論文 CPE を含む等価回路モデルを用いたセメントペーストの電気化学的 特性の分析

小口 崚平*1·藤本 郷史*2

要旨:含水率や水和組織の緻密さ等を電気化学計測によって推定する研究例は多い。電気化学的な計測値は 複数の因子(含水率,水和組織構造等)に影響を受けるので,単一の指標(電気抵抗,静電容量等)から複数 因子の同時推定は一般に難しい。本報では,交流インピーダンス計測値を Constant Phase Element を含む等価 回路で精度よくモデル化すると複数の指標(各回路素子の推定値)が得られることに着眼し,材齢,含水率等 の異なるセメントペーストにおける各回路素子とセメントペーストの特性との対応を定性的に明らかにした。 キーワード:セメントペースト,電気化学的特性,交流インピーダンス,等価回路, Constant Phase Element

1. はじめに

含水率や水和組織の緻密さなどの特性を非破壊に推 定したいという観点から,電気化学計測に取り組んだ研 究例は多い。例えば,直流抵抗から乾燥過程や水和の進 展を評価した例¹⁾,特定の周波数における抵抗成分や容 量成分から含水率^{2)や}水和の進展³⁾,空隙特性⁴⁾を評価し た例などがある。これらの研究例の大半は,単一の指標 (電気抵抗,静電容量)から特性の推定を行っている。

ここで翻って考えると、電気化学的な計測値(単一の 指標)から複数の特性(ex. 含水率,水和組織の緻密さ) を推定できるということは、他の要因の影響を排除した 限定的な条件下でのみ対象の特性値を推定できることを 意味する。例えば、調合や温度が既知の条件下でのみ含 水率推定が可能となる。一方で、既存構造物の計測にお いては、他の要因の影響の排除は困難である。

本研究は、このような困難さを排除しようとする。す なわち、周波数掃引を行う交流インピーダンス計測値を 等価回路モデルによってモデル化すると複数の指標(各 回路素子の推定値)が得られることに着眼し、これらの 指標から材料の特性を選択的に推定することを最終目標 としている。本報では、この研究の第一段階として、コ ンクリートの基本的な構成要素であるセメントペースト を対象とし、周波数掃引した交流インピーダンス計測値 とよく適合する等価回路モデルを構築し、含水率や水和 組織の緻密さ等の特性と、各回路素子の推定値との対応 関係を分析することを目的とした。

なお、等価回路モデルの構築にあたっては、ナイキス トプロットの半円のつぶれ ⁵が持つ情報量に着眼し CPE

(Constant Phase Element) を等価回路モデルへ導入する ことで、モデルの適合度の向上を図った。

実験の概要

2.1 実験の手順および因子と水準

図-1 に実験の手順を示す。所定の材齢 *d* ごとに試験 体 X では交流インピーダンス計測を, 試験体 Y では圧 縮強度試験を行った。ただし, 材齢1日では圧縮強度試験を行わなかった。

表-1 に実験の因子と水準を示す。水セメント比は水 和組織の緻密さが異なるように30,50,70%の3水準を, 材齢は水和進行による影響を検討するために1,3,7, 14,28の5水準を設定した。また,20℃一定の封かん養 生(試験体X1)および20℃一定の水中養生(試験体X3) の養生条件を設定した。封かん養生の試験体X1を24時 間水中浸漬し,試験体X2とした。ここでは,24時間水 中浸漬による水和進行の影響は小さいと仮定して,含水 率を式(1)より算出した。

図-2 に交流インピーダンス計測の概念図を示す。所 定の材齢 *d* ごとに室温 20℃,印加電圧 1 V で周波数 4Hz から 5MHz を掃引して計測した。接続方法は、4 端子対 法⁵に基づいた 4 端子プローブを用いた。

含水率
$$u = \frac{W_1 - W_2}{W_2} \times 100$$
 (1)

ここで、 W_1 :乾燥前の質量(g)、 W_2 :絶乾質量(g)である。

2.2 試験体の概要

交流インピーダンス計測用の試験体 X は,40×40× 40mm の立方体のセメントペーストとした。材料は普通 ポルトランドセメントと上水道水を用い,練混ぜは,水 を投入後1分間,練返し後に2分間行った。高水セメン ト比では,ブリーディング水が発生しなくなるまで (W/C=50%:9h,W/C=70%:21h),練り返してから打ち込 んだ。打込み時に電極としてステンレス板(30×40×

*1 宇都宮大学大学院 地域創生科学研究科社会デザイン科学専攻 (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)

