論文　コンクリートの細孔構造と交流インピーダンスの相関に関する検討

岡本　祐輝[*1]・福山　智子[*2]・長谷川　拓哉[*3]・千歩　修[*4]

要旨:鉄筋の腐食診断方法の 1 つとして,交流インピーダンス法があげられるが,測定データには,鉄筋の腐食情報だけでなく,かぶりコンクリートの情報も含まれているため腐食次第と測定結果が一致しない場合がある。本研究では,セメントマトリクスの細孔構造に着目し,導電性及び誘電性に関連するインピーダンス値との相関を検討した。その結果,0.01μm～1μm の細孔容積がインピーダンス値と相関を示し,さらに,測定周波数が低周波数域になるにつれて,より緻密な細孔容積(0.01μm～0.1μm)との相関性が高くなる傾向があることを確認した。

キーワード：交流インピーダンス，水銀圧入法，細孔構造，周波数，電気伝導率

1. はじめに

鉄筋コンクリート構造物の耐久性において,鉄筋の腐食に伴うコンクリートのひび割れやかぶりの剥離などは大きな問題であり,構造物を維持していくためには鉄筋腐食の発生や進行に関する適切な診断が重要となる。

鉄筋の腐食診断方法の1つとして,交流インピーダンス法が挙げられる。交流インピーダンス法は,電気化学的測定器を介してかぶりコンクリートと埋設鉄筋に電気回路を構成し,周波数の異なる交流波を印加した際の複素インピーダンスを測定するものであり,鉄筋とコンクリート界面のインピーダンスから腐食次第を診断する。

しかし,この交流インピーダンスは鉄筋の腐食情報だけでなく,鉄筋と照合電極間のかぶりコンクリートの情報も含まれているため腐食実態と測定結果が一致しない場合があり,これまでにも,かぶりコンクリートの構成材料や劣化状況,測定環境の温湿度,塩化物の含有などがインピーダンスに大きく影響を及ぼす事例が数多く報告されており[例えば 1)~3)],コンクリートやモルタルの性状と交流インピーダンスの相関を把握する事は重要となる。

そこで,本研究では,鉄筋腐食診断精度の向上を目的として,セメントマトリクスの細孔構造や,粗骨材が交流インピーダンスへ及ぼす影響を明らかにする。そのため,水銀圧入試験により,セメントマトリクスの細孔構造を定量し,この指標と様々な周波数域のインピーダンス値の相関を検討する事で,コンクリートやモルタルが交流インピーダンスに及ぼす影響について明らかにする。

2. 実験概要

2.1 試験体の調合

表－1 は,本研究で対象としたコンクリートの調合および基礎性状を示したものである。調合は,導電性及び誘電性に影響を及ぼす水分量を各調合で統一するために 180kg/m^3 とした。また,セメントマトリクスの微細な細孔構造を変化させるために W/C を 40,50,60%の 3 種類に設定した。

表－1　コンクリートの調合と基礎性状

W/C (%)	s/a (%)	単位水量 (kg/m^3)	単位質量 (kg/m^3) C	S	G	空気量 (%)	スランプ (cm)
40	44.6	180	450	785	974	1.1	16.0
50	46.9		360	861	974	0.9	20.0
60	48.4		300	912	974	1.0	24.0

注)使用材料：普通ポルトランドセメント(密度 3.16g/cm^3)
粗骨材：常盤産砕石(表乾密度 2.68g/cm^3,吸水率 2.61%,粗粒率 6.71)
細骨材：錦岡産陸砂(表乾密度 2.67g/cm^3,吸水率 1.73%,粗粒率 2.68)

2.2 試験体の概要

図－1 に交流インピーダンス測定用試験体形状・測定概要を示す。試験体の大きさは 117×60×75mm,電極として,銅板(C1100・タフピッチ銅)を 45×75×0.3mm の大きさにカットしたものを用い,電極間距離は 90mm とした。交流インピーダンスに及ぼす粗骨材の影響を検討するためウェットスクリーニングによりコンクリートから粗骨材を取り除き,同様のモルタル成分からなるモルタル試験体(M)とコンクリート試験体(C)を作製した。

また,セメントマトリクスの細孔構造測定に供するため,φ100×200mm のシリンダ型試験体を別途作製した。

各試験体は,打設 1 日後に脱型し,水中養生を行った。

2.3 交流インピーダンス測定の概要

電界を作用させた誘電体内では原子や分子を構成する正・負電荷の相対位置にずれ(分極)が生じることから,交流電界下では電界の周波数に応じた分極が発生する。この周波数特性により,物質は高周波数域では導電体,低

