

論文 いくつかの手法による硬化セメントペーストの空隙構造の検討

胡桃澤 清文*1・名和 豊春*2

要旨: コンクリートの物質透過性はその空隙構造に大きく依存するため、空隙構造を定量的に明らかにすることは非常に重要である。そこで本研究ではその基礎的知見を得るためにコンクリート物性に大きく影響を及ぼす硬化セメントペースト (HCP) の空隙構造をいくつかの手法を用いて検討を行った。その結果、交流インピーダンス測定によって得られた HCP の電気伝導率 (空隙の連続性) は空隙率と相関があり、その関係は異なる 2 直線によって近似できることを明らかにした。また、HCP の超音波速度と電気伝導率は非常によい相関関係にあり、固体の連続性の増加とともに空隙の連続性が低下することを定量的に明らかにした。

キーワード: 交流インピーダンス, 電気伝導率, 微細構造, 反射電子像, 超音波速度

1. はじめに

コンクリートの耐久性は、コンクリート中の物質透過性によって大きく左右され、この物質透過性は、コンクリート中に存在する空隙量やその連続性に大きく依存している。そのため空隙構造を測定する手法は古くから多くの研究がなされ、特に水銀圧入法による測定は空隙量および空隙径分布を測定する手法としてもっとも広く使用されている手法である。しかし、環境への影響の観点から水銀を使用する場合には非常に注意深く行う必要があるためそれに代わる手法が求められている。そのため、近年サブミクロンレベルにおける空隙構造の測定法として反射電子像測定による空隙量測定が多く行われてきている。この手法は試料の 2 次元断面中にどれだけの空隙が存在しているかを測定するものであるが、その統計的処理により空隙量として測定することが可能であり、その結果から物性を予測する研究がなされている¹⁾。しかし、本手法では空隙の連続性を評価することはできない。

そこで、空隙の連続性を評価する手法として、交流インピーダンス法に関して精力的に検討が行われ²⁾⁹⁾、近年ではその測定が簡便であるためその手法が注目されている¹⁰⁾。また、関らや加邊らは、コンクリートの塩分浸透深さと比抵抗には比較的良好な相関性が認められ、インピーダンス測定によって得られる比抵抗に基づくコンクリートの緻密性の評価が可能であることを示している¹¹⁾¹²⁾。さらに、皆川らはコンクリートの電気抵抗率から

塩化物イオンの見掛けの拡散係数を定量的に推計する方法を提案している¹³⁾。このように硬化体の電気抵抗を測定することにより耐久性を評価することが可能である。しかしながら硬化セメントペーストの電気伝導性 (電気抵抗の逆数) に及ぼす空隙構造の影響に関して詳細に検討をした例はほとんどない。特に水セメント比を広範囲にわたって変化させた研究例はほとんどない。一方、固体の連続性を評価する手法として超音波速度測定が硬化過程において用いられているが¹⁴⁾¹⁵⁾、硬化後の固体の連続性と空隙の連続性について検討した研究はほとんどない。そこで本研究では、電気伝導率測定により空隙の連続性、反射電子像により粗大空隙量測定、超音波測定により固体の連続性を測定しそれぞれの関係を明らかにし、水セメント比の異なる硬化セメントペーストの空隙構造について検討を行うことを目的とした。

2. 実験概要

2.1 使用材料と試験体作製

セメントには表-1 に示す普通ポルトランドセメントを使用し、練混ぜ水はイオン交換水を使用した。水セメント比は 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 とし、微細構造が異なるように水セメント比を変化させてセメントペーストを作製した。セメントペーストの練混ぜにはモルタルミキサを使用し、水を投入後 1 分間練混ぜ、練返し後に 2 分間の練混ぜを行った。高水セメント比の試料に関し

表-1 セメントの化学成分と物性

Material	Density (kg/m ³)	Blaine surface area(cm ² /g)	Chemical composition (%)							
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
OPC	3160	3450	20.83	5.59	2.64	64.81	1.30	2.02	0.23	0.50

*1 北海道大学大学院 工学研究院環境循環システム部門准教授 工博 (正会員)

*2 北海道大学大学院 工学研究院環境循環システム部門教授 工博 (正会員)

