

論文 デサリネーション適用後の鉄筋腐食挙動について

上田隆雄*1・小川智広*1・宮川豊章*2・芦田公伸*3

要旨：あらかじめ塩化物を混入した供試体にデサリネーションを適用した後に、種々の環境下に放置した時の Cl^- 濃度分布の変化を検討するとともに、通電処理が細孔構造と Cl^- および CO_2 浸透性に与える影響を検討した。この結果、処理後飽水シールをした場合には4週放置までは Cl^- の再分布は認められなかった。また、 Cl^- 量が 8.0kg/m^3 の場合には4週以上の通電処理により鉄筋近傍の細孔構造に変化が認められたが、4週放置の段階では、 Cl^- の浸透性に通電処理の顕著な影響は認められず、中性化深さは通電処理を行った場合の方が小さかった。

キーワード：デサリネーション、 Cl^- の再分布、細孔径分布、塩水浸漬、促進中性化

1. はじめに

デサリネーションはコンクリート中の塩化物の除去を目的とする電気化学的手法であり、現在代表的な電気化学的手法である電気防食の100倍近い電流を用いるものの、ある一定期間だけ通電すれば良いという特色を有している。コンクリート中の鉄筋を陰極とし、コンクリート表面に設置した陽極との間に電流が流されることにより、 Cl^- や OH^- などの陰イオンは陽極に移動し、 Na^+ や K^+ などの陽イオンは陰極に移動する。

デサリネーションにおける通電処理は一定期間のみであり、処理終了後は最小限のモニタリング以外には必要無いはずである。しかし、デサリネーションによって除去される塩化物は基本的に遊離している Cl^- であり、Friedel氏塩等の形で固定されている Cl^- および輸率の低下によって除去されなかった Cl^- がコンクリート中に残存しており[1]、このような Cl^- の処理後の挙動についての検討は未だほとんどなされていないのが現状である。また、通電によりコンクリートの細孔構造に変化が生じると、通電後の Cl^- の浸入速度や中性化速度が変化することも考えられる。

そこで本研究では、あらかじめ Cl^- を混入した供試体に通電処理を行った後の、コンクリート中の Cl^- の挙動を検討することとした。さらに、通電処理がコンクリートの細孔構造に与える影響を細孔径分布の測定により検討するとともに、種々の環境下で経時的に塩分濃度と中性化深さの測定を行うことにより、耐久性状を評価することとした。

2. 実験概要

コンクリート配合を表1に、供試体の一覧を表2に示す。

コンクリート中の Cl^- 量としては、比較的厳しい塩害が生じた場合に見られる、 8.0kg/m^3 と 4.0kg/m^3 を選んだ。電流密度としては、デサリネーションで従来しばしば用いられている、コンクリート表面に対して 1.0A/m^2 を基本とした。今回の実験においては鉄筋表面に対して 5.0A/m^2 となり、以後鉄筋表面に対する数値として示す。通電期間は8週間を基本とし、細孔径分布測定用

*1 京都大学大学院 工学研究科土木工学専攻 (正会員)

*2 京都大学助教授 工学部土木工学科、工博 (正会員)

*3 電気化学工業(株)青海工場セメント特殊混和材研究所 (正会員)

表1 コンクリート配合

水セメント比 W/C %	細骨材率 s/a %	粗骨材の 最大寸法 mm	単位量(kg/m ³)					
			セメント	水	細骨材	粗骨材	AE剤	減水剤
54	45	13	328	177	801	988	0.82	1.8

注) 塩分混入時は同重量の細骨材を減ずる。

表2 供試体一覧

Cl ⁻ 量(kg/m ³)		4.0				8.0					
電流密度(A/m ²)		0.0		5.0		0.0		5.0			
放置期間(週)		0	4	0	4	0	4	0	4	8	16
Cl ⁻ 分布	気中					○		○		○	○
	飽水シール	○	○	○	○	○	○	○	○		
	塩水浸漬		○		○		○		○		
中性化深さ		○	○	○	○	○	○	○	○		
細孔径分布		○		○		○		○*			
自然電位		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

* 4週、8週通电の2水準を設定。

供試体については、4週通电の場合も設けた。通电は2面通电とし、電流を流さない面はエポキシ樹脂を塗り、絶縁した(図1参照)。電解液として飽和Ca(OH)₂を用い、無処理の供試体も通电期間中は電解液中に保存した。

