

論文 通電によるモルタル中のイオンの移動に及ぼす諸要因の影響

久田 真^{*1}・大即信明^{*2}・長瀧重義^{*3}・藤倉修一^{*4}

要旨：本論文は、使用材料、配合条件、通電条件などの諸要因が、モルタル内部のイオンの通電による移動に及ぼす影響を明らかにすることを目的としている。また、本研究においては、イオンとして特に Cl^- 、 Na^+ および K^+ を取りあげ、供試体の両側に電極を埋設した溶液槽を配した電解セルを用いて、 Cl^- 、 Na^+ および K^+ の透過量の測定、細孔構造に関する分析などの実験を行い、これらの結果に基づいて、各種イオンの移動程度、イオンの移動とモルタル硬化体の細孔構造との関係について、自然拡散との相違も併せて検討を行った。

キーワード：イオン移動、電流密度、水結合材比、混和材、細孔経分布、自然拡散

1. はじめに

コンクリートおよびコンクリート構造物の劣化が、コンクリート内外における各種イオンをはじめとする物質の移動現象によって生じることが近年において解明されてきた。一方、このような移動現象を電気的にコントロールすることにより、コンクリートおよびコンクリート構造物の劣化を防止する手法、あるいはコンクリート構造物の機能を回復する手法等が提案され、注目を集めている。しかしながら、通電によるコンクリート中のイオンの移動メカニズムについては、未だに不明確な点が多く、コンクリートの使用材料や配合条件、通電条件、イオンの移動経路などについても明らかにされていないのが現状である。

このような観点から、本研究では、通電によるコンクリート中のイオンの移動に及ぼす諸要因の影響を明らかにすることを目的とした。対象とするイオンとして、 Cl^- 、 Na^+ および K^+ を選定し、粗骨材の影響を無視する目的でモルタル供試体を用い、①通電条件（電流密度）、②配合条件、ならびに③使用材料（混和材）を要因としてとらえ、電解セル容器中の溶液および供試体内部のイオン濃度の経時変化を測定して、モルタル中におけるイオンの移動程度の違いを比較検討した。さらに、硬化体内部の微細空隙の範囲が通電によるイオンの移動に及ぼす影響についての検討も併せて行った。

2. 実験概要

2. 1 使用材料

1) セメント

本研究において使用したセメントは、クリンカーのみから製造された研究用普通ポルトランドセメントである。セメントの物理的性質および化学成分を表-1に示す。

2) 混和材

各種イオンの移動に及ぼす混和材の影響を検討する目的で、本研究では高炉スラグ微粉末、シリカ

*1 東京工業大学 助手 工学部土木工学科 (正会員)

*2 東京工業大学 助教授 工学部土木工学科、工博 (正会員)

*3 東京工業大学 教授 工学部土木工学科、工博 (正会員)

*4 東京工業大学大学院 理工学研究科 土木工学専攻

フュームおよびフライアッシュを用いた。各混和材の物理的性質および化学成分を表-1に示す。

3) 細骨材

モルタルの作成にあたっては、千葉県小櫃産山砂（比重：2.61、吸水率：1.78%、粗粒率：2.71）を細骨材として用いた。

2. 2 配合

本研究で用いたモルタルの配合一覧を表-2に示す。なお、モルタルの配合は、水結合材比0.5、砂結合材比2.5を基本としたが、水結合材比の影響の検討にあたっては、細骨材量（砂結合材比）の影響を避けるため、単位体積中のペースト量を一定（60%）とした。また、混和材は、従来より使用実績のある一般的な置換率で使用した。

2. 3 練混ぜ、養生、および供試体寸法

モルタルの練混ぜは、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準じて行った。また、養生は、供試体からのイオンの溶出を避ける目的で、打設後24時間後脱型の後、20°C、R.H.90%以上の湿空中にて材齢28日まで行い、その後実験に用いた。また、供試体は、 $\phi 10 \times 20$ cm円柱供試体として作成したものを、打設方向中央部より $\phi 10 \times 1$ cmの寸法になるように乾式コンクリートカッターにて切り取り、円板状にしたもの用いた。

