

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

金沢大学大学院 学生員 ○岡倉 洋平
金沢大学理工学域 正会員 五十嵐 心一

1. 序論

セメントの水和反応過程において、若材齢期は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物性の大きな変化が現れる期間である。この期間における組織形成は、その後の物性発現の初期状態となるだけでなく、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、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、硬化後のコンクリートの物性発現を考えるうえで非常に重要であると考えられる。

本研究においては、土木学会によって規準化されている四電極法を用いて普通セメントペーストの電気抵抗率を打ち込み直後のフレッシュな状態から測定し、その変化の特徴と凝結過程との対応を論ずることを目的とする。

2. 実験概要

2.1 供試体の作製

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。なお、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 の円柱型枠部にセメントペーストを打設した。

2.2 四電極法による電気抵抗率の測定

JSCE-K 562-2008 に基づき、打設した円柱供試体に対して、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。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交流の定電圧(電圧 30V，周波数 80Hz)を供試体に印加し、供試体中央の 2 つの電極の電位差と電流値を測定し以下の式により電気抵抗率 $\rho(\Omega \cdot m)$ 得た。

$$\rho = (V \cdot A) / (I \cdot L) \quad (1)$$

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(m²)，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 画像解析による水和度の推定

所定材齢においてセメントペースト供試体中央部から試料を切り出し、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。凍結真空乾燥を行った後に真空樹脂含浸装置によりエポキシ樹脂を含浸させた。樹脂の硬化後、試料表面の研磨を行い、走査型電子顕微鏡を用いて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、未水和セメントを抽出した。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、セメントの

