

# 論文 まだ固まらないコンクリートの水和反応が直流四電極法で測定される電気抵抗に与える影響

三坂 岳広\*1・太田 真帆\*2・伊代田 岳史\*3

**要旨：**コンクリートの電気抵抗は圧縮強度、中性化速度係数、凝結時間等と相関関係があることが示されている。しかし、電気抵抗と圧縮強度等の物性に相関関係がある理由については明らかになっておらず、計測される電気抵抗がコンクリートのどのような性質に影響を受けるのかも不明確である。本研究では、電気抵抗の経時変化と各種試験結果の経時変化を比較した。結果として電気抵抗が発熱速度、水酸化カルシウム生成量と相関があり、液相の  $Ca^{2+}$  濃度に影響を受けることを明らかにした。

**キーワード：**四電極法、電気抵抗、発熱速度、結合水率、水酸化カルシウム

## 1. はじめに

電気化学的測定は、コンクリートの含水率や鋼材の腐食性の評価に広く用いられている<sup>1)</sup>。村上らの既往の研究<sup>2,3)</sup>では、フレッシュコンクリートの電気伝導率を経時的に測定すると、接水から2~4時間程度で電気伝導率が最大値を示す現象が確認されている。また、接水から電気伝導率が最大値を迎えるまでの時間から凝結の進行を捉えることができるとされ、この時間を把握することは、現場の外気温の変化に応じた許容打重ね時間の設定に有効とされている。また、電気伝導率から構造物躯体内部のコンクリートの強度が推定できる<sup>4)</sup>との報告もある。

この電気伝導率が最大値を示す現象は、電気伝導率の逆数である電気抵抗でも確認されるはずであり、この現象の原因についても明らかになっていない。この電気伝導率が最大値を示す原因が明らかになれば、計測される電気抵抗が、どのようなコンクリートの要因に影響を受けているのかが明らかになると考えられる。電気伝導率が最大値を示す時間は、接水から2~4時間程度であり、凝結の進行と相関がある。したがって、電気抵抗はフレッシュコンクリートの水和反応に影響を受けていると考えられる。

筆者らは、直流四電極法によりコンクリートの電気抵抗を計測することで養生終了時期を判定する手法<sup>5,6)</sup>を考案し、実用化を目指している。コンクリートの電気抵抗は、各材齢の圧縮強度と中性化速度係数などと相関関係がある。この関係を用いて、型枠内部に打設された実構造物のコンクリートの電気抵抗から、各材齢の圧縮強度や中性化速度係数を推定できる。これにより養生終了時期の判断が可能になる。しかし、電気抵抗と圧縮強度等の物性に相関関係がある理由については明らかになっ

ておらず、計測される電気抵抗がコンクリートのどのような性質に影響を受けるのかも明らかになっていない。

本論文では、直流四電極法によって計測される電気抵抗がフレッシュコンクリートの水和反応に影響を受けるとの考えから、セメントペーストに対し各種分析と電気抵抗の測定を経時的に行い、水和反応と電気抵抗の関係について検証した。計測される電気抵抗がコンクリートのどのような性質を表現しているのかを明らかにすることで、筆者らの既往の研究で電気抵抗と圧縮強度等の物性の相関関係が認められることの原因が明らかになると考えた。また、電気抵抗でも凝結の進行を捉えることができれば、直流四電極法を用いることで硬化後の養生終了時期の判断と、フレッシュコンクリート時の打ち重ね時間の設定が両方も可能になると考えられる。

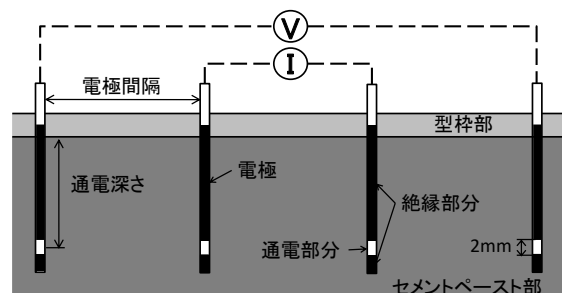


図-1 直流四電極法の概略

表-1 電気抵抗の計測方法

要因	水準
計測方法	直流四電極法
印加電圧	1V (パルス波)
電極間隔	40mm
電極直径	φ 2.0mm
通電深さ	30mm

\*1 芝浦工業大学大学院 理工学研究科地域環境システム専攻 (正会員)

