

論文 マクロセルを用いた電気化学的脱塩工法の防食効果の検討

本田 和也*1・合田 寛基*2・日比野 誠*3

要旨: マクロセルを用いて電気化学的脱塩工法の防食効果を検討した。脱塩処理後の残留塩分に対して $\pm 2.5\text{kg/m}^3$ に相当する塩化物イオンを含む供試体とマクロセルを組み、自然電位とマクロセル電流量を測定した。その結果、脱塩処理後の供試体は、不動態が形成されていない環境であってもアノード反応に対する抵抗性が大きくなることが確認された。あわせて、塩化物イオン含有量が同量となるように組み合わせたマクロセルでは、脱塩処理の条件に拘らず、電位差が小さく、マクロセル電流はほとんど流れないことが分かった。

キーワード: 電気化学的脱塩工法, マクロセル電流, 自然電位, 残留塩分

1. はじめに

塩害補修工法の一つである電気化学的脱塩工法（以下、脱塩工法）は、コンクリート表面に設置した仮設陽極とコンクリート中の鋼材間に直流電流を通电して、コンクリート中の塩化物イオンをコンクリート外に抽出し、コンクリート中の塩化物イオン量を低減するものである。脱塩工法の効果として、コンクリート中の塩化物イオン量が低減されるだけでなく、通电中に分極された鋼材が脱塩工法終了後も長期間電気化学的に防食状態に保持されることが指摘されている^{1,2,3)}。

脱塩処理後の防食効果に関して宇田川らは、原料塩貯層の RC 壁に脱塩工法を適用し、施工後の自然電位の変化を長期間測定している。結果として、鋼材の自然電位は時間の経過に伴い貴に変化し、16 週後には ASTM C 876 の腐食判定基準に照らして非腐食領域に達することを報告している¹⁾。同様に芦田らは RC 橋脚に脱塩工法を適用し、施工後の自然電位と分極抵抗の変化を 10 年間測定し、脱塩処理 1 年後から鋼材の防食効果が顕著になっていることを報告している²⁾。脱塩処理後長期間にわたって自然電位が貴に変化し防食効果が発揮される原因として、脱塩後の鋼材近傍は塩化物イオン濃度が低減されている上に水酸化物イオン濃度が高く、鋼材表面が不動態化されるためであると推測されている^{1,2)}。

これに対して上田らは、供試体レベルで脱塩後の防食効果を検討している³⁾。その中で、脱塩処理後の自然電位は約 20 日程度で復極し、その後 2 年半の間は ASTM C 876 の腐食判定基準で不確定領域から非腐食領域の間に達していること、および分極抵抗は脱塩処理後きわめて小さく、時間経過に伴い緩やかに大きくなるが、2 年半経過しても脱塩未処理のものよりも小さな値で留まる

ことを報告している。つまり、自然電位による評価では十分な防食効果を確認できたが、分極抵抗による評価は自然電位による評価とは必ずしも一致しなかった。分極抵抗はアノード分極抵抗とカソード分極抵抗の合計として測定されるため、脱塩処理によって極端にカソード分極された場合は、カソード分極抵抗が非常に小さくなり、その影響を受けているためであると考察している。

以上のように自然電位による評価ではいずれの報告でも同様な防食効果を確認しているが、分極抵抗による評価では必ずしも一致した結果となっていない。そこで本研究は、図-1 に示すように脱塩処理の有無と含有塩化物イオン量を調整した供試体を用いてマクロセルを組むことでアノード反応とカソード反応を固定し、自然電位とマクロセル電流量の変化から脱塩工法の防食効果を検討したものである。あわせて、含有塩分量が同程度になるように脱塩処理したものと未処理の供試体でマクロセルを組み、脱塩後の残留塩分が鋼材の腐食に及ぼす影響に関しても検討を行なった。

