

# 論文 モルタルの電気抵抗率と塩化物イオン拡散係数との関係に関する基礎的研究

榎原 彩野\*1・皆川 浩\*2・久田 真\*3

**要旨:** コンクリートの電気抵抗率の測定は、その測定方法が比較的簡便・短時間・非破壊であることから塩分浸透性を評価する手法の一つとして着目されている。しかしながら、電気抵抗率に関して空隙構造、含水率、導電物質である空隙水中イオンなどの影響因子を考慮した統一的な評価式は確立しておらず、塩化物イオン拡散係数と電気抵抗率との関連性についても整理が不十分である。本研究では、水結合材比および結合材の種類が異なるモルタル供試体を用い、これらの違いが電気抵抗率及び塩化物イオン拡散係数に及ぼす影響を整理した。また、これらの結果からモルタルの電気抵抗率と塩化物イオン拡散係数の関連性を検討した。

**キーワード:** 電気抵抗, 拡散係数, 空隙構造, イオン濃度, 塩分浸透性, 物質透過性

## 1. はじめに

建設材料として様々な材料が使用されている中、コンクリートは欠かすことが出来ない主要な材料であり、現在に至るまで多くの土木構造物に使用されてきた。しかしながら、1980年代以降、我が国ではコンクリート構造物の早期劣化および耐久性が大きな社会問題として採り上げられ、劣化機構や耐久性向上のための研究が鋭意なされてきた。

沿岸部の多い我が国において、塩害環境下に曝されるコンクリート構造物は多数存在し、塩害に対する耐久性を予測・評価することが、構造物の耐久性能を照査する上で極めて重要となっている。そして、この塩害に対する耐久性能を照査する上で、コンクリートの塩分浸透性は不可欠な評価項目となっている。

ここで、コンクリートの電気抵抗率が塩分浸透性の評価指標の一つとして着目されている。これは電気抵抗率の測定方法が比較的簡便で、非破壊かつ短時間で結果を得ることができるためである。しかしながら、その方法はまだ十分に確立されていない。コンクリートの電気抵抗率に関する研究は多数の報告例<sup>1),2),3),4)</sup>があるが、これらの研究事例は影響因子である空隙構造、含水率、導電物質である空隙水中のイオンをそれぞれ単独に取り扱ったものであり、これらの影響因子を総合的に整理し、これらをパラメータとする統一的な電気抵抗率の評価式は提案されていないのが現状である。

一方、コンクリートの物質透過性に関する研究は数多くなされており、特に塩化物イオン拡散係数に着目した場合、配合や空隙構造、含水率、空隙水中イオンの影響を考慮した評価式が種々提案されている。しかしながら、塩化物イオン拡散係数と電気抵抗率との関連性については整理が不十分であり、定性的な評価に留まっている。電気抵抗率

から塩化物イオン拡散係数を推計できれば、コンクリートの維持管理の効率化に寄与できるため、電気抵抗率と塩化物イオン拡散係数の関連性を定量的かつ理論的に検討することは重要である。

以上の背景から、本研究では、モルタルの電気抵抗率に及ぼす諸要因の影響を整理した。また、電気抵抗率と塩水浸せき試験から算出した塩化物イオンの見掛けの拡散係数との関連性を、実験結果を用いて考察した。

## 2. 実験概要

### 2.1 供試体の作製

#### (1) 使用材料

表-1に使用結合材の化学組成を示す。結合材は普通ポルトランドセメント(密度:3.15 g/cm<sup>3</sup>, 比表面積:3290 cm<sup>2</sup>/g), 高炉スラグ微粉末(密度:2.92 g/cm<sup>3</sup>, 比表面積:8240 cm<sup>2</sup>/g, ガラス化率 98%), フライアッシュ(密度:2.4g/cm<sup>3</sup>, 比表面積:3780cm<sup>2</sup>/g), シリカフェーム(密度:2.31 g/cm<sup>3</sup>, 比表面積:204000 cm<sup>2</sup>/g)の4種類であり、細骨材は宮城県大和町鶴巣産の山砂(密度:2.53 g/cm<sup>3</sup>, 吸水率:2.64%, 粗粒率:2.71)を使用した。

