

論文 コンクリート中の電気伝導現象における塩化物イオンの役割

大畑公嗣*1・杉山隆文*2・辻 幸和*3・Supratic Gupta*4

要旨: コンクリートに直流定電圧を印加した際に流れる電流とその電流の伝達物質である各イオンの電氣的泳動との関係について考察した。まず、各種イオンのフラックスから計算した電流値と実験より得られた電流値とを比較して、コンクリート中の電流は各イオンのフラックスに支配されることを明らかにした。次に、各種イオンの輸率を計算して、供試体の種類や溶液の濃度、および試験の経過時間によって、クーロンと塩化物イオンの電氣的泳動速度との関係が異なることを明らかにした。

キーワード: 電氣的泳動試験, 塩化物イオン, 電極反応, 水酸化物イオン, 輸率

1. はじめに

コンクリートの塩分浸透性状を迅速に判定するための試験方法として ASTM C1202 や AASHTO T277 で規定されている電気化学的手法を応用した促進試験がある^{1),2)}。これらは、コンクリートに直流定電圧 60V を 6 時間印加した際に流れる電流の経時変化を測定して電気量 (クーロン) を計算し、その大きさからコンクリートの塩分浸透性を評価するものである。したがって、コンクリートの電気伝導度によって塩分浸透を評価することになる。しかし、これまで、測定される電流と実際の塩化物イオンの浸透量との関係については、明確ではない^{2),3)}。

本研究の目的は、コンクリートに直流定電圧を印加した際に流れる電流と、その電流の伝達物質である各イオンのフラックスおよび輸率との関係について考察することにより、電流によってコンクリートの塩分浸透性を評価する手法の妥当性について検討することである。まず、種類の異なるコンクリート供試体と溶液を用いて、電氣的泳動試験を行った。そこで、各実験における電流、電圧、溶液の pH、各イオンの濃

度、電気伝導率を測定した。次に、その結果を用いて、イオンの移動量から電流を求め、それぞれのイオンが電流を伝達する割合である輸率を求めることによって、コンクリート中の電気伝導現象における塩化物イオンの役割を考察した。

2. 実験概要

2.1 実験方法

本実験では水セメント比 65% の普通コンクリートと、水結合材比 55% で、JIS 規格に準ずるフライアッシュ II 種を用いて置換率を 15% としたフライアッシュコンクリートの 2 種類の円柱標準供試体を作成した。配合および諸性状を表-1 に示す。6 ヶ月間 20℃ の水中で養生した後、厚さ 50mm の円盤状に切断し、ASTM 法および AASHTO 法に準じてデンケータ内で真空抜気を行い、その後、促進試験に供した。

実験装置の概略図を図-1 に示す。実験で使用する各溶液の種類およびその濃度を表-2 に示す。本実験では、溶液中の塩化物イオン濃度と溶液の種類の違いによる、各イオンの移動性

*1 群馬大学大学院, 工学研究科建設工学専攻 (正会員)

*2 群馬大学助教授, 工学部建設工学科 Ph.D (正会員)

*3 群馬大学教授, 工学部建設工学科 工学博士 (正会員)

*4 群馬大学助手, 工学部建設工学科 工学博士 (正会員)

表-1 配合及び諸性状

W/(C+F) (%)	F/(C+F) (%)	Gmax (mm)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)					スランプ (cm)	圧縮強度 (N/mm ²)
				W	C	FA	S	G		
65	—	20	47.0	168	258	—	865	1061	6.8	28.4 (28日)
55	15	20	45.4	178	275	49	799	1046	7.8	44.9 (91日)

状の違いを明らかにするために、陰極側に用いる溶液の種類を変化させ、陰極側に通常用いられている NaCl 溶液と、陽極側と同一の NaOH 溶液の 2 種類で実験を行った。

