

# 論文 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

中山 一秀\*<sup>1</sup>・上田 隆雄\*<sup>2</sup>・七澤 章\*<sup>3</sup>・塚越 雅幸\*<sup>4</sup>

**要旨:** 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を適用した後に、表面保護工法を適用した場合の補修・防食効果については不明な点が多い。特に通電後のコンクリート内部からの高アルカリ性電解液の影響などにより表面保護材料が比較的早期に劣化する場合もあることから、表面保護材の耐久性の把握も課題となっている。そこで本研究では、通電後の鉄筋コンクリート供試体に各種表面保護工法を適用し、これらの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持続性について実験的検討を実施した。この結果、表面保護材の種類によって通電後の鉄筋復極速度が大きく異なることがわかった。

**キーワード:** 脱塩工法, 再アルカリ化工法, 表面保護工法, 防食効果, 電気化学的鉄筋腐食指標

## 1. はじめに

中性化や塩害によるコンクリート中の鉄筋腐食に対する補修工法として、電気化学的防食工法である再アルカリ化工法および脱塩工法が注目され、徐々に施工実績も増加している<sup>1)</sup>。電気防食工法も含めてこれらの電気化学的防食工法は新しい手法であるために、長期的な補修・防食効果の持続性に関するデータは不足している<sup>2)</sup>ものの、最近では脱塩工法や再アルカリ化工法の適用後20年程度経過しても良好な補修効果を維持している報告も見られる<sup>3)4)</sup>。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。

一方、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<sup>-</sup>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<sup>5)6)</sup>。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<sup>7)</sup>。これまでの検討の結果、表面保護適用後比較的短期間における各種電気化学的指標の値から、表面保護の適用によってコンクリート中の含水状態が大きく変化し、特に再アルカリ化工法適用後にシラン系含浸材を塗布した場合に、表面付近の高いpHの影響で無

通電の場合より撥水効果が低下する現象が確認された。

そこで本研究では、上述の通電後表面保護を適用した鉄筋コンクリート供試体を促進中性化環境または塩水噴霧環境で保管し、種々の電気化学的指標を定期的に測定することで、通電後の表面保護材の耐久性とコンクリート中鉄筋防食効果の持続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、コンクリートの水セメント比は、60%とした。再アルカリ化工法を適用したコンクリート中には、発錆限界濃度程度の2.0 kg/m<sup>3</sup>、脱塩工法を適用したコンクリートには厳しい鉄筋腐食環境を想定し8.0 kg/m<sup>3</sup>のCl<sup>-</sup>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/cm<sup>3</sup>, 比表面積:3280 cm<sup>2</sup>/g)、細骨材は鳴門市撫養町産砕砂(密度:2.56 g/cm<sup>3</sup>, F.M.:2.79)、粗骨材は鳴門市撫養町産砕石(密度:2.55 g/cm<sup>3</sup>, 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。

### 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100×100×250 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

\*1 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 (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)

\*4 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助教 工博 (正会員)

表-1 コンクリートの配合

適用工法	W/C	s/a	G <sub>max</sub> (mm)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )						
				C	W	S	G	AE 減水剤	AE 助剤	NaCl
再アルカリ化	60	48	15	300	180	816	826	0.9	0.019	3.3
脱塩										13.2

表-2 コンクリートのフレッシュ性状と28日強度

適用工法	スランプ (cm)	空気量 (%)	28日強度 (N/mm <sup>2</sup> )
再アルカリ化	16.0	4.0	29.6
脱塩	13.0	5.0	37.6

表-3 表面保護工の内訳

種類	材料構成
有機系	耐湿潤性エポキシ樹脂
無機系	アクリル樹脂系ポリマーセメント モルタル
含浸系	シラン・シロキサン系高性能浸透性 吸水防止材

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。再アルカリ化工法を想定した通電では、電流密度はコンクリート表面に対して1.0 A/m<sup>2</sup>、通電期間は2週間とし、供試体を電解液である1.5NのK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液中に浸漬して行った。脱塩工法を想定した通電では、電流密度は1.0 A/m<sup>2</sup>、通電期間は8週間とし、電解液は0.1NのLi<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>溶液を用いた。なお、それぞれの場合について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

