

論文 フレッシュモルタルの電気化学特性の経時変化に関する研究

白井 千陽^{*1}・藤本 郷史^{*2}・原 紳^{*3}

要旨: スランブ試験は、コンクリートの流動性を評価する重要な試験の一つである。スランブ試験では、サンプルを採取して試験を行う必要があるが、電気化学計測などにより、サンプルを採取せずに、高頻度に流動性を推定できれば有用であろう。本報では、コンクリートのフレッシュ性状の主たる要因であるモルタルを対象に、フロー値の経時変化と交流インピーダンスとの相関を実験的に分析した。その結果、調合別には交流インピーダンスの絶対値と練上がり時のフロー値により相関が観察された。しかし、練上がり後のフロー値の経時変化と電気化学特性には対応が見られず、フロー値の経時変化の推定は難しいと判断された。

キーワード: 流動性, 電気化学特性, モルタルフロー, 経時変化

1. はじめに

コンクリートのスランブ試験は、コンクリートの流動性、施工性を評価するための重要な試験であり、製造時、荷下ろし時などに試験が実施される¹⁾。この試験では、サンプルを採取する必要があるため、高頻度に試験を行うことは難しい。一方で、コンクリートの流動性は練混ぜ後に経時的に低下していくので、何らかの方法で高頻度かつ非破壊に流動性を計測できれば有用と考えられる。近年では、このような観点から、アジテータ車に設置するセンサプローブによるスランブ推定²⁾やミキサー内の画像からのスランブ推定³⁾などの技術が開発されている。本報もこれらに類似して、サンプル採取不要な流動性推定技術を構想したものであり、電気化学的なアプローチによりフレッシュ性状を推定するための研究と位置付けられる。本報では、この研究の第一段階として、コンクリートの流動性の主たる要因の一つであるモルタルの流動性を対象とした。

電気化学計測値は、硬化したセメント系材料のさまざまな物性との相関が報告されている。例えば、調合⁴⁾、含水率⁵⁾、塩化物イオン濃度⁶⁾などである。また、フレッシュコンクリートにおいて、電気化学計測値と調合条件や凝結との相関を報告^{7,8)}した例もある。

文献⁹⁾によると、コンクリートは練混ぜ後、セメント粒子からイオンが徐々に液相に溶出し、液相のイオン濃度は増加する。その後、誘導期を経て加速期に至る⁹⁾。また、コンクリートに AE 減水剤を添加すると、静電反発力を持つ混和剤粒子がセメント粒子に吸着し、セメント粒子を分散させることで流動性を向上させる¹⁰⁾。したがって、水セメント比や骨材・混和剤等の量などによって、練上がり直後の電気化学特性は異なると予想される。さらには、経過時間による液相のイオン濃度の変化や、

電荷を持つ混和剤粒子の量によって電気化学特性が経時的にも変化すると予想される。本報では、このような考え方に基づいて、モルタルフローおよびモルタルフローの経時変化と電気化学特性の相関を実験的に分析することを目的とした。

2. 実験の概要

2.1 実験の種類

図-1に実験の種類および手順を示す。実験 A, B では、交流インピーダンスとフロー値を練混ぜ開始からの経過時間(材齢 d)が同一となるようにした。実験 A では練上がり直後を想定し、実験 B では工事現場までの運搬中を想定して、計測の合間には練返しを継続した。実験 C では、打込み後に試験体を静置した。

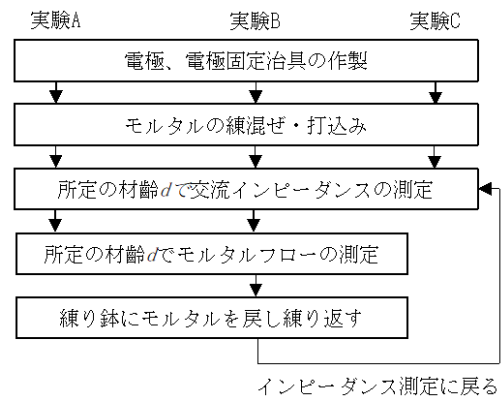


図-1 実験の種類および手順

2.2 実験の因子と水準

表-1に実験の因子と水準を、表-2にモルタルの計画調合を示す。実験 A では水セメント比、砂とセメントの質量比(以下、砂セメント比)、AE 減水剤添加量によ

*1 宇都宮大学 大学院 地域創生科学研究科建築学プログラム大学院生 (学生会員)

