# 論文 モルタル中の不均質な多孔質領域が電気伝導率に及ぼす影響

### 柴山 舞<sup>\*1</sup>·五十嵐 心一\*2

要旨:骨材量の異なるモルタルおよびセメントペーストの電気伝導率を比較した結果,骨材量によってセメ ントペーストマトリックス中の伝導特性が異なる可能性が示された。一方,モルタルの反射電子像観察から, モルタル中のセメントペーストマトリックスは局所的に水セメント比の異なる相で形成されており,一部モ ルタルでは水セメント比の高い相の連結が確認された。このような相の配置を複合則によりモデル化したと ころ,骨材量の多いモルタルほど直列モデルにより推定される電気伝導率に近い値を示した。 キーワード:反射電子像,電気伝導率,ポーラスパッチ,複合則

#### 1. 序論

コンクリートの物質移動特性の評価には従来透水係数 や拡散係数の測定が行われてきたが、近年では、簡便な 手法として、電気伝導率の測定が行われることもある。 これに関して,著者ら<sup>1)</sup>は,配合,養生条件を変化させ たセメントペースト供試体の電気伝導率の測定を行い, 電気伝導率が反射電子像観察により得られた毛細管空隙 構造と密接な関係にあることを指摘している。また, Nokken ら<sup>2)</sup>は,配合の異なるコンクリート供試体を作製 し、それらの正規化された電気伝導率と水銀圧入法によ り求めた空隙率との間には指数関係が存在することを示 し、電気伝導率は物質移動特性の評価に有効な手段であ ることを示している。一方,著者ら<sup>3)</sup>は,骨材量を変化 させたモルタルの電気伝導率を測定し、同一水セメント 比のセメントペーストの電気伝導率から非伝導相と考え た骨材率の割合を除いた値(予測値)と比較したところ, 骨材量に関わらず実測値は予測値よりも下回ること示し, モルタル中のセメントペースト相の電気伝導特性は局所 的に分布している多孔質領域の影響を受ける可能性があ ることを指摘している。

一般に、骨材を混入することによって、セメントペー ストマトリックス相の内部組織がセメントペースト単体 とは異なることが知られている。これらは、骨材粒子の コンクリート練り混ぜ中のせん断作用によりセメント粒 子の分散性が変化することに加えて、遷移帯と称される 骨材粒子周囲にある程度の厚さを持った多孔質な相の存 在を考える場合<sup>4)</sup>や、セメントペーストマトリックス自 体が多孔質な相や緻密な相がパッチワークのように混在 した相であると考える場合<sup>3),5)</sup>など、骨材が存在する系 においては、少なくともセメントペースト内部の組織は より不均質性の導入された相になっており、これが物質 移動に影響を及ぼすと考えられている。

一方、セメント系材料を複合材料とみなすとき、複合

\*1 金沢大学大学院 自然科学研究科社会基盤工学専攻(正会員)

\*2 金沢大学理工学域環境デザイン学類 教授 博(工)(正会員)

材料の物性を複合則に則って考えることもできる。一般 にはヤング係数を対象とすることが多いが, Coverdale ら <sup>6</sup>は電気伝導率にこの考え方を適用し、電気伝導率の 異なる2相が直列および並列に配置された場合を想定し て、伝導相の空隙率の変化に対する電気伝導率の関係を 示した。直列配置の場合は伝導相の空隙率が僅かに減少 しただけで電気伝導率は急激に減少するのに対し、並列 モデルの場合は空隙率が低下するとともに電気伝導率も 漸減し、その関係は線形であるとしている。Coverdale ら<sup>6</sup>は、この関係を用いて、セメントペーストの電気伝 導率と空隙率から、セメントペーストの空隙率が大きい 場合は並列モデルに,低い空隙率の場合は直列モデルに 類似した空隙構造に変化していると述べている。このよ うな複合則モデルをモルタル中の不均質な組織形成に適 用すれば、セメントペーストとは異なる電気伝導特性の 評価を行えると期待される。

本研究において,同一水セメント比のモルタル及びセ メントペーストを作製し,電気伝導率の測定および反射 電子像観察を行い,モルタル中に形成された不均質な多 孔質領域の配置が電気伝導率に及ぼす影響を複合則モデ ルに基づいて評価することを目的とする。

