

電気化学的脱塩後の残留塩化物による鋼材腐食性の一考察

株富士ピー・エス 正会員 ○徳光 卓
 電気化学工業㈱ 原 与司人
 九州工業大学 日比野 誠
 長岡技術科学大学 正会員 丸山 久一

1. はじめに

塩害劣化を生じたコンクリート構造物の補修対策として、電気防食や電気化学的脱塩などの「電気化学的防食工法」が注目されている。このうち電気防食工法はコンクリート中の鋼材を陰極として微弱な直流電流を通電することによって鋼材腐食を防止する工法であり、電位の調整によって発錆を直接的に抑制するため、外部電源方式の場合、永続的な通電が必要となる。一方、電気化学的脱塩はコンクリート中の鋼材を陰極として比較的大きな直流電流を通電することによってコンクリート中の塩分を排出させる工法であり、通電が施工期間内のみで良いメリットを有する。

筆者らはこれまでPC橋の脱塩の研究と共に、実橋への適用を行い¹⁾、一般的な施工条件であれば、PC鋼材の水素脆化による問題や耐力低下がないことを確認した^{2,3)}。しかし、これまでに行われてきた脱塩の実例や研究では、電気化学的脱塩によってコンクリート中の塩分を全て排出させることは不可能であり、脱塩前の含有塩分量に応じて残留塩分量も増加するという問題が指摘されている⁴⁾。そこで本論文では脱塩前後の塩化物濃度とその形態に着目し、電気化学的脱塩実施後のコンクリートの腐食性について考察を加えた。

2. 塩化物イオン濃度測定対象と測定方法の概要

本論文で取り扱うコンクリートは電気化学的脱塩を行ったPC橋のデータと、塩分混入と塩分浸透を行ったプレテンションPC桁供試体のデータを用いた。実橋は新潟県能生町の海岸線に位置するプレテンションPC橋であり、実橋に対する電気化学的脱塩の試験施工が行われた橋梁である¹⁾。実橋の電気化学的脱塩は電解質溶液にホウ酸リチウム溶液を用い、コンクリート表面積あたり $1.0\text{A}/\text{m}^2$ 、鋼材表面積あたり $1.7\text{A}/\text{m}^2$ の電流密度で、4.4日/週通電、2.6日/週休止の間欠通電により10週間実施した。

供試体の形状を図-1に示す。供試体は、初期塩分としてNaClを $1.7\text{kg}/\text{m}^3$ 混入した設計基準強度 $50\text{N}/\text{mm}^2$ のコンクリートを用いた。供試体は、コンクリート打設後、蒸気養生し、プレストレス導入を行ったのち、ただちに飽和食塩水中に28日間浸漬した。供試体は「コンクリート表面積あたり $0.75\text{A}/\text{m}^2$ 、鋼材表面積あたり $1.7\text{A}/\text{m}^2$ の電流密度で、現場と同様の間欠通電により8週間の脱塩を行った供試体」と、「これと同様の電流密度で1ヶ月間の連続通電を行い、その後電流密度をコンクリート表面積あたり $2.3\text{A}/\text{m}^2$ 、鋼材表面積あたり $5.0\text{A}/\text{m}^2$ に上げ、8ヶ月間の連続通電により脱塩を行った供試体」の2種類とした。以後、前者の供試体を短期脱塩供試体、後者を長期脱塩供試体と呼ぶ。なお、本論文では割愛したが、短期脱塩供試体と長期脱塩供試体は、共に、脱塩を原因とする耐力低下やPC鋼材の水素脆化傾向は見られなかった⁵⁾。