\*2 芝浦工業大学大学院 理工学研究科建設工学専攻 (学生会員)

\*3 芝浦工業大学 工学部土木工学科 教授 博士 (工学) (正会員)

## 2. 実験概要

実験はセメントペーストに対しコンダクションカロリーメーター、示差熱重量試験、強熱減量試験およびイオンクロマトグラフィーと電気抵抗の測定を経時的に行い、水和反応と電気抵抗の相関性について検証した。

### 2.1 直流四電極法による電気抵抗測定

図-1 に電極を用いた直流四電極法の概略を示す。電極は型枠に設置され、その後、セメントペーストを打込みすることによりセメントペースト内部に埋め込む。また、電極は表面を絶縁体で覆うことにより 2mm の通電部を設けている。

表-1 に電気抵抗の計測条件を記す。直流電源を使用した理由として、交流電源と比較して計測装置が小型で安価なことがあげられる。また、パルス波を使用することでセメントペーストの帯電現象を防止している。

### 2.2 使用材料および配合

使用材料は、普通ポルトランドセメント [OPC] (密度 3.16g/cm<sup>3</sup>, 粉末度 3240cm<sup>2</sup>/g) と、OPC に高炉スラグ微粉末 [BFS] (密度 2.89g/cm<sup>3</sup>, 粉末度 4410cm<sup>2</sup>/g) を 45% 置換したセメント [B45] と 70% 置換した [B70] の 3 種類とした。セメントペーストの配合条件と略号を表-2 に示す。水セメント比は 50% で一定とした。

### 2.3 供試体および養生条件

図-2 に電気抵抗測定用供試体の概略を示す。供試体は 60×60×300mm の角柱供試体とした。図中の電極は、供試体側面に設置し、電気抵抗の計測位置は、供試体の中央とした。

### 2.4 実験方法

コンダクションカロリーメーターによる水和発熱速度の測定は、各種セメントと水を 2 分間攪拌した直後から測定を開始し、接水からの時間で計測結果を整理した。

強熱減量試験による結合水率は、各試料を 750℃ で加熱した場合の質量減少量から算出した。加熱温度を 750℃ とすることで BFS がガラス相から結晶化することを防止した。

示差熱重量試験は、各試料を N<sub>2</sub> フロー環境下で昇温速度を 20℃/分とし、1000℃ まで加熱した。イオンクロマトグラフィーは、陽イオンの定量計測を行った。

強熱減量試験、示差熱重量試験、イオンクロマトグラフィーに用いた試料の作製方法を図-3 に示す。各材齢のセメントペーストは、遠心分離と吸引ろ過を行って液体と固体を分離した。得られた液体は、5C のろ紙を用いてろ過を行い、純水で 100 倍に希釈したものをイオンクロマトグラフィーに用いた。固体はアセトンに浸漬して水和反応を停止させたものを用い、強熱減量試験と示差熱重量試験を行った。

