

投稿論文(和文)
PAPERS

電流を印加したセメントペーストの 導電経路と物性変化に関する研究

石井浩司¹・杉橋直行²・関 博³・福手 勤⁴・千葉丈夫⁵

¹正会員 (株)ピー・エス 技術研究所 (〒330 埼玉県大宮市北袋町 1-297)

²清水建設(株)

³正会員 早稲田大学教授 理工学部土木工学科

⁴正会員 運輸省港湾技術研究所

⁵正会員 (株)ナカポータック

近年、コンクリート中に直流電流が印加された時の物性変化に興味を持たれている。本論文は、「陰極側におけるアルカリイオン集積による軟化現象」に焦点を絞り、セメントペーストに直流電流を印加し、電流の導電経路、通電量とアルカリイオン集積量との関係に検討を加えた。さらにアルカリイオン集積によるペーストの軟化機構を推定することを試みた。この結果、通電量とアルカリイオン集積量との関係を定式化し、ペーストの軟化現象がアルカリイオンの集積による炭酸塩の促進現象と深く関連していることを示した。

Key Words: cathodic protection, current flow mechanism of cement paste, softening, carbonation, alkali ion, transference number

1. 序 論

近年、鉄筋コンクリート部材への電気防食法の適用、磁気による鉄筋コンクリート部材への渦電流の発生等、コンクリートに電流が作用するケースが増加している。しかし、電流作用のコンクリート物性へ及ぼす影響は未だ未解明の点が多く、この分野での研究報告は希少である。既往の研究によると、電食による腐食膨張圧によるコンクリートのひびわれ発生とかぶりの剥落、陰極側でのアルカリイオンの集積によるコンクリートの軟化、軟化による鉄筋とコンクリートの付着強度の低下等が問題として挙げられている^{1),2)}。本文では、陰極側へのアルカリイオンの集積による軟化に焦点を絞り、アルカリイオンの集積量と直流電流の通電量の関係、アルカリイオンの集積による軟化の機構について検討を行った。

2. 実験方法

(1) 実験概要

本実験では、図-1に示す方法でセメントペーストに直流電流を印加した。その後、①蛍光X線分析によるカリウムイオン移動量、②マイクロピッカス硬さ試験による硬度測定、③粉末X線回折分析による組成変化、④示差熱重量分析による水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウム生成量、の4種類の測定を行った。

さらに、当初、導電性を左右する支配因子と考えられ

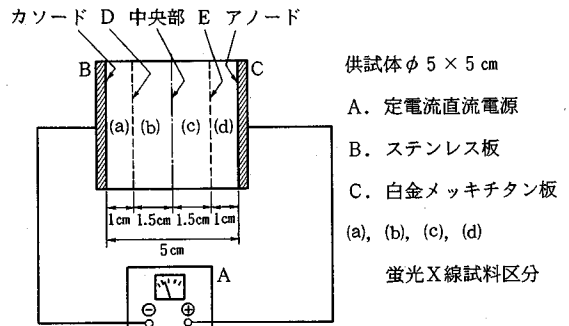


図-1 通電方法および分析断面

ていたペースト細孔溶液に関しても、高圧抽出法により細孔溶液組成の濃度を求めた。

(2) 供試体の製作

供試体は水セメント比40%のセメントペーストで、セメントは表-1の成分を有する早強ポルトランドセメント、練混ぜ水はイオン交換水を使用し、モルタルミキサーにより練り混ぜた後にφ5×10cmの円柱型わくに打ち込んだ。温度20°C、相対湿度90%以上の環境試験機内に1日間静置した後に脱型し、そのまま同環境試験機内において28日間以上養生した。養生後、供試体の両端面から2.5cmづつをダイヤモンドカッターで切り落としてφ5×5cmの円柱供試体を通電用供試体とした。

表-1 セメントの化学成分

Ig. loss	Insol	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
1.16	0.11	20.48	4.77	0.23	2.60	0.21	65.40	1.47	2.69	0.29	0.34	0.13

表-2 設定通電量

積算電流密度 (Ah/m ²)	0		300					500					1000					2628					4380			
電流密度 (A/m ²)	0.0	5.0	1.0	0.5	0.3	0.1	5.0	1.0	0.5	0.3	0.1	80.0	20.0	5.0	3.0	1.0	20.0	5.0	3.0	1.0	20.0	5.0	3.0	1.0	20.0	5.0

表-3 X線回折の分析条件

対陰極管電流 フィルター スキャンスピード スリット(DS) (RS) (SS)	Cu 40kV 20mA モノクロメーター 4"/min 1 0.15mm 1
---	--