#### 2. 実験概要

#### 2.1 使用材料およびモルタルの配合

セメントには普通ポルトランドセメント (密度: 3.15g/cm<sup>3</sup>, 比表面積: 3310cm<sup>2</sup>/g)を使用し, 細骨材には 石川県手取川産の川砂 (密度: 2.61g/cm<sup>3</sup>, 吸水率: 1.50%) を用いた。JIS R 5201 に基づき, 水セメント比が 50%で セメント砂比 (C:S) を変化させたモルタル, およびセメ ントペースト円柱供試体 (直径 100mm, 高さ 200mm) を作製した。本研究で用いた配合を表-1に示す。また, 表中には配合上の骨材の体積率を併せて記した。いずれ の供試体も, 打設後 24 時間にて脱型し, 所定材齢まで

W/C	セメント	骨材率	骨材率
(%)	砂比(C:S)	(配合値)(%)	(解析値)(%)
50	1:1	32	25
	1:2	48	45
	1:3	58	55
	1:0 (セメント ペースト)	0	0

表-1 配合と推定した骨材体積率

### 20°Cの標準水中養生を行った。

### 2.2 反射電子像試料の作製および観察

材齢 1, 7, 28, 91 日にて供試体中央部から厚さ 5mm, 直径 25mm 程度の円盤型試料を切り出し、エタノールに 24 時間以上浸漬して内部水分との置換を行った。その後, t-ブチルアルコールを用いて置換を行った後凍結真空乾 燥を行い、真空樹脂含浸装置にてエポキシ樹脂を含浸さ せた。エポキシ樹脂の硬化後,研粒の粗い耐水研磨紙で 試料表面に付着した樹脂層を完全に取り除くまで研磨し た。その後、研粒の細かい耐水研磨紙で骨材とペースト マトリックス相の境界が鮮明、かつペーストマトリック ス内の組織が明確に観察できるまで注意深く研磨し、ダ イアモンドスラリーを用いて試料表面の仕上げ研磨を行 った。表面に金-パラジウム蒸着を行い反射電子像観察試 料とした。走査型電子顕微鏡を用い,無作為に1試料に 対し 15 箇所以上の反射電子像を取得した (図-1(a))。 このとき,得られた画像は1148×1000 画素からなり,観 察倍率はモルタルの場合は100倍とし、セメントペース トの場合は 500 倍とした。その際, 100 倍画像の 1 画素 は約1.1µm,500倍画像の1画像は約0.22µmに相当する。

### 2.3 画像解析

取得したグレースケールの反射電子像において多様な 色合いを持つ骨材を自動的に抽出することは困難である。 このため、本研究においては初めに目視によって骨材の 抽出を行った。その後、反射電子像から抽出された骨材 を減算したセメントペーストマトリックス領域画像に対 して、グレースケールに基づいた2値化処理を施し、画 像解析ソフトウェアの機能を用いて、毛細管空隙および 未水和セメント粒子をそれぞれ抽出した2値画像を取得 した(図-1(b),(c))。それぞれの2値画像の画素数を 計数することで対象相の面積率を取得し、モデルベース のステレオロジーの原則に従い、これを体積率に等しい とした。なお、本研究においては、画像から評価した毛 細管空隙の面積率を粗大毛細管空隙率と称する。

**表**-1 に,抽出された骨材の面積率の画像解析値を示 す。注意深く行ったにも関わらず骨材量の最も少ないモ ルタルにて解析値と配合値の差が大きいようであるが, その他の配合で差は数%程度であることから,ほぼ骨材 は抽出されたものと判断される。また,取得した未水和 セメント粒子の体積率 (VC<sub>BEI</sub>)と初期のセメントの体積 率 (VC<sub>0</sub>) から水和度  $\alpha_{BEI}$ を式(1)により求めた。