表-2 セメントペーストの配合条件と略号

セメント種類	BFS 置換率(%)	W/C(%)	略号
OPC	0	50	N
	45		B45
	70		B70

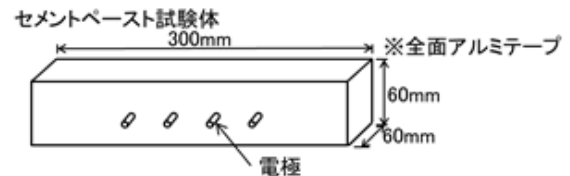


図-2 電気抵抗測定用供試体の概略

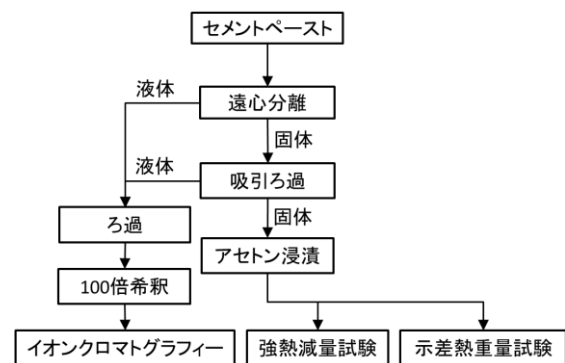


図-3 試料の作製方法

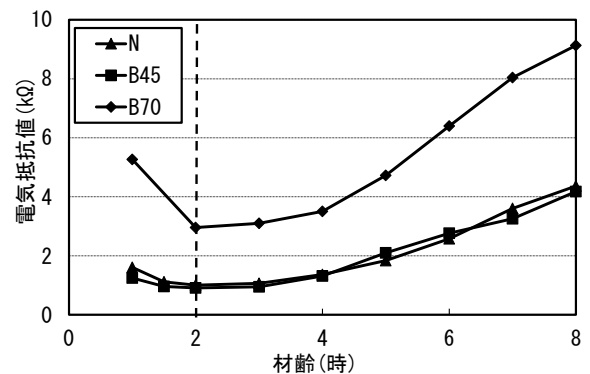


図-4 電気抵抗の測定結果

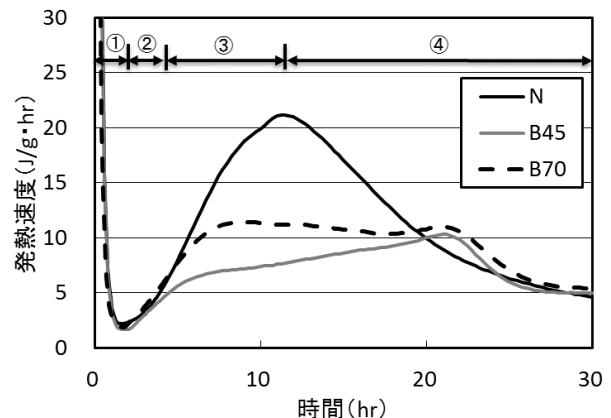


図-5 各種セメントの水和発熱速度

### 3. 試験結果

#### (1) 電気抵抗の測定結果

村上らの既往の研究<sup>2,3)</sup>で確認された接水後2~4時間程度で電気伝導率が最大値を示す現象を電気抵抗でも確認をするため、セメントペーストを用いて電気抵抗の測定を行った。

測定結果を図-4に示す。B70の1.5時間の電気抵抗値は、極端に大きな値となったためデータから除外した。各セメントペーストの電気抵抗は、接水から減少し、接水から約2時間程度で最小値を示した。図中の点線が2時間である。その後、電気抵抗は材齢の進行にともなって増加した。この傾向は、既往の研究の電気伝導率と同様であり、電気伝導率の逆数である電気抵抗でも同様の傾向を捉えていると考えられる。

#### (2) 水和発熱と電気抵抗の関係

図-5に各セメントペーストの水和発熱をコンダクションカロリーメーターで測定した結果を示す。発熱速度の結果は、最初の反応である第1段階(図中①)、誘導期の第2段階(図中②)、加速期の第3段階(図中③)、減速期の第4段階(図中④)に分けることができる。

図-6~8に電気抵抗と発熱速度の関係を示す。図中の矢印が電気抵抗と発熱速度の最小値を示している。発熱速度曲線の形状と電気抵抗の形状に相関が認められ、電気抵抗および発熱速度の最小値となる接水からの時間は、若干の時間的なずれがあるが概ね一致している。したがって、電気抵抗は水和反応と相関があると考えられる。

発熱速度の最初の反応である第1段階は、 $C_3S$ や $SO_4^{2-}$ の溶解反応である。接水直後の電気抵抗は、発熱速度と同様に減少する傾向を示した。従って、電気抵抗の減少は $C_3S$ 等からイオンが水に溶解することによって電気が流れやすい状況となることに起因していると考えられる。

発熱速度の誘導期である第2段階は、反応速度が極めて小さくなり、液相中の $Ca(OH)_2$ 濃度がゆっくりと上昇する。誘導期の終わりには水和物と液相の平衡が成立しなくなり、急速な反応が再開させる。

電気抵抗が最小値を示す材齢と、発熱速度が最小値を示す時間は、ほぼ同じである。したがって、発熱速度の誘導期にあたる電気抵抗は、水和の反応速度の減少を捉えていると考えられる。