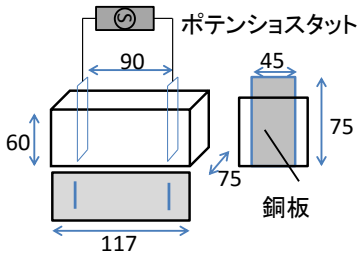
*1 北海道大学　大学院工学院空間性能システム専攻　(学生会員)
*2 北海道大学　大学院工学研究院空間性能システム部門　助教　博士（工学）　(正会員)
*3 北海道大学　大学院工学研究院空間性能システム部門　准教授　博士（工学）　(正会員)
*4 北海道大学　大学院工学研究院空間性能システム部門　教授　工学博士　(正会員)

周波数域では誘電体としてふるまう事になる[4]。交流インピーダンスでは,主にインピーダンス実部（Re）が導電性に関わる抵抗値を,インピーダンス虚部（Im）が微視的な電極間に構成されるキャパシタの応答を表す。このキャパシタは,異種誘電体の界面に形成されるものであるため,コンクリートを対象とした場合には粗骨材とモルタルの界面や空隙壁面に形成されると考えられるため,コンクリートの内部構造が把握できる可能性がある。

本研究では**図－1** の様に,銅板を電極として,市販のポテンショスタットを使用し,交流インピーダンス測定を行った。測定は,外部環境が変動しない様に,20℃,60%RH の恒温室内で行い,各試験体に電圧 10mV,周波数 10^{7}Hz～10^{-3}Hz(101 点)の交流波を印加した。測定は,飽水状態として,材齢 7,14,21,28 日に水中から試験体を取り出し,表面水をウエスで拭った直後に行った。

2.4 水銀圧入試験の概要

水銀圧入試験は,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」を参考にして行った。交流インピーダンスと細孔構造の相関を検討するために,交流インピーダンス測定時の材齢 7,14,21,28 日に,シリンダ型試験体の中央部を約 20mm の厚さに乾式コンクリートカッターを用いてカットした。その後,5mm 角に破砕した上でモルタル分を取り出し,アセトンに 24 時間浸漬して水和を停止した。水銀圧入過程は,一般的な空隙径分布を得るため加圧曲線を測定した。