#### 2.4 ポーラスパッチの抽出および水セメント比の推定

図-1 (a) のセメントペーストマトリックス領域を注 意して観察すると,全体として暗い領域と局所的に明る いグレーの領域が存在することが分かる。このような暗 い領域は空隙率が高い領域であることを意味し, Diamond<sup>5)</sup>は、この領域をポーラスパッチと称しており、 以後、本研究においてもその領域をポーラスパッチと称 することとする。個々の画像でポーラスパッチのグレー スケール値は一定ではなく、またパッチ内の中心部と周 縁部のグレースケールも異なることがあり、これを一定 の画像演算手順により自動的に抽出することは不可能で ある。そこで、画像演算においてなるべく客観的で合理 的な抽出を行うため、以下の手順によって領域抽出を行 うこととした。初めにグレースケールに基づいて粗大毛 細管空隙の抽出を行った後に、個々に独立に存在してい る粗大毛細管空隙の凝集した領域を抽出するために、所 定回数の膨張処理を行い粗大毛細管空隙の集中している 領域中の粗大毛細管空隙を連結させた。その後、骨材界



 $500\,\mu\,\mathrm{m}$ 

図-1 モルタルの反射電子像および抽出された各相の2 値画像(a) モルタルの反射電子像(b) 粗大毛細管空隙の2 値画像(c) 未水和セメント粒子の2 値画像(d) ポーラスパッチとして抽出された領域の2 値画像

面との分離を行うために収縮処理を行った。以上の手順 を繰り返して、画像全体内での明度の低い部分を領域と して抽出し、これと原画像との一致性を目視により判断 して、ポーラスパッチとした。図-1(d)にポーラスパッ チとして抽出した例を示す。図-1(d)にて示すように、 ポーラスパッチはセメントペーストマトリックス相内に 分布した領域である。抽出されたポーラスパッチに対す るポーラスパッチ内の粗大毛細管空隙の面積率を求めた。

一方,ポーラスパッチもそのまわりのセメントペース トも、同じ供試体で同じ養生条件のもとで形成された領 域であること、および水セメント比が比較的高いことを 考慮し、ポーラスパッチは練混ぜ直後のセメント粒子配 置によって影響されるものと考え、セメントの水和の進 行はセメントペーストマトリックス中のどの部位におい ても同様に進行していると仮定した。この仮定のもと、 各領域における初期の未水和セメント体積率 VC<sub>T0</sub>を式 (2)より算出した。

$$VC_{T-0} = VC_{T-BEI}/(1 - \alpha_{BEI})$$
 (2)  
なお、 $VC_{T-BEI}$ はポーラスパッチもしくはそれ以外の領域  
中に存在する未水和セメント体積率を表す。求められた  
それぞれの領域の初期の未水和セメント体積率  $VC_{F0}$  に  
対して、セメントの周囲の領域を初期水量と考えること  
により、式(3)より局所的な領域の初期水セメント比  
(W/C)<sub>T</sub>を推定した.

 $(W/C)_{T} = (1 - VC_{T-BEI}) \cdot \rho_{W} / (VC_{T-BEI} \cdot \rho_{C})$  (3) なお、 $\rho_{W}$ および  $\rho_{C}$ はそれぞれ水およびセメント粒子の 密度である。

# 2.5 電気伝導率の測定<sup>2)</sup>

JSCE-G571 および ASTM C 1202 に準拠して, 電気泳動 法による測定を行った。所定材齢において供試体から直 径 100mm, 高さ 50mm 程度の円盤型試料を切り出し, 円 周面上にエポキシ樹脂を塗布し, これの硬化後, 24 時間 の真空飽水処理を施した。その後, セル溶液として 0.3mol/1 の水酸化ナトリウム溶液を用い, 直流電源によ り 30V の電圧を負荷した後, 15 分後の電流値を測定し, 式(4)より電気伝導率 $\sigma$ ( $\mu$ S/cm)を算出した。

 $\sigma(\mu S/cm) = (I \cdot L)/(V \cdot A)$ (4)

