

論文 モルタルの電気抵抗特性に関する電気化学的検討

親本俊憲^{*1}・横関康祐^{*2}・平石剛紀^{*3}・宮里心一^{*4}

要旨：本研究では、モルタル試験体の塩分量、温度、空隙率等が電気抵抗に与える影響について電気化学的な説明を試み、コンクリートやモルタルの電気抵抗を予測するための基本的なモデルを提案した。このモデルを検証するために、試験体の相対含水率を変化させて比抵抗を測定し、計算結果と比較を行った。その結果、塩分量と比抵抗の関係では、NaClを5kg/m³混入したケースで違いが見られた。一方、温度の影響に関しては、計算結果は測定値ほど顕著な影響が表れなかった。このように、提案したモデルでモルタルの電気抵抗特性を部分的には説明できるが、予測の精度の点では問題が残ることが分かった。

キーワード：モルタル, 電気抵抗, 相対含水率, 電気化学, 予測

1. はじめに

コンクリートの電気抵抗は、コンクリート内部の鉄筋の腐食速度に大きな影響を与えるため、コンクリートの電気抵抗特性に関する研究は盛んに行われている。

既往の研究から、相対含水率や塩分量、温度など、コンクリートやモルタルの抵抗の大きさを左右する要因は明らかになりつつあるが、多くは特定の実験条件のもとでの関係を整理するに止まっており、これらがどのようなメカニズムで関連付けられているのかまで踏み込んだ検討は少ない。そのため、限られた条件下での抵抗を推測することは可能であるが、それ以外の条件下での予測は困難である。

本研究では、塩分量、温度、空隙率等と抵抗の関係に関して電気化学的な説明を試み、コンクリートやモルタルの電気抵抗を予測するための基本的なモデルを提案した。また、モルタル試験体の抵抗を四電極法により測定した結果と比較することで、モデルの検証を行った。

2. モルタル抵抗の測定と結果

2.1 試験体の概要

試験体の作製には、練り上がり直後のコンク

表 - 1 調合計画

W/C (%)	s/a (%)	質量 (kg/m ³)			
		水	セメント	細骨材	粗骨材
54.5	42.6	158	290	792	1068
70	45.6	166	237	855	1019

表 - 2 使用材料

セメント	普通ポルトランドセメント, 密度 3.16g/cm ³ , プレーン値 3270cm ² /g
細骨材	ブレンド(細目 ^{*1} :粗目 ^{*2} =2:8), 密度 2.64g/cm ³ , 吸水率 1.38%, 粗粒率 2.62
粗骨材	ブレンド ^{*3} (細目:粗目=5:5), 密度 2.65g/cm ³ , 吸水率 0.49%, 粗粒率 6.62
混和剤	AE 減水剤 (リグニンスルホン酸系)
	AE 剤 (変性アルキルカルボン酸系)

*1: 静岡産, *2: 千葉・君津産, *3: 奥多摩産硬質砂岩

表 - 3 試験体名

試験体 No.	W/C (%)	塩分量 (kg/m ³)
54.5-0-1,2	54.5	0
54.5-5-1,2		5
54.5-15-1,2		15
70-0-1,2	70	0
70-5-1,2		5
70-15-1,2		15

リートをパイプシートによりスクリーニングして採取したモルタルを使用した。コンクリートの割合にあたっては、W/Cを54.5%および70%の2水準、NaClで0, 5, 15kg/m³の3水準の、合計

*1 鹿島技術研究所 建築生産グループ 主任研究員 (正会員)

*2 鹿島技術研究所 材料・LCEグループ 上席研究員 博士(工学) (正会員)

*3 鹿島技術研究所 材料・LCEグループ 研究員 (正会員)

*4 金沢工業大学 環境・建築学部環境土木工学科 助教授 博士(工学) (正会員)

6 ケースを計画した。コンクリートの調合計画を表 - 1 に、使用した材料を表 - 2 に示す。また、試験体の記号を表 - 3 に示す。試験体は各調合につき 2 体ずつを作製した。

試験体の大きさは 20 × 40 × 160mm、電極として中央に直径 1.2mm、長さ 40mm のステンレス製の棒を 10mm の等間隔で 4 本埋め込んでいる。ただし、4 本の電極の中心を絶縁性の樹脂で固定しているため、モルタル内の電極の実長は 15mm になる。試験体の形状を図 - 1 に示す。