図－1　交流インピーダンス測定用試験体形状・測定概要

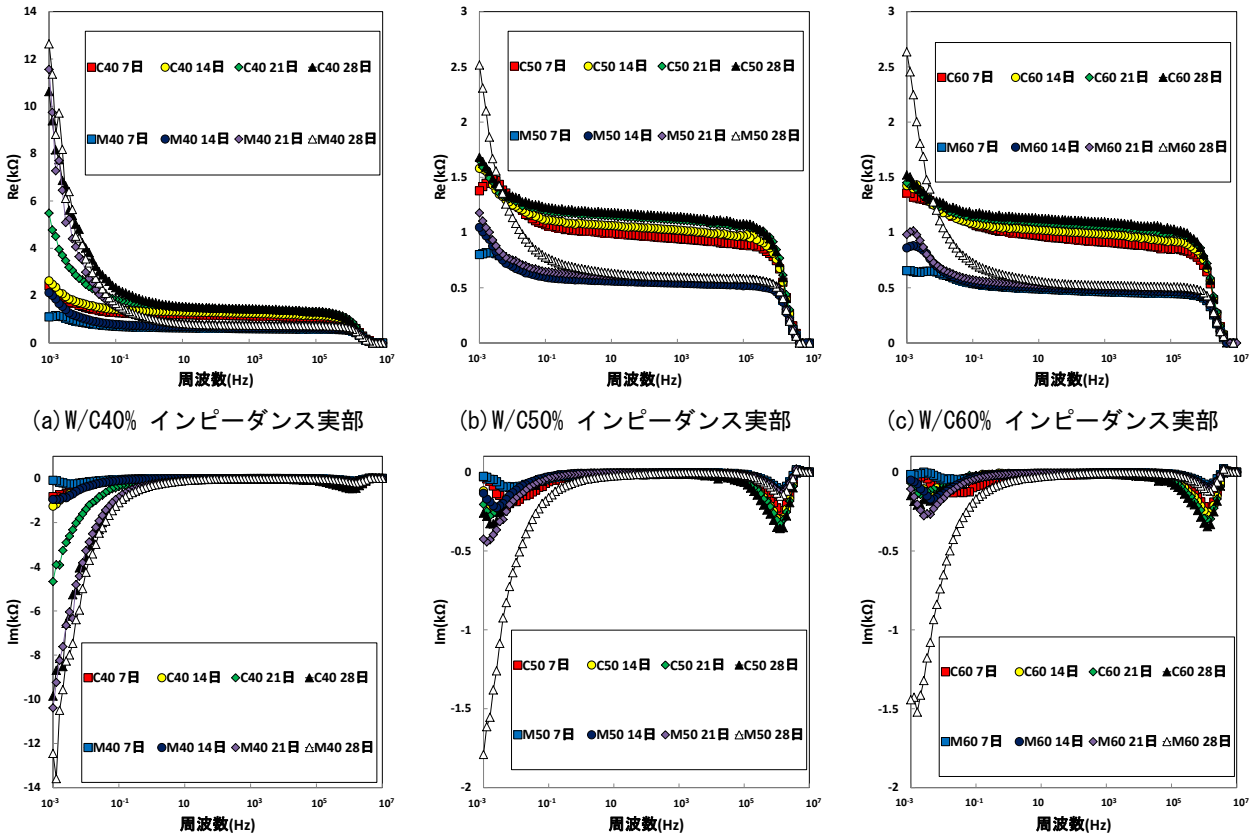
3. 実験結果とその考察

3.1 インピーダンスの変化

図－2(a)～(c)に,材齢に伴う Re の変化を,**図-2(d)～(f)**に Im の変化を W/C 毎に示した。なお,各グラフには,コンクリート試験体(C) とモルタル試験体(M) を合わせて示している。以下で,コンクリートの各種要因がインピーダンスに及ぼす影響について検討する。

(1)材齢の影響

図－2 より,材齢の経過に伴うインピーダンスの変化は,Re では約 10^{6}Hz～10^{-3}Hz に,Im では約 10^{5}Hz～10^{6}Hz と約 10^{-3}Hz～10Hz に現れている事が確認できる。このことから,材齢の経過によるコンクリートの微細構造の変化に伴い,抵抗の増加と電極間に形成されるキャパシタ容量の増加が生じているものと考えられる。



(a)W/C40% インピーダンス実部　(b)W/C50% インピーダンス実部　(c)W/C60% インピーダンス実部

(d)W/C40% インピーダンス虚部　(e)W/C50% インピーダンス虚部　(f)W/C60% インピーダンス虚部

図－2　周波数によるインピーダンスの変化

(2)W/C の影響

図－2 で W/C によるインピーダンスの違いを比較すると Re では,W/C40%試験体は 21 日目から低周波数域(約 10^0Hz～10^{-3}Hz)でのインピーダンス値の変化率が大きくなり,W/C50%,60%試験体では 28 日目で M のインピーダンス値はやや増加を示すが,W/C40%試験体より変化率が小さい事が確認できる。同様に Im においても W/C40%試験体では 21 日目から低周波数域(約 10^0Hz～10^{-3}Hz)で形成されるキャパシタ容量は大きくなるのに対し,W/C50%,60%試験体では 28 日目でやや増加を示すが,W/C40%試験体より変化率が小さい事が確認できる。本研究では W/C50%,60%試験体ではインピーダンスの変化は似た傾向を示し,W/C40%試験体と W/C50%,60%試験体では異なった傾向を示した。既往の研究から,「硬化セメントペーストの電気伝導率は空隙率と相関がある」[5] とある様に,本実験においても W/C の違いによりセメントマトリクスの細孔構造に差が生じており,インピーダンスの変化に違いが生じたと考えられる。

(3)粗骨材の影響

図－2 で C と M を比較すると,粗骨材の有無により,Re では約 10^6Hz より低周波数域のインピーダンスに大きな差が生じ,Im では約 10^6Hz 時に形成されるキャパシタが C の方が大きな値を示しているが,低周波数域(約 10^{-1}Hz～10^{-3}Hz)では,Re,Im ともに M の方が大きな変化を示している。粗骨材の含有に伴う,粗骨材自体や遷移帯が交流インピーダンスへ及ぼす影響は高周波数域で現れる事が考えられる。

