

論文 コンクリートの水セメント比が通電による補修効果と通電後表面保護に与える影響

リペイロ ブルノ^{*1}・中山 一秀^{*1}・上田 隆雄^{*2}・七澤 章^{*3}

要旨: 電気化学的防食工法適用後に表面保護工法を適用した場合、通電後のコンクリート内部からの高アルカリ性電解液供給の影響により表面保護材料が早期に劣化する場合がある。コンクリートの水セメント比が異なることで、通電後コンクリートが表面保護材に与える影響も変化することが考えられる。そこで本研究では、水セメント比が異なる鉄筋コンクリート供試体に通電後各種表面保護を施し、表面保護材料の耐久性とコンクリート中の鉄筋防食効果について実験的検討を実施した。この結果、水セメント比が小さいコンクリートの方が通電後のアルカリ性が高く、表面保護材に厳しい環境が形成されていることが分かった。

キーワード: 脱塩工法, 水セメント比, 脱塩効果, 表面保護工法, 防食効果

1. はじめに

電気化学的防食工法である脱塩工法や再アルカリ化工法は、適切に施工された場合には通電後の補修効果は確実に得られることから、今後も塩害や中性化の補修工法として適用が拡大していくものと予想される。ただし、比較的新しい補修工法であるため、施工後の長期的なデータは不足しており、定量的な補修効果持続性の評価が今後の重要な課題となっている¹⁾。

このような電気化学的防食工法の信頼性をさらに向上させ、より長期的な補修効果持続性を確保する観点から、通電終了後に陽極システムを撤去したコンクリート表面からの劣化因子の浸入を防止する表面保護工法の適用が考えられる。この場合、通電終了後のコンクリート中は、アルカリ性の高い電解液の電気化学的浸透や鉄筋近傍のカソード反応による OH⁻の生成などの影響で通常のコンクリートと比較して高アルカリ性、高含水状態となっていることから、陽極システムの撤去後に一般的な表面保護工法を適用しても、十分な性能が得られない場合があることが指摘されている^{2),3)}。

著者らは脱塩工法および再アルカリ化工法を適用した鉄筋コンクリート供試体に対して、各種表面保護工法を適用し、通電後のコンクリートに接着した表面保護材の耐久性と、表面保護が通電後のコンクリート中鉄筋防食効果に与える影響について、検討を進めている^{4),5)}。これまでの検討の結果、表面保護適用後の各種電気化学的指標の値から、表面保護種類によってコンクリート中の含水状態が大きく変化し、例えばシラン系含浸材とエポキシ樹脂を比較すると、通電後のコンクリート中鉄筋再不動態化の速度が大きく異なることなどが明らかになった。ただし、これらの検討はコンクリートの配合条

件が固定されており、例えばコンクリートの水セメント比（以下 W/C とする）が変化した場合には、通電後のコンクリートのアルカリ性、含水状態や各種イオン濃度分布が変化することが考えられる。

そこで本研究では、W/C の異なるコンクリートを用いて作製した鉄筋コンクリート供試体に脱塩処理を施した後に各種表面保護を適用した。このような供試体を 40℃環境で保管し、種々の電気化学的指標を定期的に測定することで、通電後のコンクリート中鉄筋防食効果の持続性と表面保護材の耐久性を評価することとした。

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 W/C は、45%と 60%の 2 水準とした。45%は PC 構造物、60%は RC 構造物を想定している。コンクリートには厳しい鉄筋腐食環境を想定し 8.0 kg/m³ の Cl⁻量となるように 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/cm³，比表面積：3280 cm²/g），細骨材は鳴門市撫養町産砕砂（密度：2.56 g/cm³，F.M.：2.79），粗骨材は鳴門市撫養町産砕石（密度：2.55 g/cm³，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、W/C45%の場合の 28 日圧縮強度は W/C60%の場合の 1.24 倍となった。

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 100×100×300 mm とし、正方形断面の中央部分に鉄筋 D13 SD295A（長さ 400 mm）を 1 本配した。

*1 徳島大学大学院 先端技術科学教育部 知的力学システム工学専攻建設創造システムコース (学生会員)

*2 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)

*3 電気化学工業 (株) 青海工場 セメント・特混研究部 (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	389	175	791	871	1.17	0.0125	13.2
60			300	180	820	903	0.5	0.0095	