2. 4 通電方法、通電条件

電解セルの概略を図-1に示す。セル槽内の溶液の組み合わせは、Cl⁻測定用のセルについては陽極側に Ca(OH)₂飽和水溶液を、陰極側に 5% NaCl 水溶液を用い、Na⁺および K⁺測定用のセルについては両極側とも蒸留水を用いた。なお、本研究においては、イオンの移動程度の検討をイオンそのものの濃度変化のほか、通過電気量で整理しているため、通電は定電流となるように行った。電流密度は、1.0 A/m²を基本とし、電流密度の影響の検討においては、0.1、1.0 および 10.0 A/m²の各水準を設けた。

2. 5 測定項目および測定方法

1) 各種イオン濃度

本研究では、Cl⁻、Na⁺および K⁺を対象イオンとした。

表-1 セメント、混和材の物理的性質および化学成分

物理的性質	単位	C*	BFS*	SF*	FA*
比重	-	3.17	2.16	2.18	2.91
比表面積: Blaine	cm ² /g	3270	8070	-	3240
: BET	m ² /g	-	20.2	-	-
水分	%	-	0.13	0.62	-
曲げ強度: 7days	MPa	5.5	-	-	-
28days	MPa	7.4	-	-	-
圧縮強度: 7days	MPa	26.7	-	-	-
28days	MPa	42.5	-	-	-
化学成分	単位	C*	BFS*	SF*	FA*
L.O.I.	%	0.6	0.4	3.64	1.74
SiO ₂	%	21.3	33.7	92.69	50.71
Al ₂ O ₃	%	5.3	13.4	0.62	24.12
Fe ₂ O ₃	%	2.6	-	0.68	5.56
CaO	%	64.4	41.9	0.28	10.01
MgO	%	2.2	7.1	0.67	2.20
SO ₃	%	1.9	-	0.04	0.38
Cl	%	0.007	-	-	-
Na ₂ O	%	0.2	0.2	0.28	2.12
K ₂ O	%	0.6	0.3	0.80	1.25
C	%	-	-	1.29	0.67

* C:セメント、BFS:高炉スラグ、SF:シリカフューム、FA:フライアッシュ

表-2 モルタル供試体の配合一覧

検討内容	記号	厚さ(cm)	水結合材比	砂結合材比	混和材置換率	電流密度(A/m ²)
基本配合	N	1	0.50	2.50	-	1.0
電流密度	C H	1	0.50	2.50	-	10.0
	C L	1	0.50	2.50	-	0.1
配合条件	W H	1	1.00	1.33	-	1.0
	W U	1	0.70	1.13	-	1.0
	W M	1	0.50	1.00	-	1.0
	W L	1	0.30	0.83	-	1.0
	S H	1	0.50	3.33	-	1.0
混和材	B 5	1	0.50	2.50	BFS50%	1.0
	S 1	1	0.50	2.50	SF 10%	1.0
	F 3	1	0.50	2.50	FA 30%	1.0

Cl^- については、陰極側セル槽より陽極側セル槽へ通過したイオン量を、JCI - SC6 - 1987 「塩化物イオン選択電極法」に準じて測定した。また、 Na^+ および K^+ については、供試体内部から陰極側セル槽に溶出したイオン量を、イオンクロマトグラフを用いて測定した。

