

V-166

電流印加によるセメントペーストの物性変化とイオンの移動現象に関する研究

前田建設工業(株)
(株)ピー・エス
早稲田大学
運輸省港湾技術研究所

正会員 人西 雅也
正会員 石井 浩司
正会員 関 博
正会員 福手 勤

1. はじめに

コンクリート部材に電気防食を行うと、直流電流によりコンクリートの物性が変化することが考えられる。本研究では、セメント硬化体を対象として周囲の環境や印加する電流密度を変えて、セメント硬化体の物性変化を調べ、実験要因による影響、内部イオンの移動現象などについて実験的に検討した。

2. 実験方法

セメントは早強ポルトランドセメント、練混ぜ水は、イオン交換水を用い、配合は、 $W/C=0.4$ としてセメントペースト角柱供試体（図1）を製作した。28日間湿潤養生（90%RH）を行った後、通電環境として、水中、RH90%、自然環境（室内）を設定し表1に示す通電条件で通電を行った。通電後に鋼材近傍の硬化セメントペーストから、粉末試料を採取し示差熱重量分析、化学分析、X線回折分析を行った。

また、 $\phi 10 \times 5\text{cm}$ の円柱供試体を同様のセメントペーストを用い、同様の養生条件で作成し、拡散セル（セル溶液：飽和酸化カルシウム溶液）により、電流密度 3.5A/m^2 、積算電流密度 $0 \sim 2628\text{Ah/m}^2$ で通電を行った。拡散セル（図2）は、“ASTM T-277：急速塩素イオン透過試験”と同様とした。通電中、各セルから定期的に溶液を採取し、イオン濃度の測定を行った。また、通電終了後、供試体を4分割し、粉末にして化学分析、X線回折分析、細孔径分布測定を行った。

3. 実験結果及び考察

(1) 通電による物性変化について

図3、4に角柱供試体による示差熱重量分析結果を示す。X線回折分析及び図3、4から、通電条件、通電環境によるセメント水化物の一つである水酸化カルシウムのピーク及び、量に変化はなく、また、通電により炭酸化といった内部組織の変化は生じないことが明らかになった。X線回折分析により場所によるセメント硬化体組織の違いもないことが明らかになった。

また細孔径分布測定においても場所による差異等、特に変わった傾向はなく内部組織に変化はなかった。

(2) イオンの移動現象について

図5に塩分無混入供試体におけるカソード側セル溶液に溶出したアルカリイオンの濃度の経時変化を示す。図6、7に塩分混入供試体におけるアルカリイオン及び塩素イオンの濃度の経時変化を示す。結果から、各イオンはほぼ一定の割合で供試体内部を移動し、そして、電流密度が変化しても積算電流密度が一定であれば、各イオンの終局濃度は、ほぼ同様になると考えられる。これは、鉄筋近傍の硬化セメントペーストの化学分析においても同様で、環境による差も認められなかった。

塩分 0.3kg/m^3 混入供試体では、塩素イオンはほとんど移動していない。これは、塩素イオンがフリーデル氏塩として固相に取り込まれていることによるものと思われる。カリウムイオンについては、塩分の有無にかかわらず濃度の経時変化は一定で、共存イオンの影響はないことが明らかになった。

図8、9に供試体内部のアルカリイオン及び塩素イオンの濃度分布を示す。積算電流密度が 500 から 2628Ah/m^2 に増えるとアノード側のアルカリイオンはほとんどカソード側へ移動しさらに、カソード側セルへと移動している。このことから、カソード近辺のアルカリ濃度は高濃度となり、骨材によっては、アルカリ骨材反応などが懸念される。また、除塩効果については、かなり長い時間がかかると思われる。また、輸率を算出したところイオンが担う電流は、全電流の1割以下で、電流は、ほとんどセメントゲル相を流れていると考えられる。

表1 通電条件（1）

環境	積算電流密度 (Ah/m^2)	電流密度 (A/m^2)
水中	0	0
	1000	0.3
		0.5
		1
		3
		5
		20
		80

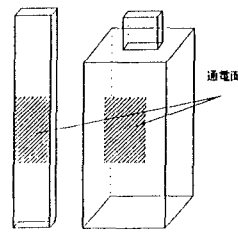


図1 角柱供試体

表1 通電条件（2）

環境	積算電流密度 (Ah/m^2)	電流密度 (A/m^2)
水中	0	0
	300	5
	500	1
	1000	3
	2628	3
RH 90%		
自然環境		

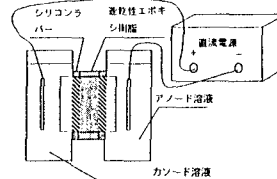
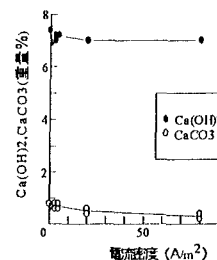
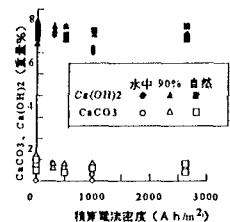