本実験においては、電極間に直流定電圧 15V を連続して 7 日間印加して電氣的移動試験を行った。そして、溶液中のイオン組成の経時的な変化を測定した。

2.2 測定項目

電極に印加する電圧は 15V と一定であるが、コンクリートの比抵抗値や、溶液のイオン組成が変化するため電流は一定ではない。そこで、電極間の電流と電圧の経時的な変化を測定した。

溶液の pH を pH 複合電極により測定し、溶液中の水酸化物イオン濃度の経時変化を把握した。

また、各測定時間における溶液の電気伝導率を電気伝導率測定器により測定し、溶液の電気伝導性の経時変化を把握した。

溶液中の各イオン濃度を、塩化物イオン濃度については電位差滴定装置により測定し、その他のイオン濃度についてはイオンクロマト方式の陽イオン分析計により測定した。

なお、今回は陰極側でのイオンの移動現象を把握するため、各測定項目において陰極側のみ測定した。

3. 電気化学的諸量の計算

電氣的移動試験で起こる電極反応によって、陰極側の電極板では酸化反応によって水が水酸化物イオンになり、陽極側の電極板では還元反応によって水酸化物イオンが水分子になると考えられる⁴⁾。この電極板、およびコンクリート界面におけるイオンの移動現象について、図-2 に示し、以降この概念を用いて、総電子量、水酸化物イオン濃度、電気伝導率、電流、フラ

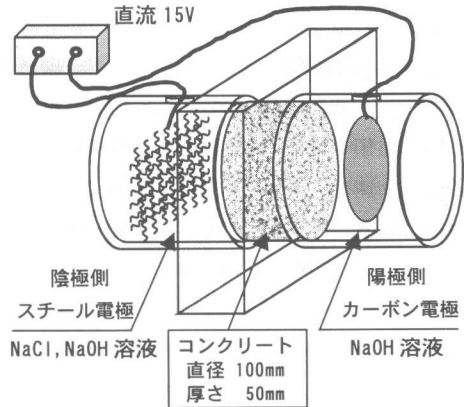


図-1 実験装置の概略図

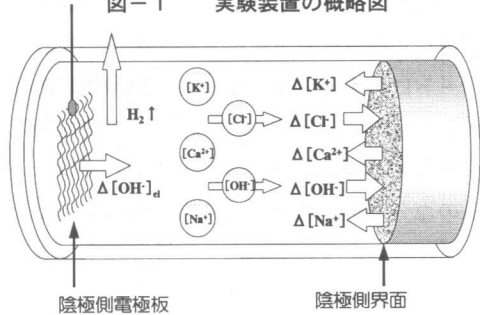


図-2 陰極側セル内の移動現象

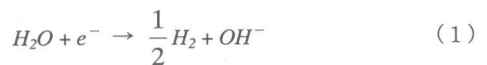
表-2 溶液の種類と濃度

シリーズ	A	B	C	D
陰極側	0.51NaCl	0.051NaCl	0.3NaOH	0.51NaCl
陽極側	0.3NaOH	0.3NaOH	0.3NaOH	0.3NaOH

シリーズ A,B,C : 普通コンクリート
シリーズ D : フライアッシュコンクリート

ックス、輸率を計算した。

電極板での電極反応を式 (1) に示す。



また、経過時間 $\Delta t = (t_2 - t_1)$ (sec) の間に、コンクリート中を流れる総電子量 Q (C) を式 (2) を用いて求める。

$$Q = \frac{1}{2} (I_1 + I_2)(t_2 - t_1) \quad (2)$$

I_1, I_2 は各測定時間 t_1, t_2 に対応する、それぞれの電流の値とする。

また、式 (1) の電極反応により、電子の移動量と水酸化物イオンの発生量とは 1 対 1 に対応しているため、式 (2) より、 Δt (sec) の間に発生する水酸化物イオンの総量は、式 (3) を用いて求められる。

