

論文 通電によるコンクリート中の塩化物イオンの泳動に及ぼす諸要因

北畠 裕之^{*1}・前田 聡^{*2}・武若 耕司^{*3}・山口 明伸^{*4}

要旨：近年，コンクリート中の塩化物イオン拡散性状を評価する方法の1つとして，電気泳動試験が検討されている。本研究では，電気泳動試験装置を構成する溶液槽の容量および供試体の大きさ，電圧，電流密度などが，試験結果に及ぼす影響について検討を行うとともに，本試験結果を無通電拡散セル試験あるいは塩水浸漬試験と比較検討した。

キーワード：電気泳動，塩害，塩化物イオン拡散係数

1. はじめに

海洋コンクリート構造物の塩害に対する耐久性を照査するためには，コンクリート中の塩化物イオン拡散性状を把握する必要がある。そのため従来は，塩水浸漬試験や暴露試験等からコンクリート中の塩化物イオン分布を求め，塩化物イオン拡散係数を算出しているが，長期の試験期間を要するという課題がある。そこで最近では，試験期間を短縮する方法の1つとして，電気泳動による塩化物イオン拡散係数の測定試験方法が検討されている。これは，直流電流を流すことにより，陰極側と陽極側に電位勾配を生じさせて，塩化物イオンを移動させ，その移動量からコンクリート中への拡散性状を評価する方法である。

本研究では，電気泳動試験を構成する溶液槽の容量，供試体の大きさ，電圧，電流密度が試験結果に及ぼす影響について検討を行うとともに，本試験結果を無通電拡散セル実験，あるいは塩水浸漬試験と比較検討した。

用し，水セメント比を50%として表-1に示す配合で作製したコンクリートおよびモルタル円柱供試体(10×20cm, 15×30cm)を用いた。供試体は水中養生14日後，厚さ5cmに切断し，試験面以外の円周面をエポキシ樹脂によりコーティングしたものをを用いた。また電気泳動試験と同時に開始した塩水浸漬試験は，電気泳動試験と同様のコンクリート供試体を用い，拡散セル実験については，表-1に示す配合のモルタル供試体を厚さ約1cmに切断したものをを用いた。

2.2 電気泳動試験の試験概要

試験装置の概要を図-1に示す。溶液は陰極側には海水を想定した0.51mol/lのNaCl水溶液を，陽極側にはコンクリート内部を想定した0.3mol/l NaOH水溶液を用いた。また電極材としては，陰極，陽極ともにチタンメッシュを用いた。通電中は，毎日，陽極側，陰極側より溶液をサンプリングし，自動電位差滴定装置により，各溶液槽の塩化物イオン濃度を測定した。

表-1 供試体配合

供試体種類	実験種類	W/C (%)	s/a (%)	S/C	単位量(kg/m ³)			
					W	C	S	G
コンクリート	電気泳動	50	45		195	390	794	952
	塩水浸漬							
モルタル	電気泳動		2.04	2.59	313	626	1277	
	拡散セル							

2. 実験概要

2.1 供試体概要

電気泳動用供試体としては，普通ポルトランドセメントを使

*1 鹿児島大学大学院 理工学研究科 (正会員)
 *2 鹿児島大学大学院 理工学研究科 工修 (正会員)
 *3 鹿児島大学助教授 工学部海洋土木工学科 工博 (正会員)
 *4 鹿児島大学助手 工学部海洋土木工学科 工博 (正会員)

また pH メーターにより各溶液槽の pH および溶液温度、供試体への印加電圧、電流密度も測定した。さらに、陽極側では塩素ガスの発生を防ぐために、また陰極側では溶液中の塩化物イオン濃度を一定に保つために、それぞれ適宜、新しい溶液に交換した。