0.3mm)を 30mm 間隔で埋め込んだ。水セメント比ごとに、試験体 X および圧縮強度試験用の試験体 Y (直径 50×100mm)を各12体作製した。試験体 X は、X1・X2を材齢ごとに2体、X3を2体とした。



図-1 実験の手順

表-1 実験の因子と水準		
因子	水準	
水セメント比W/C(%)	30, 50, 70	
材齢d(日)	1, 3, 7, 14, 28	
養生条件	封かん養生(X1), 封かん養生→24時 間水中浸清(X2), 水中養生(X3)	



図-2 交流インピーダンス計測の概要

3. 分析の方法

3.1 等価回路モデルの構築における考え方

一般に、構成材料の粒子が界面で互いに接し、気孔を 有する不均質な材料(例えば焼結体)は、図-3(左)で 模式的に表され、このような材料を周波数掃引して交流 インピーダンスを計測すると、ある種の理想的な計測系 においては、図-3(右上)のようなナイキストプロット が得られることが知られている^の。つまり、このような 理想的な計測系では、図-3(右下)の等価回路でモデル 化することにより、バルクの電気抵抗 Rb、粒子界面抵抗 Rgb などをそれぞれ分離して算定できることになる^の。

本報の対象である硬化セメントペーストも,水和生成 物と空隙から成る不均質な材料⁷とみなせると考えられ る。他方で,上述の焼結体等では気孔が電気伝導経路に ならないとされているのに対して、セメントペーストで は空隙内が電解質を含む水が存在して電気伝導経路にな る点で異なる。すなわち、水和生成物と空隙の界面抵抗 Rhiおよび空隙(電解質を含む水)の抵抗 Rsol なども考慮 する必要がある。(図-4 左参照)。この考え方に基づく と、図-3(右下)の等価回路から類推して、理想的な計 測系におけるセメントペーストの等価回路モデルは、例 えば、図-4(右)で表せると考えられる。



図-3 焼結体などの不均質材料の模式図(左)と 理想的な計測系における計測値の概念図(右上)および 典型的な等価回路モデル(右下)⁶⁾



さらに、空隙(電解質を含む水)の抵抗 Rsol はバルク 抵抗に比べて十分に小さく、粒子界面抵抗 Rgb は(仮に 存在するとしても)水和が進展すると十分に小さいと考 えると、理想的な計測系における硬化セメントペースト の交流インピーダンスのナイキストプロットは、概念的 に図-5 の破線のように表される。また、本報の計測値 は、装置上の制約から 5MHz までの掃引であるので、概 念的に図-5 の赤線のように対応すると解釈される。

一方,電極界面の特性と対応する領域^{8,9)}の計測値は, 本報の分析対象ではないステンレス製電極の特性に影響 を受けているので,無視するのが適切と考えられる。

以上の考察から、本報では、図-5の青破線にあたる 計測値を分析対象として、等価回路モデルを構築した。

3.2 等価回路モデルの構築および CPE の導入による計 測値への適合度の改善

3.1節の議論に基づいて,本報で分析の対象とする周波 数領域(図-5の青破線に相当)を切り出したナイキス トプロットの概念図を図-6(a)に示す。一般にこのよう なナイキストプロットが得られた場合,図-6(b)の等 価回路でモデル化される¹⁰⁾。この等価回路モデルはナイ キストプロットの半円の中心が実軸上にある真半円を仮 定しているが、実際の不均質さや凹凸のある試料ではし ばしばこの仮定が成立せず、つぶれた半円となることが 知られている¹⁰⁾。セメントペーストの計測値も後述のよ うにつぶれた半円となり、等価回路モデル**図**-6(b)で は十分な適合度が得られなかった。そこで本報では、容 量成分 *C* の代わりに、半円のつぶれを工学的に表現する 回路素子 Constant Phase Element (以下, CPE) ⁵⁾を用いた 等価回路モデル**図**-6(c)を採用し、セメントペーストの 交流インピーダンス計測値に対する適合度を改善した。



図-5 本報における計測値の解釈



図-6 本研究で用いた等価回路モデルとその特長

3.3 分析の手順

分析は次の(1)~(4)の手順で行った。

(1) 等半円部分の計測値の抽出

3.1 節の議論に基づいて計測値から電極界面に影響を 受ける領域(図-5 参照)を削除し、セメントペースト の特性と対応する半円部分の計測値を抽出した。

(2) 等価回路モデルの各回路素子の推定

手順(1)の計測値を Powell 法により非線形回帰し, 等価 回路モデルの各回路素子(抵抗素子 *R*_bや *R*_{hi}, CPE に対 応する係数 *P*, *n*)を推定した。