2) イオンの移動に関する計算

a) Cl^- の移動速度 (v_1, v_2)：電解セル実験によると、 Cl^- の移動速度は、モルタル中を徐々に Cl^- が浸透していく場合の移動速度（これを v_1 とする）と、モルタル中を Cl^- が貫通した後、通電により定常に移動している場合の移動速度（これを v_2 とする）に区別される。したがって、通電開始時より Cl^- が陽極側セル槽中に濃度変化として生じるまでにかかる時間を t_1 とすると、 $v_1 = t_1 / (\text{供試体厚さ})$ 、 $v_2 = (\text{貫通後の陽極側セル槽中の } \text{Cl}^- \text{ の濃度変化率}) / (\text{供試体厚さ})$ として定義され、これを用いた。

b) 各イオンの移動度 (M)：定常時のイオン速度 v_2 を、モルタルにかかる電位勾配で除することにより、一定の電位勾配に対するイオンの移動し易さ、すなわちイオンの移動度が定義され、これを用いた。

c) Cl^- の輸率 (T)：イオンの移動が定常状態になった後、電荷の移動に着目イオンが受け持った比率は、そのイオンの輸率として定義される。 Cl^- の輸率 T は、Q をイオン n の移動量、F をファラデー常数 (96500 C/mol)、M を着目イオンの原子量、I を電流 (A)、t を通電時間 (sec.) とすると、 $T = (Q \cdot F / M) / (I \cdot t)$ として求められ、これを用いた。

3) 気孔率および細孔経分布

モルタル硬化体の細孔構造を確認するため、所定の材齢において硬化体を破碎後、水中に 24 時間浸水した後、40°C に設定した乾燥炉を用いて乾燥させ、その重量差から気孔率を求めた。また、水銀圧入法により、0.006 ~ 360 μm の範囲の細孔径分布を測定し、通電によるイオンの移動に影響を及ぼす微細空隙の範囲についての検討を行った。

3. 各要因がモルタル内部のイオンの移動に及ぼす影響

3. 1 モルタル内部の Cl^- の移動に関する検討

図-2 に、電流密度を変化させた場合の、 Cl^- 濃度の経時変化を示す。これによれば、電流密度が大きくなるにしたがって、 Cl^- がモルタル中を通過するまでの時間が短くなり、通過後の Cl^- の濃度変化も電流密度の増加とともに著しく大きくなっていることがわかる。特に、電流密度が 0.1 A/m^2 の場合には、自然拡散（電流密度 0.0 A/m^2 ）の濃度変化と同様の傾向を示している。したがつ

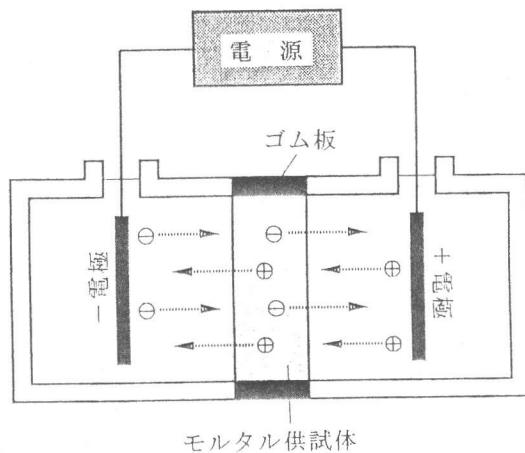


図-1 電解セルの概略図

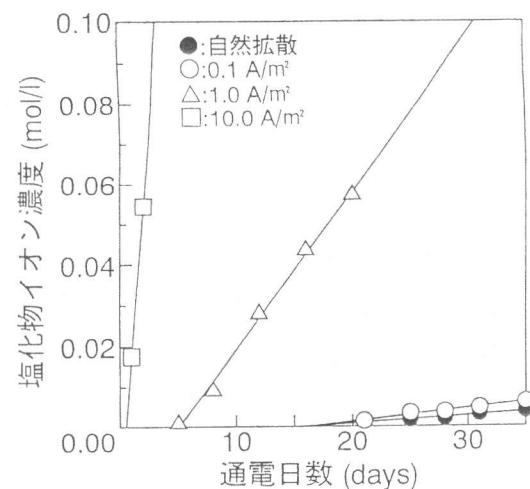


図-2 Cl^- 濃度の経時変化(電流密度の影響)

