

論文 若材齢におけるセメントの水和反応の進行と電気抵抗率の対応

岡倉 洋平*1・五十嵐 心一*2

要旨：四電極法により若材齢における普通セメントペーストとモルタルの電気抵抗率を求め、画像解析法より求めた内部組織構成相割合との対応から、電気伝導経路の変化と凝結時における内部組織構成の対応について考察した。その結果、低水セメント比と高水セメント比では電気抵抗率の変化と凝結の対応は異なっていた。電気抵抗率が急激な上昇を開始するのは凝結以前であり、高水セメント比では凝結に達するまでに組織全体で伝導経路の主枝を分断するような固体構造が形成されていることが示された。

キーワード：若材齢、電気抵抗率、四電極法、凝結、水和度、パーコレーション

1. はじめに

セメントの水和反応の進行過程は発熱と体積変化、そして物性発現の3者が同時に進行する過程である¹⁾。セメントへの注水直後からの若材齢期は体積変化の大きい期間であり、またプラスチックな状態から硬化状態へと移行するなどセメントペーストの内部組織形成の特徴と密接に関連した巨視的な変化が現れる期間である。この期間はその後の物性発現の初期状態を決定づけるのみならず、例えば低水セメント比における自己収縮によるひび割れの発生などの劣化要因となる現象も生じる。よって、この間における水和反応の進行と組織形成の対応を明らかにすることは、その後のコンクリートの物性発現を考えるうえで重要な情報となる。

この期間における水和反応の進行を単に水和度だけではなく組織の特徴を明らかにしながら論ずることは、コンクリートの物性発現の起点を考える上で大きな意義を有するが、実際にこれを行うことは容易ではない。例えば低真空や湿潤環境での観察が可能な電子顕微鏡を用いれば反応生成物の成長の様子を観察しうるが²⁾、定性的な記述にとどまることが多い。著者らは特殊な装置を用いずに一般的な電子顕微鏡を用いて注水直後からの反応生成物の析出状況を明らかにしているが³⁾、視野の制限などもあり、その解釈は限定的なものにならざるを得ない³⁾⁴⁾。

一方、セメントの水和反応過程を固体相の連続性の増大と見るのではなく、電気伝導性の高い細孔溶液の連続相が伝導性の低い反応生成物相によって分断されていく過程とみなすこともできる。この様に考えた場合、これを電気伝導特性の変化がそのまま伝導性に関わる内部組織形成の特徴を直接反映した値として得られることになる。特にパーコレーションの考え方が広く認識されるようになり⁵⁾⁶⁾、セメントの水和反応過程への導入も積極的に検討されている今日において、この電気伝導特性の特徴的な変化は伝導経路である空隙の量と連続性をパーコ

レーションの立場からとらえるための有用な特性値になると考えられる⁷⁾。

コンクリートの電気伝導特性をコンクリートの物性評価に用いることは古くから試されており、多くの試験方法が提案されている。その中で近年、土木学会により規準化された四電極法⁸⁾は接触抵抗による誤差が少なく簡便な方法であるため、実務において広く用いられている手法である。この手法は主に硬化コンクリートの表面から電気抵抗率の測定を目的とした手法であり、コンクリートの乾燥条件等を考慮した上での適切な判断がなされるならば、コンクリートの物質移動特性に関して重要な指標となる計測値を与えることができる⁹⁾。しかし、その一方で、四電極法の測定原理と測定装置⁸⁾を見ると、まだ固まらないプラスチックなコンクリートにも適用可能な手法になりうると考えられる。よってこれを注水直後からの若材齢のセメントの水和反応過程の評価手段として用いれば、物質透過経路の変化を連続的に評価することが可能であるだけでなく、体積変化や硬化の進行に関する基本的な情報も得られると期待される。

本研究においては、簡便な手法として確立されている四電極法を、注水直後からのまだ固まらない普通セメントペーストおよびモルタルに適用して電気抵抗率の変化を実験的に明らかにした。その電気抵抗率の変化と画像解析により求めた水和度および内部組織構成相割合との対応から、セメントの硬化過程における伝導経路変化と凝結の関連について論ずることを目的とする。