2.3 塩化物イオン拡散係数の算出

塩化物イオン拡散係数は、陰極側から陽極側へ移動する塩化物イオン量が単位時間当たり一定となった時点で定常状態になったと判断し、その時求めたフラックスからネルンスト-プランク式を応用した式(1)より算定した¹⁾。なお、本論文においては、電極における接触電位は、便宜上ないものと仮定した。

$$D_{ce} = \frac{RTL}{Z_c F C_c (\Delta E - \Delta E_c)} J_c \quad (1)$$

ここに、 D_{ce} ：通電により求められた塩化物イオンの拡散係数(cm^2/year)

J_c ：塩化物イオンの流束($\text{mol}/\text{cm}^2/\text{year}$)

R：気体定数($\text{J}/\text{mol}/\text{K}$)

T：絶対温度(K)

F：ファラデー定数(C/mol)

Z_c ：塩化物イオンの電荷

C_c ：陰極側の塩化物イオン濃度(mol/l)

E：電位差(V)

E_c ：電極における接触電位(V)

L：供試体厚さ(cm)

2.4 検討項目

(1) 溶液交換時期に関する検討

電気泳動試験では、陽極側の溶液の pH が約 7 以下になると塩素ガスが発生することが知られている¹⁾。しかし、既往の研究では塩素ガスの発生を防ぐために適宜溶液を交換するとしているだけで、適切な溶液交換時期は示されていない。ここでは、この塩素ガスの発生と陰極側の塩化物イオン濃度に着目し、溶液交換時期の検討した。

(2) 試験装置の寸法に関する検討

既に報告されている電気泳動試験装置の寸法は様々であ

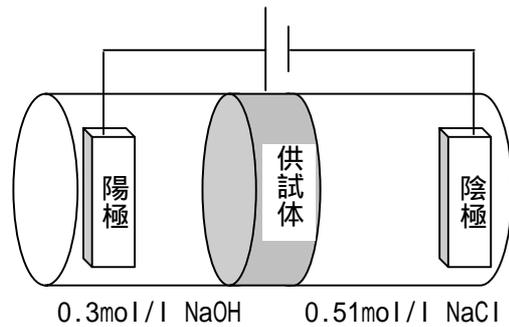


図-1 試験装置概要

り、電気泳動試験を規格化するためには、装置の寸法を統一する必要がある。そこで、試験装置寸法が塩化物イオン拡散係数に及ぼす影響について検討するため、表-2 に示す 4 種類の試験装置で実験を行った。なお実験は定電圧 15V の条件で、コンクリート供試体を用いた。

(3) 通電方法に関する検討

電気泳動試験において、塩化物イオン拡散性状はイオンの駆動力である電圧や電流密度の大きさに依存すると考えられる。そこで表-3 に示すような定電圧あるいは定電流密度の条件下でそれぞれの通電を行い、通電方法や通電量が塩化物イオン拡散性状に及ぼす影響を検討した。なお、実験は表-2 中の試験装置 C で、コンクリートおよびモルタル供試体を用いて行った。

(4) 塩水浸漬試験あるいは拡散セル実験との比較

電気泳動試験は、電気化学的手法を用いて強制的に塩化物イオンを泳動させており、自然環境下においてコンクリート中へ塩化物イオンが拡散する現象とは異なる。そこで、濃度勾配によりコンクリート中へ塩化物イオンが拡散する塩水浸漬試験および拡散セル実験の結果との比較を試みた。

塩水浸漬試験の方法は、0.51mol/l NaCl 水溶

表-2 試験装置の概要

試験装置No	供試直径(cm)	溶液槽容量(l)	
		陰極側	陽極側
A	15	1	1
B	10	0.5	0.5
C	10	1	1
D	10	1	0.5

表-3 通電方法概要

供試体No	電流密度(A/m^2)	電圧(V)
E	4	
F	20	
G		15
H		30
I		5

液に供試体を浸漬し、3 ヶ月後に引き上げて、深さ方向の全塩化物イオン量分布を測定した。塩化物イオン拡散係数は、この全塩化物イオン量分布を Fick の第2法則として知られる拡散方程式の解である式(2)で近似させて求めた²⁾。

$$C(x,t) = C_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left\{ \frac{x}{2\sqrt{D_{ca}t}} \right\} \right] \quad (2)$$