ではブリージング水が発生しなくなるまで練返しを適宜行い、その後40×40×40mm及びφ50×100mmの型枠に打設した。試験体は脱型後、温度20℃、相対湿度98%の恒温恒湿槽にて所定の材齢(1,3,7,28,91日)まで養生を行った。なお、水セメント比0.8の試料のみ材齢3日から測定を行った。

2.2 実験項目

(1) 交流インピーダンス測定

交流インピーダンス測定には、40×40×40mmの立方体試料を用いた。図-1に示すように打設時にステンレス板(30×40×0.3mm)を30mm離して電極として試験体に埋め込み、所定の材齢において交流インピーダンスを測定した。測定にはインピーダンスアナライザ(HIOKI IM3570)を用い、印加電圧100mVにて周波数4Hzから5MHzまでの測定を行った。測定結果は図-2に示すようにインピーダンスの実部Z'と虚部Z''でナイキストプロットを行い、半円が実部の軸と交わる点を試験体の交流インピーダンスR_aとした。この交流インピーダンスの値から下式に示すように電気伝導率を算出した。

$$R_t = \frac{R_a L}{A}$$

$$\sigma = \frac{1}{R_t}$$

ここで、R_t: 試験体電気抵抗値(Ω・m)、R_a: 交流インピーダンス測定値(Ω)、L: 電極間距離(m)、A: 有効電極面積(m²)、σ: 電気伝導率(S/m)である。

(2) 反射電子像測定

反射電子像測定には、5mm角程度の試料をダイヤモンドカッターにて切り出し、アセトンに3時間以上浸漬し水和停止後、デシケーター内で真空乾燥(6.7×10⁻²Pa)を行い、試料をエポキシ樹脂に埋め込みその表面を研磨

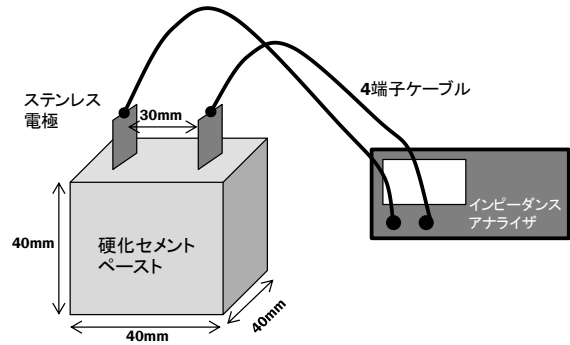


図-1 交流インピーダンス測定概念図

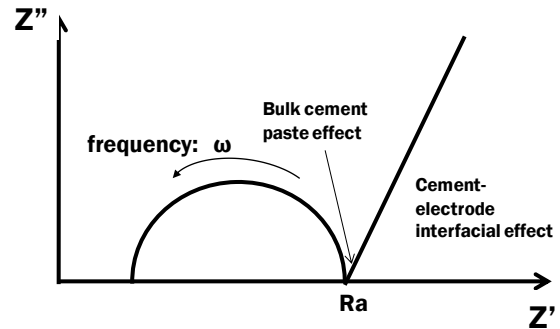


図-2 交流インピーダンスナイキストプロット

した。表面研磨には研磨紙(500, 1000, 1500, 2000, 3000, 5000番)とダイヤモンドペースト(2.5, 1.25, 0.25μm)を用い鏡面研磨を行い、導電性を付与するために白金コーティングを表面に行った。反射電子像観察には反射電子検出器付きの電子顕微鏡を用い、加速電圧15keV、ワーキングディスタンス17mmにて行った。観察視野は200×150μmにて行い、取り込んだ画素数は640×480ピクセルであり、1画素の大きさは約0.32μmである。すなわち、0.32μmが分解能の限界である。17枚以上の反射電子像をランダムに取得し、輝度ヒストグラムから図-3に示すように未水和セメント粒子(UH)、水酸化カルシウム(CH)、水酸化カルシウムを除く水和物相(C-S-H, エトリンガイト, モノサルフェートなどの水和物と