*2 宇都宮大学 地域デザイン科学部建築都市デザイン学科准教授 博士(工学) (正会員)

*3 宇都宮大学 工学研究科ものづくりセンター助教 博士(工学)

ってモルタルフローを変化させて各調合のインピーダンスを比較した。実験 B, C では水セメント比を一定とし、砂セメント比によって練上りのフロー値を変化させ、各調合におけるインピーダンスを比較した。

2.3 実験の手順

実験は、次の (1) ~ (4) の手順で行った。

(1) インピーダンス計測用の電極

図-2 に試験体の断面図を示す。厚さ 0.3mm のステンレス板 (SUS 304) を 40mm×15mm に切断し、電極として用いた。モルタルに触れる部分の上部 1cm にアクリル樹脂の塗膜を形成し、交流インピーダンス計測値がブリーディング水による影響を受けないようにした。電極間距離が試験体間で一定となるように、厚さ 5mm のアクリル板に電極を差し込んでエポキシ樹脂で固定した。

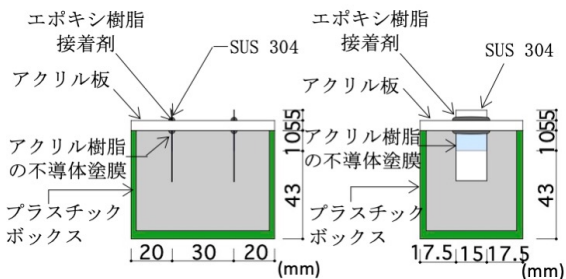


図-2 試験体の断面図

(2) モルタルの練混ぜ・打込み

モルタルの材料は、普通ポルトランドセメント (密度: 3.16g/cm³, 比表面積: 3340cm²/g), 静岡県産山砂 (密度: 2.58g/cm³), 水道水 (20℃), リグニンスルホン酸系 AE 減水剤を用いた。練混ぜはモルタルミキサーを使用して、JIS R 5201 を参考に、次に示す手順で行なった。

- 1) 計量した細骨材とセメントを練り鉢に入れ、低速で 30 秒間練り混ぜる。
- 2) 練混ぜ水を練り鉢に注ぎ入れ、低速で 60 秒間練り混ぜる。
- 3) 練混ぜを休止し、さじでパドルや練り鉢に付着したモルタルを練り鉢中心にかき落とす。
- 4) 高速で 60 秒間練り混ぜる。

練混ぜ後は、プラスチックボックス (70mm×49mm×53mm) に打ち込み、電極を固定したアクリル板で上から蓋をするようにして試験体を作製した。なお、実験 C の試験体では、電極固定治具とプラスチックボックスをポリエチレンテープで固定した。

(3) 交流インピーダンスの測定

図-3 に交流インピーダンス測定の概要を示す。手順 (1) で作製した電極に、4 端子対法¹⁾に基づく 4 端子プローブを接続し、インピーダンスアナライザで計測した。

表-1 本実験の因子と水準

因子	水準
水セメント比 W/C(%)	40, 50, 55
AE 減水剤添加量(C×%)	実験 A : 0, 0.3, 0.6, 1.0 実験 B, C : 0
砂セメント比 S/C(%)	実験 A : 100, 130, 160, 180, 220, 240, 270, 290, 340 実験 B, C : 200, 275, 350
計測時の材齢 d(時間)	実験 A : 0 実験 B : 0~3 まで 30 分ごと 実験 C : 0~3 まで 30 分ごと, 4~24 まで 1 時間ごと, 48, 72
繰り返し	有り, 無し

表-2 本実験で使用したモルタルの調合表

名称	水セメント比 W/C (%)	砂セメント比 S/C (%)	AE 減水剤 (C×%)
A	40	100	0
		130	
		160	
		240	
		290	
	50	180	0
		220	
		240	
		290	
		340	
B, C	55	200	-
		275	
		350	
		240	
		270	
		290	

表-1 に示す所定の材齢 d ごとに、印加電圧 1V で 4Hz

から 5MHz まで周波数掃引し、インピーダンス ($|Z|$; Ω) と位相角 (θ ; degree) を測定した。測定は、室温 20°C 一定の屋内で行った。