$$[OH^-]_d = \frac{Q}{F} = \frac{1}{2F} (I_1 + I_2)(t_2 - t_1) \quad (3)$$

F : ファラデー定数 (96480 C/mol) とする。

また、電極反応で発生した水酸化物イオンは電圧が印加されている状態では陽極へ移動する。電極で発生した水酸化物イオンの一部は、移動せず溶液中に残って存在する。そこで、溶液の pH 値から溶液中に存在する水酸化物イオン量を式 (4) を用いて求める。

$$[OH^-] = \alpha \cdot 10^{(pH-14)} (\text{mol/L}) \quad (4)$$

α : 補正定数, pH: 実測 pH 値とする。補正係数 α は、溶液の電離度を補正するために必要であり、予備実験によって求めた。

ここで、水酸化物イオンの移動量を式 (5) を用いて求める。

$$\Delta[OH^-] = [OH^-]_d - V_- [OH^-] \quad (5)$$

V_- : 陰極側の容積 (L) とする。

溶液中のイオン濃度の測定値を用い、式 (6) により溶液の電気伝導率を求める⁵⁾。

$$\kappa = F\beta \sum z_i u_i c_i \quad (6)$$

κ : 溶液の電気伝導率, β : 補正係数, z_i : i イオンの電荷, u_i : i イオンの移動度 (表-3), c_i : i イオンの濃度 (mol/L) とする。補正係数 β は、濃厚溶液を補正するために必要であり、

表-3 移動度⁵⁾ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	OH ⁻	Cl ⁻
5.192	7.618	6.167	-20.55	-7.913

※ 希薄溶液の移動度

予備実験によって求めた。

供試体と溶液との界面で起こるイオンの移動速度を電解質のフラックスで考え、式 (7) を用いて求める。

$$J_i = \frac{\Delta u_i}{A \Delta t} \quad (\text{mol/cm}^2 \cdot \text{sec}) \quad (7)$$

J_i : i イオンについての移動速度, Δu_i : Δt 時間に移動した i イオンの量, A : コンクリートの断面積とする。

ここで、イオンの移動量からコンクリート中を流れる電流を式 (8) を用いて求める。

$$I = EA \sum_k^n J_k \quad (8)$$

また、ある測定時間における電流値において、各イオンによって伝達される電流の割合を、輸率 t_i で知ることができる。そこで、この輸率を式 (9) を用いて求める。

$$t_i = \frac{I_i}{I} = \frac{J_i}{\sum_k^n J_k} \quad (9)$$

4. 実験結果および考察

4.1 電流と電圧の経時変化

各促進試験において測定された電流と電圧について図-3に示す。電圧値はどの実験においても、実験開始初期の段階で、若干の変動はあるものの、期間を通してほぼ一定で約 13V を示している。しかし、電流値はいずれにおいても時間の経過とともに増加の傾向を示している。これは、コンクリートへ各イオンが浸透することによって、コンクリートの比抵抗値が変化しているためであると考えられる。つまり、コンクリートの電気伝導度も経時的に変化している。

4.2 pHの経時変化

陰極側溶液のpHの経時変化を図-4に示す。陰極側に塩化ナトリウム溶液を用いた実験A, B, Dでは、実験開始直後からpH値が7から12へと上昇している。これは、電極反応によって水酸化物イオンが生成され、陰極側の溶液中に蓄積されているためであると考えられる。

これに対し、陰極側溶液でも水酸化ナトリウム溶液を用いた実験Cでは、実験開始時点で溶液中には既に水酸化物イオンが存在しているため、pH値の13からの変化はほとんど認められなかった。これは、電極反応で生成された水酸化物イオン量とほぼ等しい量の水酸化物イオンがコンクリートへ移動しているためと思われる。

