

セメント硬化体中の毛細管空隙空間構造と電気伝導率の対応

内藤 大輔¹・五十嵐 心一²・柴山 舞³

¹正会員 JFEエンジニアリング株式会社 鋼構造本部 (〒230-0045 横浜市鶴見区末広町2-1 1号館6F)
E-mail: naito-daisuke@jfe-eng.co.jp

²正会員 金沢大学教授 理工学域環境デザイン学類 (〒920-1192 金沢市角間町)
E-mail: igarashi@t.kanazawa-u.ac.jp

³学生会員 金沢大学大学院自然科学研究科社会基盤工学専攻 (〒920-1192 金沢市角間町)
E-mail: gos@stu.kanazawa-u.ac.jp

セメントペースト供試体の電気伝導率を測定し、反射電子像の画像解析により明らかにされた粗大な毛細管空隙の空間構造の特徴との対応性を調べた。粗大な毛細管空隙構造は系全体の空隙量およびその連結性を反映し、その空間統計学に基づく特徴量は電気伝導機構と関係づけられる。また、鉱物質混和材の種類によって電気伝導率の低下の傾向が異なり、粗大毛細管空隙の空間構造と物質透過性の相関性が低下する。これは微細な毛細管空隙の連結性が混和材混入により低下するためと考えられる。

Key Words : coarse capillary pores, spatial structure, conductivity, percolation, FKG inequality

1. 序論

持続可能性をひとつのキーワードとする今日においては、新設既設を問わずコンクリート構造物の合理的な維持管理法を確立することは、環境負荷低減の一端を担う解決策として重要な意義を有する。これには二つの側面からのアプローチが必要で、一つはLCM (Life Cycle Management) の観点からの材料設計を含めたコンクリート構造物の設計法の確立であり、もう一つは既に存在している劣化を生じているコンクリートの現有性能の適切な評価方法の確立である。これらを統合して、組織形成過程と劣化過程が時系列的な視点から整理されるならば、これまで個々に論じられてきた環境負荷低減策が、工学的もしくは技術的な信頼性の裏付けのもと、体系化されたコンクリート構造物の維持管理法として確立されることが考えられる。

多孔質材料であるコンクリートの現有性能は、材齢を問わず基本的にその空隙構造やひび割れ特性によって強く影響を受け、これを調査、評価するために数多くの手法が用いられてきた¹⁾。それらのうち、反射電子像の画像解析法は、セメントの水和反応過程やコンクリート中の微視的構造の局所的な特徴を定量評価することを目的として発展し²⁾、現在では組織観察の一般的な手段とし

て広く普及している。しかし、これまでは観察手法そのものの発展と組織形成過程の解明、すなわち水和反応過程の微視的な見地からの評価に主眼が置かれてきており、これを既設コンクリートの現有性能の評価、もしくは劣化原因の推定など、コンクリートの耐久性に関する診断を目的として使うことに関しては、必ずしも多くの展開がなされてきたわけではない。

既に組織観察および評価の手法として確立している反射電子像の画像解析法を診断目的に使うことを考えた場合、画像として観察されている特徴が、診断の対象とする性能と直接関連付けられ、性能の相違を反映しうるものであることを明らかにしておく必要がある。すなわち、ナノメートルから数mmといった非常に広範囲にわたるコンクリート中の空隙のうち、ある特定倍率で特定範囲の寸法の比較的粗大な空隙のみを観察したとき、この特徴から、本質的にはより広範囲の空隙構造に影響を受けると考えられる物性や劣化の程度を推定することの妥当性が明確にされねばならない。たとえば、著者ら³⁾は反射電子像の画像解析法の主たる評価対象である粗大な毛細管空隙の空間構造とセメントペーストの強度発現特性の関係を明らかにし、ゲル空隙比や連続した固体構造の形成との整合性から、反射電子像の画像解析結果が系全体の力学特性に関係づけられることを示している。

表-1 セメントの化学成分 (m/m%)

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Cl ⁻
65.86	20.55	5.21	2.44	0.91	0.41	0.27	2.33	0.006

一方、コンクリートの耐久性を決定づける物質透過性もしくは移動特性は、卓越的な透過経路である毛細管空隙の総量だけでなく、その空隙構造の幾何学的特徴、たとえば連続性や屈曲性に影響を受けることは容易に推察される。しかし、空隙の連続性や連結性（本研究においては、連続性：任意方向にその相が途切れることなく連なる場合、連結性：同相として連続していることを直接確認はできないが、これをつなぐと考えられる同相の経路が存在する場合と定義する。）および屈曲性などは、3次元構造を観察して初めて決定される特徴であり、2次元画像からこれを詳細に直接論ずることはできない。このため、たとえば古くから用いられている水銀圧入法を用いて、加圧過程と減圧過程の圧入曲線の特徴から空隙の3次元的な連続性を判断したり⁴⁾、水銀圧入曲線の解釈にパーコレーションの考え方を適用して、空隙の連続性を評価することがなされている⁵⁾。さらには、近年では、3次元構造を直接観察できるX線CT法を用いて、コンクリート中の空隙を直接観察して、その連続性を明らかにしようとする試みも積極的に進められ⁶⁾、今後は3次元実構造の詳細や、既往の実験技術にて明らかにされた空隙構造との整合性などの解明が期待される。

しかし、その一方で、2次元情報であってもステレオロジーの考え方に基づくならば⁷⁾、観察された画像は3次元構造の任意の断面に現れる特徴を再現し、3次元構造の一端に関する有意な情報を与えていることになる。このため、2次元断面という複数の標本によって、母集団たる3次元構造の特徴量を推定し、これと3次元構造に関わる物質透過性の対応を明らかにすることは、2次元画像の取得の容易さと汎用性を考慮すれば、コンクリートの一つの性能診断手段として十分に意義のあることと考えられる。実際、たとえばWongら⁸⁾は、反射電子像中の毛細管空隙量やその比表面積が、透水性や吸水性と良好な相関性を有することを示し、反射電子像中にて観察される毛細管空隙構造の特徴が物質透過性に関連付けられることを明らかにしている。しかし、このような展開は、その一方において、多孔質材料に成り立つと予測されるある種の累乗則のフィッティングを行っただけであり、実際の空隙構造の具体的な特徴との関連において、物質透過や移動機構を明らかにしているとは言い難いとの指摘もある⁹⁾。

本研究の目的は、そのような毛細管空隙構造とマクロなレベルで測定された物性との相関性の特徴を、微視的なレベルにおける幾何学的特徴と関連付けながら論ずることにある。すなわち、セメントペースト中の毛細管空