表-4 示差熱重量分析条件

温度範囲 昇温速度 試料質量 温度保持時間 標準物質	室温~900℃ 15K/min 2000±3mg 0 sec Al ₂ O ₃
--	---

(3) 電流印加方法及各種分析方法

図-1に示すように、供試体の両端面に保水性の紙を介して電極板を外側から加圧して取り付け、直流電流を印加した。通電量の組み合わせは、表-2に示す通りである。分析における試料位置および測定方法は以下の通りである。

蛍光X線分析は図-1のカソード面と断面D間の(a)、断面Dと中央部間の(b)、中央部と断面E間の(c)および断面Eとアノード面の(d)の4カ所の部分を探取し、それぞれの粉末をφ5cm×2mmのアルミニウムリング内に詰め加圧成形したものを試料として行った。その後、各試料のX線強度を求め、同様に加圧成形した標準試料により作成した検量線を用いて定量を行った。

マイクロビッカス硬さ試験は、図-1のカソード面において試験荷重100gf、荷重保持時間10secで計20点の計測を行い、平均値と最小値を求めた。

X線回折分析では図-1のカソード、D、E、アノードの4断面から削り取った試料をさらに微粉碎した粉末試料を分析に供した。X線回折の分析条件は表-3に示している。

示差熱重量分析試験は、X線回折分析に用いた粉末試料を用いて、表-4に示す条件の下で測定を行った。

(4) 細孔溶液の抽出と分析

細孔溶液の抽出は、高圧抽出法(最大抽出圧150t)により行った³⁾。抽出された細孔溶液のNa⁺、K⁺、Ca²⁺濃度を、高周波発光プラズマ分光分析により測定した。

3. セメントペーストの導電経路と導電による物質の偏積

(1) 導電経路と電極反応

セメントペーストに電流を印加した場合、(a)細孔溶液中、(b)固体相単味、(c)細孔溶液と固体相の複合部分、の3部分の抵抗を考え、これらが並列に接続する抵抗中を電流が導電するとした考え方が提案されている。この考えは、固体アイオニクスおよび溶液の電気化学の両観点から、ペーストの導電現象を把握できる可能性を示唆している。ここでは、ペーストに直流電流を印加した場合の電流担体の導電現象による物質輸送(主に細孔溶液中の各イオンの泳動)などを中心にセメントの導電機構を考察する。

直流電流をペーストに印加した場合には、電極板界面がペースト細孔溶液とペースト固体相(ペースト硬化体、ゲル等)に物理的に接触していることから、その両方と電極板界面上において電子の授受が行われる。細孔溶液との界面においては、電極反応で通電による全電子の何割かが消費され、残りの何割かが固体相を導電する。細孔溶液中では、電気泳動、電極反応に関わったイオンの減少や増加により、イオンの濃度勾配(イオンの偏在)が生じる。ここで、固体相では電子伝導が主と考え、直流電流による物質移動はほとんど引き起こらないとする。

上記が直流電流を印加した場合の導電経路の概略と思われる。イオンの偏在を考える上での基本となる。

ここで、ペースト細孔溶液と電極板界面上において生じると考えられる電極反応は以下の通りである⁵⁾⁶⁾。

カソード側



表一五 細孔溶液の組成および濃度

材令 (日)	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺
3	0.0012	0.20	0.19
28	0.0004	0.29	0.28

(単位: M)

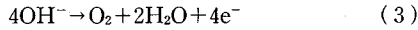
表一六 濃度ごとの各種イオンの当量伝導率

イオン種	N _i (cm ² /(g-eq·Ω))					
	規定濃度(N)					
	0.0001	0.0005	0.001	0.01	0.05	0.1
Ca ²⁺	50.4	49.0	48.0	41.9	35.2	32.0
K ⁺	64.1	63.7	63.3	60.7	57.2	55.1
Na ⁺	43.2	42.8	42.4	40.5	37.9	36.4
OH ⁻	172	171	171	167	161	157

表一七 各イオンの輸率の概算値

イオン種	モル濃度 M _i (M)	イオン Z _i 価数	当量伝導率 N _i cm ² /(g-eq·Ω)	モル伝導率 λ _i (=N _i * Z _i) cm ² /(mol·Ω)	伝導率 κ _i (=λ _i *M _i /1000) 1/(Ω·cm)	輸率 t _i
Ca ²⁺	0.0004	2	49.0	98.0	0.000	0.000
K ⁺	0.29	1	55.1	55.1	0.016	0.138
Na ⁺	0.28	1	36.4	36.4	0.010	0.088
OH ⁻	0.57	1	157	157	0.090	0.774
合計	-	-	-	-	0.116	1.000