また、陰極側溶液の電気伝導率をみると、溶液に塩化ナトリウム溶液を用いた実験A, B, Dでは、陰極側溶液の電気伝導率は7日間で1.0S/m程度上昇している。これは、当量移動度の大きい水酸化物イオン濃度が上昇したためであると考えられる。また、溶液に陰極側でも水酸化ナトリウム溶液を用いた実験Cでは、6.0S/m付近のほぼ同一の値を示している。これは、溶液中の水酸化物イオン濃度がほとんど変化していないため、溶液の電気伝導率もほとんど変化しなかったと考えられる。つまり、図-4より溶液の電気伝導率は、主に溶液中の水酸化物イオン濃度によって支配されていると考えられる。

4.3 イオン濃度の経時変化

陰極側溶液中のイオン濃度の経時変化について図-5に示す。陰極側溶液に塩化物イオンを含む実験A, B, Dにおいては、塩化物イオンはコンクリートへと電気的泳動を起こすため、その塩化物イオン濃度は減少している。また、pHと同様に陰極側溶液の水酸化物イオン濃度は増加していることがわかる。

また、普通コンクリートを用いた実験A, B, Cでは、ナトリウムイオンが約4日目以降に陽極側から陰極側へと達し、ナトリウムイオンの濃度が上昇している。ただし、フライアッシュ

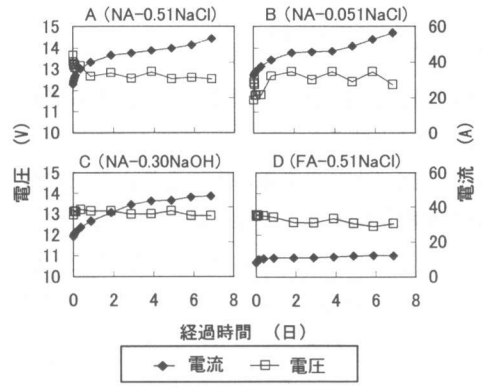


図-3 電流と電圧

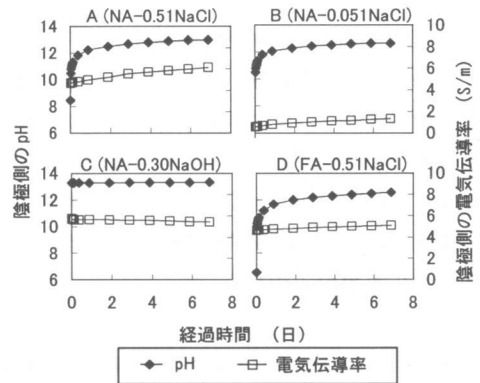


図-4 陰極側のpHと電気伝導率

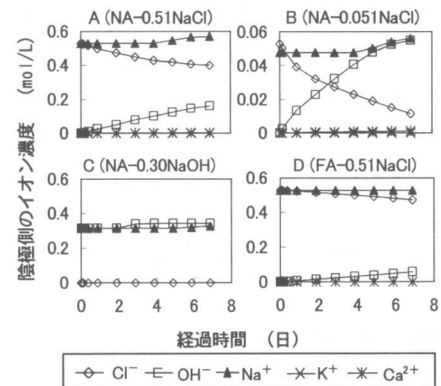


図-5 陰極側のイオン濃度

コンクリートを用いた実験Dでは、試験期間中のナトリウムイオンの増加は認められなかった。

供試体に普通コンクリートを用いた実験A, B, Cでは、濃度変化の割合が小さいため、図-5からの判断は難しいが、カルシウムイオンの溶出が認められた。また、カリウムイオンの溶出もカルシウムイオンよりも少ないが認められた。供試体にフライアッシュコンクリートを

用いた実験Dでは、カルシウムイオンの溶出は普通コンクリートと比較して少なかった。これは、普通コンクリートでは、コンクリートの細孔溶液中のカルシウムイオンが電気的作用により溶出しているためと考えられる。