加速期の第3段階は、第2段階の終わりに再開された水和反応が急速に進行する時期であり、生成する水和物は安定なC-S-Hである。加速期の電気抵抗は、発熱速度の増加と共に大きくなっており、再開されて急速に進行する水和反応に影響を受けていると考えられる。電気抵抗が増加する原因としては、水和反応によりセメントペースト内の水が消費され、電気が流れにくい状況になったと考えられる。

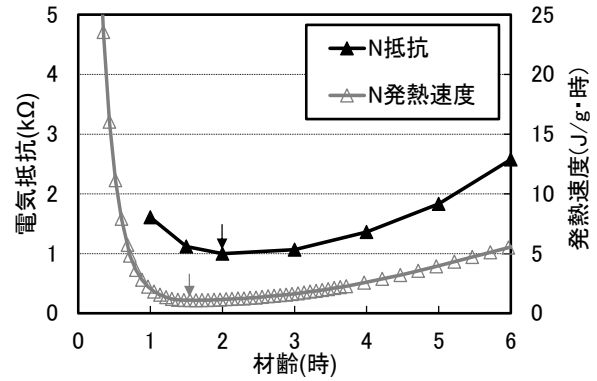


図-6 電気抵抗と発熱速度の関係 (N)

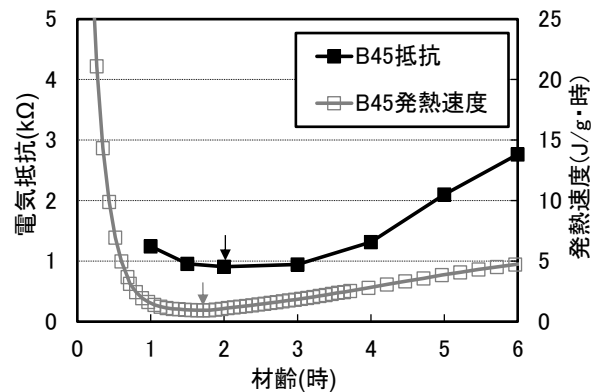


図-7 電気抵抗と発熱速度の関係 (B45)

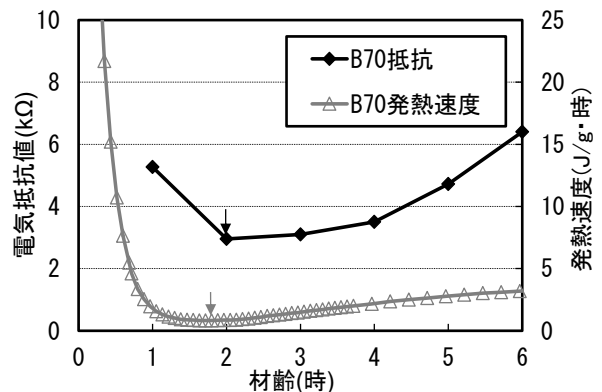


図-8 電気抵抗と発熱速度の関係 (B70)

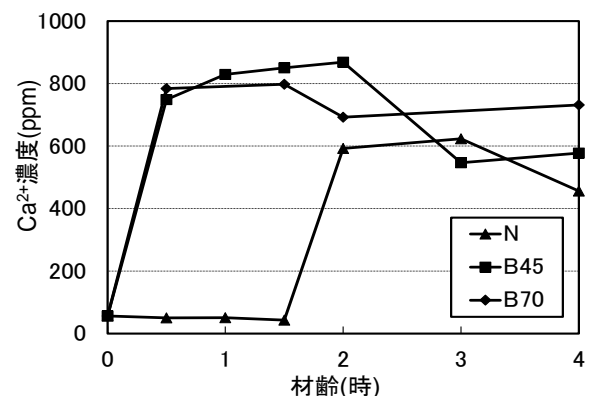


図-9 各種セメントペーストのCa<sup>2+</sup>濃度

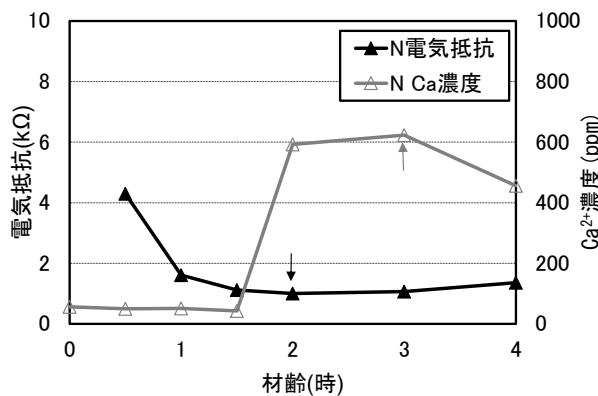


図-10 電気抵抗と Ca<sup>2+</sup>濃度の関係 (N)