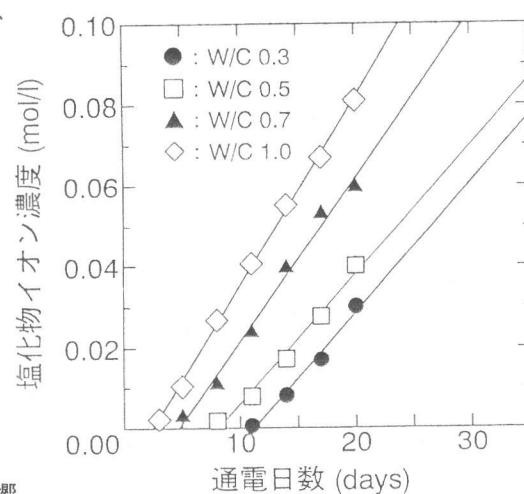


図-3 Cl^- 濃度の経時変化(W/Cの影響)

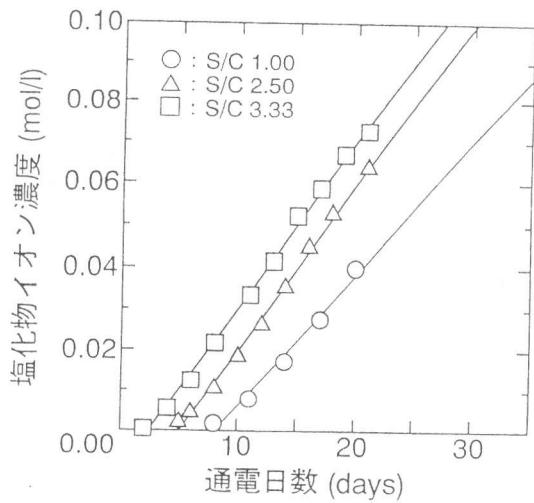


図-4 Cl^- 濃度の経時変化 (S/Cの影響)

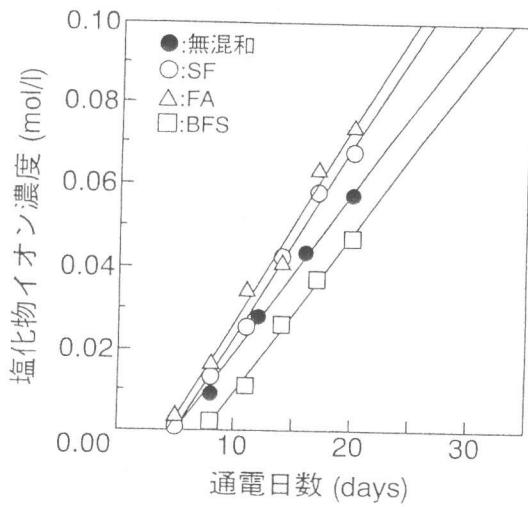


図-5 Cl^- 濃度の経時変化 (混和材の影響)

て、 Cl^- の移動については、 0.1 A/m^2 程度の電流密度では、本研究で用いた程度の濃度勾配によると考えられる移動と同等と考えることができる。図-3に、水結合材比を変化させた場合の、 Cl^- 濃度の経時変化を示す。これによれば、水結合材比が大きくなるにしたがって、 Cl^- がモルタル中を通過するまでの時間は短かくなっていることが確認できる。これは、水結合材比が大きくなることにより、ペースト部分が疎になり、このことによって Cl^- が移動しやすくなったものと考えられる。図-4に、砂結合材比を変化させた場合の、 Cl^- 濃度の経時変化を示す。これによれば、水結合材比が一定であっても、砂結合材比が大きくなるにしたがい、 Cl^- がモルタル中を通過するまでの時間が短かくなる傾向が確認できる。この傾向については、砂結合材比のちがいによるペースト/細骨材界面の影響[1]があり、界面部分の大きいモルタルの方が Cl^- をよく通過させると推察されるが、この点に関しては、さらに詳細な検討を要する。なお、通過後の Cl^- の濃度変化については、各配合ともほぼ同様の傾向を示しており、電流密度が一定であれば、 Cl^- の移動は砂結合材比の影響を受けないようである。図-5に、混和材を使用した場合の、 Cl^- 濃度の経時変化を示す。これによれば、混和材を用いないものに比べて、高炉スラグ微粉末を混和したものは、 Cl^- がモルタル中を通過するまでの時間が長く、シリカフュームおよびフライアッシュを用いたものについては、通過に要する時間は無混和のものとほぼ同等であることがわかる。