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	11.5	2.0	46.9
60	6.5	3.0	37.7

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1.0 A/m²、通電期間は8週間とし、電解液は0.1NのLi₃BO₃溶液を用いた。通電中はJIS A1154に準じた方法により、電解液中のCl⁻濃度を測定した。なお、コンクリートのW/Cが60%の場合のみ、無通電供試体も作製し、通電期間中は20℃恒温室中で湿空状態として保管した。

2.3 通電後の各種試験

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⁺) 濃度分布およびpH分布を測定した。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、0.15mmのふるいを全通させ、一昼夜風乾した後よく混合し、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。pH値は50mLガラスビーカーに分析試料12.5gと純水25mlを入れ、スターラーで3分間攪拌後5分間静置し、pH電極で測定した。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。

化学分析用以外の供試体については、温度20℃、湿度60%R.H.の室内でコンクリート表面含水率が高周波式水分計で10%程度になるまで保管した後に、供試体の通電面（無通電供試体の場合は暴露面）1面に対して各種表面保護工をそれぞれの施工仕様にしたがって施工した。なおその他の5面は養生終了後にエポキシ樹脂が塗布されている。表面保護工は表-3に示す3種類とし、保護を行わない供試体も別途設けた。無通電供試体に対して

表-3 表面保護材料および付着強度

表面保護材料構成	付着強度 (N/mm ²)	含浸深さ (mm)	接触角 (°)
耐湿潤性エポキシ樹脂	3.4	—	—
	3.7	—	—
アクリル樹脂系ポリマーセメントモルタル(PCM)	1.2	—	—
	1.3	—	—
シラン・シロキサン系高性能浸透性吸水防止材	—	1.8	129
	—	2.4	131

注) 上段はW/C:45%、下段はW/C:60%のコンクリートに施工した場合のデータを示す。

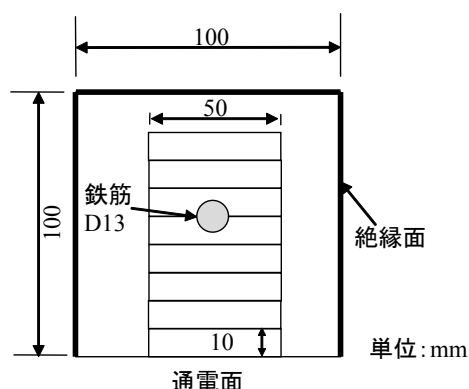


図-1 化学分析用供試体の切断方法

施工した表面保護工に関して、1週間後に建研式引張強度試験を実施した結果を表-3に併せて示す。コンクリートのW/Cに関わらず、エポキシ樹脂は母材破壊、ポリマーセメントモルタル（以下PCMとする）は凝集破壊を示した。また、シラン系含浸材の含浸深さおよび水滴接触角の測定結果を表-3に併せて示す。水滴接触角は直径約2mmの水滴をデジタルカメラで接写して得た画像により測定した。なお、著者らの過去の検討⁷⁾ではシラン系含浸材の含浸深さがW/Cが60%、表面含水率8%のコンクリートに対して7.3mmであったが、本研究では、厳しい施工環境を想定して表面含水率を10%程度としたため、含浸深さが小さくなったものと考えられる。

表面保護工の施工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た。表面保護工の施工が終了した供試体は40℃、95%R.H.の鉄筋腐食促進劣化環境で