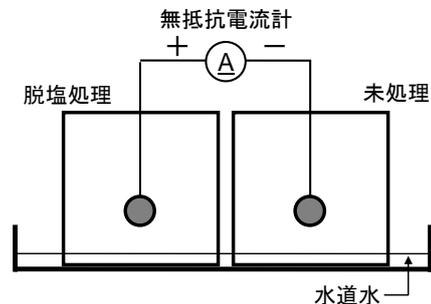


図-1 マクロセルの概要

*1 九州工業大学大学院 工学府建設社会工学専攻 (正会員)

*2 九州工業大学大学院 助教 (正会員)

*3 九州工業大学大学院 准教授 (正会員)

2. 脱塩期間と残留塩分の関係

今回の実験では塩化物イオン含有量を調整した供試体同士でマクロセルを組むため、脱塩処理後の残留塩化物イオン量を事前に把握しておく必要がある。そこで脱塩処理中の電流密度と通電期間を変化させて、残留塩化物イオン量との関係を検討した。

2.1 実験概要

使用材料の物性値を表-1に示す。モルタルの配合はブリージングを抑制するためにW/Cを40%とし、S/Cを2.0、空気量4%とし、塩化物イオン量で 10kg/m^3 に相当するNaClを練混ぜ水に添加した。次に供試体の断面を図-2に示す。供試体の寸法は $100\times 100\times 180\text{mm}$ で、磨き丸鋼 $\phi 19$ （表面積 101cm^2 ）を脱塩面から 35mm の位置に配置した。したがって、脱塩面までのかぶりは 25mm となる。モルタル打設後14日間水中養生を行った後、側面4面をエポキシ樹脂で被覆した。

脱塩処理では、陽極材にチタンメッシュを、電解質溶液に 1.2mol/l のホウ酸リチウム水溶液を用いた。脱塩条件は、電流密度をコンクリート表面積あたり 1.0A/m^2 と 2.0A/m^2 の2水準とし、脱塩期間を1,2,4,8週間の4水準とし、各水準で供試体を2体準備した。

脱塩処理後、磨き丸鋼直下のかぶり部分から円柱コア（ $\phi 45\times 25\text{mm}$ ）を採取し、全量を粉砕してJCI-SC4に準じて、全塩化物イオン量と可溶性塩化物イオン量を測定した。

2.2 塩化物イオン量と脱塩期間の関係

図-3に全塩化物イオン量と脱塩期間の関係を示す。プロットは供試体2体の平均値を示している。電流密度 1.0A/m^2 、 2.0A/m^2 とも、脱塩期間の延長に伴い、全塩分量が減少していることが確認できる。

全塩化物イオン量に対する可溶性塩化物イオン量の割合を図-4に示す。脱塩未処理の場合、可溶性塩分量の比率は約50%であるが、脱塩処理を行った場合、電流密度にかかわらず脱塩期間の延長に伴い減少し、脱塩期間が4週ではこの比率が10%ほど低下していることが分かる。しかし、4週以降では脱塩期間の延長に伴う可溶性塩分の割合はほとんど変化していない。可溶性塩化物イオンは鋼材の腐食に影響を及ぼす⁴⁾と考えられており、脱塩工法では可溶性塩化物イオンが選択的に減少されるため、全塩化物イオン量が同程度である場合、脱塩処理を行なったものは未処理のものよりも腐食に対して抵抗性の大きな環境になるものと推測される。

3. 脱塩処理による防食効果の検討

本実験では、図-1に示すようなマクロセルを用いて電流量と自然電位から脱塩工法の防食効果の検討を行った。

表-1 使用材料の物性値

セメント	普通ポルトランドセメント
	密度： 3.16g/cm^3
	比表面積： $3230\text{cm}^2/\text{g}$
細骨材	海砂
	表乾密度： 2.61g/cm^3
	粗粒率：2.68
	吸水率：0.69%