アノード側



今回の実験においては、電流印加端面において気泡の発生が観察されている場合があり、電極反応はカソード側で主に式(2)、アノード側で式(3)が生じていたものと考えられる。

(2) セメントペースト中での物質移動
a) 細孔溶液中での電流担体とその輸率

本細孔溶液の主要組成と濃度の測定結果を表一五に示す。細孔溶液中の各イオンの材令28日以降の濃度変化は小さいと考えられ^{7)~9)}、今回の解析では材令28日の時点における濃度を使用することとする。またOH⁻濃度は、上記、Na⁺、K⁺、Ca²⁺の濃度と電氣的に平衡を保っていると考え¹⁰⁾、本実験の材令28日に当てはめると、OH⁻濃度は0.57(M)の値となる。

この細孔溶液中の各イオン濃度を用いて各イオンの輸率を概算する。

ここで輸率とは、電流担体としてのイオンの電流分担率とも言うべきもので、概略以下のように計算される¹²⁾。イオン*i*の電気泳動による部分電流密度*j_i^{mig}*と全電流密度*j^{misg}*との比を、その溶液中におけるイオン*i*の輸率といい、記号*t_i*で表す。輸率*t_i*は与えられた溶液中をある量の電氣量が移動するとき、イオン*i*によって全電氣量の何割が運ばれたかを示す量にほかならない。*t_i*に対して次の関係が導かれる。

$$t_i = \frac{j_i^{mig}}{j^{misg}} = \frac{|Z_i| M_i u_i}{\sum_i |Z_i| M_i u_i} = \frac{M_i \lambda_i}{\sum_i M_i \lambda_i} \quad (4)$$

$$\sum_i t_i = 1 \quad (5)$$

ただし、M_i:モル濃度

λ_i:モル伝導率

Z_i:イオン*i*の価数

u_i:イオン*i*の移動度

ここで、式(4)中の各イオンのモル伝導率を算出するにあたり、各イオンの当量伝導率の値が必要となる。電氣化学的に、各イオンの当量伝導率の値が表一六のように求められているが¹¹⁾、これらは希薄溶液中での値であり、高濃度溶液中での値、ならびに様々なイオンが共存した溶液中での値に関しては、明らかになっていないのが現状であるが、表一六から推定すると各イオンの規定濃度が表中の値よりも大きくなったとしても当量伝導率には大きく変化はないものと考えられ、以下のような仮定を用いて概算することにする。

- (1) 希薄溶液中でのイオンの当量伝導率を用いることができる。
- (2) 共存イオンの影響は考慮しない。
- (3) 濃度勾配、拡散の影響は考慮しない。

表一五の細孔溶液中の各イオンの濃度と表一六の当量伝導率から計算したモル伝導率を式(4)に代入して、今回用いたペースト中の細孔溶液における輸率を概算した結果を表一七に示す。

ところで、Buenfeld, N.R.とNewman, J.B.はモルタルから高压で抽出した細孔溶液の比抵抗を実験的に求めている¹³⁾。これによると、普通ポルトランドセメントを用いたW/C=0.4のモルタルの細孔溶液の比抵抗は25(Ωcm)すなわち伝導率で0.04(1/Ωcm)という値を