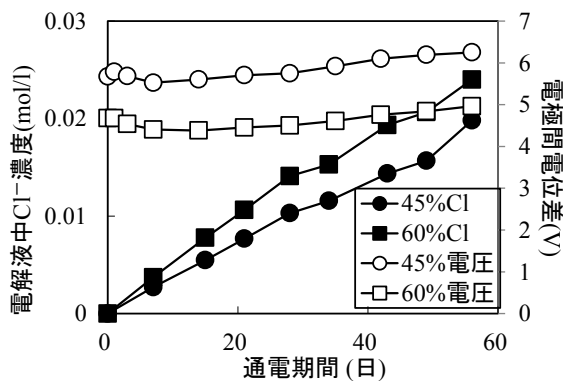


図-2 通電中の電解液中 Cl⁻濃度および各供試体電極間電位差の経時変化

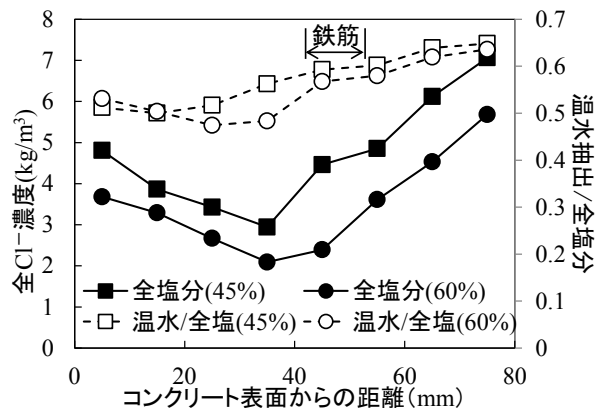


図-3 通電後のコンクリート中における Cl⁻濃度分布および温水抽出/全塩分分布

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）の経時変化および鉄筋の分極曲線を測定した。表面保護施工後の電気化学的測定を行うため、保護（暴露）面と相対するエポキシ樹脂塗布面の中央部分に1辺3 cm 正方形の測定窓を開け、ここに露出したコンクリート表面部分に照合電極と対極を含水状態の脱脂綿を介して密着させて測定を実施した。測定終了後の測定窓部分は劣化因子の浸入路とならないようにアルミテープで塞いだ後に促進劣化を継続することとした。また表面保護なしの供試体と含浸材塗布供試体については、保護面全面を湿潤させて全面を覆う対極を用いて見かけのコンクリート抵抗を測定した。

電気化学的鉄筋腐食指標の測定を行う際の照合電極は、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電流 10 μ A、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。コンクリート中鉄筋のアノードおよびカソード分極曲線は掃引速度 2.8 mV/sec で電位を自然電位から ± 1000 mV 変化させ、その間の電位と電流の関係を測定した。

3. 通電状況と通電後のコンクリート中イオン濃度分布

3.1 通電状況および通電後コンクリート中 Cl⁻濃度分布

通電処理期間中における電解液中 Cl⁻濃度および各供試体電極間電位差（図中凡例では電圧とする）の経時変化を図-2に示す。これより、コンクリートの W/C が 45% と小さい場合には、60% の場合と比較して、同一電流密度を適用したときの電極間電位差は大きくなり、電解液中の Cl⁻濃度は小さくなっていることがわかる。W/C が小さい場合には、コンクリートの細孔組織が緻密になり、電気抵抗値は大きくなることから、一定の電流を供給するための電圧は大きくなる。また、電解液中の Cl⁻濃度

はコンクリートからの脱塩量を表していることから、W/C が小さい場合には、通電による脱塩効率が低下していることがわかる。

通電処理後の供試体中における Cl⁻（全塩分）濃度分布を図-3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 が通電表面となる。また、図中には鉄筋の配置場所を示している。図-3より、コンクリートの W/C に関わらず、初期混入 Cl⁻量の 8.0 kg/m³ からコンクリート中の 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付近から電流の流れるかぶり部分にかけて脱塩効果が得られている。ただし、W/C が 45% の場合には、図-2でも確認されたように、W/C が 60% の場合よりも脱塩効率が低く、コンクリート中の残存 Cl⁻濃度が比較的大きくなっている。このような傾向は既往の検討^{6), 7)}においても確認されており、一つの原因としては、W/C が小さい場合には、単位セメント量が多いことから、フリーデル氏塩の生成量が大きく、電気化学的移動の対象となる細孔溶液中の自由な Cl⁻量が比較的少ないことが挙げられる。ただし、図-3に示したように、通電後に残存するコンクリート中の全塩分に対する温水抽出塩分の割合は、W/C の影響をあまり受けておらず、むしろ W/C が 45% の場合の方が 60% の場合より若干大きな値を示していることから、W/C が小さい場合にも細孔溶液中にある程度の自由 Cl⁻は残存しているものと推定される。通電後の補修効果持続性を検討する場合には、このような、W/C の違いが通電後のイオン濃度分布や細孔溶液中のイオン組成に与える影響を適切に考慮する必要がある。

3.2 コンクリート中の R₂O 量および pH 値分布

通電処理終了後のコンクリート中における総アルカリ量 (R₂O 量) 分布と pH 値分布を図-4に示す。R₂O 量は、コンクリート中の Na⁺濃度および K⁺濃度の測定値を用いて、次式により求めた。また、無通電供試体の R₂O