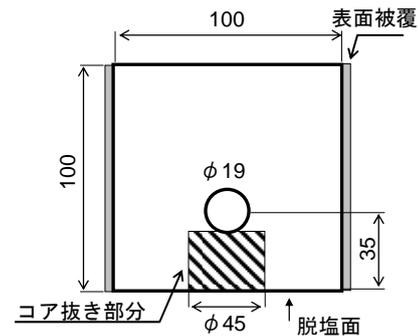


図-2 供試体断面

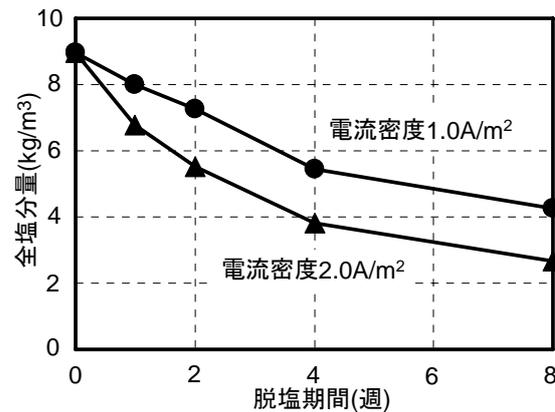


図-3 全塩分量と脱塩期間の関係

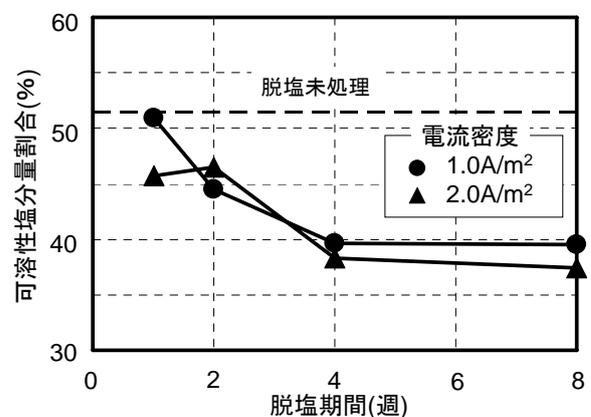


図-4 可溶性塩分割合と脱塩期間の関係

3.1 実験概要

供試体作製に用いた材料と配合は前節 2.1 に示すものと同様である。脱塩条件は電流密度を $1.0\text{A}/\text{m}^2$ 、脱塩期間を 4 週とし、残留する全塩化物イオン量が $5.5\text{kg}/\text{m}^3$ となるように設定した。所定の期間脱塩処理を行なった後、表-2 に示す組合せでマクロセルを組み、マクロセル電流量と各供試体の自然電位を測定した。脱塩処理を行なったものと比較して全塩化物イオン量で $\pm 2.5\text{kg}/\text{m}^3$ の差を設定し、アノード反応とカソード反応が生じる供試体を固定することを試みた。全塩化物イオン量が同量 ($5.5\text{kg}/\text{m}^3$) の組合せは、残留塩化物イオンの影響、とくに可溶性塩化物イオンが減少する影響を調べるためのものである。比較のため脱塩処理を行っていない未処理の供試体同士でマクロセルを込んだものを 2 水準準備した。各水準の供試体数は 1 対ずつである。

マクロセルの接続は脱塩処理の回路から切り離して 30 分以内に行ない、その直後からマクロセル電流量と自然電位の測定を開始し、通算 30 日間測定を行なった。マクロセル電流量を測定する無抵抗電流計は、脱塩処理を行なった供試体が正極となる場合に電流の向きが正となるよう接続した。自然電位は、飽和硫酸銅電極 (CSE) を供試体上面に押し当てて測定を行った。

3.2 電位とマクロセル電流の経時変化

マクロセル接続後 5 日間の自然電位の経時変化を図-5 に示す。マクロセルの接続前、脱塩処理を行った供試体は通電時にカソード分極されているため、 -1.2V (vs.CSE) 程度の電位を示している。その後、マクロセル接続直後から自然電位は貴に変化し、およそ 3 日間で -0.3V 程度まで上昇し、その後はほぼ一定の値を示している。これに対して脱塩未処理の供試体では、自然電位が一旦大きく卑側に変化した後、脱塩処理を行った供試体との電位差を減少させながら復極し、マクロセル接続後約 3 日で定常状態に達している。マクロセル接続後 5 日目から 30 日目まで、これらの供試体の自然電位は $-0.22 \sim -0.32\text{V}$ の範囲にあり、ASTM C 876 の腐食判定基準に照らして不確定領域であった。

