

セメント薄片を対象とした小型電気泳動試験で観測される電気抵抗率に関する一考察

東北大学大学院 学生会員 ○高橋 広平

正会員 皆川 浩 宮本 慎太郎 久田 真

電力中央研究所 正会員 蔵重 勲

1. 背景と目的

セメント硬化体の遮塩性評価手法として、一般的には、土木学会規準で規準化されている浸せき試験や電気泳動セル試験が用いられる。しかし、遮塩性に優れたコンクリートの場合、これらの試験方法の試験期間は長期化する場合が多い。本研究では、この課題を解決するための一方策として、セメントペーストの薄片供試体を用いた小型電気泳動セル試験を取り上げた。そして、小型電気泳動セル試験が有する特性や諸問題の抽出を目的とし、供試体の厚さが観測される電気抵抗率に及ぼす影響について検討した。

2. 実験概要

2.1 薄片供試体の概要

結合材として JIS R 5210 を満足する市販の普通ポルトランドセメント (密度 3.16 g/cm^3)、練混ぜ水としてイオン交換水を使用し、 $W/C=45\%$ のセメントペーストを作製した。練混ぜは JIS R 5201 に準拠し、型枠は内寸 $\phi 50 \times 100 \text{ mm}$ の円柱型枠と内寸 $20 \times 20 \times 80 \text{ mm}$ の角柱型枠を用いた。打込みから 24 ± 2 時間後に脱型を行い、材齢 840 日まで 20°C の飽和 Ca(OH)_2 水溶液中で養生した。養生後の角柱供試体から表-1 に示す所定の寸法の試験片を切出し、既報¹⁾に従って小型電気泳動セル試験用供試体を作製した。

2.2 測定項目

(1) 電気抵抗率 (小型電気泳動セル試験)

小型電気泳動セル試験では、暴露面の面積に対して表-1 に示すように、電流制御で直流電流を印加した。印加した電流密度は、土木学会規準 JSCE-G 571 の電気泳動セル試験を参考に、イオンが主に移動するセメントペーストの実体積を考慮して決定した。

電極には電気防食用陽極材であるチタンリボンメッシュ #100 を使用した。供試体表面間の電位差は、銀-塩化銀照合電極をセル内に挿入し、電圧計の指示値を確認することで測定した。供試体に流れる電流は、直流電

キーワード 電気泳動セル試験 電気抵抗率

連絡先 〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-06 東北大学大学院工学研究科 TEL 022-795-7427

表-1 小型電気泳動セル試験の各種条件

供試体寸法		電流密度 A/m^2	セル内溶液	
断面積, mm^2	厚さ, mm		陽極側	陰極側
20×20	1, 2, 5 10, 20	0.1, 0.2, 0.5 1.0, 2.0, 5.0	飽和 $\text{Ca(OH)}_2 \text{ aq}$ 200 mL	飽和 $\text{Ca(OH)}_2 \text{ aq}$ + 3%NaCl aq 200 mL

源装置の指示値を確認することで測定した。そして、式(1)により電気抵抗率を計算した。

$$\rho = \frac{E}{I} \cdot \frac{A}{L} \quad (1)$$

ここに、 ρ : 電気抵抗率 ($\Omega \text{ m}$)、 E : 供試体表面間の電位差 (V)、 I : 供試体に流れる電流 (A)、 A : 供試体断面積 (m^2)、 L : 供試体厚さ (m) である。

また、JSCE-G 571 の電気泳動セル試験においては、濃度拡散の影響は無視できるとしているが、本研究においては供試体が極めて薄いため、濃度拡散の影響が無視できない可能性がある。そこで、供試体表面間の電位差に及ぼす濃度拡散の影響の検討を行った。

Nernst-Planck 式と電荷保存則を用いて、電流密度 i の電流が流れる際に供試体に生じる電位勾配を式(2)で求め、電気泳動セル試験によって観測される電気抵抗率の予測値 $\rho_p = (\partial \phi / \partial x) / i$ を算出した。

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = - \frac{i/F + kT \sum_n Z_n B_n \frac{\partial C_n}{\partial x}}{e \sum_n Z_n^2 B_n C_n} \quad (2)$$

ここに、 $\partial \phi / \partial x$: 電位勾配 (V/m)、 i : 電流密度 (A/m^2)、 F : ファラデー定数 ($=9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$)、 k : ボルツマン定数 ($=1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$)、 T : 絶対温度 (K)、 Z : イオンの価数、 B : 工学的絶対移動度 ($\text{mN}^{-1} \text{ s}^{-1}$)、 C_n : コンクリート単位体積あたりのイオン種 n の濃度 (mol/m^3)、 e : 電気素量 ($=1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$) である。細孔溶液中のイオン濃度は、既報²⁾と同様に、 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} の濃度は、抽出した試料溶液をイオンクロマトグラフ法に

より、 Ca^{2+} および OH^- の濃度は、測定した各種イオン濃度から、溶解度積及び電気的中性条件より算出できると仮定して求めた。また、濃度勾配を求めるためのセル溶液の Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 OH^- の各イオン濃度は、電気的中性条件と溶解度積、拡張 Debye-Hückel 式の一つである Davies の式（適用範囲はイオン強度 0.5 mol/L 程度以下）で求めた活量係数を用いて計算した。また、工学的絶対移動度は、既報²⁾の関係式に基づいて、 $\phi 5 \times 10$ cm 供試体を用いて JSCE G-581-2018 の四電極法 A 法によって求めた電気抵抗率から求めた。