隙構造を対象とし、反射電子像から求められる毛細管空隙の空間構造に関する定量的な特性値と、物質移動経路である空隙の幾何学的特徴（空隙の総量と連結性や屈曲性）を反映する電気伝導率との対応を明らかにする⁹⁾。水セメント比の相違および混和材の混入が電気伝導率に及ぼす影響を明らかにし、画像情報としては現れない分解能以下の微細な空隙も含めた毛細管空隙全体を経路とする電気伝導メカニズムに関して考察する。そして、微細な空隙と粗大な空隙の間には互いを連結経路として利用しあう相関性が仮定できることを利用して、直接観測はできない微細な毛細管空隙の連結性を電気伝導率の測定結果から帰納的に推定する。以上によって、簡便な試験方法として実績を有し、コンクリートの耐久性を検討するうえでの有用性や評価指標としての適用性などが詳細に検討されてきた電気伝導特性^{10), 11)}との対応のメカニズムを明確にし、反射電子像により同定された毛細管空隙の空間構造に関する相関関数が、物質透過性を評価する上で有用な情報であることを示すことを目的とする。

2. 実験方法

(1) 使用材料およびセメントペーストの配合

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）を使用した。使用したセメントの化学成分を表-1に示す。また、混和材として、市販のシリカフューム（密度=2.20 g/cm³、平均径=0.1μm、SiO₂=90.8%）、JISのII種に相当するフライアッシュ（密度=2.19g/cm³、SiO₂=70.9%、比表面積=3450cm²/g）を用いた。

普通セメントペースト供試体の水セメント比は0.25、0.40、0.50および0.60と変化させた。混和材混入セメントペーストの水結合材比は0.40とし、シリカフュームおよびフライアッシュのセメントに対する置換率をそれぞれ10%および15%とした。なお、水セメント比が0.25の普通セメントペーストおよびシリカフューム混入セメントペーストに対しては、ポリカルボン酸系の高性能AE減水剤を結合材質量に対しそれぞれ0.5%および1.0%を使用した。

(2) 反射電子像観察試料の作製

JIS R 5202 および JSCE-F506 に従い、直径 50mm、高さ 100mm の円柱供試体を作製した。打設後 24 時間にて脱型し、所定材齢まで 20°C にて水中養生を行った。材齢 1、7、28 および 91 日において、円柱供試体の中心部から厚

さ 10mm 程度の板状の試料を切り出した。なお、水セメント比が 0.60 のセメントペーストにおいては、試料採取位置に十分な注意を払えば、ブリージングの影響を受けない試料採取が可能であることを確認している¹²⁾。試料をエタノールに 24 時間以上浸漬して、内部の水分をエタノールに順次置換した後、t-ブチルアルコールによる置換を行った。t-ブチルアルコール浸漬の状態にて凍結真空乾燥処理を行った後、真空樹脂含浸装置を用いて、低粘度エポキシ樹脂を含浸させた。常温にて樹脂を硬化させた後、表面を耐水研磨紙を用いて注意深く研磨し、さらに、ダイヤモンドスラリーを用いて短時間の仕上げ研磨を行い、反射電子像観察試料とした。

(3) 反射電子像観察および画像解析

走査型電子顕微鏡を用いて、試料表面の無作為な位置にて、反射電子像をパーソナルコンピューターに 10 枚取り込んだ (加速電圧 25kV)。このときの観察倍率は 500 倍であり、1 画像は 1148×1000 画素から構成され、1 画素は約 0.22μm に相当する。取得した反射電子像に対し、ノイズ処理を目的としたフィルター処理を行った後、画像解析ソフトウェアに付属の動的しきい値法の機能を用いて 2 値化作業を行い¹³⁾、未水和セメント粒子相および毛細管空隙相の 2 値画像を取得して、以下の特性値および関数の計算を行った。なお、本観察にて抽出される毛細管空隙は画素寸法以上の大きさの空隙であることから、以後これを粗大毛細管空隙と称す。

未水和セメントおよび粗大毛細管空隙に関する 2 値画像に対して、その面積率を求め、対象の等方性、統計的均質性およびランダム性を仮定するモデルベースのステレオロジーの原則⁷⁾に従い、これをそれぞれの体積率に等しいとした。また、得られた未水和セメント粒子の体積率を用いて、式(1)より水和度 α_{BEI} を求めた¹⁴⁾。

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

ここに、

- VC_{BEI} : 未水和セメント粒子の体積率
- VC_0 : 初期 (配合時) のセメント体積率

(4) 空間相関関数とパラメーターの計算

粗大毛細管空隙を抽出した 2 値画像に対して、以下の空間分布に関する相関性を表す関数、およびそれらの関数から求められる物質透過に関わるいくつかのパラメーターの計算を行った。

a) 2 点相関関数

2 点相関関数は、ランダムに落とした線分の両端が、同一相上に載る確率を表す関数である。粗大毛細管空隙

相の領域を Y とし、任意の長さの線分の両端点 x_i ($i=1,2$) に関して次のような指示関数 $I^{(Y)}(x)$ を定義する。

$$I^{(Y)}(x_i) = \begin{cases} 1 & (x_i \in Y) \\ 0 & (x_i \notin Y) \end{cases} \quad (2)$$

$x_i \in Y$ である確率を $P\{I^{(Y)}(x_i)=1\}$ と書くことにすると、任意の長さ r の線分の両端 x_1, x_2 が同一相に載ることから、2 点相関関数 $S_2^{(Y)}(r)$ は式(3)で定義される¹⁵⁾。

$$S_2^{(Y)}(r) = \langle I^{(Y)}(x_1)I^{(Y)}(x_2) \rangle = P\{I^{(Y)}(x_1) = 1, I^{(Y)}(x_2) = 1\} \quad (3)$$

ここに、 $r=|x_2-x_1|$ であり、 $\langle \rangle$ は期待値を意味する。

2 点相関関数をもとにして、以下の 2, 3 の多孔質材料の物質透過に関わるパラメーターを求めた。

b) 2 点間直線経路相関関数

2 点相関関数を拡張して、任意の長さ r の線分全体が粗大毛細管空隙相 Y 上に載る確率関数を求め、これを 2 点間直線経路相関関数 $L_2^{(Y)}(r)$ とした¹⁵⁾。

$$L_2^{(Y)}(r) \equiv \langle I^{(Y)}(x_1) \cdots I^{(Y)}(x_j) \cdots I^{(Y)}(x_n) \rangle = P\{I^{(Y)}(x_1) = 1, \dots, I^{(Y)}(x_j) = 1, \dots, I^{(Y)}(x_n) = 1\} \quad (4)$$