(3) 見かけの静電容量 Caの算出

式(2)⁵⁾を用いて CPE に対応する係数 *P*, *n*, 抵抗素子 *R*_{hi} から見かけの静電容量 *C*_aを算出した。

見かけの静電容量 $C_a = P^{\frac{1}{n}} \times R_{\text{bi}}^{\frac{n-1}{n}}$ (2)

ここで, *C*_a: 見かけの静電容量(F), *P*, *n*: CPE に対応 する係数, *R*_{hi}: 手順(2)で推定した抵抗素子(Ω)である。

(4) 各回路素子と各種特性との対応に関する分析

4章では、手順(2)、(3)の各回路素子の推定値とセメントペーストの特性との対応を分析した。具体的には、3.1

~3.2節の議論に基づき, 表-2に示す考え方の妥当性を 検証し,各特性の寄与の度合いを定性的に分析した。

表-2 回路素子とセメントペーストの特性との 対応についての本報の考え方

回路素子	回路素子の一般的解釈	対応すると考えられる セメントペーストの特性
-///- R _b	バルク(水和生成物内)の 電気抵抗	水和組織の緻密さ (材齢,養生条件,強度)
-///- R _{hi}	水和生成物/空隙界面に おける電気抵抗	 ・空隙の量(強度など) ・空隙内の水量(含水率) およびイオン濃度
$\neg \leftarrow$ CPE(<i>P</i> . <i>n</i>)	水和生成物/空隙界面に おける静電容量	 ・空隙の量(強度など) ・空隙内の水量(含水率) およびイオン濃度

4. 実験結果と考察

4.1 実験の妥当性および傾向に関する確認

交流インピーダンス計測値の例をナイキストプロットして図-7 に示す。水セメント比や材齢,養生条件が 異なると,ナイキストプロットにおける半円の位置や大 きさが異なった。また,水和組織の緻密さはほぼ同一で 含水率が異なると考えられる,封かん養生した試験体 (X1)と封かん養生後 24 時間水中浸漬した試験体(X2)の ナイキストプロットにも差異があった。これらのことか ら,1章で述べた通り,交流インピーダンス計測値が水 和組織の緻密さや含水率など複数の要因の影響を受ける ことを定性的に確認した。

また, 3.2 節での議論の通り, セメントペーストの交流 インピーダンス計測値においてナイキストプロットがつ ぶれた半円となることも図-7より確認した。

なお,W/C=70%,材齢7日,X1・X2の試験体では, 2体の両方で電極がセメントペーストから外れて緩む不 具合があったので,計測値を除外した。



4.2 回路素子 CPE の採用の妥当性に関する検証

3.2節で議論した CPE 採用の妥当性を検証するために, 回路素子を容量素子 C とした場合($\mathbf{20-6}(b)$)と回路素 子 CPE を採用した場合($\mathbf{20-6}(c)$)の等価回路について, 計測値への適合度を比較した。 $\mathbf{20-8}$ および $\mathbf{20-9}$ に各 等価回路モデルによる計算値を計測値と合わせて示す。 回路素子 CPE を使用しない場合には,モデルの計測値に 対する適合度が低く,バルクの電気抵抗(R_b)を大きめ



に推定しているのに対して,回路素子 CPE を採用すると, つぶれた半円によく適合していることが読み取れる。こ れらの検討から,CPE の採用の妥当性を確認した。

なお,材齢1日の計測値では,非線形回帰が収束せず, 各回路素子の推定値が得られない場合があった。

4.3 各回路素子の影響要因に関する定性分析

(1) 抵抗素子 Rb に関する分析

3章の議論によると,抵抗素子 R_bはバルク(水和生成 物内)の電気抵抗と対応するので,材齢の進行にともな って上昇し,水セメント比が小さいほど大きく,また, 水和組織がほぼ同一で含水状態の異なる水準 X1 と X2 の差異は小さいと予想される。

図-10に Rbの経時変化例を示す。材齢の進行に伴っ て、わずかに Rbは上昇傾向にあり、水準 X1 と X2 の差 異は小さかった。また、水セメント比が小さいほど Rbが 大きい傾向にあった。以上の結果はいずれも、3章の議 論と整合しており、回路素子 Rb はバルクの電気抵抗と主 に対応すると考えられる。

なお、W/C=30%、材齢 28 日の水準では X1 が顕著に X2 より大きかった (図-11 左)。これは、等価回路によ るモデル化 (3.1 節) において空隙 (電解質を含む水)の 抵抗 R_{sol} が十分に小さいと仮定したのに対して、 W/C=30%では空隙が乾燥し、この仮定が成立しなくなっ たためと推測している。