ここに、

$C(x,t)$: コンクリート表面から距離 x , 浸漬時間 t における全塩化物イオン量

D_{ca} : 浸漬試験により得られた塩化物イオン拡散係数

C_0 : コンクリート表面における塩化物イオン濃度

拡散セル実験は、電気泳動試験と同形式の試験装置を用い、片側槽には蒸留水を 0.22l, もう一方の槽には 0.51mol/l NaCl 水溶液 0.44l を入れ、濃度勾配により NaCl 水溶液側から蒸留水側に拡散する塩化物イオン量を測定した。塩化物イオン拡散係数の算出は、Fick の第1法則を簡略化した式(3)を用いた。

$$D_{cc} = \frac{V \cdot L \cdot \Delta C}{S \cdot C \cdot \Delta t} \quad (3)$$

ここに、 V : 蒸留水側の容積(l)

D_{cc} : 拡散セル法により得られた塩化物イオン拡散係数(cm^2/year)

L : 供試体厚さ(cm)

C : 塩水側の塩化物イオン濃度(mol/l)

C / t : 蒸留水側の増加率(mol/l/year)

S : 試験面積(cm^2)

3. 結果および考察

3.1 溶液交換時期に関する検討

図-2 に供試体径が 15cm, 溶液槽容量 1l の場合における陽極側の塩化物イオン濃度および pH の経時変化を示した。陽極側の pH は試験開始後概ね pH12~13 を示していたが、通電開始 15 日目に急激な低下を示し塩素ガスの発生を確認した。また、その時の塩化物イオン濃度は約 0.1mol/l であった。その後溶液の交換を行ったが、塩化物イオン濃度が約 0.1mol/l に達する

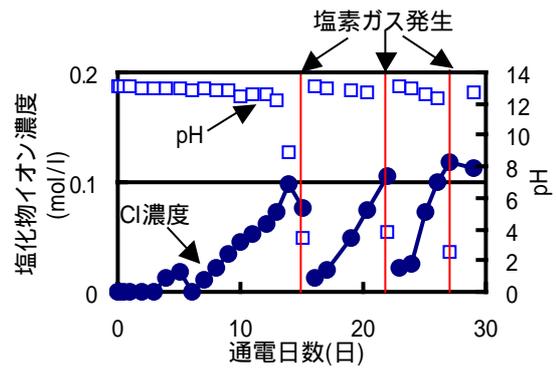


図-2 塩化物イオン濃度および pH の経時変化

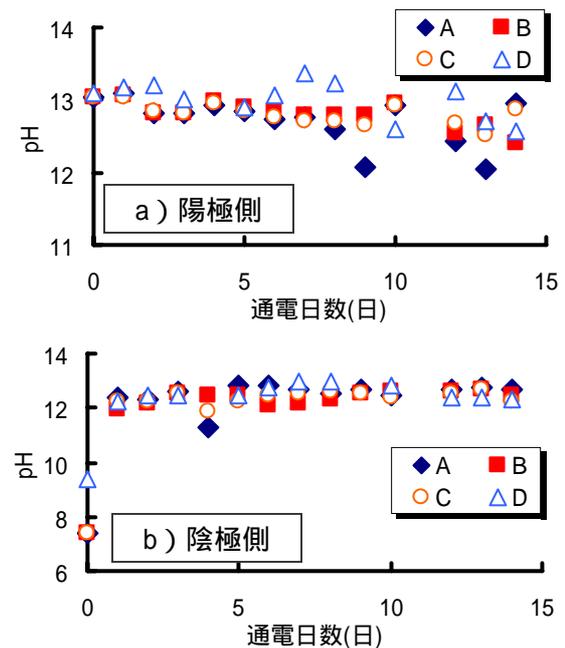


図-3 pH の経時変化

とふたたび急激な pH の低下および塩素ガスの発生を確認した。このことから、陽極において塩素ガスの発生を防ぐには、塩化物イオン濃度が 0.1mol/l 以下で交換するのが妥当であると考えられた。