ここに、I は電流値 (amps)、L は供試体長さ (cm)、V は電圧値 (V)、A は供試体の投影面積 (cm<sup>2</sup>) である。 なお、材齢1日の試料においては、脱型後ただちに切り 出しおよび樹脂の塗布を行い、空隙の完全飽和状態を仮 定して測定を行った。また、セメント系材料の電気伝導 率  $\sigma$ は、その細孔溶液の電気伝導率に影響される。本研 究においては、Taylor<sup>8)</sup>のモデルを使用し、セメントの化 学組成から細孔溶液中のK<sup>+</sup>およびNa<sup>+</sup>イオンのモル量を 算出した。その後、K<sup>+</sup>およびNa<sup>+</sup>イオンのモル量の和と OH<sup>-</sup>イオンのモル濃度が等価であると仮定し、Snyder ら <sup>9)</sup>のモデルを使用し、細孔溶液の電気伝導率  $\sigma_0$ を推定し た。また、骨材自身の電気伝導率はセメントペースト相 に比べて小さいことから無視できるとした<sup>10)</sup>。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 電気伝導率の経時変化および空隙率との関係

図-2 は、各供試体の水和度の経時変化を示したもの である。材齢1日では、セメントペースト供試体が他に 比べて低い水和度を示すが、その後はいずれの供試体も 水和度には大きな差がなく、同一水セメント比であれば 骨材の有無に関わらずセメントペーストマトリックス相 全体としての水和の進行はほぼ同一であると考えられる。

図-3 は、各供試体の電気伝導率の経時変化を示した ものである。なお、破線にてセメントペーストの電気伝 導率から予測した電気伝導率(骨材の体積率に対応して セメントペーストの電気伝導率を希釈した値)を示した。 いずれの供試体も材齢の進行に従い電気伝導率は低下す る。一方、予測値と実測値は異なる値を示し、いずれの 供試体も実測値の方が低い電気伝導率値を示す。これは、 単純な骨材によるセメントペースト体積の希釈効果以上 に系としての電気伝導率を低減させる作用があったこと を示すと考えられる。

図-4 は、モルタルの電気伝導率における予測値(セ





メントペースト希釈値)と実測値の差の経時変化を示し たものである。材齢1日では、いずれのモルタルも 600µS/cm以上の大きな差がある。その後、材齢7日にお いては骨材量の多いモルタルの電気伝導率の差は急激に 低下し他のモルタルに比べて約100µS/cm程度小さな値 を示すが、それ以降は骨材量による差は認められず、電 気伝導率の差も収束していくようである。

図-5 は、正規化した電気伝導率と全毛細管空隙率の 関係を示したものである。いずれの供試体も電気伝導率 と全毛細管空隙率の間には正の相関が認められる。しか し、全毛細管空隙率の変化に対する電気伝導率の変化率

(a) C:S=1:1



(b) C:S=1:2



(c) C: S=1:3





 $500\,\mu$  m

図-6 材齢 28 日におけるモルタルの反射電子像と ポーラスパッチの例(a) C: S=1:1 (b) C: S=1:2 (c) C: S=1:3 が骨材の有無によって異なり,セメントペーストの変化 率に比べてモルタルの変化率はいずれも小さい。また, 骨材量によってもその変化率は異なるようであり, C:S=1:1のモルタルにおける変化率が大きい。すなわち, 骨材量が多くなると電気伝導率は全毛細管空隙率が変化 してもあまり影響を受けないようである。

# 3.2 モルタル内部組織の特徴

モルタル中の内部組織に関して、著者ら<sup>3)</sup>は、モルタ ルの反射電子像観察から内部組織を直接評価し、モルタ ル中のセメントペーストマトリックス相にはセメントペ ースト単体の供試体には確認されないペーストマトリッ クス相に比べて非常に多孔質な相(ポーラスパッチ)お よび緻密な相の2つの相が存在することを確認している。

図-6 は、モルタルの反射電子像とポーラスパッチの 2 値画像の例を示したものである。ポーラスパッチは、 骨材の周辺や骨材間距離の狭い場所に存在する一方でバ ルクセメントペーストマトリックス中にも存在している 様子が認められ、明らかに遷移帯とは分布特性が異なる。

図-7 は、ポーラスパッチとそれに対して比較的緻密 な相の粗大毛細管空隙率を示したものである。ポーラス パッチ中の粗大毛細管空隙率は緻密な相に比べて最大で 6 倍にも達するが、骨材量が変化してもポーラスパッチ そのものの空隙率には大きな差はないようである。

図-8は、材齢28日の画像を基にして推定されたポー ラスパッチ及び緻密な相の初期水セメント比を示したも のである。緻密な相の水セメント比は約40%と配合上の 水セメント比よりも小さい値を示すのに対し、ポーラス





