

論文 セメント系材料の性状が交流インピーダンス測定に及ぼす影響

野田 貴之*1・福山 智子*2・長谷川 拓哉*3・千歩 修*4

要旨: 本研究では、コンクリート、モルタル、セメントペーストといったセメント系材料に対して 2 電極方式の電気化学セルによる交流インピーダンス測定を実施し、そこから得られるインピーダンスの位相差及び絶対値の周波数特性にセメント系材料の含水状態、空隙特性が及ぼす影響についての検討を行った。その結果、低含水率から飽水状態までの各含水状態において、電気化学的特性である交流インピーダンスの位相差及び絶対値と、セメント系材料の空隙特性（総空隙量、インクボトル空隙量、連続空隙量）との相関性が確認され、この相関を用いることにより上記の各空隙量を定性的に推定できる可能性が示された。

キーワード: 交流インピーダンス, 含水率, 水銀圧入法

1. はじめに

鉄筋コンクリート構造物における劣化現象の 1 つに鉄筋腐食がある。鉄筋腐食はアノード部における鉄筋断面の減少に伴う耐力の低下やカソード部における錆の生成によるかぶりコンクリート内部の膨張圧の発生など、構造体内部において不均質な状態をもたらすことが危惧される現象である。この鉄筋腐食を適切な方法で診断を行い、早期発見し、補修を行うことは重要な課題である。

鉄筋腐食の診断は主に電気化学的手法に則り行われる。その 1 つとして交流インピーダンス法がある。

図-1 のように交流インピーダンス法は診断器から内部鉄筋に導通を取り、かぶりコンクリート表面に設置した診断器のプロープから電気的信号を入力することで、入力信号と出力信号の関係から複素数として表現される交流インピーダンスを用いることにより、内部鉄筋の腐食状態を評価可能な診断方法である。

しかし、診断結果は腐食実態との乖離が散見される(例えば 1), 2)。著者らは現在まで、診断時における診断器と内部鉄筋間に存在するかぶりコンクリートの性状が電気的導通に及ぼす影響について検討を進めてきた。

本研究では交流インピーダンス測定において、乖離の原因と推察されるかぶりコンクリートの性状を考慮した鉄筋腐食診断方法の構築を行うために、セメント系材料の含水状態と細孔構造が交流インピーダンス診断に及ぼす影響を把握することを目的とする。

2. 実験概要

2.1 試験体概要

交流インピーダンス測定結果への骨材の影響を検討するためセメントペースト、モルタル、コンクリートの各試験体を 3 種類の水セメント比で 100φ×200mm の形状

で作製した。表-1 上段にコンクリート試験体、下段にセメントペースト試験体の調合と基礎性状を示す。モルタル試験体はウェットスクリーニングで作製した。試験体は打設後 24 時間で脱型し 2 週間水中養生した。水中養生期間中に各試験体を厚さ 30mm に湿式カットした。養生終了後 105°C で絶乾状態にして絶乾質量を測定し所定の水分状態に調整後、交流インピーダンス測定に供した。

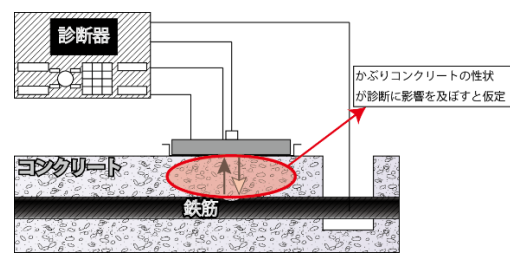


図-1 交流インピーダンス法の測定例

表-1 調査表及び基礎性状

W/C [%]	s/a [%]	単位水量 [kg/m ³]	単位質量 [kg/m ³]			空気量 [%]	スランプ*1 (スランプフロー) [cm]
			C	S	G		
40	45.9		438	817		1.6	14.5
50	48.1	175	350	892	965	1.5	18.0
60	49.5		292	943		1.3	22.0
40		546	1371			2.0	(280×280)
50	-	600	1201		-	2.2	(over)
60		642	1068			1.8	(over)