3.2 水銀圧入試験の結果

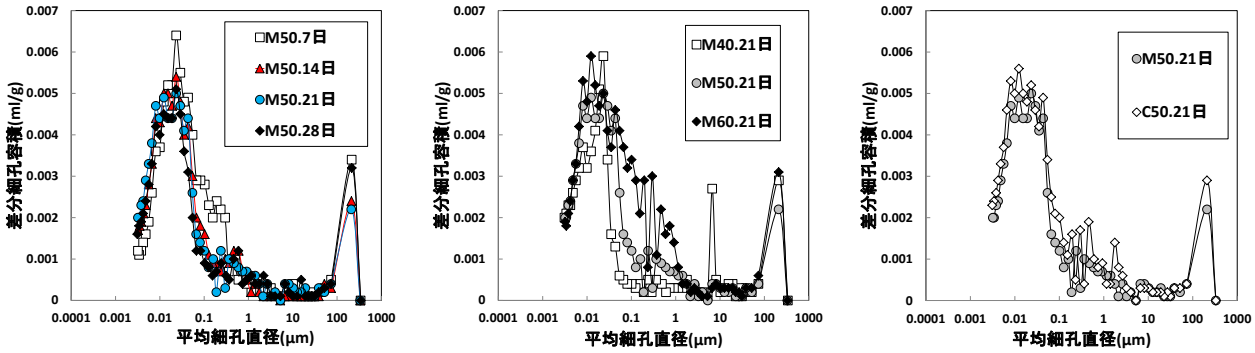
図－3(a)は W/C50%・M の材齢に伴う区間細孔容積分布の変化を,図－3(b)は M（材齢 21 日）の区間細孔容積分布に W/C が及ぼす影響を,図－3(c)は W/C50%・材齢 21 日の C と M を比較することで粗骨材の有無が区間細孔容積に及ぼす影響を一例として示したものである。図－3(a)より,材齢の経過に伴い,積算細孔容積は減少し細孔構造の緻密化が確認できる。また同時に,インピーダンス値も増加している事から,細孔構造の緻密化とインピーダンス値が関係性を示す事が確認できる。図－3(b)より,W/C が異なると平均細孔直径が 0.01μm～1μm の区間で細孔容積に大きく差が生じている事が確認できる。

また,図－3(c)より,セメントマトリクスの細孔分布は多少の差異はあるもののおおむね一致している様子が見て取れる。これは,水銀圧入に供する際に 5mm 角に破砕し粗骨材を取り除く事で粗骨材周りの遷移帯を測定することができないためであると考えられる。

図－4(a)～(c)は,それぞれ W/C40%,50%,60%の,各材齢により得られた,区間ごとのセメントマトリクスの細孔容積を示したものである。

W/C40%と W/C50%,60%を比較すると,W/C40%における細孔構造は,材齢の経過とともに D<0.1μm の区間で大きく変化しているのに対し,W/C50%,60%では,D<1μm の区間での細孔構造が大きく変化している事が確認できる。W/C が小さくなると,セメントペースト中の毛細管空隙が減少して,連続の空隙から非連続の空隙となること,材料分離の傾向が小さくなりブリージングによる水みちおよび骨材下面の空隙が生じにくくなる[6]とある様に,本実験でも W/C40%と W/C50%を境として,0.1μm～1μm の細孔区間の空隙特性における緻密化の傾向に大きな差が現れている事が確認できた。また,「硬化セメントペーストの電気伝導率は空隙率と相関があり,その関係は2直線によって近似できる」[5)7)],という既往の研究にもあるように,本実験においても,W/C40%から W/C50%の間でセメントマトリクス空隙構造の緻密化の傾向に差が生じ,W/C40%試験体では材齢の経過に伴うインピーダンスの変化に差が生じたという,インピーダンスと細孔構造の変化の相関性に関する考察とも一致している。

インピーダンスと空隙構造は相関性を有するため,次節に各区間における細孔容積とインピーダンスの周波数特性の検討を行うために,区間細孔容積とインピーダンス値 Re,Im との相関の検討を示す。

