

論文 表面保護効果を付与した電解液を用いたコンクリート構造物の脱塩工法に関する基礎的検討

高田 悠生*1・中山 一秀*2・岩波 光保*3

要旨：脱塩工法に用いる電解液に表面含浸材を添加して通電を行う手法を提案し、脱塩期間中に表面保護工を兼ねることで作業時間の短縮と電解液の電気浸透に伴うコンクリートの改質効果の向上を試みた。けい酸塩系およびシラン・シロキサン系の2種の表面含浸材を添加した電解液を用いて脱塩工法を模した通電実験を行い、塩化物イオン抽出効果と表面保護効果について検討した。その結果、標準的な電解液を用いて21日間の脱塩処理をした後に、続けてシラン・シロキサン系表面含浸材添加電解液を用いて7日間脱塩処理することで、十分な塩化物イオン抽出効果と塗布時と同等以上の表面保護効果が得られた。

キーワード：脱塩工法, 電解液, 表面保護効果, 表面含浸材

1. はじめに

電気化学的防食工法の一つである脱塩工法は、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供給することで、コンクリート中の塩化物イオンを抽出し鋼材腐食環境を改善する補修工法である¹⁾。脱塩工法の補修効果に関する長期的なデータは多くないものの、脱塩工法適用後20年程度経過しても良好な補修効果が持続している報告事例²⁾がある。一方で、脱塩後に外部環境から塩化物イオンがコンクリート中へ再侵入する可能性があることも報告されている³⁾。このような塩化物イオンの再侵入を抑制することができれば、より長期的な補修効果の持続が期待できることから、2020年に改訂された電気化学的防食工法指針⁴⁾では脱塩後のコンクリート表面に表面保護工を行うことを標準としている。

脱塩後に適用する表面保護材には、脱塩後のコンクリート表面が高pHかつ高湿潤状態にあるため、耐アルカリ性および耐湿潤性が求められる⁵⁾。著者らは、脱塩処理を施した鉄筋コンクリート試験体に対して表面含浸材を含む各種表面保護材を施工した場合の補修効果と表面保護材の耐久性について検討を進めている。既報⁶⁾では、表面含浸材としてシラン・シロキサン系表面含浸材を併用した場合、脱塩後の補修効果持続性が向上する可能性を示した。

一方で、脱塩後に表面含浸工を併用する場合、8週間程度の脱塩処理期間の後にコンクリート表面を乾燥させ表面含水率を調整するための時間を要し、天候やコンクリートの品質によっては工期の延長が懸念される。また、表面含浸材は無色透明であるためコンクリートの外観を変化させないという利点がある一方で、上面や側面に塗

布した場合に液だれによる塗りむらや塗り残しが生じる可能性⁷⁾も指摘されている。

このような課題に対して、本研究では、表面含浸材を添加した電解液を用いた脱塩方法について実験的に検討した。本方法は、脱塩期間中に脱塩効果と表面保護効果を同時に得ることで、工期の短縮と塗り残し対策を図ったものである。電気化学的補修時に用いる電解液にコンクリートの改質効果を副次的に付与させる研究事例として、たとえば久保ら⁸⁾は、アミン系の防錆剤を電気化学的にコンクリート中に注入する方法を提案しており、40年以上に渡り中性化環境下にあった実構造物に対して適用した場合でも良好な腐食抑制効果が得られたことを報告している。電解液に表面含浸材を添加した本検討においても、通電に伴う電解液の電気浸透により、表面含浸材を直接コンクリート表面に塗布する場合と比較して、コンクリートの改質効果が向上することを期待した。

検討方法として、鉄筋を埋設したモルタル試験体に表面含浸材添加電解液を用いた脱塩処理を実施した後、脱塩効果および表面保護効果を評価した。また、電気浸透の大きさや方向に影響を及ぼすと考えられる電解液のpH⁹⁾や添加する表面含浸材の種類、添加する時期を検討項目とした。

2. 実験概要

本研究の実験フロー図を図-1に示す。

2.1 使用材料および試験体作製

試験体の概要を図-2(A)に示す。φ50 mm×100 mmの円柱モルタル試験体とし、φ50 mm面の中央にD6鉄筋を1本配した。モルタルはW/C=55%, S/C=2.5, セメントには早強ポルトランドセメント(密度3.14 g/cm³,