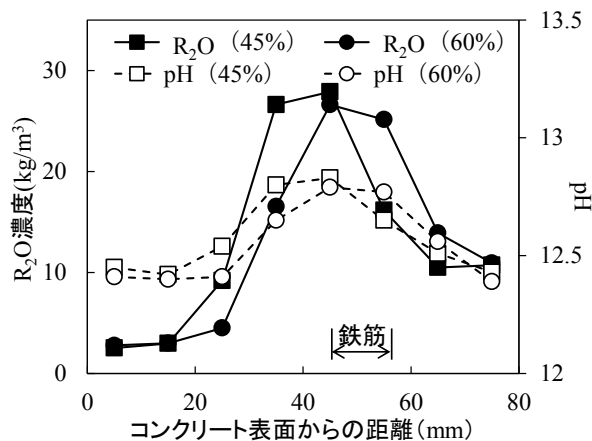


図-4 通电後のコンクリート中における R₂O 量および pH 値分布

量および pH 値は、W/C が 45% の場合、9.67 kg/m³ および 12.45、60% の場合で 9.20 kg/m³ および 12.43 であった。

$$R_2O = Na_2O + 0.658K_2O \text{ (kg/m}^3\text{)} \quad (1)$$

各供試体には初期混入塩分として 13.2 kg/m³ の NaCl を添加しているため、コンクリート中に多量に存在していた Na⁺ が電気泳動で陰極である鉄筋近傍に集積する。図-4 には、Na⁺ や K⁺ の集積に伴う鉄筋近傍での R₂O 量のピークが見られる。さらに、このようなコンクリート中の R₂O 量分布とコンクリートの pH 値分布の間には相関関係が認められ、通电後はカソード反応の影響で全体的に高い pH 値分布を示しているものの、多量の R₂O が集積した鉄筋近傍の pH 値が最も大きくなっている。

W/C の影響としては、45% の場合の方が、60% の場合と比較して R₂O 量および pH 値のピークの値が若干大きく、またコンクリート表面に近い位置にピークが形成されている。W/C が 45% の場合には、60% の場合より単位セメント量が約 90 kg/m³ 多いことから、セメント由来の R₂O 量の違いによって、このようなピーク値の違いが生じたものと考えられる。また、W/C が小さい方が細孔組織が緻密で電気抵抗が大きくなるため、Na⁺ や K⁺ の電気泳動が抑制され、ピーク位置が陰極から若干離れたコンクリート表面寄りに形成されたものと推定される。通电後に施工する表面保護材の劣化の一因として、このような通电に伴うコンクリート中の高アルカリ状態が指摘されている⁴⁾が、コンクリートの W/C が小さい場合には、よりコンクリート表面に近い位置において表面保護材の耐久性低下の原因となる高アルカリ環境が形成されるものと考えられる。

4. 通电後の鉄筋防食効果

通电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 に示す。

表-4 通电前後の電気化学的指標測定値

	W/C (%)	自然電位 (V vs Ag/AgCl)	分極抵抗 (kΩ)	コンクリート抵抗(kΩ)
通电前	45	-0.21	0.146	0.209
	60	-0.291	0.137	0.165
通电後	45	-1.061	0.005	0.181
	60	-1.044	0.001	0.127

ASTM C876-91 の判定基準を参考にすると、W/C に関わらず通电前自然電位は腐食領域を示している。これは、コンクリートへの初期混入 Cl⁻ 濃度が 8.0 kg/m³ とコンクリート中の鋼材発錆限界 Cl⁻ 濃度を大きく上回る値を添加しているからである。これに対して通电後の電位は大きく卑な値をとっている。これは、通电時に鉄筋を大きくカソード分極したことによる現象である。

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⁴⁾でも確認されているように、通电を行った直後には極端に小さな値を示し、通电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。表-4 より、緻密な細孔組織を有する W/C45% の場合の方が 60% の場合よりも大きな分極抵抗値を示しているが、ともに通电により顕著に分極抵抗値が低下している。コンクリート抵抗値も通电により減少しているが、W/C が 60% の供試体の方が大きく減少しているのは、45% の場合より粗い細孔組織に起因してコンクリート内部への電解液の浸透が大きかったためと考えられる。