通電が終了した供試体については、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8%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、エポキシ樹脂が4.1 N/m<sup>2</sup>（母材破壊）、ポリマーセメントモルタル（以下PCMとする）が1.1 N/m<sup>2</sup>（凝集破壊）であり、シラン系含浸材の含浸深さは7.3 mmで水滴接触角は128°であった。水滴接触角は直径約2 mm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。

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促進劣化環境で保管した。再アルカリ化供試体は促進中性化環境（20℃、60%R.H.、CO<sub>2</sub>濃度5%）、脱塩供試体は塩水噴霧環境（35℃、5%NaCl溶液を噴霧21hrと乾燥3hrの繰返し）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2 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 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。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. 表面保護材の物性変化

### 3.1 外観

10ヶ月間の促進中性化を行った供試体の外観観察を行った結果、表面保護種類および再アルカリ化適用の有無に関わらず、すべての供試体について促進中性化前から大きな変化は見られなかった。これに対して、9ヶ月間の塩水噴霧を行った供試体は、表面保護材の浮き、膨れ、剥離といった大きな変化は見られないものの、PCMが若干白っぽく変色し、エポキシ樹脂表面の光沢が失われていた。ただし、このような変化は脱塩処理の有無に

関わらず見られたことから、通電の影響ではなく、表面からの塩水噴霧供給の影響であるものと考えられる。

### 3.2 シラン系含浸材の物性変化

シラン系含浸材を塗布した供試体について、含浸材塗布面に落とした水滴接触角の経時変化を図-1に示す。著者らの既往の検討<sup>7)</sup>では、劣化促進開始直後において、脱塩供試体よりも再アルカリ化供試体の方が、通電による接触角低下が大きいことが示された。再アルカリ化通電供試体に関しては、促進中性化環境下で接触角が徐々に大きくなっており、無通電供試体との差を縮めながら撥水効果を保持していると言える。これに対して、脱塩供試体に関しては、通電の有無による差は小さいものの、塩水噴霧開始後1ヶ月程度で接触角が大きく低下している。前述したように、塩水噴霧供試体は、PCM保護供試体およびエポキシ樹脂塗布供試体ともに、表面の変色や光沢消失が見られたことから、塩水噴霧による物理的・化学的影響によって、コンクリート表面における撥水層が急速に劣化したものと推定される。

表面保護なし供試体とシラン含浸供試体について保護面から測定したコンクリート抵抗の経時変化を図-2に示す。図-2の上図は促進中性化を行った供試体、下図は塩水噴霧を行った供試体の結果を示している。これより、促進中性化供試体については、再アルカリ化通電を行った場合にシラン含浸による保護効果（ここでは保護なし供試体とシラン含浸供試体のコンクリート抵抗の差と定義）が低下している。この原因として、これまでの検討<sup>7)</sup>で指摘したような、再アルカリ化通電後のコンクリート表面付近の $K^+$ 集積による高アルカリ濃度状態が考えられる。また、この促進中性化供試体に関しては、図-1に示した水滴接触角の経時変化の傾向ともよく整合した結果が得られていると言える。これに対して、塩水噴霧供試体に関しては、脱塩通電供試体のシラン含浸による保護効果が無通電の場合よりも大きな値で推移しており、図-1に示したような、塩水噴霧に伴うコンクリート抵抗の大幅な低下も見られない。これより、塩水噴霧の作用を受けることで、水滴接触角で測定されるようなコンクリート表面の撥水効果は比較的早期に失われるが、コンクリート内部の含浸層による表面保護効果は持続し、そのような効果は脱塩処理を行っても短期間で低下することはないものと考えられる。

## 4. 通電後の鉄筋防食効果

### 4.1 再アルカリ化供試体（促進中性化）

再アルカリ化供試体に関して、表面保護施工後の促進中性化期間中における電気化学的腐食指標経時変化を図-3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。再アルカリ化供試体は無通電でも初期