試験体は脱型後、20 ± 90%RH の恒温恒湿槽内で 91 日間気中養生を行った後、相対含水率を 100% にするため 20 ± の水に 72 時間浸漬した。浸漬終了後は、試験条件の温度・相対湿度に設定した恒温恒湿槽内に設置して、試験に供した。

2.2 試験条件

試験体を恒温恒湿槽内に設置した後、温度および相対湿度を変えて抵抗の測定を行った。温度は 20 ±、40 ± および 60 ± の 3 水準、相対湿度は 80%、60%、50%、40% の 4 水準である。相対湿度を変更した場合は、1 日に 1 回、54.5-0-1、54.5-5-1、54.5-15-1 の質量を測定した。試験体内部の含水状態ができるだけ均一になるように、これら 3 体の前日と比べた質量変化率の平均が 0.01% 未満になった時点で抵抗の測定を行った。温度を変更した場合は、12 ~ 24 時間ほど経過した後測定を行った。

2.3 相対含水率の計算方法

浸漬終了直後に表面をウェスで軽く拭いた状態を試験体の相対含水率が 100% であると見なし、質量の測定を行った。その後、恒温恒湿槽で温度や相対湿度を変化させた後の質量から、式 (1) を使って試験体の相対含水率を計算した。

$$\text{相対含水率} = \frac{\text{試験体の質量} - \text{絶乾質量}}{\text{水中浸漬終了直後の質量} - \text{絶乾質量}} \times 100 \quad (1)$$

2.4 抵抗の測定方法

抵抗の測定は四電極法を参考にした。測定には LCR メータを使用し、図 - 2 の電極 A、B で電流を、C、D で電圧を測定した。印加した電圧は

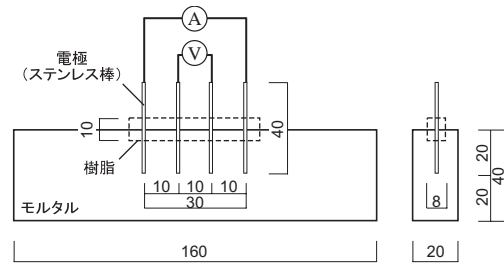


図 - 1 試験体の形状

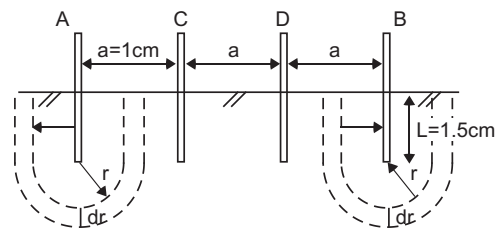


図 - 2 電流の流入の考え方

1V、100Hz の交流電圧である。

電流が試験体に埋め込まれた電極から試験体内部に流出、もしくは試験体から電極に流入する様子は、図 - 2 を仮定した。この場合の電流密度は $I/(4\pi r^2/2 + 2\pi rL)$ であり、電位勾配 $d\phi/dr$ は $I\rho/2\pi r(r+L)$ である。なお、 I は電流 (A)、 ρ は比抵抗 (cm) である。したがって、電極 A から流出して電極 B に流入する電流により電極 C、D に生じる電位差は式 (2) となる。

$$\begin{aligned} \Delta\phi &= 2 \times \int_a^{2a} \frac{I\rho}{2\pi r(r+L)} \\ &= \frac{I\rho}{\pi L} \{ \log(a+L) - \log(a) \\ &\quad - \log(2a+L) + \log(2a) \} \quad (2) \end{aligned}$$

$a=1.0\text{cm}$ 、 $L=1.5\text{cm}$ だから、求める比抵抗の値は式 (3) となる。ただし、 R は抵抗の測定値である。

$$\rho = 4.21\pi \frac{\Delta\phi}{I} = 4.21\pi R \quad (3)$$

2.5 測定結果

(1) 比抵抗と相対含水率・塩分量の関係

図 - 3 と図 - 4 は 20 ± における測定結果を、縦軸に比抵抗、横軸に相対含水率を取ってプロットしたグラフである。図には試験体ごとの近似式も示している。