5. 表面保護施工後の鉄筋防食効果

通电処理終了後に表面保護工を施工した供試体を 40℃ 恒温環境に保管した。今後長期的な測定を実施していく予定であるが、ここでは、4 週までの測定結果を示す。なお、この時点で各供試体の外観に大きな変化はなく、保護材にも浮き、膨れや割れなどは見られなかった。

5.1 含浸材塗布供試体の表面保護効果

シラン系含浸材を塗布した供試体について、保護面から測定したかぶり部分のコンクリート抵抗および含浸面に落とした水滴接触角の経時変化を図-5 に示す。以下の図中に示す凡例において、表面保護種類の後の括弧中は、コンクリートの W/C と通电の有無を示している。D は通电有、N は通电無を表す。図-5 上図によると、コンクリートの W/C によらず、シラン系含浸材を塗布した供試体は保護なし供試体よりも大きなコンクリート抵抗を示しており、シラン系含浸材による表面保護効果を示している。また、保護なし供試体の場合には、W/C が

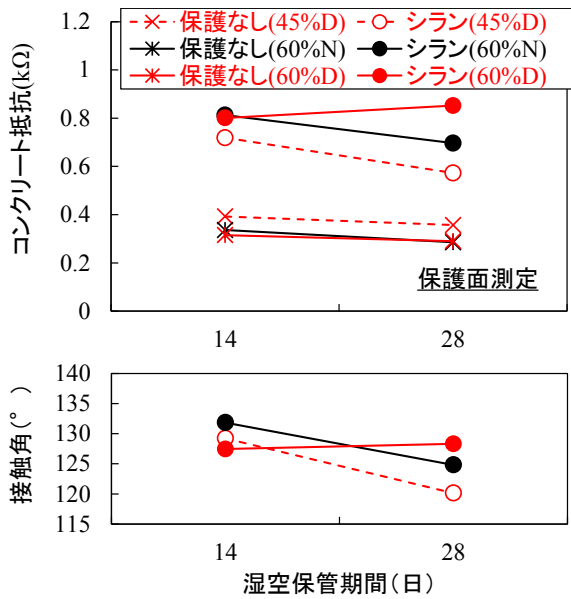


図-5 表面保護施工後のコンクリート抵抗（保護面測定）および含浸材塗布面水滴接触角の経時変化

45%のコンクリート抵抗の方が60%の場合より大きいものに対して、シリランを塗布した場合には、W/Cが45%の方が小さくなっている。これは、表-3に示したように、W/Cが45%の場合の方が60%の場合より、含浸深さが小さくなったことが原因と考えられる。

図-5より、シリラン系含浸材を塗布した供試体について、コンクリート抵抗および接触角の経時変化を見ると、W/Cが60%の通電供試体はコンクリート抵抗、接触角ともに大きな変化は見られないが、W/Cが60%の無通電供試体と45%の通電供試体はコンクリート抵抗、接触角ともに低下する傾向が見られる。著者らの既往の検討⁷⁾では、再アルカリ化処理を行った供試体は、脱塩処理を行った供試体と比較して、通電に伴う接触角の低下が顕著に見られた。これは、再アルカリ化の場合、電解液からの K^+ の浸透等によるコンクリート表面付近でのアルカリ性上昇が大きいことが一因と考察した。本研究でW/Cが45%の場合は、図-4に示したように、アルカリ集積位置が60%の場合よりもコンクリート表面に近いことと、前述したようにシリラン系含浸材の含浸深さが比較的小さかったことにより、通電による影響を受けやすかったものと推定される。

5.2 供試体中の鉄筋防食効果

表面保護施工後の40℃湿空環境保管期間中における電気化学的腐食指標経時変化を図-6に示す。なお、これらのデータは測定窓から測定したものである。

W/Cが60%の無通電供試体については、 8.0 kg/m^3 の初期混入 Cl^- を含有したまま、表面保護を施工しているため、表面保護下で鉄筋腐食が進行する。自然電位の経時変化では、エポキシ樹脂で保護した場合に、電位が卑化

