
	30	68.6	27.4	34.3	6.9
	40	75.2	30.0	41.3	11.3

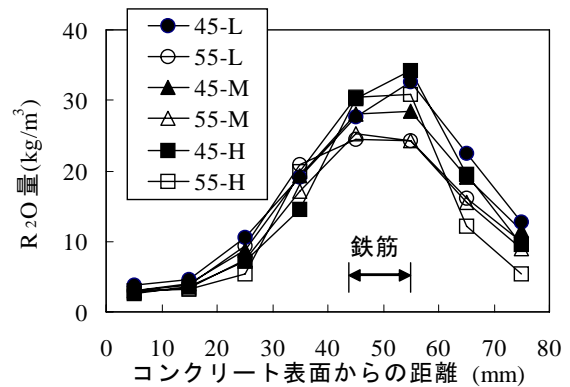


図-7 通電後のコンクリート中における R₂O 量分布

を用いて、脱塩率を求めた結果を表-3に示す。表-3において、コンクリートからの脱塩率 A の内、「分析部分」とは、図-1に示した化学分析に供された 8 枚のプレート部分に限定して脱塩率を計算したものである。このプレート部分は供試体中において電流の影響が大きいと考えられる部分である。これに対して、「全体」とは、供試体全体からの脱塩率を表しており、コンクリートからの脱塩率 A の「全体」を計算する際には、分析部分以外からは Cl⁻ は抽出されていないものと仮定した。

表-3によると、コンクリートからの脱塩率 A、電解液への抽出率 B とともに、電解液温度が高くなると大きくなっている。また、電解液温度が 20℃ の場合には、供試体全体に対する脱塩率 A と電解液への抽出率 B が同程度であることから、化学分析を行ったコンクリートプレート部分以外からの Cl⁻ 抽出は少なかったと考えられる。これに対して、電解液温度が高くなるにつれて、表中の B-A の値が大きくなっていることから、電解液温度が高い場合には、より広い範囲で電流が分布し、化学分析を行ったコンクリート部分以外からも多くの Cl⁻ が抽出できているものと考えられる。

4.2 コンクリート中の R₂O 量分布

通電処理終了後のコンクリート中における R₂O 量分布を図-7に示す。なお R₂O 量は、コンクリート中の Na⁺

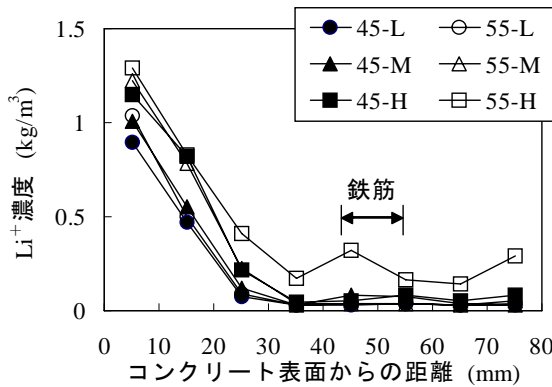


図-8 通電後のコンクリート中における Li⁺濃度分布

濃度および K⁺濃度の測定値を用いて、次式により求めた。

$$R_2O = Na_2O + 0.658K_2O \text{ (kg/m}^3\text{)}$$

図-7によると、陽イオンである Na⁺や K⁺は陰極である鉄筋方向に電気泳動により移動するために、通電処理に伴って鉄筋近傍に多量の R₂O が集積している。このような傾向について、電解液温度が 20℃の場合と 30℃の場合とで大きな変化は認められないが、電解液温度が 40℃となると、R₂O の集積量がやや大きくなっていることがわかる。これは、通電時の電解液温度が上昇することで、Cl⁻の場合と同様に、Na⁺および K⁺の電気化学的移動が活性化されたためと考えられる。ただし、Cl⁻の場合と比較すると、移動の変化程度は小さいと言える。

