

論文 導電率によるコンクリートの細孔構造の予測について

スジヨノ, A.S.*¹・関博*²

要旨: コンクリート中の物質移動を評価する前段階としてコンクリートの細孔構造の予測モデルを検討した。水セメント比, 骨材混入量及び材齢を変化させたセメントペースト, モルタル及びコンクリートを用い, 導電率と細孔構造を実験的に検討し, 導電率が細孔構造と密接な関係があることが判明した。さらに, 導電率によるコンクリートの細孔構造の予測方法を提案した。

キーワード: 骨材混入量, 導電率, LCR メーター, 細孔構造, 細孔容積分布, 水和度

1. はじめに

コンクリートは長年月の間に外部物質の浸透により徐々に変質すると考えられ, コンクリートの耐久性を評価するにあたっては, コンクリート中の物質移動のメカニズムを明らかにすることが不可欠である。物質の移動性は移動経路・媒体であるコンクリートの性質を強く受ける。このため, 物質移動経路であるコンクリート中の細孔構造を定量的に予測することが必要である^{1),2)}。

コンクリートの細孔構造の測定方法及び予測モデルを検討する研究が多くなされている。近年, セメント水和反応モデルによるコンクリートの細孔構造を定量的に予測する研究がさらに進んでいる³⁾。しかしながら, コンクリートの細孔構造はいろいろと問題点が多く, セメント水和反応モデルだけによってコンクリートの細孔構造の予測することは困難と考えられる¹⁾。従って, コンクリート中の物質移動を評価するために, コンクリートの細孔構造の予測方法を単純にすることが必要である。

既往の研究より導電率はセメント種別, 水セメント比, 材齢, 環境温度, 含有水分量などによって相違するが, 導電率試験は試験が容易で高い再現性と精度が得られ⁴⁾, コンクリート中

の細孔構造を評価するために望ましい試験方法の一つと考えられる。このため, 導電率と細孔構造の関係を式に示すことができる。この関係により提案した細孔容積分布の式中の定数を換算することができ, コンクリートの細孔構造を定量的に予測することが可能と思われる。

そこで, 本研究では, 水セメント比, 骨材混入量, 及び材齢を変化させたセメントペースト, モルタル及びコンクリートを用い, 導電率と細孔構造の関係を実験的・予測的に検討した。さらに, 導電率を用いて水銀圧入法から得られる細孔容積分布を予測する方法を検討した。

2. 実験

2.1. 実験概要

水セメント比を 0.4, 0.5, 0.6 とし, セメントペースト, モルタル, コンクリートを合計 7 種類の配合で練混ぜ, $\phi 50 \times 100 \text{mm}$ の供試体を製作し, 材齢 1 日で脱型し, 所定材齢まで標準水中養生を行った。材齢 7, 14 及び 28 日において養生槽から取り出し, 各供試体を約半分は湿式切断して各供試体の長径と高さを測って飽和状態での質量測定を行った後, コンクリートの抵抗の測定を行った。測定後の供試体は

*¹ 早稲田大学大学院 理工学研究科土木工学専攻 (正会員)

*² 早稲田大学教授 理工学部土木学科 工博 (正会員)

105℃で1週間炉乾燥してから絶乾質量を測定し、供試体の含水比を算出した。

細孔容積分布試験のために、各供試体を約8×8×8mmの立方体に近い小体に湿式切断して容器の中でアセトンに漬けて密封し、空隙中の水分を追い出して水和反応を停止させた。その後、この試料を2日間真空乾燥してから水銀圧入法により細孔容積分布を測定した。さらに、JIS R 5202により水相度の測定も行った。

2.2. 使用材料

セメントは普通ポルトランドセメントで、比重は3.16、比表面積は0.3320m²/gである。細骨材には、表乾比重が2.60の川砂を用い、粗骨材には、表乾比重が2.61の川砂利を用いた。粗骨材の最大寸法は10mmである。各供試体のコンクリートの配合を表1に示す。