3.2 試験装置の寸法に関する検討

寸法の異なる 4 種類の試験装置を用い、定電圧 15V で通電した電気泳動試験の結果として、図-3 に陰極側および陽極側それぞれの pH の経時変化を示した。なお、本実験においては、陽極側では塩素ガスが発生しないように塩化物イオン濃度が 0.1mol/l 以下の範囲で随時溶液を交換した。その結果、陽極側の pH は概ね 12~13 の範囲にあり、pH のおよび塩素ガスの発生は見られなかった。また、試験装置の寸法のいかに拘らず、陰極側の pH は実験開始直後に急激

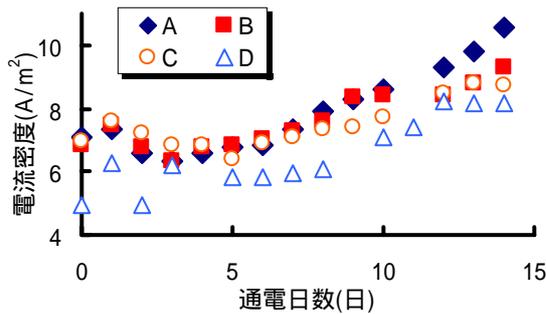


図-4 通電日数と電流密度の関係

に上昇し、その後は約 12 と安定していた。これは、陰極の電極反応により、水酸化物イオンが生成されたためであると考えられる。

図-4 には通電電流密度の経時変化を示した。ここで、電流密度とは、電極間を流れる電流を供試体の試験面積で除したものである。いずれの試験槽においても通電 5 日以降は、時間の経過に伴い電流密度は増加する傾向にある。また装置 D(供試体径 10cm, 陽極槽 0.5l, 陰極槽 1l)が、他の供試体に比べてやや小さな値を示しているものの、全体的には、装置の寸法が電流密度に及ぼす影響は少ないようであった。

図-5 に寸法の異なる試験装置ごとの塩化物イオン濃度の経時変化を示す。なお、ここで示す塩化物イオン濃度は、溶液を交換するごとにその量を累積させたものである。いずれの供試体においても陽極側の塩化物イオン濃度は時間の経過に伴い増加し、その変化率は、装置 A(15cm, 両極槽とも 1l), B(10cm, 両極槽とも 0.5l), D(10cm, 陽極槽 0.5l, 陰極槽 1l), C(10cm, 両極槽とも 1l)の順に小さくなった。これについては、装置 A の場合、電圧および電流密度が他と同程度であるにも拘らず試験面積が大きく、泳動する塩化物イオン量が多くなったためであると考えられる。一方装置 B, C, および D は、電圧、電流密度ならびに泳動した塩化物イオン量も等しいものの、装置 B, D は陽極槽の溶液容量が装置 C の半分であるため、結果として、陽極溶液中の塩化物イオン濃度が 2 倍となったことによると考えられた。

なお同図中には、装置ごとの両極槽溶液の交

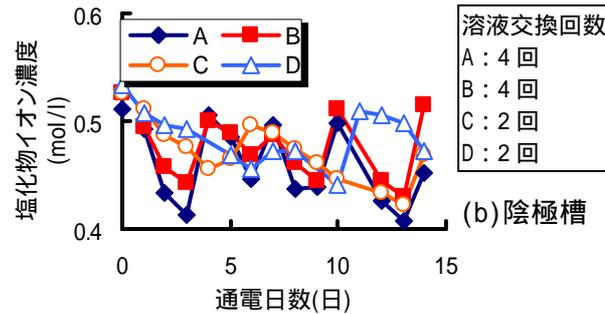
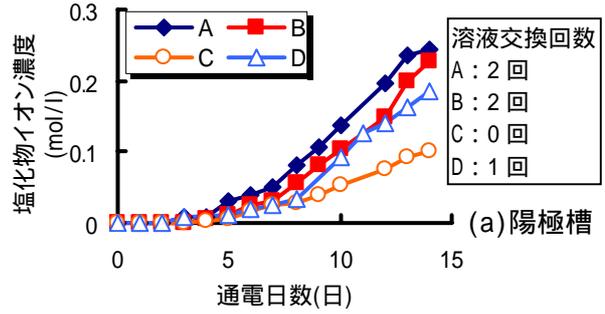