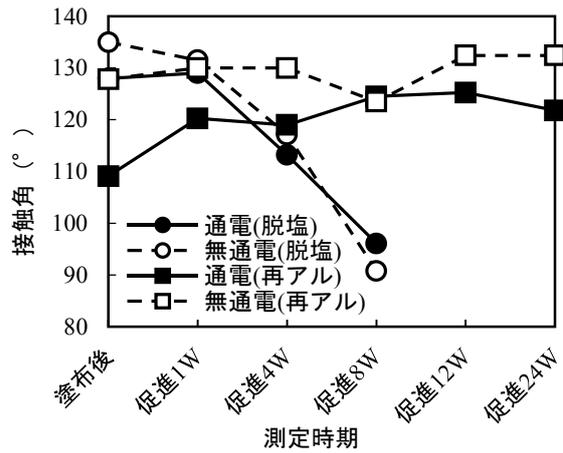


図-1 含浸材塗布面における水滴接触角の変化

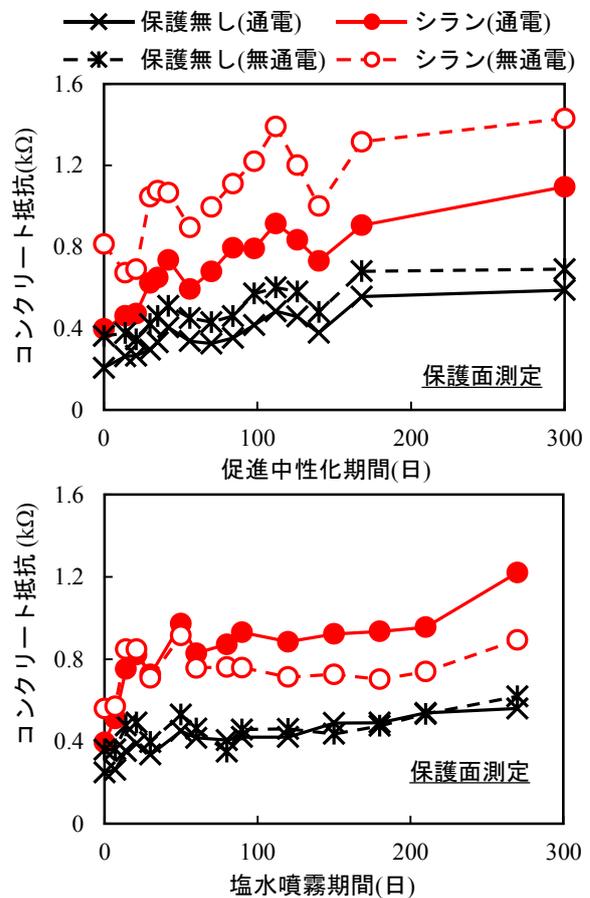


図-2 促進劣化環境にある含浸材塗布供試体のコンクリート抵抗経時変化（保護面測定）

混入  $Cl^-$ 濃度が低いこともあり、促進中性化期間を通じて腐食傾向は認められず、通電の有無、表面保護種類によらず、ASTM C876-91の判定基準における非腐食領域に相当する $-0.09$  V vs Ag/AgClよりも貴な自然電位を示している。この中でも表面保護なし供試体とシラン含浸供試体は、特に貴な電位となっているが、これは、促進中性化によるコンクリートの乾燥が他の表面保護供試

体よりも進行したことによるものと考えられる。また、再アルカリ化通電を行った供試体も、無通電供試体と同程度かそれ以上に貴な電位を示しており、通電期間が2週間と短いこともあり、通電後の鉄筋不動態被膜の再生は十分進んでいるものと考えられる。

これに対して、分極抵抗は通電の影響が大きく、10ヶ月間の促進中性化を行っても、分極抵抗は通電直後の小さい値を保持した状態が続いている。一般に、脱塩や再アルカリ化を行った供試体中の鉄筋は、通電時に大きくカソード分極されるために、 $-1\text{ V vs Ag/AgCl}$ 程度の卑な電位を取り、分極抵抗は非常に小さな値となるが、その後の酸素の供給に伴って、不動態被膜が再生し、自然電位と分極抵抗が大きくなる<sup>2), 3)</sup>。この場合、自然電位は十分に貴変しているにも関わらず、分極抵抗が小さい値を保持しているが、この原因として、通電前の鉄筋腐食状態の影響が考えられる。すなわち、今回の再アルカリ化供試体は、初期混入 $\text{Cl}^-$ 量が $2.0\text{ kg/m}^3$ と小さい上に、中性化もしていない比較的健全なコンクリートであったため、再アルカリ化処理が過防食状態を形成し、鉄筋に与える電場の影響が長期間持続することで分極抵抗の上昇を抑制したものと推定される。