実橋の塩化物含有量測定用の試料はドリル法により採取した。試料は深さ20mm毎の測定結果を得るために、近接した数箇所から採取

した試料を合わせて、全採取量が100g以上となるよう調整した。供試体の塩化物含有量測定用試料は、載荷試験完了後の供試体を100mm幅で輪切りにし、その断面をさ

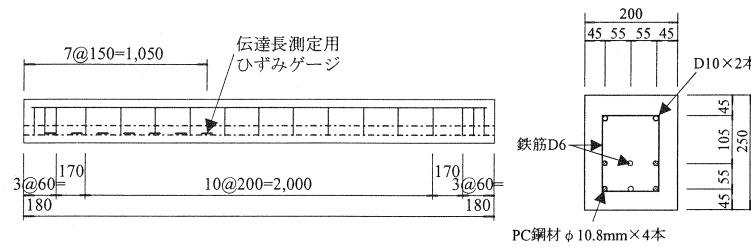


図-1 プレテンションPC桁供試体

らに 20mm×20mm のメッシュ状に分割して採取した。採取した試験片は粉碎機にかけて微粉碎して試料とした。試料は JCI-SC4 法に準じ、電位差滴定法により、全塩分と可溶性塩分を測定した。

3. 実橋における塩化物イオン濃度と形態

図-2 に実橋の脱塩前の全塩化物イオン濃度と脱塩後の塩化物イオン濃度の関係を示す。実橋の通電期間は 66 日、積算通電日数は 44 日であり、積算通電量は約 1050A·h であった。この通電量は通常の RC 構造物に対する積算通電量 1440A·h の 73%程度と短い。これは P C 鋼材の水素脆化を防ぐ目的で間欠通電を行った関係上、一般的な RC 構造物に比べて施工期間を要し、脱塩が厳冬期にかかるのを避ける目的で、やむなく施工を終了したためである。脱塩前後の全塩化物イオン濃度は、約 10kg/m³ が 3.5kg/m³ 程度に、約 3kg/m³ が 2kg/m³ 程度まで低下した。これは初期塩化物イオン濃度が高いほど脱塩効率が良いことを示しており、脱塩後は塩化物イオン濃度の最大値と最小値の差が少なくなり、均等化することを示している。

図-3 に脱塩前後の全塩化物と可溶性塩化物濃度の関係を示す。脱塩前の全塩化物に対する可溶性塩化物の比率は塩化物イオン濃度の濃淡に関わらず約 71% であった。脱塩後の全塩化物に対する可溶性塩化物の比率は約 65% であり、脱塩前に比べて 6% 程度可溶性塩化物の比率が低下した。

4. 供試体における塩化物の分布と形態

図-4 に供試体脱塩前後の全塩化物イオン濃度分布を示す。図の X 軸は桁高方向を示し、記号 h は高さ方向、添字の数値は桁底からの高さ(mm)を示している。Y 軸は幅方向を示し、記号 w は幅方向、添字の数値は桁側面からの距離(mm)を表している。Z 軸は塩化物イオン濃度である。脱塩前の全塩化物イオン濃度は桁底の隅角部付近で 6.5kg/m³、P C 鋼材付近で 1.4kg/m³ 程度であった。短期脱塩後は隅角部付近で 2.8kg/m³、P C 鋼材付近で 0.85kg/m³ となった。長期脱塩後は隅角部付近で 1.5kg/m³、P C 鋼材付近で 0.41kg/m³ となった。長期脱塩後の脱塩率(脱塩により減少した塩化物イオン濃度/脱塩前の塩化物イオン濃度)を見ると、隅角部は 77%、P C 鋼材付近は 71% となり、脱塩効果は隅角部の方が大きく、初期塩分量が多いほど脱塩率が大きくなつたよう見える。

図-5 に供試体脱塩前後の可溶性塩化物イオン濃度分布を示す。脱塩前の可溶性塩化物イオン濃度は桁底の隅角部付近で 4.1kg/m³、P C 鋼材付近で 0.5kg/m³ 程度であった。短期脱塩後は隅角部付近で 1.4kg/m³、P C 鋼材付近で 0.30kg/m³ となった。长期脱塩後は隅角部付近で 0.60kg/m³、P C 鋼材付近で 0.02kg/m³ となった。塩化物イオン濃度の測定精度を考慮すれば、P C 鋼材付近では、ほぼ可溶性塩化物の全てが脱塩されたと言える。长期脱塩後の脱塩率は、隅角部で 85%、P C 鋼材付近は 96% と、脱塩率は全塩分に対するものより大きく、可溶性塩化物が主に脱塩されたことを示している。

