## 不均質な空隙空間構造が電気伝導率に及ぼす影響

# 金沢大学 学生員 柴山 舞 金沢大学 正会員 五十嵐 心一

## 1. 序論

セメント系材料における空隙構造は物性を決定づける最大の因子であり、例えば、著者ら[1]は、セメントペーストの粗大な空隙は、物質移動特性に関係する 電気伝導率との間に相関性を有することを示している. 一方、骨材を混入した系では、骨材による構成相およ び構成粒子の分布が制限されることから、結果として セメントペーストの空隙構造とは異なる空間分布構造 を形成していると考えられ、モルタル中の物質移動特 性はセメントペーストとは異なる可能性がある.

本研究では、同一水セメント比のモルタルとセメン トペーストを作製し、それぞれの空隙構造と電気伝導 率の関係から、セメント系材料の物質移動について論 ずることを目的とする.

## 2. 実験概要

### (1)供試体の作製

普通ポルトランドセメント(密度:3.15g/cm<sup>3</sup>)と石川 県手取川産の川砂(密度:2.61g/cm<sup>3</sup>)を使用して,JIS R 5201 に準拠して,水セメント比が 0.50,砂セメント比

(S/C)が1,2,3のモルタル円柱供試体(M1,M2,M3)及びセメントペースト円柱供試体(P)(直径100mm,高さ200mm)を作製した.打設後24時間にて脱型し,材齢1,7,28,91日まで20℃で標準水中養生を行った.

## (2) 反射電子像観察試料の作製

所定材齢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, 24 時間以上エタ ールに浸漬して内部水分との置換を行い, その後, t-ブチルアルコールを用いて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. 樹脂の 硬化後, 表面を耐水研磨紙およびダイアモンドスラリ ーを使用して注意深く研磨し, 金-パラジウム蒸着を行 い反射電子像観察試料とした.

## (3) 画像取得方法および画像解析

走査型電子顕微鏡を用い,無作為に抽出した 15 箇 所の反射電子像を取得した.得られた画像は 1148×1000 画素からなる.なお,観察倍率はモルタル では 100 倍 (1 画素:約 1.11 $\mu$ m),セメントペースト に対しては 500 倍とした (1 画素:約 0.22 $\mu$ m).取得 した 15 枚の画像に対して目視にて骨材の抽出を行っ た.その後,グレースケールに基づいた2値化を施し, 粗大毛細管空隙および未水和セメント粒子(VC<sub>BEI</sub>)を 抽出した2値画像を取得した.画素数を計数すること により面積率を求め,初期の未水和セメント体積率 VC<sub>0</sub>から,式(1) により水和度αを算出した.

$$\alpha = 1 - (VC_{BEI}/VC_0) \tag{1}$$

また, Powers のモデルに従い, 各試料の全毛細管空隙 率の算出を行った.

## (4) 電気伝導率の測定

所定材齢にて供試体中央部から直径 100mm, 高さ約 50mmの円盤型試料を切り出し, ASTM C 1202 に準じ て電気泳動法を行った. 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(2)より電 気伝導率 σ(μS/cm)を得た.

$$\sigma = (IL)/(VA)$$
(2)

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、電気伝導率はその細孔溶液に影響されるため、 Snyder ら[2]のモデルより細孔溶液の電気伝導率  $\sigma_0 c$ 推定し、測定された電気伝導率  $\sigma c$ 細孔溶液の電気伝 導率  $\sigma_0$ で除して正規化した.

#### 結果および考察

写真1は、モルタルおよびセメントペーストの反射 電子像を示したものである.写真1(a)に示すように、



<u>500µm</u><u>100µm</u> 写真 1 反射電子像(材齢 28 日) (a) モルタル (S/C=3) (b) セメントペースト

V-040



モルタル中のペーストマトリックスには、局所的に空隙の多い領域と空隙の疎な領域が混在している.一方、 写真1(b)のセメントペーストでは、そのような領域の存在は明瞭ではない.

図1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日においてセメントペーストの方がモ ルタルよりも低い水和度を示すが、それ以降はいずれ もほぼ同程度に水和が進行している.これより、骨材 の存在はモルタル全体の水和の進行に影響を及ぼさな いと考えられる.

写真 1(a)および(b)においては観察倍率が異なるた め,粗大毛細管空隙として抽出される空隙径の範囲は 異なり、セメントペースト画像には観察倍率100倍で は検出されない径(0.22~1.11µm)の空隙が含まれて いる.図1より、骨材の有無に関わらず水和度が同等 であることから、全体としてセメントペーストと同じ 量の反応生成物が生成され、空間の充填の程度は同一 と考えられる. そこで、セメントペーストの粗大毛細 管空隙のうち、0.22~1.11um の範囲の空隙率を求め、 それを低倍率で観察されたモルタルの粗大毛細管空隙 率に加えることによって、モルタル中の寸法が 0.22um 以上の毛細管空隙率を算出した.図2に、求められた 0.22µm 以上の空隙率と低倍率における観測値の比較 を示す.両者の値はほぼ一致しており、モルタル中に おいて粗大毛細管空隙径が 0.22~1.11µm の空隙は多 くないといえる.

図3は、正規化された電気伝導率と粗大毛細管空隙 率(0.22µm以上)の関係を示したものである.セメン トペーストも、モルタルも、電気伝導率と粗大毛細管 空隙率の関係は同一の回帰直線で近似できるようであ り、粗大毛細管空隙率の増大にともない、電気伝導率 はほぼ直線的に増大している.すなわち、骨材の混入 により毛細管空隙配置が制限されることの影響は認め られない.

一方,図4は,正規化された電気伝導率と水和度か ら計算した全毛細管空隙率の関係を示したものである. セメントペーストとモルタルでは異なる傾向を示し, 電気伝導率と空隙率の相関性は小さい. また, 全毛細 管空隙率が同程度であってもモルタルの方が一般に電 気伝導率は低く、全毛細管空隙率の変化に対する電気 伝導率の変化の割合も異なる. これは、モルタルの方 が移動経路に関与していない空隙が多く存在すること を示すと考えられる.写真1(a)より,モルタル中には 空隙率の低い緻密な領域の存在が認められた. この領 域はセメントペーストマトリックス全体の平均的な水 セメント比よりも水セメント比の低い領域であり、こ の領域では空隙の連結性も低く電気伝導率が小さくな るものと考えられる. すなわち, 骨材によってセメン トペーストマトリックス中の組織形成が不均質になり, モルタル全体としては電気伝導経路とならない空隙が 多数存在することとなり、これにより全毛細管空隙率 に関してモルタルとセメントペーストの間で異なる関 係を示したものと考えられる.

#### 4. 結論

骨材を混入することにより形成される多孔質領域 と緻密な領域の混在は、物質移動経路とならない毛細 管空隙の割合を増大させ、これによって電気伝導率は セメントペーストよりも低くなる.

### 参考文献

[1]内藤ら、コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.901-906, 2009

[2] Snyder, K.A.et al., Cem Con Res, Vol.33, No.6, pp.793-798, 2003