図-5 寸法の異なる試験装置ごとの塩化物イオン濃度の経時変化

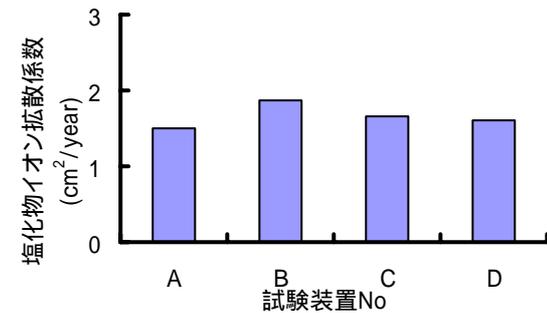


図-6 試験寸法の異なる試験装置ごとの塩化物イオン拡散係数

換回数も示している。溶液交換回数は、塩化物イオン濃度の変化率が大きい順に多くなった。

図-6 には、各形状の装置ごとに算出されたコンクリートの塩化物イオン拡散係数を示す。上記のように溶液の塩化物イオン濃度の増加率は装置ごとに異なるものの、式(1)より算出した塩化物イオン拡散係数には、装置寸法による差異は見られない。

以上の結果より、溶液槽の塩化物イオン量の増加率が緩やかで、溶液交換の回数の少ない装置 C が適当であると考えられた。

3.3 通電方法に関する検討

図-7 に電流密度一定の供試体における印加電圧の経時変化の一例として、電流密度 $4A/m^2$ の場合を示す。供試体の印加電圧は、電流密度

が同じならばモルタル供試体よりコンクリート供試体が大きな値を示した。一方、図-8には電圧一定の供試体に流れる電流密度の経時変化の一例として、電圧15Vの場合を示した。電圧一定の供試体に流れる電流密度は、コンクリート供試体に比べモルタル供試体が大きな値を示した。これらの原因は、モルタル供試体に比べ、粗骨材を含むコンクリート供試体の電気抵抗が大きくなるためと考えられる。

図-9には、コンクリート供試体を用いた電流密度一定あるいは電圧一定の通電条件下の試験における陽極槽内の塩化物イオン濃度変化の一例を示す。通電方法のいかに拘らず、電流密度あるいは電圧が大きいくほど、陽極槽内の塩化物イオン濃度の増加率は大きくなる傾向を示した。

図-10には、電流密度一定の条件で得られたモルタルおよびコンクリート供試体の塩化物イオン拡散係数を示す。いずれの供試体においても、塩化物イオン拡散係数は、電流密度の増加に伴い大きくなる傾向を示した。また同一電流密度についてみると、水セメント比が同じであっても、コンクリートに比べモルタルのほうがやや大きな塩化物イオン拡散係数となった。この原因として、モルタル供試体においては、供試体内部の塩化物イオンの浸透経路が比較的直

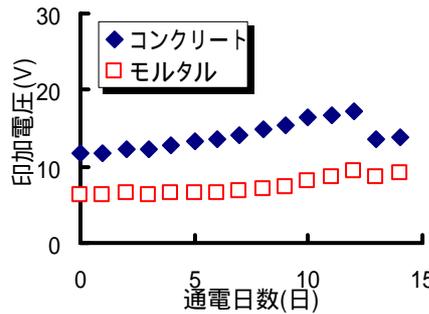


図-7 電流密度一定の供試体にかかる電圧の経時変化 (電流密度 4A/m²)