表1 コンクリートの配合

記号	W/C	空気量 (%)	単位量(kg/m ³)					フロー値 (mm)	スランプ値 (mm)
			W	C	S	G	AE 剤		
P5	0.5	4.5±1	585	1170	-	-	0.293	198×205	-
M4	0.4		289	723	1137	-	0.181	189×192	-
M5	0.5		316	636	1137	-	0.159	225×242	-
M6	0.6		339	565	1137	-	0.141	255×257	-
C51	0.5		251	502	899	522	0.126	-	220
C52			217	436	780	783	0.109	-	135
C53		184	369	661	1044	0.092	-	55	

表1の計算過程は、W/C=0.5、空気量4.5%でC52の配合を定め、C51及びC53の配合は、C52の粗骨材体積を±100 l/m³に変化させ、モルタル成分の体積比及び質量比がC52とほぼ同一となるように定めた。さらに、一定の細骨材体積でM4、M5、M6の配合を定めた。

2.3. 実験方法

(1)導電率の測定試験

コンクリートの抵抗測定には、LCRメーターを用いた。LCRメーターでは、負荷最大電圧は10mVであり、印加周波数は1kHzに固定して行った。得られたインピーダンスは抵抗

と容量の並列回路として算出されたものであり、その時の抵抗成分を供試体の抵抗として用いた。導電率 σ の算出は式(1)で行う。

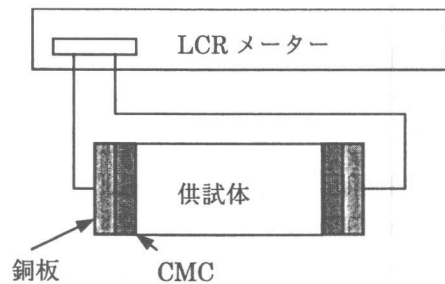


図1 導電率の測定方法

$$\sigma = \frac{h}{R \times A} \quad (1)$$

ここで、

R : 抵抗値(Ω), A : 断面積(m²)

h : 長さ(m), σ : 導電率(1/ Ω m)

供試体本数は、各供試体のケースに対して、上部3個及び下部3個の計6個、すなわち、 ϕ 50×100mmの円柱供試体を3本とした。導電率の値は6個の導電率の測定結果の平均値である。

電極は銅板を使用し、供試体の端面に取り付けた。電極と供試体の電気的な接続を確保するため、カルボキシル・メチル・セルロースを塩化ナトリウムの5%溶液で練り混ぜてゲル状にした物質(以下、CMCとする)を供試体と銅板の間に塗布し、両端の銅板を万力で締め付けた。

(2)細孔容積分布の測定試験

細孔容積分布は水銀圧入法により、水銀の接

触角=141.3°，表面張力=480dyne/cmとした。水銀ポロシメータに，試料を約10gセットし，細孔容積分布，全細孔容積，かさ密度を求めた。各供試体の結果は4回の細孔容積分布測定結果の平均値である。

(3)水和度の測定試験

水和度の試料は細孔容積分布と同様の試料を3時間105℃炉乾燥に施し，次のJIS R 5202の強熱減量定量方法に準拠して，強熱減量を測定し，結合水量を求めた。すなわち，強熱減量は，約5g試料を950℃に調節した電気炉で4時間強熱し，完全水和時の結合水量(本研究では25%と仮定する)との比をとることで水和度を推定した²⁾。

3. 予測モデル

3.1. 導電率のモデル化

(1)導電率とペースト部分の関係

飽和状態のコンクリートに対する回路を図2に示す等価回路によってモデル化した。コンクリートをペースト，骨材及び遷移体の3部分に分けると導電率は式(2)で表される。

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma(\text{paste}) + \sigma(\text{transition}) + \sigma(\text{aggregate}) \\ \sigma &= t_P \times \sigma_P + t_T \times \sigma_T + t_A \times \sigma_A \\ \sigma &= D \times t_A + E \end{aligned} \quad (2)$$