2. 実験概要

2.1 使用材料および供試体の配合

セメントには普通ポルトランドセメント（密度：3.15g/cm³，比表面積：3310cm²/g）を使用し、細骨材には石川県手取川産の川砂（密度：2.61g/cm³，吸水率：1.50%）を用いた。JIS R 5201に基づき水セメント比 0.30, 0.40, 0.50 および 0.60 の普通セメントペーストを練り混ぜた。

*1 金沢大学大学院 自然科学研究科環境デザイン学専攻 (学生会員)

*2 金沢大学教授 理工学域環境デザイン学類 博 (工) (正会員)

また、セメント砂比(C:S)を 1:1, 1:2, 1:3 に変化させた水セメント比 0.50 のモルタルを練り混ぜた。なお、普通セメントペーストにおいて水セメント比 0.30 と同程度のワーカビリティが得られるように、水セメント比 0.40, 0.50, 0.60 においてセルロース系増粘剤を使用した。練り混ぜ後すぐ図-1 に示す測定装置中の直径 50mm, 高さ 100mm の円柱型枠部に打設した。

2.2 四電極法による電気抵抗率の測定⁸⁾

打設した円柱供試体に対して、JSCE-K 562-2008 に基づき、四電極法により打設直後から材齢 24 時間までの電気抵抗率の測定を行った(図-1)。測定間隔は 15 分とした。供試体両端に設置した通電極により JSCE-K 562-2008 の規準に従って電圧 30V, 周波数 80Hz の交流電圧を供試体に印加した。供試体に流れる電流値と供試体中央部の 2 つの電位差電極間の電圧を測定し以下の式(1)により電気抵抗率 $\rho(\Omega \cdot m)$ を得た。

$$\rho = \frac{V \cdot A}{I \cdot L} (\Omega \cdot m) \quad (1)$$

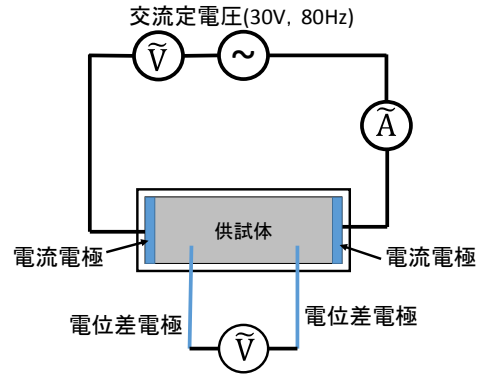
ここに、 V は電位差電極間の電位差(V), A は供試体の断面積(m^2), I は供試体に流れる電流(A), L は電位差電極間の距離(m)である。

2.3 凝結試験

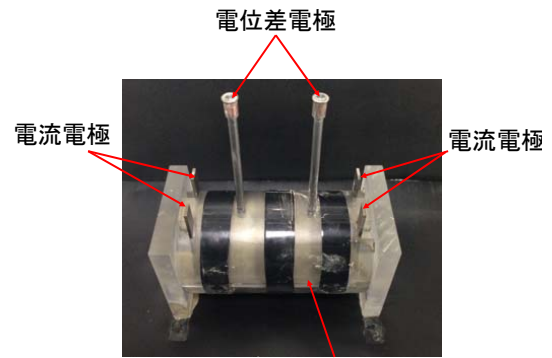
JIS R 5201 に準じ、練り混ぜた $W/C=0.30, 0.40, 0.50$ および 0.60 のセメントペーストに対してピカー針装置を用いた凝結試験を行い、始発および終結時間を決定した。