ここに、点 x_j は線分の両端点 x_1 と x_n を結ぶ直線上の点であり ($1 \leq j \leq n; j=1, 2, \dots, n$)、このとき、関数の変数である線分の長さは $r=|x_n-x_1|$ である。

c) パラメーター λ

2 点相関関数から直接求められる多孔質材料の物質透過性に関するパラメーターとして、式(5)にて定義される λ を求めた¹⁶⁾。式(5)より明らかなように、 λ は 2 点相関関数において、2 点が粗大毛細管空隙相 Y に載る確率が単純な体積率の積 (独立試行の当たり外れ確率) よりも大きいという正の相関を示す相関範囲の曲線下の面積である。

$$\lambda = \int_0^\infty [S_2^{(Y)}(r) - \{S_2^{(Y)}(0)\}^2] dr \quad (5)$$

d) パラメーター ζ

2 点間直線経路相関関数の原点に関する 1 次モーメントを求め、それを粗大毛細管空隙が直線的に連続しうるときの平均距離を表すパラメーター ζ とした (式(6))。

$$\zeta = \int_0^\infty r L_2^{(Y)}(r) dr \quad (6)$$

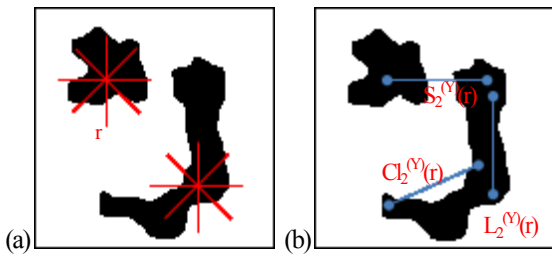


図-1 放射線テンプレートと各相関関数の概略図
(a)放射線点プレート (b)各相関関数

e) パラメーターξ

上述の2点相関関数の定義において、一定長さの線分の両端が同一相に載る場合には、同一のクラスター（連結領域内）上に載る場合と異なるクラスター（非連結領域）上に載る場合がある。前者の確率を2点相関関数と同様の考え方にに基づきクラスター相関関数 $Cl_2^{(Y)}(r)$ として定義し¹⁷⁾、この関数から着目相が屈曲しながらも連続経路を持ちうる程度（相関距離）を表すパラメーターとして、式(7)にて定義されるξ²を求めた。

$$\xi^2 = \frac{\int_0^\infty Cl_2^{(Y)}(r) \cdot r^2 \cdot dr}{\int_0^\infty Cl_2^{(Y)}(r) \cdot dr} \quad (7)$$

a)およびb)の相関関数を求めるため、8方向の放射線テンプレートを用いた。粗大毛細管空隙を抽出した2値画像上の任意の位置（5000格子点）に、長さrの放射線長さを持ったテンプレートを載せ、原点と各方向の放射線の先端もしくは放射線全体が粗大毛細管空隙相上に載るか否かを判定した。また、クラスター相関の場合は、その演算において同一クラスターであるかどうかの判定を行った。放射線の長さは0から350画素まで変化させた。図-1に放射線テンプレートと各相関関数の幾何学的意味を模式的に示す。

(5) 強熱減量および不溶残分試験

(1)と同様に作製および養生を行った供試体から所定材齢にて試料を採取し、JIS R 5202に従って強熱減量および不溶残分を求めた。

(6) ポゾラン反応度および結合材反応度の推定^{18),19)}

未反応シリカフェウムおよび未反応フライアッシュ量を不溶残分試験から求め、不溶残分値を強熱減量値で補正し、セメントペーストの固体分の質量に対する未反応シリカフェウムおよび未反応フライアッシュ量を求めた。初期のシリカフェウムの質量との差から、以下の式によりポゾラン反応度(R)を求めた。なお、フライアッシュ混入セメントペーストにおいては、アルミナ分の反応

も生じるがその影響は小さいと考え、本研究ではこれを考慮しなかった。

$$R = \left[\left(\frac{IS_0}{1-IG_0} \right) - \left(\frac{IS_t}{1-IG_t} \right) \right] / \left[\left(PE \cdot \frac{IS_{PO}}{1-IG_{PO}} \right) \right] \quad (8)$$

$$IS_0 = (1 - PE) \cdot IS_{CE} + PE \cdot IS_{PO} \quad (9)$$

$$IG_0 = (1 - PE) \cdot IG_{CE} + PE \cdot IG_{PO} \quad (10)$$

ここに、

- IS₀ : 初期のセメントペーストの不溶残分
- IS_t : 材齢日のセメントペーストの不溶残分
- IG₀ : 初期のセメントペーストの強熱減量
- IG_t : 材齢日のセメントペーストの強熱減量
- PE : ポゾラン材料の置換率
- IS_{PO} : ポゾラン材料の不溶残分
- IS_{CE} : セメントの不溶残分
- IG_{PO} : ポゾラン材料の強熱減量
- IG_{CE} : セメントの強熱減量

(7) 全毛細管空隙率の推定²⁰⁾

得られたポゾラン反応度および(3)にて求めた水和水和度を用いて、Powers & Brownyardの水和反応モデル²¹⁾に基づき全毛細管空隙率を求めた。セメント1ccの反応にともない生成されるセメントゲル体積は2.1ccであるとし、セメントゲルの空隙率は28%で飽和していると仮定している。なお、ポゾラン反応は、以下の反応式に従うと仮定した²²⁾。



ポゾラン反応により生成されたC-S-Hの構造は、セメントの水和反応によるものとは異なると考えられるが、本研究においては同様のゲル空隙率を有するものと仮定した。計算により求められた全毛細管空隙率から反射電子像観察により得られた粗大な毛細管空隙の体積率（粗大毛細管空隙率）を差し引き、その差を画像解析にては検出されない分解能以下の微細な毛細管空隙によるものとし、これを微細毛細管空隙率と称す。

(8) 電気伝導率の測定

電気伝導率は毛細管空隙量とその空隙の連続性、連結性を反映し、拡散係数や透水係数とも類似の式で関係づけられる²³⁾。直流回路による電気伝導率の測定をJSCE-G571およびASTM C 1202に準じて行い、これを物質透過性を表す物性値とみなした²³⁾。JIS R 5202およびJSCE-F506に従い直径100mm、高さ200mmの円柱供試体を作

製した。材齢 1, 7, 28, 91 日の前日にて、円柱供試体から直径 100mm, 高さ 50mm 程度の円盤型試料を切り出し、供試体側面にエポキシ樹脂の塗布を行った。樹脂の硬化後、3 時間の真空飽水処理を行い、その後 21 時間、蒸留水中に静置した。飽水処理の終了した試料に対し、直流電源により 30V の電圧を負荷し、このときの電流値から電気伝導率 σ を算出した。ただし、材齢 1 日の試料に関しては、脱型後ただちに樹脂の塗布を行い、毛細管空隙の完全飽和状態を仮定して、飽水処理を施さずに電気伝導率の測定を実施した。

$$\sigma = \frac{I \cdot L}{V \cdot A} \quad (12)$$

ここに、

- I : 通電開始 15 分後の電流値 (amps)
- L : 供試体長さ (cm)
- V : 電圧値 (V)
- A : 供試体の投影面積 (cm²)

表-2 推定した細孔溶液の電気伝導率 ($\times 10^4 \mu\text{S/cm}$)

配合	材齢 (日)			
	1	7	28	91
W/C=0.25 OPC	9.688	11.525	12.358	13.000
W/C=0.40 OPC	6.320	7.566	8.134	8.572
W/C=0.50 OPC	5.154	6.169	6.641	6.999
W/C=0.60 OPC	4.364	5.225	5.613	5.921
W/B=0.40 FA	6.073	7.656	7.767	6.204
W/B=0.40 SF	5.734	4.564	4.517	4.280