図-6 に測点 w20-40/h20-40 の積算通電量と塩化物イオン濃度の関係を示す。全塩化物と可溶性塩化物の濃度変化を見ると、初期は塩化物イオン濃度の低下が大きく、以後の低下率は小さくなつた。また、図中に

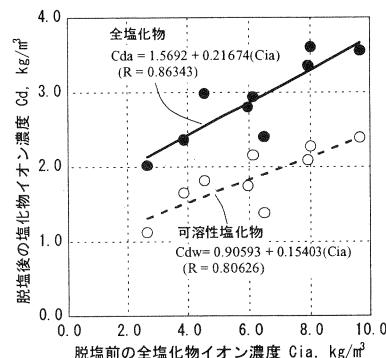


図-2 実橋脱塩前の全塩化物イオン濃度と脱塩後の塩化物イオン濃度の関係

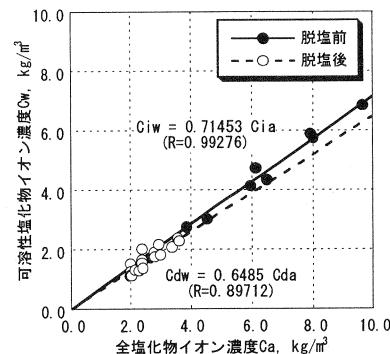


図-3 脱塩前後の全塩化物と可溶性塩化物濃度の関係

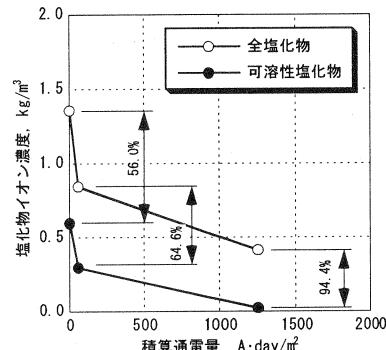
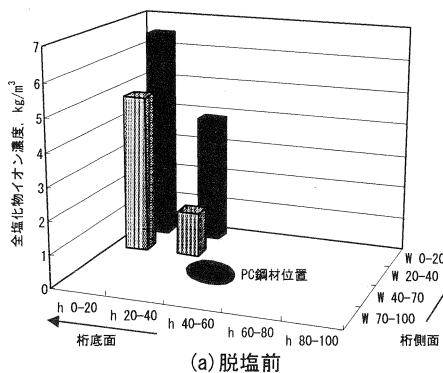
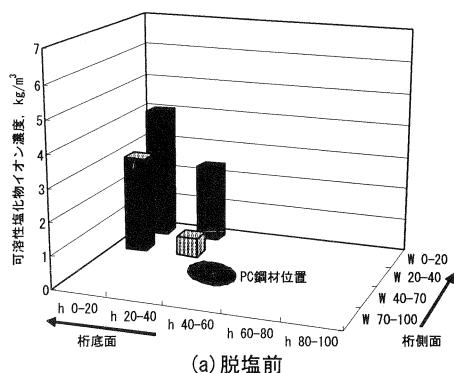