2.4 反射電子像観察による画像解析および水和度の決定

材齢 12 時間および 24 時間においてセメントペースト供試体の中央部から試料を切り出した。エタノールに 24 時間以上浸漬し内部水分との置換を行った。 t -ブチルアルコールによる溶媒置換を行った後に凍結真空乾燥を行った。その後、真空樹脂含浸装置によりエポキシ樹脂を含浸させた。エポキシ樹脂の硬化後、砥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除去するまで研磨し、その後、砥粒の細かい耐水研磨紙でセメント粒子と空隙相の境界が鮮明に観察できるまで注意深く研磨した。ダイヤモンドスラリーを用いて試料表面の仕上げ研磨を行い、表面に金-パラジウム蒸着を施して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。取得した反射電子像に対してグレースケールに基づいた 2 値化処理を行い、未水和セメント粒子を抽出した(図-2)。ステレオロジーの基本原則に基づいて面積率を体積率とし、セメントペーストマトリックス中の未水和セメントの体積率と、初期のセメント量の体積率から水和度 α_{BEI} を以下の式(2)より得た。

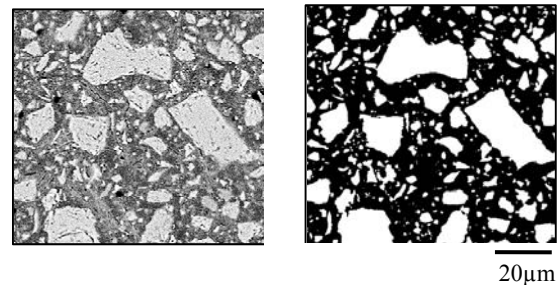


(a) 四電極法回路図



(b) 円柱型枠

図-1 使用装置の回路図と供試体用型枠



(a) 反射電子像 (b) 未水和セメント粒子

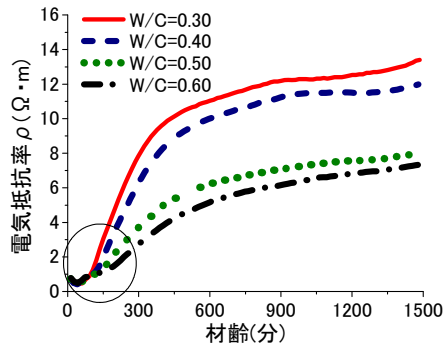
図-2 未水和セメント粒子の抽出
($W/C=0.50$, 材齢 12 時間)

$$\alpha_{BEI} = 1 - \frac{VC_{BEI}}{VC_0} \quad (2)$$

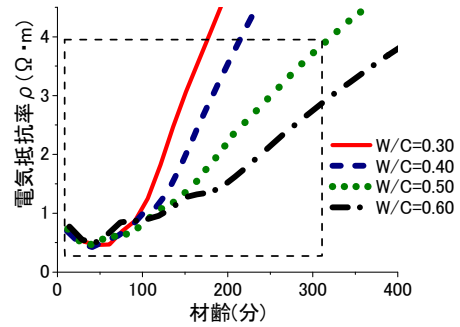
ここに VC_{BEI} は画像解析による未水和セメントの体積率、 VC_0 は配合時のセメント体積率である。

2.5 水和反応による反応生成物の体積率の推定

2.4 で求めた水和度 α_{BEI} に対して、Powers の水和反応モデル¹⁰⁾を適用して水和反応生成物量およびゲル空隙量を求めた。Powers モデルに従いセメント 1g が水和反応するとき 0.23g の水と結合して水和反応生成物の固体相を形成すると仮定し、その水和反応生成物中のゲル空隙は水で満たされており、ゲル空隙の空隙率は 0.28 と

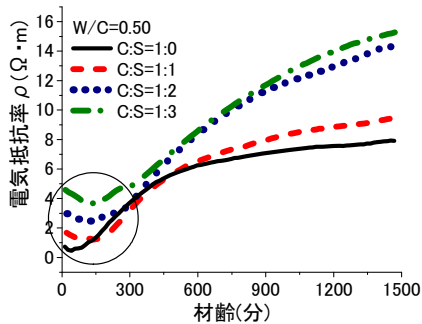


(a) 材齢 1 日までの電気抵抗率の変化

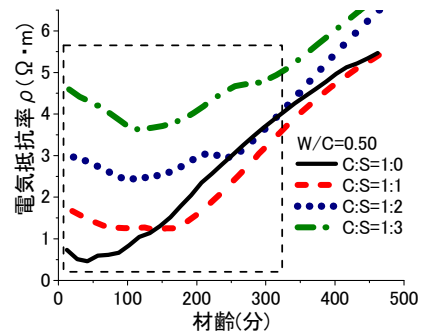


(b) 材齢初期における電抵抗率の変化(左図○部)

