

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656281

研究課題名(和文) 静電的防食を可能とする帯電化セメント系微粒子の開発と帯電化メカニズムの解明

研究課題名(英文) Electrostatically charged cement particles for electrostatic proof of chlorine corrosion and the analysis of its electrostatic charge mechanism

研究代表者

高橋 史武 (Takahashi, Fumitake)

東京工業大学・総合理工学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00414376

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円、(間接経費) 840,000円

研究成果の概要(和文)：セメントを分極固化させることにより、帯電化微粒子を創製することに成功した。得られた分極固化体の電位差を1～12 mVまで増加させることが出来たが、目標とした電位差(100 mV)には至らなかった。電極部周辺の接触性が悪化することに原因があり、今後の課題として残った。

分極固化後の負電荷固化部と陽電荷固化部を微粉化し、XRD分析に供して鉱物組成を調べた。陽電荷固化部では金属鉄が見出された。帯電化に関する鉱物を特定することが本研究の目標の一つであったが、明確な特定には至らず、これも今後の課題として残った。

研究成果の概要(英文)：Electrostatically charged cement particles could be synthesized by the simple method; Charged cement solidification. Voltage potential differences were ranged from 1 to 12 mV, which was lower than the target value (100 mV). Electrolytically-generated gas inhibited continuous contact between the electrode and cement materials, and thus decreased charging efficiency.

Electrostatically charged parts were pulverized and their mineralogical compositions were analyzed by XRD. Elemental iron was found in particular in positive-charged parts. Further study is necessary to identify certain minerals which contributed to electrostatic charge.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木材料・施工・建設マネジメント

キーワード：静電的防食 帯電化微粒子 分極固化 セメント 印加昇温

1. 研究開始当初の背景

循環型社会や低炭素社会形成の社会的機運が高まる中で、建築構造物の長寿命化はそれらの一助となる。建築構造物の中でも代表的な鉄筋コンクリート構造物の場合、その長寿命化で最も問題となるのは、塩素による鉄筋の腐食である。コンクリートは強いアルカリ環境となるため、鉄はその表面に不動態被膜（通常、数ナノメートルの鉄水酸化物からなる薄膜）を形成し、腐食作用から保護された状態となる。しかし、コンクリート中に塩素イオンや他のハロゲンイオン、硫酸イオンなどが存在すると水酸化物イオンによる鉄の不動態化作用が阻害され、鉄は活性態となって腐食しやすい状態に変化する。特に塩化物イオンの阻害作用が大きいとされている。

この塩素による腐食を防止するため、最も効果的な手段は塩素総量そのものを低減化させることであり、セメントやコンクリート中の塩分総量は一定の基準値を有している（JIS R5210 など）。ただし、例えば海岸近くでは海から飛散した海水粒子による塩素曝露が不可避である。また、近年ではセメントクリンカ製造に大量の廃棄物が天然原料および化石燃料代替として利用されており、廃棄物処理業としての役割が極めて大きくなっている。しかし廃棄物由来の塩素混入がさらなる廃棄物利用を阻害している面は否めず、セメントやコンクリート中の塩素総量の規制だけでは社会的要求を満たせてきていない実情がある。

すでにセメントやコンクリート中に存在している塩素に対して、鉄筋の腐食をどのように防止するかは、様々な手段が提案されている。例えば、鉄筋を陰極側に印加して鉄筋表面の不動態膜を保護する電気防食や電気泳動による塩素の抽出除去が報告されている(Miranda et al., *Cem. Concr. Res.*, 37(4), 596-603 (2007)など)。ただしこの手法では永続的に印加する必要があるため、コスト面で問題がある。これらと異なり本研究では、静電的遮断効果によってコンクリート中の塩素の侵食を防ぎ、超長寿命化鉄筋コンクリートを実現することを構想した。コンクリート中の塩素濃度分布は小さな電場でも強く影響を受けるため(Eichler et al., *Mater. Corros.*, 61(6), 512-517 (2010))、静電的遮断効果による防食は十分に機能すると予想される。

そこで本研究では、安定的に帯電化した微粒子をコンクリートに混和し、静電的遮蔽構造をコンクリート内部に作成することで、塩素イオンの内部侵入を静電的に防ぐことを狙うこととした。この手法は基本的にエネルギー消費がゼロであり、メンテナンスフリーな防食を可能とする革新性を持つ。