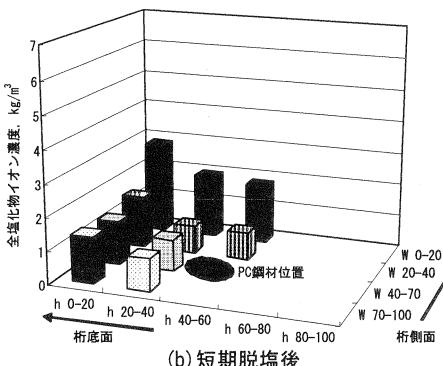
図-4 測点 w20-40/h20-40 の積算通電量と塩化物イオン濃度の関係



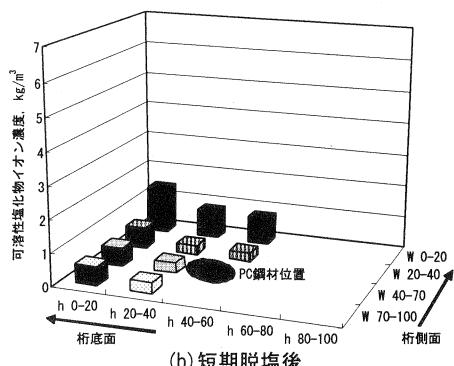
(a) 脱塩前



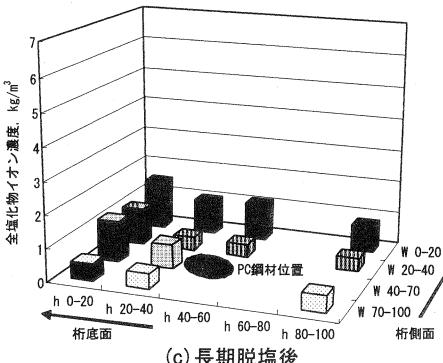
(a) 脱塩前



(b) 短期脱塩後



(b) 短期脱塩後



(c) 長期脱塩後

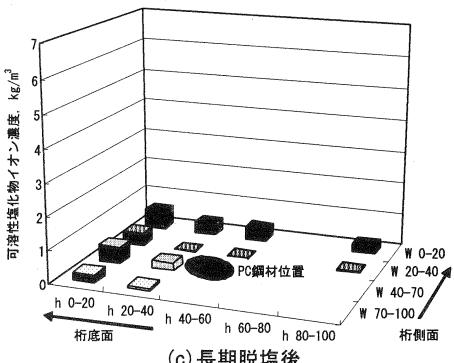


図-5 供試体脱塩前後の可溶性塩化物イオン濃度分布

図-4 供試体脱塩前後の全塩化物イオン濃度分布

全塩化物と可溶性塩化物の差が全塩化物イオン濃度に占める割合を示したが、積算通電量が増加するほどこの割合が増加し、長期脱塩後にはこれが塩化物イオンの大半を占めていることがわかる。したがって、電気化学的脱塩を長期間行えば、コンクリート中の可溶性塩分をほぼ全て脱塩することが可能である。すなわち脱塩後の塩化物量と形態という観点だけから言えば、従来の積算通電量は少な過ぎた可能性がある。

5. 脱塩後の鋼材腐食性に対する考察

コンクリート標準示方書【施工編】では鋼材腐食発生限界塩化物イオン濃度を $1.2\text{kg}/\text{m}^3$ と規定している。宮川らの研究によれば、この値は W/C=50%のコンクリートを $20^\circ\text{C}90\%\text{RH}$ の環境に 3 年間暴露したとき内部の鉄筋に錆を生じなかつた値である。なお、塩化物イオン濃度 $2.5\text{kg}/\text{m}^3$ では、ひびわれの導入がない場合には錆の発生は認められなかつたが、初期ひびわれ幅 0.6mm の場合には内部の鉄筋が錆を生じたとしている⁶⁾。

さて、RICHARTZ によれば W/C=40%のコンクリートにおいてセメント量の 0.4 重量%までの塩化物イオン濃度であれば許容できるとしており⁷⁾、欧州などの鋼材腐食発生限界塩化物イオン濃度はセメント量に対する重量%として規定されている。これは塩化物の固定という考え方から発しており、コンクリート中の塩化物は、ある一定量までフリーデル氏塩などの C₃A との水和生成物を生成し、固定化するため鋼材腐食性を有しない事を論拠としている。また、塩化物による鋼材腐食性は塩化物イオンと水酸イオンのモル比と相關があり、水酸イオン濃度が高いほど、より高い塩化物イオン濃度を許容できることもわかっている⁸⁾。