図2 拡散セル装置

図3 電流密度と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 の関係図4 積算電流密度と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 の関係

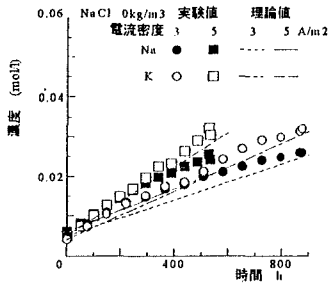


図5 Na,Kの濃度の経時変化
積算電流密度 2628 Ah/m²

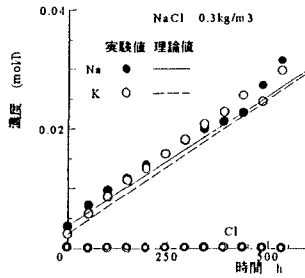


図6 Na,K,Clの濃度の経時変化
積算電流密度 2628 Ah/m²

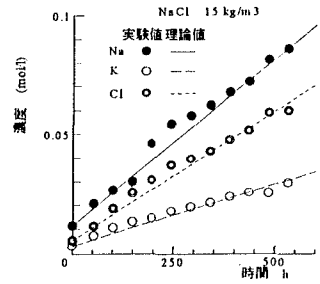


図7 Na,K,Clの濃度の経時変化
積算電流密度 2628 Ah/m²

(3) 数学的モデル化

電流を印加したときのイオンの移動現象を考える。イオンが受ける推進力 f は、濃度勾配と電位勾配になる。

$$f = -RT \frac{dc}{dx} + zFE \cdot c \quad (1)$$

ただし、気体定数： R 、絶対温度： T 、
ファラデー定数： F 、電場： E 、
濃度： c 、価数： z

①から、フィックの法則を変形すると、以下のようになる。

$$J = -D \left(\frac{dc}{dx} - \frac{zFE}{RT} c \right) \quad (2)$$

ただし、流束： J 、拡散係数： D
初期濃度を c_0 として、②を解くと、

$$c = D \frac{zFE}{RT} \cdot \frac{S}{V} \cdot c_0 t + c_0 \quad (3)$$

となる。図6、7、8の直線は③式による計算例であり、実験から短期間で算出した拡散係数を使うことにより濃度の概要を把握できることを示している。②式を変形し、濃度 c と積算電流密度 H の関係にすると、

$$c = \frac{S}{zFV} H + c_0 \quad (4)$$

となる。④により、イオンの集積濃度は、積算電流密度のみに左右されることは明らかである。また、直流電流を印加したときのイオンの移動現象は、定常状態においては、②により把握できると考えられる。拡散係数の算出においても、②を用いれば、正確な値が得られると思われる。

4. まとめ

本実験の範囲からは、以下のことが明らかとなったと思われる。

- 1) 通電によるセメント硬化体の組織の変化は認められなかった。
- 2) 積算電流密度の増加に伴いカソード近傍に集積するアルカリイオン濃度は、徐々に高くなる。
- 3) 電流印加時の物性変化は、積算電流密度のみに影響され、そのことは理論的にも証明された。すなわち促進試験の有効性が明らかとなった。
- 4) 電場による電極近傍のイオンの濃度は、定常状態においては、②から導き出せる。

<参考文献>

- 1) T. Luping and L. Q. Nilsson: Rapid Determination of the Chloride Diffusivity in Concrete by Applying an Electrical Field, ACI MATERIALS JOURNAL / January-February, 1992
- 2) S. Chatterji: Transportation Ions Through Cement Based Materials, Part I. Fundamental Equation and Basic Measurement Techniques, Cement and Concrete Research, Vol. 24, No. 5, pp. 907~912, 1994

<謝辞>

示差熱重量分析、細孔径分布の測定、化学分析については、(株)三菱マテリアルにご協力頂きました。また、実験の取りまとめに際し、(株)ナカボー・テックの千葉丈夫氏、井川一弘氏、運輸省港湾技術研究所の阿部正美氏にご指導を頂きました。本実験にご協力頂いた各位に深く感謝する次第である。

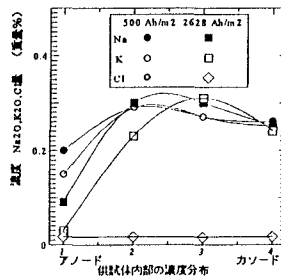


図8 供試体内部の濃度分布
(塩分0.3kg/m³混入供試体)

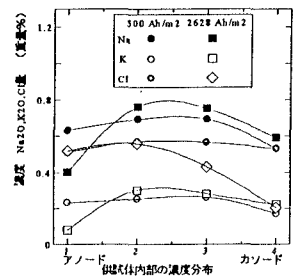


図9 供試体内部の濃度分布
(塩分1.5kg/m³混入供試体)