著者らは、既往の検討で ASR 対策として電気化学的に Li⁺をコンクリート中に浸透させることを試みた際、通電時の電解液温度を 40℃に上げることで、Li⁺の浸透が著しく促進されることを報告した²⁾が、この際には、鉄筋近傍の R₂O 集積量は電解液温度が 40℃の場合に逆に減少した。その詳細なメカニズムは不明であるが、Li⁺の輸率が急激に大きくなることで、Na⁺や K⁺のコンクリート中における輸率が低下し、電気化学的移動が妨げられた可能性が考えられる。本研究では、Li⁺の電気化学的浸透を主目的にしていないことから、電解液中の Li⁺濃度を比較的低位に設定していたこともあり、電解液温度が高い場合の R₂O 集積抑制効果が見られなかったものと推定される。

4.3 コンクリート中の Li⁺濃度分布

通電処理終了後のコンクリート中における Li⁺濃度分布を図-8に示す。本研究では、通電中の電解液をアルカリ性に保持することを主目的として 0.1N の Li₃BO₃ 溶液を用いているが、この溶液は、Li⁺濃度としては比較的希薄であると言える。しかし、図-8によると、電解液温度に関わらず、コンクリート中にある程度の Li⁺の浸透が見られ、特に電解液温度が 40℃の場合には、鉄筋

表-4 通電前後の電気化学的指標測定値

		自然電位 (V vs Ag/AgCl)	分極抵抗 (kΩ)	コンクリート抵抗(kΩ)
通電前	45	-0.479	0.192	0.200
	55	-0.472	0.188	0.196
通電後	45-L	-1.06	0.020	0.215
	45-M	-1.08	0.025	0.200
	45-H	-1.18	0.020	0.245
	55-L	-1.05	0.015	0.195
	55-M	-1.07	0.015	0.200
	55-H	-1.02	0.025	0.215

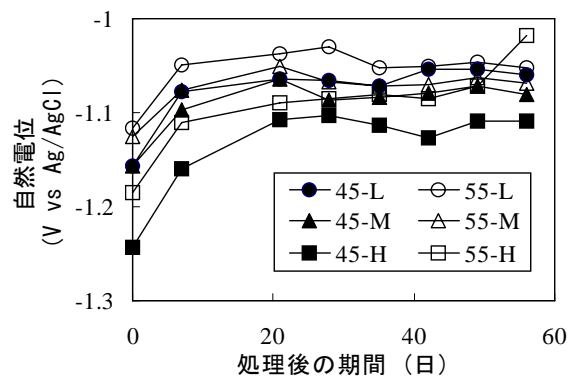


図-9 通電後の供試体中鉄筋の自然電位経時変化

近傍に Li⁺の集積ピークが見られる。このような傾向は、著者らの既往の検討結果²⁾と整合している。

一般に塩害と ASR の複合劣化構造物に対して電気化学的防食工法を適用する場合には、鉄筋近傍にアルカリ金属イオンが集積することに考慮して、ASR を促進させないように、配慮する必要がある⁶⁾。通常の脱塩工法では、電解液としてリチウム溶液を用いる場合でも、今回の実験で用いた程度の比較的希薄なものが採用される場合が多いが、ASR 膨張に対する予防的な意味合いからも、濃度の高いリチウム溶液を検討していくことが有効であろう。この場合、電解液温度を高く設定することで、鉄筋近傍のアルカリ集積も抑制できる可能性があり、脱塩工法の信頼性向上に寄与するものと考えられる。

5. 通電後の鉄筋防食効果

通電処理前後における供試体中の鉄筋自然電位、分極抵抗およびコンクリート抵抗の測定値を表-4に、通電処理終了後に湿空環境に静置した供試体中の鉄筋自然電位の経時変化を図-9に示す。