(4) モルタルフローの測定

表-1 に示す所定の材齢 d ごとに、室温 20°C 一定にて、JIS R 5201 に準じてモルタルフローを測定した。測定後は、試料を練り鉢に戻し、次の測定までの間、ホバート型ミキサーで低速で練り返し続けた。

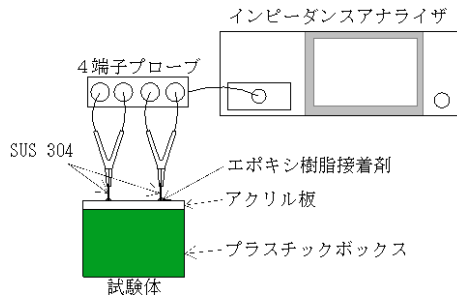


図-3 インピーダンス測定の概要

3. 練上りのフロー値と交流インピーダンスの相関性

3.1 繰り返し再現性についての検証

構築した実験系の繰り返し再現性を確認するために、同一の調合、同一の材齢の試験体において、交流インピーダンスの測定を複数回繰り返した。図-4 に実験 A における繰り返し計測の結果例を示す。砂セメント比が 100% のモルタルのナイキストプロットは概ね重なっており、同一の値であった。電極の曲がりによる外れ値 (外れ値数/全データ数=21/126) は、分析から除外した。

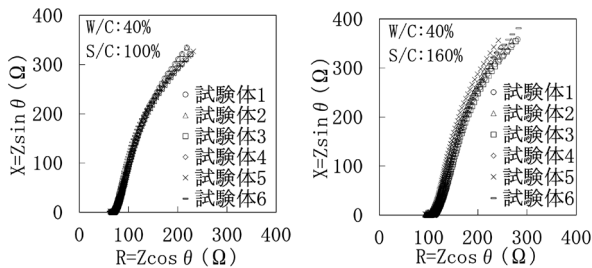


図-4 同一水準の試験体 6 体のナイキストプロット
(左 : S/C=100%, 右 : S/C160%)

3.2 AE 減水剤を混和しない調合における分析

(1) 考え方

AE 減水剤を添加しない調合では、モルタルの流動性は砂の量によって変化する。ここで、セメントペースト分よりも相対的に電気を通しにくい砂の割合が増加すると、抵抗成分 (インピーダンスの実部) が増加する傾向になると考えられる。また、砂とセメントペースト分の界面も増加するので、容量成分 (インピーダンスの虚部) にも影響する可能性が考えられる。すなわち、原理的に

は、インピーダンスの各成分とフロー値には、フローの推定に役立つ相関があると予想される。

(2) 交流インピーダンスの絶対値 $|Z|$ に対する影響

以上の考えに基づき、図-5 に練上がり直後 (実験 A) の砂セメント比のみが異なる調合における $|Z|$ とフロー値の関係を、2 周波数で抜粋して示す。どちらの周波数でも、フロー値が増加すると $|Z|$ は減少した。減少の傾向は調合ごとにフローに対して線形であり、概ね近い勾配であった。このことから、AE 減水剤を混和しない条件下で、調合が既知であれば、交流インピーダンスの絶対値 $|Z|$ から、フローを推定できると考えられた。

(3) 交流インピーダンスの位相角 θ に対する影響

同様に、図-6 に実験 A における砂セメント比のみが異なる調合の θ とフロー値の関係を、2 周波数で抜粋して示す。調合および周波数によっては、若干の増加もしくは減少の傾向が観察されたが、明確な傾向を見出すことが難しかった。このことから、AE 減水剤を混和しない条件下で、調合が既知であっても、交流インピーダンスの位相角からフローを推定するのは難しいといえる。