*1 東京工業大学 環境・社会理工学院 土木・環境工学系 (学生会員)

*2 東京工業大学 環境・社会理工学院助教 土木・環境工学系 博(工) (正会員)

*3 東京工業大学 環境・社会理工学院教授 土木・環境工学系 博(工) (正会員)

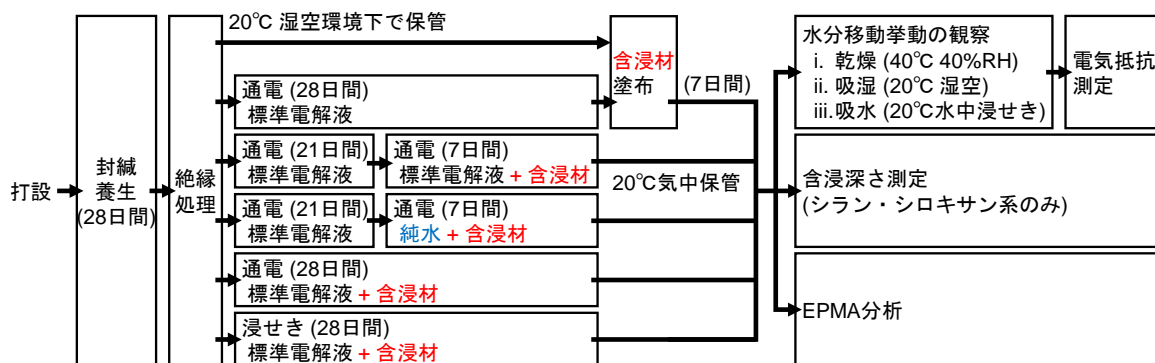


図-1 実験フロー

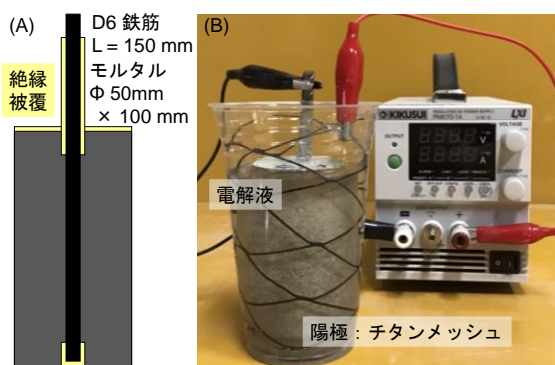


図-2 試験体・通電試験概要

比表面積 4590 cm²/g) を用い、細骨材には東京都八王子市美山町産砕砂 (表乾密度 2.64 g/cm³, 粗粒率 3.01) を用いた。厳しい塩害環境を想定し、モルタル中に含有される塩化物イオン量が 8.1 kg/m³ となるよう練混ぜ水に塩化ナトリウムを添加した。通電時の短絡を避けるため、D6 鉄筋のリード線接続部を除く露出部およびモルタル上下端部より 10mm 内側までをエポキシ樹脂で絶縁処理した。打設翌日に脱塩し封緘養生を 28 日間行ったのち、通電面を限定するため φ50 mm のモルタル面をエポキシ樹脂で被覆した。

2.2 表面含浸材を添加した電解液を用いた脱塩処理

試験体一覧を表-1 に、脱塩工法を模した通電試験の概要を図-2 (B) に示す。電解液を注いだポリプロピレン製容器内に試験体を浸せきさせ、試験体の周囲にチタンメッシュからなる陽極を配した。通電は直流電源装置 1 台につき試験体 5 体を直列に接続し、モルタル表面積に対して定電流 2.0 A/m² を 28 日間供給した。標準となる電解液には、既往の研究³⁾を参考に飽和炭酸リチウム溶液を用いた (凡例: D)。

(1) 電解液に添加する表面含浸材の種類と濃度

本実験で用いた表面含浸材を表-2 に示す。電解液に添加する表面含浸材は表-2 に示すけい酸塩系およびシラン・シロキサン系の 2 通りとした。標準電解液である飽和炭酸リチウム溶液に、炭酸リチウムを除いた溶液の質量に対しけい酸塩系を 7.5%, シラン・シロキサン系

