

## 塩化ナトリウム水溶液に浸漬させたセメントペーストの電気抵抗率の経時変化

東北大学大学院 学生会員 ○酒井 大誠 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. 研究の背景と目的

放射性廃棄物の処分施設に使用されるセメント系材料の物質移動抵抗性を評価するため、定常法の拡散セル試験により塩化物イオン拡散係数が測定されている。この手法は測定期間が長期になるため、試験期間中に断続的に電気抵抗率を測定して物質移動抵抗性を暫定的に把握することが考えられる。このとき、NaCl水溶液がセメント系材料に作用すると空隙水内のイオン強度が増加することで、セメント硬化体の電気抵抗率は低下すると考えられる。しかし、薄片試料に対する電気泳動試験の結果ではあるが、通電開始から数日の期間でセメント硬化体の電気抵抗率が増加する傾向があることが報告されている<sup>1)</sup>。

本研究はこの傾向に着目し、長期材齢かつ薄片のセメントペースト供試体を各種濃度のNaCl水溶液に浸せきし、それぞれの電気抵抗率の経時変化を追跡した。また、細孔溶液が浸せき液のNa<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>濃度と平衡になったと判断した段階で、Nernst-Planck式、オームの法則、電荷保存則、および円筒管モデルで導出した式を用いて浸せき液のNaCl濃度が空隙構造パラメータに及ぼす影響を評価し、電気抵抗率の経時変化の要因を考察した。

## 2. 実験概要

普通ポルトランドセメントを使用してW/C = 45%と90%のセメントペースト(以下、OPC45およびOPC90)の20 x 20 x 80 mm角柱供試体を作製した。これを20°Cの飽和Ca(OH)<sub>2</sub>水溶液中で材齢3.5年まで養生し、20 x 20 x 3 mmの試験片を切断採取して浸せき試験に供した。

浸せき液は飽和Ca(OH)<sub>2</sub>水溶液にNaClを1, 3, 5, 10wt%で添加したもの、およびNaClを添加しないもの(以下、Ref.)を用意した。液固比は100以上とし、試験片全体が溶液に浸るように119日間浸せきさせた。

電気抵抗率は試験片の付着水を紙ウェスで拭いた後に、四電極法で測定した。電極間隔は5 mm、電極形状はφ2 mmである。セル定数は試験片の形状・寸法と電極間隔を考慮してFEMで算定したものをを用いた。

## 3. 実験結果

図-1に電気抵抗率比(各浸せき期間における電気抵

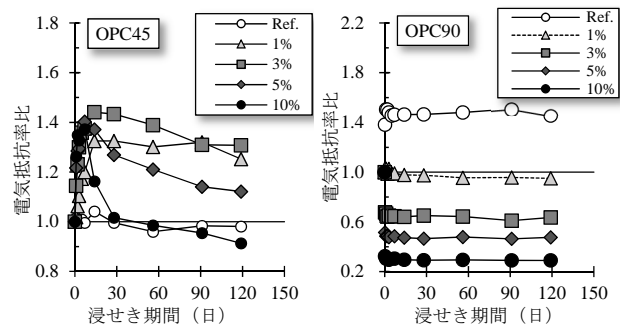


図-1 電気抵抗率比の経時変化

抗率を浸せき前の電気抵抗率で正規化した値)の経時変化を示す。図-1より、OPC45においては、電気抵抗率比は浸せきの初期に最大となった後に経時的に漸減した。浸せき初期においてはセメントペースト中のイオンが様に分布しておらず、供試体の表面と内部とで電気抵抗率が異なる。Gowersら<sup>2)</sup>が指摘しているように、表面に対して層状に異なる電気抵抗率が分布する場合には電気抵抗率が過大に評価されることがある。本研究でも同様の理由で浸せき初期において電気抵抗率比が一時的に高くなったと考えられる。一方、OPC90で電気抵抗率比が一時的に高くなる傾向が観察されなかったのは、細孔構造が粗く、供試体内部のイオン強度が電気抵抗率の測定開始よりも早く一樣になったためと推察した。

一方、長期の浸せき期間に着目すると、NaCl濃度が5 wt%および10 wt%ではOPC45の電気抵抗率比の漸減傾向が続いているものの、浸せき期間30日以前よりは電気抵抗率比の変化率は低下しており、全体的な傾向としては、OPC45、OPC90ともに電気抵抗率比は浸せき液の濃度に応じて一定値に収束する傾向が得られた。図-2に浸せき期間119日の電気抵抗率比を示す。OPC90は浸せき液のイオン強度の増加に伴い、電気抵抗率比は単調に減少した。これは、水溶液中の電気抵抗率が電解質の増加によって低下することと同じ傾向である。一方、OPC45は浸せき液のイオン強度0.5 mol/L付近で電気抵抗率比が極大値を取った。供試体内部のNa<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>濃度分布の均一性を確認するた

キーワード 電気抵抗率 塩化ナトリウム水溶液 屈曲度

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

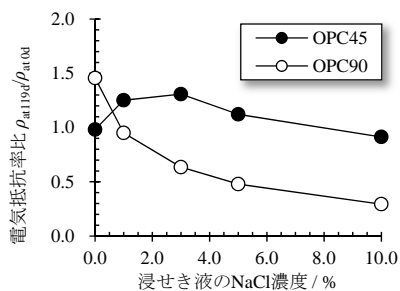
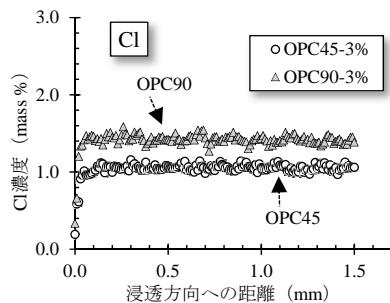
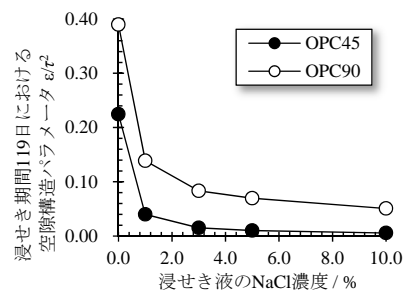
図-2  $\rho_{at 119d}/\rho_{at 0d}$  と浸せき液の NaCl 濃度の関係