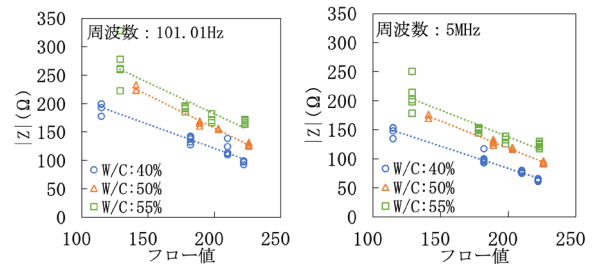


図-5 S/C のみが異なる調合の $|Z|$ とフロー値の関係

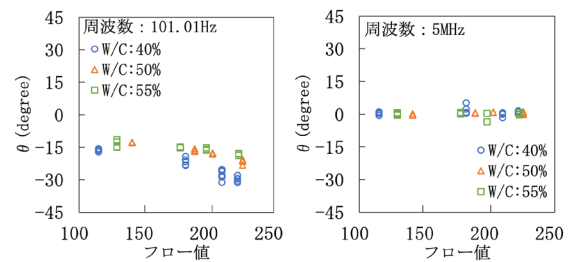


図-6 S/C のみが異なる調合の θ とフロー値の関係

3.3 AE 減水剤の影響

(1) 考え方

1 章に述べたように、電荷をもつ AE 減水剤は、練混ぜ水自体の導電性を上昇させ、抵抗成分 (交流インピーダンスの実部) が減少すると考えられる。また、セメント粒子を分散させた結果、液相の空間的配置が変化することも、電気化学特性に影響すると考えられる。

(2) 交流インピーダンスの絶対値 $|Z|$ に対する影響

そこで、AE 減水剤の添加量のみが異なる調合におい

て、練上がり直後（実験 A）における交流インピーダンスの絶対値 $|Z|$ を比較して図-7 に示す。どちらの周波数においても、AE 減水剤添加量増加に伴ってフローが増加すると、 $|Z|$ は減少した。減少の傾向は、調合ごとにフローに対して概ね線形であったが、水セメント比 50%、55%の調合では、フローの最大値で $|Z|$ が増加した。これは、AE 減水剤を過剰に添加したことで、型枠への打込み後に材料が分離し、比較的導電性の低いブリージング水が電極に触れたためと考えられる。これらのことから、材料分離が生じないかつ同一調合という条件下であれば、周波数をうまく選定することで、 $|Z|$ から AE 減水剤添加量によるフローの変化を概ね推定できると考えられた。

(3) 交流インピーダンスの位相角 θ に対する影響

同様に、図-8 に AE 減水剤の添加量のみが異なる調合における交流インピーダンスの位相角 θ を示す。どちらの周波数においても、フロー値が変化しても、位相角に変化はほとんどみられなかった。このことから、調合が同一であっても、位相角 θ から AE 減水剤添加量によるフローの変化を推定するのは難しいと考えられる。

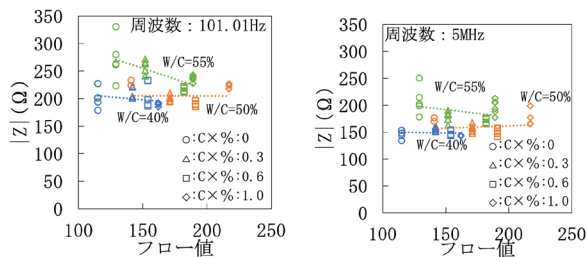


図-7 AE 減水剤添加量のみが異なる調合における $|Z|$ とフロー値の関係

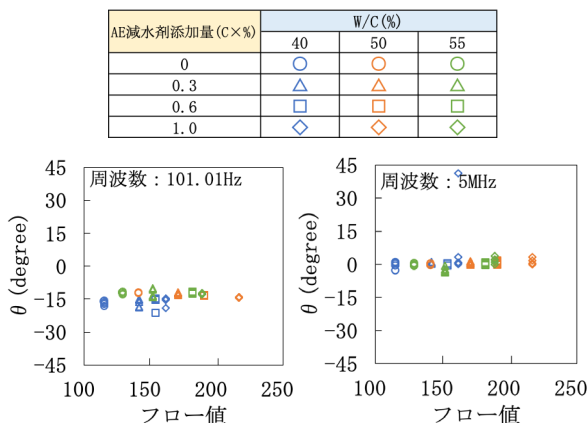


図-8 AE 減水剤添加量のみが異なる調合における θ とフロー値の関係

3.4 調合が未知の場合におけるフローの推定可能性

前節までの検討によると、AE 減水剤を添加せずに調合が既知、もしくは AE 減水剤を添加しているが調合が

一定、のいずれかの条件下であればフローが推定できると考えられた。これを踏まえて、AE 減水剤の添加量も含め、調合が未知な場合におけるフローの推定可能性を検討した。図-9 および図-10 に実験 A の全ての調合における交流インピーダンスとフローの関係をもとめて示す。 $|Z|$ では、調合が未知であってもある程度の相関が観察されたが、精度よくフローを推定するのは難しいと考えられた。位相角 θ は、低周波で若干の低下傾向があるようにも思われたが明確でなく、フロー推定に寄与しないと考えられた。