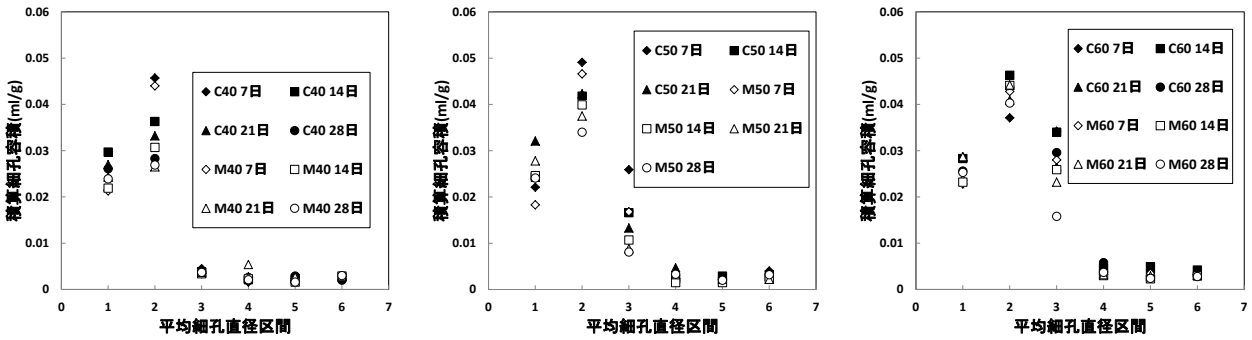


(a)材齢 7 日～28 日
(W/C50%・M)

(b)W/C40%-60%
(材齢 21 日・M)

(c)粗骨材の有無
(W/C50%・材齢 21 日)

図－3　区間細孔容積分布



(a)W/C40%　　(b)W/C50%　　(c)W/C60%

区間は平均細孔直径(D)が,1:D<0.01μm,2:0.01μm<D<0.1μm,3:0.1μm<D<1μm,4:1μm<D<10μm,5:10μm<D<100μm,6:100μm<D

図－4　区間細孔容積分布

3.3 空隙特性とインピーダンスの相関に関する検討

本節では,**図－2** にも示すように,約 10^5Hz~10^0Hz では,Re,Im ともに,インピーダンス値に大きな変化は見られない事から,10Hz 時のインピーダンス値を代表値として選び,セメントマトリクスの細孔容積や,空隙壁面の比表面積との相関を検討した。

また,本実験で測定を行った最小の周波数である,10^{-3}Hz 時のインピーダンス値を低周波数域の代表値として,また Re の変動が安定し,キャパシタ容量の形成を示す Im が高周波数域で最大量に近くなる 10^6Hz 時のインピーダンス値を高周波数の代表値として,細孔構造との相関の検討を行っている。なお,相関係数は,C と M,それぞれのセメントマトリクスの細孔構造とインピーダンス値での相関の検討を行っている。

(1)インピーダンスと細孔容積・比表面積の相関

図－5(a)～(d)に 10Hz 時における Re,Im と総積算細孔容積,総比表面積の関係を検討したものを例として示す。インピーダンスは,空隙壁面の表面積より,細孔容積との相関性が高い事から,誘電性や導電性に及ぼす影響として,セメントマトリクスの空隙壁面の比表面積ではなく,細孔容積の影響が大きい可能性がある。また,細孔容積の増加,比表面積の増加とともに Re は減少し,Im は増加する傾向を示している。

図－6(a)～(d)に 0.01μm～1μm の区間における細孔容積・比表面積と 10^6Hz,10^{-3}Hz 時の Re,**図－6**(e)～(h)に 10^6Hz,10^{-3}Hz 時の Im の関係を示す。

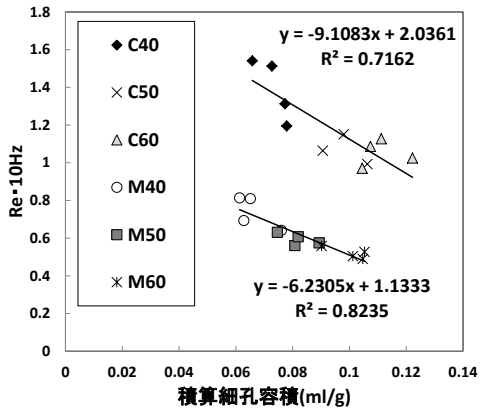
図－5 に示すように,細孔容積は電気伝導率とよい相関を示すが,なかでも,**図－6** に示すように,0.01μm～1μm の区間におけるセメントマトリクスの細孔容積,比表面積は,高周波数域においても,低周波数域においても,より良い相関を示す事が確認できる。これは,粗大毛細管空隙率と電気伝導率の間にも,全毛細管空隙率と,同様の相関が認められる [7] という既往の結果にもあるように,本研究において検討を行った,0.01μm～1μm という粗大毛細管空隙を含む区間における細孔容積の割合においても,良い相関を示した。