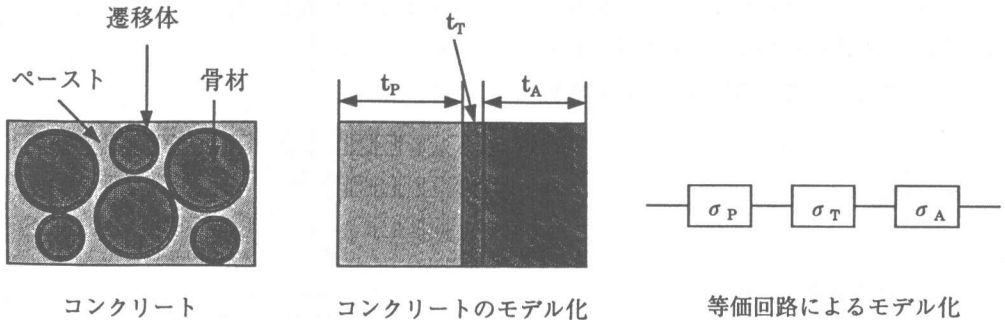


図2 等価回路によるモデル化

ここで，

$$\begin{aligned} D &= \sigma_A - \sigma_P - \sigma_T \\ E &= (1-t_T)\sigma_P + (1-t_P)\sigma_T \end{aligned}$$

ただし， t_P ：コンクリート単位体積当たりペ

ースト容積割合， t_T ：コンクリートの単位体積当たり遷移体容積割合， t_A ：コンクリート単位体積当たり骨材容積割合である。

$(1-t_T) \gg (1-t_P)$ であり， t_T は極めて小さいので $E \approx \sigma_P$ になる。また， $\sigma_A < (\sigma_P + \sigma_T)$ であるので， D は負の値になる。

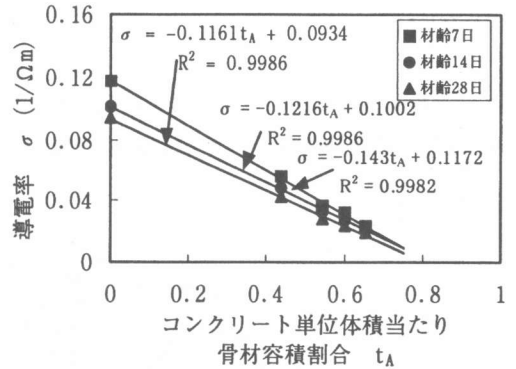


図3 導電率と骨材容積

図3に導電率とコンクリート単位体積当たり骨材容積との関係を示す。ペーストの部分の減少すると導電率は減少し，さらに材齢の増加とともにセメントの水和反応が進行してセメントペーストが緻密になるので導電率は減少している。従って，導電率がコンクリート中のセメントペーストの細孔構造に依存することが分かる。さらに，図中の近似した式より式(2)を実

験的に確認できた。

(2)導電率と細孔構造の関係

導電率はコンクリートの含有水分量と密接な関係がある⁴⁾。本研究では，飽和状態の供試体

を用いており、含有水分量は総細孔容積と密接な関係を有すると考えられる。図4に導電率と水銀圧入法による硬化体の単位体積当たり総細孔容積の関係を示す。この結果により、導電率と総細孔容積の関係が次式で表すことができる。

$$\sigma = k \times V_0 \quad (3)$$

ここで、

σ : 導電率 ($1/\Omega\text{m}$) k : 定数 ($1/\Omega\text{m}$)

V_0 : 硬化体の単位体積当たり総細孔容積 (m^3/m^3)

