

コンクリート構造物の塩分除去に関する基礎実験

川田建設(株) 正会員 ○陳内 真央
 川田建設(株) 正会員 北野 勇一
 千葉工業大学 尾上 薫
 千葉工業大学 内海 秀幸

キーワード：コンクリート構造物，塩害補修，塩分除去，化学ポテンシャル

1. はじめに

塩害を受けたコンクリート構造物の補修には，表面処理，脱塩，電気防食，断面修復など種々の工法がある。このうち，塩害が顕在化する以前の予防的な対策は表面処理が標準的な工法とされるが，工法適用後のコンクリート中の塩化物イオン濃度分布によっては再劣化が懸念される¹⁾。そこで筆者らは，予防保全後の再劣化リスクを回避し，省労力かつ省エネルギーでコンクリート中の塩化物イオンの除去（以下，塩分除去という）が可能な技術を開発することを目的に基礎実験を行った。

2. 塩分除去技術の選定

表-1に塩分除去方法の原理と実施例を示す。方法Dは，コンクリート構造物の表面に電解質溶液と陽極材からなる陽極電極を仮設し，コンクリート中に埋設されている鋼材との間に直流電流を一定期間のみ流し，電気泳動の原理で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する脱塩工法として技術が確立されている²⁾。一方，技術は未確立であるが開発目標の達成が可能と考えられる方法として下記3方法を選定した。

塩化物イオン濃度差（方法A）：コンクリート構造物の外部を水溶液で覆い，塩化物イオン濃度差により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すると仮定した。

イオン交換反応（方法B）：陰イオン交換樹脂を添加した水溶液で構造物を覆い，イオン交換反応により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すると仮定した。

湿度差（方法C）：コンクリート中を飽水させ（内部湿度を高くする），飽和塩水などで構造物を覆う（外部湿度を低くする）ことで，式(1)に示すように温度と圧力が一定の条件において自由エネルギーが自発的に減少する方向に非可逆的な変化が起こるとする原理を用い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すると仮定した。

$$\Delta G = RT \ln(h) \leq 0 \quad (1)$$

ここに， ΔG ：自由エネルギー(J/mol)， R ：気体定数(J/mol/K)， T ：絶対温度(K)， h ：相対湿度。

上述のとおり，コンクリート構造物からの塩分除去に関しては「平衡論」と「速度論」が関与し，A～Cの方法は「平衡論」，Dの方法は「速度論」に着目していると見なせる。また，AとCの方法においては外部の塩化物イオンが希薄濃度に保たれた場合は化学ポテンシャルの非可逆性を利用して塩分除去の駆動力を高めることが可能である。

なお，式(1)に示したとおり，温度や圧力の負勾配も駆動力になり得るが，方法Dを含め自然エネルギー以外の人工エネルギーを要することから検討の対象外とした。

表-1 塩分除去方法の原理と実施例

方法	原理	実施例
A	塩化物イオン濃度差	水溶液で構造物を覆う
B	イオン交換反応	陰イオン交換樹脂を添加した水溶液で構造物を覆う
C	湿度差	飽和塩水で構造物を覆う
D	電気泳動	脱塩工法を実施する

3. 塩分除去効果に関する実験方法

図-1に実験装置を示す。装置1は方法A～Cに用いるもので、W/C=40%の1:2モルタルに塩化ナトリウム10kg/m³を練り混ぜて作製したφ50×100mmの試験体を容器に入れ、外部溶液で完全に覆い、密封した。装置2は方法Dに用いるもので、装置1の外部溶液に陽極材(チタンメッシュ)を設置し、モルタル試験体の内部電極(直径5mmの炭素棒)を陰極として直流電流1A/m²を通电した。