対してポーラスパッチが占める面積率

材齢	ポーラスパッチの面積率(%)		
(目)	C:S=1:1	C:S=1:2	C:S=1:3
1	5.89	6.04	7.16
7	7.09	8.66	18.01
28	18.09	20.34	20.32
91	8.83	11.24	10.16



パッチの水セメント比は極端に高い値を示し緻密な相に 比べて100倍以上の水セメント比であり,練り混ぜ初期 からポーラスパッチ中のセメント粒子はかなり少ないも のと考えられる。また,ポーラスパッチ領域の初期水セ メント比は骨材量が異なっても同程度の値を示している。

表-2 は、ペーストマトリックス中におけるポーラス パッチの面積率を示したものである。材齢7日の骨材量 の最も多いモルタルの面積率が他に比べて著しく大きく、 また、長期材齢になると面積率は減少している。これら の点についてはさらなる検討を要す<sup>3)</sup>が、骨材量に関わ らずポーラスパッチの面積率は同程度である。

## 3.3 直列モデル・並列モデルの導入

セメント系材料において,骨材が硬質で内部に空隙や ひび割れを含まない限り,主たる伝導相はペーストマト

リックス相であり,特に毛細管空隙が卓越した伝導経路 と考えられる。モルタルの場合は、3.2 にて示したよう に、伝導相であるセメントペーストマトリックス相が空 隙率および水セメント比が極端に異なる2つの相から成 ることから、各相それぞれの特性とその分布がモルタル 全体の電気伝導率に影響を及ぼしているものと考えられ る。相の分布を考える際、もっとも単純な配置は複合則 に用いられるような直列配置・並列配置(図-9)で、 これらの配置に関して検討対象とする電気伝導率を比較 すれば、相の分布の影響を評価できると考えられる。直 列モデルは伝導相と低伝導相が直列に配置されることで, 伝導相の空隙率が少しでも減少すると急激に電気伝導率 が小さくなり、その後ほぼ一定値を示す系であり、並列 モデルは伝導相と低伝導相が並列に配置され、伝導相が 減少しても伝導経路は遮断されないため電気伝導率は 徐々に減少する系である(**図-10**)。前述のポーラスパ ッチと緻密な相の配置がいずれのモデルにより近い配置 であるのかを検討することにした。図-5のセメントペ ースト供試体における電気伝導率と全毛細管空隙率の関 係を直線で近似し、モルタル中の各相の空隙率に対する 電気伝導率を算出した。その後、得られた各相の電気伝 導率値と各相の体積割合を用いて,ポーラスパッチと緻 密な相が直列に構成される場合および並列に構成される 場合の、モルタル全体の電気伝導率を計算した。

図-11は、直列モデルおよび並列モデルによって求め たモルタル全体の正規化した電気伝導率と全毛細管空隙 率の関係を示したものである。並列モデルは空隙率の減 少にしたがい電気伝導率が低下していく傾向があるのに 対し、直列モデルの場合は空隙率が減少しても電気伝導 率はほとんど変化しない。このモデルに対して計算され た電気伝導率値と実測値を比較すると、いずれのモルタ ルも材齢1日の電気伝導率の大きい時には実測値は両モ デルの計算値の間に位置し、特に骨材量の最も少ないモ ルタルほど並列モデルに近い。一方、材齢7日以降にお いて、直列モデルに漸近する傾向があり、特に骨材量の



隙率の関係(a)C:S=1:1 (b)C:S=1:2 (c)C:S=1:3

最も多い C:S=1:3 のモルタルはほぼ直列モデルの計算値 と同じ値を示す。このことから,モルタル中のポーラス パッチと緻密な相の配置は直列モデルで近似されるよう な配置を取っていると考えられる。すなわち,ポーラス パッチは電気伝導率の高い相であるといえるが,表-2 に示すようにモルタル全体に対して同程度の面積率であ る限り,その相は緻密な相によって遮断されることにな るため,伝導率の高い相があったとしてもそれがモルタ ル全体の電気伝導率に及ぼす影響が小さくなったものと 考えられる。