表-1 試験体一覧

記号	通電の有無	電解液種類		含浸材塗布
		通電21日目まで	通電21日目から28日目まで	
N	無通電	なし (20°C 湿空環境下で静置)		なし
N-AL				けい酸リチウム
N-AS				シラン・シロキサン
SL		飽和 Li ₂ CO ₃ aq + けい酸リチウム ^{*1}		なし
SS		飽和 Li ₂ CO ₃ aq + シラン・シロキサン ^{*2}		
D	定電流 2.0 A/m ²	飽和 Li ₂ CO ₃ aq		なし
D-AL				けい酸リチウム
D-AS				シラン・シロキサン
DL		飽和 Li ₂ CO ₃ aq + けい酸リチウム		なし
DS		飽和 Li ₂ CO ₃ aq + シラン・シロキサン		
D-DL(High)		飽和 Li ₂ CO ₃ aq + けい酸リチウム		
D-DL(Low)		純水 + けい酸リチウム		
D-DS(High)		飽和 Li ₂ CO ₃ aq + シラン・シロキサン		
D-DS(Low)		純水 + シラン・シロキサン		

上表中 *1 「けい酸リチウム」 ... けい酸リチウム系表面含浸材
*2 「シラン・シロキサン」 ... シラン・シロキサン系表面含浸材

表-2 表面含浸材の種類と使用量

含浸材種類	塗布量 (kg/m ²)	添加量 (mass%)
けい酸リチウム系 (固化型)	0.3	7.5
シラン・シロキサン系	0.2	5.0

を 5.0% それぞれ添加し十分攪拌したものを使用した (凡例: DL および DS)。なお、電解液への表面含浸材添加量はモルタル表面積あたりに換算すると、それぞれの標準塗布量の約 3.2 倍に相当する。

(2) 電解液に表面含浸材を添加する時期と電解液 pH

上述の DL および DS については、通電初日から含浸材添加電解液を用いて 28 日間通電処理を実施した。

一方で、通電に伴い電解液中の表面含浸材由来の成分が電気泳動することで、塩化物イオンの輸率が低くなり、脱塩効率が小さくなる可能性が考えられる。また、電解液中の表面含浸材成分により試験体表層の物質移動抵抗性が向上されたとき、塩化物イオンの抽出を妨げる懸念がある。そこで 28 日間の通電期間のうち、最初の 21 日間は標準電解液で脱塩処理を実施し、残りの 7 日間

は含浸材添加電解液に取替え通電するものを用意した。取替えた含浸材添加電解液は、表面含浸材を標準電解液に添加し pH=13 程度としたもの (D-DL(High)) および D-DS(High) と、けい酸塩系表面含浸材を上水道水に添加し pH=12 程度としたもの (D-DL(Low)) およびシラン・シロキサン系表面含浸材を上水道水に添加し pH=10 程度としたもの (D-DS(Low)) をそれぞれ用意した。これらは、電解液中に存在する表面含浸材に由来する改質成分がセメント硬化体細孔溶液中を移動する駆動力 (電気泳動や電気浸透) に対して、電解液 pH の差異による影響を比較することを目的とした。それぞれの表面含浸材の添加量は DL および DS の添加量と同量である。

(3) 比較用試験体の作製

表面保護効果の比較検討用に、通電処理を実施しない無通電試験体 (N) を作製し、通電期間中は 20°C 湿空環境下で保管した。通電の影響を検討する目的で、28 日間含浸材添加電解液に浸せきさせた試験体 (SL および SS) を作製した。また、無通電試験体および標準電解液を用いて脱塩処理を実施した試験体に対して、それぞれの表面含浸材を直接塗布する試験体 (N-AL, N-AS, および D-AL, D-AS) を作製した。それぞれの表面含浸材は、通電期間終了後にモルタル表面の含水率が高周波容量式水分計の値で約 5% になるまで乾燥させた後に、表-2 に示す塗布量を塗布した。塗布量は塗布前後の試験体質量で管理した。表面含浸材塗布後の養生期間は、20°C 気中環境で 7 日間とした。

2.3 測定項目

(1) 脱塩効果の評価

通電期間中、電解液中の塩化物イオン濃度および pH を定期的に測定した。塩化物イオン濃度は電量滴定法、pH は pH 試験紙を用いて測定した。通電期間中は電解液の蒸発により液面が下がるため、それぞれ標準となる電解液、純水を適宜加え液面の高さが一定となるよう電解液量を管理した。