2. 研究の目的

本研究では、帯電状態を安定的に維持できる無機系微粒子をセメント材料から作成することを狙う。そして、帯電化の鉱物学的メカニズムを明らかにすることを併せて狙う。

3. 研究の方法

(1) 分極化セメントモルタルの作成

セメントの自硬作用と印加による電気的な分極を組み合わせることで、分極化したセメント固化体を作成する。具体的には、電極をセットしたアクリル製枠型にセメントペーストを流し、電極を印加して通電させる。通電によってセメントペースト中の陽イオン（カルシウムイオン、アルミニウムイオン、鉄イオン、ナトリウムイオンなど）は陰極へと移動し、陰イオン（水酸化物イオン、ケイ酸イオン、アルミノケイ酸イオン、硫酸イオンなど）は陽極へと移動する。印加中はこれらのイオン種が各電極側へ移動して偏在していくため、陰極側は電気的にプラスに、陽極側は電気的にマイナスに負荷が大きくなる。セメントの自硬作用によって電気的に偏在したままセメントペーストは固化し、分極化したセメントモルタルを得る（図1）。

分極固化において重要な操作条件は、印加電圧および固化時間である。印加電圧は1~35Vの間で操作した。固化時間においてはアセトンの添加で、固化に要する時間を延長化させることを狙った。

電気的にどの程度大きく陽イオンおよび陰イオンが偏在化した評価するため、各電極間の電位差を電位計で測定した。なお、電場がコンクリート中の塩素濃度分布に与える影響を調べた先行研究(Eichler et al., *Mater. Corros.*, 61(6), 512-517 (2010))を参考に、分極固化したセメントモルタルの電位差が100 mV以上となることを目標とした。なお、電位差は、分極固化から6時間、12時間、24時間、48時間、72時間が経過したときに測定し、電位差が時間経過に関わらず安定して保たれているか確かめた。

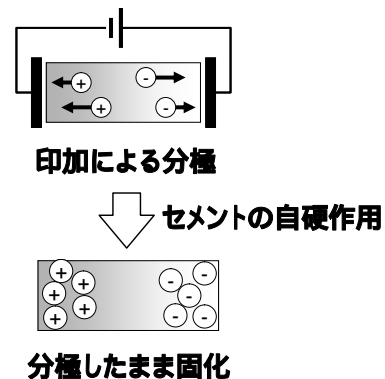


図1 分極したセメントモルタルの作成

(2) 帯電化微粒子の作成

分極固化させたセメントモルタルの陽極側および陰極側を金属やすりで削り、帯電化微粒子を作成した。

(3) 帯電化メカニズムの解明

帯電化微粒子をさらに磨砕し、XRD 分析に供して鉱物組成を調べた。特に正に帯電した微粒子と負に帯電した微粒子の鉱物組成が、通常のセメントモルタルでの鉱物組成と顕著な違いを有しているか確認した。

4. 研究成果

(1) 分極化セメントモルタルの作成

セメントペーストを印加して通電させたとき、陰極側および陽極側で陽イオンおよび陰イオンの偏在化が起きるため、自硬作用がうまく働かず固化が進まないケースが懸念されたが、すべての印加条件において固化は良好に進んだ。

通電中にセメントペーストの固化が進むため、セメントペーストの電気伝導性が減少していく。また後述するが、特に陽極において水酸化物イオンの電気分解によって水素ガスが発生し、これが電極とセメントペーストを物理的に剥離する。これもセメントペーストの電気伝導性を時間とともに減少させていく。印加電圧 20 V で、アセトンを追加していないケースと 2.0 wt% 添加した場合での電流値の経時変化を図 2 に示す。

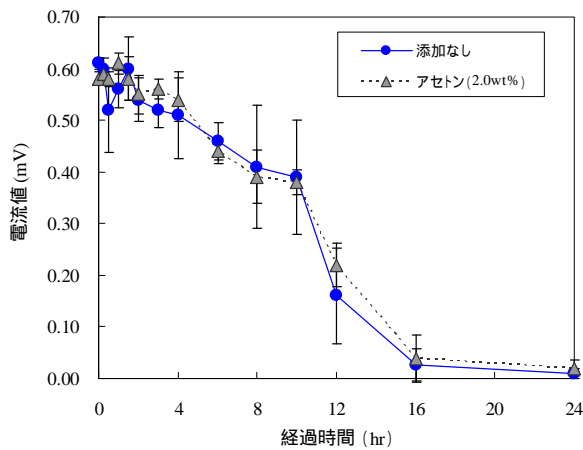


図 2 印加時における電流値の経時変化

固化を遅延させることを狙ってアセトンを添加したが、本研究では顕著な遅延効果を得られなかった。アセトンの揮発が予想以上に進み、セメントペーストの固化遅延に影響を与えなかった可能性が高い。なお、固化実験は各条件において概ね 2 回実施したが、電流値の差が大きく、良い再現性が得られた言い難い結果であった。陰極部での接触性が水素ガスの発生状況によって大きく影響を受けていることが原因の一つと考えられる。