図-3 普通セメントペーストにおける電気抵抗率の変化



(a) 材齢 1 日までの電気抵抗率の変化



(b) 材齢初期における電抵抗率の変化(左図○部)

図-4 モルタルにおける電気抵抗率の変化

した。また化学収縮による体積減少割合は結合水の 0.254 であるとした。初期の体積から未反応セメントおよび計算にて得られた反応生成物の体積を差し引いて、毛細管空隙の体積率を求めた。

3. 結果および考察

3.1 材齢の進行による電気抵抗率の変化

図-3 は普通セメントペーストにおける材齢 24 時間までの電気抵抗率の変化を示したものである。いずれの水セメント比のセメントペーストにおいても練り混ぜ直後から 1 時間以内では電気抵抗率は減少し、その後 2 時間まで同程度の抵抗率を示しており、この期間において水セメント比間の差は認められない。その後抵抗率は急激に増大し始め、やがて一定の値に収束するような傾向を示す。この間、抵抗率の増大割合は水セメント比によって大きく異なり、低水セメント比ほど増大割合は大きくなっている。また抵抗率が急激な増大を開始する時間は水セメント比によって異なり、水セメント比が高いほど開始時間は遅くなっている(図-3(b))。また $W/C=0.40$ 以下と $W/C=0.50$ 以上では到達する抵抗率の値が大きく異なっているのが特徴的である。

図-4 は水セメント比が 0.50 のモルタルにおける材齢 24 時間までの電気抵抗率の変化を、同じ水セメント比のセメントペーストと比較して示したものである。モルタルの抵抗率は普通セメントペーストと比べ大きく、また

骨材の混入量の増加とともに増大している。また材齢 1~2 時間までにおいて抵抗率が若干低下する傾向はセメントペーストと同様であるが、その後の抵抗率が大きく増大し始める時間は骨材の混入によってやや遅くなる傾向が認められる(図-4(b))。

練り混ぜ直後から数時間においてはセメントの水和反応の誘導期にあると考えられ、水和反応の進行はわずかである。よって、この期間の内部組織の空隙構造は未発達の状態であり、いずれの水セメント比においても大きな差はないと考えられる。そのため、この期間における電気伝導性は連続した練り混ぜ水の領域を介してなされ、抵抗率の変化は主にイオンの練り混ぜ水中への溶解によって生じていると考えられる。この期間ではイオンの練り混ぜ水中への溶解の進行により細孔溶液中のイオン濃度が上昇していきそれにより細孔溶液の電気伝導性が上昇する。その結果、このごく初期の期間にて抵抗率は減少していくと考えられる¹¹⁾¹²⁾¹³⁾。

また、骨材が存在することにより系内の卓越した電気伝導相である細孔溶液相が減少する。すなわちセメントペーストマトリックス相が減少するため初期の抵抗率は骨材量の増加とともに大きくなっているが、単純にセメントペースト体積率の希釈率に応じて抵抗率が変化しているようではない。