#### (2) 配合

表-2に配合表を示す。供試体はすべてモルタルとし、単位ペースト量が全ての配合で一定になるようにした。結合材の種類は普通ポルトランドセメント、および普通ポルトランドセメントに高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、シリカフェームをそれぞれ50%, 20%, 10%, の重量内割で置換した4種類(以下、OPC, BFS, FA, SFと称す)を用いた。なお、置換率は各混和材の使用実績を考慮して決定した。OPCおよびFAは水結合材比40, 50, 60%の3水準とし、BFSとSFは水結合材比50%のみとした。

\*1 東北大学 工学部土木工学科 (正会員)

\*2 東北大学大学院 工学研究科土木工学専攻助教 博(工) (正会員)

\*3 東北大学大学院 工学研究科土木工学専攻准教授 博(工) (正会員)

### (3) 供試体の作製および養生

供試体の形状は40×40×160 mmの角柱とし、JIS R 5201に準拠してモルタルを打設した。打設後24±2時間で脱型を行い、供試体は91日間、20℃の水中で養生した。

## 2.2 測定項目

### (1) 電気抵抗率

養生が終了した、ほぼ飽水状態の供試体を用いて、四電極法<sup>2)</sup>により供試体の単位体積あたりの電気抵抗率を測定した。四電極法の測定概念図を図-1に示す。供試体の両端に設置した電流電極に交流の定電圧を印加し、点接触させた電位差電極間の電位差 $E_t$ を測定した。なお、電位差電極間の距離 $L_t$ は80 mmとし、電気抵抗率は式(1)を用いて算出した。

$$\rho = \frac{E_t}{I_t} \cdot \frac{A_t}{L_t} \quad (1)$$

ここで、 $\rho$ ：電気抵抗率 ( $\Omega \cdot m$ )、 $E_t$ ：電位差電極間の電位差 (V)、 $I_t$ ：供試体に流れる電流 (A)、 $A_t$ ：供試体の断面積 ( $m^2$ )、 $L_t$ ：電位差電極間の距離 (m)である。

### (2) 供試体の空隙率および真密度

電気抵抗率の測定後の供試体を用い、重量差法によって供試体の空隙率および真密度を測定した。式(2)および式(3)に供試体の空隙率および真密度の算定式を示す。

$$\varepsilon = \frac{(W_2 - W_1) / \rho_w}{(W_2 - W_3) / \rho_w} \times 100 \quad (2)$$

$$\rho_{con} = \frac{W_1}{W_1 - W_3} \quad (3)$$

ここで、 $\varepsilon$ ：空隙率 (%)、 $W_1$ ：絶乾状態における試料の気中質量 (g)、 $W_2$ ：表乾状態における試料の気中質量 (g)、 $W_3$ ：表乾状態における試料の水中質量 (g)、 $\rho_w$ ：水の密度 ( $g/cm^3$ )、 $\rho_{con}$ ：モルタルの真密度 ( $g/cm^3$ )である。

### (3) 空隙水中の各種イオン濃度

本研究で着目した細孔溶液中のイオンは $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $OH^-$ である。

このうち、 $Na^+$ および $K^+$ の濃度は、建設省総合技術開発プロジェクトのコンクリート中の水溶性アルカリ金属元素の分析法(案)<sup>5)</sup>により測定を行った。また $Cl^-$ および $SO_4^{2-}$ の濃度はJCI-SC4の可溶性塩分定量方法<sup>6)</sup>に準拠し、抽出した試料溶液をイオンクロマトグラフ法により測定することで定量した。なお、これらの方法によって得られた測定結果は、空隙率とモルタルの真密度を用いて、細孔溶液中のイオン濃度に換算した。

さらに、 $Ca^{2+}$ および $OH^-$ の濃度は、測定した $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ の濃度を用い、式(4)、式(5)および式(6)に代入し、連立方程式を解くことで算出できると仮定して求めた。

$$C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = K_w \quad (4)$$

$$C_{Ca^{2+}} \cdot C_{OH^-}^2 = K_{sp} \quad (5)$$

表-1 使用結合材の化学組成

結合材	化学成分 (%)					
	MgO	SO <sub>3</sub>	強熱減量	全アルカリ	Cl <sup>-</sup>	SiO <sub>2</sub>
OPC	1.35	2.14	1.68	0.61	0.006	—
BFS	5.6	0.1	0.05	—	—	33.4
FA	—	—	—	—	—	53.7
SF	2.22	0.62	14.4	—	—	89.6