通電後のモルタル中の塩化物イオン濃度分布を測定するため、EPMA 分析を行った。図-3 に示すように、試験体を長手方向に割裂して鉄筋を取り除き、乾式カッターを用いて割裂片から試料を作製した。分析面は JSCE-G 574 に則り 1000 番以上のサンドペーパーを用いて研磨した。分析条件は、加速電圧 15 kV、照射電流 100 nA、プローブ径 100 μm、単位測定時間 40 ms とし、観察対象は試験体上下端 25 mm を除外した中央部とした。

(2) 表面保護効果の評価

表面含浸材によって改質されたモルタル中の水分移動抵抗性を評価することを目的に、試験体を 40°C 40%R.H.環境で 21 日間乾燥させた後、20°C 90%R.H.環境で 2 日間吸湿、20°C 水中浸せきで 3 日間吸水させた。こ

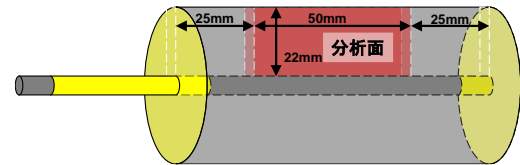


図-3 EPMA 分析試料の作製

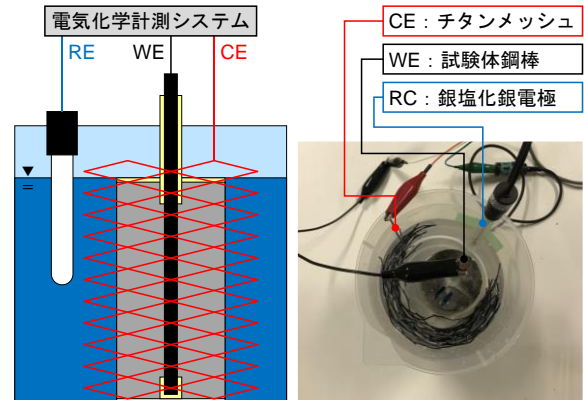


図-4 電気抵抗測定

の期間中、試験体質量の増減を記録した。

前述の吸水過程を経た試験体の電気抵抗を測定した。図-4 に示す測定装置を用いて交流インピーダンス測定を行い、溶液抵抗として得られる値を比較することで相対的な表面保護効果の把握を試みた。事前のインピーダンススペクトル測定より、溶液抵抗には 1000 Hz 時のインピーダンス値を用いることとした。また、シラン・シロキサン系表面含浸材を用いた試験体に対しては、JSCE-K 571 表面含浸材の試験方法 (案) を参考に、乾燥した試験体を割裂し、1 分間水中に浸せきして含浸深さを測定した。

3. 結果と考察

3.1 脱塩効果

通電期間中の電解液 pH の経時変化を図-5 に示す。塩素ガスの発生を防ぐため、電解液の pH は通電期間中 8 以上の値を維持することが求められる¹⁾。図-5 より、通電時間の経過に伴い pH が低下しているものの、D-DS(Low)を除く全ての電解液で、通電期間中 pH=8 以上の値を保持した。一方で、通電 21 日目からシラン・シロキサン系含浸材添加電解液を用いた D-DS(Low)は、7 日間の通電で pH=7 まで低下した。本検討においては塩素ガスの発生は確認されなかったものの、抽出される塩化物イオンの量や通電期間によっては、pH 保持剤を添加する等の調整が必要である。

通電期間中の電解液中の塩化物イオン濃度の経時変化を図-6 に示す。また、式[1]を用いて算出した塩化物イオンの輸率の経時変化を図-7 に示す。

$$t_{Cl} = (m_t \cdot F / I \cdot t) \times 100 \quad [1]$$

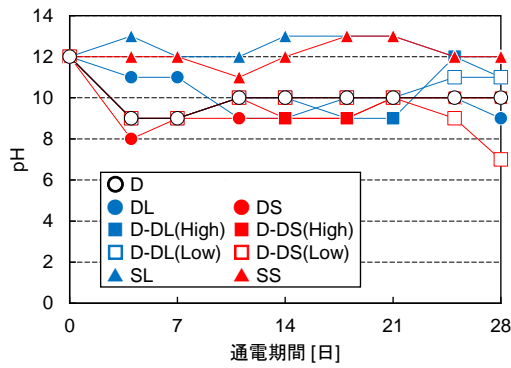


図-5 通電期間中の電解液の pH

ここに、 t_{Cl} : 塩化物イオンの輸率 [%], I : 印加電流 [A], t : 通電時間 [sec], m_t : t における抽出された塩化物イオン量 [mol], F : ファラデー定数 [96500 C/mol] である。