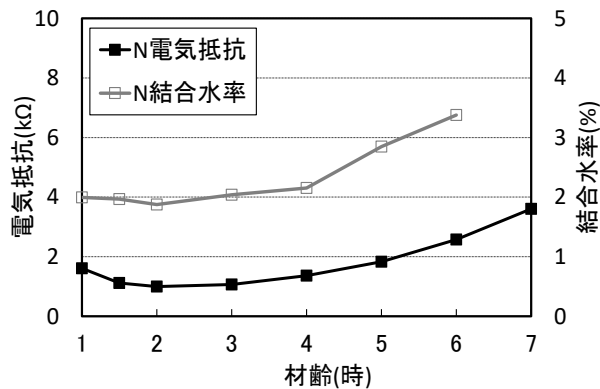


図-13 電気抵抗と結合水率 (N)

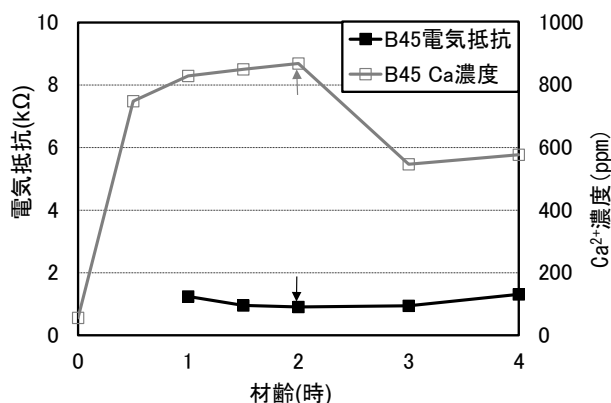


図-11 電気抵抗と Ca<sup>2+</sup>濃度の関係 (B45)

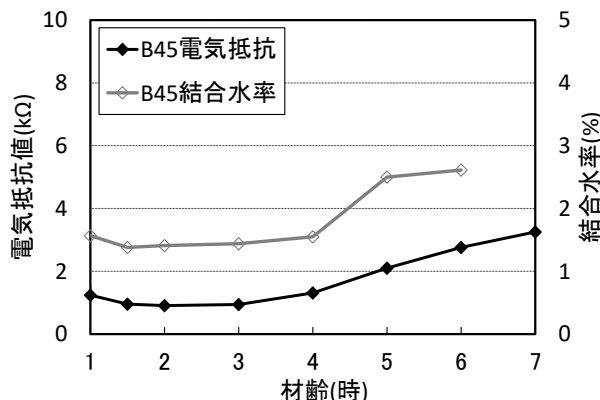


図-14 電気抵抗と結合水率 (B45)

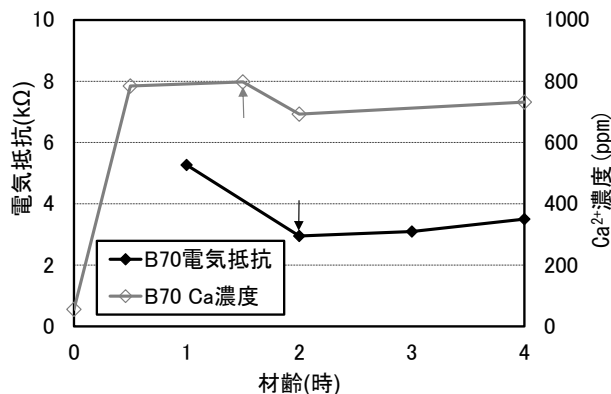


図-12 電気抵抗と Ca<sup>2+</sup>濃度の関係 (B70)