また,**図－6** に示すように,10^6Hz 時においては,C と M が同様のセメントマトリクスの細孔構造を示していても,Re,Im ともに C と M のインピーダンス値に差(相関直線の間に差)がみられるのに対して,10^{-3}Hz 時においては,Re,Im ともに C と M のインピーダンス値の差(相関直線の間の差)が小さくなり,インピーダンス値に対する,粗骨材含有の影響が小さくなっている事が確認できる。これは,低周波数域における交流インピーダンス測定においては,粗骨材が含有する場合においてもセメントマトリクスの細孔構造がインピーダンス値に及ぼす影響が大きい可能性を示している。

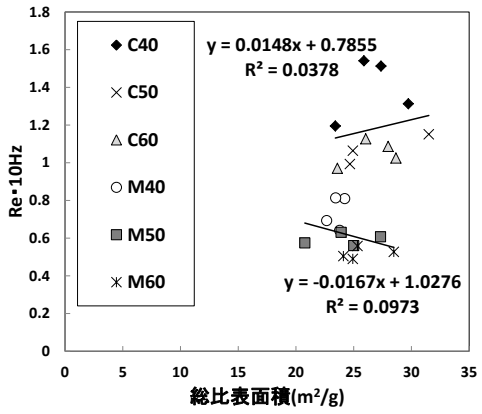
(2)周波数と細孔区間容積の相関の変化

図－7(a)～(c)は 0.1μm～1μm の区間,**図－7**(d)～(f)は 0.01μm～0.1μm の区間におけるセメントマトリクスの細孔容積と 10^6Hz,10Hz,10^{-3}Hz 時の Re の関係を示したものである。

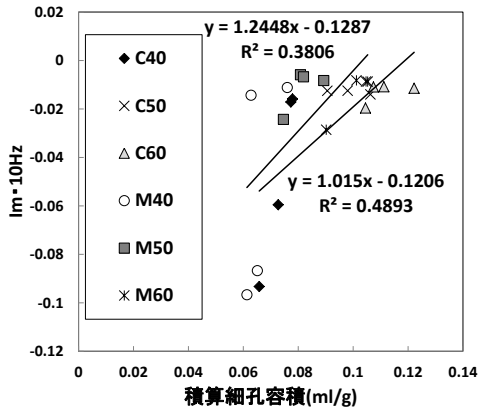
各区間における相関を比較すると,10^6Hz 時の Re は,0.1μm～1μm の細孔容積と,10^{-3}Hz 時の Re は 0.01μm～0.1μm の細孔容積とより良い相関を示している。この事から,測定周波数が低周波数域になるにつれて,より緻密な細孔容積(0.01μm～0.1μm)と相関を示す可能性が確認できた。これは,低周波数域におけるインピーダンス測定では,電場の変化が緩やかで,細孔中の水分子の配向分極が十分に追髄可能な状態であると考えられる。そのため,より低周波数域の電場下では,より緻密な細孔構造においても,拘束されている水分子の配向分極の影響が表れ始めると可能性があると考えられるためである。