宇田川ら¹⁾、芦田ら²⁾の報告では、脱塩処理後の鋼材の自然電位は長期間にわたり貴に変化することが確認されている。これは、脱塩処理後に鋼材近傍で水酸化物イオン濃度が上昇していること、および酸素の拡散によって鋼材表面が再不動態化されることが原因であると推測されている。しかしながら、今回の実験では、復極に要する期間がきわめて短時間であったこと、定常状態の自然電位が ASTM C 876 の腐食判定基準に照らして不確定領域であること、さらに残留塩化物イオン量が $5.5\text{kg}/\text{m}^3$ と腐食発生限界⁵⁾を超えていることを考慮すると、自然電位が定常状態に達した後の鋼材には不動態が

表-2 マクロセルの組合せ
(塩化物イオン量 : kg/m^3)

脱塩	未処理
5.5	3.0
	5.5
	8.0
未処理	未処理
5.0	5.0
	7.5

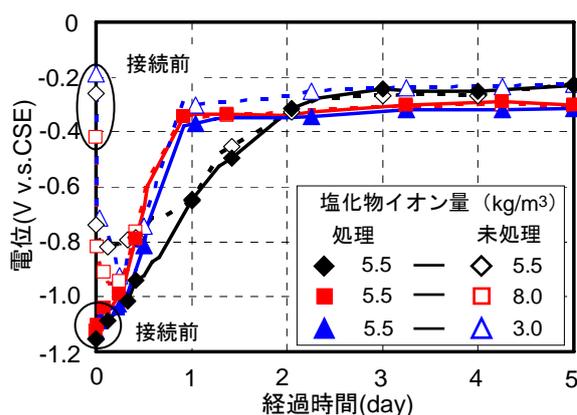


図-5 自然電位の経時変化 (~5 日目)

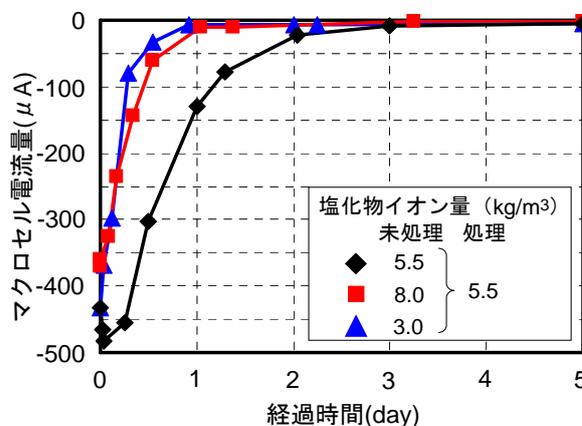


図-6 マクロセル電流量の経時変化 (~5 日目)

形成されていないものと推測される。

マクロセル接続後 5 日目までのマクロセル電流の経時変化を図-6 に示す。自然電位が復極する間は比較的大きな電流が流れており、その電流の向きが負であることから脱塩処理を行なった供試体が負極になる向きに電流が流れていることが分かる。これは、脱塩時に大きくカソード分極された鋼材表面の電気二重層がコンデンサーの役割を果たし、通電時に充電された電荷が放電されたことにより発生した電流と推測され、Fe のアノード反応に伴う腐食電流ではないと考えられる。

3.3 マクロセルによる防食効果の検討

マクロセル接続後5日目から30日目までの電位差(未処理-脱塩処理)と電流量の関係を図-7に示す。比較のために脱塩処理を行っていない供試体同士でマクロセルを組んだ結果を白抜きのプロットで図中に示している。