C: 普通ポルトランドセメント(密度 3.16g/cm³)
 S: 錦岡産陸砂(表乾密度 2.67g/cm³, 吸水率 1.73%, 粗粒率 2.68)
 G: 常盤産砕石(表乾密度 2.68g/cm³, 吸水率 2.61%, 粗粒率 6.71)
 *1 括弧内にセメントペーストのスランプフロー値。over はフローテーブルからオーバーフローし測定不能であることを示す。

*1 北海道大学 大学院工学院空間性能システム専攻 修士学生 (学生会員)

*2 北海道大学 大学院工学研究院空間性能システム部門 助教 博士(工学) (正会員)

*3 北海道大学 大学院工学研究院空間性能システム部門 准教授 博士(工学) (正会員)

*4 北海道大学 大学院工学研究院空間性能システム部門 教授 工学博士 (正会員)

2.2 交流インピーダンス測定時の試験体の含水状態

交流インピーダンス測定時の試験体の含水状態は、①乾燥状態(真空乾燥処理後の状態)、②低含水率状態(約5分間水中浸漬させた状態)、③高含水率状態(3日間以上の水中浸漬させた状態)、④飽水状態(真空飽水処理後の状態)の4種類とした。

試験体を飽水状態とし飽水質量を測定するため、①②③の条件における交流インピーダンス測定後に試験体を1週間水中浸漬させた。水中浸漬終了後、真空飽水処理を行い、飽水状態における質量も測定した。式(1)に含水状態の指標値を示す。

$$S = \frac{W_t - W_0}{W_a - W_w} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 S ：飽水度(%), W_t ：吸水時の質量(g), W_0 ：絶乾状態時の質量(g), W_a ：飽水状態時の気中質量(g), W_w ：飽水状態時の水中質量(g)

それぞれの状態における飽水度は、試験体種別に依るが①乾燥状態が4.4%~16.1%、②低含水率状態が37%~65%、③高含水率状態が90%~99%、④飽水状態が98%~100%となった。

2.3 交流インピーダンスの測定方法

図-2に測定対象の電気化学セルを示す。電気化学セルは2電極方式とした。寒天ゲルにより電極と供試体間の接触抵抗を緩和し、硬質ゴム板とアクリルガラス板によりセル上下面での接触物による影響を除外した。また、電極の接触圧を一定とするため、1.0kgの重りを载荷した。測定は、20°C、60%RHの環境下でポテンショガルバナスタットにより銅電極間に10mVの交流電圧を周波数10MHz~10mHz(1桁毎に5点測定)で印加して行った。

なお、本研究では寒天ゲル部分における分極抵抗の影響も考えられるが、本研究においてはその補正を行っていないため、そのばらつきを含むと考えられる。

2.4 ボード線図による交流インピーダンス測定結果の検討

本研究ではボード線図から得られる交流インピーダンスの絶対値及び位相差の周波数特性へのセメント系材料の含水状態と細孔構造の影響を検討した。

交流インピーダンスの絶対値は式(2)に示す正弦波交流電圧という入力信号と式(3)に示す正弦波交流電流という出力信号における振幅の比(式(4))として表される。また入力信号と出力信号には位相差が発生し、これは測定対象系におけるキャパシタンスやインダクタンス等によって発生するため、位相差を用いることにより、測定対象系におけるそれらの振舞いを検討することができる。

$$V(t) = V_0 \sin \omega t \quad (2)$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (3)$$

$$|Z| = \frac{V_0}{I_0} \quad (4)$$

ここで、 $V(t)$ ：正弦波交流電圧(V), t ：時間(s), V_0 ：電圧振幅(V), ω ：各周波数(rad), $I(t)$ ：正弦波交流電流(A), θ ：位相差(°), $|Z|$ ：交流インピーダンスの絶対値(Ω)