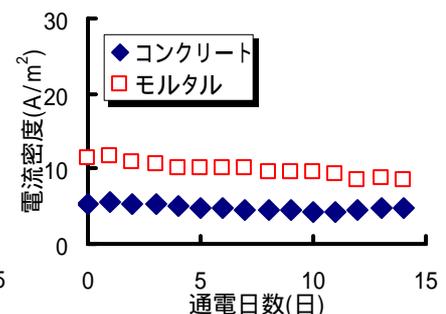
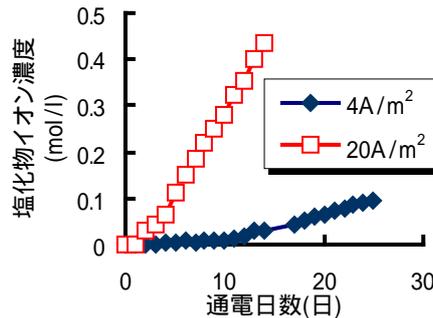
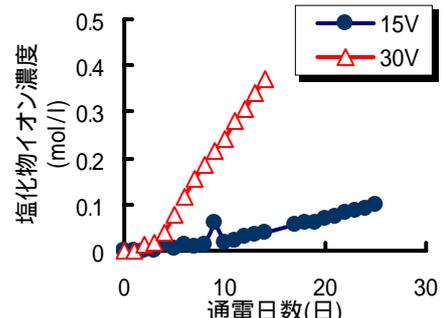


図-8 電圧一定の供試体に流れる電流密度の経時変化 (電圧 15V)



(a)電流密度一定



(b)電圧一定

図-9 電流密度一定および電圧一定の塩化物イオン濃度の経時変化 (コンクリート供試体)

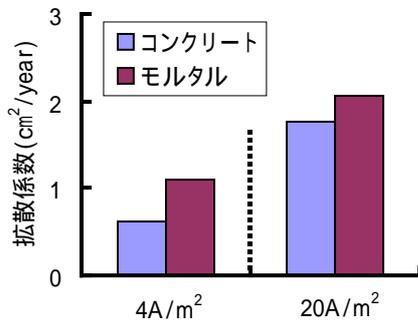


図-10 電流密度一定における各供試体における塩化物イオン拡散係数

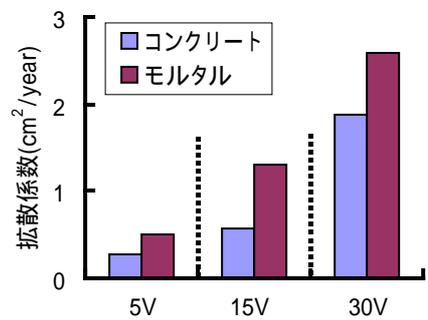


図-11 電圧一定における各供試体における塩化物イオン拡散係数

線に近い状態であるのに対し、コンクリート供試体の場合、粗骨材により浸透経路が屈折し、その結果、実質の塩化物イオン移動距離が長くなったためと思われる。

図-11には電圧一定の条件で得られたモルタルおよびコンクリート供試体における塩化物イオン拡散係数を示す。モルタルとコンクリート供試体いずれの場合も、通電時の電圧が大きくなるに従って、ほぼ同程度の割合で塩化物イオン拡散係数も大きく算定されることが確認できる。また電圧一定条件においても、電流密度一