ポーラスパッチは骨材の存在によりセメント粒子の均 ーな分散が妨げられた結果生じたものと考えられること から,骨材量の多いモルタルほどより不均質なパッチワ ーク構造を形成しやすいと考えられる<sup>3)</sup>。しかし,実際 には,その一方でそのポーラスパッチが大きな領域を占 めるように連結することは骨材によって妨げられている ようであり,このことは,図-5に示した電気伝導率の 変化率が骨材量の多いものほど小さいこととも対応する と考えられる。

### 4. 結論

モルタルのセメントペーストマトリックス中に観察さ れる著しく多孔質な領域(ポーラスパッチ)が電気伝導 率に及ぼす影響について検討を行った。本研究にて得ら れた主な結果は以下のとおりである。

- (1) モルタルとセメントペーストの水和度はほとんど 同程度であり、骨材の存在は水和反応の進行には関 係しない。また、モルタルの電気伝導率はセメント ペーストの電気伝導率から推測された予測値より もいずれも小さく、その差は材齢7日において骨材 量の最も多いモルタルが最も小さい。
- (2) 電気伝導率と全毛細管空隙の関係はいずれの供試体もほぼ直線的な回帰ができるようであるが、一方で骨材の有無および骨材量によってその変化率は異なり、モルタルにおいては骨材量の最も小さいモルタルの変化率が最も大きい。
- (3) モルタル中のセメントペーストマトリックス相は ポーラスパッチおよび緻密な相が混在したパッチ ワーク構造を形成し、各相によって空隙率および水 セメント比が極端に異なる。しかし、それらの特性 は骨材量に関わらずほぼ同程度の値を示し、セメン トペーストマトリックス全体で占める面積率も同 程度である。
- (4) いずれのモルタルの電気伝導率も、ポーラスパッチ と緻密な相が直列に配置されると想定した電気伝 導率に近接した値を示す。特に、骨材量の最も多い モルタルは材齢1日を除きほぼ直列モデルと同じ

値を示す。

(5) 骨材はポーラスパッチの導入と、その分布を制限す る効果を与えることでパッチが直列モデルに近い 分布を形成し、結果として骨材量を増大させても電 気伝導率が著しく変化することはないようである。

## 謝辞

本研究を行うにあたり,日本学術振興会科学研究費補 助金(基盤研究 C,課題番号:21560482,研究代表者: 五十嵐心一)の交付を受けた。ここに記し謝意を表す。

# 参考文献

- 内藤大輔,五十嵐心一,柴山舞:セメントペーストの電気伝導率と粗大毛細管空隙空間構造の対応, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.901-906, 2009
- Nokken, M.R. and Hooton, R.D.: Using pore parameters to estimate permeability or conductivity of concrete, Materials and Structures, Vol.41,No.1, pp.1-16, 2008
- 柴山舞,五十嵐心一,Giang Hoang DANG:モルタ ルに形成される不均質な多孔質領域の特徴,コンク リート工学年次論文集,Vol.32,No.1, pp.113-118, 2010
- Winslow, D.P. and Cohen, M.D.: Percolation and pore structure in mortars and concrete, Cement and Concrete Research, Vol.24, No.1, pp.25-37, 1994
- Diamond, S.: Percolation due to overlapping ITZs in laboratory mortars? A microstructural evaluation, Cement and Concrete Research, Vol.33, No.7, pp.949-955, 2003
- Coverdale, R.T. et al.: Interpretation of impedance spectroscopy of cement paste via computer modeling, Journal of Materials Science, Vol.30, pp.712-719, 1995
- Powers, T.C. : Physical properties of cement paste, Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Symposium on the Chemistry of Cement, Vol.1, pp.577-613, 1960
- Taylor,H.F.W. : A method for predicting alkali ion concentrations in cement pore solutions, Advances in Cement Research, Vol.1, No.1, pp.5-17, 1987
- Snyder,K.A. et al.: Estimating the electrical conductivity of cement paste pore solutions from OH<sup>-</sup>,K<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup> concentrations, Cement and Concrete Research, Vol.33, No.6, pp.793-798, 2003
- Princigallo, A. et al.: Influence of the aggregate on the electrical conductivity of portland cement concretes, Cement and Concrete Research, Vol.33, No.11, pp.1755-1763, 2003