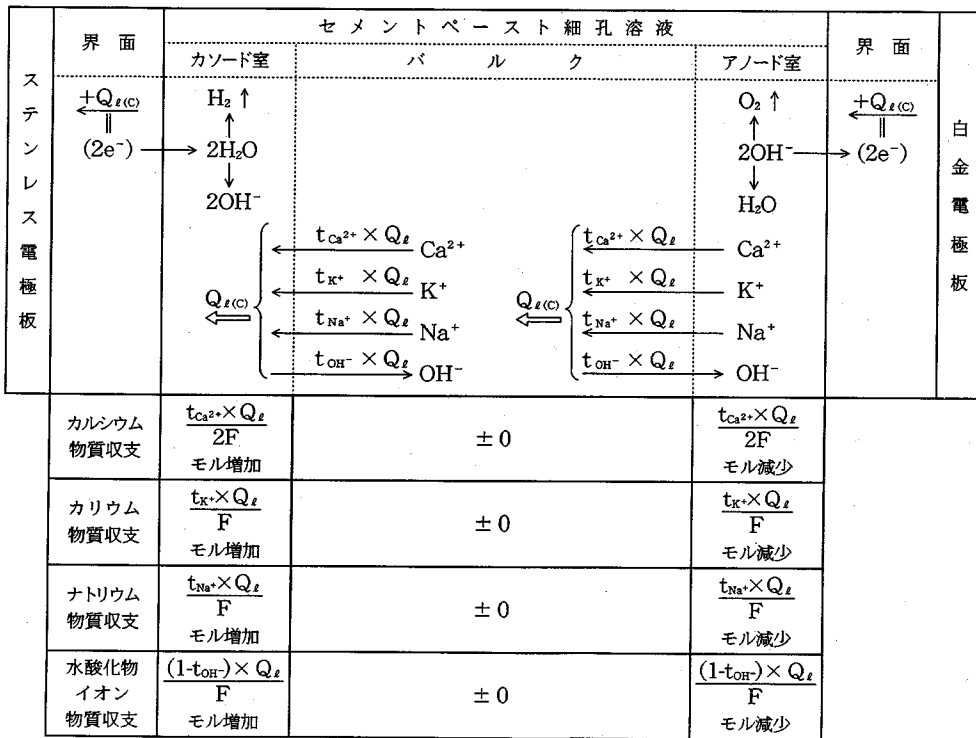


図-2 細孔溶液中での電荷および物質の移動モデル

表-8 イオンの移動量の計算値

イオン種	輸率	300 (Ah/m ²)	500 (Ah/m ²)	1000 (Ah/m ²)	2628 (Ah/m ²)
Ca ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
K ⁺	0.138	0.119	0.198	0.396	1.039
Na ⁺	0.088	0.044	0.074	0.148	0.390
OH ⁻	0.774	0.289	0.482	0.963	2.532

表-9 カリウムの移動量の実験値

積算電流密度 (Ah/m ²)	300	500	1000	2628
電流密度 (A/m ²)	5	1	3	3
K ⁺ 移動量	0.013	0.023	0.062	0.049

得ており、今回の計算による伝導率の約1/3であった。これは、実験要因の差異、前述の仮定(1)、(2) (高濃度溶液中、様々なイオンが共存する溶液中での当量伝導率は表-6中の値より小さくすると推定され、これは伝導率を小さくすることにつながる)等によるものと考えられる。

本実験において、通電当初のペースト細孔溶液中の電流担体はK⁺:1割強, Na⁺:1割弱, OH⁻:8割程度となっていると思われる。

b) 電気化学的手法による物質移動量の推定

次にa)で求めた輸率を使用して、ペーストへの直流電流の印加によるイオンの移動量を推定する。

図-2はペースト細孔溶液中での電荷の移動とイオンの移動を図式化したものである。

通電電荷量に輸率を乗じることで、各イオンの移動に使用される電荷量が把握できるので、その電荷量からファラデーの法則により各イオンの移動量を計算することができる。積算電流密度毎に通電した電荷量(C)が計算できるので、全電荷量が細孔溶液中を移動し、通電過程で固体相の物質変化によるイオンの増加、減少はないものとして各イオンの移動量を求めることができる。表-8は各イオンの移動量の計算結果を示している。

本実験において、蛍光X線分析の結果捉えることができた、カリウムの濃度分布からその移動量をまとめると表-9のようになる。表-9は、図-1(a)と(d)のφ5×1cm間のカリウム含有量と、一供試体中(φ5×5cm間)のカリウム全量から、カリウム移動量を計算したものである。ただし、電流密度は同一ではないが、硬さ試験(後述)から推定すれば電流密度の影響は大きくないと推定される。この結果と表-8の結果を比較すると、かなり移動量の計算値の方が大きくなっていること

表一10 電子導電経路の割合

積算電流密度 (Ah/m ²)	300	500	1000	2628
細孔溶液	11	12	16	5
固体相	89	88	84	95

(単位：%)

が分かる。実験上のカリウム移動量は細孔溶液中に存在するカリウムイオンが、泳動により移動した量と考えられる。したがって、移動量の計算値が大きな値をとっているのは、実際に細孔溶液中を導電した電荷が推定した値よりかなり小さいことを示している。これは、ペーストに電流を印加した場合には細孔溶液中だけではなく、固体部分をも電流（電子）が移動していることを示していることを推測させるものである。

c) 細孔溶液と固体相を導電する割合

表一10は表一8の計算値および表一9の結果をもとに、電流の細孔溶液および固体相の導電の割合を求めたものである。

Taylor, M.A.等⁹⁾は導電経路の割合を研究している。これによると W/C=0.35のセメントペーストで、材令10日程度で2割から3割程度が細孔溶液中を導電し、その値は材令と共に安定した値へと近づくとしている。今回の実験の導電経路として細孔溶液を導電する電流は、通電量が小さければ(0~1000 Ah/m²) 1~2割程度の値であり、前記の研究者と大幅な相違を示していない。

d) 直流電流印加による物質移動量の定式化

ある時間 t (s) まで、一定電流 I (A) を通電し続けたとき、カリウムイオンの移動量 n_{K^+} (g) は前節での説明より以下のように表される。

$$n_{K^+} = \int_0^{t_1} \left(\frac{P_i \cdot t_{K^+} \cdot I}{F} \times 39.1 \right) dt \quad (6)$$