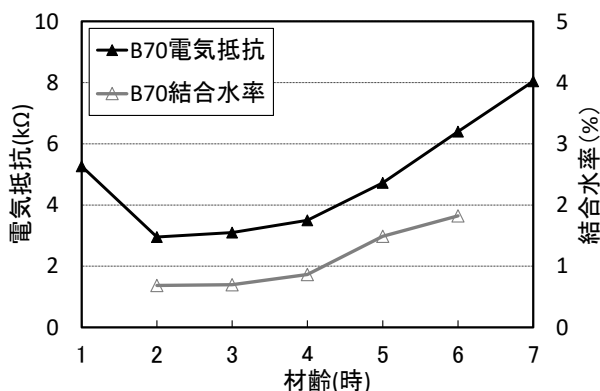


図-15 電気抵抗と結合水率 (B70)

### (3) Ca<sup>2+</sup>イオン濃度が電気抵抗に及ぼす影響

コンダクションカロリメーターの試験結果より、接水から 1~2 時間程度の若材齢で電気抵抗が減少する傾向の原因は、C<sub>3</sub>S 等からの水への溶解反応を捉えていると考えられた。したがって、セメントペースト中の液相を遠心分離後にろ過したものに対し、イオンクロマトグラフィーを実施し Ca<sup>2+</sup>濃度と K<sup>+</sup>濃度について検討した。

図-9 に Ca<sup>2+</sup>濃度の接水からの時間の変化を示す。高炉スラグ微粉末の添加によらず Ca<sup>2+</sup>濃度は接水後に増加し、減少する傾向を示した。また、Ca<sup>2+</sup>濃度が最大となる時間は、BFS の置換率が大きくなるほど早くなった。BFS

は接水後に液相中の Ca<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を固定し、石灰および石こう飽和比を低下させ、エトリンガイトといった間隙質の水和を促進する。そのため、BFS の添加は C<sub>3</sub>S からの Ca<sup>2+</sup>の溶解を活発にし、置換率の大きいセメントペーストほど Ca<sup>2+</sup>濃度のピーク時間が早くなったと考えられる。N は、C<sub>3</sub>S が接水後すぐに Ca<sup>2+</sup>を溶解し、C-S-H と平衡となる。C-S-H は C<sub>3</sub>S 表面に析出して層をつくるため、C<sub>3</sub>S の溶解を妨げ、反応速度を小さくする。そのため N<sub>50</sub> は、B<sub>45</sub> や B<sub>70</sub> と比較して Ca<sup>2+</sup>のピークが遅れたものと考えられる。

図-10~12 にセメントペーストの電気抵抗と Ca<sup>2+</sup>濃度

の関係を示す。使用したセメントの種類によらず電気抵抗が最小値を示す時間と  $\text{Ca}^{2+}$ 濃度が最大となる時間はほぼ一致している。若材齢の電気抵抗にピークが発生する原因として、セメントや混和材の液相へのイオンの溶出と固定が影響していると考えられ、特に電気抵抗の低下は  $\text{Ca}^{2+}$ のイオンの溶出による影響が大きいと考えられる。イオンクロマトグラフィーによって電気抵抗と  $\text{K}^{+}$ 濃度との相関についても確認をしたが、良い相関は得られなかった。以上から、接水から約2時間程度で確認される電気抵抗の低下は、 $\text{C}_3\text{S}$ からのイオンの溶解反応により液相中の  $\text{Ca}^{2+}$ 濃度が高くなることで電気が流れやすくなることに起因すると考えられる。

#### (4)結合水率が電気抵抗に及ぼす影響

コンダクションカロリメーターの試験結果より接水から約2時間以降の電気抵抗の増加傾向は、水和反応による水の消費により電気が流れにくくなることに起因していると考えられた。したがって、セメントペーストの強熱減量試験を行い、結合水率と電気抵抗の関係を確認した。

強熱減量試験結果から得られる結合水率と電気抵抗を図-13~15に示す。図より接水から約2時間以降の電気抵抗と結合水率は、同様に増加傾向を示した。したがって、接水から約2時間以降の電気抵抗の増加は、水和反応に影響を受けると考えられる。

#### (5)水酸化カルシウム量が電気抵抗に及ぼす影響

コンダクションカロリメーターおよび強熱減量試験の試験結果より、接水から約2時間以降の電気抵抗の増加傾向は、水和反応による水の消費により電気が流れにくくなることに起因していると考えられた。したがって、セメントペーストの示差熱重量試験を行い、水酸化カルシウム [CH] の生成量と電気抵抗の比較をした。