(2) 抵抗素子 R_{hi} に関する分析

3章の議論によると,抵抗素子 Rhi は水和生成物と空隙 (電解質を含む水)の界面の電気抵抗と対応するので, 水和組織の緻密さ(空隙の量)と含水状態(空隙内の水 量)の両方の影響を受けると予想される。

図-12に養生条件やW/Cが異なる水準におけるRhiの 経時変化例を示す。どの材齢でも、空隙がほぼ水で満た される養生条件X2,X3の差異が小さい一方、含水が小 さい養生条件X1ではRhiが高かった。すなわち、Rhiは、



図-10 抵抗素子 Rbの経時変化

(左:養生条件で比較,右:水セメント比で比較)









含水状態によって異なった。また,水和組織が緻密なほ ど,つまり,材齢が進み,低水セメント比ほど Rhi は高か った。一般に電気抵抗の大きさは導電部の断面積に反比 例する。水和が進み水和組織が緻密なほど,空隙容積が 小さくなり¹²⁾,それに伴い空隙の表面積(つまり,水和 生成物と空隙の界面の面積)も小さくなると考えられる ので,本結果は,抵抗素子 Rhi が水和生成物と空隙の界面 の抵抗と対応するという考え方と整合する。

なお, W/C=30%, 材齢 28 日の場合では, 上述の傾向 に反して水準 X1, X2, X3 の全てで, *R*hiの推定値が近か った(図-11右)。一般に, W/C=30%以下の低水セメント 比では材齢 28 日の時点で水和組織が緻密で吸水性が低 く内部の空隙が乾燥することが報告¹³されている。本結 果は, このような理由から内部の含水状態がほぼ同一と なったためと推測している。

(3) 見かけの静電容量 Caに関する結果と考察

3章の議論によると、見かけの静電容量 C_aは、水和生 成物と空隙の界面の静電容量と対応するので、水和組織 の緻密さ(空隙の量)と含水状態(空隙内の水量)の両 方の影響を受けると予想される。

図-13 に養生条件や W/C が異なる水準における見か けの静電容量 Caの経時変化例を示す。いずれの水セメン ト比でも Caは、材齢に伴って低下し、水セメント比が低 いほど小さかった。一般に、静電容量はコンデンサを形 成する界面の面積に比例する。水和が進み水和組織が緻 密なほど、空隙容積が小さくなり¹²⁾、それに伴い空隙の 表面積(つまり、水和生成物と空隙の界面の面積)も小 さくなると考えられる。したがって、本結果は、見かけ の静電容量 Caが水和生成物と空隙の界面の静電容量と 対応するという考え方と整合する。

一方で、どの水セメント比においても、空隙がほぼ水 で満たされている水準 X2, X3 と含水が小さい水準 X1 の差異は一貫して小さく、含水状態の影響が大きいとい う予想と反した。これは、水和生成物と空隙の界面の静 電容量が、当該界面のごく近傍のみの影響を受けるため に水中浸漬による毛細管水の影響は少ない、と考えると 一応の説明は可能だが、現時点では論拠が十分でない。

以上のように、Caに対しては、水和組織の緻密さの寄 与が大きく、含水の寄与は相対的に小さかった。Caは水 和生成物と空隙の界面の静電容量と対応すると推測され るが、特に含水の影響について更なる検討を要する。

4.4 圧縮強度と含水率の寄与の度合いに関する分析

(1) 抵抗素子 Rb に関する分析

4.3 節(1)では,抵抗素子 Rbは,含水状態の寄与はほとんどなく,材齢や水セメント比などの水和組織の緻密さに対応する因子にのみ影響を受けることを定性的に見出した。すなわち,簡単には,含水率によらず圧縮強度と



図-14 抵抗素子 Rb と圧縮強度および含水率の関係 (左:圧縮強度,右:含水率)

よい相関関係にあると予想される。

図-14(左)に抵抗素子 R_b と圧縮強度の関係を示す。 含水率の違う X1, X2 でも R_b はほぼ等しく,圧縮強度の 増加に伴い R_b は大きくなった。一方で,図-14(右)に 抵抗素子 R_b と含水率の関係を示す。一見すると,含水率 の減少によって R_b が増加しているが,この R_b の増加は 材齢の進行および水セメント比の違いによるものと考え られる。なぜなら,水和組織がほぼ等しく含水率の違う X1, X2 で R_b はおおむね近い値を示しており, R_b は含水 率の影響が小さいと考えられるからである。