測定された電気伝導率は、細孔溶液の電気伝導率に依存する。これを考慮するために、表-1 に示したセメントの物性および Taylor のモデル²⁴⁾、さらに得られた水と度およびポゾラン反応度を用いて、細孔溶液中の K⁺および Na⁺イオンの量を算出した。Snyder ら²⁵⁾のモデルを使用し、細孔溶液の電気伝導率 σ_0 を推定した。なお、高性能 AE 減水剤の添加にともなう細孔溶液の組成の変化²⁶⁾および内部乾燥による細孔溶液の濃縮の影響は考慮していない。推定した細孔溶液の電気伝導率を表-2 に示す。測定された電気伝導率 σ を細孔溶液の電気伝導率 σ_0 で除すことにより正規化した。以後この正規化された電気伝導率(σ/σ_0)を単に電気伝導率と称することにする。

3. 実験結果

(1) 普通セメントペーストの電気伝導率と毛細管空隙率の関係

図-2は電気伝導率の材齢の進行にともなう変化を示したものである。電気伝導率は材齢の進行とともに低下し、特に、水セメント比の高いセメントペーストほど、初期の低下割合が大きい。また水セメント比が低いものほど電気伝導率は低く、水セメント比0.25では、材齢7日以後の電気伝導率の変化はかなり小さい。

図-3はすべての材齢にて測定された電気伝導率と全毛細管空隙率との関係を示したものである。両者の間には2直線で近似できるような相関性が認められ、全毛細管空隙率が0.35程度より大きくなると、電気伝導率が急激に増大している。全毛細管空隙率がある値に達するまでは、系全体として連続する経路があまり増えないので電気伝導率の増大割合も小さい。しかし、系の境界をつなぐ連続経路が必ず存在するパーコレーションしきい値に相当するような空隙率を超えるようになると、いたるところに連続経路が形成され、電気伝導率は急激に増大すると考えられる¹⁷⁾。水セメント比が高いセメントペーストの材齢1日程度では、組織はかなり多孔質であり、ほとんどの空隙が連結するようなネットワークが存在する

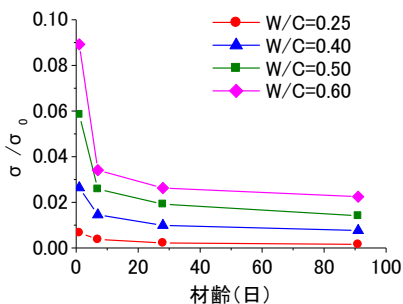


図-2 電気伝導率の経時変化

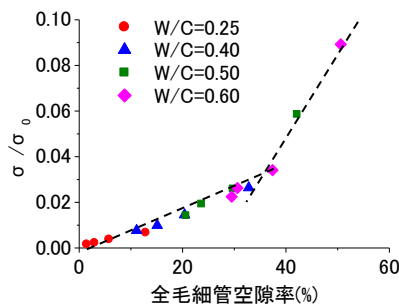


図-3 電気伝導率と全毛細管空隙率の関係

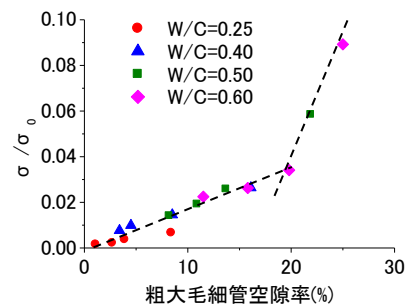


図-4 電気伝導率と粗大毛細管空隙率の関係

ために電気伝導率が著しく大きくなったと考えられる。しかし、その一方で、材齢がある程度経過した後もすべての毛細管空隙が電気伝導経路として関与しているとは考えにくく、また、一般の既設コンクリートや劣化コンクリートに対して、水和度を既知として全毛細管空隙率を知ることも困難である。よって図-3の結果は、電気伝導率が全毛細管空隙率に強く影響を受けることを示すが、このような相関性の評価方法を直接、既設構造物の診断目的に使用することは困難であると考えられる。

図-4は同様に全材齢の電気伝導率と反射電子像の画像解析にて同定された粗大毛細管空隙率の関係を示したものである。図-3と同様の2直線で近似できるような相関傾向が認められ、電気伝導率が急激に増大し始める粗大毛細管空隙率は0.20程度へと減少する。この電気伝導率が急激に変化する毛細管空隙率の値は、これまで提示されてきたセメントペーストの毛細管空隙のパーコレーションしきい値²⁷⁾により近い。このことは、粗大毛細管空隙率で評価を行うことが、電気伝導経路として寄与しない空隙を、より含まない側の評価になっていることを示すと考えられる。また、全毛細管空隙のうちの一部でしかない粗大毛細管空隙率と電気伝導率の間にも、全毛細管空隙率と同様の相関性が認められることは重要な意味

を持つ。その粗大毛細管空隙率を調べれば物質透過性が推定できることを示唆し、初期配合が不明の場合も含めて、既設コンクリートの性能評価の有用な情報になると期待される。

図-5は各材齢で測定された粗大毛細管空隙率と全毛細管空隙率の関係をまとめてプロットしたものである。両者の間には直線で近似されるような相関性が認められ、全体としては、画像解析にて同定された粗大毛細管空隙率は全毛細管空隙率の約1/2に相当し、低い水セメント比では若干それよりも割合が大きい。また、この粗大な毛細管空隙径の範囲は、毛細管空隙構造の連続性を反映するとされる水銀圧入法のしきい径（この径以下の侵入可能な連結経路網に最初に達し、系全体でパーコレーションが実現されるしきい径）²⁸⁾よりも明らかに大きい。よって、図-3および図-4においてともに電気伝導率との間に類似の相関が認められることは、両空隙率間に線形的な対応が存在していて、前者は電気伝導に関与しないような空隙を含むため相関性の持つ意味が曖昧であるが、後者は全毛細管空隙の部分集合ではあるがすべて電気伝導に関与しうる空隙径範囲であって、それらが電気伝導に関わる重大な因子であることを示すと考えられる。