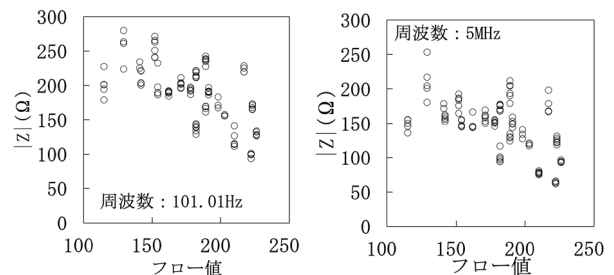


図-9 各調合の練上りのフロー値と $|Z|$ の関係 (実験 A の全データ)

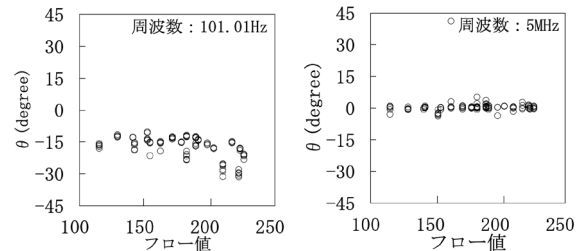


図-10 各調合の θ とフロー値の関係 (実験 A の全データ)

4. フロー値の経時変化と交流インピーダンスの関係

4.1 はじめに

3 章では練上がり直後のフロー値と交流インピーダンスの相関を分析した。これを踏まえて、4 章では、練上がりからの時間経過とともに変化するフローと電気化学特性との相関性を検討した。

4.2 フロー値の経時変化の確認

図-11 左に、練返しを継続した実験 B における各調合のフロー値の経時変化を示す。全ての調合で、時間経過とともにフロー値が減少した。また、砂セメント比 275% のモルタルでは材齢 2.5 時間、砂セメント比 350% のモルタルでは材齢 1.5 時間で、流動性が失われて粒状となり、フロー値が計測できなくなった。

4.3 モルタルのナイキストプロットの経時変化 (実験 B)

図-11 右に、練返しを継続した実験 B におけるナイキストプロットの経時変化を示す。時間経過とともに、す

なわち、フローの低下とともに、交流インピーダンスの実部 $|Z|\cos\theta$ が増加した。また、材齢180分で実部は大幅に増加し、ナイキストプロットの形状も、直線に近い形状から高周波域に半円の一部を有する形状へと変化した。著者らが別途行った計測では、硬化セメントペーストやモルタルにおいて、上述のような高周波域に半円を有するナイキストプロットとなることが確認されている。また、既報¹²⁾でも、この傾向は多く報告されている。これらのことから、材齢180分以降における上述の変化は、凝結の始発などの現象を示唆するものと推測している。

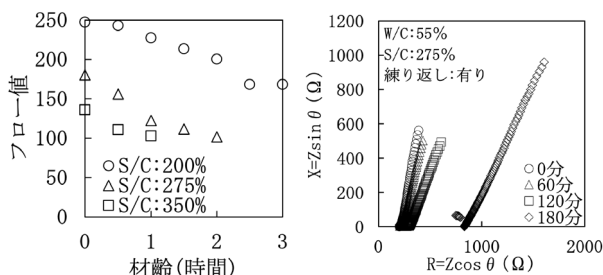


図-11 各調合のフロー値の経時変化(左), W/C=55%, S/C=275%の材齢別ナイキストプロット(右)

4.4 練混ぜ後数時間までの詳細な分析(実験B)

前節の結果は、運搬時を想定して練返しを継続した実験Bにおけるフロー値の経時的な低下に伴って、交流インピーダンスが変化したことを示唆する。そこで、より詳細な分析のために、練上がりから3時間までの短期間におけるインピーダンスの絶対値 $|Z|$ の経時変化を観察した。図-12に観察結果を示す。砂セメント比275%、350%の水準で $|Z|$ の増加が観察されたが、その増加のタイミングは、4.2節で述べたフローが計測できないほど流動性が失われた材齢とおおむね合致した。さらに、材齢3時間までである程度の流動性があった砂セメント比200%の水準では、 $|Z|$ に変化はなかった。これらのことから、流動性が過度に失われた場合に交流インピーダンスに変化がみられたものの、その原因は流動性そのものの変化ではなく、流動性が失われたことに付随して型枠に適切に打ち込めず、組織が粗くなったことによるものであると推察された。このような原因による交流インピーダンスの変化は、試験体作製の手順に依存しており、コンクリートのスランプなどと対応する流動性を推定するには有用でないと判断された。