2.5 細孔構造の評価方法

JIS R 1655「ファインセラミックスの水銀圧入法による成形体気孔径分布試験方法」を参考にしてポロシメータ(測定可能範囲：0.003μm~360μm)を用いて細孔径分布を測定した。前処理は飽水状態の試験体を細孔構造の変質を防ぐため75°Cの乾燥機で約2週間乾燥後、約5mm角の試料を研り出し、24時間アセトン浸漬させて水和反応を止め75°Cの乾燥機で6時間乾燥後、デシケータ内に2時間静置して常温に戻した。

測定は連続空隙とインクボトル空隙の検討のため、吉田ら³⁾の方法により図-3に示すStep1~9までの圧力条件で順に水銀圧入を行った。

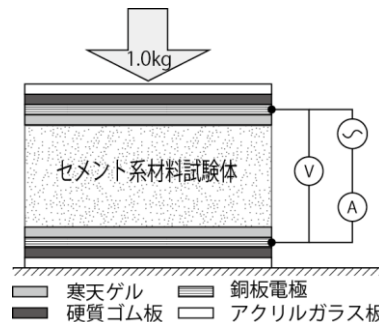


図-2 交流インピーダンス測定装置の構成

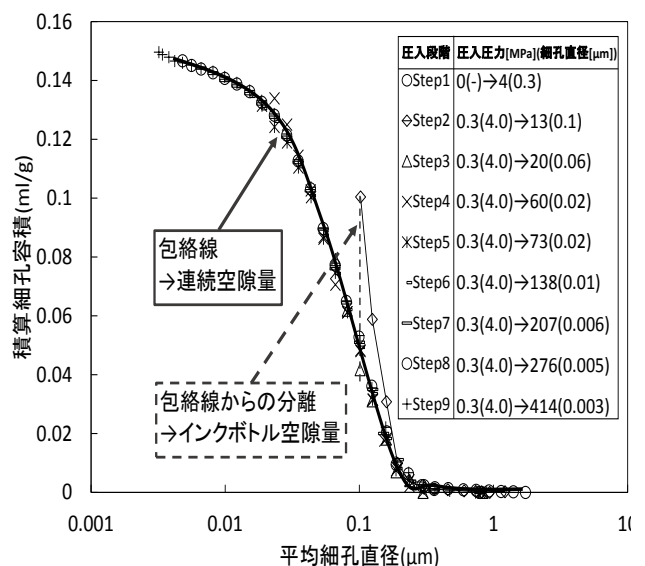


図-3 繰返し圧入により得られる積算細孔容積分布の例

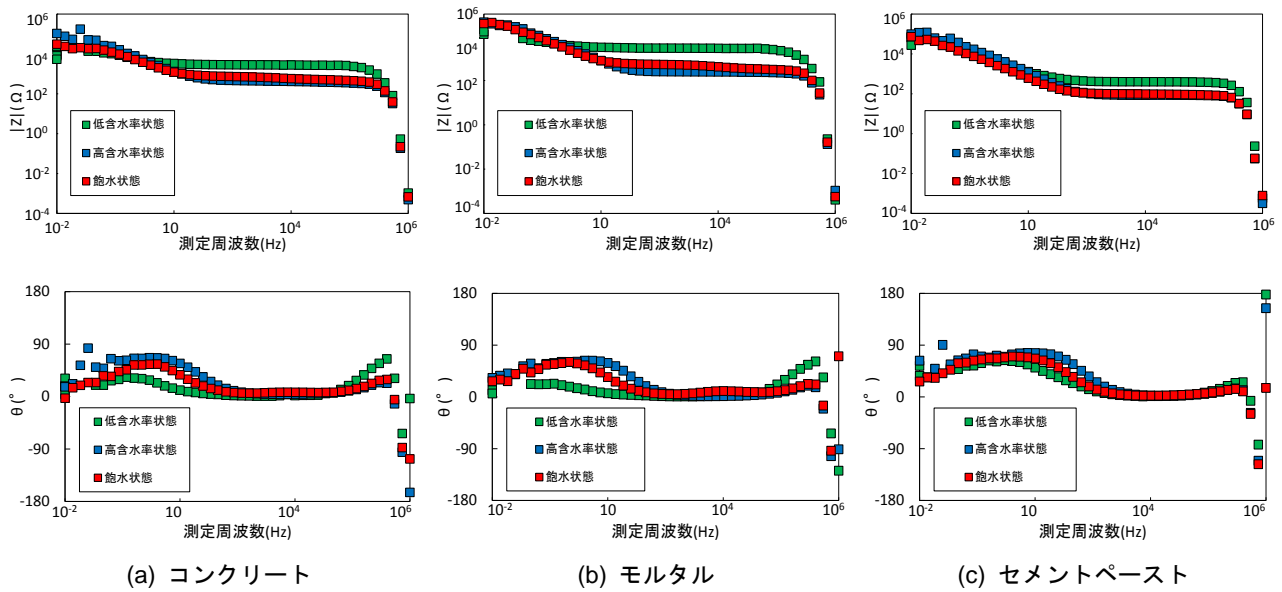


図-4 各含水状態時におけるボード線図(上側： $|Z|$ の周波数特性，下側： θ の周波数特性)

図-3 に各 Step において測定された細孔径分布の原点を揃えた曲線を示す。図中における包絡線が連続空隙量を示し、包絡線からの各 Step における包絡線からの分離分がインクボトル空隙を示す。

細孔構造の指標値は上記 2 つに加え、総空隙量の 3 つとした。

3. 実験結果

3.1 各含水状態時におけるボード線図

図-4 に各含水状態時における交流インピーダンスの絶対値（以下、 $|Z|$ ）及び位相差（以下、 θ ）の周波数特性図（ボード線図）を示す。なお、図-4 は各セメント系材料に関して水セメント 40%のみを例として示す。また、乾燥状態（①）では全ての試験体における測定結果のばらつきが大きかったため、本報の検討から除外した。このばらつきの原因としては、乾燥した試験体内の断続的な微量の吸着水や寒天ゲルから浸入する水分が測定中にも移動することなどが考えられるが更なる検討を要する。