比抵抗を近似曲線で見ると、W/C が 54.5% の

場合は塩分量 $5\text{kg/m}^3 > 15\text{kg/m}^3 > 0\text{kg/m}^3$, W/C が 70% の場合は塩分量 $5\text{kg/m}^3 > 0\text{kg/m}^3 \geq 15\text{kg/m}^3$ となり, 塩分が混入した場合に比抵抗が増すという, 従来の知見にもとづく予想とは異なる結果である。細孔溶液中に存在するイオン伝導体の濃度やモルタルの空隙率などが一因と考えられるが, 今後, 詳細な検討が必要である。

W/C が 54.5% , 70% の試験体とも, 相対含水率 40 ~ 50% 程度で比抵抗の値が急激に上昇する現象が見られた。

(2) 比抵抗と相対含水率・温度の関係

図 - 5 は試験体 54.5-0 の比抵抗を, 温度を変えて測定した結果のグラフである。また図 - 6 は 70-0 の比抵抗を, 温度を変えて測定した結果のグラフである。図には, 温度ごとの近似曲線も示している。

試験体 54.5-0 および 70-0 とも, 温度が高いほど比抵抗が小さくなる傾向が見られ, 既往の知見と一致する結果となった。これは, 全ての試験体に対して同様である。

2.6 測定結果のまとめ

- (1) W/C が 54.5% , 70% の場合とも, NaCl が 5kg/m^3 の試験体の比抵抗は NaCl が 0kg/m^3 の試験体のものより大きい。特に W/C が 54.5% の場合, NaCl が 0kg/m^3 の試験体の比抵抗が最も小さかった。
- (2) W/C が 54.5% , 70% の試験体とも, 相対含水率が小さいほど比抵抗は大きく, 40 ~ 50% 付近で急激に値が上昇した。
- (3) 全ての試験体で温度が高いほど比抵抗が小さく, 既往の知見と一致した。

3. 測定結果に対する電気化学的考察

3.1 モルタルの電気伝導に関する考え方

モルタルの比抵抗は, モルタルの細孔溶液中に存在する OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} などの陰イオンや Ca^{2+} , Na^+ , K^+ などの陽イオンの伝導率を合計した値 κ_i (S/m) の逆数で求められることが知られている。モルタルの細孔溶液中に存在するイオンの伝導率は, イオン濃度や温度に加え, 空隙率

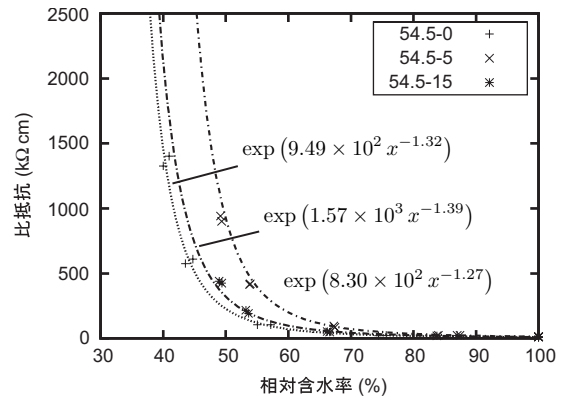


図 - 3 塩分量別の比抵抗 (W/C=54.5%, 20)

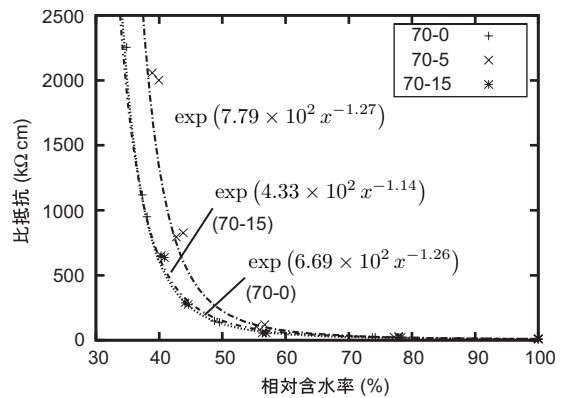


図 - 4 塩分量別の比抵抗 (W/C=70%, 20)