まず、脱塩処理したものがカソードになるよう未処理の供試体の塩分量を 2.5kg/m^3 だけ増したもの(図中■)は、電位差が負の値を示しており、脱塩を行った供試体の自然電位が貴、未処理のものが卑となり、塩分量の差に応じて電位差が生じていることが分かる。また、マクロセル電流も正の値を示しており、脱塩処理をしたものが正極になる向きに電流が流れていることが分かる。くわえて、塩分量の差を 2.5kg/m^3 に設定した未処理同士のマクロセル(□)と比較しても、電位差、電流量ともに同様の傾向を示している。図-6に示すとおりマクロセル接続後およそ3日間は、脱塩処理を行なった供試体が負極になる向きに電流が流れており、復極時の放電による電流が観測されたが、5日目以降では電流の向きが逆転しており、塩化物イオン量に従った電位差と電流量が測定されているため、5日目以降、は鋼材表面で生じている電気化学的な反応に伴う電流を測定しているものと考えられる。また、図-7に示すように、電流量も未処理のものと同程度であることから、その反応量も同程度であると推測される。塩化物イオン量が 5.5kg/m^3 の状態ではマクロセル電流が確認されているため、この結果からも脱塩処理後に不動態が再形成されていないことが確認できる。

これに対して、脱塩処理したものがアノード、未処理のものがカソードとなるよう塩分量の差を 2.5kg/m^3 に調整したもの(▲)は、電位差が正の値を示しているため、脱塩処理を行なったものが卑、未処理のものが貴となっている。したがって、当初の想定どおり、脱塩処理を行なった供試体でアノード反応、未処理の供試体でカソード反応が生じていると推測される。くわえて、電位差は非常に大きくなっているにも拘らずマクロセル電流量は非常に小さくなっていることが分かる。前述のとおり、今回の実験では、脱塩処理後に不動態は形成されていないと考えられるので、不動態化以外の要因でアノード反応の量が抑制されているものと考えられる。上田らは、脱塩工法では通電中に鋼材が大きくカソード分極されるため、カソード分極抵抗は小さく、アノード分極抵抗は大きくなると指摘しており²⁾、今回の実験でもこのことが確認された。

最後に脱塩処理と未処理で含有全塩分量を同量(5.5kg/m^3)に調整したマクロセル(◆)に着目すると、マクロセルの電位差が小さく、電流量もきわめて小さい。

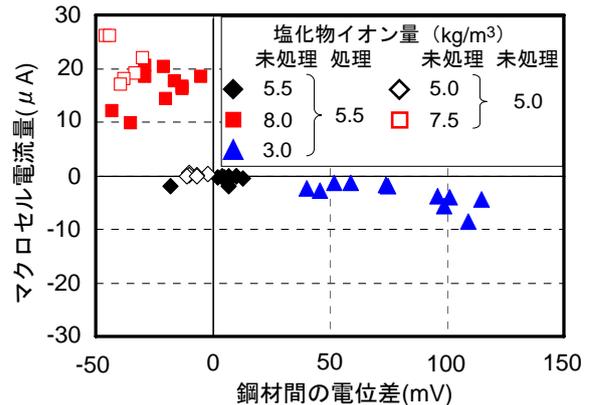


図-7 電位差と電流量の関係(7~30日目)
(脱塩未処理の電位-脱塩処理の電位)

表-3 マクロセルの組合せ

脱塩	脱塩
1.0A/m ² 4week 5.5kg/m ³	2.0A/m ² 2week 5.5kg/m ³
	2.0A/m ² 4week 4.0kg/m ³