表-4より、通電処理前の自然電位は-0.47 V vs Ag/AgCl 程度を示しており、ASTM C876-91 の判定基準

を参考にすると、鉄筋は腐食状態にあると判定できる。これは、今回作製した供試体には 8.0 kg/m^3 という、発錆限界を大幅に上回る Cl^- を混入しているためである。一方、コンクリートの W/C および電解液温度に関わらず、 $-1.0 \text{ V vs Ag/AgCl}$ 程度の値を示している。この電位レベルは一般に鉄の不活性域と考えられており、いずれの供試体にも同程度の防食電流が供給されたといえる。分極抵抗値は一般にこの値が小さいほど腐食速度が大きいことを示しているが、既往の検討⁷⁾でも確認されているように、通電を行った直後には極端に小さな値を示し、通電後の鉄筋不動態被膜の再生とともに、徐々に大きくなるものと考えられる。コンクリート抵抗値は W/C が小さい方が大きい値となっており、また、電解液温度が高い場合に、通電後のコンクリート抵抗値が通電前に比べて若干上昇している。図-2 に示したように、電解液温度が高い場合には、電極間電位差が経時的に大きくなっていることもあり、通電期間中にセメントの水和反応が促進されたものと考えられる。ただし、実構造物での適用を考えた場合には、今回の実験のような若材齢での通電を行うことは無いので、このような電気抵抗上昇効果は比較的小さいものと考えられる。

図-9 より、すべての供試体に関して、通電終了後の鉄筋自然電位は、徐々に貴変している。今後の鉄筋付近への酸素の供給とともに、鉄筋不動態被膜が再生されると、さらに自然電位の値は貴変していくものと考えられるが、現時点では防食効果の程度を評価することは困難である。他の評価指標も含めて、長期的なモニタリングを行うことで、電解液温度の変化が通電後の鉄筋防食効果に与える影響を明確にしていきたい。

6. まとめ

本研究結果をまとめると次のようになる。

- (1) 電解液温度が高いほど、通電初期における電極間電位差は小さくなったが、電解液温度が 40°C の場合に

は、通電期間を通じて電位差の値が経時的に増大する傾向を示した。

- (2) 電解液温度が高いほど、コンクリートからの脱塩率や Cl^- の輸率は大きくなった。特に、電解液温度が 40°C の場合には、鉄筋近傍、コンクリート表面付近や鉄筋裏側なども含めて、供試体全体から比較的大きな脱塩効果が認められた。
- (3) 電解液温度が 40°C の場合には、他の場合と比較して、通電後のコンクリート中における、温水抽出 Cl^- / 全 Cl^- 割合が小さくなる傾向を示した。
- (4) 今回実験で用いた希薄なりチウム溶液である 0.1N の Li_3BO_3 溶液から、通電によってコンクリート中への Li^+ の浸透が認められ、特に電解液温度が 40°C の場合には、鉄筋近傍での Li^+ の集積が認められた。

参考文献

- 1) 宮川豊章、上田隆雄：コンクリート構造物へのデサリネーションおよび再アルカリ化工法の適用、コンクリート工学, Vol. 38, No. 3, pp. 9-16, 2000.3
- 2) 馬場勇太、上田隆雄、平岡 毅、七澤 章：炭酸リチウム溶液の電気浸透による ASR 膨張抑制に関する検討、コンクリート工学年次論文集, Vol. 29, No. 1, pp. 1239-1244, 2007.7
- 3) A. J. van den Hondel and R. B. Polder : Electrochemical Realkalisation and Chloride Removal of Concrete, Construction Repair, pp. 19-24, 1992.9/10
- 4) 松村卓郎、白井孝治、三枝利有：コンクリート中の塩化物イオン拡散係数に与える温度の影響、材料, Vol. 52, No. 12, pp. 1478-1483, 2003.12
- 5) 土木学会：電気化学的防食工法設計施工指針(案)、コンクリートライブラリー107, 2001.11.
- 6) 日本材料学会：ASR に配慮した電気化学的防食工法の適用に関するガイドライン(案), 2007.11
- 7) 上田隆雄、芦田公伸、宮川豊章：デサリネーション適用後の鉄筋防食効果に関する研究, 材料, Vol. 48, No. 8, pp. 907-912, 1999.8