図-4 の結果より、 $|Z|$ はある周波数を境にして各含水状態の大小関係が変化していることが分かる。 θ の周波数特性図と併せて見ると、 θ が 90° に近づく際にその様子が伺える。 θ は入力信号に対する出力信号の位相のずれを示しており、一般的に交流インピーダンス法においては θ が 90° に向かう程、コンデンサーとしての容量性挙動を見せる。ゆえに θ が 0° の区間では純粋な抵抗成分と考えられ、これは自由水等の導電性に関連する要因の検討につながると考えられる。

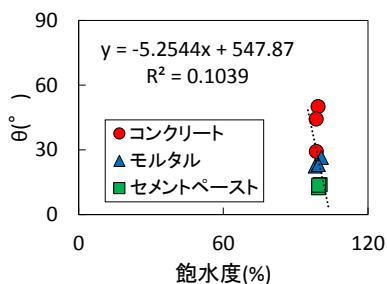
また、 θ が正の方向に増加する場合、その測定対象系において容量性挙動を示すことを意味する。

$|Z|$ を具体的に見てみると約 10mHz から 10Hz の周波数域と約 10Hz 以降の周波数域で大小関係が変化していることが分かった。上記の結果に加えて θ の周波数特性図を見てみると、約 1MHz 付近における高周波数領域についても容量性挙動があることが分かった。

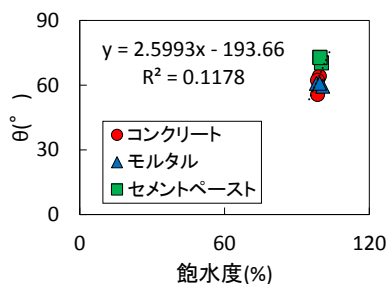
また、1kHz～100kHz では全試験体について θ がほぼ 0° の一定値を取った。この周波数域で低周波数域に比べて $|Z|$ が低下している原因は誘電分散のためであると考えられる。特に本研究のマイクロ波領域以下の周波数域においては電子分極やイオン分極といった共鳴型の誘電分散は終了し、分子の配向に関する緩和型の誘電分散が生じると考えられるため、今回着目した $|Z|$ が平坦部となる部分においては緩和時間の長い分極については十分な形成がなされていないために、電気二重層容量等の界面において十分な分極が形成された場合に生じる界面抵抗の寄与分が低周波数域に比べて小さいことが原因と考えられる。すなわち今回の着目箇所は荷電粒子やイオンがより移動し易い自由水部分を評価できているものと考えられる。