その後、誘導期を過ぎると水和反応は加速期に移行し、水和反応は急速に進行する。反応生成物によって伝導経

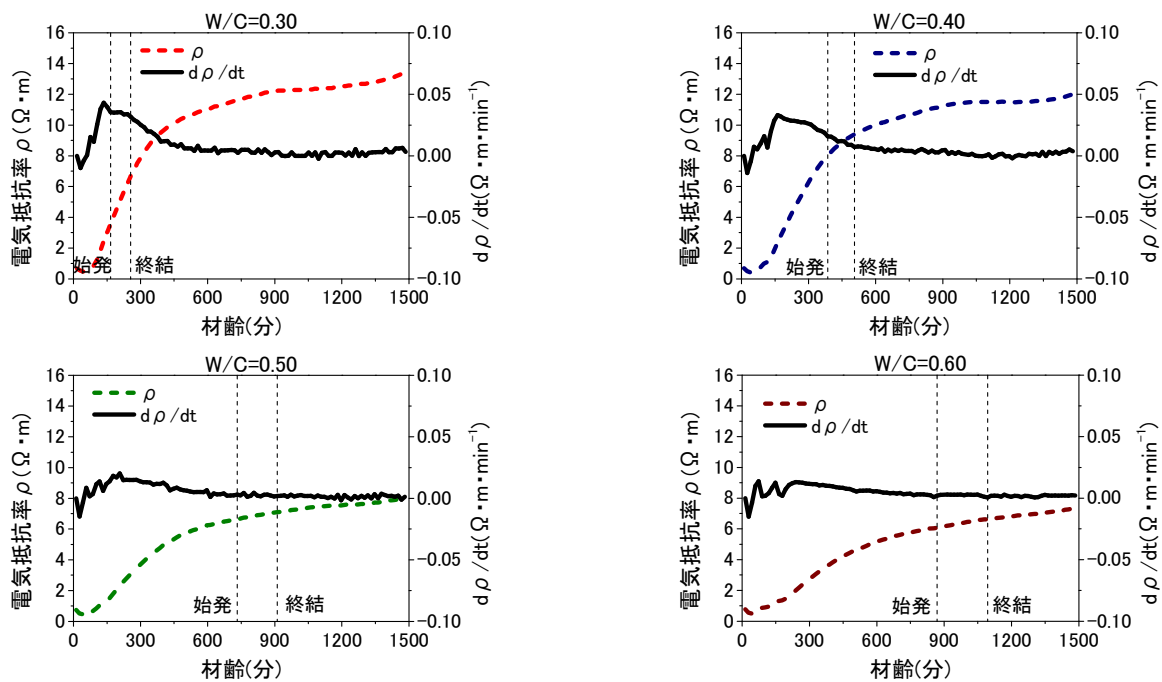


図-5 電気抵抗率の変化割合 $d\rho/dt$ と凝結時間の関係

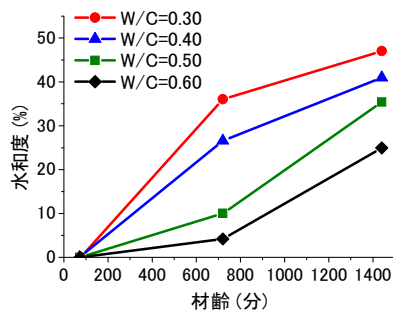


図-6 水饱和度の変化

路となっている液相もしくは毛細管空隙が充填されていき、内部組織の空隙構造が大きく変化し、伝導経路が制限される。その結果、加速期において抵抗率は増大していくと考えられる。また骨材の投入により、モルタルの内部組織中では骨材-セメントペーストマトリックス界面が存在することにもより不均質性は増大する。しかし、材齢数時間というような若材齢期においては骨材界面から離れたバルクセメントペースト領域と遷移帯領域で明確な伝導性の差があるとは考えにくい。Xiao らはこの抵抗率が急激に増大し始める点を液相のデバークレーションの始点であると述べている¹²⁾。しかし、骨材の混入によりこの点が遅れることについて遷移帯の影響は考えないとすると¹⁴⁾、別の不均質性の導入と関連づけられるべきであると思われる。そのような不均質性の一つとして、モルタル中においては組織が非常に疎な領域を生じることがあげられる¹⁵⁾¹⁶⁾。この組織が疎な部分においては、局所的に水セメント比が著しく高くなり、伝導経路の分断が遅れることが考えられる。よって、この疎な部分と対になる低水セメント比領域での伝導経路の分断が早期