コンクリート抵抗については、コンクリートの含水状態に影響を強く受けるが、特に保護なし供試体とシラン含浸した無通電供試体は乾燥の影響で大きな値を示している。これに対して、シラン含浸した再アルカリ化通電供試体は、他の通電供試体と同程度の比較的小さい値を保持していることから、図-2に示したように、再アルカリ化処理によって、シラン含浸による効果が低下し、コンクリートの乾燥が進んでいないものと考えられる。

#### 4.2 脱塩供試体（塩水噴霧）

脱塩供試体に関して、表面保護施工後の塩水噴霧期間中における電気化学的腐食指標経時変化を図-4に示す。脱塩供試体は初期混入 $\text{Cl}^-$ 量が $8.0\text{ kg/m}^3$ と大きいため、無通電供試体は、塩水噴霧開始時から鉄筋腐食状態であり、自然電位はASTM判定基準の腐食領域である $-0.24\text{ V vs Ag/AgCl}$ よりも卑な値となっている。また、塩水噴霧期間中の自然電位については、表面保護種類による影響は見られないが、分極抵抗に関しては、シラン含浸供試体やエポキシ樹脂塗布供試体の値が保護なし供試体の値よりも大きい傾向を示している。一般に多量の $\text{Cl}^-$ を内在する状態で表面保護を行っても大きな鉄筋防食効果は期待できないが、この2種類の表面保護供試体に関しては、保護なし供試体よりもコンクリート抵抗が増大しており、このことが鉄筋腐食速度の逆数に比例する分極抵抗の増大に寄与したものと考えられる。シラン含浸供試体については、コンクリートの乾燥を促進したこと、エポキシ樹脂塗布供試体については、塩水の浸入