表-2 コンクリートの配合表

供試体 No.	W/B (%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )			
		W	C	F	S
OPC40	40	232	579	-	1525
OPC50	50	254	509	-	
OPC60	60	272	453	-	
BFS 50	50	252	252	252	
FA 40	40	227	453	113	
FA 50	50	249	399	100	
FA 60	60	267	356	89	
SF 50	50	252	453	50	

OPC：普通ポルトランドセメント BFS：高炉スラグ微粉末

FA：フライアッシュ SF：シリカフェューム F：混和材

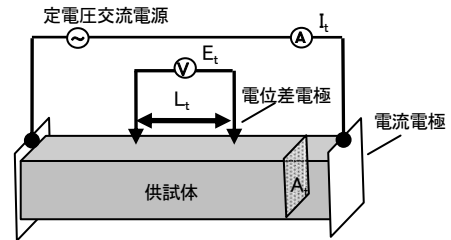


図-1 四電極法の測定概念図

$$\sum_i Z_i \cdot C_i = 2 \cdot C_{Ca^{2+}} + C_{Na^+} + C_{K^+} + C_{H^+} - C_{OH^-} - C_{Cl^-} - 2 \cdot C_{SO_4^{2-}} = 0 \quad (6)$$

ここで、 $C_{ion}$ ：細孔溶液中イオン濃度 (mol/L)、 $K_w$ ：水のイオン積 ( $= 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ )、 $K_{sp}$ ：水酸化カルシウムの溶解度積 ( $= 5.5 \times 10^{-6} \text{ mol}^3/\text{L}^3$ )、 $Z_i$ ：イオンの価数である。

なお、式(6)は電気的中性条件を示しており、本研究では、細孔溶液中に存在する着目イオンの電荷量の総和は0になると仮定して $Ca^{2+}$ および $OH^-$ の濃度を算出した。

### (4) 塩化物イオンの見掛けの拡散係数

塩化物イオンの見掛けの拡散係数（以下、 $Cl^-$ 見掛けの拡散係数、 $D_{ap}$ ）は、浸せきによるコンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数試験方法(案)（JSCE-G 572-2007）<sup>7)</sup>により測定した。

なお、浸せき試験用角柱供試体は40×40×160 mmのモルタル供試体の両端を10 mmずつ切り落として40×40×140 mmに成形し、40×40 mmの2面のみを残して残りの

4面をエポキシ樹脂塗料で被覆した。そして NaCl 濃度 10 %の溶液に 70 日間浸せきした後、Cl<sup>-</sup> 浸透深さ方向に 10 mm ずつ供試体を切断して分析用試料を採取し、分析用試料中の Cl<sup>-</sup> 濃度を測定して Cl<sup>-</sup>見掛けの拡散係数を求めた。

### 3. 結果と考察

本研究で得られた測定結果の一覧を表-3 に示す。以下、得られた結果について考察する。

#### 3.1 電気抵抗率に及ぼす諸要因の影響

##### (1) 測定条件による影響

図-2 および図-3 に、電気抵抗率と周波数の関係、電気抵抗率と電圧の関係を示す。図-2 は、電圧を 30 V 一定として、周波数は 40 Hz~500 Hz の範囲で変化させて得られた結果である。一方、図-3 は、周波数を 73.3 Hz 一定として<sup>2)</sup>、電圧を 1 V~30 V に変化させて得られた結果である。図-2 および図-3 より、いずれの配合においても周波数や電圧によって電気抵抗率が大きく変化することはなかった。したがって、本研究において設定した周波数と電圧の範囲では、測定条件が電気抵抗率の測定結果に及ぼす影響は小さいと言える。

##### (2) 水結合材比による影響

図-4 に電気抵抗率と水結合材比の関係を示す。図-4 より、水結合材比の増加に伴って電気抵抗率が減少する傾向が得られた。これらの結果は、既往の知見<sup>1),2)</sup>と一致する。水結合材比が小さくなると、セメントペースト中の空隙の減少と小径化によって内部組織が緻密になった結果、電気抵抗率が増加したと考えられる。