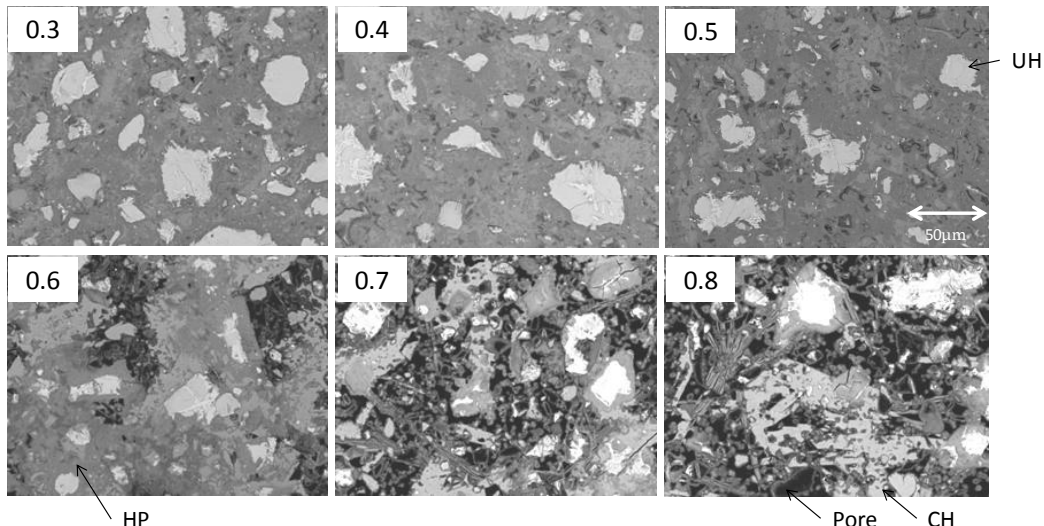


図-3 反射電子像観察例(UH:未水和セメント, CH:水酸化カルシウム, HP:CHを除く水和物相, 材齢28日)

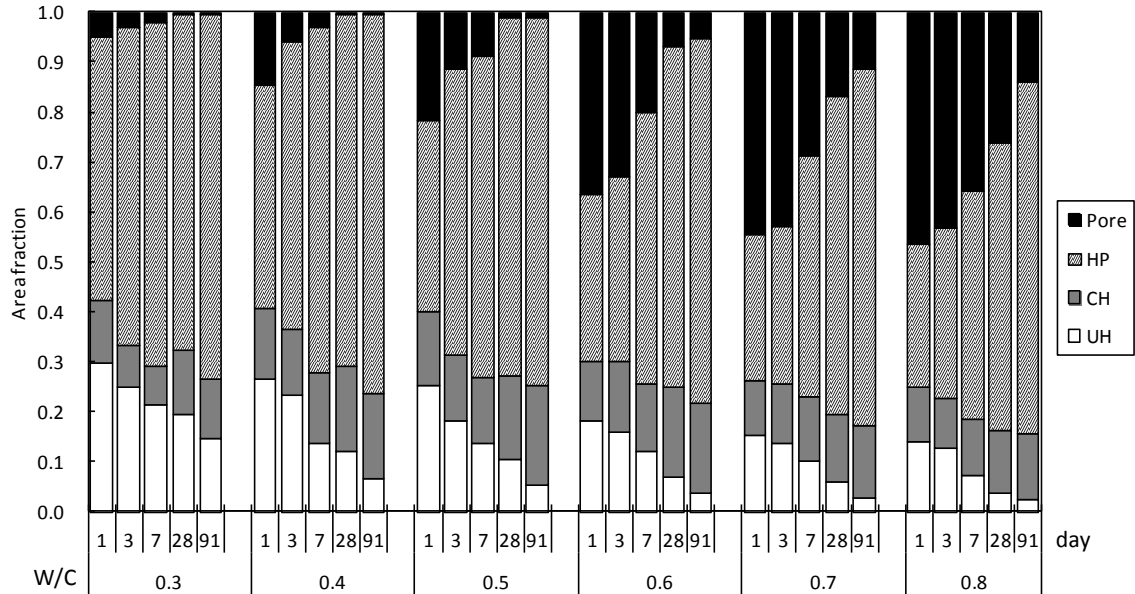


図-4 反射電子像により測定された各相の面積率

0.32 μm より小さい空隙を含む相 (HP), 粗大空隙 (Pore) の4つの相に分離を行った。輝度の明るいほうから UH, CH, HP, Pore であり, それぞれの相の分離は各相のピークの谷となる輝度で行った。分離した各相の面積率を画像解析ソフトによって算出しそれを各相の体積率とし, 未水和セメント量からセメントの水和率, 粗大空隙量から粗大空隙率を試算した¹⁶⁾。