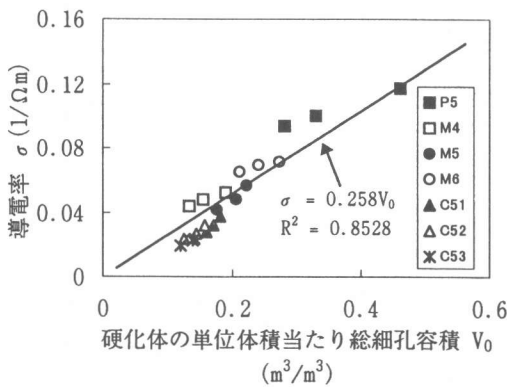


図4 導電率と総細孔容積の関係

図4より総細孔容積が同一であっても導電率の値は必ずしも同一の値とならない。これは、総細孔容積の中には異なる細孔容積分布と細孔空隙の形状を持っているからと考えられる。従って、細孔容積分布と細孔空隙の形状も考慮することが望ましく、導電率 σ は式(4)で表すことができる。

$$\sigma = \sigma_0 \times \sum_i^n v_i \times r_i \quad (4)$$

ここで、

σ_0 : 導電率の定数 ($1/\Omega\text{m}^2$)

v_i : r_i のときに細孔容積 (m^3/m^3)

r_i : 細孔径 (m)

定数 σ_0 を $9 \times 10^6 (1/\Omega\text{m}^2)$ と仮定し、水銀圧入法による細孔容積分布の測定結果(細孔径の範囲は $3.5\text{nm} \sim 1.2\mu\text{m}$)を式(4)に代入して導電率を算出した。図5に導電率の実験値と予測値

の比較を示す。両者はほぼ同じであり、導電率による細孔構造の予測が可能であると思われる。

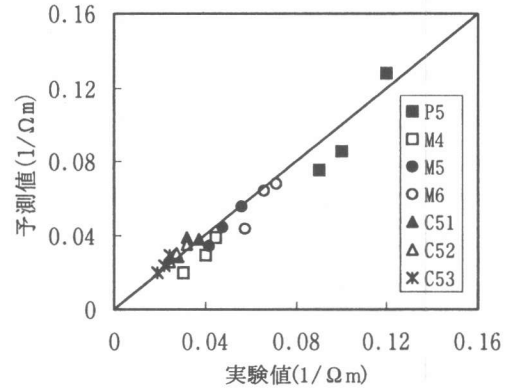


図5 導電率の実験値と予測値の比較

3.2. 細孔構造のモデル化

コンクリートの細孔容積分布を予測するために、細孔容積分布の式を定義して、以下にこの式中の定数、いわゆる総細孔容積及び分布形状を決定するパラメーターの計算方法を述べる。

(1) 水と度と総細孔容積の関係

セメントの水和反応が進行すると、硬化体の単位体積当たりの総細孔容積は減少する。水和反応の進行を表現する水と度をを用いて総細孔容積を予測する研究が多いが、本研究では、供試体の収縮の影響を考慮せずに次の式で総細孔容積と水と度の関係を表すこととした。

$$V_0 = A \times e^{-b \times B \alpha} \quad (5)$$

ここで、

$$A = \frac{\text{水と度0のコンクリート}1\text{mm}^3\text{の水と体積}}{\text{水と度0のコンクリート}1\text{mm}^3}$$

$$= \frac{w}{w + C/\rho_c + S/\rho_s + G/\rho_g}$$

$$B = \frac{\text{水と度0のコンクリート}1\text{mm}^3\text{のセメント体積}}{\text{水と度0のコンクリート}1\text{mm}^3}$$

$$= \frac{C/\rho_c}{w + C/\rho_c + S/\rho_s + G/\rho_g}$$

b = 定数

ただし、 w : 水の単位量、 C : セメントの単位量、 S : 細骨材の単位量、 G : 粗骨材の単位量、

ρ : 比重, α : 水和度指数

$$\alpha = \frac{\omega}{\left(\frac{w + C/\rho_c}{w + C/\rho_c + S/\rho_s + G/\rho_g} \right) \times \omega_0} \quad (6)$$