処理後の環境条件としては、気中放置(温度20℃、湿度70%)、飽水シール後放置、塩水(5.0%のNaCl溶液)への浸漬、中性化の促進(CO₂濃度5.0%、温度30℃、湿度60%)の4条件を設定した。測定は、水銀圧入式細孔径分布の測定を所定の通电処理の直後に行い、さらに処理後所定の放置期間の後にCl⁻濃度分布、中性化深さ、自然電位(照合電極:Ag/AgCl)を測定した。Cl⁻濃度分布測定の際の供試体の切断方法を図2に示す。

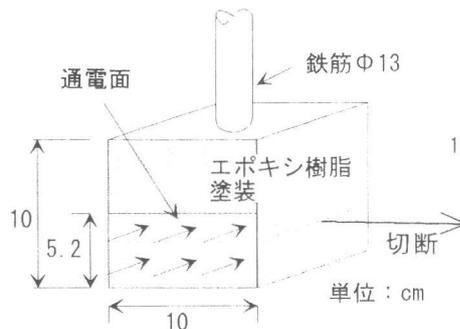


図1 供試体通電面

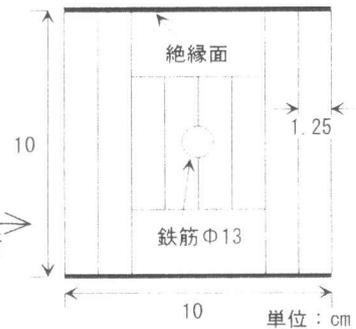


図2 切断方法

3. 試験結果および考察

3.1 Cl⁻の再分布

デサリネーションを適用することにより、Cl⁻などの陰イオンはコンクリート表面に移動し、Na⁺やK⁺などの陽イオンはコンクリート中の鉄筋近傍に集積する。したがって、通电終了直後においてはコンクリート中のイオンに濃度勾配が生じており、ある程度の時間が経過すればコンクリート中の各種イオンは新たな平衡状態を形成するものと予測される。例えば、通电を行ってもコンクリート中には固定されたCl⁻等が残ることになるが、固定されていた塩化物が新たな化学的平衡状態に達し、そのCl⁻の一部が遊離すると再び鉄筋の腐食が始まる危険性が残されている。

[2]。以下に、異なる条件下での Cl^- の再分布を検討した。

(1) 気中放置

Cl^- 量 8.0 kg/m^3 、 5.0 A/m^2 で8週間の通電処理終了後の Cl^- （全塩分）濃度分布の経時変化を図3に、この間の自然電位の経時変化を図4に示す。図4の領域の区分はASTMの判定基準に防食領域[3]を加えたものであり、3本の折れ線は同じ要因の3本の供試体に対応している。図3より、16週放置までは Cl^- の再分布はほとんど見られず、図4からも、通電終了直後には防食領域にあった鉄筋の自然電位が、時間の経過とともに非腐食領域に近づいていることがわかる。ただし、これらの供試体は室内に気中放置されていたため、徐々に乾燥し、細孔溶液中のイオンの移動が困難になったために、このような結果となった可能性も考えられる。

(2) 飽水シール後放置

気中放置の場合には、供試体からの水分の蒸発があるため、 Cl^- が水分の移動とともにコンクリート表面方向に移動し、鉄筋方向へは拡散しにくい状態になっていた可能性がある。さらに、実構造物にデサリネーションを適用する際には処理終了後にコンクリート表面のコーティングが施される場合が多い。そこで、

(1)で検討できなかった、飽水状態でのイオンの再分布を検討した。0.0および 5.0 A/m^2 で8週間の通電処理終了後の Cl^- 濃度分布の経時変化を図5に示す。現在の放置期間は

まだ4週間と比較的短期間であることもあり、 Cl^- の再分布は気中放置の場合と同様にほとんど見られない。また、差分法を用いて簡易的に拡散方程式を解いた結果、8週間の通電処理終了後16週間