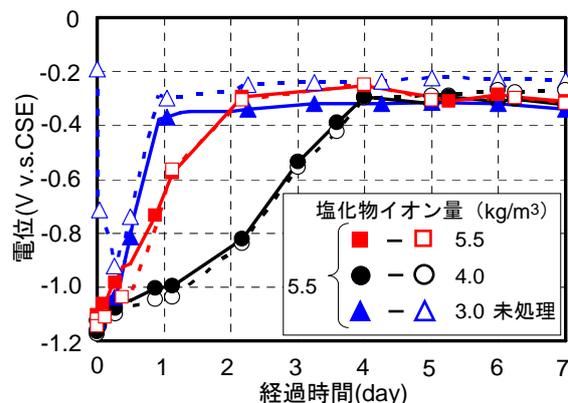


図-8 自然電位の経時変化(～7日目)

これは脱塩未処理で塩分量を同量にしたマクロセル(◇)とほぼ同様の傾向を示しており、全塩分量が同程度であれば、マクロセルに電位差が生じず、不動態皮膜がない状態であっても結果として腐食反応が抑制されていると考えられる。

3.4 両極とも脱塩処理を行なった場合

前節では脱塩処理(1.0A/m², 4週間)を行なった供試体と未処理の供試体でマクロセルを形成したが、本節では脱塩条件を変えて残留塩分を変化させ、脱塩処理を行なった供試体同士でマクロセルを組み、防食効果の検討を行なった。マクロセルの組合せ、および脱塩処理の条件と推定される残留塩化物イオン量を表-3に示す。

所定の脱塩処理を行なった後、マクロセルを接続して

7 日間の自然電位の経時変化を図-8 に示す。比較のため脱塩処理 (1.0A/m², 4 週間) を行なった供試体と未処理 (全塩分 3.0kg/m³) の供試体でマクロセルを組んだ結果を図中に示す。脱塩処理を行なったもの同士のマクロセルでは、接続後の復極が若干緩やかに進行していることが分かる。脱塩処理中の電流密度は異なるが、マクロセル接続直後の自然電位はほとんど同じで、通電中に充電された電荷の放電が進まなかったものと考えられる。そのため、5 日目以降はほぼ定常状態になっているが、未処理の供試体 (△) と比較すると自然電位が若干卑になっている。

前節と同様に、マクロセル間の電位差と電流量の関係を図-9 に示す。残留塩分が多い供試体が正極となる場合に正の向きに電量が表示されるように無抵抗電流計を設置している。また、電位差は負極-正極で表している。したがって、図からは、残留塩分の大きな供試体が卑、残留塩分が少ない供試体が貴となっていることが読み取れる。前節と同様にマクロセル間の電位差は確認できるがマクロセル電流量は非常に小さな値となっており、脱塩処理を行なった供試体の防食効果が確認できる。

4. 残留塩分が防食効果に及ぼす影響

脱塩工法では図-3 に示すように可溶性塩化物イオンが選択的に低減される傾向にある。この可溶性塩化物イオンは鋼材の腐食に影響を及ぼすと考えられている⁴⁾ため、含有する全塩化物イオン量が同量である場合、脱塩処理したものはより腐食に対する抵抗性が大きな環境になると考えられる。そこで本章では、脱塩条件を変えて残留塩分を変化させ、全塩分量が同量の供試体でマクロセルを形成し、脱塩工法の防食効果を調べた。

4.1 実験概要

使用材料、配合および脱塩処理は 2.1、マクロセル電流量と自然電位の測定は 3.1 と同様の方法で行い、マクロセル接続後、30 日間測定を実施した。表-4 に示すように脱塩条件を変えて残留塩分を変化させ、これと同量の塩化物イオンを含む脱塩未処理の供試体とマクロセルを形成した。また、電流密度 1.0A/m² と 2.0A/m² の供試体を用いてマクロセルを形成した。表-5 に電流密度が 1.0A/m², 2.0A/m² と異なるが通電期間を変えて積算電流密度 (電流密度×通電期間) が同じ、つまり残留する塩化物イオン量が同等となるように調整した供試体の脱塩条件を示す。

4.2 残留塩分が防食効果に及ぼす影響

マクロセル接続後、自然電位が貴の方向に変化し、ほぼ定常状態に達してから 30 日目までのマクロセル間の電位差と電流量の関係を図-10 に示す。20mV 程度の電位差を示す組合せも見られるが、マクロセル電流量はほ