図-6 より、含浸材添加電解液を用いて通電を行った DL, D-DS, D-DL(Low), D-DS(Low)において、いずれも標準電解液を用いて通電した Dと比較して、およそ 88~92%程度の塩化物イオン抽出効果が得られたが、DSではおよそ 66%程度に留まった。一方で、DSの塩化物イオン抽出効果は通電 7日ごろを境に低下している挙動がみられた。さらに図-7 から、いずれの条件においても通電初期の輸率が最も大きく、その後通電時間と共に減少する傾向が確認できた。このような傾向は既往研究⁷⁾でも報告されている。また、表面含浸材を添加した電解液を通電初日から用いた場合、輸率が低下する傾向にあり、特にシラン・シロキサン系表面含浸材を添加した DSにおいて通電 14日以降の輸率の低下が顕著であることが分かる。これは、アルカリ性の電解液中にシラン・シロキサン系表面含浸材を添加したことにより、塩化物イオンの他に電荷の移動を担う陰イオンが電解液中に他条件よりも多く存在した可能性や、シラン・シロキサン系表面含浸材による表面改質効果によって塩化物イオン抽出効果が妨げられたことが原因として考えられる。一方で、通電 21日目まで標準電解液を用いて脱塩処理し 21日目から 28日目まで含浸材添加電解液を用いて脱塩処理することで、表面含浸材の種類に関わらず、Dと同程度の輸率が得られることが分かった。

電解液への表面含浸材添加が塩化物イオン抽出効果に与える影響を比較するため、D, DL, DS から試験体各 1体を EPMA 分析に供し、内部の塩化物イオン濃度分布を観察した。EPMA 分析結果、および分析面全体の結果をかぶり深さ直交方向に平均化し得られたかぶり深さ方向の塩化物イオン濃度分布を図-8 に示す。なお、図の左側 (図中白色矢印) が試験体表面、右側が鉄筋側であり、グラフ縦軸はモルタル体積に対する塩化物イオン濃度 (kg/m^3) である。図-8 より、DS ではかぶり深さ 15~20mm の鉄筋近傍の塩化物イオン濃度が他 2条件と

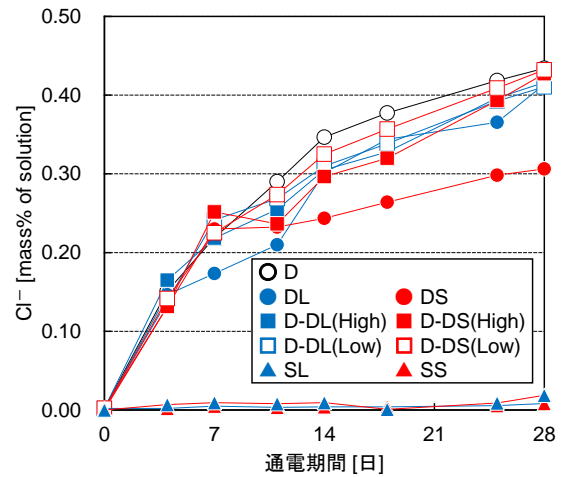


図-6 電解液中の塩化物イオン濃度の経時変化

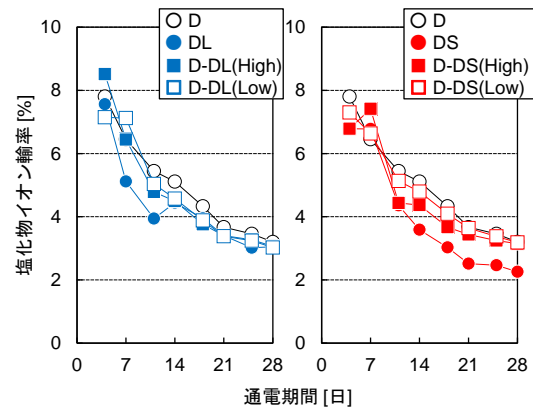


図-7 通電中の塩化物イオンの輸率

比較してやや大きくなっていったものの、いずれの試験体でも鉄筋近傍での塩化物イオン濃度は低くなった。このことは前述の電解液中の塩化物イオン濃度の測定結果と整合していると考えられる。