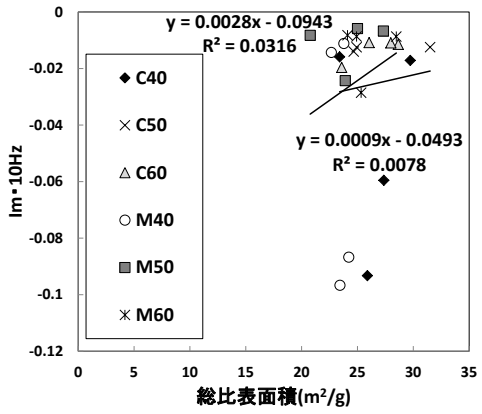
(a)積算細孔容積-Re・10Hz



(c)総比表面積-Re・10Hz

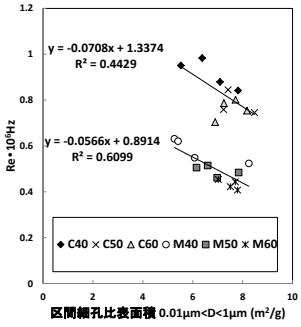


(b)積算細孔容積-Im・10Hz

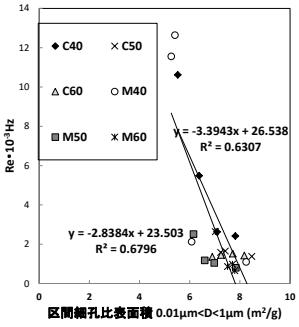


(d)総比表面積-Im・10Hz

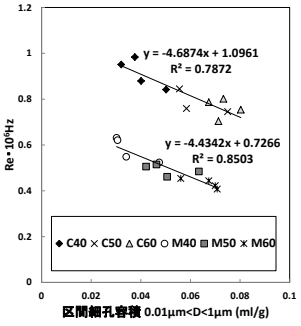
図－5　セメントマトリクスの空隙特性とインピーダンスの関係



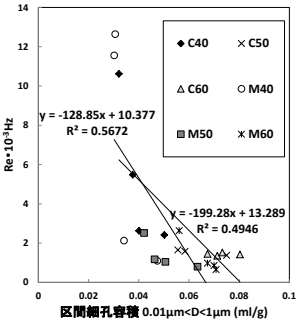
(a)比表面積-Re・10^6Hz



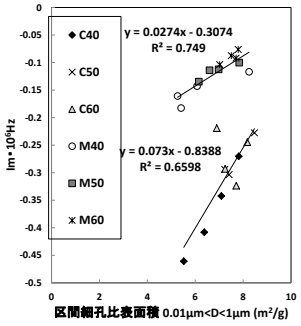
(b)比表面積-Re・10^{-3}Hz



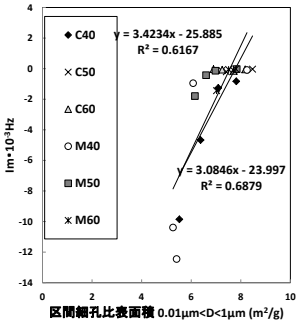
(c)細孔容積-Re・10^6Hz



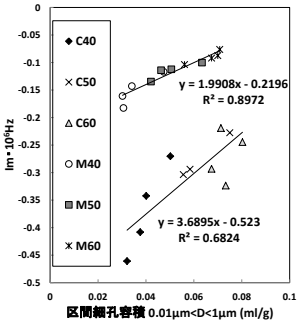
(d)細孔容積-Re・10^{-3}Hz



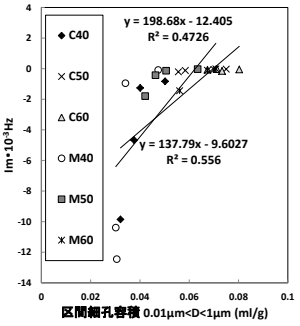
(e)比表面積-Im・10^6Hz



(f)比表面積-Im・10^{-3}Hz

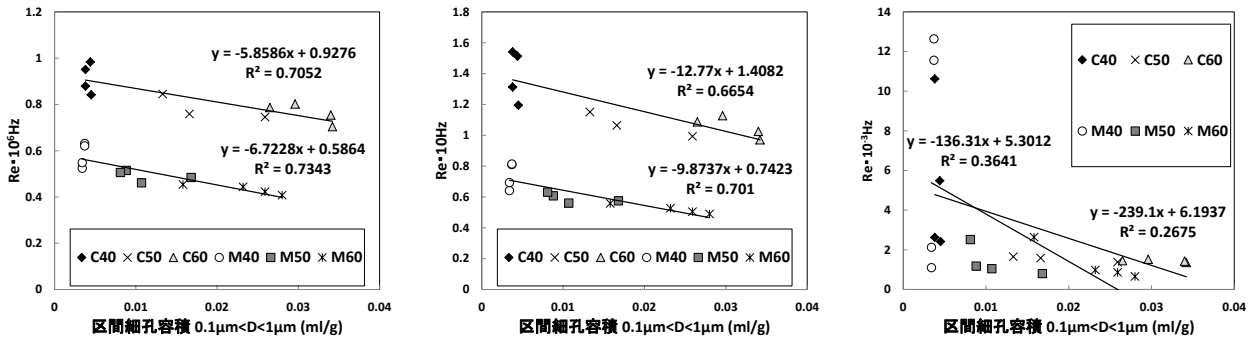


(g)細孔容積-Im・10^6Hz



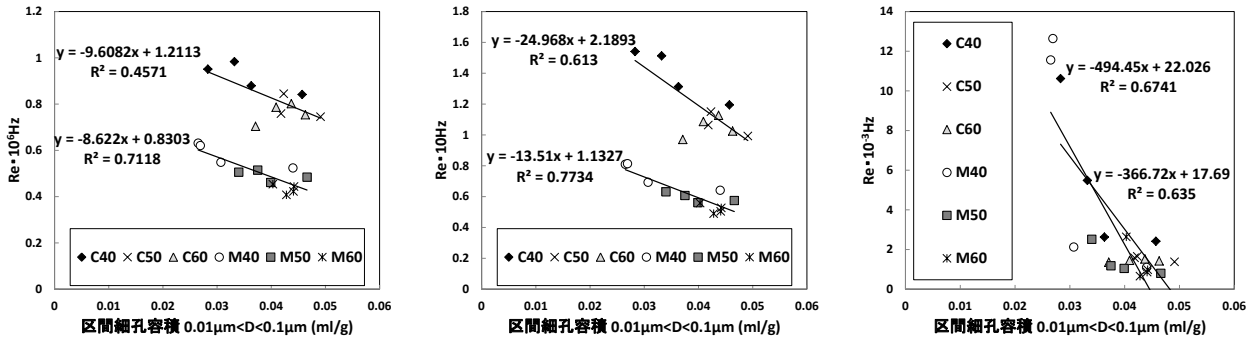
(h)細孔容積-Im・10^{-3}Hz

図－6　インピーダンスと 0.01～1μmの細孔構造の関係



(a)Re・10^6Hz　　(b)Re・10Hz　　(c)Re・10^{-3}Hz

(1)0.1～1μmの区間細孔容積とインピーダンス実部の関係



(d)Re・10^6Hz　　(e)Re・10Hz　　(f)Re・10^{-3}Hz

(2)0.01～0.1μmの区間細孔容積とインピーダンス実部の関係

図－7　異なる周波数による区間細孔容積とインピーダンス実部の関係

4. まとめ

コンクリートとモルタルのセメントマトリクスの細孔構造と交流インピーダンスの相関についての検討を行った。本実験の範囲では,以下が明らかになった。

1) 粗骨材の含有に伴う,粗骨材自体や遷移帯が交流インピーダンスに及ぼす影響は高周波数域で現れることが考えられる。