以上の分析から,交流インピーダンス計測値を,CPE を含む等価回路モデル (図ー6(c))によって非線形回帰し, 抵抗素子 R_b を推定することで,含水率によらず圧縮強度 が推定できる可能性があると考えられる。

なお, 図−14 (左) の 60N/mm² 近傍で大きく上に外れ ているプロット(○)は, 4.3 節(1)で考察したものと同一 である。

(2) 抵抗素子 Rhi と見かけの静電容量 Caに関する分析

4.3 節(2), (3)での議論に基づいて,抵抗素子 Rhiおよび 見かけの静電容量 Ca についても圧縮強度および含水率 との対応を分析した。

図-15 に抵抗素子 Rhi と圧縮強度,含水率の関係を示 す。ほぼ同一の水和組織構造で含水率の違う X1, X2 を 水セメント比別に比較すると, Rhi は,含水率が低いほど, また,圧縮強度が高いほど大きかった。このことから, 含水率と圧縮強度と両方が Rhi の推定値に大きく寄与していると考えられる。

図-16 に見かけの静電容量 C_a と圧縮強度および含水率の関係を示す。4.3 節(3)の考察に反して、圧縮強度や 含水率に対して一貫した傾向は観察されず、その原因は 説明できなかった。



5. 結論

本報は、次の(1)~(3)のようにまとめられる。

- (1) 焼結体分野の成果を参考に、硬化セメントペーストの交流インピーダンス計測値を説明する等価回路 モデルを構築した。モデル構築にあたっては、半円のつぶれを工学的に表現する回路素子 CPE を採用し、計測値に対する高い適合性を実現した。
- (2) 非線形回帰によって構築した等価回路モデルの各回路素子の推定値を算定し、水セメント比や養生条件、材齢などの要因との対応を定性的に分析した。分析から、抵抗素子 Rbはバルク(水和生成物内)の電気抵抗、抵抗素子 Rhiは水和生成物と空隙の界面の電気抵抗、見かけの静電容量 Caは、水和生成物と空隙の界面の静電容量と対応すると考えて、おおむね妥当であることを示した。
- (3) 圧縮強度・含水率の各回路素子の推定値に対する寄与の度合いを分析し、特に、抵抗素子 Rb から含水率によらず圧縮強度が推定できる可能性を示した。

謝辞

本報の一部は,科研費(15K14062)の助成を受けた。本 報の準備研究にあたっては, 蔀寛人君(宇都宮大学・学 部学生)の助力を得た。ここに付記し,謝意を表します。

参考文献:

- 豊村恵理,上原菜津葵,伊代田岳史:直流比抵抗を 用いたコンクリートの養生終了タイミング判断手 法に関する基礎的研究,コンクリート工学年次論文 集, Vol.34, No.1, pp.1348-1353, 2012
- 2) 笠井芳夫,松井勇,湯浅昇,佐藤弘和:小ステンレ ス電極を用いたコンクリートの含水率測定,コンク リート工学年次論文報告書.vol.17, No.1, pp.671-676, 1995
- 岡倉洋平,五十嵐心一:若材齢におけるセメントの 水和反応の進行と電気抵抗率の対応,コンクリート 工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.58-63, 2014
- 福山智子,野田貴之,長谷川拓哉,千歩修:コンク リートの空隙特性と高周波静電容量の相関に関す る検討,コンクリート工学年次論文集,Vol.37, No.1, 2015, pp.1669-1674
- 5) 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, pp.79-80, pp.82-85, 2012
- 6) (社)電気化学会:Q&A で理解する電気化学の測定法, みみずく舎, pp.62-63, pp.87-89, 2009
- 7) 田沢栄一,佐伯昇:コンクリート工学ー微細構造と 材料特性,技報堂出版,pp.22-24,1998
- 8) 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
- H.W.Reinhard,C.U.Grosse:Advanced testing of cement based materials during setting and hardening,RILEM Publications S.A.R.L., p45,2005
- 片山英樹:電気化学インピーダンス測定による表面・界面の解析、日本金属学会誌、Vol.78, No11, pp.419-425, 2014
- Bondarenko A. S., Ragoisha G. A. In Progress in Chemometrics Research, Pomerantsev A. L., Ed.; Nova Science Publishers: New York, 2005, pp. 89–102
- 12) 李長江,依田彰彦,横室隆:高炉スラグ微粉末を用いたセメントペーストの細孔量と強度,コンクリート工学年次論文報告集, Vol.18, No.1, pp.369-374, 1996
- 伊代田岳史,魚本健人:若材齢における乾燥がセメント硬化体の内部組織構造に及ぼす影響,土木学会論文集 Vol.59, No.732, pp.17-26, 2003