以上より、今回用いた表面含浸材種およびその濃度では、シラン・シロキサン系含浸材添加電解液を通電初期から用いた場合を除き、含浸材添加電解液を用いた場合でも標準電解液を用いた場合と同程度の塩化物イオン抽出効果を確保できることが明らかとなった。

3.2 表面保護効果

表面含浸材の養生期間終了後、 $40^{\circ}\text{C}40\%\text{RH}$ 環境下で 21日間乾燥、 20°C 湿空環境で 2日間吸湿、 20°C 水中に 3日間浸せきさせたときの質量変化を図-9 に示す。なお、ここでは試験体質量の個体差を考慮し、乾燥による質量減少および吸湿と吸水による質量増加を、湿潤質量比 (式[2]) および乾燥質量比 (式[3]) を用いて比較した。

$$r_s = (m/m_s) \times 100 \quad [2]$$

$$r_d = (m/m_d) \times 100 \quad [3]$$

ここに、 r_s : 湿潤質量比 [%], r_d : 乾燥質量比 [%], m : 試験体質量 [g], m_s : 湿潤質量 (通電期間終了直後の試験体質量) [g], m_d : 乾燥質量 (乾燥過程終了直後の試験体

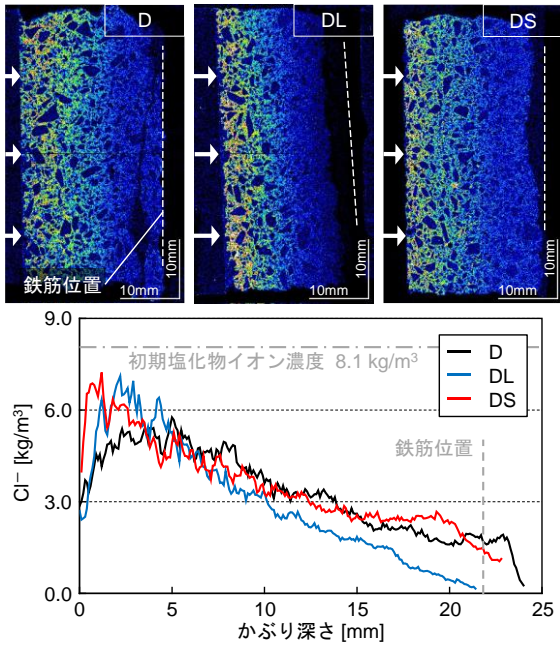


図-8 かぶり部分のモルタル中の塩化物イオン分布

質量) [g]

図-9(a) (d) は乾燥過程, 図-9(b) (e) は吸湿過程, 図-9(c) (f) は吸水過程の質量変化を表している。図-9(a) (d)において, 乾燥期間開始時の湿潤質量比が100%を下回っているが, これは通電期間終了から乾燥過程開始までの9日間に試験体を20°C密閉容器内で保管していたことに由来する。

乾燥過程に着目すると, 表面含浸材を適用しない条件と比較して, 表面含浸材を適用した場合に若干乾燥しにくくなっていることが分かる。吸湿過程は全ての試験体で同様の挙動を示しており, けい酸塩またはシラン・シロキサン系表面含浸材によってモルタルの吸湿性はほ

とんど変化しないと考えられる。一方, 吸水過程に着目すると, NまたはDと比較して, N-AL, SL, N-AS, DS, D-DS(High), D-DS(Low), SS で吸水が抑制されていることが分かる。SLは電解液 pH=12 程度と高い状態を保っていたことに加え, 直接塗布する場合と比較して長期間表面含浸材と触れていたため改質効果が促進されたと考えられる。シラン・シロキサン系表面含浸材を適用したシリーズではその全ての条件で吸水抑制効果がみられた。DS および D-DS(High)の質量増加率は N と比較して約40%抑制された。また, N-AS, D-AS, D-DS(Low), SS は DS および D-DS(High)を上回る吸水抑制効果がみられ, Nと比較して質量増加は81~86%抑制された。すなわち, シラン・シロキサン系表面含浸材を添加した低 pH 電解液を用いて通電した場合, 直接塗布した場合と同程度の吸水抑制効果が期待できることが分かった。