2) 交流インピーダンスにおける導電性及び誘電性と0.01μm～1μmの区間における細孔容積は高周波数域,低周波数域ともに相関を示した。
3) 低周波数域における交流インピーダンス測定への影響は,粗骨材が含有する場合においても,セメントマトリクスの細孔構造が及ぼす影響が大きい可能性がある。
4) 交流インピーダンスの測定周波数が低周波数域になるにつれて,より緻密な細孔容積(0.01μm～0.1μm)との相関を示した。

謝辞

東京大学大学院工学研究科の野口貴文教授・北垣亮馬講師の特段の御配慮により,本研究での水銀圧入装置の使用許可をいただきました。また,本研究は JSPS 科研費若手研究(A)26709038, ノーステック財団の助成を受けて実施されました。ここに記して深く感謝いたします。

参考文献

1) 中村士郎，小林孝一，服部篤史，宮川豊章：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリート中の鉄筋腐食に関する電気化学的検討, コンクリート工学年次論文集, Vol20，No1，pp.305-310，1998
2) 鈴木　僚，西村次男，加藤佳孝，岩波光保：測定環境条件が鉄筋コンクリートの電気化学的測定結果に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文，Vol.29，No.2，pp.751-756，2007
3) 斯波明宏，樋口正典，藤田　学，辻　幸和：かぶりコンクリートの性状が電気化学的鉄筋腐食測定法に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.29，No.2，pp.745-750，2007
4) 花井哲也：不均質構造と誘電率，吉岡出版，2000
5) 胡桃澤清文，名和豊春：いくつかの手法による硬化セメントペーストの空隙構造の検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.34，No.1，pp.532-537，2012
6) 関　博，宮田克二，北峯博司，金子雄一：比抵抗によるコンクリートの緻密性に関する実験的一考察，土木学会論文集，　No.451/V-17，　pp.49-57，1992
7) 内藤大輔，五十嵐心一，柴山　舞：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，土木学会論文集 E2(材料・コンクリート構造)，Vol.67，No.3，pp.462-473，2011