3. 2 モルタル内部の陽イオンの移動に関する検討

図-6に、電流密度を変化させた場合の、モルタル内部から溶出した Na^+ および K^+ 濃度の経時変化を示す。これによれば、着目した陽イオンの溶出量は、電流密度の影響を大きく受けていることが認められる。また、電流密度が 10.0 A/m^2 の場合には、通電開始後約5~10日で、モルタル内部からの陽イオンの溶出は生じなくなるようである。図-7に、混和材を用いた場合の、モルタル内部から溶出した Na^+ および K^+ 濃度の経時変化を示す。これによれば、混和材を用いた場合の各陽イオンの溶出量は異なっており、高炉スラグ微粉末を用いた場合には、 Na^+ および K^+ の溶出量が最も小さく、この溶出程度は図-6における電流密度 0.1 A/m^2 とほぼ同様であると考えられる。また、シリカフュームを用いたものについては、各陽イオンの溶出は無混和のものと同様の傾向を示すが、フライアッシュを用いた場合については Na^+ について無混和よりも若干大きな溶出量となるようである。しかしながら、この傾向については、全結合材中に含まれる Na^+ および K^+ 量との関係も含めて、さらに詳細な検討を要すると考えられる。

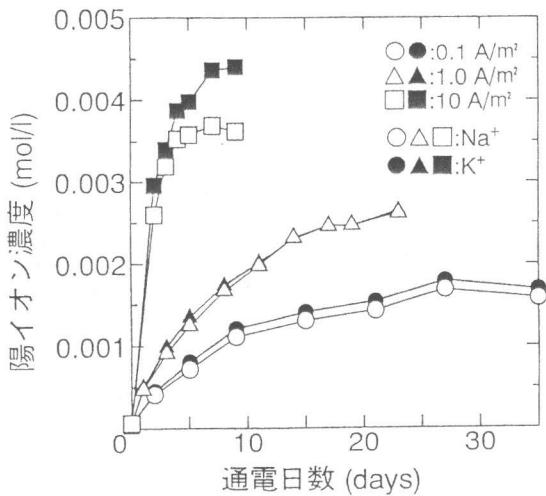


図-6 陽イオン濃度の経時変化
(電流密度の影響)

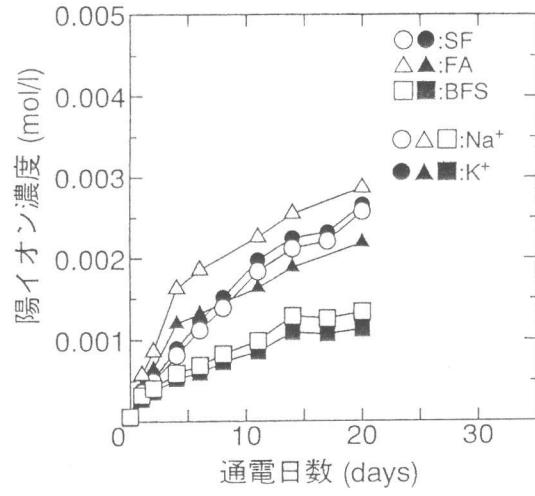


図-7 陽イオン濃度の経時変化
(混和材の影響)