図-3 Cl 濃度分布

図-4  $\epsilon/\tau^2$  と浸せき液の NaCl 濃度の関係

めに、NaCl 濃度 3 wt% の溶液に 119 日浸せきした供試体内部の Cl 濃度分布を EPMA で測定した。図-3 に示すように OPC45, OPC90 とともに Cl 濃度分布は均一であった。同条件で測定した Na 濃度も一様な分布であった。

#### 4. 電気抵抗率の変化に影響する要因に関する考察

##### 4.1 空隙構造パラメータの算定方法

既報<sup>3)</sup>にて Nernst-Planck 式、オームの法則、電荷保存則、および空隙構造を円筒管モデルで表現して導出された式(1)にて、浸せき 119 日後の空隙構造パラメータ  $\epsilon/\tau^2$  を算定した。

$$\frac{\epsilon}{\tau^2} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{1}{F \cdot e \cdot \sum_n (Z_n^2 \cdot \bar{B}_n \cdot C_n)} \quad (1)$$

ここに、 $\tau^2$ : 屈曲度、 $\epsilon$ : 空隙率、 $\rho$ : 電気抵抗率 ( $\Omega\text{m}$ )、 $F$ : ファラデー定数 ( $= 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ )、 $e$ : 電気素量 ( $= 1.68 \times 10^{-19} \text{ C}$ )、 $Z_n$ : イオン種  $n$  の価数、 $\bar{B}_n$ : 水溶液中の絶対移動度 ( $\text{m N}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )、 $C_n$ : コンクリート単位体積当たりのイオン種  $n$  の濃度 ( $\text{mol/m}^3$ ) である。なお、図-3 に示したように、NaCl 濃度 3 wt% の溶液に浸せきした供試体の内部の Cl と Na の濃度分布が一様であったこと、3 wt% 以外の水準については図-1 に示したように電気抵抗率比の経時変化が浸せき開始 30 日までと比較して収束傾向となったため、浸せき液と細孔溶液は平衡に達したと判断して、浸せき 119 日後の浸せき液の各種イオン濃度を使用して  $C_n$  を算出した。各種イオンのうち、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  の濃度はイオンクロマトグラフ法により測定した。 $\text{Ca}^{2+}$  および  $\text{OH}^-$  の濃度は  $\text{Ca(OH)}_2$  の溶解積、水のイオン積、電気的中性条件および拡張 Debye-Hückel 式の一つである Davies の式で求めた活量係数を用いて算定した。

##### 4.2 算定結果に基づく考察

図-4 に式(1)で算出した浸せき期間 119 日における空隙構造パラメータ  $\epsilon/\tau^2$  と浸せき液の NaCl 濃度の関係を示す。図-4 より、 $\epsilon/\tau^2$  は浸せき液の NaCl 濃度に対して一定値にならなかった。式(1)では、空隙構造を円筒管モデルで表現しているが、空隙水のイオン強度の変化によって生じる空隙壁面の電気二重層や水和物の変化の

影響は考慮されておらず、この影響が  $\epsilon/\tau^2$  の計算結果に表れたと推察した。さらに、図-4 より、浸せき液の NaCl 濃度が高くなるほど、 $\epsilon/\tau^2$  は OPC45, OPC90 とともに小さくなる傾向が得られた。 $\epsilon/\tau^2$  の変化の観点のみで考えると、浸せき液の NaCl 濃度の増加に伴い電気抵抗率は高くなることになる。しかし、図-2 に示したように、OPC90 では、電気抵抗率比は浸せき液の NaCl 濃度の増加に対して単調に減少している。これらの結果から、OPC90 では、NaCl 溶液の作用により  $\epsilon/\tau^2$  は低下するが、空隙量が多いためにセメント硬化体中の電解質の量の増加の影響の方が電気抵抗率の変化に強く寄与したと考えられる。

一方、OPC45 では、図-2 より電気抵抗率比は浸せき溶液の NaCl 濃度 3 wt% で極大値をとっており、この極大値を取る近傍の NaCl 濃度では、セメント硬化体中の電解質量の増加よりも  $\epsilon/\tau^2$  の変化の影響の方が強く現れたと考えられる。さらに 5 wt% や 10 wt% のような高濃度になると、 $\epsilon/\tau^2$  の影響に加えてセメント硬化体中の電解質量の増加の影響が相まって電気抵抗率に影響したと考えられる。ただし、OPC45 の 5% 以上の水準では電気抵抗率比が浸せき期間 119 日の段階でも漸減しているため、さらに長期の変化に注視する必要がある。

#### 5. まとめ

NaCl 水溶液が作用すると、本研究で定義した空隙構造パラメータは OPC45 でも OPC90 でも低下する傾向が得られた。この結果を踏まえ、電気抵抗率の経時変化を、空隙構造パラメータとセメントペースト中の電解質量の変化を組合せることで説明した。

##### 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) K. R. Gowers and S. G. Millard: Measurement of Concrete Resistivity for Assessment of Corrosion Severity of Steel Using Wenner Technique, ACI Mat. J./ Sep.-Oct. 1999, Title no. 96-M66, pp.536-541, 1999
- 3) 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