ただし、 F ：ファラデー定数

39.1：カリウム原子量

P_i ：全電流に対する細孔溶液を導電する電流量の割合

t_{K^+} ：カリウムイオンの輸率

式(6)が直流電流をセメントペーストに印加した場合のカリウムイオンの推定移動量の基本式となる。実際には、 P_i は時間の関数であり、厳密には輸率 t_{K^+} も時間の関数であると考えられる。3.(2)a)にも記述したように細孔溶液中の各イオンの輸率を算出するには、現在の研究レベルでは未解決な部分が多いために、時間の関数として厳密には算出できないのが現状であると考えられる。

表一11 積算電流密度とカソードの硬さ試験結果

積算電流密度 (Ah/m ²)	確率量	ビッカス硬さ
0	平均	71.6
	最小値	48.6
1000	平均	48.8
	最小値	6.7
2628	平均	26.4
	最小値	3.4
4380	平均	23.9
	最小値	2.9

表一12 電流密度とカソードの硬さ試験結果

積算電流密度 (Ah/m ²)	電流密度 (A/m ²)	確率量	ビッカス硬さ
1000	80	平均	57.4
		最小値	6.7
	20	平均	43.8
		最小値	7.0
	5	平均	45.0
		最小値	9.9

4. セメントペーストの軟化機構について

(1) セメントペーストの軟化現象

a) ビッカス硬さ試験による軟化の把握

通電後のペーストのカソード端面が部分的に白色に変色している供試体が多い。

表一11には電流密度5~80 A/m²で通電後のカソード面白色変色域におけるマイクロビッカス硬さ試験結果を積算電流密度ごとにまとめたものを示している。これによると、積算電流密度の増加に伴って、マイクロビッカス硬さの平均値および最小値が減少していくことが分かる。また、表一12には積算電流密度1000 Ah/m²における各種電流密度におけるビッカス硬さ試験結果をまとめている。本表からは、同一積算電流密度においては電流密度の変化によってビッカス硬さ値の大きな変化がないことが分かる。本実験範囲においては、カソード側で印加された通電量に伴いセメントペーストの軟化が引き起こっていることを示している。また、この傾向は電流密度にはあまり影響を受けていないと思われる。

b) X線回折分析による組成変化の検証

図一3は電流密度5 A/m²、積算電流密度2628 Ah/m²で通電した場合の各断面におけるX線回折図を示す。図一3のカソード面においては、水酸化カルシウムの

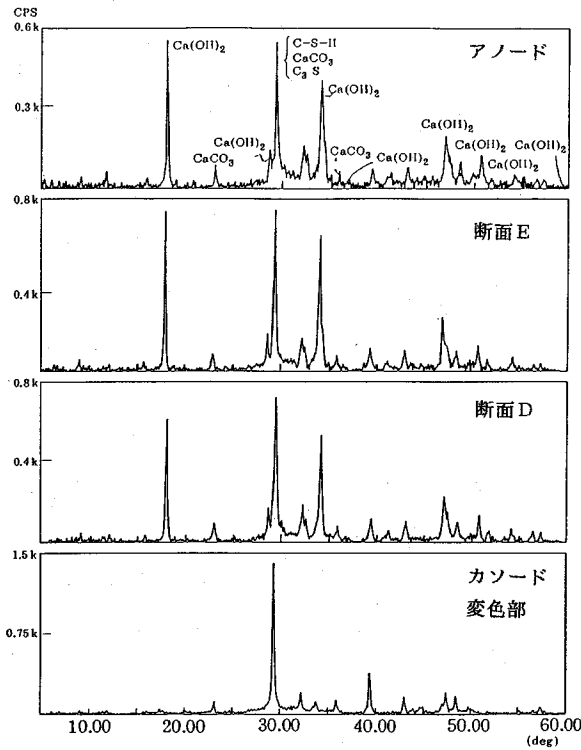


図-3 X線回折図 (5 A/m², 2628 Ah/m²)

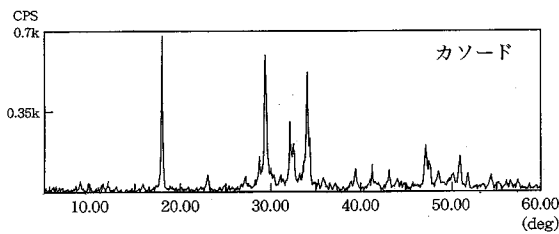


図-4 X線回折図 (80 A/m², 1000 Ah/m²)