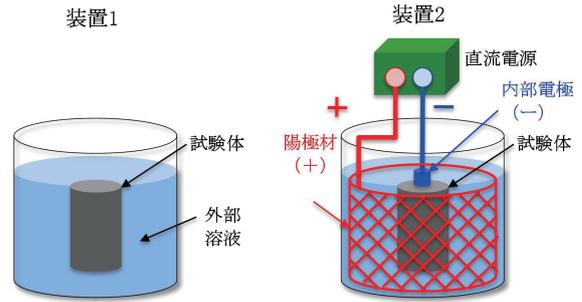


図-1 実験装置

表-2に実験条件を示す。シリーズIは外部溶液の形態を水溶液とし、理想条件における各方法の塩分除去効果を検討した。シリーズIIとシリーズIIIは実施工を考慮し、水溶液を含浸させたシートで試験体を覆い、前者はシートを交換せず、後者はシートを4週ごとに交換した。シートは厚さ6mm、吸水量5000g/m²程度のもを2枚重ねにして使用した。外部溶液はpHを12以上に保持しかつ実験条件を一致させるため石灰水(水酸化カルシウム飽和水溶液)を用いることを基本とし、方法Bには試験体中の塩化物イオン全量を吸着できるだけの陰イオン交換樹脂(強塩基性OH⁻型)を添加した。方法Cには塩化物を含まずに湿度を低減できるLiNO₂水溶液を用いた。ほかの手法としてシリカゲルなどを用いる案もあるが、塩化物イオンの移動には液状水が必須であると考え、検討の対象外とした。実験期間は方法A～Cで26週、方法Dで8週とした。なお、試験体Rは、比較用に方法A～Dと同等の初期塩化物イオンを含み、塩分除去を行わない試験体である。

表-2 実験条件

シリーズ	試験体名	外部溶液			実験装置	実験期間
		成分	形態	交換		
I	IA	石灰水	約400ccの水溶液で覆う	無	1	26週
	IB	陰イオン交換樹脂30gを添加した石灰水				
	IC04	4%LiNO ₂ の石灰水				
	IC08	8%LiNO ₂ の石灰水				
	IC16	16%LiNO ₂ の石灰水				
	ID	石灰水			2	8週
II	IIA	石灰水	約200ccの水溶液を含浸させたシートで覆う	無	1	26週
	II C04	4%LiNO ₂ の石灰水				
	II C08	8%LiNO ₂ の石灰水				
	II C16	16%LiNO ₂ の石灰水				
III	IIIA	石灰水	約200ccの水溶液を含浸させたシートで覆う	有	1	26週
	III C04	4%LiNO ₂ の石灰水				
	III C08	8%LiNO ₂ の石灰水				
	III C16	16%LiNO ₂ の石灰水				
-	R	-	-	-	-	-

試験体名は、シリーズ、塩分除去方法、LiNO₂濃度の順に記号を組み合わせ

実験終了後、容器から試験体を取り出し、上下25mmを切断したうえで表面から深さ7mm程度の外側とその内側の試料を分離した(図-2)。この試料を微粉碎し、JIS A 1154「硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法」に準拠して各試料の塩化物イオン濃度を測定した。塩化物イオン濃度のkg/m³への換算はモルタルの単位容積質量を2200kg/m³とした。試験体1C16についてはイオンクロマトグラフを用いて亜硝酸イオン濃度を測定した。また、容積5Lの容器に1LのLiNO₂水溶液を入れ、大気圧(約0.1MPa)、20℃(293K)の条件下で密閉した状態の平衡相対湿度(静電容量式センサによる)を測定した。

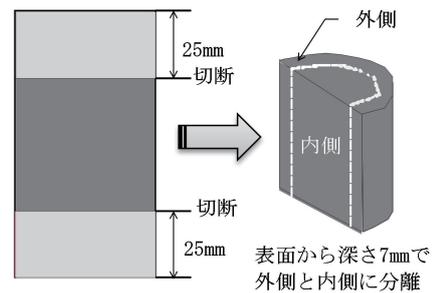


図-2 分析用試料の採取方法

4. 実験結果および考察

4. 1 塩分除去方法の検証

図-3にシリーズIの塩化物イオン分析結果を示す。図中の C_{lim} は式(2)¹⁾より求まる塩化物イオン濃度をモルタル換算(粗骨材を除く容積 $0.6\text{m}^3/\text{m}^3$ と仮定)した値($2.86\text{kg}/\text{m}^3$)である。