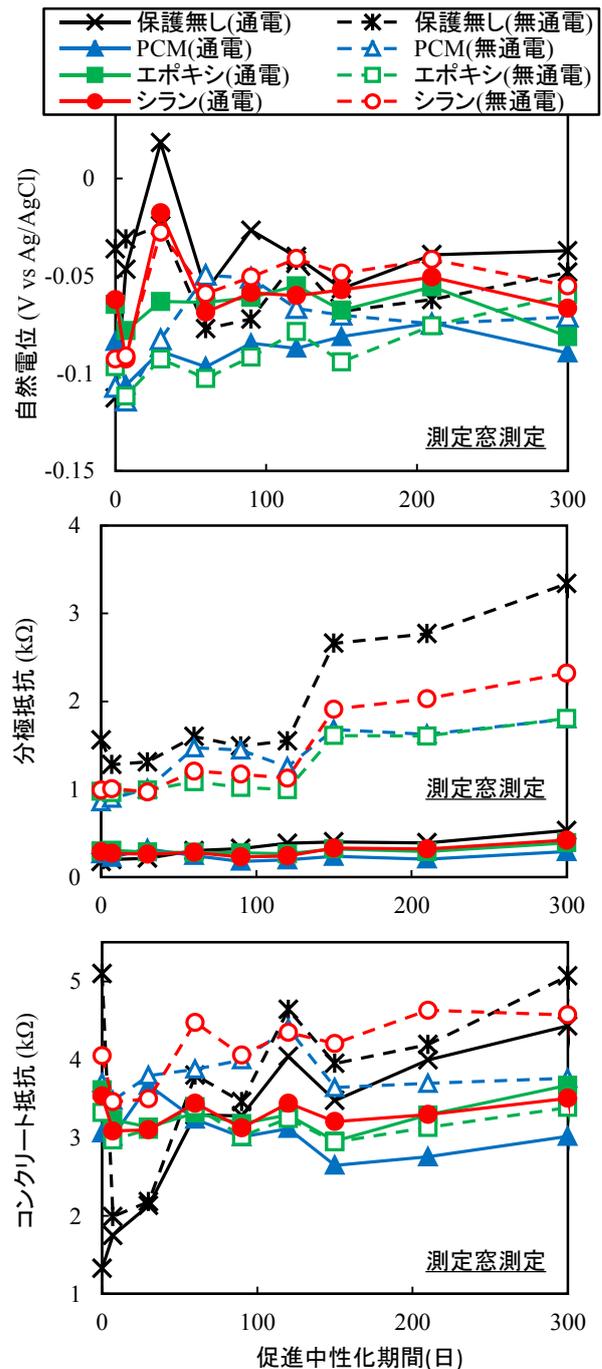


図-3 表面保護施工後の促進中性化期間中における電気化学的腐食指標経時変化（測定窓測定）

を遮断したことが、コンクリート抵抗の増大につながったものと推定される。これに対して、PCM保護供試体については、シラン含浸供試体のようなコンクリートの乾燥促進は期待できず、エポキシ樹脂塗布供試体ほどの遮水性も無いことから、保護なし供試体と同程度の分極抵抗やコンクリート抵抗値を示したものと考えられる。

脱塩通電供試体に関しては、通電期間が8週間と再アルカリ化処理より長いこともあり、通電の影響が強く表れている。すなわち、塩水噴霧開始時においては、表面

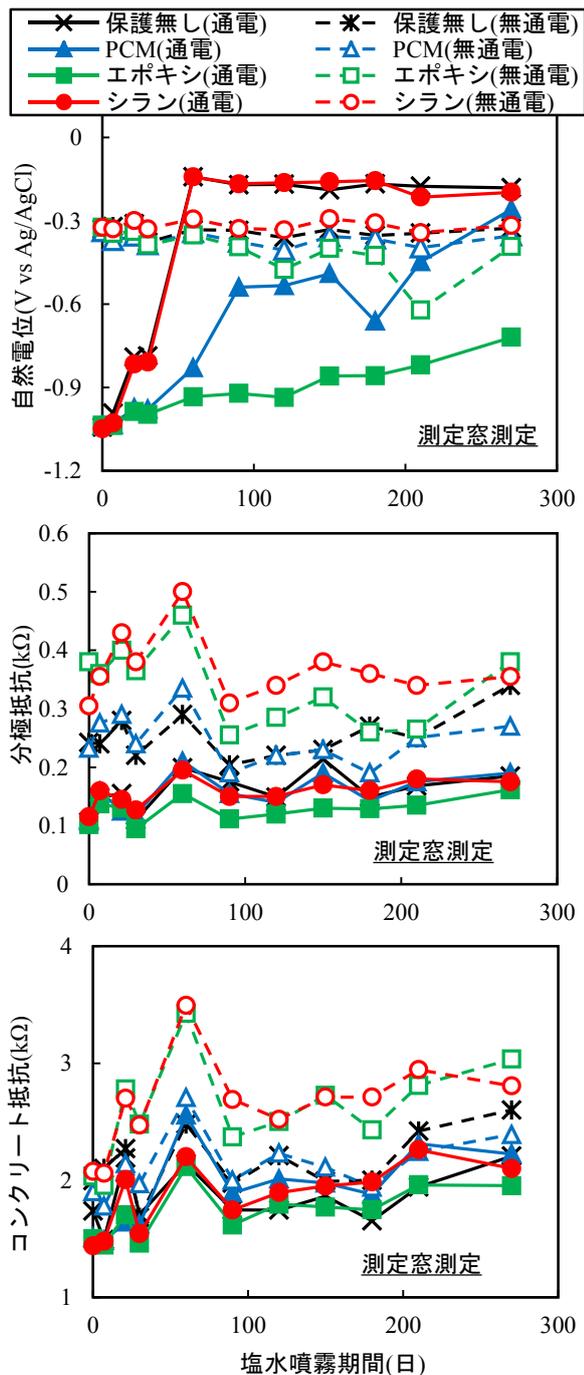


図-4 表面保護施工後の塩水噴霧期間中における電気化学的腐食指標経時変化

保護種類に関わらず、 $-1\text{ V}$  程度の自然電位を示している。ただし、塩水噴霧開始後、保護なし供試体とシラン含浸供試体については、速やかに電位が貴変し、無通電供試体よりも貴な電位で安定している。これらの2種類の供試体は、通電後の供試体表面からの酸素供給が容易であることから、通電後の鉄筋不動態被膜の再生が速やかに進行したものと考えられる。これらの供試体に遅れて、PCM 保護供試体の電位上昇が始まり、9ヶ月の塩水噴霧期間を経て無通電供試体より貴な電位に到達して