18.1°におけるピークが消失している。また、このカソード面の回折図は炭酸カルシウム(カルサイト)単体の回折図とほぼ一致している。この傾向は電流密度に依存性はなく、積算電流密度が2628 Ah/m²以上において顕著になっている。一方、図-4に示すように電流密度80 A/m²、積算電流密度1000 Ah/m²を通电した場合には、カソード断面でも水酸化カルシウムが認められている。積算電流密度1000 Ah/m²以下の通电でも、ほとんど同様の回折図となっており、水酸化カルシウムの消失は本実験範囲では、積算電流密度が2628 Ah/m²以上で顕著であった。

c) 示差熱重量分析による炭酸カルシウム、水酸化カルシウムの生成量

X線回折分析結果から、カソード面軟化部の水酸化カルシウムの減少、炭酸カルシウムの生成が明らかになっ

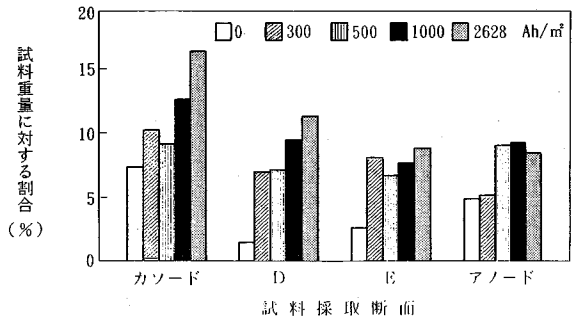


図-5 炭酸カルシウム生成量

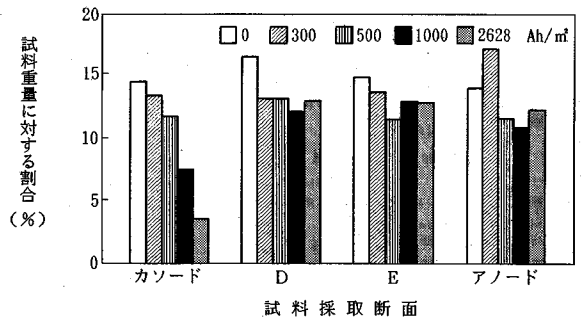


図-6 水酸化カルシウム生成量

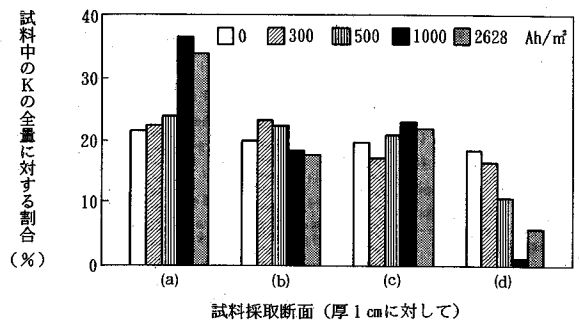


図-7 カリウム分布状況

た。この結果をさらに定量的に把握するために示差熱重量分析を行った。図-5および図-6はこの結果を示している。図-5より、カソード側において積算電流密度の増加に伴う炭酸カルシウムの増加が、図-6より積算電流密度の増加に伴う水酸化カルシウムの減少が分かる。また図-5よりカソード側からアノード側へと炭酸カルシウム濃度が減少していく傾向があることも分かる。

d) 蛍光X線分析結果

試料採取位置別に積算電流密度ごとのカリウムの蛍光X線分析結果をまとめたものを図-7に示す。図は、試料(a),(b),(c),(d)のペースト中におけるカリウム含有濃度に、予備実験により求められたφ5×1cm

間に含有されるセメント量を乗じて各 1 cm 間のカリウム量を算出し、その量の一供試体 ($\phi 5 \times 5$ cm 間) 中に含有されるカリウム全量に対する割合を示したものである。本図によると通電することによって、カソード側のカリウム量が増加すること、アノード側のカリウム量が減少していること、中央部ではあまり濃度勾配が生じていないことが分かる。

以上の結果から電流を印加したペーストが、①カソード側において白色に変色し軟化すること、②同変色域では水酸化カルシウムが減少し、主要組成が炭酸カルシウムとなること、③また同部分にはカリウムが集積することが明かとなった。

(2) アルカリイオンの集積による軟化機構

(1)の a)~d)の一連の現象は、アルカリによる炭酸化の促進現象と捉えることで説明することができる。アルカリによる炭酸化の促進機構については小林等¹⁴⁾が体系的に説明している。以下に概略の説明を行う。