5. 電気伝導現象における塩化物イオンの役割

5.1 各イオンのフラックスと電流

電流の実測値と、式(8)による計算値を比較し、図-6に示す。全ての実験において、計算によって求められた電流は実測値の近傍をとっている。このことから、コンクリート中を流れる電流は、コンクリート界面でのイオンの移動によって伝達されていることがわかる。つまり、電流は各イオンのフラックスによりおおむね支配されていることが明らかになった。

5.2 塩化物イオンとクーロンの関係

クーロン量と陰極側の塩化物イオンの移動量とを比較し、これを図-7に示す。図における直線の傾きが単位クーロンあたりの塩化物イオンの移動量である。

普通コンクリートを用い、塩化物イオンの濃度が0.51mol/Lである実験Aでは、実験開始24時間以内において単位クーロンあたりの移動量がほぼ一定であるが、24時間以降では、塩化物イオンの移動量とクーロンが比例せず、塩化物イオンの単位クーロンあたりの移動量は急激に低下していることがわかる。

塩化物イオンの濃度が0.051mol/Lである実験Bでは、24時間以内でも塩化物イオンの移動量はクーロンと比例せず、単位クーロンあたりの移動量は低下している。これは、電流の伝達が塩化物イオンから、水酸化物イオン等の他のイオンに移行したためであると考えられる。

フライアッシュコンクリートを用いた実験Dでは、実験中の7日間に塩化物イオンの電気的泳動速度が増加する傾向を示し、図の直線の傾きが若干大きくなった。また、実験開始24時間以内では、直線の傾きが普通コンクリートの実験の傾きよりも小さい。これは、フライアッ

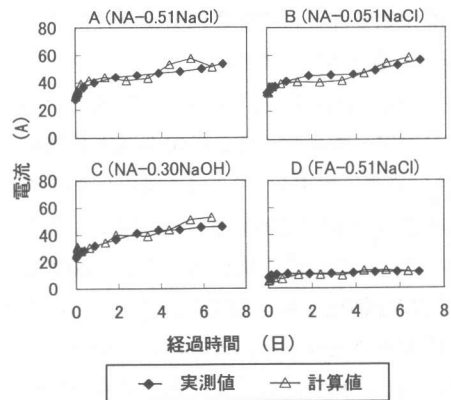


図-6 電流の比較

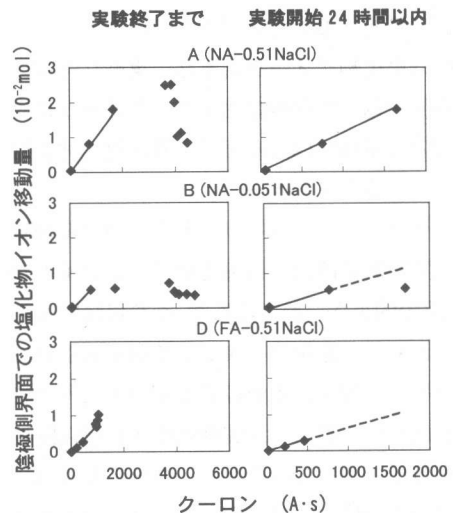


図-7 Cl⁻移動量とクーロン

シコンクリートは細孔組織が緻密化され、塩化物イオンの移動に対する抵抗性が増したためと考えられる。

5.3 各イオンの輸率

コンクリートと溶液との界面におけるイオンの輸率を図-8に示す。

溶液に0.51mol/L塩化ナトリウム溶液を用い、普通コンクリートを用いた実験Aでは、実験開始24時間以内では塩化物イオンの輸率が0.9に近い値を示している。しかし、実験開始約2日目から塩化物イオンの輸率が急激に減少し、逆に水酸化物イオンの輸率が0.4から0.7へと急激に上昇している。そのため、図-7で塩化物イオンの単位クーロンあたりの移動量は24時間以内ではほぼ一定であるが、実験開始2日以降

