

電気化学的脱塩工法適用時の塩化物イオンの輸率に関する一考察

長岡技術科学大学 正会員 ○田中 泰司
 (株)富士ピー・エス 正会員 徳光 卓

電気化学工業(株) 正会員 松久保 博敬
 長岡技術科学大学 フェロー 丸山 久一

1. 目的

電気化学的脱塩工法(以下、脱塩)による補修効果は、初期塩分分布や配筋状態などの影響を受ける。脱塩設計に際しては対象構造物ごとに電気化学的な塩化物イオンの移動予測に基づき耐久性能の回復度を評価し、適切な通電量と脱塩期間を設定することが望まれる。本稿では、脱塩適用時の塩化物移動予測解析に不可欠となる、固定塩分-自由塩分平衡則と塩化物イオンの輸率則について検討を行う。

2. 実験概要¹⁾

試験体断面図を図1(a)に、コンクリート配合表を表1に示す。供試体は100×100mmの正方形断面として、断面中央にφ10.8mmのPC鋼より線(SWPR7)を1本配置した。材齢60日まで湿布養生を行った後に脱塩を適用した。脱塩条件は一面脱塩として、陽極にはチタンメッシュを、電解質溶液にはホウ酸リチウム溶液を使用した。脱塩時の電流量は鋼材表面積(0.0905m²)あたり、1.0A/m²、3.0A/m²および5.0A/m²の3水準とし、脱塩日数は、4週、8週および12週の3水準とした。脱塩適用後、それぞれの試験体を図1(b)に示すように15分割し、それぞれの位置でイオン濃度の測定を行った。測定対象はナトリウムイオン(以下、Na⁺)、カリウムイオン(以下、K⁺)、塩化物イオンの計3種類とした。塩化物イオンは、全塩分および可溶性塩分をそれぞれJCI-SC4(硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法)(電位差滴定法)に準じて測定した。アルカリ金属イオンの測定は、建設省総合技術開発プロジェクト「コンクリート中の水溶性アルカリ金属元素の分析方法(案)」に準拠した。

3. 自由塩分量と固定塩分量の推定方法

塩化物イオンの移動平衡則は、本来自由塩化物量と固定塩化物量で整理されるべきであるが、JCI法で測定されるのは可溶性塩分量であり、自由塩分量とは異なる。本研究では、竹上ら²⁾が提案する換算式(式

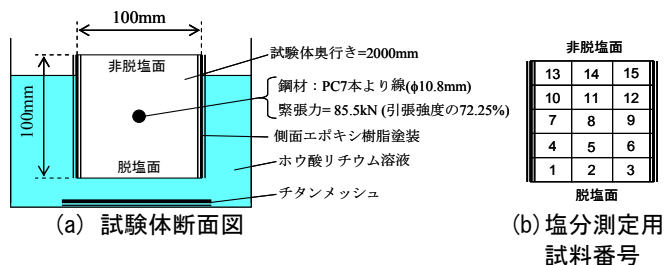


図1 試験概要

表1 コンクリート配合表

水セメント比	細骨材率	骨材の最大寸法	単位量						空気量
			水	セメント	砂	砂利	AE減水剤	NaCl	
W/C (%)	S/a (%)	G _{max} (mm)	W (kg)	C (kg)	S (kg)	G (kg)	(kg)	(kg)	(%)
38	45	20	145	383	819	1008	3.25	16.5	2

(セメントには早強ポルトランドセメントを使用)

1)によりJCI法による可溶性塩分量の測定値から自由塩分量を推定することとした。また、固定塩分量は全塩分量と自由塩分量の差から求めることとした。

$$C_{free} = 0.536 \cdot C_{sol} - 0.033 \quad (\text{式1})$$

ここに、 C_{free} は自由塩分量(Wt % of powder)、 C_{sol} は可溶性塩分量(Wt % of powder)である。

図2に、自由塩分量と固定塩分量の測定結果と竹上らのモデル式の比較を示す。セメントの種類が異なるものの、試験値は竹上らのモデル式と概ね一致する結果となった。

4. 塩化物イオン濃度の測定結果による輸率の推定

図3に鋼材近傍(試料番号8)の積算電流密度と塩分量の関係を示す。切断試料は20×33mm(平均26.5mm)の矩形断面であるが、電流密度は積算電流量を直径26.5mmの円筒の面積で除して求めた。ここで、塩化物イオンの輸率を推定するために自由塩化物量の測定値を以下のように近似することとした。

$$I = \alpha \cdot \tan X, \quad X = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{Cl_{ini} - Cl_{free}}{Cl_{ini}} \quad (\text{式2})$$

ここに、 I は積算電流密度(A・s/m²)、 Cl_{ini} は初期自由塩分量(mol/m³)、 Cl_{free} は自由塩分量(mol/m³)である。 α は試験値による係数であり、 1.5×10^6 とした。

キーワード 電気化学的脱塩工法, 塩化物イオン, 輸率, 移動度

連絡先 〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町1603-1 長岡技術科学大学 環境・建設系

T E L 0258-47-9626

式 2 を電気化学分野の一般式により整理すると、塩化物イオンの輸率は式 3 のようになる。

$$t_{cl} = \frac{2}{\pi} \frac{r \cdot (1 + k_s)}{F} \cdot \frac{C_{mi} \cdot \cos^2 X}{\alpha} \quad (\text{式 3})$$