$$C_{lim} = -2.2(W/C) + 2.6 \quad (2)$$

ここに、 C_{lim} :鋼材腐食発牛限界塩化物イオン濃度(kg/m^3)、 W/C :水セメント比(=0.40とする)。

試験体Rと比較し、試験体IDは外側および内側とも塩化物イオン濃度が大幅に低減されたのに対し、試験体IA, IB, IC16は外側しか塩化物イオンが低減されなかった。後者の試験体に着目すると、外側の塩化物イオン濃度は $IA > IB > IC16$ の順に小さくなり、試験体IC16については試験体IDおよび C_{lim} と同程度の塩化物イオン濃度まで低減されることが確認された。このことから塩分除去の目標達成が可能な方法は湿度差に限られ、しかも塩分除去が可能な表面からの深さは塩化物イオンを予め練り混ぜた直径50mmの試験体では7mm程度であることが判明した。

4. 2 外部溶液の形態と交換の検証

図-4は方法Cの試験体外側に着目し、 LiNO_2 濃度と塩化物イオン濃度の関係を整理した結果である。これによると、各シリーズとも LiNO_2 濃度を高くするほど塩化物イオン濃度をより低減できることが分かる。また、塩化物イオン濃度の低減度合は、総じてシリーズII(シート交換なし) < シリーズI(水溶液) < シリーズIII(シート交換あり)であった。以上より、外部溶液の LiNO_2 濃度を高くすることで塩分除去効果を高めることができること、今回用いたシートであれば概ね水溶液実験と同程度の塩分除去効果を得られることが確認された。

なお、シリーズIIとシリーズIIIの差は、概ね方法Aと方法Bの差と同程度であった。つまり、シート交換による塩分除去の効果は、陰イオン交換樹脂により試験体内部と外部溶液の塩化物イオン濃度差を保った場合の効果と相当するといえる。

4. 3 塩分除去メカニズムの検証(方法C)

表-3は、 LiNO_2 水溶液の濃度を変化させて平衡相対湿度を測定した結果である。今回実験した最大濃度16%の平衡相対湿度は90%であり、湿度差により塩分除去が促進されるとする仮定に符号する。しかしながら、平衡相対湿度と脱塩率の間には式(1)

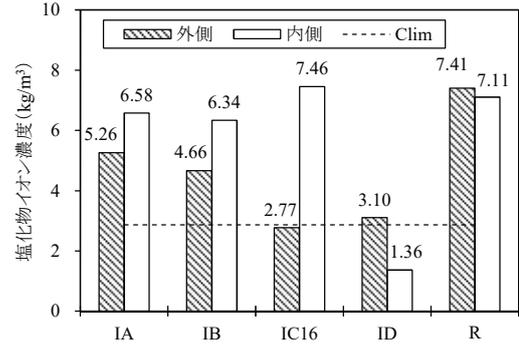


図-3 塩化物イオン分析結果(シリーズI)

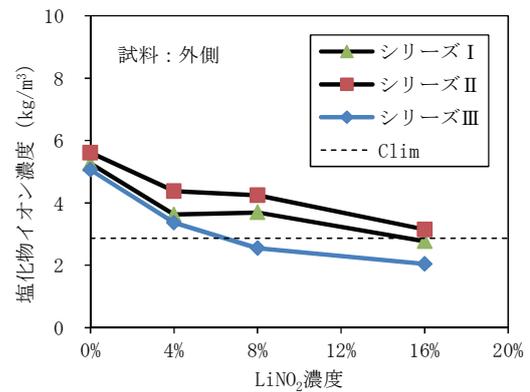


図-4 LiNO_2 濃度と塩化物イオン濃度の関係

表-3 平衡相対湿度の測定結果

LiNO_2 濃度	平衡相対湿度
4%	100%
8%	98%
16%	90%
40%	47%

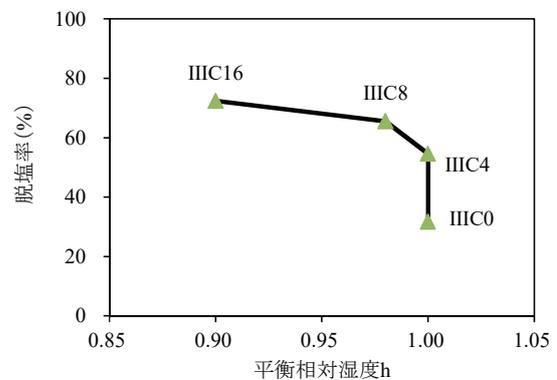


図-5 湿度差が脱塩率に与える影響(シリーズIIIの例)