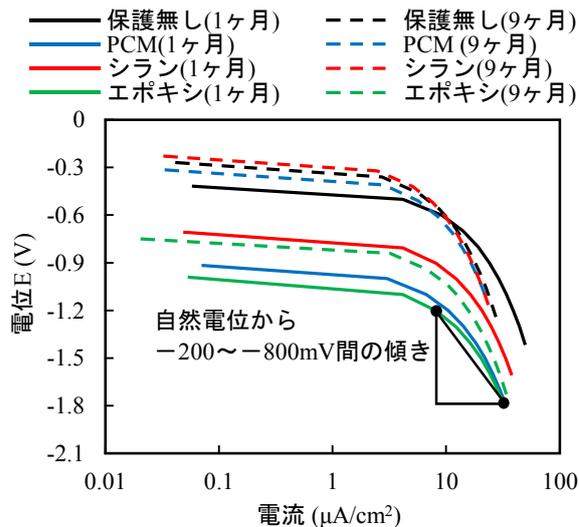


図-5 塩水噴霧開始後1ヶ月および9ヶ月におけるカソード分極曲線（通電供試体）

いる。さらに遅れてエポキシ樹脂塗布供試体の電位がゆっくり貴変しているが、9ヶ月の塩水噴霧期間を経ても $-0.8\text{ V}$ の電位に留まっている。このような鉄筋再不動態化の速度は、表面保護材料の酸素透過性能の影響を強く受けているものと考えられ、エポキシ樹脂のような酸素透過性の小さい材料を塗布した場合には、酸化被膜である鉄筋不動態被膜の再生に長い時間がかかることがわかる。これに対して、分極抵抗やコンクリート抵抗は、促進中性化の場合と同様に、通電の影響によって小さい値を持続的に示している。表面保護種類の影響は小さいが、分極抵抗に関しては、エポキシ樹脂塗布供試体の値が若干小さく、コンクリート抵抗に関しては、シラン含浸供試体とPCM 保護供試体の値が若干大きいようである。このような通電供試体の防食効果を評価するにあたって、電場の影響が長期間残る場合には、図-4で示したような一般的な電気化学的鉄筋腐食指標では、防食状態を保持しているのか、再劣化が始まっているのか、の判断が難しいと言える。そこで、次節4.3では、分極曲線の変化で通電後の防食効果評価を試みる。

#### 4.3 分極曲線による評価

塩水噴霧を行った脱塩通電供試体中鉄筋の噴霧開始1ヶ月および9ヶ月時点におけるカソード分極曲線を図-5に示す。一般にカソード分極曲線は、鉄筋近傍の酸素供給状況に依存し、酸素供給量が大きくなると、曲線は電流値の大きい右側にシフトし、曲線の変曲点より右側の直線部分の傾きがカソード分極抵抗に相当する。図-5より、各表面保護種類のカソード分極曲線は、塩水噴霧期間が長くなることで電位の高い方向にシフトするとともに、曲線変曲点より右側部分の勾配が立ち上がっていることがわかる。そこで、変曲点右側の勾配を定量