(3)超音波測定

超音波測定には $\phi 50 \times 100\text{mm}$ の円柱供試体を用い, その試験体上下端において発信器と受信器をグリースにて取り付け P 波の伝播時間を測定した。伝播時間と試験体長さから超音波速度を算出した。

(4)強熱減量 (LOI)

105 $^{\circ}\text{C}$ で 24 時間乾燥した試料を 950 $^{\circ}\text{C}$ で加熱し強熱減量を求め, それを完全水和時の結合水量である 0.24 にて除すことによりセメント水和率を算出した。

(5)空隙率測定

5mm 角程度に切断した試験体を用いて, 純水に浸漬後表面の水分をキムワイプで取り除き, その表乾状態と 105 $^{\circ}\text{C}$ で 24 時間乾燥させた試料の質量変化と体積測定から試験体の空隙率 (cm^3/cm^3) を算出した。

3. 実験結果

3.1 反射電子像 (BEI)

図-3 に材齢 28 日の硬化セメントペーストの反射電子像の測定例を示す。図中の白い部分は未水和セメント粒子 (UH), 明灰色は水酸化カルシウム (CH), 暗灰色は HP, 黒色は粗大空隙を示す。水セメント比が高くなるほど黒い部分が増加し, 空隙が多く存在していることがわかる。逆に水セメント比が低いものほど白い部分が増加

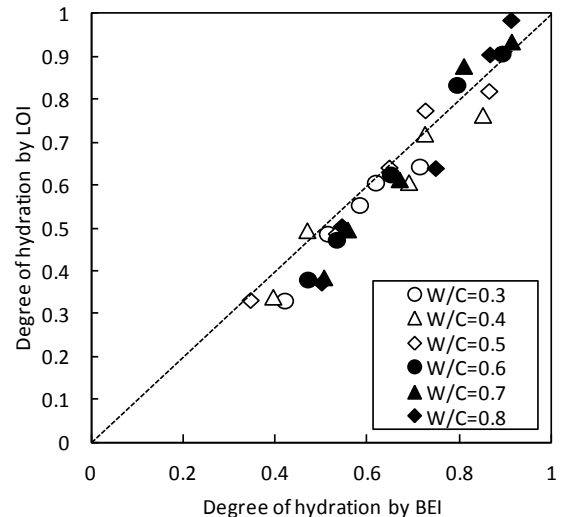


図-5 反射電子像測定 (BEI) と強熱減量 (LOI) によって測定されたセメント水和率の関係

し, 未水和セメント粒子が多く残存していることがわかる。これらの相の面積率を算出した結果を図-4 に示す。いずれの水セメント比においても材齢の増加とともに未水和セメント粒子及び粗大空隙の割合は減少し, それに伴い水酸化カルシウムと水和物相の割合は増加した。反射電子像の未水和セメント量から算出したセメント水和率と強熱減量法によって算出したセメント水和率の関係を図-5 に示す。両者は非常によく一致していることから反射電子像測定によって得られた未水和セメント量は正しく測定されていることが示された。つまり, 反射電子像測定によって 0.32 μm 以上の各相を定量的に測定することが可能であることが示された。

3.2 交流インピーダンス測定

図-6, 7 に交流インピーダンス測定結果の一例を示す。図-6 より材齢の増加とともに実数軸との交点における

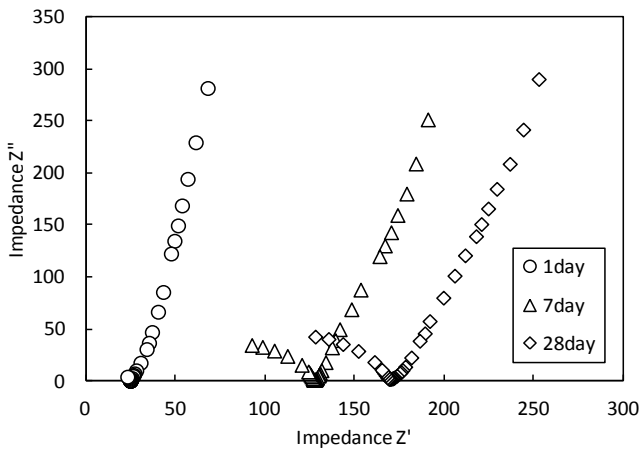


図-6 硬化セメントペーストの交流インピーダンス測定値の経時変化(水セメント比 0.7)