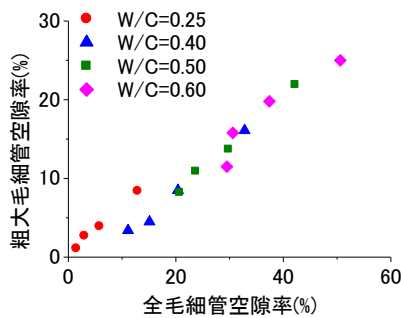


図-5 粗大毛細管空隙率と全毛細管空隙率の関係

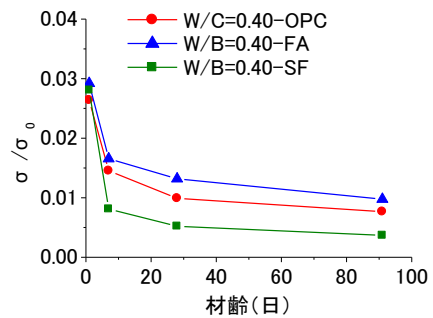


図-6 混和材混入セメントペーストの電気伝導率の経時変化

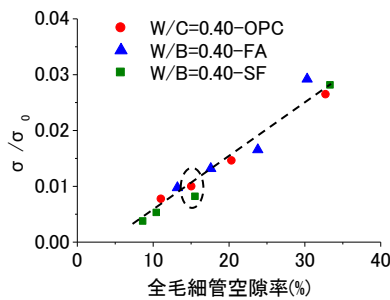


図-7 混和材混入セメントペーストの電気伝導率と全毛細管空隙率の関係

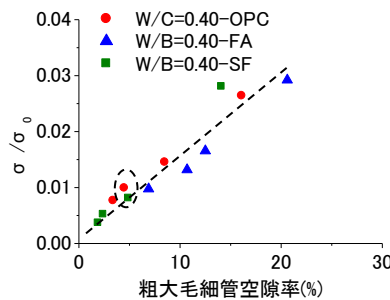


図-8 混和材混入セメントペーストの電気伝導率と粗大毛細管空隙率の関係

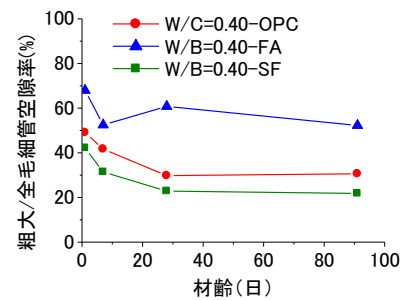


図-9 材齢の進行にもなう全毛細管空隙率に対する粗大毛細管空隙率の割合の変化

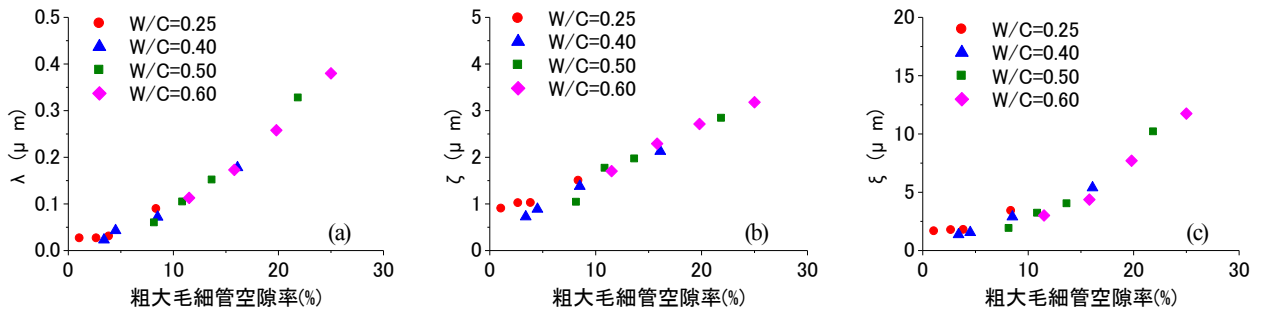


図-10 普通セメントペースト中の粗大毛細管空隙に関する各種パラメーターと粗大毛細管空隙率の関係
 (a) パラメーター λ (b) パラメーター ζ (c) パラメーター ξ

(2) 混和材混入セメントペーストの電気伝導率と毛細管空隙率の関係^{29),30)}

図-6は水結合材比が0.40の混和材混入セメントペーストの電気伝導率の材齢の進行にともなう変化を、普通セメントペーストと比較して示したものである。材齢7日からシリカフェウム混入セメントペーストの電気伝導率の方が小さい値を示すが、変化の傾向は普通セメントペーストと同様である。また、フライアッシュ混入セメントペーストの電気伝導率は普通セメントペーストよりも常に大きい。

図-7は全材齢にて得られた電気伝導率と全毛細管空隙率の関係を示したものである。混和材混入の有無に関わらず同一の直線で近似できるような相関性が認められる。また、図-8は同様に粗大毛細管空隙率との対応を示したものである。この場合も良好な相関性が認められるが、相関の程度は全毛細管空隙率に対する場合よりも小さく、特に、粗大毛細管空隙率の大きい範囲で相関が小さいようである。

図-9は全毛細管空隙率に対する粗大毛細管空隙率の割合の材齢の進行にともなう変化を示したものである。シリカフェウム混入セメントペーストにおける割合は、普通セメントペーストよりも若干低いが、材齢の進行にともなう変化の傾向は同様である。これに対して、フライアッシュ混入セメントペーストは、常に粗大毛細管空隙の占める割合が大きい。

4. 考察

(1) セメントペースト中の空隙構造の連続性の反映

図-4に示したように、普通セメントペーストにおいては、高水セメント比の若材齢のプロットを除くと、電気伝導率は粗大毛細管空隙率との間に直線的な関係で表されるような相関性を有していた。一方、図-8に示した混和材を混入した場合においても、同様に、電気伝導率と粗大毛細管空隙率の間には直線回帰で表される相関性が

存在していた。このような相関は式(13)に示すような単純な有効メディア理論の関係式で表され、Garboczi⁹⁾およびTumidajski³¹⁾も有効メディア理論に基づく単純な式が、セメントペーストの電気伝導率に適用できるとしている。

$$\sigma = \sigma_0 \beta \phi \tag{13}$$

ここに、 σ は電気伝導率、 σ_0 は細孔溶液の電気伝導率であり、 β は幾何学的な特徴を反映する係数、 ϕ は空隙率である。前述のように、全毛細管空隙率を空隙率として用いると、電気伝導に関与しないような閉塞空隙や孤立空隙も含みうることから、式(13)にて表されるような関係が成り立ったとしてもその意味が希薄であると指摘されてきた⁹⁾。しかし、粗大毛細管空隙率を採っても良好な相関性を失わず、ごく初期の高水セメント比の場合を除けば、電気伝導率と粗大毛細管空隙率の間に式(13)にて示されるような線形関係が存在する(図-4, 8)。このことから以下の2つの事実が示唆される。

まず第1に、分解能以下の微細な空隙が空隙量としては粗大毛細管空隙と同程度の量だけ存在していても、系全体の電気伝導率への寄与が小さいことを示している。そのような微細な空隙には必ずしも電気伝導経路として寄与しないものが多く、経路が途中で閉塞するなど連結性が低い空隙であると考えられる。

第2に、微細な毛細管空隙構造と粗大な毛細管空隙構造の相関性の存在が考えられる。セメントペースト中の電気伝導は、粗大な毛細管空隙と微細な毛細管空隙の互いのネットワークを通じてなされると考えられる。この場合、セメントペースト中の任意の2点の間に連続経路が存在して電気伝導が行われる確率は、毛細管空隙率を変数とする増加関数と考えられ、毛細管空隙率が大きいほど任意の2点間に電流が流れる確率は高い³²⁾。さらに、空隙構造に相関性の存在する距離内では、式(5)中の被積分関数からわかるように、空隙率に対応したランダム確率の積(当たり外れの確率)以上の確率で連続するこ