の放置でも Cl^- の再分布は非常に小さかった。今後は、さらに長期的な検討を行うとともに、可溶性塩分量の変化も併せて測定する予定である。

3.2 細孔径分布

通電処理終了直後の細孔径分布測定結果を図6に、図6で顕著な差が認められた細孔径が $0.006\sim 0.05 \mu\text{m}$ および $0.1\sim 2 \mu\text{m}$ の範囲の圧入量の一覧を表3に示す。測定試料は鉄筋近傍部分、

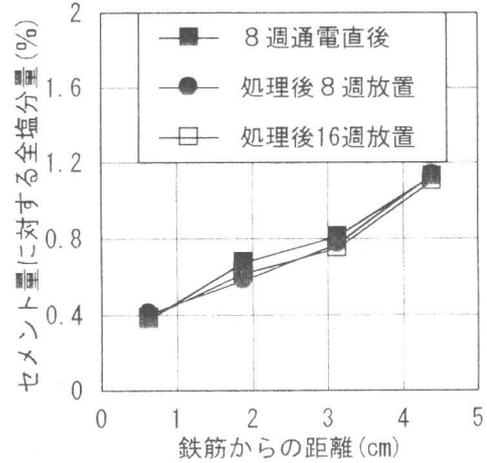


図3 処理後の Cl^- の再分布

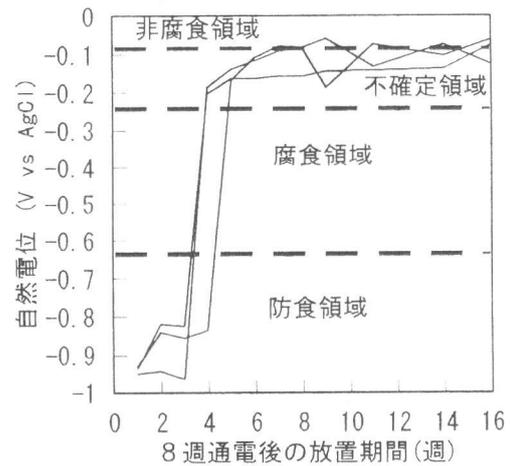


図4 処理後の自然電位の経時変化

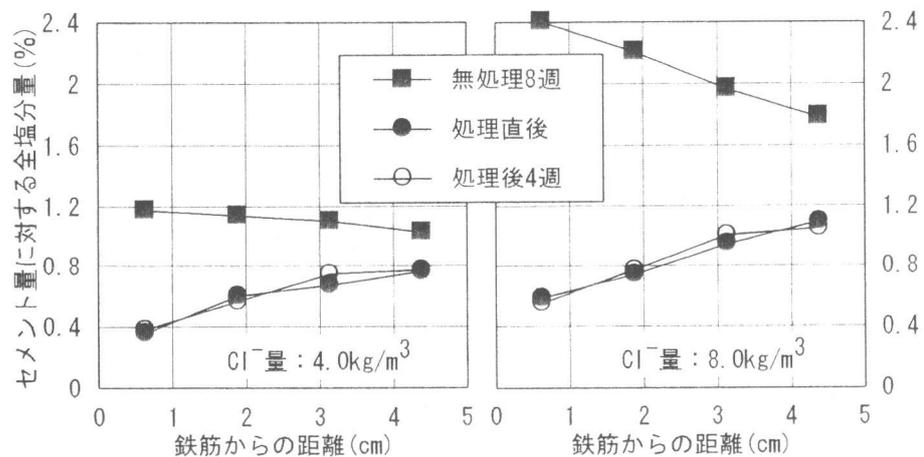


図5 処理後の Cl^- の再分布（飽水シール後放置）

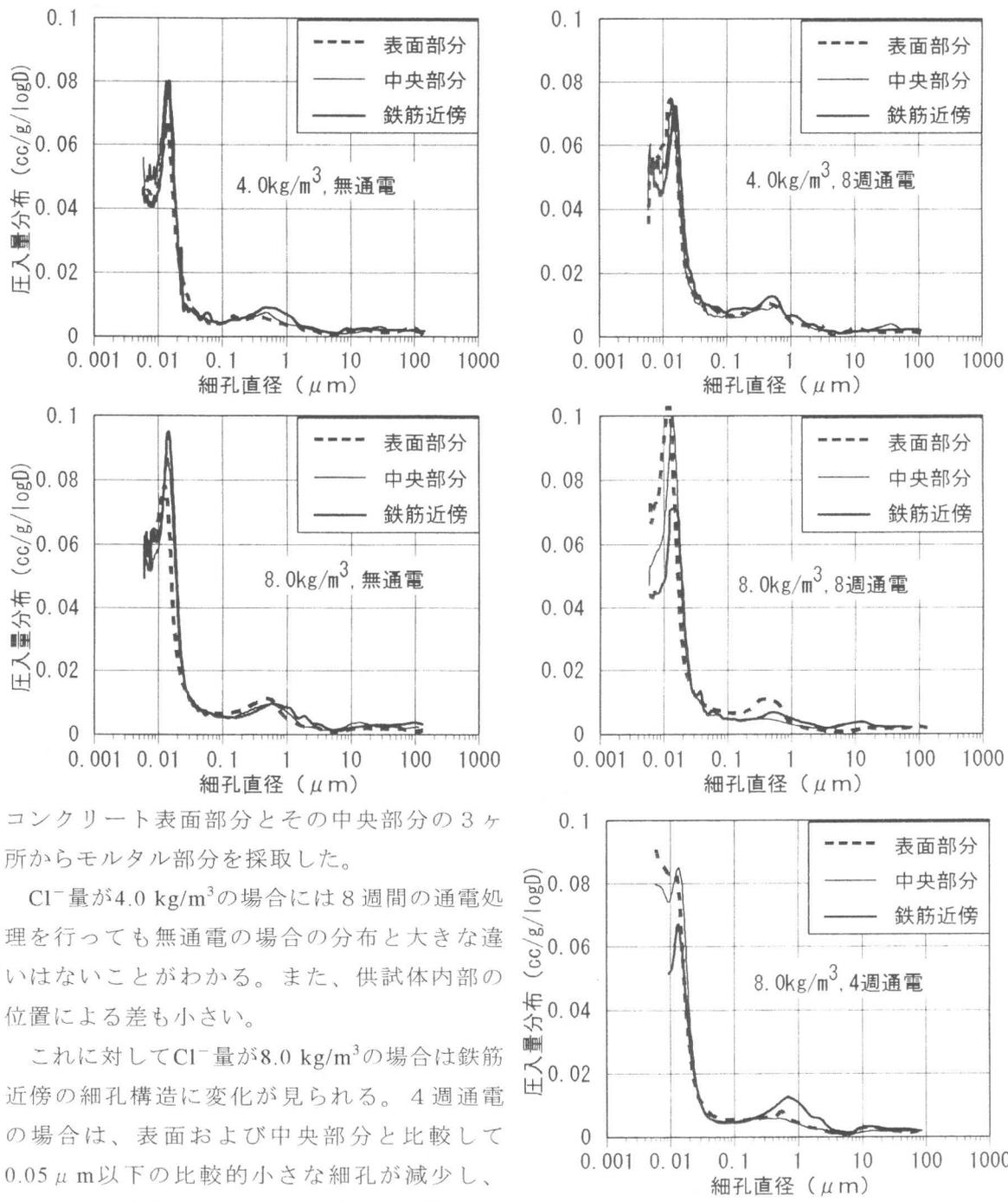


図6 通電が細孔径分布に与える影響

コンクリート表面部分とその中央部分の3ヶ所からモルタル部分を採取した。

Cl⁻量が4.0 kg/m³の場合には8週間の通電処理を行っても無通電の場合の分布と大きな違いはないことがわかる。また、供試体内部の位置による差も小さい。

これに対してCl⁻量が8.0 kg/m³の場合は鉄筋近傍の細孔構造に変化が見られる。4週通電の場合は、表面および中央部分と比較して0.05 μm以下の比較的小きな細孔が減少し、0.1~2 μm程度の比較的大きな細孔が増加して

表3 圧入量一覧 (単位: cc/g)

	D=0.006~0.05 μm			D=0.1~2 μm		
	表面部分	中央部分	鉄筋近傍	表面部分	中央部分	鉄筋近傍
4.0kg/m ³ 、無処理	0.03098	0.03478	0.03251	0.00655	0.00711	0.00857
4.0kg/m ³ 、8週通電	0.03697	0.03588	0.03672	0.00982	0.00962	0.01165
8.0kg/m ³ 、無通電	0.03699	0.03908	0.04225	0.00995	0.00922	0.00915
8.0kg/m ³ 、4週通電	0.04619	0.04725	0.03474	0.00698	0.00606	0.01039
8.0kg/m ³ 、8週通電	0.04540	0.04376	0.03275	0.00963	0.00542	0.00664