抵抗値が増加していることがわかる。また、図-7 より材齢 28 日において水セメント比が高くなるにつれてインピーダンスの値は減少していることが分かる。測定されたインピーダンス値から電気伝導率を算出した結果を図-8 に示す。電気伝導率は、水セメント比が高く若材齢の試料ほどその値は大きく、試験体のイオンの移動しやすさが異なることが示されている。しかしながら材齢 14 日以降ではいずれの水セメント比においても電気伝導率は、ほぼ一定値に収束することが示された。

3.3 超音波速度

硬化セメントペーストの超音波速度を測定した結果を図-9 に示す。超音波速度は水セメント比が低く、長期材齢の試料ほど高い値を示した。

4. 考察

4.1 空隙率と電気伝導率

図-10 に反射電子像によって測定された粗大空隙率と正規化した電気伝導率の関係を示す。ここで正規化した電気伝導率とは、試料中の空隙水に含まれているイオンの量によって電気伝導率が変化するため、その影響を下式の通り排除し正規化したものである。

$$\sigma_n = \frac{\sigma}{\sigma_0}$$

ここで、 σ_n : 正規化電気伝導率, σ : 硬化セメントペーストの電気伝導率 (S/m), σ_0 : 空隙水の電気伝導率 (S/m) である。空隙水の電気伝導率は、Taylor と Snyder の研究をもとにセメント水和率とセメントに含まれているアルカリ成分によって算出した¹⁷⁾¹⁸⁾。正規化電気伝導率は粗大空隙率の増加とともに増加することから両者には相関がみられ、直径 0.32 μ m 以上の粗大空隙が試料の電気

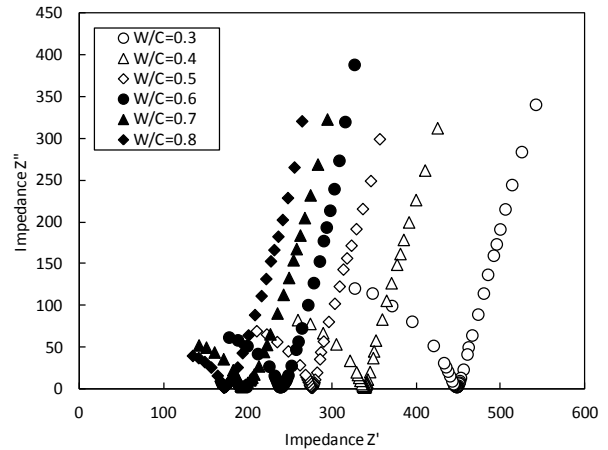


図-7 異なる水セメント比の硬化セメントペーストのナイキストプロット (材齢 28 日)