##### (3) 結合材の種類による影響

図-5 に水結合材比 50 %における電気抵抗率と結合材の種類との関係を示す。図-5 より、普通ポルトランドセメントに混和材を使用すると電気抵抗率が増加することがわかる。これは、ポゾラン反応や潜在水硬性、およびマイクロファイラー効果を有する混和材の使用により、セメント硬化体の組織が緻密化したためと考えられる。

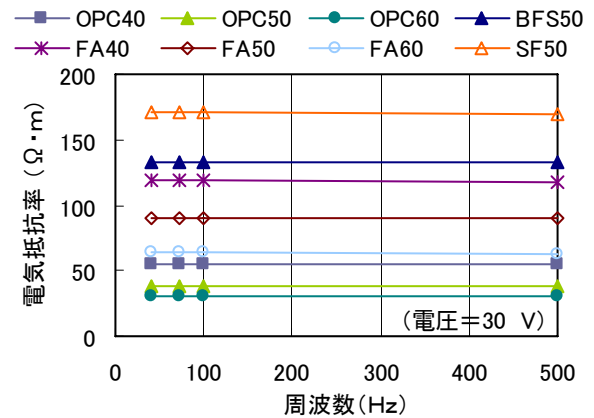


図-2 電気抵抗率の測定結果に及ぼす周波数の影響

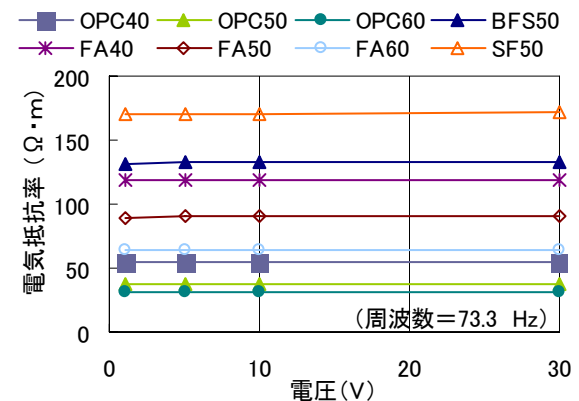


図-3 電気抵抗率の測定結果に及ぼす電圧の影響

なお、特にシリカフェームの混入によって電気抵抗率の著しい増加が見られたが、これは、シリカフェームの使用はコンクリートの電気抵抗率を増加させるという報告<sup>3)</sup>に一致する結果である。

##### (4) 空隙率による影響

図-6 に電気抵抗率と空隙率の関係を示す。図-6 より、OPC と FA に関しては、同一結合材種で比較すると、空隙率の減少に伴い電気抵抗率が大きくなるのがわかる。つまり、電気抵抗率はセメント硬化体の空隙量に影響を受けることがわかる。一方、同等の空隙率で比較すると、混和材の使用により電気抵抗率が大きくなるのがわかる。