いる。さらに8週間の通電により、 $0.1\sim 2\ \mu\text{m}$ 程度の細孔も減少している。

このような細孔構造の変化は、鉄筋近傍におけるセメントペーストの軟化現象に起因していると考えられる[1]。通電期間が同じであれば混入塩化物量が大きいほど、鉄筋近傍へのアルカリの集積量も大きく、細孔構造の変化も顕著になると考えられる。

宇田川らは実構造物にデサリネーション（コンクリート表面積に対して $1.0\text{A}/\text{m}^2$ を9週間）を適用した後にコンクリート表面と鉄筋近傍の細孔径分布を測定している[4]。この結果、鉄筋近傍においても通電処理により細孔径分布はほとんど変化しなかったとしている。この場合、鉄筋近傍の Cl^- 量が $0.8\text{kg}/\text{m}^3$ と比較的少量であったことも影響しているものと考えられる。

以上より、今回の実験程度の通電レベルでは通電期間よりも混入塩化物量の方が細孔構造に与える影響は大きいと考えられる。

3. 3 Cl^- 浸透性および CO_2 浸透性に与える影響

3. 2で示したような細孔構造の変化が、 Cl^- と CO_2 の浸透性に与える影響を検討した。

(1) Cl^- 浸透性

8週間の通電期間終了後に塩水に浸漬した時の Cl^- 濃度分布の経時変化を図7に示す。無処理の供試体のコンクリート表面付近で Cl^- 濃度が減少しているのは、無処理の場合も8週間の通電期間中は電解液中に保存したため、 Cl^- がコンクリート表面から溶出したものと考えられる。塩水浸漬を開始した時点では、供試体中の Cl^- 濃度は無処理の供試体の方が大きいため、細孔構造に変化が無いとすると濃度勾配による拡散力は通電処理を行った供試体の方が大きいと言える。ところが、図7によると塩水からの Cl^- の浸透深さは通電処理の有無にかかわらずほぼ同一であり、浸透量は無処理の供試体の方がやや大きくなっている。

横田らは、海洋構造物に海水を介して直流電流を流すことによりコンクリート表面に析出する CaCO_3 や $\text{Mg}(\text{OH})_2$ などの電着物は、腐食性物質の拡散障壁として作用することが期待できるとしてい

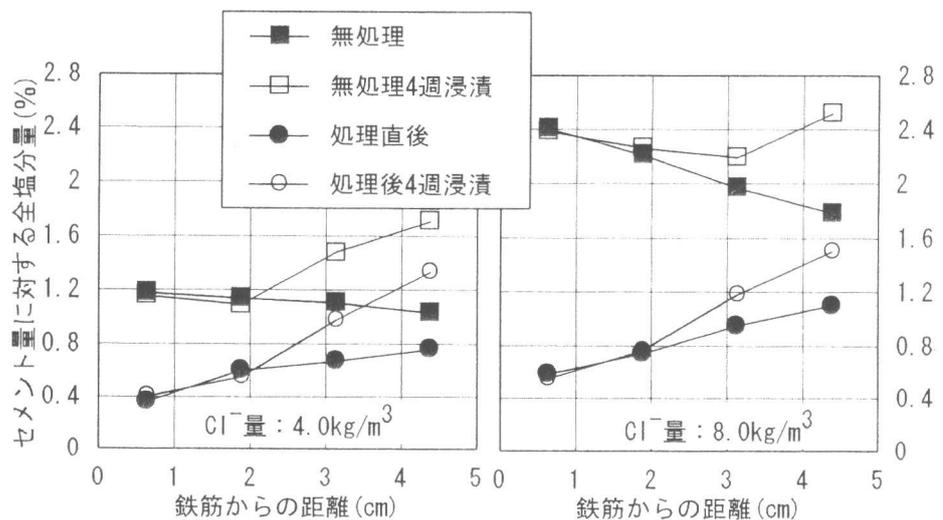


図7 処理後に塩水浸漬を行った時の Cl^- 分布

る[5]。本研究では、電解液として飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を使用しているため、通電処理により CaCO_3 がコンクリート表面に析出し、 Cl^- の浸透性を小さくしたとも考えられる。3. 2より通電処理がコンクリート表面付近の細孔構造に与える影響は小さいことも考慮して、現段階では通電処理が Cl^- 浸透性に与える影響は小さいと考えられるが、今後鉄筋近傍まで Cl^- が浸透した場合も含めて長期的検討が必要であろう。