「コンクリート中の細孔溶液の pH はアルカリが増加すれば高くなる。また、炭酸カルシウム塩は pH が高い状態では炭酸カルシウムとして、pH が低くなると重炭酸カルシウムとして存在する比率が増大する。

一方、重炭酸カルシウムの水に対する溶解度は非常に高く、pH が高くなると重炭酸カルシウムの炭酸カルシウムへの変化に伴ってその溶解度が減少すると考えられる。即ち、細孔溶液の pH が高くなる程 (つまり Na^+ , K^+ の濃度が大きくなると) 炭酸カルシウムの溶解度が減少し、炭酸化が促進されると考える。」これがアルカリの増加による炭酸化の促進機構であり、実験的に実証されている。さらに、水酸化カルシウムが全て炭酸化に使用された後は、C—S—H 系ゲルの崩壊が引き起こり白色に変色すると報告されている¹⁵⁾。

この機構と同様の現象が本実験においても引き起こっていたものと考えられる。すなわち、まずペースト両端面に印加した電位勾配により細孔溶液中でカリウムの泳動が起こりカソード側に集積する (本実験では分析を行えなかったが、多分ナトリウム等も)。一方、式(2)、(3)を考慮すると、 OH^- イオンのカソード部からアノード部への移動量とカソード部での OH^- イオンの生成量が釣り合うため、カソード部では Na^+ , K^+ イオンの増加量と釣り合うように OH^- イオンが固体相から溶出すると考えられ、カソード側の pH を高い値に保持する。本実験条件の場合実構造物と相違し、 CO_2 のカソード部への供給が容易であるため前述のアルカリによる炭酸化促進機構により、カソード側において炭酸化が促進されたと考えられる。この炭酸化は固相に存在する水酸化カルシウムが消失するまで続く。最終的には C—S—H 系ゲルの崩壊が引き起こり、白色に変色しその部分の強度低下が引

き起こる。これが本実験条件でのペーストに電流を印加した際にカソード側で引き起こるとされた軟化の機構と考えられる。

実構造物の場合、本実験のように CO_2 の供給が容易とは考えられず、炭酸化促進による軟化の可能性は小さいと考えられる。またアルカリ集積、強アルカリによる劣化、材料特性の変化として、ペーストの微細構造の変化^{16),17)}が報告されているが、本実験の積算電流密度と比較し大きな値であり、本実験の範囲内では確認できていないが、劣化の可能性として考えられる。

いずれにせよ、電流によるカソード部のアルカリイオンの集積という観点から考えれば、通常のペーストの状態を強制的に変化させていることは事実であり、その結果としての副作用に関しては、より詳細な研究が望まれる。

5. 結 論

本研究は、 CO_2 の供給が容易である、特殊な条件下でのセメントペーストに電流を印加した場合の導電経路と物性変化について検討を行ったものである。特に、アルカリイオンの集積による軟化現象の機構に関してその解明を試みたものである。本実験範囲においてこの結果をまとめると以下の通りである。

- 1) 細孔溶液中における、カルシウムイオン、カリウムイオン、ナトリウムイオン、水酸化物イオンの輸率の概算値を仮定を設定することで得ることができた。
- 2) セメントペーストに直流電流を印加すると細孔溶液と固体相を電流が導電し、通電量が小さい範囲では細孔溶液中を導電する割合は約 0.1~0.2 程度である。
- 3) 細孔溶液または固体相を導電する電流の割合および細孔溶液組成の各イオンの輸率をもとにイオンの移動量を推定する場合の考え方、それにとまう式を示した。
- 4) CO_2 の供給が容易であるセメントペーストに、直流電流を印加した場合にはカソード側が白色に変色し、同変色域においてピッカス硬さが低下する。また、この現象は積算電流密度が支配因子であり、電流密度にはあまり依存しない。
- 5) CO_2 の供給が容易であるセメントペーストに、直流電流を印加した場合、カソード側での白色変色域の主要組成は炭酸カルシウムであり、セメント水合物である水酸化カルシウムが消失している。この傾向は積算電流密度 1000 Ah/m^2 以上で顕著となるが、電流密度にはあまり依存しない。また、カソード側にはカリウムが集積している。

6) CO₂の供給が容易であるセメントペーストに、直流電流を印加した場合のアルカリ集積による軟化は、アルカリによる炭酸化促進が一因と考えられ、これによってC-S-H系ゲルの崩壊が引き起こされていることが推測された。