4.5 交流インピーダンスとフローの関係(実験B)

前節の考察を補強するために、実験Bにおける交流インピーダンスとフローの関係を図-13に示す。前節の考察の通り、フロー値が100に近づき、試験体としての打ち込みが難しくなるにしたがって、 $|Z|$ は上昇した。一方で、打ち込みが容易に行えるフロー180以上の領域では、

フローが経時的に減少しても、 $|Z|$ に変化はなかった。また、前章までの傾向と同様に、フローが変化しても位相角には変化が見られなかった。

以上の4.4節および4.5節の考察から、交流インピーダンス計測によって、フロー値の経時変化を推定することは難しいと判断された。

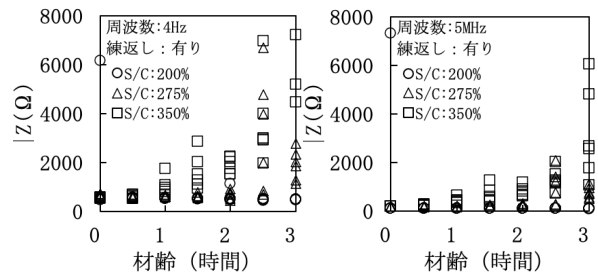


図-12 実験Bの各調合における $|Z|$ の経時変化

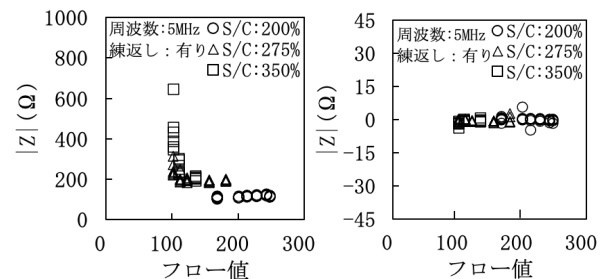


図-13 実験Bの各調合におけるフロー値と $|Z|$, θ の関係

4.6 練返しを行わない場合の経時変化(実験C)

前節ではモルタルが粒状となり、適切に打ち込めない状態となったことが原因で、交流インピーダンスに変化が生じたことを報告した。既報¹³⁾によると、モルタルを過剰に練返すと、セメント粒子の表面保護層が破壊され、表面保護層の復元と破壊の繰り返しにより、セメント粒子の溶解速度が増大し、水和物の核化と成長を加速させる。この考え方に基づくと、実験Bにおける練返し作業はセメントの水和反応を促進させ、型枠内に適切に打ち込めない状態を引き起こす要因の一つであったと考えられる。よって、ここでは、練返し作業が交流インピーダンスの変化に対して支配的な要因となっていて、練返し後の時間経過そのものによる交流インピーダンスの変化の有無は、分析できていないと言える。そこで、打ち込み後の静置した場合についても実験Cで検討した。図-14左に交流インピーダンスの3日までの経時変化を示す。4.3節に前述した通り、ナイキストプロットに凝結などに対応すると考えられる高周波域の半円が生じ、材齢が進むとともに半円が明確となった。物理的には、このような半円は材料内の界面の進展を表すものと解釈される¹⁴⁾ことから、水和の進展に伴ってパルクの導電性が小さ

くなるとともに、骨材界面の影響が顕在化したものと推測している。

4.7 練混ぜ後数時間までの詳細な分析 (実験 C)

図-14 右に、練返しの有無の異なるモルタルの交流インピーダンスの絶対値 $|Z|$ の経時変化を示す。ここでも、練返しを行わない場合の交流インピーダンスはほとんど変化がなかった。このことから、前述の考察と同様に練返しを行った場合の交流インピーダンスの変化が、流動性を直接的な原因とするものでないと判断された。

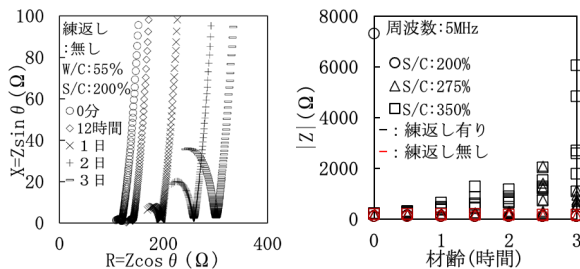


図-14 左：ナイキストプロットの経時変化 (実験 C)
右： $|Z|$ の経時変化 (実験 B, C の比較)