また、高低の各周波数域における θ は交流電圧等の周波数変動(入力信号)に対する荷電粒子や極性分子等の追従(出力信号)がどの程度か(分極速度)を θ によって表しているため、物質内部の荷電粒子や極性分子の分極の差異に伴う誘電特性の検討につながると考えられる。

以上の結果を踏まえて、本研究では 1. 1kHz～100kHz における $|Z|$ の平均値、2. 低周波数域(100mHz～1kHz)における θ の極値、3. 高周波数域(10kHz～2.5MHz)における θ の極値を次節以降の検討における指標として採用した。



(a) 高周波側の位相差



(b) 低周波側の位相差

図-5 飽水度と位相差の関係(飽水状態時)

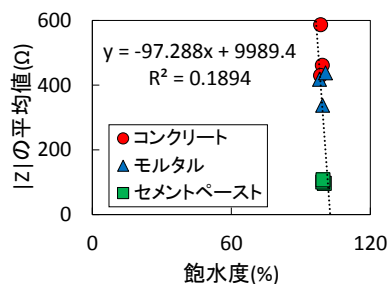


図-6 位相差と交流インピーダンスの絶対値の平均値の関係(飽水状態時)

3.2 飽水度との関係

図-5 に飽水度と θ の関係、図-6 に飽水度と $|Z|$ の平坦部領域における平均値との関係を飽水状態の試験体を例として示す。なお、他の含水状態についても、飽水状態と同様の推移を示す傾向が得られた。結果として、飽水度に関しては明確な傾向が見られなかった。

また高周波側の θ に関しては傾きがマイナスとなった。飽水度、すなわち細孔中の水分量が増加した場合、細孔をコンデンサーとして見ると、比誘電率が約 80 と大きい誘電体が挿入されればキャパシタンスは増加するはずであり、この考えとは乖離した傾向を示す。この原因については更なる検討を要する。一方で、低周波側については正の相関性を見せたことから、低周波数という十分な分極が形成される周波数域においてはコンデンサー中の誘電体の比誘電率の増加がキャパシタンスの増加に寄与したと考えられる。

また、 $|Z|$ との関係については負の相関性を示した。これは細孔中の水分量の増加によって導電性が増したと考えられる。

骨材の影響について考えると、 θ については高周波数域においてはその大小関係がコンクリート>モルタル>セメントペーストの順となるが、低周波数域においてはセメントペースト>モルタル≒コンクリートとなる。これに関しては高周波数域においては分極形成が不十分なため、電気二重層容量等の界面分極の寄与が薄く、コンクリート等の粗骨材自体の持つ比誘電率の影響が出たと考えられる。一方で、低周波数域においては分極形成が十分に行われると考えられるため、二重層容量の形成箇所に寄与する材料内部の比表面積が大きいセメントペーストにおいて分極が形成され、比誘電率が増加したことから容量性挙動が高まり、 θ が大きく出たと考えられる。

続いて $|Z|$ に関しては骨材を含む場合に電氣的導通が阻害されることが原因となり図-6 に示す結果となったと考えられる。

しかしながら、現段階において飽水度との関係性に

については大まかな傾向の把握ということに留まる。

3.3 各種空隙量との関係

図-7 に総空隙量、インクボトル空隙量、連続空隙量の各種空隙量と低周波側の θ の関係、図-8 に各種空隙量と平坦部における $|Z|$ との関係を示す。

結果として、低周波側の θ と $|Z|$ は含水状態を問わず、各種空隙量と中程度から強い相関性を見せた。 θ との関係はコンデンサーの電極面積と電気容量というキャパシタンスの関係から考察してみても、空隙量の増加はコンデンサーにおける電極面積の増大につながると考えられ、それはキャパシタンスの増大につながり、セメント系材料の容量性挙動の増加、すなわち θ が 90° に近づくことと関係があると考えられる。