になされたとしても、そのような疎な領域が組織全体で卓越しているならば、抵抗率が増大に転ずる時間は骨材の混入量の増加とともに遅れると考えられる。

3.2 電気抵抗率の変化割合と凝結時間の対応

図-5 は普通セメントペーストにおける電気抵抗率の単位時間当たりの変化割合 $d\rho/dt$ と凝結時間の関係を示したものである。 $d\rho/dt$ は増加、減少を繰り返しながら徐々に増大していき、ある時間において最大値に達する。その後、変化率は徐々に減少し収束している。また、水セメント比が高くなるにつれて $d\rho/dt$ のピーク値は小さくなり、さらにその時間は遅延している。Xiao らや Sant らは電気伝導性の変化割合がピークを示す時間と凝結時間は対応関係にあると述べている¹²⁾¹³⁾。しかし、本研究における四電極法より得られた結果から、そのような傾向が認められるのは $W/C=0.30$ のような低水セメント比の場合だけである。 $W/C=0.40$ 以上の水セメント比では、凝結は $d\rho/dt$ のピークから離れた曲線の下降期または収束期にある。すなわち、高水セメント比においては、力学的な性質を反映している凝結と物質移動抵抗を反映している電気抵抗率の変化は対応していないようであり、単純な関連性はない。これは、低水セメント比と高水セメント比では凝結時の固体骨格の形成と伝導経路の遮断性の対応が異なることを示していると考えられる。

3.3 水饱和度の変化と電気抵抗率の対応

図-6 は材齢 24 時間までの普通セメントペーストにおける水饱和度の変化を示したものである。ここに図-3 において初期にて電気抵抗率が一旦減少した後に増大に転ずる点を誘導期の終点、加速期の起点としそれまで水和反