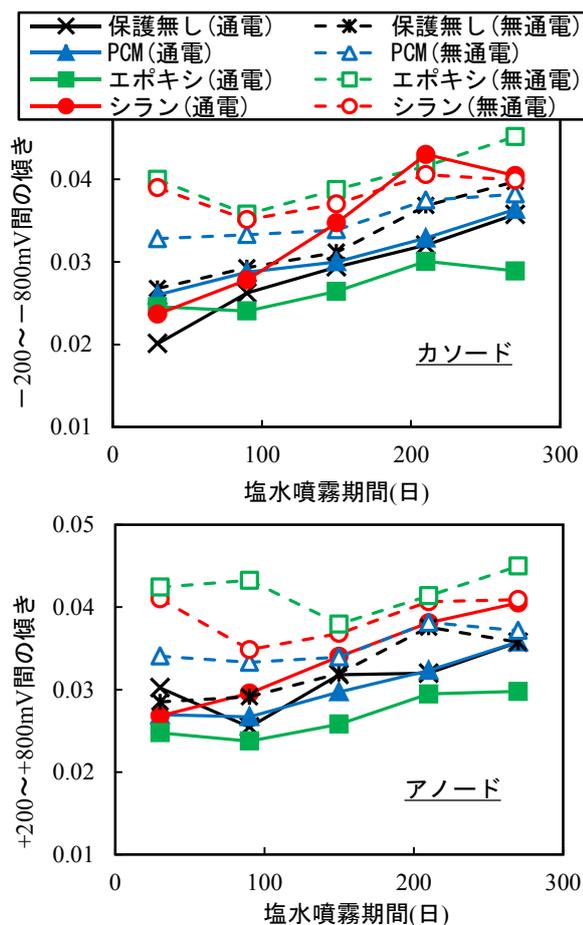


図-6 カソード分極曲線およびアノード分極曲線における勾配指標の塩水噴霧期間中における経時変化

的に把握するために、自然電位から 200 mV カソード分極させた点と 800 mV カソード分極させた点を直線で結んだ時の勾配を算出した。図-5 に一例として、エポキシ樹脂塗布供試体の噴霧 1 ヶ月における分極曲線における勾配を示している。また、アノード分極曲線についても、同様の方法で勾配指標を算出した。

塩水噴霧供試体中鉄筋の分極曲線から算出した勾配指標の経時変化を図-6 に示す。これによると、無通電供試体の値に対して、通電供試体は、アノード分極勾配、カソード分極勾配ともに、塩水噴霧開始時は小さく、その後徐々に大きくなっている。特に、カソード分極勾配の変化は大きく、シラン含浸通電供試体については無通電供試体と同水準まで回復していることが分かる。これに対して、エポキシ樹脂塗布通電供試体は、カソード、アノードともに勾配指標は小さい値となっている。図-4 に示した分極抵抗では、通電供試体に関して表面保護種類の違いによる差が見られなかったが、図-6 に示したように、カソードとアノードの分極曲線を分析することで、通電後の表面保護の影響も含めた、コンクリート中の鉄筋状態変化をより詳細に把握できる可能性があるものと考えられる。

## 6. まとめ

本研究結果をまとめると次のようになる。

- (1) 再アルカリ化工法適用後にシラン系含浸材を塗布した供試体は、無通電のシラン系含浸材塗布供試体よりも表面保護効果が低下したが、10 ヶ月間の促進中性化期間中、水滴接触角で表現される表面撥水効果が持続した。
- (2) 脱塩工法適用後にシラン系含浸材を塗布した供試体は、塩水噴霧開始後早期に、表面撥水効果が低下したが、9 ヶ月間の塩水噴霧期間を通じて、無通電のシラン系含浸材塗布供試体よりも大きな表面保護効果が持続した。
- (3) 脱塩通電後に、表面保護を行い、塩水噴霧を行った結果、保護なし供試体とシラン含浸供試体は自然電位が速やかに貴変したのに対して、PCM 保護供試体およびエポキシ樹脂塗布供試体は電位回復が遅れる傾向を示した。このような表面保護種類の違いに起因する酸素供給状況の違いは分極曲線の経時変化からも確認された。

## 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) 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
- 3) 芦田公伸, 石橋孝一, 七澤 章, 松久保博敬: 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, 2004.7
- 4) 野村倫一, 石橋昌史, 七澤 章: 17 年経過した脱塩・再アルカリ化工法の効果, コンクリート工学年次論文集, Vol. 34, No. 1, pp. 1672-1677, 2012.7
- 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) 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
- 7) 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
- 8) 大即信明 他: コンクリート中の鉄筋腐食に及ぼす塩素の影響に関する研究, 港湾空港技術研究所報告, Vol.24, No.3, 1985