表-3 測定結果の一覧

供試体 No	W/B (%)	容積基準質量含水率 (kg/m <sup>3</sup> )	空隙率 (%)	真密度 (g/cm <sup>3</sup> )	電気抵抗率 (Ω·m)	Cl <sup>-</sup> 見掛けの拡散係数 (×10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> /s)	細孔溶液中イオン濃度 (mol/L)						イオン強度 (mol/L)
							Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	OH <sup>-</sup>	
OPC40	40	153.95	14.33	2.05	54.59	4.12	2.5×10 <sup>-1</sup>	2.2×10 <sup>-1</sup>	1.8×10 <sup>-3</sup>	9.6×10 <sup>-3</sup>	2.7×10 <sup>-5</sup>	4.5×10 <sup>-1</sup>	4.84×10 <sup>-1</sup>
OPC50	50	176.84	18.87	2.23	38.09	7.29	1.3×10 <sup>-1</sup>	4.9×10 <sup>-2</sup>	2.6×10 <sup>-3</sup>	6.0×10 <sup>-3</sup>	2.0×10 <sup>-4</sup>	1.7×10 <sup>-1</sup>	1.88×10 <sup>-1</sup>
OPC60	60	212.66	21.27	2.01	30.99	8.88	3.3×10 <sup>-2</sup>	3.7×10 <sup>-2</sup>	7.1×10 <sup>-4</sup>	3.6×10 <sup>-3</sup>	1.3×10 <sup>-3</sup>	6.5×10 <sup>-2</sup>	7.79×10 <sup>-2</sup>
BFS50	50	164.61	14.96	2.02	133.02	2.54	3.7×10 <sup>-1</sup>	7.6×10 <sup>-2</sup>	4.2×10 <sup>-2</sup>	1.8×10 <sup>-2</sup>	4.0×10 <sup>-5</sup>	3.7×10 <sup>-1</sup>	4.67×10 <sup>-1</sup>
FA 40	40	154.80	15.10	2.16	119.33	2.85	6.8×10 <sup>-2</sup>	6.1×10 <sup>-2</sup>	2.1×10 <sup>-3</sup>	6.0×10 <sup>-3</sup>	4.1×10 <sup>-4</sup>	1.2×10 <sup>-1</sup>	1.36×10 <sup>-1</sup>
FA 50	50	182.93	18.19	2.08	90.32	4.44	4.4×10 <sup>-2</sup>	4.7×10 <sup>-2</sup>	2.4×10 <sup>-3</sup>	7.2×10 <sup>-3</sup>	9.4×10 <sup>-4</sup>	7.7×10 <sup>-2</sup>	1.01×10 <sup>-1</sup>
FA 60	60	218.16	20.94	2.10	63.76	5.39	1.9×10 <sup>-1</sup>	3.8×10 <sup>-2</sup>	1.3×10 <sup>-1</sup>	4.2×10 <sup>-2</sup>	7.7×10 <sup>-3</sup>	2.7×10 <sup>-2</sup>	2.92×10 <sup>-1</sup>
SF 50	50	194.06	17.81	2.06	171.31	3.81	4.3×10 <sup>-2</sup>	5.9×10 <sup>-3</sup>	2.4×10 <sup>-2</sup>	1.0×10 <sup>-2</sup>	9.9×10 <sup>-3</sup>	2.4×10 <sup>-2</sup>	8.87×10 <sup>-2</sup>