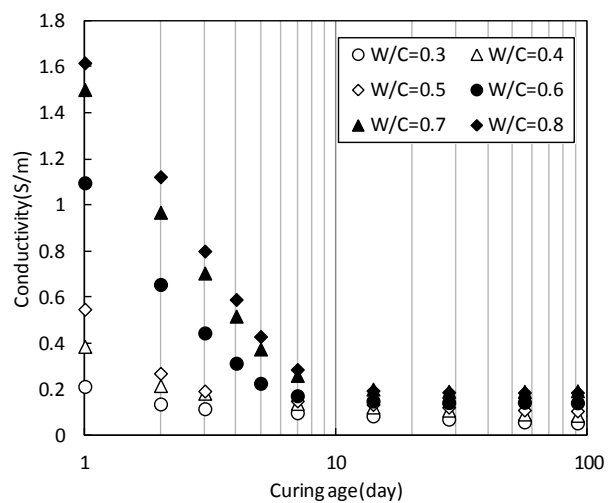


図-8 交流インピーダンス法によって測定された電気伝導率

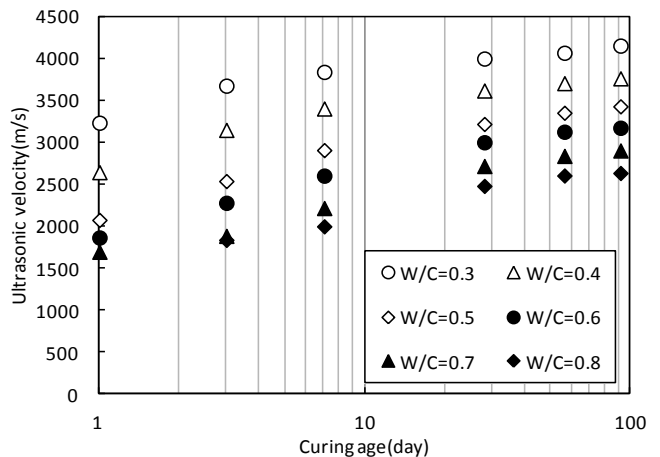


図-9 異なる水セメント比の硬化セメントペーストの超音波速度の経時変化

伝導に影響を及ぼしていることが既往の研究と同様に示された¹⁾。このように反射電子像測定によって粗大空隙率を測定することにより、水セメント比にかかわらず硬化セメントペーストの電気伝導性、つまり空隙の連続性

を評価することが可能であることが示された。

図-11 に空隙率と正規化電気伝導率の関係を示す。図より両者の関係は、正規化電気伝導率が 0.05 以下とそれより高い範囲における 2 直線で表すことができると考え、近似直線をそれぞれ算出した。その結果、2 直線は空隙率 0.5 付近で交わり、これより小さい空隙率と大きい空隙率では異なる傾向であることが示された。これは 0.5 以上の空隙率では毛細管空隙が支配的でありその連続性と量によって電気伝導率が決定され、それ以下では水和物などの固体によって毛細管空隙の連続性は遮断されゲル空隙の存在によって空隙の連続性が保たれ電気伝導率が決定されていると考えられる¹⁹⁾。また、正規化電気伝導率が 0.05 以下の近似直線から正規化電気伝導率が 0 になる空隙率を求めると約 0.27 となる。この値は Bentz らが提案しているモデルによる計算結果である毛細管空隙率 0.18 よりも大きい値であるが²⁰⁾、パーコレーション理論²¹⁾の立方体におけるボンド過程において、しきい値は 0.249 程度であることが知られているため妥当な値であると考えられる。つまり、セメント硬化体においては空隙率が 0.27 以下である場合には電気伝導はほとんど起こらず、極めて低い空隙の連続性を示すことが明らかにされた。

4.2 超音波速度と電気伝導率

各水セメント比における硬化セメントペーストの正規化電気伝導率と超音波速度の関係を図-12 に示す。両者には水セメント比にかかわらず非常に良い相関関係がみられ、超音波速度が増加すればするほど正規化電気伝導率は低下した。両者の近似曲線から電気伝導率が 1.0 のとき超音波速度は 1254(m/s)であり、水中の超音波速度約 1500(m/s)とほぼ同等である。超音波速度は固体の連続性を評価していると考えられ、一方、電気伝導率は空隙の連続性を評価している。つまり、固体の連続性が増加すればするほど空隙の連続性は低下することが示された。

以上の関係を利用することにより硬化セメントペーストの空隙の連続性を超音波測定によって評価することが可能になると考えられる。しかし、実際の構造物の測定を行う際には含水量が一定ではないため、これらの値に及ぼす含水量の影響を考慮する必要がある。

5. まとめ

水セメント比の異なる硬化セメントペーストの電気伝導率及びその微細構造をいくつかの手法で測定した結果以下の結論が得られた。

(1) 硬化セメントペーストの電気伝導率は水セメント比及び材齢によって異なることが示された。しかし、長期材齢においてはいずれの水セメント比においても同様の値が示された。