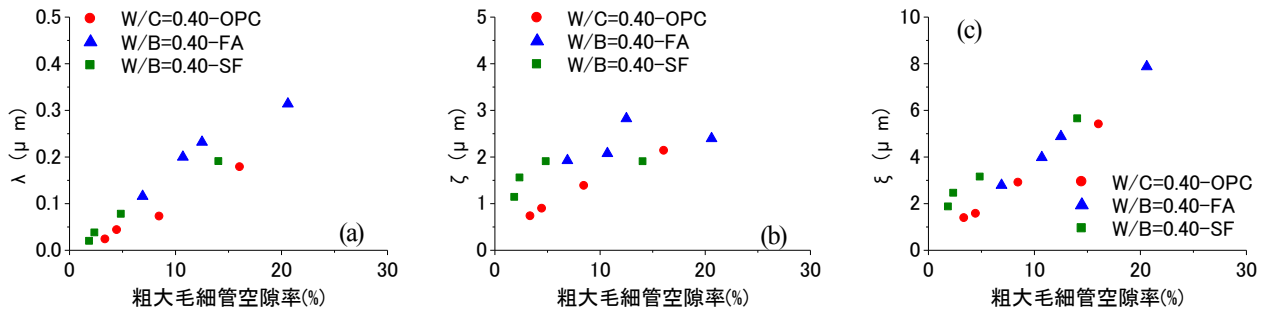


図-11 混和材混入セメントペースト中の粗大毛細管空隙に関する各種パラメーターと粗大毛細管空隙率の関係
(a) パラメーターλ (b) パラメーターζ (c) パラメーターξ

とが期待できる³³⁾.

図-10は普通セメントペースト中の粗大毛細管空隙に関する相関関数から求めたパラメーターλ, ζおよびξと粗大毛細管空隙率との関係をすべての測定データに対してプロットしたものである. いずれのパラメーターに対しても正の相関が認められ, 粗大毛細管空隙率が大きくなるほど, 粗大空隙の直線的な連続性や曲線経路を経ての連続性が大きくなることがわかる. 言い換えれば, 粗大毛細管空隙率が大きいのに, 粗大な毛細管空隙の連続性が低いという空間構造は形成されていない.

また, たとえば供試体中の任意の粗大空隙から他の粗大空隙まで経路を辿ることを考えた場合, 直線経路相関関数やクラスター関数にて評価できるような経路が存在しなかったとしても, 分解能以下の微細な毛細管空隙による経路が存在すれば, それを利用することができる. つまり, 粗大な空隙と微細な空隙の連結性を考えるとき, 互いに経路として他の空隙を利用しあい, 両者に排反性はないと考えられる. よって, 粗大毛細管空隙どうしに連結経路が存在するという事象(事象A)と, 微細毛細管空隙間に連結する経路が存在するという事象(事象B)を考えると, これらの事象間には相関性が存在することになる³²⁾. このような相関性が存在しうると考えられるときに成り立つFKG不等式と称される式(14)がセメントペーストにも適用できると考えるならば, 画像として直接評価することはできないが, 微細な毛細管空隙の連結性も微細毛細管空隙率に関する増加関数であることが帰納的に推察される.

FKG不等式; AおよびBが増加事象であるとき,

$$P_p(A \cap B) \geq P_p(A)P_p(B) \quad (14)$$

ここに, p : 占有確率であり, 全毛細管空隙率に相当する. 例えば $P_p(A)$ は, 全毛細管空隙率が p という条件のもとでの事象Aの生起確率を表す. つまり, 微細毛細管空隙率が大きいほど微細な毛細管空隙の連結性は高く,

粗大毛細管空隙構造に対して観察された特徴を打ち消すような構造が形成されていないと考えられる.

従来, セメント系材料の物質移動に関しては, 円筒仮定された毛細管空隙に対してハーゲンポワジューユ流れを考え, これに幾何学的な屈曲性を定義して, 物質移動や透水性などがモデル化されて論じられることが多い. たとえば, 前述のWongら⁸⁾も, 画像解析にて得られる粗大毛細管空隙の特徴を, 屈曲と収斂に関する係数で処理することによって, 毛細管空隙と物質透過性が関連付けられると説明している. しかし, その一方において, 画像解析手法が前提とする対象のランダム性を仮定するモデルベースのステレオロジーの立場に立てば, 空間内においてランダムに分布し, 形状や寸法が不均質で, 連結性(連続性)が非常に複雑な毛細管空隙構造に関して, 具体的に幾何学的特徴である屈曲性や断面収斂性を定義することには疑問も生じる. しかし, ランダム構造に見られる相関性に着目するならば, 対象となる空隙形状に関する仮定を必要とせず, 粗大毛細管空隙空間構造は物質透過性に関連付けられることになる. さらに, 粗大毛細管空隙率を空隙の量だけでなく, 連続性や連結性と対応する物性値と考えることができることになる. したがって, 粗大毛細管空隙空間構造における相関性のパラメーターを評価することは, コンクリートの耐久性を考える上で重要な意味を持つと考えられる.

(2) 混和材の影響

一般に鉱物質混和材を混入するとポズラン反応によって組織は緻密化し, 物質透過性が減少することが知られている. 本研究においては, フライアッシュ混入セメントペーストではそのような傾向は認められないが, シリカフュームの混入により電気伝導率は明らかに低下している. しかし, いずれの場合も全毛細管空隙率もしくは粗大毛細管空隙率と電気伝導率間には, 普通セメントペースト供試体と同様の相関性が存在し, 毛細管空隙率という特性値で物質透過性を表しうる関係が存在していた.

図-11は水結合材比が0.40の混和材混入セメントペーストの各材齢の粗大毛細管空隙の2点相関関数から求めた相関性パラメーターを普通セメントペーストと比較して示したものである。図-10に示した水セメント比が変化する場合とは対照的に、各パラメーターと粗大毛細管空隙率の間には明確な傾向が必ずしも認められない。相関性パラメーター λ は粗大毛細管空隙率との間に正の相関を持つが、同じ粗大毛細管空隙率であっても、混和材混入系の方が λ は大きい。粗大毛細管空隙が直線的に連続する場合の平均距離 ζ は、普通セメントペーストでは粗大毛細管空隙率の減少にともない直線的に減少し、材齢の進行に伴い粗大な空隙が充填、分断されていくことを示している。しかし、混和材を混入した場合は、粗大毛細管空隙率が変化しても ζ の変化はかなり小さく、概して混和材混入系の方が大きな値を示している。また、クラスター関数から求めた相関距離 ξ は、粗大毛細管空隙率との間に正の相関が認められるが、低い粗大毛細管空隙率のところでは、シリカフェーム混入系の値が大きくなっている。これらの結果より、混和材混入系では2点相関関数から求められる相関範囲は大きく、直線的な連続性および曲線経路を辿っての連続性が普通セメントペーストよりも大きい傾向があるといえ、このことは比較的大きな毛細管空隙が残存し続ける傾向があることを示している。