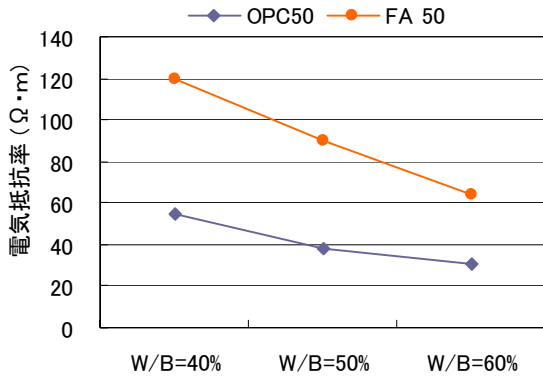


図-4 電気抵抗率に及ぼす W/B の影響

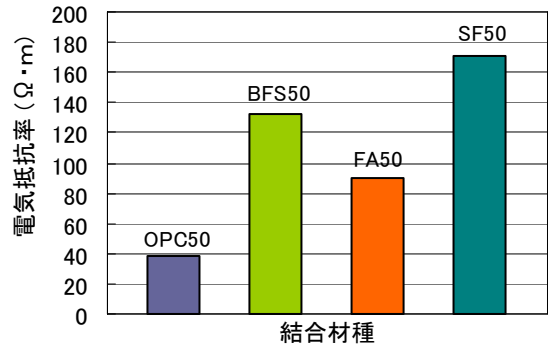


図-5 電気抵抗率に及ぼす結合材種類の影響

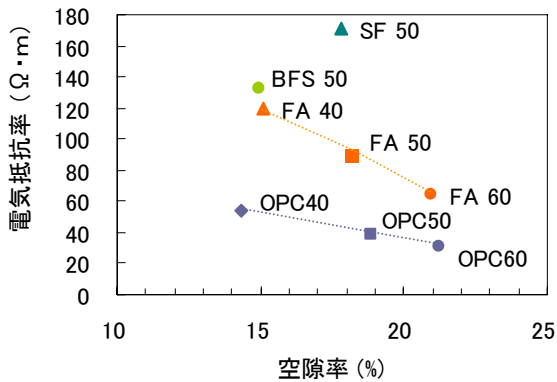


図-6 電気抵抗率と空隙率の関係

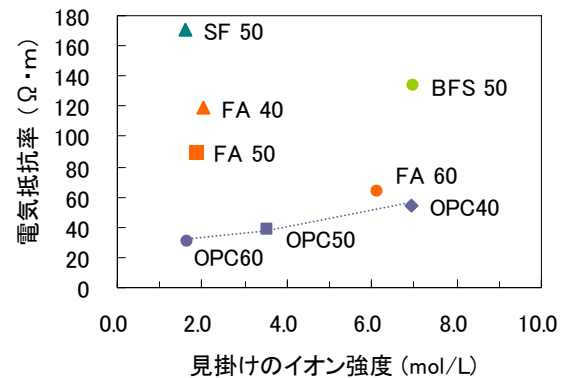


図-7 電気抵抗率と見掛けのイオン強度の関係

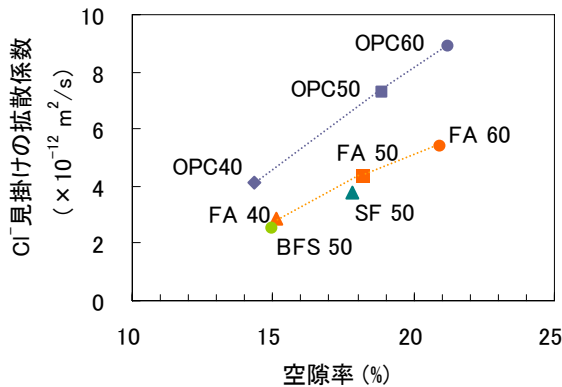


図-8 Cl<sup>-</sup>見掛けの拡散係数と空隙率の関係

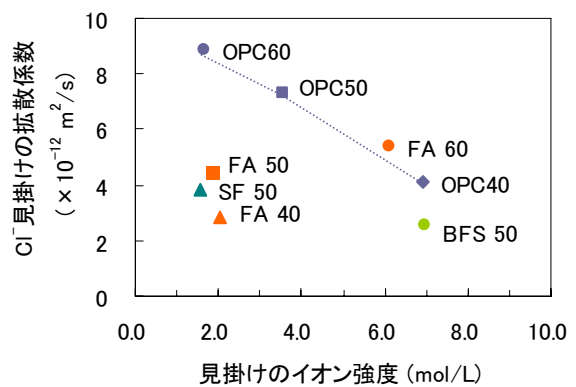


図-9 Cl<sup>-</sup>見掛けの拡散係数と見掛けのイオン強度の関係

一般に、混和材の使用によりセメント硬化体の組織は緻密化する。よって、空隙量が同等であっても、混和材の使用による組織の緻密度の変化により、電気抵抗率が変化すると考えられる。

#### (5) 見掛けのイオン強度による影響

図-7に電気抵抗率と見掛けのイオン強度の関係を示す。見掛けのイオン強度とは、モルタル単位体積中の見掛けのイオン濃度を用いて算出した値である。

一般に、電解質が多量になるほど、すなわち、イオン強度が大きくなるほど、水溶液の電気抵抗率は小さくなる傾向が得られる。しかしながら、図-7より、モルタル供試体

の電気抵抗率と見掛けのイオン強度との関係には、空隙率との関係と比較して、明確な相関関係がないことがわかる。これは、各供試体の電解質量に電気抵抗率へ影響を及ぼすほどの差が生じていないことと、イオン強度よりも空隙率の影響が強く作用していることが原因と考えられる。

#### 3.2 電気抵抗率とCl<sup>-</sup>見掛けの拡散係数との関係

表-3に供試体の電気抵抗率とCl<sup>-</sup>見掛けの拡散係数の測定結果を示す。また、図-8および図-9に、Cl<sup>-</sup>見掛けの拡散係数と空隙率の関係、およびCl<sup>-</sup>見掛けの拡散係数と見掛けのイオン強度の関係を示す。図-8および図-9より、Cl<sup>-</sup>見掛けの拡散係数と空隙率との関係には、電気抵抗率

とは逆の関係、すなわち、空隙率の減少に伴い、Cl<sup>-</sup>見掛けの拡散係数が小さくなることがわかる。一方、Cl<sup>-</sup>見掛けの拡散係数と見掛けのイオン強度には、明確な相関関係はみられなかった。

図-10 に電気抵抗率と Cl<sup>-</sup>見掛けの拡散係数の関係を示す。図-10 より、電気抵抗率と Cl<sup>-</sup>見掛けの拡散係数との間には相関関係が認められる。すなわち、電気抵抗率の増加に伴い Cl<sup>-</sup>見掛けの拡散係数が低下する傾向にあり、両者の関係は反比例に近い関係を示した。このことは、電気抵抗率の測定により、Cl<sup>-</sup>見掛けの拡散係数の推定が可能であることを示している。