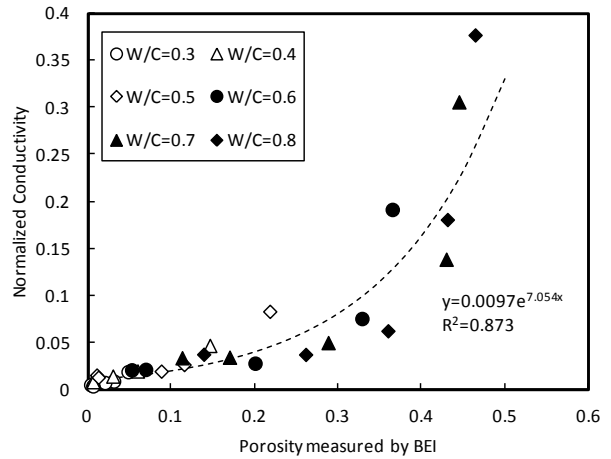


図-10 反射電子像測定より得られた粗大空隙率と正規化電気伝導率の関係

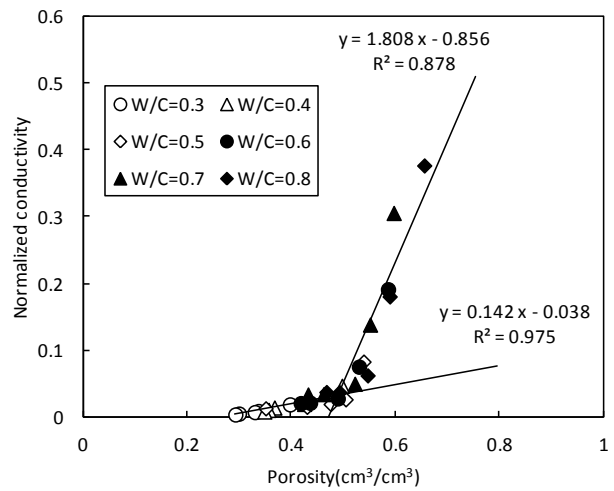


図-11 硬化セメントペーストの空隙率と正規化電気伝導率の関係

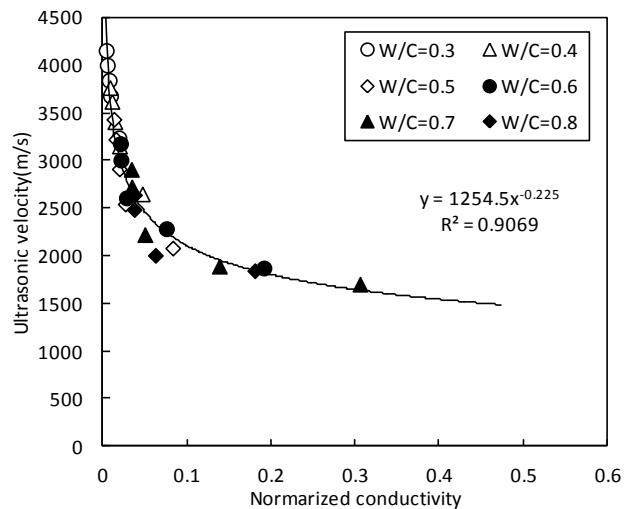


図-12 硬化セメントペーストの超音波速度と正規化電気伝導率の関係

(2) セメント硬化体中の空隙量と電気伝導率は水セメント比にかかわらず非常に良い相関関係にあり、2 直線によりその関係を整理することが可能である。したがって、空隙率によって電気伝導率をある程度推定