試験体モルタル部電気抵抗の測定結果を図-10に示す。図-10より, シラン・シロキサン系表面含浸材を適用した場合に電気抵抗が大きくなる傾向にある。特に, N-ASおよびD-DS, D-DS(Low)はNまたはDと比較して1~2桁オーダー大きな抵抗値を示した。既報⁸⁾より, シラン・シロキサン系表面含浸材を適用したセメント硬化体の遮塩性と電気抵抗率に相関があることが報告されており, D-DS(Low)については表面含浸材を直接塗布する場合と同程度以上の遮塩性の向上が期待できる。

シラン・シロキサン系表面含浸材を適用した N-AS, D-AS, DS, D-DS(High), D-DS(Low), SSの6条件について, 含浸深さを測定した。測定結果を図-11に示す。図-11より, D-DS(Low)の含浸深さは, DS および D-DS(High)と比較して大きく, D-AS と同程度の含浸深さを示した。これは, シランの加水分解と脱水縮合反応の

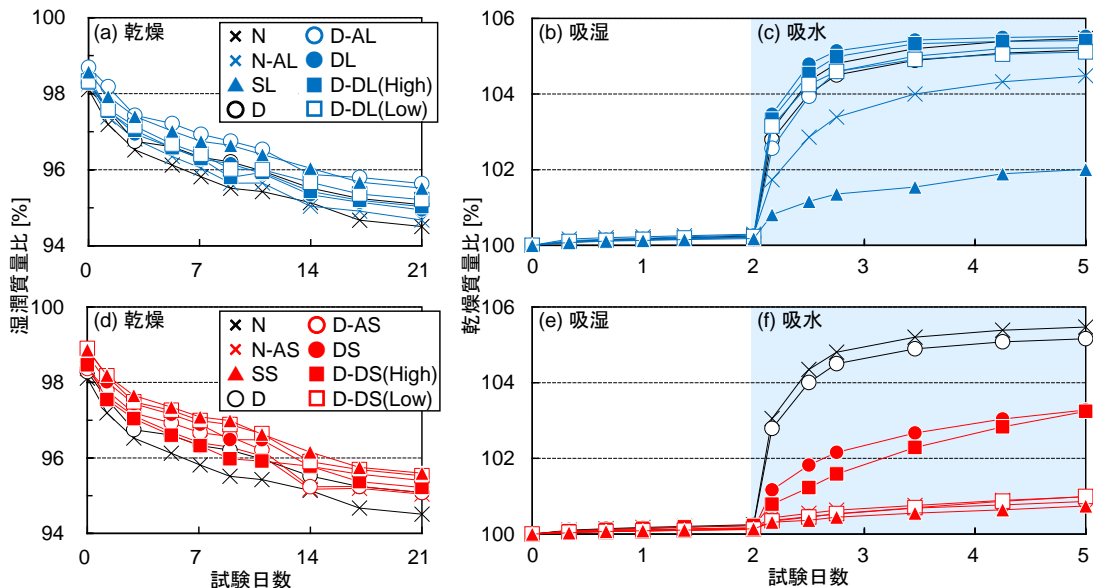


図-9 水分移動に伴う試験体質量変化

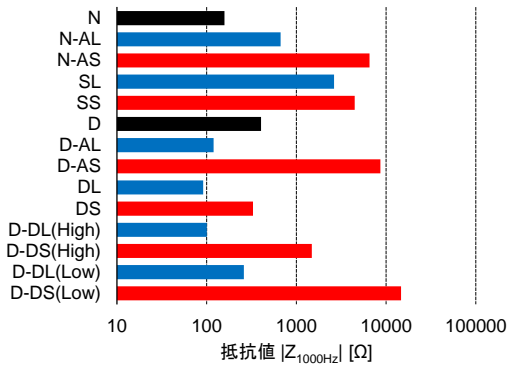


図-10 試験体の電気抵抗値

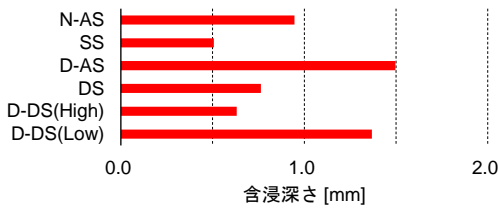


図-11 試験体の含浸深さ

速度が溶媒の pH に影響を受ける⁹⁾ことに起因すると考えられる。図-5 に示した D-DS(Low)の pH 値の経時変化から、シラン・シロキサン系表面含浸材と水道水を混合した電解液の pH は通電期間中 7~10 程度で推移している。すなわち、シラン・シロキサン系表面含浸材と水道水を混合した電解液中のシランの加水分解と脱水縮合反応の速度は比較的遅く、電解液中でモノマーの状態を維持しやすくなり、モルタル中への浸透が容易になったと考えられる。一方で、標準電解液の pH は 12 程度であり、DS および DS(High)の電解液中で速やかに縮合反応が生じオリゴマーを形成したため、モルタル中に浸透しにくくなったと推察される。これは、D-DS(Low)の吸水抑制効果や電気抵抗が DS および DS(High)と比較して向上した結果と整合する。

今後、含浸材添加電解液を用いて脱塩処理したコンクリートの遮塩性ならびに長期耐久性について更なる検討を進める。

4. まとめ

本研究で得られた結果を以下にまとめる。

- 1) けい酸リチウム系表面含浸材を添加した電解液を用いて脱塩処理した場合、標準電解液を用いて脱塩処理した場合と同程度の塩化物イオン抽出効果が得られた。一方で、吸水抑制効果の向上は期待できないことが分かった。
- 2) シラン・シロキサン系表面含浸材を添加した電解液を用いて 28 日間の通電処理する場合、標準電解液を用いて 21 日間の通電処理をした後、含浸材添加電解液を用いて 7 日間の通電処理をすることで、