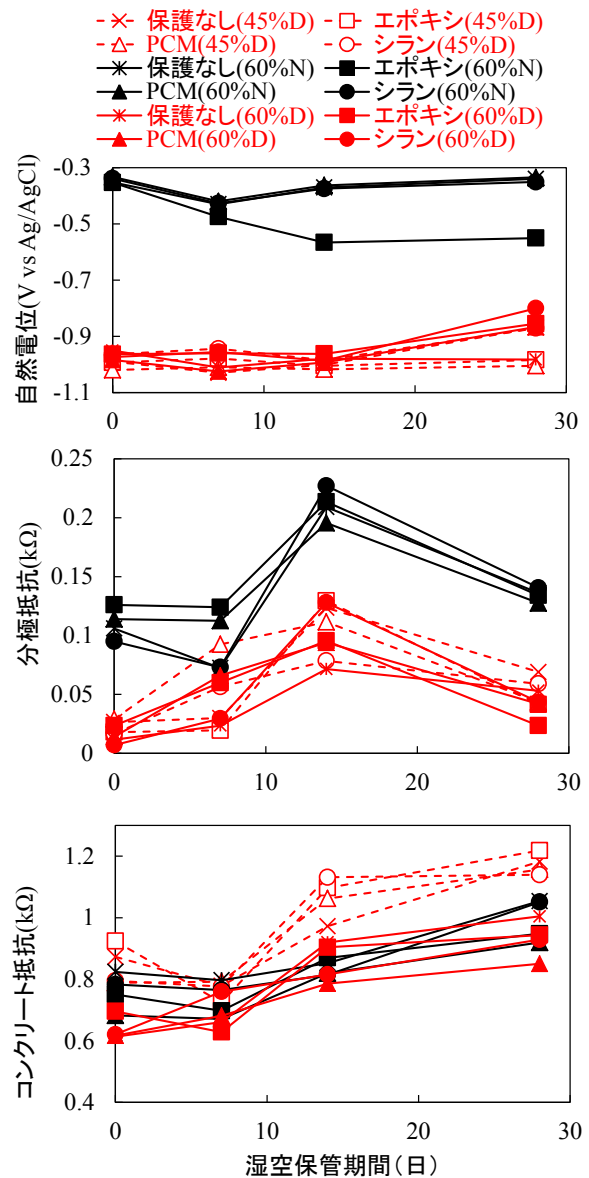


図-6 表面保護施工後の電気化学的腐食指標経時変化（測定窓測定）

している。これは、エポキシ樹脂は他の保護材より酸素透過性が低いため、外部からの酸素供給量が小さく、鉄筋の腐食反応でコンクリート中の酸素が消費されると、コンクリート中が貧酸素状態となったことが原因と考えられる。分極抵抗は経時的な変動が大きいが、シリラン系含浸材を塗布した場合が他の場合よりも分極抵抗が大きく、比較的腐食速度が抑制されているようだ。

これに対して、通電供試体の自然電位と分極抵抗については、表-4に示したような通電に伴う大きなカソード分極の影響が表面保護施工後も持続しており、全体的に低い値を示しているが、4週保管後の通電供試体の中では、保護なし供試体やシリラン系含浸材塗布供試体は、保護面からの酸素供給量が大きいからか、比較的高い分極抵抗を示している。測定窓から測定したコンクリート