定条件の場合と同様に，コンクリート供試体に比べ，モルタル供試体の塩化物イオン拡散係数が大きな値を示した。

3.4 塩水浸漬試験あるいは拡散セル実験との比較

図-12 には，塩水浸漬試験において，浸漬 3 ヶ月後に測定したコンクリート供試体中の深さ方向の全塩化物イオン量分布およびこの結果を最小二乗近似して算出した塩化物イオン拡散係数 (D_{ca}) を示す。また図-13 には，拡散セル実験における蒸留水側の塩化物イオン濃度の経時変化を示した。さらに，これらの塩水浸漬試験および拡散セル実験により得られた塩化物イオン拡散係数を定電圧 15V，供試体径 10cm，両極槽とも溶液容量 1l の条件で実施した電気泳動試験より得られた値と比較した結果を図-14 に示す。この結果，電気泳動試験で得られた塩化物イオン拡散係数は，塩水浸漬試験で得られた値の 1/2 倍程度となり，拡散セル実験で得られた値の 2 倍程度となる状況が確認された。

4. まとめ

電気泳動試験によりコンクリート中の塩化物イオン拡散係数を求める方法について検討を行い，次のことを確認した。

- (1)陽極において塩素ガスの発生を防ぐためには，陽極槽溶液の塩化物イオン濃度が 0.1mol/l に達する前に溶液を交換する必要がある。
- (2)試験装置の寸法が，測定結果に及ぼす影響は少ないが，溶液の交換回数や塩化物イオン濃度の変化率を考慮すると，供試体は 10cm のものを用い，実験装置の寸法としては，陰極側および陽極側それぞれ容量を 1l とするのが適当である。
- (3)塩化物イオン拡散係数は，電流密度一定の場合には，電流が大きくなるに従い，大きく算定され，電圧一定条件においては，電圧が大きくなるに従い，大きく算定される結果となった。

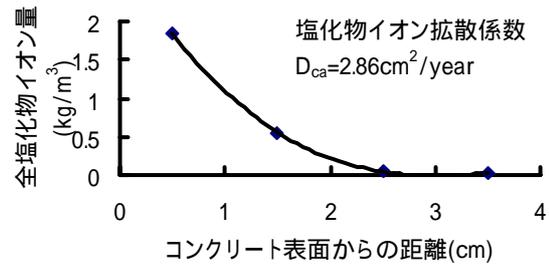


図-12 コンクリート表面からの距離と全塩化物イオン量の関係

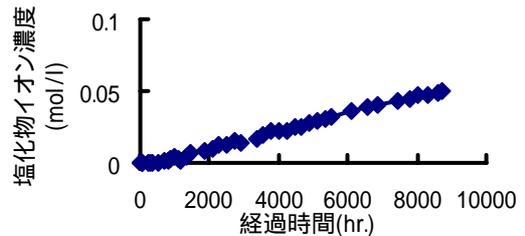


図-13 蒸留水側における塩化物イオン濃度の経時変化

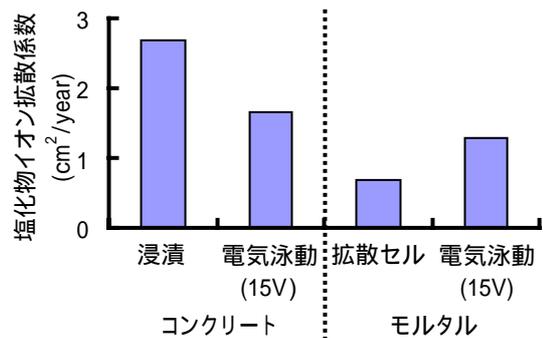


図-14 各種試験方法における塩化物イオン拡散係数

- (4)塩化物イオン拡散係数は，同一の電流密度，電圧の場合には，コンクリート供試体に比べモルタル供試体の方が大きな値を示した。
- (5)定電圧 15V の条件下で行った電気泳動試験で得られた塩化物イオン拡散係数は，塩水浸漬法で得られた値の 1/2 倍程度，拡散セル実験で得られた値の 2 倍程度の値となった。

参考文献

- 1)杉山隆文 他:コンクリートの塩化物イオン拡散係数の算定に関する電氣的泳動を利用した促進試験方法,コンクリート工学年次論文集, Vol 18, No1, 1996, pp981 ~ 986
- 2)土木学会:コンクリート標準示方書,維持管理編,2001年制定