ここに F はファラデー定数, t_{cl} は塩化物イオンの輸率, i は電流密度 (A/m^2), r は鋼材から境界までの距離 (7.85mm), k_s は自由塩分と固定塩分の変化量の比であり, 図 2 に示す勾配と等価である (本試験では 1.416)。

5. イオン移動度による塩化物イオンの輸率モデル

式 3 は塩分量の減少によって塩化物イオンの輸率が低下していくことを示している。この機構を説明することを目的として, イオン移動度を用いた輸率則による検討を行うこととした。強電解質のみが混在する希薄溶液における塩化物イオンの輸率は, 式 4 のように表される。

$$t_{cl} = \frac{\lambda_{cl^-} \nu_{cl^-} u_{cl^-}}{\sum \lambda_+ \nu_+ u_+ + \sum \lambda_- \nu_- u_-} \quad (\text{式 4})$$

ここに, λ は電荷, ν はイオン濃度, u はイオン移動度である。式 4 の分母はコンクリート中に含まれる全てのイオンに対する総和を示す。ここで, コンクリート中に存在するイオンのうち, 脱塩時に比較的大きな影響を与えると思われる Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , OH^- , Cl^- の 5 種類のイオンに着目し, 式 4 により塩化物イオンの輸率を算定することとした。 Ca^{2+} は飽和水酸化カルシウムとして常に飽和状態にあると仮定し, Na^+ , K^+ , Cl^- (自由塩分量) は試験測定値を使用した。また, OH^- は陽イオンと陰イオンの差分から求めた。図 4 に式 3, 式 4 により得られる塩化物イオンの輸率の比較を示す。比較的低濃度領域では実験値とイオン移動度によるモデルは大きくは相違しないことが分かる。高濃度領域では両者に相違が見られるが, これは式 4 が希薄溶液を対象とした線形式であること, 式 3 では脱塩初期の急激な塩分減少が適切に表現されていないことに起因すると思われる。

6. まとめ

本稿では脱塩時の塩化物イオンの輸率を塩分濃度の測定値から推定し, 希薄溶液中のイオン移動度による線形モデルの適用性を検証した。本稿では, 境界条件の明確な鋼材近傍での検証に留め, その他の箇所に対する妥当性については解析的な検討を今後行う予定である。

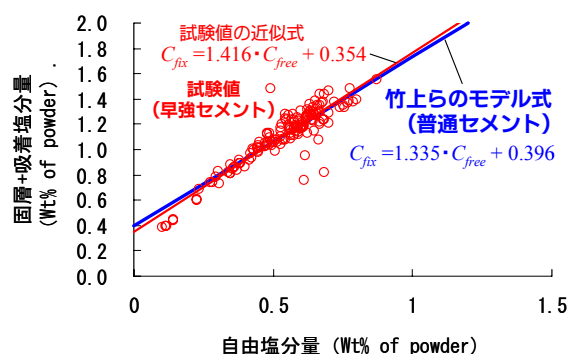


図 2 自由塩分量—固定塩分量関係による試験値とモデル式の比較

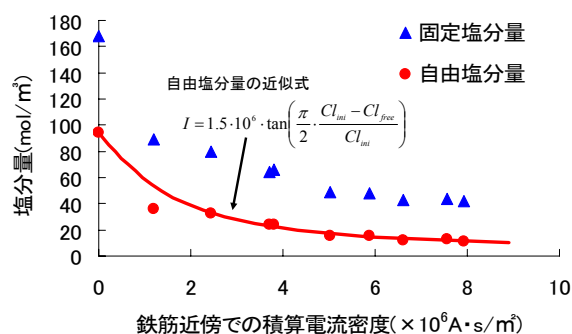


図 3 鋼材近傍における積算電流密度と塩分量の関係

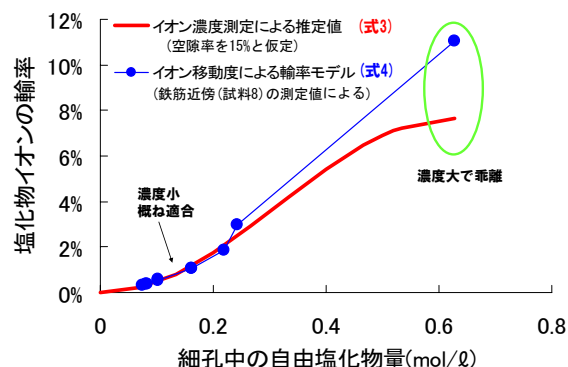


図 4 塩化物イオンの輸率推定モデルと実験換算式の比較

謝辞：本実験は北岡勇介氏（元長岡技術科学大学）の協力を得て行った。ここに深甚の謝意を表す。

参考文献

- 1) 北岡勇介, 徳光卓, 芦田公伸, 丸山久一：電気化学的脱塩工法によるイオンの移動に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.27, No.1, pp.871-876, 2005
- 2) 竹上浩史, 石田哲也, 前川宏一：高炉スラグ微粉末を混入したセメント硬化体中の塩化物移動・平衡則, コンクリート工学年次論文集, Vol.24, No.1, pp.633-638, 2002