(2) 電気抵抗率（四電極法 A 法）

小型電気泳動セル試験で観測された電気抵抗率と比較するために、 $\phi 5 \times 10$ cm 円柱供試体を用いて JSCE G-581-2018 の四電極法 A 法により電気抵抗率を測定した。

3. 実験結果および考察

図-1 に小型電気泳動セル試験で観測される電気抵抗率の実測値と予測値、および、四電極法 A 法の測定結果を示す。図-1 より、小型電気泳動セル試験で観測される電気抵抗率の実測値は、四電極法 A 法により測定される電気抵抗率と比較して過大評価される傾向にあった。また、この実測値は、電流密度の大きさに関わらず、供試体が厚くなるほど小さくなり、四電極法 A 法で測定した値に漸近した。

一方、観測される電気抵抗率の予測値は、四電極法 A 法により測定される電気抵抗率と比較して過小となる傾向であったが、供試体が厚くなるほど四電極法 A 法で測定した値に漸近した。また、通電により生じる電流密度が低いほど、四電極法 A 法で測定した電気抵抗率よりも小さくなる傾向が得られ、その傾向は供試体が薄いほど顕著であった。これは、表-2 に示すように、電流を印加していない ($i=0 \text{ mA/m}^2$) ときの供試体表面間に生じる電位差の予測値が +0.75 mV であり、通電によって生じる電位差と逆向方向に作用するためである。

以上のように、小型電気泳動セル試験で観測される電気抵抗率の実測値と予測値は四電極法 A 法で測定した電気抵抗率との大小関係では逆の傾向を示した。このことから、小型電気泳動セル試験において薄い供試体ほど電気抵抗率が過大に評価された原因は、電気泳動セル試験内のイオンの濃度拡散の影響よりも、他の影響が支配的であったためと考えられる。

本来、電気泳動セル試験で正確に電気抵抗率を測定するためには、供試体内部の電位差を測定する必要が

表-2 供試体表面間に生じる電位差の予測値 (mV)

厚さ mm	通電により生じる電流密度, A/m^2						
	0.0	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0
1	+0.75	-0.70	-2.15	-6.50	-13.75	-28.25	-71.75
2	+0.75	-2.15	-5.05	-13.75	-28.25	-57.25	-144.25
5	+0.75	-6.50	-13.75	-35.50	-71.75	-144.25	-361.75
10	+0.75	-13.75	-28.25	-71.75	-144.25	-289.25	-724.25
20	+0.75	-28.25	-57.25	-144.25	-289.25	-579.25	-1449.25

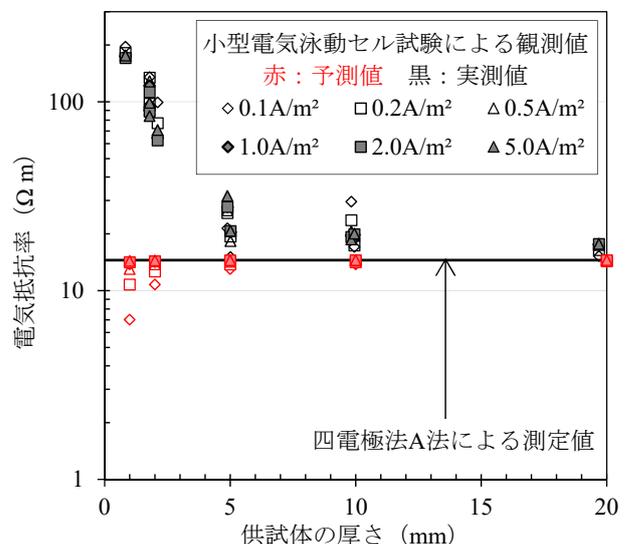


図-1 観測される電気抵抗率と供試体の厚さの関係

ある。しかし、セメント薄片を対象とした本試験では、セル内溶液に電極を挿入することにより供試体表面間の電位差を測定している。そのため、供試体表面とセル内溶液との間に生じる電位の差も測定値に含まれることになる。この電位の差が供試体の厚さによらず一定であるならば、薄い供試体ほど測定値に与える影響が相対的に大きくなる。この電位差が生じた原因については、供試体中の細孔溶液とセル内溶液でイオンの組成が異なること等によると推測されるが、現時点で明確にすることはできず、定量的な評価と合わせて今後の課題である。

4. まとめ

小型電気泳動セル試験で観測される電気抵抗率は、供試体が薄いほど四電極法 A 法による測定値に比べて過大に評価される傾向があった。この原因は本研究の範囲では特定できないものの、少なくともセル内の溶液のイオンの濃度差に起因する拡散の影響よりも大きな要因があると考えられた。

参考文献

- 1) 高橋ら：セメントペーストの薄片供試体を対象とした小型電気泳動試験に関する基礎的検討，土木学会年次学術講演会講演概要集，Vol. 74，V-171，2019
- 2) 皆川ら：コンクリートの電気抵抗率と塩化物イオンの見掛けの拡散係数との関係に関する基礎的研究，土木学会論文集 E，Vol. 66，No. 1，pp. 119-131，2010. 3