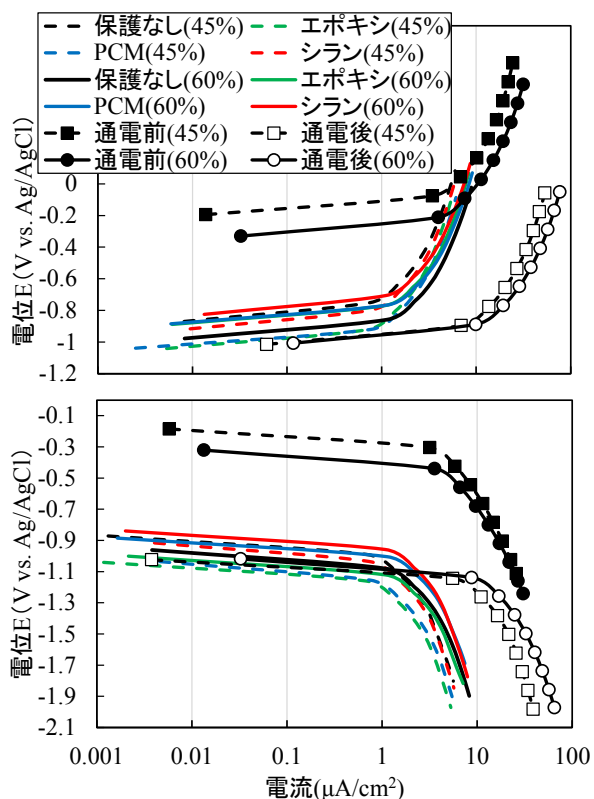


図-7 湿空保管4週の時点における表面保護コンクリート中鉄筋の分極曲線

抵抗は、保護面からの測定のように表面保護効果を含まないコンクリートの電気抵抗となる。このため、表面保護種類によらず W/C が 45% 場合の方が 60% の場合より大きな値を示しており、水和反応による経時的な値の増大も大きくなっている。W/C が 60% の場合には、通电の有無によるコンクリート抵抗の差は小さいが、いずれの場合も、供試体からの水分蒸発が容易な、保護なしおよびシラン系含浸材塗布供試体が比較的大きなコンクリート抵抗を示している。

湿空保管4週時点の表面保護供試体中鉄筋のアノードおよびカソード分極曲線を図-7 に示す。なお、図中には表面保護施工前の通电前後における分極曲線も併せて示した。通电前の分極曲線は腐食状態を表しているが、特にアノード分極曲線から、W/C が 60% の方が 45% の場合より右側の電流の大きな方にシフトしていることから、厳しい腐食環境であることが分かる。通电後は強いカソード分極の影響を受けて、曲線は大きく下方にシフトするとともに、見掛け上電流値も通电前より大きな値となるが、その後の湿空保管によって、表面保護種類によらず、分極曲線は左上方に大きくシフトしており、通电前と比較すると、アノード電流、カソード電流ともに小さくなっていることがわかる。図-6 に示すように、鉄筋自然電位は通电終了時から大きくは貴変していない場合でも、このように分極曲線を測定することで、通

電による防食効果を確認することができる。

カソード分極曲線より、透気性の高いシラン系含浸材を用いた場合や、W/C が 60% の場合に、酸素供給が容易であることからカソード電流が大きい傾向を示しているが、アノード分極曲線では、表面保護種類によるアノード電流の違いは小さいようである。今後、長期的な測定を行うことで、各種表面保護が通电後防食効果に与える影響とそのメカニズムを明らかにしたい。

6. まとめ

本研究結果をまとめると次のようになる。

- (1) 通电後のコンクリート中アルカリ濃度分布を測定した結果、コンクリートの W/C が 45% の場合には、60% の場合と比較して、よりコンクリート表面に近い位置にアルカリ集積ピークが形成された。
- (2) シラン系含浸材塗布面から測定したコンクリート抵抗、および、水滴接触角は、W/C が 45% の通电供試体の場合に、塗布後経時的に低下する傾向を示した。
- (3) 通电後 4 週までの鉄筋の分極抵抗値は、表面保護なし、シラン系含浸材塗布のような酸素透過性の高い表面保護を行った場合に比較的大きな値を示した。
- (4) アノードおよびカソード分極曲線により、通电による防食効果および通电後表面保護が防食効果に与える影響を評価できる可能性を示した。

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) 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.
- 3) 野村倫一, 山田卓司, 石橋孝一: 再アルカリ化工法適用後のコンクリートに対する塗膜の適応性に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol. 25, No. 1, pp. 1553-1558, 2004.7
- 4) 中山一秀, 上田隆雄, 七澤章, 塚越雅幸: 電気化学的補修適用後の表面保護工法に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol. 36, No. 1, pp. 1210-1215, 2014.7
- 5) 中山一秀, 上田隆雄, 七澤章, 塚越雅幸: 電気化学的補修適用後に表面保護を行ったコンクリート中の鉄筋防食効果に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol. 37, No.1, pp. 943-948, 2015.7
- 6) T. Ueda, K. Wakitani and A. Nanasawa: Influence of electrolyte temperature on efficiency of electrochemical chloride removal from concrete, *Electrochimica Acta*, Vol.86, pp. 23-27, 2012.12
- 7) 田上孝樹, 皆川 浩, 片野啓三郎, 久田 真: 模擬脱塩試験に基づく脱塩工法の通电条件選定法に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol. 29, No.1, pp. 1359-1364, 2007.7