図-9から理解されるように、同材齢においてはフライアッシュセメントペーストの全毛細管空隙率が大きく、また材齢を通して全毛細管空隙率に対する粗大毛細管空隙率の割合が大きい。したがって、3.(1)にて述べたように粗大毛細管空隙が電気伝導に及ぼす影響は大きいことを考慮すれば、フライアッシュ混入セメントペーストの電気伝導率は大きくなると考えられる。しかし、実際には、図-8に示されるように、粗大毛細管空隙率が同じであれば、普通セメントペーストの電気伝導率と同様の相関性を示し、より大きな電気伝導率を示すようなことはない。このことは、フライアッシュ混入セメントペーストでは、微細な毛細管空隙率が普通セメントペーストに比べて大きくなったとしても、この微細な空隙径範囲の空隙は、連続性や連結性が低くなるような空間配置をとっていることを示すと考えられる。

また、シリカフェーム混入ペーストも、図-11に示したように、各種相関距離のパラメーターは、普通セメントペーストに比べて大きい傾向がある。たとえば、図-7および図-8において、全毛細管空隙率および粗大毛細管空隙率がほぼ等しい普通セメントペースト材齢28日とシリカフェーム混入セメントペースト材齢7日を比較すると(図中破線囲み部)、電気伝導率はほぼ等しい。これに対して、粗大毛細管空隙の連続性のパラメーター ζ および ξ は、シリカフェーム混入セメントペーストが大き

く、必ずしも電気伝導率と対応しない。このことは、粗大毛細管空隙径の範囲で連続性が大きくても、シリカフェーム混入系ではより微細な空隙径の範囲において不連続になり、全体の空隙経路の連結性も低下することを示している。要するに、混和材を混入した場合も、空隙の連結性は空隙率の増加関数であることには相違ないが、同じ空隙率が実現されていたとしても、微細な空隙レベルでの空隙の連結確率(式(14)における事象Bの確率)が、普通セメントペーストとは異なることを示し、空隙空間構造が異なることを示唆している。

以上の混和材混入系における粗大毛細管空隙構造の特徴とFKG不等式、および電気伝導率との対応から帰納的に類推される微細な毛細管空隙の特徴として、空間内に相関性を持たないよりランダムに分布した微細な空隙が多くなることを示している³⁴。このことはこれまで水銀圧入法の試験結果から指摘されてきたように、鉱物質混和材の混入により、細孔径分布がより小径側へシフトするという事実とも矛盾しない。また、鉱物質混和材を混入するとセメント粒子が反応しても、その部分が反応生成物により充填されずに残存するハドリー粒子が増えることも指摘されている³⁵。シリカフェーム混入系において、粗大毛細管空隙の連続性に大きな低下が認められなかったことに関しては、ハドリー粒子を計数している影響も考えられる。この粒子は連結経路を持たないことを考慮すると、そのような粒子を毛細管空隙として計数したことも、本実験において粗大毛細管空隙構造が物質透過性を反映する程度が低くなったことの一因と考えられるが、このハドリー粒子を個々に識別することは不可能である。

5. 結論

反射電子像の画像解析により得られるセメントペーストの粗大な毛細管空隙の空間構造を相関関数により評価し、電気伝導率との対応を検討した。水セメント比の変化および鉱物質混和材の混入が電気伝導率に及ぼす影響を、空隙の空間分布を特徴づける2, 3のパラメーターの変化の傾向により明らかにし、毛細管空隙の連結性に関して考察した。本研究にて得られた主な結果は以下のとおりである。

- (1) 普通セメントペーストの電気伝導率と全毛細管空隙率の間には、2直線で近似できるような相関性が存在する。また、粗大毛細管空隙に関しても同様な相関性が認められ、粗大毛細管空隙率により、物質透過性を評価できると考えられる。
- (2) シリカフェームを混入することにより、電気伝導率は低下するが、フライアッシュを混入した場合は、同材齢では普通セメントペーストよりも大き

な電気伝導率を示した。

- (3) 普通セメントペーストにおいては、粗大毛細管空隙率の全毛細管空隙率に対する割合は、線形的に近似できる関係が認められる。混和材混入系では混和材の種類によりその割合が異なり、フライアッシュ混入セメントペーストでは粗大毛細管空隙の割合は普通セメントペーストよりも常に大きい。シリカフェーム混入セメントペーストではその割合は小さい。
- (4) 普通セメントペーストにおいては、粗大毛細管空隙率は全毛細管空隙率および空隙の連続性および連結性を反映し、物質透過性を判断する物性値になる。
- (5) 空隙分布のランダム性とその相関性に着目すれば、空隙形状に関する仮定を行うことなく得られる反射電子像中の粗大毛細管空隙の空間相関関数が、物質透過性に関連付けられる点は有用である。
- (6) 普通セメントペースト中の粗大毛細管空隙と微細毛細管空隙を経路とする電気伝導に関して、互いの相関性を考慮すれば、毛細管空隙率が大きいほど微細な毛細管空隙の連結性も高いと推察される。
- (7) 混和材を混入しても、毛細管空隙率が空隙の連結性を反映することには変わりはないが、粗大毛細管空隙空間構造と電気伝導率の相関性は低下する。
- (8) 混和材混入系では、電気伝導率が空隙率の増加関数ではあるが、普通セメントペーストに比べて、微細な毛細管空隙の連結性は低下していると考えられる。
- (9) 粗大毛細管空隙構造の特徴と電気伝導特性により示唆される混和材混入セメントペーストにおける微細なレベルでの空隙構造のランダム性が増大することは、空隙の小径化という既往の知見とも矛盾しない。

謝辞：本研究を実施するにあたり、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，研究代表者：五十嵐心一）の交付を受けた。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) Ramachandran, V.S. and Beaudoin, J.J. (eds.) : *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology, Principles, Techniques and Applications*, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 2001.
- 2) Scrivener, K.L.: Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification, *Cement and Concrete Research*, Vol. 24, No.8, pp.935-945, 2004.