筆者らは電気化学的脱塩後の塩分は可溶性塩分が減少し、塩化物イオンの濃度差も小さくなることを確認した。JCI-SC4 法の原理から考えて、全塩分から可溶性塩分を差し引いた値が全て固定塩分であるとは言えないが、これには少なくとも多くの固定塩分が含まれており、固定塩分以外の塩分も 50°C の温水で溶解した可溶性塩分に比べて不働態皮膜への攻撃性は小さいと考えられる。また、塩化物イオンの濃度差が小さくなることはマクロセル電流の減少を意味し、脱塩前に比べて腐食速度は大幅に低下するものと推察される。さらに、電気化学的脱塩においてはコンクリート中の酸素を消費したのち、水の電気分解によって水素と水酸イオンが同時に発生し、鋼材付近では塩分の減少と水酸イオン濃度の増大が同時に進行する。

このようなことから、長期脱塩供試体では、短期的に見て、残留塩分により鋼材の腐食が生じる可能性はほとんどないと考えられる。長期的に残留塩分が腐食性を持つか否かは、固定塩化物が再可溶化するか、可溶塩が再拡散し鋼材付近の可溶性塩化物イオン濃度が危険なレベルまで増加するか、また、酸素が鋼材付近に供給されるかにかかっていると思われる。RICHARTZ の研究によれば、フリーデル氏塩は pH が高いほど安定しており、高い pH (アルカリ性) が維持されていれば可溶化しないとしている⁷⁾。また、脱塩後、発錆の必須条件である酸素の供給を塗装により停止し、コンクリートを気密な状態に保つことができれば、原理的に錆を生じることは考えられない。残念ながら、現在、脱塩後の塩分量や塩化物形態と鋼材腐食性や腐食速度との相関は明確でなく、これらの許容値を設定できるには至っていないが、少なくとも残留塩分量と鋼材腐食発生限界塩化物イオン濃度の関係だけでは評価できないと考えられる。今後、どの程度まで脱塩すれば良いかについて、鋼材の腐食メカニズムに立脚した検討が必要である。

6.まとめ

本論文では通電期間が異なる電気化学的脱塩を行った PC 枠の塩化物に関するデータを示し、残留塩分による腐食性について考察を加えた。本論文をまとめる以下のとおりになる。

- (1)電気化学的脱塩によりコンクリート中の塩化物イオン濃度差を小さくできる。
- (2)長期の電気化学的脱塩により、ほぼ全ての可溶性塩化物を脱塩できる。
- (3)脱塩後の残留塩分による腐食性は鋼材腐食限界塩化物イオン濃度だけでは評価できないと考えられる。

参考文献

- 1) 徳光卓・吉田光秀・宮本正尊・原与司人・芦田公伸・坂上悟：塩害を受けた供用中のプレテンション PC 枠の電気化学的脱塩工事報告、コンクリート構造物の補修、補強、アップグレードシンポジウム論文報告集第 2 卷、pp.213~218、日本材料学会、2002.10
- 2) 日比野誠・丸山久一・中村裕剛・大林厚次・徳光卓：電気化学的脱塩を行ったプレテンション PC 枠の力学特性、土木学会第 57 回年次学術講演会、V-580、pp.1159-1160、2002.9
- 3) 大林厚次・丸山久一・日比野誠・山口光俊・徳光卓：プレテンション PC 枠の電気化学的脱塩における通電中の動的耐荷特性、土木学会第 57 回年次学術講演会、V-581、pp.1161-1162、2002.9
- 4) 森山守・平俊勝・山岸隆典・芦田公伸：脱塩工法の高速道路 RC 床版への適用、コンクリート構造物のリハビリテーションに関するシンポジウム論文集、pp.75-80、1998.10
- 5) 徳光卓・宮本正尊・原与司人・丸山久一・横山文夫：弁天大橋における PC 枠のデサリネーション、構造物の診断と補修に関する第 14 回技術研究発表会論文集、pp.51~58、日本構造物診断技術協会、2002.11
- 6) 宮川豊章：Early chloride corrosion of reinforcing steel in concrete、京都大学博士論文、1985.2
- 7) Richartz, W. : Die Bindung von Chlorid bei der Zementzartung, Zement-Kalk-Gips 22 H. 10, pp.447-456, 1969
- 8) G.K.Glass, N.R.Buenfeld : The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete, Corrosion science, Vol.39, No.5, pp.1001-1013