標準電解液を用いた脱塩処理と同程度の塩化物イオンの抽出効果が得られた。

- 3) 水道水を溶媒としたシラン・シロキサン系表面含浸材添加電解液を用いて通電処理した場合、表面含浸材を適用しない場合と比較して 8 割程度の吸水抑制効果が得られた。また、モルタルの電気抵抗と含浸深さについて、シラン・シロキサン系表面含浸材を通電後に直接塗布した試験体と同程度以上の値を示した。

参考文献

- 1) 土木学会：電気化学的防食工法指針，コンクリートライブラリー157，2020
- 2) 宮口克一，七澤 章，近江 涉，上田隆雄：電気化学的脱塩工法を適用した橋脚の 24 年間の追跡調査，コンクリート構造物の補修・補強・アップグレード論文報告集，Vol.18，pp.459-464，2018
- 3) 辻 悠弥，上田隆雄，中山一秀，七澤 章：電気化学的脱塩後に適用した各種表面保護材の性能評価と補修効果持続性の検討，コンクリート構造物の補修・補強・アップグレード論文報告集，Vol.21，pp.13-18，2021
- 4) 笠井和弘，槇島 修：表面含浸材の塗布方向による効果の違いについて，第 71 回土木学会年次学術講演会講演概要集，第 V 部門，pp.213-214，2016
- 5) Kubo Junichiro, Tanaka Yuji, Page Christopher, Page Mary: Application of electrochemical organic corrosion inhibitor injection to a carbonated reinforced concrete railway viaduct, Construction and Building Materials, Vol. 39, pp. 2-8, 2013
- 6) 金沢貴良，菊地道生，佐伯竜彦，斎藤 豪：セメント系硬化体空隙表面の電気的性質がイオン拡散性に及ぼす影響，セメント・コンクリート論文集，Vol. 67, No. 1, pp. 378-385, 2014
- 7) 大即信明，久田 真，網野貴彦，芦田公伸：鉄筋コンクリート円柱モデル供試体による脱塩工法に関する実験的検討，コンクリート工学論文集，Vol.8, No.1, pp.63-73, 1997
- 8) 長岡修司，中山一秀，岩波光保：電気的特性を用いたシラン・シロキサン系表面含浸材の改質効果の評価方法に関する基礎的研究，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレード論文報告集，Vol. 22, pp. 351-356, 2022
- 9) 鈴木優人，星 博夫，羽村陽平，高谷 哲：ラマン分光分析を用いたシラン・シロキサン系表面含浸材の浸透性評価，コンクリート工学年次論文集，Vol.39, No.1, pp. 1015-1020, 2017