4. モルタル内部における Cl^- イオンの移動特性に関する検討

前述の実験結果をもとに、 Cl^- について、移動速度 v_1, v_2 、電位勾配 $\angle E$ 、さらには各配合における Cl^- の移動度 M ならびに輸率 T の計算結果を表-3 に示す。これによれば、電流密度を変化させたものの v_1 に関して、その変化程度が電流密度にほぼ比例しており、この傾向は v_2 についても同様である。また、水結合材比を変化させたものの結果からは、 v_1 が水結合材比が小さくなるにしたがって小さくなる傾向を示すのに対し、 v_2 ではそれほど大きく変化していないことがわかる。このほか、混和材を用いたもの、あるいは砂結合材比を変化させたものについては、 Cl^- のモルタル内部での移動速度 v_1 および v_2 の傾向は、前述の濃度の経時変化とほぼ同様であることがわかる。さらに、 v_1, v_2 の計算結果からは、総じて v_1 の方が v_2 よりも大きな値となっており、 Cl^- がはじめてモルタル内部を通過する場合の移動速度の方が Cl^- で満たされた後の移動速度の方よりも大きくなる傾向にある。後藤ら[2]は、各種イオンの自然拡散の検討において、セメント硬化体中の微細な空隙は、電気的に正に帶電しており、陽イオンよりも陰イオンの方がよく拡散すると指摘している。このことと、本研究で得られた結果とを併せて考えると、 v_1 は、硬化体中の微細組織が Cl^- で満たされておらず、正に帶電している場合の移動速度であり、 v_2 は微細組織が Cl^- で満たされており、電気的に中性あるいは負に帶電している場合の移動速度であると考えられる。したがって、 v_1 の方が v_2 よりも大きくなつたものと考えられる。また、各供試体の移動度に関しては、電流密度を変化させた場合、 $0.1 \text{ A}/\text{m}^2$ での移動度がかなり大きくなっているが、これは $0.1 \text{ A}/\text{m}^2$ の場合には濃度勾配の影響が卓越し、これが移動度の値として反映されたものであると考えられる。なお、本研究で行った各配合のモルタルでは、 Cl^- の輸率 T は $0.420 \sim 0.621$ の範囲にあるが、これらの値と移動度との関係については明確な傾向が見られていない。

表-3 モルタル供試体内部の Cl^- の移動特性に関する計算結果

検討内容	記号	移動速度 ($\times 10^{-6} \text{ cm/s}$)		電位勾配 $\angle E$ (V/cm)	移動度 M ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	輸率 T
		v_1	v_2			
基本配合	N	2.29	1.51	0.542	2.79×10^{-6}	0.510
電流密度	C H	22.1	22.2	5.503	4.04×10^{-6}	0.483
	C L	0.73	0.12	0.018	6.73×10^{-8}	0.427
配合条件	W H	4.68	1.54	0.441	3.49×10^{-6}	0.612
	W U	2.44	1.26	0.450	2.80×10^{-6}	0.531
	W M	1.42	0.77	0.560	1.37×10^{-6}	0.420
	W L	1.03	1.12	1.285	0.87×10^{-6}	0.426
	S H	2.12	4.69	0.521	3.90×10^{-6}	0.438
混和材	B 5	1.52	1.16	1.462	0.79×10^{-6}	0.506
	S 1	2.31	2.22	1.617	1.37×10^{-6}	0.606
	F 3	2.66	2.96	0.762	3.89×10^{-6}	0.621