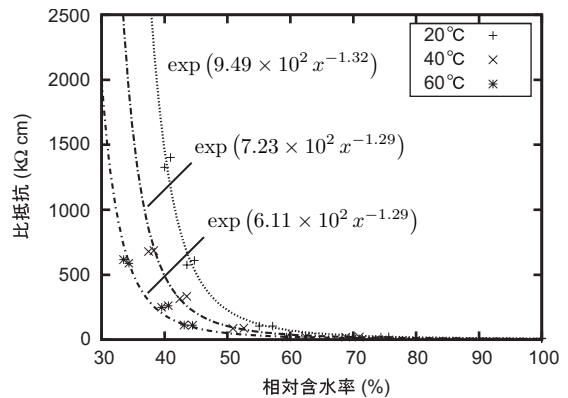


図 - 5 温度別の比抵抗 (54.5-0)

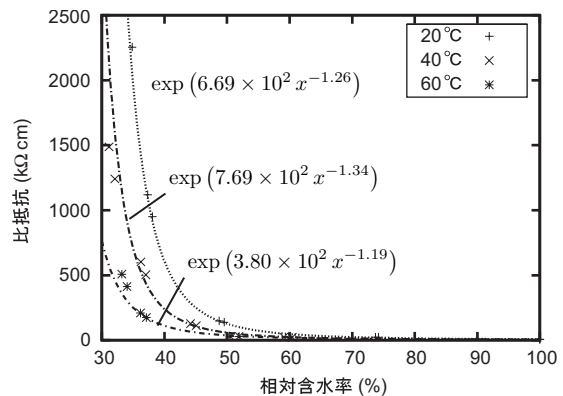


図 - 6 温度別の比抵抗 (70-0)

表 - 4 細孔溶液中のイオン濃度^{3),4)}

イオン種	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	OH ⁻	SO ₄ ²⁻
濃度 (mol/cm ³)	2.75 × 10 ⁻⁴	3.31 × 10 ⁻⁴	2.38 × 10 ⁻⁶	4.81 × 10 ⁻⁴	2.92 × 10 ⁻⁶

や屈曲度、含水状態の影響を受けることが考えられる。そこでこれらの影響を考慮するために、横関らの研究¹⁾を参考に、各イオンの伝導率を無限希釈状態のモル伝導率に空隙率や含水状態等を反映させた関数を乗じて求めることにする。すなわち、モルタルの比抵抗 ρ を求めるための式を、式(4)のように設定する。

$$\begin{aligned} \rho &= 1 / \sum \kappa_i = 1 / \sum c_i \lambda_i \\ &= 1 / \sum c_i \cdot A \cdot r_i(w) \cdot g(c) \cdot \lambda_i^\infty(t) \end{aligned} \quad (4)$$

ただし、 c_i は細孔溶液中のイオン i の濃度 (mol/m³)、 λ_i は i のモル伝導率 (S m²/mol)、 $r_i(w)$ は i の相対含水率におけるモル伝導率の低下の程度 (以下、低減率と称する) を表す関数、 $g(c)$ はコンクリートの空隙率や骨材量に関するイオンの移動のし難さを表す関数、 $\lambda_i^\infty(t)$ は温度 t における無限希釈状態のモル伝導率の関数である。また、 A はイオン間の相互作用の強さや溶液の粘性などで決まる係数とし、本報では試験体 54.5-0 の相対含水率 100% における測定値の平均 (9.2) と計算値 (3.42) の比 2.69 を設定している。

細孔溶液に存在する代表的なイオン Ca²⁺、Na⁺、K⁺、Cl⁻、OH⁻、SO₄²⁻ の無限希釈モル伝導率と温度の関係 $\lambda_i^\infty(t)$ については、電気化学便覧²⁾を参考にした。また細孔溶液中に存在する代表的なイオン種のイオン濃度は、丸屋ら³⁾や大即ら⁴⁾の研究を参考にした。値を表 - 4 に示す。ただし、塩分を混入しない場合の Cl⁻ 濃度は他のイオン種に比べて非常に低いため、表からは除いている。塩分を混入した場合、細孔溶液中の Na⁺ 濃度は、表 - 4 に示した Na⁺ 濃度に混入した Na⁺ 濃度を加えた値に、Cl⁻ 濃度は固定化の量を差し引いた値になると仮定した。また、Na⁺、Cl⁻ 以外のイオン濃度は変化しないと仮定した。