(2) CO_2 浸透性

8週間の通電処理終了後に中性化を促進した時の、中性化深さを図8に示す。8週間の通電処理が終了するまでは、すべての供試体を電解液中に浸漬したため、通電処理の有無によらず、処

理期間終了直後の中性化深さは0.0 cmとなった。この後4週間の促進中性化による中性化深さは、通電処理を行ったものの方が小さいことがわかる。

これはデサリネーションの適用により、脱塩効果のみならず再アルカリ化の効果も期待できることを示していると考えられる。再アルカリ化は鉄筋を陰極とする通電処理により、電解液からのアルカリの注入とカソード反応による鉄筋近傍でのOH⁻の生成を目的とした手法であるが、これと同じことがデサリネーションにおいても起きていると考えられる。今回の供試体は元々中性化していなかったが、デサリネーションの適用により供試体中のアルカリ性が高くなり、中性化しにくくなったものと考えられる。さらに、(1)で示したようにCaCO₃のコンクリート表面への析出による影響の可能性もある。

3. 2より、通電処理によるコンクリート表面付近の細孔構造への影響は小さいと考えられ、CO₂の浸透促進効果も現在のところ認められないが、この点については今後の長期的検討が必要であろう。

4. 結論

本実験結果をまとめると次のようになる。

- ① 8週間の通電処理後に、16週間気中放置した場合および飽水シール後に4週間放置した場合にCl⁻の再分布は認められなかった。
- ② Cl⁻量が8.0kg/m³の場合に、4週間以上の通電処理により鉄筋近傍の細孔径分布に変化が認められた。
- ③ 8週間の通電処理後に4週間の塩水浸漬と促進中性化を行った結果、Cl⁻浸透性に通電処理の顕著な影響は認められず、中性化深さは通電処理を行った場合の方が小さかった。

謝辞：本研究を実施するにあたり御指導を頂いた、京都大学 藤井 学教授、同 服部篤史助手に謝意を表します。

参考文献

- 1) 上田 隆雄ほか：デサリネーションが鉄筋の付着挙動に与える影響、土木学会第50回年次学術講演会概要集第5部、pp316~317、1995.9
- 2) J. E. Bennett and T. J. Schue: Electrochemical Chloride Removal from Concrete : A SHRP Contract Status Report ,Corrosion '90, Paper Number 316, 1990.4
- 3) NASE Standard RP-01-69, Recommended Practice: Control of External Corrosion on Underground or Submerged Metallic Piping Systems. Mater. Prot., 8, No.9, 1, 1969.
- 4) 宇田川秀行ほか：直流電流による鉄筋近傍へのNaイオンの集中とその後の再分散、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.15, No.1, pp.829~834、1993.6
- 5) 横田 優ほか：電着工法による港湾コンクリート構造物の補修と防食について、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.14, No.1、1992.6

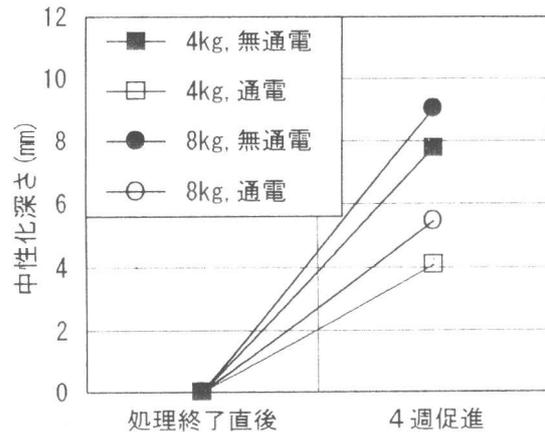


図8 通電による中性化速度の変化