図-16に各種セメントの示差熱重量試験から算出したCH量を示す。試験は接水から1時間毎に水和反応を停止した試料を用いて行った。しかし、若材齢の示差熱重量試験結果においてDTAより明確な脱水反応を確認す

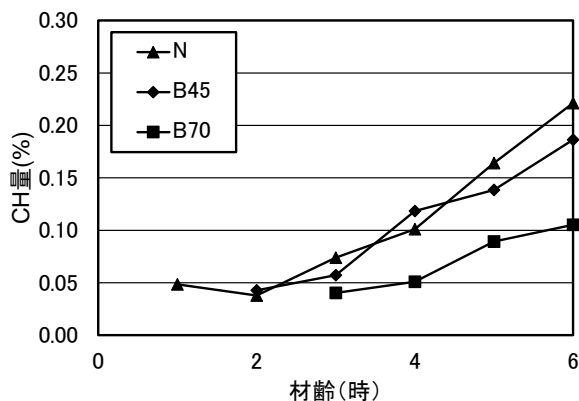


図-16 CH生成量 (示差熱重量試験)

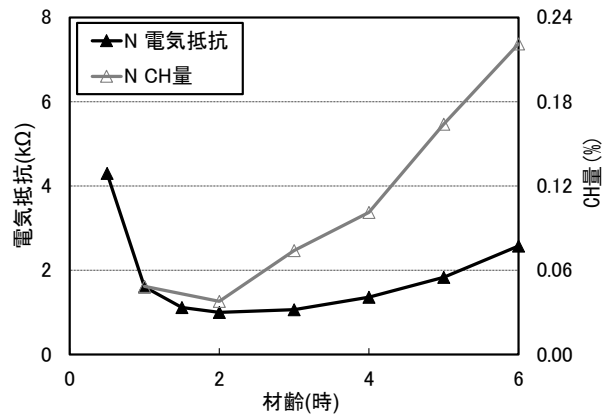


図-17 電気抵抗とCH生成量 (N)

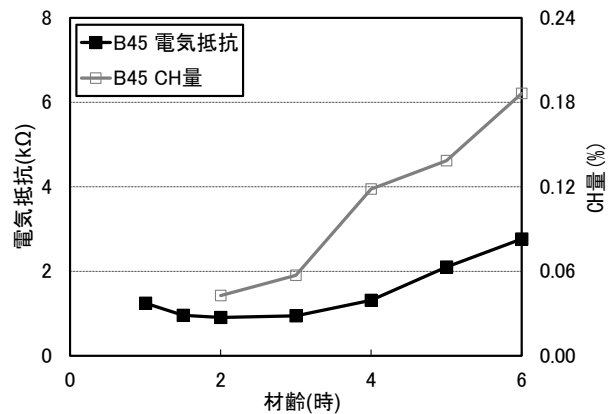


図-18 電気抵抗とCH生成量 (B45)

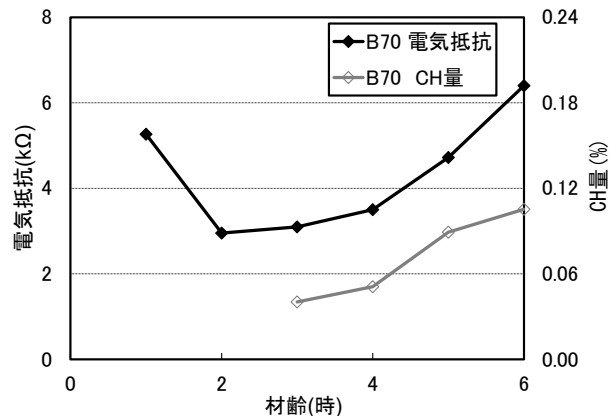


図-19 電気抵抗とCH生成量 (B70)