の関係以外の影響も確認された (図-5)。

図-6に試験体の外側と内側の塩化物イオン濃度の関係を示す。両者の間には負の相関性が認められ、外側の塩化物イオン濃度が低減するほど、内側の塩化物イオン濃度は試験体Rの初期塩化物イオン濃度から増加する傾向になる。

表-4に試験体 I C16の亜硝酸イオン分析結果を示す。亜硝酸イオンは外側だけでなく内側にも浸透していることが確認された。方法Aに比べて方法Cの塩分除去効果が向上したのは外部溶液中の亜硝酸イオンがコンクリート中に浸透する段階で試験体外側の塩化物イオンの一部を試験体の外部へ移動させ、別の一部を試験体の内側へ移動させた可能性がある。つまり、亜硝酸イオンと塩化物イオンの共存が塩化物イオンの移動速度に影響を与えた要因は「平衡論」と「速度論」の両者が関与

したものと推察される。また、 $\text{NO}_2^- / \text{Cl}^-$ モル比は、試験体 I C16の外側で2.39、内側で0.50と算出された。既往研究³⁾によるとコンクリート内部にある塩化物イオンに対し亜硝酸イオンのモル比が0.6以上であれば腐食抑制効果が高いと報告されていることから、試験体 I C16に関しては亜硝酸イオンの浸透による腐食抑制効果が概ね25mm程度まで及ぶことで予防保全対策として有効となり得ることが判明した。

なお、本研究では塩化物を予め練り混ぜたモルタルの小型試験体による基礎検討であり、実構造物への上記技術 (方法C: 湿度差) の適用性については今後の課題とする。

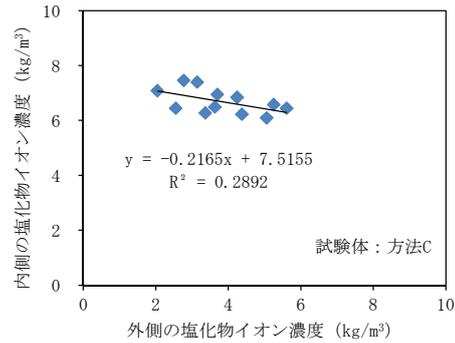


図-6 外側と内側の塩化物イオン濃度

表-4 亜硝酸イオン分析結果 (I C16)

	外側	内側
NO_2^- (kg/m ³)	11.73	4.37
Cl^- (kg/m ³)	3.80	6.79
$\text{NO}_2^- / \text{Cl}^-$ モル比	2.39	0.50

5. まとめ

予防保全後の再劣化リスクを回避し、省労力かつ省エネルギーでコンクリート中の塩分除去が可能な技術を開発することを目的に基礎実験を行った結果、次の知見が得られた。

- (1) 塩分除去の目標達成が可能な方法は湿度差に限られ、しかも塩分除去が可能な表面からの深さは塩化物イオンを予め練り混ぜた直径50mmの試験体では7mm程度である。
- (2) 湿度差法に用いる LiNO_2 濃度を高くすることで塩分除去効果を高めることができ、今回用いたシートであれば概ね水溶液実験と同程度の塩分除去効果を得られる。
- (3) 湿度差法による脱塩メカニズムは、湿度差による駆動力に加え、高濃度の亜硝酸イオンがコンクリートに浸透することで塩化物イオンの移動速度に影響を与えた可能性がある。
- (4) 外部溶液の LiNO_2 濃度を16%とした試験体に関しては亜硝酸イオンの浸透による腐食抑制効果が概ね25mm程度まで及ぶことで予防保全対策として有効となり得る。

参考文献

- 1) 土木学会：2018年制定コンクリート標準示方書維持管理編，pp.148-152，2018.10
- 2) 土木学会：電気化学的防食工法設計施工指針 (案)，pp.117，2001.11
- 3) A.M.Roscnberg, et al: The Inhibition of Chloride-Induced Corrosion in Reinforced Concrete by Calcium Nitrite, American Society for Testing and Materials, 1980