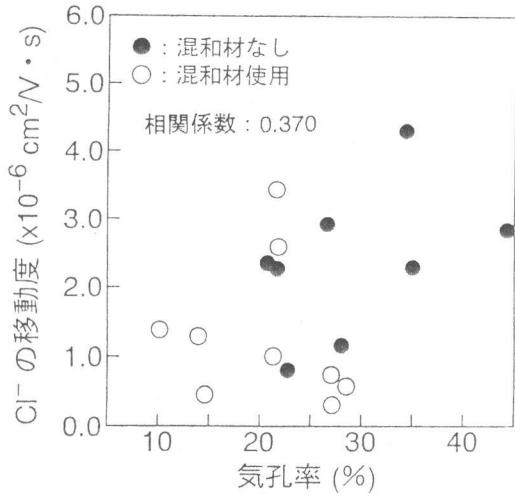


図-8 気孔率と移動度の関係

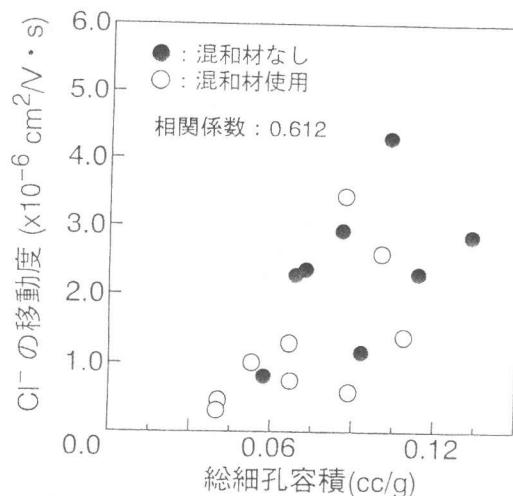


図-9 総細孔量と移動度の関係

5. モルタル硬化体の組織と Cl^- の移動度との関係

図-8 および9に、各配合のモルタルの気孔率および総細孔量と、 Cl^- の移動度との関係を示す。なお、各図中には、前述の各配合条件の他に、混和材を用いて水結合材比を変化（0.3～0.7）させたものも含まれている。これらによれば、 Cl^- の移動度との相関性は、硬化体中の全空隙量と考えられる気孔率よりも、水銀圧入法で測定した微細な空隙の範囲の方に見られ、モルタル内部の通電によるイオンの移動は、ミリオーダーの気泡の影響をあまり受けないものと考えられる。

6.まとめ

本研究を通じて得られた主な結論を以下に示す。

- (1) Cl^- の移動速度 v_1 は、通電条件（電流密度の大小）、水結合材比（ペーストの緻密さ）、砂結合材比（ペースト/骨材界面）ならびに混和材の使用によって影響を受けるが、移動速度 v_2 は、電流密度の大小による影響が大きく、その他の要因についてはあまり影響を受けない。この傾向は、モルタル硬化体中の微細組織の電気的性質によるものと考えることが可能である。また、電流密度が $0.1 \text{ A}/\text{m}^2$ 程度の場合、 Cl^- の v_1 および v_2 は、濃度勾配による自然拡散とほぼ同程度である。
- (2) 通電によるモルタル中からの Na^+ および K^+ の溶出は、電流密度の影響を大きく受ける。また、混和材を用いた場合、高炉スラグ微粉末を 50% 用いることでモルタル中からの Na^+ および K^+ の溶出は減少する。
- (3) 電位勾配を考慮した Cl^- の移動のし易さの指標である移動度 M は、モルタル硬化体の総細孔量と相関性がみられ、移動度 M と気孔率との関係については混和材の使用の有無によりその傾向が若干異なるようである。なお、輸率 T とモルタルの物性との関連性は明らかではなかった。

謝辞：本研究を実施するにあたり、桐山和晃、藤田 淳の両君にご助力を頂きました。ここに、謝意を表します。なお、本研究は、科学研究費補助金（一般研究(A) No. 5402044）に基づいて行われたものです。

【参考文献】

- [1]川東龍男、宮川豊章、服部篤史、井上 晋、藤井 學：コンクリートの骨材界面組織が物質移動に与える影響、セメント・コンクリート論文集、No. 48、pp. 198-203、1994
- [2]後藤誠史、茂啓二郎、高木達雄、大門正機：セメント硬化体中の細孔径分布とイオンの拡散、セメント技術年報、No. 36、pp. 49-52、1982