謝辞：本研究を行うにあたり、運輸省港湾技術研究所の阿部正美氏、(株)ナカポータックの井川一弘氏、(株)ピー・エスの長井健雄氏には多大なるご協力を頂いた。早稲田大学理工学部応用化学科の逢坂哲彌教授には電気化学分野で、ご助言を賜った。また、示差熱重量分析に関しては、三菱マテリアル(株)の窪山潔氏、藤沢浩幸氏、小林精司氏他の皆様に、その他の実験の実施に関しては、早稲田大学理工学部の材料実験室、化学機器分析実験室、環境保全センター、電気工学実験室、資源工学科実験室、工作実験室の職員の皆様にご助言、ご協力を頂き、特に化学機器分析実験室の依田淳一氏には蛍光X線分析関連等で種々のご援助を賜った。さらに、(株)間組の井上隆広君、早稲田大学大学院生の大西雅也君、三井建設(株)の三橋久輝君には、実際の実験の遂行にご協力を頂いた。

ここに、本研究にご協力頂いた関係者各位に深く感謝の意を表する次第である。

参考文献

- 1) Rosa, E.B. et al: Electrolysis in concrete, *Technologic Papers of the Bureau of Standards*, No. 18, pp.1-141, 1919.
- 2) 黒井登起雄：電気分解による鉄筋コンクリートの劣化に関する基礎的研究，土木学会論文集，Vol. 10, No. 402, pp.33-42, 1989.
- 3) Barneyback, R.S. and Diamond, S.: Expression and analysis of pore fluids from hardened cement pastes

- and mortars, *Cement and Concrete Research*, Vol. 16, No. 11, pp.279-285, 1981.
- 4) Taylor, M.A. and Arulanandan, K.: Relationships between electrical and physical properties of cement pastes, *Cement and Concrete Research*, Vol. 4, pp.881-897, 1974.
- 5) Broomfield, J.P. et al: Cathodic protection for reinforced concrete: It's application to buildings and marine structures, *Paper No. 142, Corroion/87*, 1987.
- 6) H.H.ユーリック：腐食反応とその制御(第3版)，産業図書。
- 7) Diamond, S.: Effects of two danish flyashes on alkali contents of pore solutions of cement-flyash pastes, *Cement and Concrete Research*, Vol. 11, pp.383-394, 1981.
- 8) Page, C.L. and Vennesland, ϕ .: Pore solution composition and chloride binding capacity of silica-fume cement pastes, *Materiaux et Constructions*, Vol. 16, No. 91, pp.165-178, 1988.
- 9) Glasser, F.P. et al: Modification of cement pore fluid compositions by pozzolanic additives, *Cement and Concrete Research*, Vol. 18, pp.165-178, 1981.
- 10) 小林一輔：コンクリートの炭酸化に関する研究，土木学会論文集，Vol. 15, No. 433, pp.1-14, 1991.
- 11) Erdey-Gruz, T.: Transport Phenomena In Aqueous Solutions, Adem Hilger London, 1974.
- 12) 玉虫伶太：電気化学 第2版，東京化学同人，pp.33-65.
- 13) Buenfeld, N.R. and Newman, J.B.: The resistivity of mortars immersed in sea-water, *Cement and Concrete Research*, Vol. 16, pp.511-524, 1986.
- 14) 小林一輔，宇野祐一：コンクリートの炭酸化のメカニズム，コンクリート工学論文集，Vol. 1, No. 1, pp.37-49, 1990.
- 15) 小林一輔：コンクリート構造物の早期劣化と耐久性診断，森北出版，pp.146-150, 1991.
- 16) 黒井登起雄：電流作用を受けた硬化ペーストの諸特性，第44回セメント技術大会講演集，pp.846-851, 1990.
- 17) 森 仁明ら：C₃S硬化体の微細構造におよぼすアルカリの影響，セメント技術年報，Vol. 15, 1971.

(1993.7.26 受付)

PROPERTIES AND CURRENT PATH OF CEMENT PASTE SUBJECTED TO ELECTRIC CURRENT

Kouji ISHII, Naoyuki SUGIHASHI, Hiroshi SEKI, Tsutomu FUKUTE
and Takeo CHIBA

The purpose of this paper was to make clear the mechanism in which was softening of concrete impressed with direct current occurred near the cathode. In this paper, the direct current was applied through cement paste (W/C=0.4, ϕ 5×5 cm). Fluorescence X-ray analysis, X-ray diffraction, thermogravimetry-differential thermal analysis and Vickers Hardness tests were carried out. From this series of experimental results, it may be suggested as follows:

- (1) A tentative quantity of migration of ions was suggested from transference number and proportion of current path, as formulated in equation (6).
- (2) It was assumed that the mechanism of softening of cement paste was following: the carbonation was accelerated by accumulation of alkali ions near the cathode and C-S-H gel might be deteriorated.