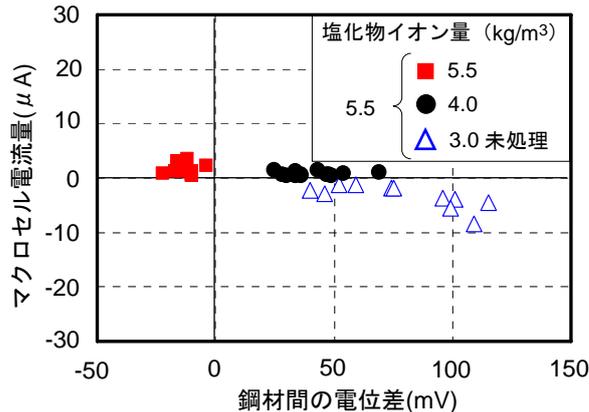


図-9 電位差と電流量の関係 (7~30 日目)

表-4 脱塩処理の条件と残留塩分量

電流密度 (A/m ²)	期間 (Week)	全塩分量 (kg/m ³)	可溶性塩分量 (kg/m ³)	プロット
1.0	2	7.2	3.2	◆
	4	5.5	2.2	■
	8	4.0	1.7	▲
2.0	8	2.7	1.0	●

表-5 脱塩処理の条件と残留塩分量

積算電流密度 (A/m ² ×week)	残留塩分量 (kg/m ³)	プロット
2.0	7.2	◇
4.0	5.5	□
8.0	4.0	▲

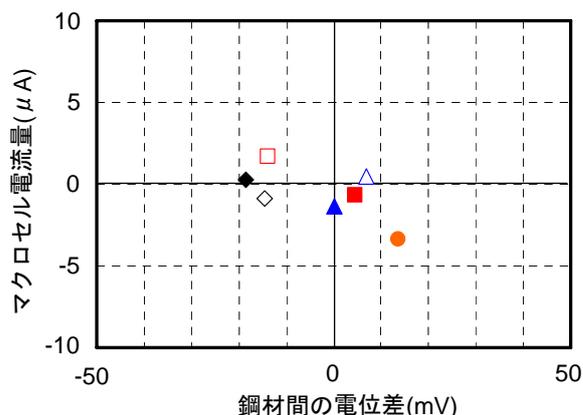


図-10 電位差と電流量の関係 (7~30 日目)

とんどが±2μA 以下であり、電位差の符号と電流量の符号も一致していないため、今回観測された電流は腐食反応に伴う電流ではないと推測される。したがって、可溶

性塩化物イオンの減少に起因すると推測される防食効果は確認できなかった。

5. まとめ

投入塩分と脱塩条件を変化させた供試体でマクロセルを形成し、マクロセル間の電位差と電流量から脱塩工法の防食効果を検討した今回の実験では、以下のことが確認された。

(1) 脱塩処理を行なった場合、残量塩分が多く、不動態が形成されない環境であっても、アノード反応に対する抵抗性は大きくなり、防食効果が発揮された。

(2) 脱塩処理の有無、脱塩条件に拘らず、全塩化物イオン量が同程度であれば、マクロセルの電位差が小さく、腐食電流はほとんど流れなかった。

謝辞

塩分分析を行うにあたり新日鐵高炉セメント株式会社 伊代田岳史氏より多大なご協力とご指導を頂きました。ここに付記し、感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 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. 5, No.1, pp.829-834, 1993
- 2) 芦田公伸ほか：電気化学的脱塩工法を適用した橋脚の 10 年間の追跡調査，コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.831-836, 2004
- 3) 上田隆雄ほか：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
- 4) 丸屋剛ほか：液相および固相の分析による結合材の耐久性評価に関する研究，土木学会論文集, No.478/V-21, pp.41-50, 1993.11
- 5) 土木学会：コンクリート標準示方書，設計編，p.120 2008