

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
金沢大学大学院 正会員 五十嵐 心一

1. 序論

セメントの水和反応過程では電気伝導性の高い細孔溶液の存在する空隙を、伝導性の低い反応生成物が充填し、伝導経路が分断されていく。よって練り混ぜ直後からの若材齢における電気伝導特性の変化を連続的に測定することによって、水和反応による内部組織形成過程をとらえることができる。

コンクリートの電気伝導特性を評価する試みは古くから行われており、多くの試験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は接触抵抗による誤差が少なく簡便な手法であるため、実務において広く用いられている手法である。主に硬化コンクリート表面からの電気抵抗率の測定を目的とした手法であるが、その測定原理から、まだ固まっていないフレッシュ状態のセメント系材料に対しても適用可能な方法であると考えられる。

本研究においては、四電極法により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、その変化の特徴と水和反応過程との対応を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/cm³，比表面積：3310cm²/g）を使用して、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 と同程度のペーストマトリックス単位体積当たりの未水和セメント

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 においてセルローズ系増粘剤を使用した。練り混ぜ後に図-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) 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。

(3) 凝結試験

JIS R 5201 に準じ、練り混ぜたセメントペーストに凝結試験を行い、始発および終結時間を決定した。

(4) 画像解析および水和水度の決定

所定材齢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、凍結真空乾燥を行った後、真空樹脂含浸を行い、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 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、セメントの体積率と、初期のセメント量の差から水和水度 α_{BEI} を以

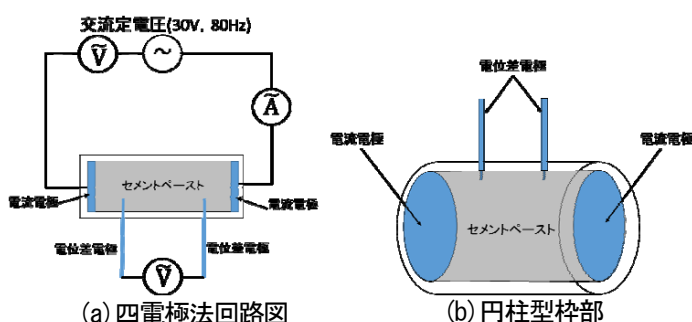


図-1 四電極法測定装置

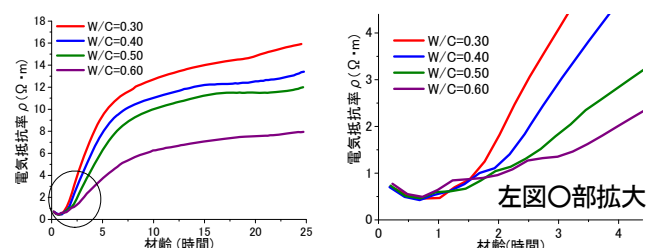


図-2 材齢の進行にともなう電気抵抗率の変化

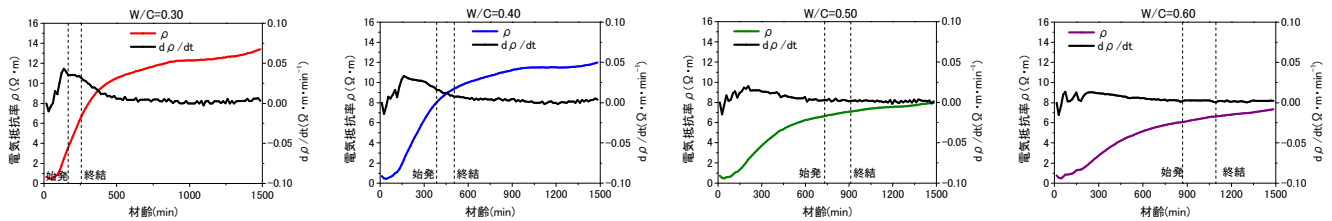


図-3 電気抵抗率の変化割合と凝結の関係

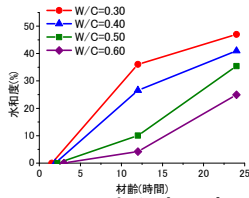


図-4 水和度の変化

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.

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, 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溶解の進行により細孔溶液中のイオン濃度が上昇により細孔溶液の電気伝導性が上昇し, その結果, 抵抗率は減少する. その後低水セメント比ほど早期に過飽和状態に達し, 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刻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.

Xiao and Li は $d\rho/dt$ が急速な増大を開始する点は固体相のパーク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 は材齢 24 時間までのセメントペーストの水和度の変化を示したものである. ここに図-2 において電気抵抗率が一旦減少した後大きく増大に転ずる点を起点とし, それまで水和反応はほとんど進行していないと仮定した. 材齢 1 日までの間, 水和反応は活発に進行しており, 特に $W/C=0.50$ 以上では材齢 12 時間以降の水和反応の進行割合はそれまでに比べ若干大きくなっている.

以上の結果から, 低水セメント比では反応生成物による空隙充填による伝導経路の遮断が凝結とほぼ同時期に達成されるが, 高水セメント比では凝結に達するより前に既に伝導経路は遮断され, 空隙はデパーコレーションに達していたと考えられる. その後も水和反応は活発に進行するが, 空隙の充填は主要な伝導経路以外の部分に対してなされ, 抵抗率の変化割合は徐々に小さくなったと考えられる.

4. 結論

若材齢の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, 高水セメント比のときは凝結よりかなり以前の時点で固体相の連続構造が形成され, 伝導経路は分断されていることが示された.

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) の交付を受けた. ここに謝意を表す.

参考文献

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