印加電圧を 1~35 V の間で変化させたときのセメントモルタルの電位差を図 3 に示す。20 V までは印加電圧の増加とともに電位差が増加し、25 V 以上では逆に電位差が減少する傾向があった。これは 25 V 以上では陰極部での水素ガスの発生速度が大きく、電極とセメントペーストの物理的剥離による接触性の低下を顕著に引き起こすためと考えられる(図 4)。15~25 V の印加電圧において、セメントモルタルの電位差は 12 mV 程度であった。100 mV の電位差を目標としているため、得られた電位差は満足できるものではない。

電位差をさらに増加させるためには、陰極とセメントペーストの接触性をどれだけ十分に保てるかが重要である。本研究では網状の電極によって水素ガスの排出経路を確保してスムーズに排出することや、電極を振動させて水素ガスの強制排出を試みたが、接触性の大きな改善は見られなかった(=電位差の顕著な増加は実現できなかった)。接触性の低下については今後の検討課題として残った。

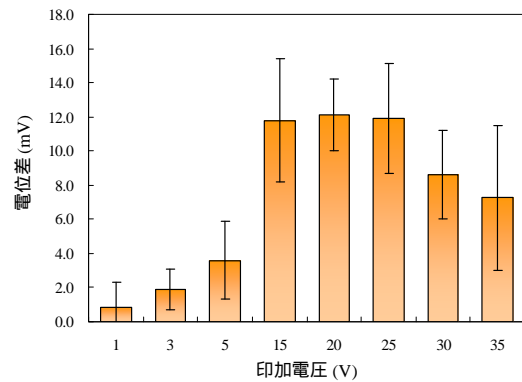


図 3 セメントモルタルの電位差



図 4 セメントモルタルの陰極側剥離部

分極固化してから 6 時間、12 時間、24 時間、48 時間、72 時間が経過したときのセメントモルタルの電位差を図 5 に示す。72 時間経過後も分極固化直後のセメントモルタルとほぼ同程度の電位差を保持しており、セメントモルタルの陰極側および陽極側では陽イオンおよび陰イオンが安定的にセメントマトリクス中に取り込まれていることが分かる。

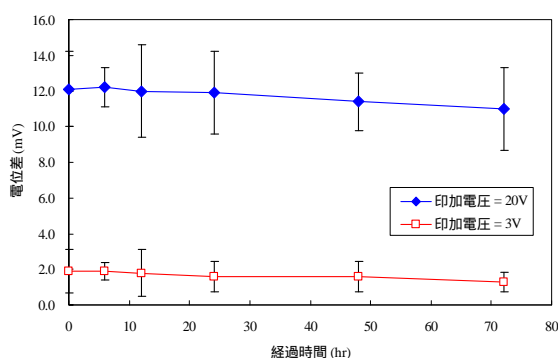


図 5 セメントモルタルの電位差の経時変化

(2) 帯電化微粒子の作成

分極固化したセメントモルタルの陰極側および陽極側を金属やすりで磨砕し、微粒子を得た(図 6)。静電的に反発して凝集できないほどの帯電化微粒子を狙ったが、本研究で得られた電位差(最大で 12 mV)ではそれほどの静電的斥力を働かせる微粒子は得られなかった。(ただし、当初の目標の 100 mV の電位差でも、静電的斥力のために凝集しづらいほどの効果が得られるとは考えづらい)



図 6 作成した帯電化微粒子

(3) 帯電化メカニズムの解明

分極固化したセメントモルタルの陽極側および陰極側を磨砕して得られた微粒子試料を XRD に供し、鉱物組成を調べた。陰極側では金属鉄が見出されたが、それ以外については通常のセメントの鉱物組成と顕著な違いは見出されなかった。XRD 分析には一定量の試料が必要であり、鉱物同定にはその鉱物が 5 wt%程度は含有されている必要がある。XRD 分析には帯電化した微粒子のみを供する

ことはできず、帯電化していない微粒子が混在した状態で分析せざるを得なかった。よって、帯電化微粒子では鉱物組成に違いがあったとしても、それを検出するには至っていない可能性も十分に高い。この点は今後の検討を必要とする課題として残った。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 史武 (TAKAHASHI, Fumitake)
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・
准教授
研究者番号：00414376