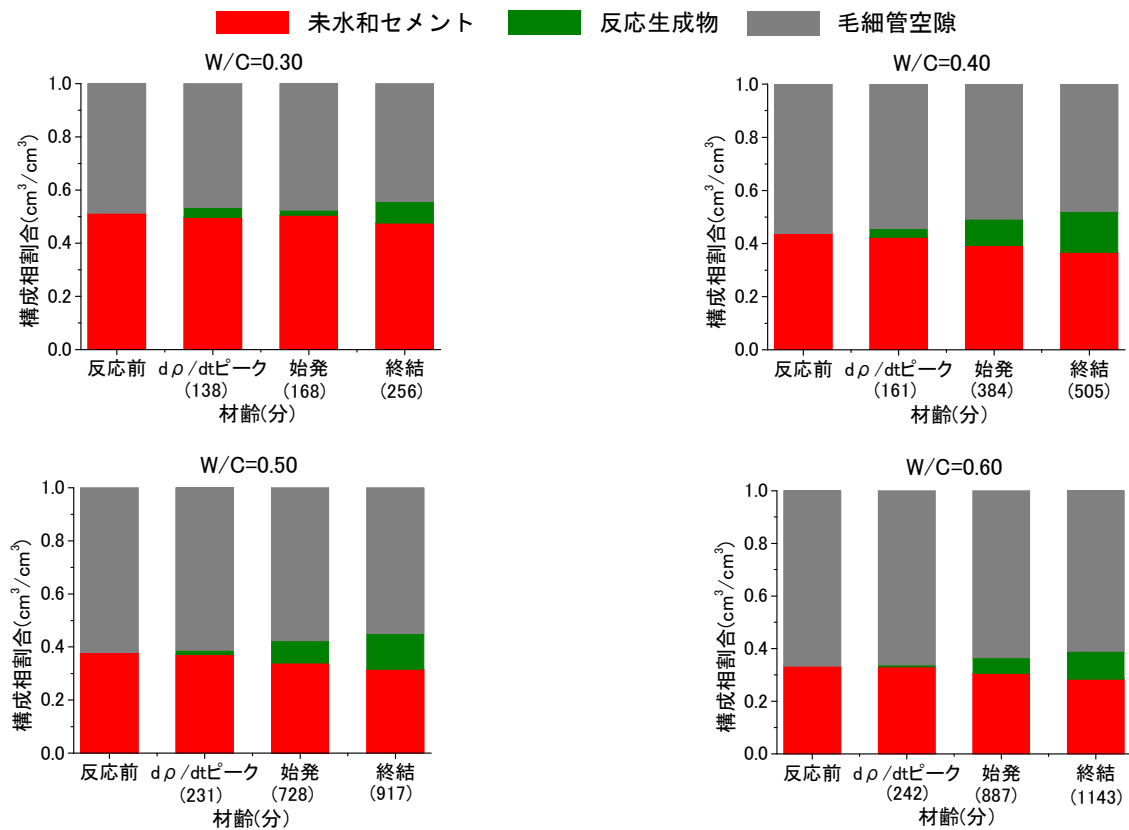


図-7 内部組織構成相割合の変化

応はほとんど進行していないと仮定した。材齢 24 時間までの間、水和反応は活発に進行し、水セメント比が低いほど高い水和度に達しており、材齢 24 時間において W/C=0.30 と W/C=0.60 では水和度は約 2 倍の差がある。また、水セメント比によって単位時間当たりの水和度の変化傾向は異なり、W/C=0.40 以下では 12 時間以後の水和度の変化割合はそれまでと比べ大きく減少する。一方、W/C=0.50 以上の高水セメント比では材齢 12 時間以降の水和反応の進行割合はそれまでに比べ大きくなっている。図-2 および図-3 にて到達する電気抵抗率に大きな差のある 2 つのグループは、水和の進行の状況もそれにに応じて異なっているようである。

3.4 水和反応による内部組織の組成変化と電気抵抗率の変化

図-7 は dp/dt のピーク時間、および凝結時における内部組織構成相割合を示したものである。図-5 の水和度の結果から、測定点の前後では水和度は直線的に変化しているとして各時間での水和度を決定した。W/C=0.30 において図-5 に示したように、 dp/dt のピーク時間と始発はほぼ一致し、約 50% の固相体積率にて電気伝導のデパーコレーションしきい値に達していることになる。また、反応生成物の体積率は元の液相空間の約 10% 以下の空間を充填することによりデパーコレーションが開始したことになる¹²⁾。水セメント比が増大するにともない、 dp/dt

のピーク時の反応生成物量は減少し、W/C=0.60 においてほとんど反応生成物は生成されていない状態でデパーコレーションしきい値に達したことになる。初期の水和反応の進行を無視していることを考慮したとしても、このような状況では伝導経路の分断は生じにくく、よって四電極法の測定結果から、 dp/dt のピークを液相のデパーコレーションの発生に関連づけるにはさらなる検討が必要である。

一方、凝結に関しては W/C=0.40 以下では固相体積率は 50% 程度で凝結に達するが、W/C=0.50 以上では固相体積率は 40% 程度と両者の固相体積率は大きく異なっている。それにもかかわらず凝結時においては針の貫入に対して同様のせん断抵抗性を得ていることになる。低水セメント比では凝結が抵抗率の急激な上昇過程にて生じているのに対して、高水セメント比では抵抗率の収束過程にある。よって、両者の組織充填の行われ方は相違していると考えられ、低水セメント比では反応生成物の析出が抵抗率の変化に大きく影響する時間にて凝結に達するが、高水セメント比では反応生成物の析出が系全体の抵抗率の変化に及ぼす影響は小さい。このことから、低水セメント比では液相の連続性がまだ高い段階で反応生成物が析出し、未水とセメント粒子と連結することでせん断抵抗性を発現して凝結に達すると考えられる。一方、高水セメント比では、組織全体において既に主たる伝導

経路を分断するような固体骨格が形成された段階で凝結に達していると思われる。すなわち凝結の発現における固体構造の形成とせん断抵抗性の発現の特徴に相違があると推測される¹⁷⁾。

4. 結果

本研究においては、まだ固まっていない普通セメントペーストおよびモルタルに対して、四電極法により電気抵抗率を求め、電気抵抗率の変化の特徴と画像解析により明らかにされた内部組織の組成変化との対応から考察した。本研究にて得られた主な結果は以下の通りである。