ここで,

ω : 所定材齢の結合水量

ω_0 : 完全水和時の結合水量

水和反応が水とセメントに依存することから、式(6)でセメントペースト、モルタル及びのコンクリートの水和度指数を算出した。一方、P5, M5, C51, C52 及び C53 のセメントペーストの水セメント比は同一であり、同材齢で水和度指数 α は同一の値である。実験の結果より、材齢 7 日、14 日及び 28 日の水和度指数 α はそれぞれ 0.62, 0.74, 及び 0.84 であった。

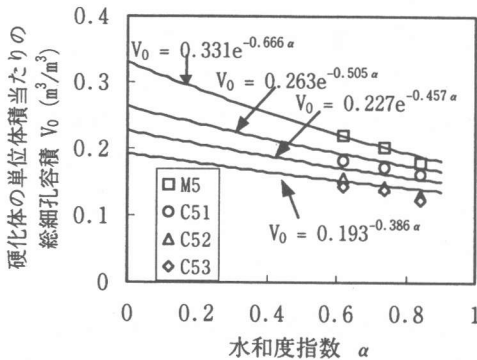


図 6 総細孔容積と水和度の関係

図 6 に水銀圧入法による総細孔容積と水和度の関係を示す。図中の曲線式は $b=3.16$ と仮定して式(5)により求めたものである。この結果より、コンクリートの総細孔容積と水和度との関係はほぼ式(5)により表現することができる。

(2) 細孔容積分布

細孔容積分布は細孔容積と細孔空隙の形状を表すものである。細孔容積分布の測定法にはガス吸着法・水銀圧入法・アルキメデス法等が挙げられ、各測定法はいくつかの問題点がある³⁾。本研究では、細孔径の範囲とコンクリートの物性との関係を明らかにすることを目的とし、細

孔容積分布の予測と比較するために水銀圧入法の測定結果を使用した。

細孔容積分布の形状をみると、一般に指数関数で表すことができる³⁾。従って、細孔容積の累積分布は式(7)に示すように直すことができる。

$$V = V_0 \{1 - \exp(-Nr^M)\} \quad (7)$$

ここで,

V : 細孔容積の累積分布 [m^3/m^3]

r : 細孔径 (m)

M, N : 分布形状を決定するパラメーター

V_0 : 総細孔容積 [m^3/m^3]

式(7)を微分すると次式のような細孔容積分布の式となる。

$$\frac{dV}{d(\ln r)} = V_0 M N r^M \exp(-Nr^M) \quad (8)$$

細孔容積分布の実験結果の傾向により、 M と N を定める。

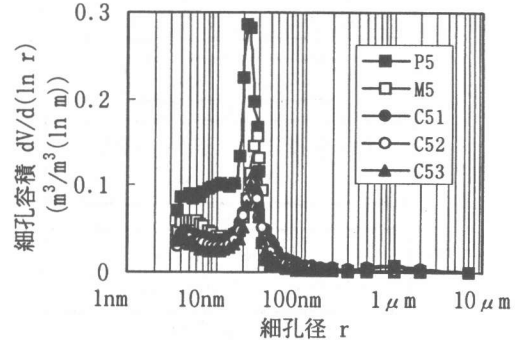


図 7 細孔容積分布の測定結果(材齢 28 日)

図 7 は細孔容積分布の測定結果の一例を示す。P5, M5, C51, C52 及び C53 はセメントペースト部分が同一比率であり、分布の形状は同じであるが、細孔容積は P5, M5, C51, C52, C53 の順に小さくなっている。また、水セメント比が大きくなると分布の形状が大きい細孔径の側に移動し、材齢が増加するとともに分布形状が小さい細孔径の側に移動する結果も確認できた。その結果より細孔容積分布の形状が水