なお今回、図には示していないが高周波数域の θ との関係は低周波数域の場合とは相反する結果となった。これは先の電極面積と電気容量の関係、すなわち空隙量という材料内部の擬似コンデンサーの電極面積の増大による電気容量という容量性挙動の増大という正の相関関係と乖離したことを示す。この原因としては、高周波数域においては擬似コンデンサー内部の荷電粒子や極性分子等がその周波数変化に十分追従できず分極の形成が不十分だったことから比誘電率が小さくなったことが推察されるが、更なる検討を要する。

また、 $|Z|$ についての考察に関しても、空隙量の増大は荷電粒子の移動のための導電経路の増大と結びつくと考えられるため、導電性の増加、すなわち $|Z|$ という電気抵抗性の低下と関係する負の相関性を示したことは妥当な関係であると考えられる。

最後に骨材の影響を考慮すると θ に関しては低周波数域の結果であることを鑑みて、3.2 節で述べたように低周波数域ではその分極形成が十分であることと比表面積の大小に伴う電気二重層容量等の分極形成箇所の多寡が原因となり、比表面積が大きいセメントペーストに関して θ が大きくなったと推察される。同様に $|Z|$ における骨材の影響も 3.2 節で述べた通り骨材の有無による電気抵抗性への影響が関係すると推察される。