- (1) 若材齢における電気抵抗率はセメントの水和反応の進行によって変化し、誘導期では変化は小さいが、加速期に移行すると急激に増大し始め、やがて一定値に収束する。
- (2) 骨材量の増加にともない電気抵抗率は増大し、急激な増大を開始する時間は遅延する傾向がある。
- (3) 電気伝導経路のデパーコレーションしきい値への到達は凝結時より前に達成されるようであるが、電気抵抗率の上昇曲線の変化点をその始点とみなすには測定法を含めたさらなる検討が必要である。
- (4) 低水セメント比と高水セメント比では凝結の発現時の固体構造の特徴に相違があり、せん断抵抗の発現メカニズムも相違すると考えられる。

謝辞

本研究の実施にあたり、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）の交付を受けた。ここに記し謝意を表す。

参考文献

- 1) Aitcin, P. C., Neville, A.M. and Acker, P.: Integrated view of shrinkage deformation, *Concrete International*, Vol.19, No.9, pp.35-41, 1997
- 2) Silva, D.A. and Monteiro, P.J.M.: ESEM analysis of polymeric film in EVA-modified cement paste, *Cement and Concrete Research*, Vol.35, No.10, pp.2047-2050, 2005
- 3) 五十嵐心一, 米山義弘: 若材齢におけるセメントペーストの組織形成の特徴とその定量評価, *セメントコンクリート論文集*, No.61, pp.115-122, 2007
- 4) Katz, A., Bentun, A. and Kovler, K.: A novel system for in-situ observation of early hydration reaction in wet condition in connectional SEM, *Cement and Concrete Research*, Vol.37, No.1, pp.32-37, 2007
- 5) 小田垣孝: パーコレーションの化学, 裳華房, 1993

- 6) Bentz, D.P. and Graboczi, E.J.: Percolation of phases in a three-dimensional cement paste microstructural model, *Cement and Concrete Research*, Vol.21, No.213, pp.325-344, 1991
- 7) 五十嵐心一, 西川友梨: 水銀圧入法と画像解析法により求めたセメントペーストの毛細管空隙構造の相関性, *コンクリート工学論文集*, Vol.24, No.3, pp.183-191, 2013.9
- 8) 土木学会基準「四電極法による断面修復材の体積抵抗率測定方法(案)(JSCE-K 562-2008)」の制定, *土木学会論文集E*, Vol.64, No.3, pp.427-434, 2008
- 9) 榎原彩野, 皆川浩, 久田真: モルタルの電気抵抗率と塩化物イオン拡散係数との関係に関する基礎的研究, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.30, No.1, pp.789-794, 2008
- 10) Powers, T.C.: The non-evaporable water content of hardened Portland cement paste: its significance for concrete research and its method of determination, *ASTM Bulletin*, No.158, pp.68-76, 1949
- 11) McCarter, W. J. and Currant, P. N.: The electrical response characteristic of setting cement paste, *Magazine of Concrete Research*, Vol.36, No.126, pp.42-49, 1984
- 12) Xiao, L. and Li, Z.: Early-age hydration of fresh concrete monitored by non-contact electrical resistivity measurement, *Cement and Concrete Research*, Vol.38, No.3, pp.312-319, 2008
- 13) Sant, G. et al.: Electrical Conductivity Measurements in Cement Paste at Early Ages: A Discussion of the Contribution of Pore Solution Conductivity, Volume, and Connectivity to the Overall Electrical Response, *International RILEM Workshop on Advanced testing of fresh cementitious materials*, Stuttgart, Germany, pp.213-222, 2006
- 14) Nevil, A.M.: Properties of concrete, Fourth and final edition, Longman, Harlow, 1995. 3
- 15) 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
- 16) 柴山舞, 五十嵐心一, DANG, G.H.: モルタル中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, 2010
- 17) Sant, G., Ferraris, C.F. and Weiss, J.: Rheological properties of cement paste: A discussion of structure formation and mechanical development, *Cement and Concrete Research*, Vol.38, No.11, pp.1286-1296, 2008