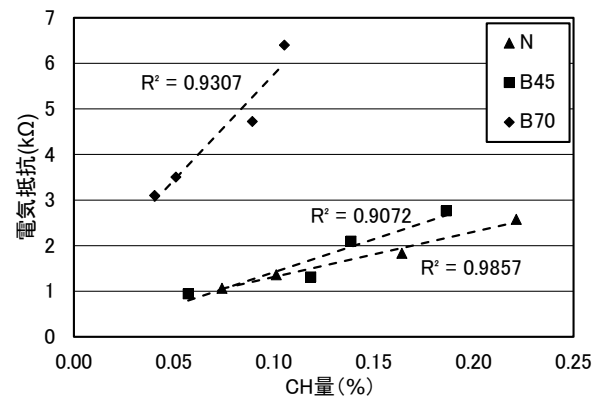


図-20 電気抵抗とCH生成量の関係

ることができなかった。原因として若材齢の試料では CH の生成量が少ないことが原因と考えられる。

本実験の範囲内で接水から 6 時間までの CH 生成量において N50 と B45 に明確な差異は確認できなかった。B70 に関しては、OPC の量が少ないことにより Ca の量が少ないので CH の生成量が少ないことがわかる。図-17 ~19 に電気抵抗と CH 生成量の関係を示す。接水から約 2 時間以降の電気抵抗は、CH の生成量が増加するに伴って大きくなる。また、図-20 に電気抵抗と CH 生成量の関係を示す。電気抵抗と CH 量の間に線形関係が見て取れ、相関も高い。

結合水率と電気抵抗の関係も考慮すると電気抵抗の接水から約 2 時間以降の増加は、CH に代表される水和生成物の生成に影響を受ける。したがって、接水から約 2 時間以降の電気抵抗の増加は、水和反応による水の消費によってコンクリートに電気が流れにくくなることに起因していると考えられる。

#### 4. おわりに

直流四電極法により計測される電気抵抗は、発熱速度、水酸化カルシウム生成量と相関があり、液相の  $\text{Ca}^{2+}$  濃度に影響を受けることを明らかにした。接水から約 2 時間までの電気抵抗は、セメントからのイオンの溶出により電気抵抗が小さくなると考えられる。また、接水から約 2 時間以降の電気抵抗の増加は、水和反応により水が消費されることの影響が大きいと考えられる。以下に得られた結果を記載する。

- (1) 電気抵抗は接水から約 2 時間で最小値を示した。これは、電気伝導率に関する既往の研究<sup>3,4)</sup>と同様の傾向である。
- (2) 電気抵抗は接水から約 2 時間で最小値を示す。この時間は、コンダクションカロリメーターで測定される発熱速度の誘導期である第 2 段階の時間とほぼ一致する。
- (3) 電気抵抗の接水から約 2 時間までの減少は、C3S 等の水への反応溶解に影響を受けると考えられ、 $\text{Ca}^{2+}$

などのイオン濃度が高くなることで電気が流れやすくなるためと考えられる。

- (4) 電気抵抗の接水から約 2 時間以降の増加は、結合水率と相関があり、特に水和反応の水酸化カルシウムの生成によりコンクリート内部の水が消費することに起因すると考えられる。

以上の結果から、直流四電極法でも既往の研究のように凝結の進行を捉えられることが可能と考えられる。また、接水から約 2 時間以降の電気抵抗が結合水率や水酸化カルシウム量と相関があることは、筆者らの既往の研究<sup>5,6)</sup>の電気抵抗と各材齢の圧縮強度等の物性に相関があることの根拠になると考えられる。

#### 参考文献

- 1) 日本コンクリート工学会：コンクリート診断技術'16 [基礎編]，pp.198-200，2016.2
- 2) 村上拓，阿保寿郎，伊代田岳史：電気伝導率を用いた新たな凝結管理手法の提案，土木学会第 66 回年次学術講演会，VI-354，pp.707-708，2011.9
- 3) 村上拓，阿保寿郎，伊代田岳史：コンクリートの新たな凝結管理手法の有効性に関する検討，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレード論文報告集，第 11 巻，p.87-92，2011.10
- 4) 槇島修，寺澤正人，川里麻莉子，伊代田岳史：コンクリート構造物の導電率測定による躯体内の強度発現の推定法に関する基礎的研究，土木学会年次学術講演会，V-032，pp.63-64，2014
- 5) 三坂岳広，原沢蓉子，伊代田岳史：直流四電極法による養生終了時期判定方法の確立および現場適用性の検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.36，No.1，2014.7
- 6) 三坂岳広，太田真帆，伊代田岳史：直流四電極法により計測される電気抵抗に影響を及ぼす測定方法および計測条件の検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.37，No.1，pp.1297-1302，2015.7