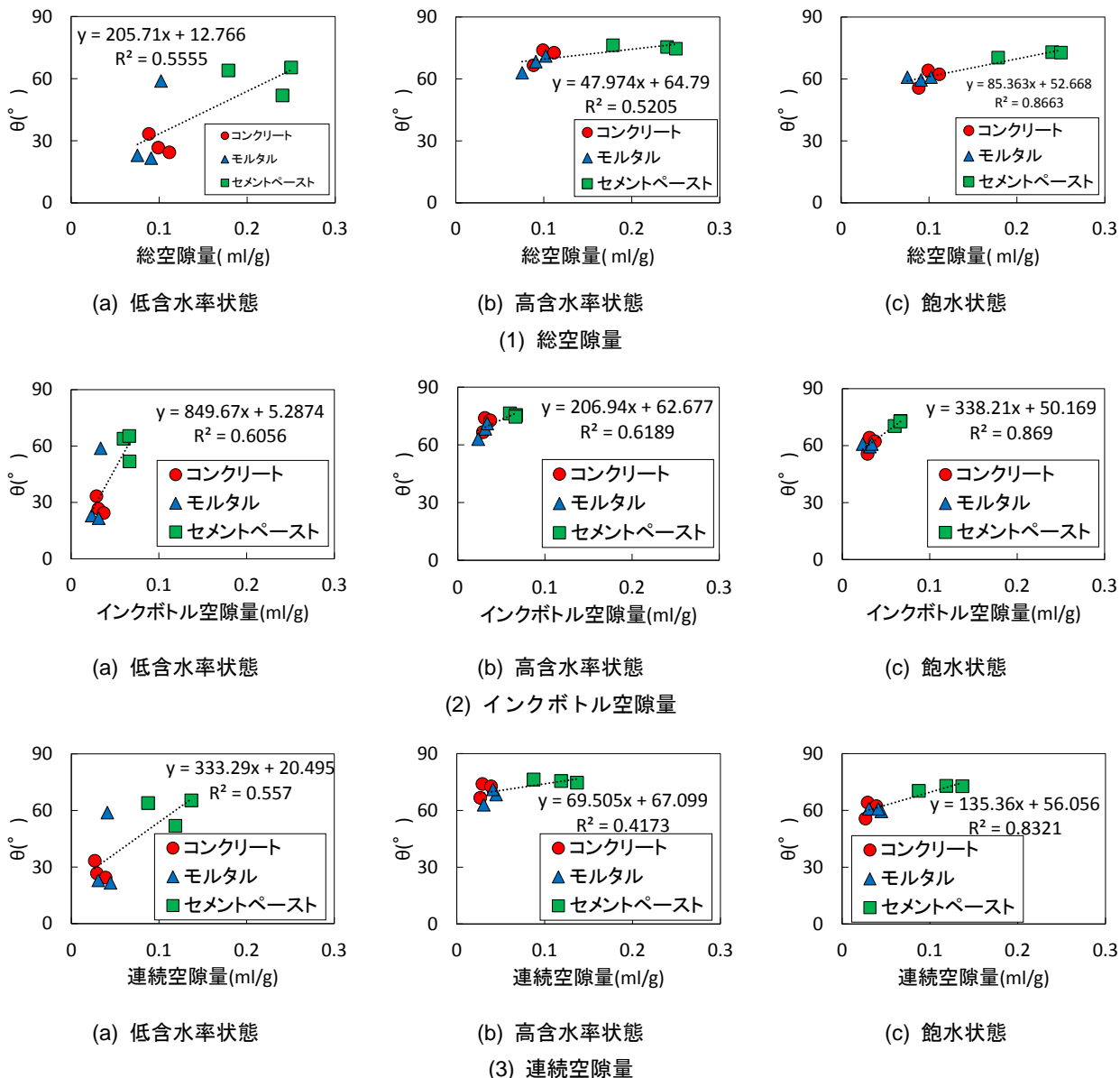


図-7 各種空隙量と低周波側の位相差の関係

4. まとめ

本研究ではセメント系材料に対して交流インピーダンス法による測定を行った結果得られた交流インピーダンスの絶対値及び位相差の周波数特性にセメント系材料の含水状態(飽水度)及び細孔構造(総空隙量, インクボトル空隙量, 連続空隙量)が及ぼす影響についての検討を行った。検討の結果得られた知見を以下に示す。

1) 周波数に依存する分極現象を位相差の周波数特性により検討することにより, 交流インピーダンスに飽水度が及ぼす影響を把握できる可能性を示した。つまり, 位相差が 90° に近づき容量性挙動を示す箇所及び交流インピーダンスの周波数変化が平坦となる $1\text{kHz} \sim 100\text{kHz}$ におけるインピーダンス絶対値の平均と含水状態は相関を有する。しかしながらそれらの相関性については未だ十分と言えるものではないため更なる

検討を要する。

2) 総空隙量, インクボトル空隙量, 連続空隙量は, 低周波数域($100\text{mHz} \sim 1\text{kHz}$)の位相差及び交流インピーダンスの周波数変化が平坦となる $1\text{kHz} \sim 100\text{kHz}$ の間の交流インピーダンス絶対値の平均値といった2つの電気化学的特性値との関係を検討することで含水状態を問わずに中程度から強い相関を示すことが確認された。これは低周波数域における分極速度が十分であり, 空隙量の増加に伴いセメント系材料内部の擬似コンデンサーの電極面積が増加するため界面形成箇所が増加し, 容量性挙動が増したためであると考えられる。

以上の結果より交流インピーダンス法の測定より等価回路の設定等のデータ処理をせずに直接得られるデータから空隙量との関係を検討できる可能性が示された。今後はデータの蓄積を行い節の補強をしたい。