5. 結論

モルタルフローおよびフローの経時変化と電気化学特性の相関性を実験的に検証し、次の成果を得た。

- (1) AE 減水剤を添加せずに調合が既知、もしくは AE 減水剤を添加しているが調合が一定、のいずれかの条件下であれば、交流インピーダンスの絶対値 $|Z|$ から、練上がり直後のフロー値を推定できる。
- (2) 交流インピーダンスの位相角 θ は、フロー値が変化しても変化が観察されなかった。したがって、 θ からフローを推定することは難しい。
- (3) 調合が未知の場合、交流インピーダンスの絶対値 $|Z|$ とフローには若干の相関があるが、フローを正確に推定するのは困難である。
- (4) 練返しを継続したモルタルの交流インピーダンスは経時的に変化した。しかし、フロー試験および目視観察の分析から、変化の原因は打ち込み不良によるものであると考えられたので、交流インピーダンスから経時的に変化するフロー値を推定することは難しいと考えられる。
- (5) 練返しを行わずに静置したモルタルでは、交流インピーダンスの変化が小さかった。このことも、交流インピーダンスからフロー値の経時変化を推定することの難しさを示す傍証である。

謝辞

本研究実施の一部には科学研究費 (22H01634) を用いました。宇都宮大学大学院生・出平裕樹氏には実験をご助

力いただきました。関係者各位に謝意を表します。

参考文献

- 1) 日本建築学会：建築工事標準仕様書・同解説 JASS 5 鉄筋コンクリート工事, 11 節, 2022
- 2) 廣藤義和, 毛利彰仁, 宮本充也, 山田雅裕：アジテーター車のドラム内に設置したプローブによるコンクリート品質の連続管理, コンクリート工学, Vol.54, No.4, pp.353-361, 2016
- 3) 早野博幸：AI 技術を適用したコンクリートの練混ぜ過程におけるスランプ予測手法の開発, 日本建築学会技術報告集, Vol.27, No.65, pp.13-17, 2021
- 4) 胡桃澤清文, 名和豊春：モルタルの電気伝導度に及ぼす水セメント比と骨材量の影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.68, No.1, pp.171-177, 2015
- 5) 山崎慶太ほか：インピーダンス計測によるコンクリートの含水率・含有塩化物量の非侵襲測定に関する基礎的研究, 日本建築学会構造系論文集, Vol.76, No.668, pp.1773-1779, 2011
- 6) 宇内大樹, 佐伯竜彦, 斎藤豪：セメント系硬化体の等価回路モデルに及ぼす塩化物イオンの影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.71, No.1, pp.295-301, 2017
- 7) 白石真由奈, 八代うらら, 山田勉, 伊代田岳史：電気抵抗を用いたフレッシュコンクリートの材料分離評価法の開発, 第 75 回セメント技術大会講演要旨, pp.58-59, 2021
- 8) 阿保寿郎ほか：電気的な特性値を用いたコンクリートの凝結の進行の把握に関する基礎実験, 土木学会第 65 回年次学術講演会講演概要集, pp.1015-1016, 2009
- 9) 大門正機：セメントの科学, p.49, 1995, ISBN: 4-7536-5206-8
- 10) 名和豊春：高性能 AE 減水剤の作用機構と使用コンクリートの調合, コンクリート工学, Vol.37, No.6, pp.8-14, 1999
- 11) 板垣昌幸：電気化学インピーダンス法 原理・測定・解析, 丸善出版, pp.35-36, 2012
- 12) 染谷望, 星芳直：モルタルのインピーダンススペクトルに観察される容量性半円と細孔構造の関係, Zairyu-to-Kankyo, Vol.68, No.10, pp.270-273, 2019
- 13) 高橋恵介, Thomas A Bier, 平野義信, 戸田靖彦：攪拌によりセメントモルタルの流動性や水和特性が変化する原因およびそのメカニズム, コンクリート高学年字論文集, Vol.35, No.1, pp.31-36, 2013
- 14) (社)電気化学会：Q & A で理解する電気化学の測定法, 株式会社みみずく舎, pp.60-63, 2012