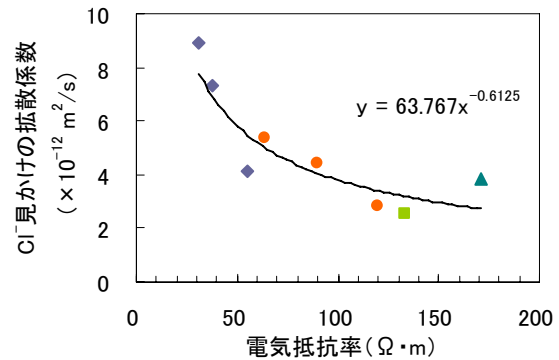


図-10 Cl<sup>-</sup>見掛けの拡散係数と電気抵抗率の関係

#### 4. まとめ

本研究では、結合材の種類および水結合材比を変化させたモルタルの電気抵抗率に及ぼす諸要因の影響、および電気抵抗率と Cl<sup>-</sup>見掛けの拡散係数との関係を考察した。以下に本研究で得られた知見をまとめる。

- (1) 電気抵抗率は水結合材比が小さいほど、また、混和材として高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、シリカフュームの使用により大きくなる。
- (2) 同一結合材で比較すると、空隙率の減少に伴い電気抵抗率は大きくなり、Cl<sup>-</sup>見掛けの拡散係数は小さくなる。また、同等の空隙率で比較すると、混和材の使用により電気抵抗率は大きくなり、Cl<sup>-</sup>見掛けの拡散係数は小さくなる。このことより、電気抵抗率および Cl<sup>-</sup>見掛けの拡散係数は空隙量と組織の緻密度に影響を受けて変化する。
- (3) 本研究の範囲では、電気抵抗率および Cl<sup>-</sup>見掛けの拡散係数と見掛けのイオン強度との間には明確な相関関係は見られなかった。これは、各供試体の電解質量に電気抵抗率や Cl<sup>-</sup>見掛けの拡散係数へ影響を及ぼすほどの差が生じていないことが原因と考えられる。
- (4) 単位ペースト量が同じモルタル供試体において、電気抵抗率と Cl<sup>-</sup>見掛けの拡散係数は、結合材の種類や水セメント比に関わらず反比例に近い関係を示す。
- (5) 四電極法による電気抵抗率の測定において、電圧が 1 ~ 30 V、周波数が 40 ~ 500 Hz の範囲内にある場合は、電圧および周波数が測定結果に及ぼす影響はほとんどない。

なお、本研究においては、91 日間の水中養生を行ったモルタル供試体を用いて検討を行ったため、今後は、材齢や養生の変化に伴う電気抵抗率の変化についての検討が必要と考えられる。また、本研究では単位ペースト量を一定

にした配合で検討を行ったが、コンクリート供試体への適用を考える場合には、骨材量の泳影響についての検討も必要であると考えられる。

#### 謝辞

本研究は、第 21 回 (2007 年度) セメント協会研究奨励金により行われたことをここに記し、謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) 建設省土木研究所：コンクリートの電気抵抗による耐久性評価の基礎的研究，土木研究所資料第 3716 号，2000.3
- 2) 川俣孝治，守屋進，内藤英晴，皆川浩：セメント系材料の電気抵抗率測定方法に関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp.1107-1112，2004.7
- 3) 関博，宮田克二，北峯博司，金子雄一：比抵抗によるコンクリートの緻密性に関する実験的一考察，土木学会論文集 V-17，No.451，pp.49-57，1992
- 4) 親本俊憲，横関康祐，平石剛紀，宮里心一：モルタルの電気抵抗特性に関する電気化学的検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.27，No.1，pp.907-912，2005
- 5) 土木研究センター編：建設省総合技術開発プロジェクト・コンクリートの耐久性向上技術の開発，pp.159-160，1989.5
- 6) 日本コンクリート工学協会編：コンクリート構造物の腐食・防食に関する試験方法ならびに基準(案)，pp.17-25，1987.4
- 7) コンクリート標準示方書【基準編】：浸せきによるコンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数試験方法(案)，pp.285-288，2007