- 3) 米山義広, 五十嵐心一: 空間構造の変化から見たセメントペーストの強度発現特性, *コンクリート工学年次論文集*, Vol. 30, No. 1, pp. 555-560, 2008.
- 4) 吉田亮, 岸利治: 水銀圧入過程における内部空気泡の関与と水銀圧入の有効応力範囲に関する研究, *セメント・コンクリート論文集*, No.60, pp.68-75, 2006.
- 5) Garboczi, E. J.: Permeability, diffusivity, and microstructural parameters: A critical review, *Cement and Concrete Research*, Vol.20, No.4, pp.591-601, 1990.
- 6) Promentilla, M.A.B., Sugiyama, T., Hitomi, T. and Takeda, N.: Quantification of tortuosity in hardened cement pastes using synchrotron-based X-ray computed microtomography, *Cement and Concrete Research*, Vol. 39, No. 6, pp. 548-557, 2009.
- 7) Russ, J.C. and Dehoff, R.T.: *Practical Stereology*, second edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2000.
- 8) Wong, H.S., Buenfeld, N.R. and Head, M.K.: Estimating transport properties of mortars using image analysis on backscattered electron images, *Cement and Concrete Research*, Vol.36, No.8, pp.1556-1566, 2006.
- 9) 内藤大輔, 五十嵐心一, 柴山舞: セメントペーストの電気伝導率と粗大毛細管空隙空間構造の対応, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.31, No.1, pp.901-906, 2009.
- 10) 杉山隆文, 清水俊吾, Ritthichauy, W., 辻幸和: 電気泳動法を用いたモルタル硬化体の空隙構造の定量化とその考察, *土木学会論文集*, No.767/V-64, pp.227-238, 2004.
- 11) 皆川浩, 久田真, 榎原綾野, 齋藤佑貴, 市川聖芳, 井上浩男: コンクリートの電気抵抗率と塩化物イオンの見かけの拡散係数との関係に関する基礎的研究, *土木学会論文集*, Vol.66, No.1, pp.119-131, 2010.
- 12) 五十嵐心一, 米山義広: 若材齢におけるセメントペースト組織の特徴とその定量評価, *セメント・コンクリート論文集*, No.61, pp.115-122, 2007.
- 13) 高木幹雄, 下田陽久: 画像解析ハンドブック, 東京大学出版会, 2004.
- 14) Kjellsen, K.O. and Fjallberg, L.: Measurements of the degree of hydration of cement paste by SEM, 29Si NMR and XRD methods, *Proc. of Workshop on Water in Cement Paste & Concrete, Hydration and Pore Structure*, Skagen, Denmark, The Nordic Concrete Federation, pp.85-98, 1999.
- 15) Torquato, S. and Stell, G.: Microstructure of two-phase random media, the n-point probability functions, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 77, No. 4, pp. 2071-2077, 1982.

- 16) Coker, D. A. and Torquato, S.: Morphology and physical properties of Fontainebleau sandstone via a tomographic analysis, *Journal of Geophysical Research*, Vol.101, No.B8, pp.17497-17506, 1996.
- 17) 小田恒孝: パーコレーションの科学, 裳華房, 1993.
- 18) 小早川真, 黄光律, 羽原俊祐, 友澤史紀: 水比, 混合率および養生温度がフライアッシュのポゾラン反応に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.21, No.2, pp.121-126, 1999.
- 19) 渡辺暁央, 五十嵐心一, 川村満紀: 反射電子像の画像解析による鉱物質混和材混入セメントペーストの組織解明, 土木学会論文集, No.781/V-66, pp.145-155, 2005.
- 20) Igarashi, S., Kawamura, M. and Watanabe, A.: Analysis of cement pastes and mortars by a combination of backscatter-based SEM image analysis and calculations based on the Powers model, *Cement and Concrete Composites*, Vol.26, No.8, pp.977-985, 2004.
- 21) Powers, T.C. and Brownyard, T.L.: Studies of the physical properties of hardened cement pastes (Nine parts), *Journal of American Concrete Institute*, No.43, 1946-47.
- 22) Young, J.F. and Hansen, W.: Volume relationships for CSH formation based on hydration stoichiometry, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol.85, pp.313-332, 1987.
- 23) Nokken, M.R. and Hooton, R.D.: Using pore parameters to estimate permeability or conductivity of concrete, *Materials and Structures*, Vol.41, No.1, pp.1-6, 2008.
- 24) Taylor, H.F.W.: A method for predicting alkali ion concentrations in cement pore solutions, *Advances in Cement Research*, Vol. 1, No.1, pp.5-17, 1987.
- 25) Snyder, K.A., Feng, X., Keen, B.D. and Mason, T.O.: Estimating the electrical conductivity of cement paste pore solutions from OH⁻, K⁺ and Na⁺ concentrations, *Cement and Concrete Research*, Vol.33, No.6, pp.793-798, 2003.
- 26) Plank, J. and Sachsenhauser, B.: Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylate superplasticizers in cement pore solution, *Cement and Concrete Research*, Vol.39, No.1, pp.1-5, 2009.
- 27) Bentz, D.P. and Garboczi, E.J.: Percolation of phases in a three-dimensional cement paste microstructural model, *Cement and Concrete Research*, Vol.21, No.2/3, pp.325-344, 1991.
- 28) Halamickova, P., Detwiler, R. J., Bentz, D.P. and Garboczi, E.J.: Water permeability and chloride ion diffusion in portland cement mortars: Relationship to sand content and critical pore diameter, *Cement and Concrete Research*, Vol.25, No.4, pp.790-802, 1995.
- 29) 内藤大輔, 五十嵐心一, 柴山舞, 大地正紘: 鉱物質混和材の混入による硬化体組織形成過程の変化がセメントペーストの電気伝導率に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.149-154, 2010.
- 30) 内藤大輔, 五十嵐心一, 柴山舞: シリカフェーム混入セメントペーストにおける電気伝導特性と粗大毛細管空隙空間構造の関係, セメント・コンクリート論文集, No.63, pp.370-377, 2009.
- 31) Tumidajski, P.J., Schumacher, A.S., Perron, S., Gu, P., and Beaudoin, J.J.: On the relationship between porosity and electrical resistivity in cementitious systems, *Cement and Concrete Research*, Vol.26, No.4, pp.539-544, 1996.
- 32) Grimmett, G.: *Percolation*, Second Edition, Springer, 1999.
- 33) 五十嵐心一, 米山義広, 渡辺暁央: 水和反応の進行にともなうセメントペースト構成相の空間分布構造の変化, 土木学会論文集E, Vol.63, No. 3, pp.444-458, 2007.
- 34) Igarashi, S., Chen, W. and Brouwers, H.J.H.: Comparison of observed and simulated cement microstructure using spatial correlation functions, *Cement and Concrete Composites*, Vol.31, No.9, pp.637-646, 2009.
- 35) Kjellsen, K.O. and Atlassi, E.H.: Pore structure of silica fume systems, Presence of hollow-shell pores, *Cement and Concrete Research*, Vol.29, No.1, pp.133-142, 1999.

(2011.3.9受付)

RELATIONSHIP BETWEEN CAPILLARY PORE SPATIAL STRUCTURE AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY IN CEMENT PASTES

Daisuke NAITO, Shin-ichi IGARASHI and Mai SHIBAYAMA

Electrical conductivities of hardened cement pastes with and without mineral admixtures were investigated in relation to characteristics of coarse capillary pore spatial structure, which was revealed by SEM-BSE image analysis technique. The pore structure was quantitatively evaluated by some parameters derived from the spatial statistical functions. There exists a good correlation between the coarse capillary pore structures and the electrical conductivity. The coarse capillary porosity and its spatial correlation distances do not contradict the total capillary porosity and pore connectedness which is induced from the FKG inequality. It is suggested that connectedness of invisible fine pores is also an increasing function of the fine porosity. In spite of the incorporation of mineral admixtures, the electrical conductivity of the pastes with the admixtures could be expressed with the same linear regression lines as the plain cement pastes without the admixtures. Furthermore, the incorporation of fly ash and silica fume did not decrease the continuity of coarse capillary pores. Nevertheless, the electrical conductivity decreased in the cement pastes with those admixtures. This fact suggests that more disconnected networks of fine capillary pores were generated in the cement pastes containing the mineral admixtures even if the total porosity was the same as the plain system without them.