3.2 低減率の設定

モルタルの伝導率が表 - 4 に示した 5 種類のイオンのみから決定されると仮定すると、 κ は式

表 - 5 係数の値

温度 ()	係数		
	a	b	c
20	1.024	3.144	0.085
40	1.462	4.846	0.118
60	1.902	6.548	0.151

(5) のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \kappa &= \kappa_{Ca^{2+}} + \kappa_{Na^+} + \kappa_{K^+} + \kappa_{OH^-} + \kappa_{SO_4^{2-}} \\ &= c_{Ca^{2+}} \lambda_{Ca^{2+}} + c_{Na^+} \lambda_{Na^+} + c_{K^+} \lambda_{K^+} \\ &\quad + c_{OH^-} \lambda_{OH^-} + c_{SO_4^{2-}} \lambda_{SO_4^{2-}} \end{aligned} \quad (5)$$

W/C=54.5%、NaCl=0kg/m³ の試験体 54.5-0 の 20 での測定結果を対象に、各イオンが担う伝導率を計算すると図 - 7 になる。なお、モル伝導率は無限希釈におけるイオンのモル伝導率を用いている。図中、括弧内の数字は相対含水率 100% のときの輸率を表す。

OH⁻ およびそれ以外の 4 種類のイオンに対して、相対含水率 100% の時の伝導率を 1.0 とし、任意の相対含水率における伝導率に対する比を当該イオンの低減率 $r_i(w)$ と名付け、相対含水率と輸率の関係から推定した。表 - 4 に示した 5 種類のイオンの $r_i(w)$ を式(6)に示す。また式(6)中の係数の値を表 - 5 に示す。

$$\begin{aligned} r_i(w) &= \begin{cases} \frac{a}{(b/w+c)E(w)} & (\text{OH}^-) \\ \frac{a \times 10^2}{(b+cw)E(w)} & (\text{OH}^- \text{ 以外}) \end{cases} \quad (6) \\ E(w) &= \exp(9.49 \times 10^2 w^{-1.32}) \end{aligned}$$

一方、Cl⁻ の拡散係数と相対含水率の関係については、佐伯ら⁵⁾が提案した式(7)がより信頼できるため、式(7)を用いる。

$$D_{Cl^-}^w / D_{Cl^-}^{100} = 0.0032 \times 10^{0.025w} \quad (7)$$

ただし、 $D_{Cl^-}^w$ は相対含水率 w の時の拡散係数である。後述の式(8)に示すように、拡散係数とモル伝導率は等価であるため、Cl⁻ の低減率は、

式(7)を参考に $0.0032 \times 10^{0.025w}$ とする。

3.3 空隙率などを考慮したモル伝導率の低減

Nernst-Einstein の式(8)から，無限希釈状態のイオン i の拡散係数 D_i^0 (m^2/s) とモル伝導率は等価と見なすことができる。

$$D_i^0 = \frac{RT}{z_i^2 F^2} \lambda_i^\infty(t) \quad (8)$$

ここで， R は気体定数 ($J/K \text{ mol}$)， T は絶対温度 (K)， z_i はイオン i の電荷数， F はファラデー定数 (C/mol) である。

また横関らは，コンクリートの空隙率や骨材等の影響を考慮したイオンの有効拡散係数を式(9)のように提案した¹⁾。

$$D_i^{\text{eff}} = \frac{1 - c \cdot G_{\text{vol}}}{1 - d \cdot S_{\text{vol}}} \cdot P_{\text{vol}} \cdot f(\theta) \cdot D_i^0$$

$$f(\theta) = 0.001 + 0.07 \cdot \theta^2 + 1.8 \cdot (\theta - 0.18)^2 \cdot H(\theta - 0.18) \quad (9)$$

ここで， D_i^{eff} は骨材量を考慮した拡散係数 (m^2/s)， G_{vol} はコンクリート中の粗骨材体積比 (m^3/m^3 ，モルタルの場合は 0)， S_{vol} はコンクリート中の細骨材体積比 (m^3/m^3)， P_{vol} はコンクリート中のペースト体積比 (m^3/m^3)， $c = 1.5$ ， $d = 0.86$ ， θ は空隙率， $f(\theta)$ は拡散係数低減関数， $H(x)$ は Heaviside 関数であり， $x > 0$ のとき 1.0，その他は 0.0 となる関数である。式(4)に表れる $g(c)$ は，式(9)右辺中の $(1 - c \cdot G_{\text{vol}})/(1 - d \cdot S_{\text{vol}}) \cdot P_{\text{vol}} \cdot f(\theta)$ に相当する。