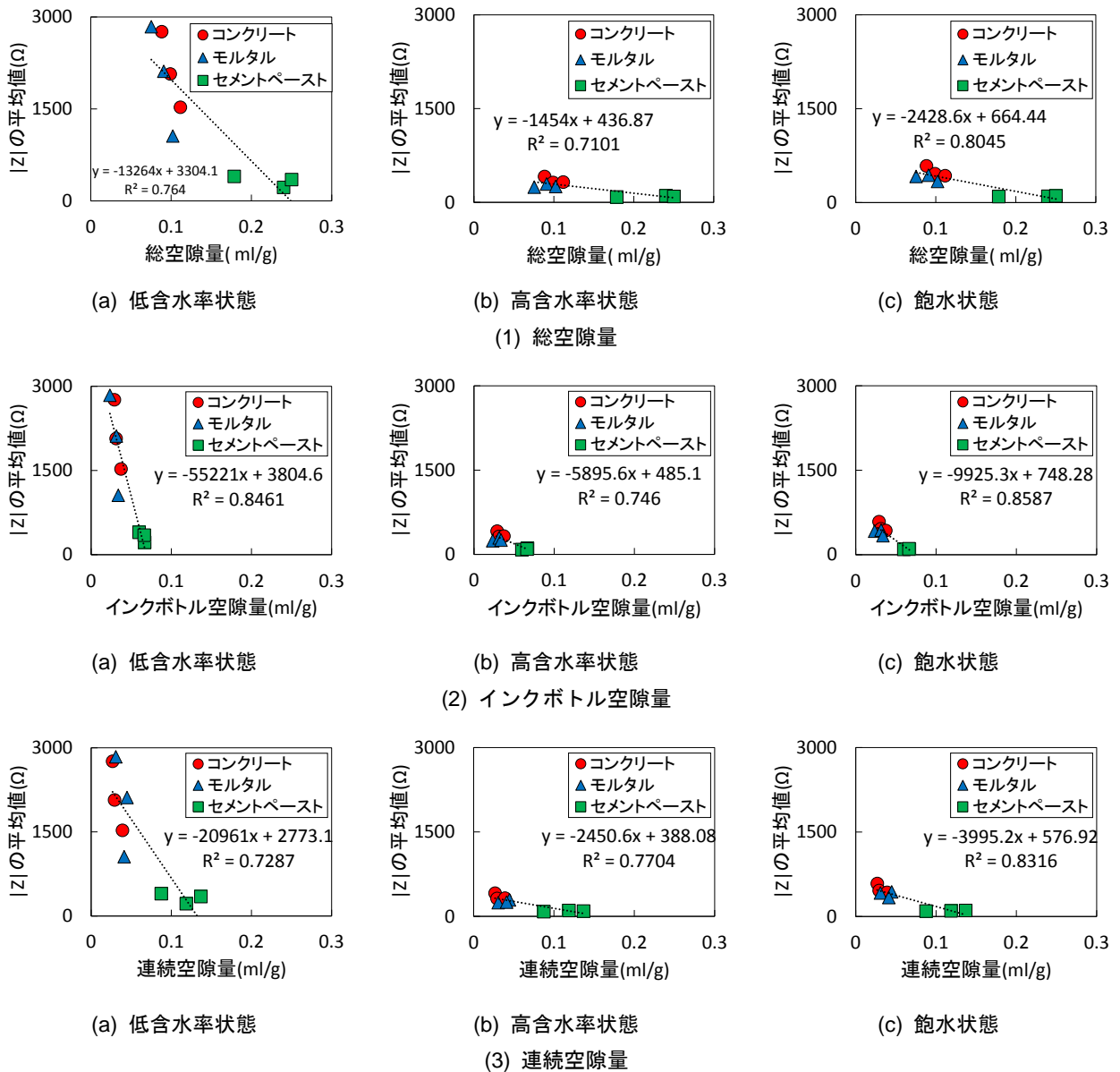


図-8 各種空隙量と交流インピーダンスの絶対値の平均値の関係

謝辞

本研究は、JSPS 科研費若手研究(A) 26709038 及びノーステック財団の助成を受けて実施されました。

また、東京大学大学院工学研究科野口研究室の野口貴文教授・北垣亮馬講師による特段の御配慮により、本研究における水銀圧入装置の使用許可を頂きました。ここに記して深く感謝致します。

参考文献

1) 野田貴之, 福山智子, 長谷川拓哉, 千歩修: かぶり

コンクリートが電気化学的鉄筋腐食診断に及ぼす影響要因の検討, コンクリート工学年次論文集, Vol. 36, No. 1, pp.1276-1281, 2014年

2) 野田貴之ほか: 旧国立霞ヶ丘競技場の建築材料調査 その 12: 鉄筋腐食状況, 日本建築学会大会学術講演梗概集(関東), pp. 439-440, 2015年9月

3) 吉田亮, 岸利治: 水銀の漸次繰返し圧入による空隙の連続性抽出と有効圧力範囲に関する研究, 生産研究, Vol. 60, No. 5, pp. 126-129, 200