することが可能であることを示した。

- (3) 硬化セメントペーストの電気伝導率と超音波速度に非常によい相関関係がみられることから、固体の連続性と空隙の連続性の間に相関があることを定量的に示した。

謝辞

本研究の一部は科研費（若手 B：23760514）の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) 内藤 大輔, 五十嵐 心一, 柴山 舞: セメント硬化体中の毛細管空隙空間構造と電気伝導率の対応, 土木学会論文集 E2(材料・コンクリート構造), Vol. 67, No. 3, pp.462-473, 2011.9
- 2) McCarter, W. J, Garvin, S., Bouzid, N.: Impedance measurements on cement paste, Journal of Materials Science Letters, Vol.7(10), pp.1056-1057, 1988
- 3) C. A. Scuderi, T. O. Mason and H. M. Jennings: Impedance spectra of hydrating cement pastes, Journal of Materials Science, Vol.26, No. 2, pp.349-353, 1991
- 4) P. Gu, P. Xie, J.J. Beaudoin and R. Brousseau: AC impedance spectroscopy: (I) a new equivalent circuit model for hydrated portland cement paste. Cement and Concrete Research., vol.22, No.5, pp. 833-840, 1992.5
- 5) Christensen, B. J., et al: Impedance Spectroscopy of Hydrating Cement-Based Materials: Measurement, Interpretation, and Application. Journal of the American Ceramic Society, Vol.77, pp.2789-2804, 1994.11
- 6) M. Shi, Z. Chen and J. Sun: Determination of chloride diffusivity in concrete by AC impedance spectroscopy, Cement and Concrete Research., vol.29, pp. 1111-1115, 1999.7
- 7) K.A. Synder, C. Ferraris, N.S. Martys and E.J. Garboczi: Using impedance spectroscopy to assess the viability of rapid chloride test for determining chloride conductivity, Journal of Research of National Institute of Standards and Technology, 105, pp. 497-509, 2000
- 8) W.J. McCarter, T.M. Chrisp, G. Starrs and J. Blewett: Characterization and monitoring of cement based systems using intrinsic electrical property measurements, Cement and Concrete Research, vol.33, No.2 pp. 197-206, 2003.2
- 9) J.M. Loche, A. Ammar and P. Dumargue: Influence of the migration of chloride ions on the electrochemical impedance spectroscopy of concrete paste, Cement and Concrete Research, Vol.35, No.9, pp. 1797-1803, 2005.9
- 10) Narayanan Neithalath, Jitendra Jain: Relating rapid chloride transport parameters of concretes to microstructural features extracted from electrical impedance, Cement and Concrete Research, Vol.40, No.7, pp.1041-1051, 2010.7
- 11) 関博, 宮田克二, 北峯博司, 金子雄一: 比抵抗によるコンクリートの緻密性に関する実験的一考察, 土木学会論文集, No.451/V-17, pp.49-57, 1992.8
- 12) 加邊 圭太郎, 杉山 隆文, 半井 健一郎, 辻 幸和: 比抵抗を用いた各種コンクリートの塩分浸透評価, 材料, Vol. 57, No. 10, pp.1005-1010, 2008.10
- 13) 皆川 浩ら: 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
- 14) G. Ye, P. Lura, K. van Breugel, A.L.A. Fraaij: Study on the development of the microstructure in cement-based materials by means of numerical simulation and ultrasonic pulse velocity measurement, Cement and Concrete Composites, Vol.26, No.5, pp.491-497, 2004.7
- 15) A. Boumiz, C. Vernet, F.Cohen Tenoudji, Mechanical properties of cement pastes and mortars at early ages: Evolution with time and degree of hydration, Advanced Cement Based Materials, Vol.3, No. 3-4, pp.94-106,1996
- 16) S. Igarashi, M. Kawamura, A. Watanabe: Analysis of cement pastes and mortars by a combination of backscatter-based SEM image analysis and calculations based on the Powers model, Cement and Concrete Composites, Vol.26, No.8, pp. 977-985, 2004.8
- 17) H.F.W. Taylor: A method for predicting alkali ion concentrations in cement pore solutions. Advances in Cement Research, Vol.1, No.1, pp. 5-17, 1987
- 18) K.A. Snyder, X. Feng, B.D. Keen and T.O. Mason: Estimating the conductivity of cement paste pore solutions from OH^- , K^+ and Na^+ concentrations, Cement and Concrete Research, Vol.33, No.6, pp.793-798, 2003.6
- 19) A. Atkinson, A.K. Nickerson: The diffusion of ions through water-saturated cement, Journal of Materials science, Vol.19, pp.3068-3078, 1984
- 20) Dale P. Bentz, Edward J. Garboczi : Percolation of phases in a three-dimensional cement paste microstructural model, Cement and Concrete Research, Vol. 21, No.2-3, pp. 325-344, 1991
- 21) 小田垣 孝: パーコレーションの科学, 裳華堂, 1993