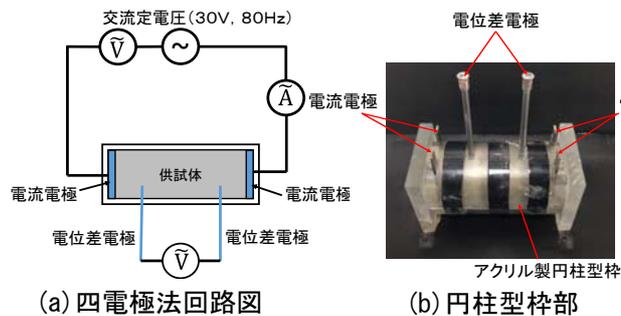


図-1 四電極法測定装置

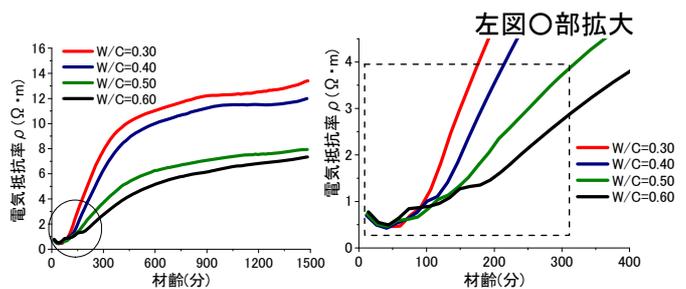


図-2 普通セメントペーストにおける電気抵抗率の変化

キーワード 若材齢，電気抵抗率，四電極法，凝結

連絡先 〒920-1192 石川県金沢市角間町 金沢大学大学院自然科学研究科環境デザイン学専攻 TEL 076-264-6373

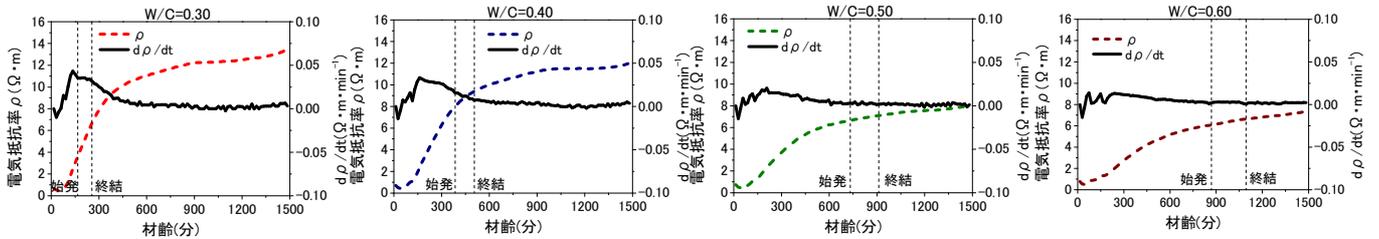


図-3 電気抵抗率の変化割合 $d\rho/dt$ と凝結時間の関係

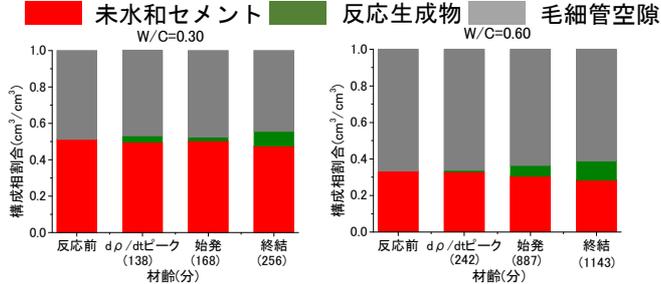


図-3 内部組織構成割合の変化

体積率と、初期のセメント量の差から水饱和度 α_{BEI} を以下の式より得た。

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

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。

得られた水饱和度 α_{BEI} に Powers の水和反応モデルを適用し、水和反応生成物量およびゲル空隙量を求めた。

3. 結果および考察

図-2 は材齢の進行にともなう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においても打ち込から 1 時間以内では抵抗率は減少し、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るが、やがて一定の値に収束する。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。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は大きく異なっているのが特徴的である。

練り混ぜ直後から 1~2 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、電気抵抗率の変化は緩慢である。この期間の内部組織の空隙構造は未発達の状態であるため、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引き起こされたと考えられる。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する。その結果、細孔溶液の電気伝導性が増加し、抵抗率は減少する。その後誘導期から加速期に移行し、毛細管空隙が反応生成物によって充填されていくことにより抵抗

率は増大していく。

図-3 は電気抵抗率の変化割合 $d\rho/dt$ 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ある時間において最大値に達し、その後徐々に変化率は小さくなっている。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。Xia らは $d\rho/dt$ が急速な増大を開始する点は固体相のパーコレーションしきい値に相当し、これは始発に近く、また $d\rho/dt$ の最初のピークは終結に相当すると述べている¹⁾。しかし、本研究では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 $d\rho/dt$ の曲線の下降期または収束期にあり、電気抵抗率の変化率は単純に凝結と関連づけることはできないようである。

図-4 は水饱和度が一定速度で変化すると仮定して、Powers モデルより算出した反応生成物の生成量の変化を示したものである。 $W/C=0.30$ では約 10%の液相空間が反応生成物によって充填されることにより、 $d\rho/dt$ のピークに達しているが、 $W/C=0.60$ ではそれ以下の生成物量で達していた。また、 $W/C=0.30$ と $W/C=0.60$ では凝結時における固体系体積率は大きく異なり、 $W/C=0.60$ の固体系体積率はかなり少ない。それにもかかわらず凝結時においてピカー針の侵入に対して同程度の侵入抵抗を示していることになる。すなわち、同様の力学的特性を示したとしても内部骨格構造は大きく異なり、凝結は水和反応の進行という観点からも物理的な組織形成という観点からも明確な定義ができない特性であることを示している。

4. 結論

若材齢におけるセメントペーストの電気抵抗率とその変化率の特徴から、水セメント比によって、凝結時の組織の特徴は異なっていることが示された。

参考文献

1) Xiao, L. and Li, Z. : Cement and Concrete Research Vol.38, No.3, pp.312-319, 2008