表 - 6 に試験体 54.5-0，54.5-5，70-0，70-5 の空隙率を水銀圧入法により測定した結果を示す。また 54.5-15，70-15 の空隙率は 54.5-5，70-5 と同じと仮定する。

3.4 測定結果と計算結果の比較

モルタルの比抵抗の測定値と，式(4)による計算の比較を行い，モデルの問題点を確認する。

(1) 比抵抗と相対含水率・塩分量の関係

温度 20 を対象に，塩分量と比抵抗の関係を求めた結果を図 - 8 と図 - 9 に示す。ただし，固定化する Cl^- の割合は丸屋ら⁶⁾の提案式を用いている。

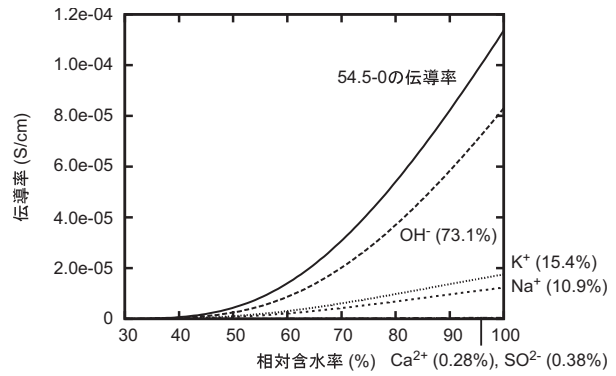


図 - 7 細孔溶液中のイオンの伝導率

表 - 6 空隙率の測定値

試験体 No.	空隙率の平均 (%)
54.5-0	14.68
54.5-5	13.92
70-0	15.79
70-5	16.16

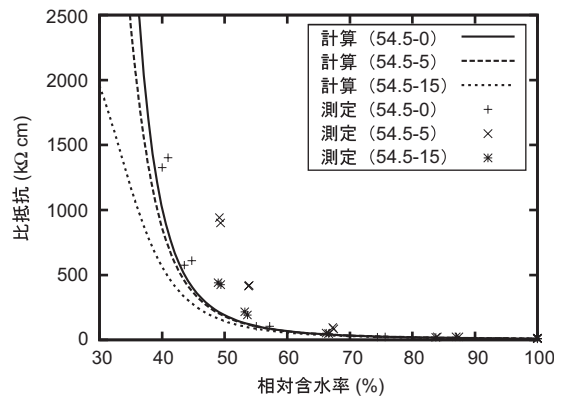


図 - 8 比抵抗の計算結果 (W/C=54.5%, 20)

図 - 8 と図 - 9 を見ると，特に NaCl を $5kg/m^3$ 混入した場合に計算値と測定値が大きく異なる結果となった。理由については現時点では不明である。W/C=54.5% の試験体では全体的に計算値が測定値より小さくなる傾向を示したが，W/C=70% の試験体では NaCl=0 kg/m^3 および 15 kg/m^3 で近い値を示した。

(2) 比抵抗と相対含水率・温度の関係

NaCl=0 kg/m^3 の試験体を対象に，温度と比抵抗の関係を求めた結果を図 - 10 と図 - 11 に示す。

計算では，実測値に比べて比抵抗に及ぼす温度の影響が小さい結果となった。式(4)では直接考慮していないイオン間の相互作用や溶液の粘性

にも温度依存性があり、また温度の上昇により固定化されたCl⁻が細孔溶液中に再び溶解するなどの現象が考えられ、測定値と計算値に違いが見られたと思われる。温度が20と40の場合、計算結果と測定値は近い値を示すが、40の場合には相対含水率が低くなるほど両者の差が大きくなった。

4. まとめ

本研究では、モルタル試験体の塩分量、温度、空隙率と抵抗の関係に関して電気化学的な説明を試み、モルタルの抵抗を予測するための基本的なモデルを提案した。本研究の範囲で明らかになったことを以下に述べる。