では水酸化物イオンに支配されるようになり、低下していると考えられる。

溶液に0.051mol/L塩化ナトリウム溶液を用いた実験Bでは、塩化物イオンの輸率は実験開始0.1日から急激に低下し、0.2日では塩化物イオンの輸率よりも水酸化物イオンの輸率が大きくなっている。それ以降、塩化物イオンの輸率は0.1近くまで減少し、逆に水酸化物イオンの輸率は0.9程度まで上昇した。そのため、図-7では実験開始24時間以内から、塩化物イオンの単位クーロンあたりの移動量は低下し、全実験期間で低い値を示したと考えられる。

溶液に塩化物イオンを含まない実験Cでは、実験期間を通して水酸化物イオンの輸率がほぼ1.0であり、電流のほとんどが水酸化物イオンによって伝達されている。

フライアッシュコンクリートを用いた実験Dでは、実験開始直後では塩化物イオンの輸率が0.5と比較的小さい値であるが、それ以降時間の経過とともに、塩化物イオンの輸率が0.9近くまで上昇し、若干の変化はあるが0.7より大きい値を示した。ここで、実験開始4日目以降に輸率が若干増加しているため、図-7では塩化物イオンの単位クーロンあたりの移動量も若干増加の傾向を示した。

以上より、塩化物イオンの単位クーロンあたりの移動量は、他のイオン、特に水酸化物イオンの移動の影響によって変化することがわかる。

6. 結論

本研究では、ASTM法およびAASHTO法を参考に電気的泳動試験を行い、塩化物イオンの電気的泳動速度を考察した。その結果として以下のことを明らかにした。

- (1) 電気的泳動試験において陰極側電極で発生する水酸化物イオンの量やコンクリート中への移動量は、塩化物イオンの移動に影響を及ぼしていることを明らかにした。
- (2) クーロンは、必ずしも塩化物イオンの浸透量を適切に表わしているのではなく、共存

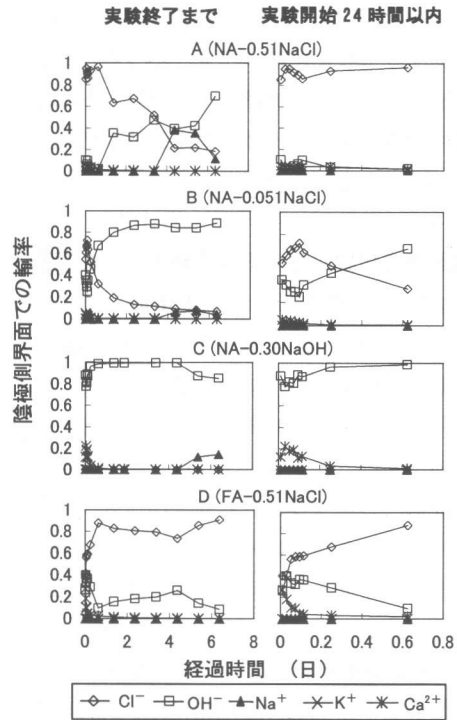


図-8 陰極側の輸率の変化

イオンの移動やコンクリートの種類によって、その程度は異なることを明らかにした。

参考文献

- 1) AASHTO T277-96, ASTM C1202-94: Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration, pp.999-1004
- 2) 杉山隆文: コンクリートの塩化物イオン拡散係数を算定するための電気的手法を用いた新しい促進試験方法, コンクリート工学, Vol.35, No5, 1997.5
- 3) 鳥居和之ほか: 急速試験法(AASHTO T-277)によるシリカフェームコンクリートの塩化物イオン浸透性の評価, 土木学会・シリカフェームを用いたコンクリートに関するシンポジウム論文集, コンクリート技術シリーズ, No.4, pp.61-66, 1993
- 4) 玉虫伶太ほか: 電極反応の基礎, 共立出版(共立化学ライブラリー; 5), 1973
- 5) 大滝仁志ほか: 溶液反応の化学, 学会出版センター, 1977.10