セメント比と材齢に依存することがわかる。従って、Nは一定と仮定するとMの値は水セメント比と材齢に依存することになる。

4. 導電率による細孔容積分布の予測フロー

コンクリートの導電率及び細孔構造の予測モデル化の結果より、導電率による細孔構造の予測のフローを図8に示す。実験結果の水和度 α より式(5)で硬化体の単位体積当たりの総細孔容積 V_0 を計算する。そして、Mは0.7を一定にして、Nは先ず0を定義することにより細孔容積分布(式(7))を求めることができる。式(7)により式(4)で導電率を計算し、導電率の実験値と予測値を比較し、境界条件が満足しなければ、 $N=N+100$ で式(7)と式(4)を境界条件が満足するまで繰り返し計算する。表2に予測した定数Nの結果(M5の供試体)を示す。

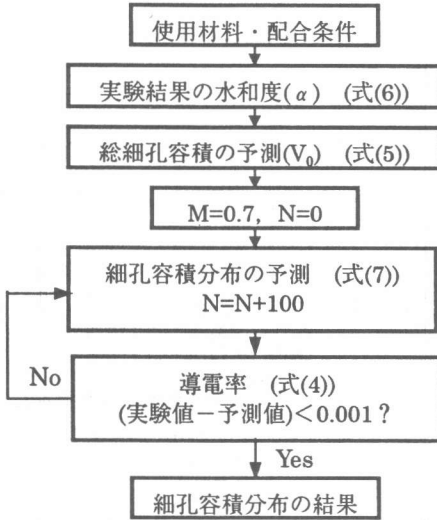


図8 予測のフロー

表2 予測したN定数の結果(M5の供試体)

材齢(日)	α	V_0	M	N
7	0.64	0.219	0.7	208500
14	0.72	0.202	0.7	224000
28	0.84	0.189	0.7	238000

図9に材齢を変化させたモルタルの細孔容積分布の予測と実験の比較の一例を示す。実験と予測の曲線はそれぞれ実線と点線で表される。この結果より、実験での曲線と予測曲線は一致

しておらず、曲線の定性的傾向も異なるが、代表的な細孔容積分布の傾向が同じと思われる。本予測の結果を確認するために、コンクリート中の物質移動の解析を行うことが必要である。

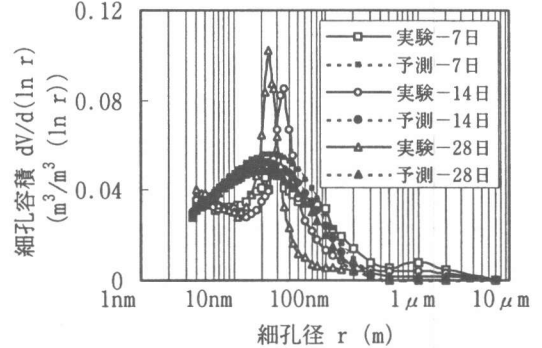


図9 細孔容積分布の予測と実験の比較の一例 (M5の供試体)

5. まとめ

本研究の実験結果の範囲では、式(4)よりコンクリートの導電率は細孔容積分布と細孔空隙の形状に依存することが判明した。導電率により代表的なコンクリートの細孔容積分布を予測することができるが、より一層の研究が必要と思われる。

謝辞：本研究の実験は卒論生の西塔俊介君(現早稲田大学大学院)、藤原淳君(現東京大学大学院)の助力を頂いた。ここに付記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 反応モデル解析研究委員会：セメントコンクリートの反応モデル解析に関するシンポジウム, JCI, 1996
- 2) 羽原俊祐：硬化コンクリートの組織及び空隙構造と物性の関係に関する研究, 1992
- 3) 下村匠・前川広一：微視的機構に基づくコンクリートの乾燥収縮モデル, 土木学会論文集 No.520/V-28, pp.35-45, 1995.8
- 4) Ping, Gu et al. : Appl. of AC Impedance Technique in Studies of Porous Cement. Mat., CCR., 23, pp.531-540, 1993