- (1) 本モデルで示した考え方により、モルタルの抵抗と温度の関係を定性的に説明できることを確認した。ただし、精度については、今後改良の余地が残されている。
- (2) 塩分量に関しては、5kg/m³で計算値と測定値が大きく異なる傾向を示した。
- (3) 抵抗の温度依存性については、本研究で示したモデルだけでは説明が不十分である。今後、相互作用や溶液の粘性率等の温度依存性、細孔溶液中のイオン量の変化等も考慮に入れる必要がある。

参考文献

- 1) 横関康祐, 渡邊賢三, 林 大介, 坂田 昇, 大即信明: 水和反応と温度依存性を考慮したセメント系材料のイオン拡散係数予測モデル, 土木学会論文集, Vol.725, No.58, pp.131-142, 2003.2
- 2) 電気化学会編: 電気化学便覧 第5版, 丸善, 2000
- 3) 丸屋 剛, 松岡康訓: 結合材の種類が細孔溶液中の各種イオン濃度に及ぼす影響に関する研究, 大成建設技術研究所報, Vol.23, pp.191-200, 1990.12
- 4) 大即信明, 宮里心一, 皆川 浩, 平山周一: コンクリート中のイオン移動に関する理論的計

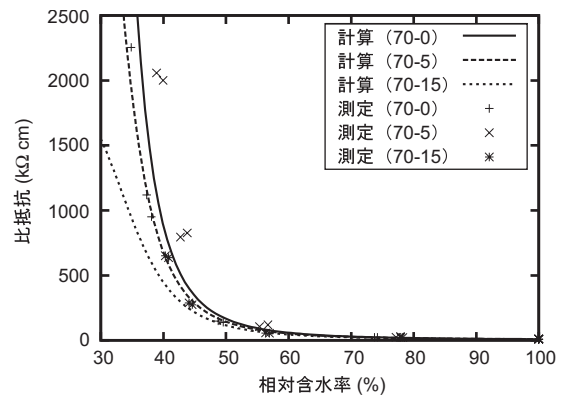


図 - 9 比抵抗の計算結果 (W/C=70%,20)

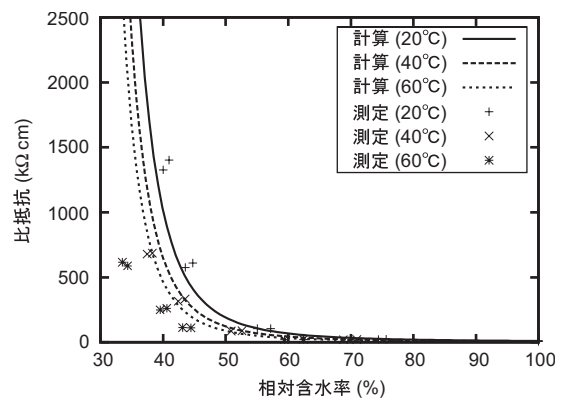


図 - 10 比抵抗の計算結果 (54.5-0)

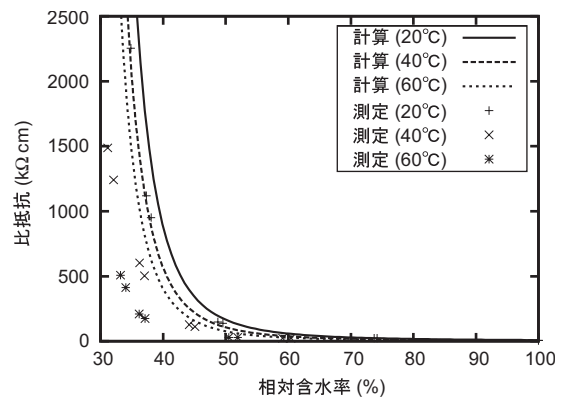


図 - 11 比抵抗の計算結果 (70-0)

算方法の提案, コンクリート工学論文集, Vol.10, No.2, pp.43-49, 1999.5

- 5) 佐伯竜彦, 二木 央: 不飽和モルタル中の塩化物イオンの移動, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.18, No.1, pp.963-968, 1996
- 6) Maruya, T., Matsuoka, Y. and Tangtermsirikul, S.: Simulation of Chloride Penetration into Hardened Concrete, CANMET/ACI International Conference of Durability of Concrete, pp.519-538, 1994