

論文 誘電緩和現象を利用したコンクリートの微細構造解析技術に関する基礎的研究

福山 智子^{*1}・岡本 祐輝^{*2}・長谷川拓哉^{*3}・千歩 修^{*4}

要旨：本研究は、複合材料であるコンクリートの誘電緩和現象に着目し、誘・導電特性の周波数応答を利用したコンクリート微細構造解析に関する基礎的研究を行うものである。本報では、交流電場に対するコンクリートの応答モデルを仮定した上で、交流インピーダンス法によりコンクリートの電気容量とコンダクタンスを測定した。この結果とコンクリートの各種物性との相関から内部イオンの移動を解析・検討することでモデルの適用性を確認し、誘電緩和特性を利用した内部構造解析の可能性を示した。

キーワード：交流インピーダンス法、誘電緩和、電気容量、コンダクタンス、細孔容積

1. はじめに

交流インピーダンス法は、土木・建築分野において非・微破壊を指向した RC 鉄筋の腐食診断法として広く実用されている。この手法は、鉄筋-コンクリート界面（以下、鉄筋界面）に形成される分極抵抗の測定を主な目的とし、インピーダンスデータの解析により鉄筋腐食速度を把握するものである。解析の際には、鉄筋界面を抵抗成分と容量成分（以下、キャパシタ）の並列回路、コンクリートを抵抗成分としてモデル化し、キャパシタの周波数依存性を利用して分極抵抗やコンクリート抵抗を算出する。この場合、着目する箇所は鉄筋界面となる。

一方、医療分野では、生体組織に交流インピーダンス法を適用し、電気化学的な周波数応答特性に基づく微細組織の幾何学的構造解析や、これを応用した電気インピーダンストモグラフィによる生体断面画像の取得¹⁾²⁾などに関して研究が行われている。例えば、細胞は細胞内液を細胞膜が包み込んだ構造をしていることから、細胞膜界面はキャパシタを形成する¹⁾。このキャパシタが容量に応じた周波数応答特性をもつため、周波数応答の測定により細胞の誘・導電特性を把握し、細胞の集積体である生体組織の3次元構造解析を行うものである。

上述のようなキャパシタは誘電率の異なる材料の界面で生じるものであるため、細胞に限らず複合材料の内部で形成される。このことから、RC を対象とした場合にも、鉄筋界面のみならず、理論的にはセメントマトリクス-骨材間の界面や水分が吸着した細孔壁面などにもキャパシタが形成されるものと考えられる。つまり、交流インピーダンス法の適用による鉄筋の腐食診断だけでなくコンクリートの微細構造解析の可能性が考えられる。

本研究は、上記を踏まえ周波数応答特性を用いたミク

ロな幾何学的構造解析手法の開発とこれによるコンクリート構造物劣化予測の精度向上を最終的な目的とするものである。本報ではコンクリートの誘・導電特性の周波数応答をコンクリートの微細構造に関する指標であるとしてとらえ、電気化学的な内部構造解析の一助とすることを目的に、コンクリートの誘・導電特性の周波数依存性を交流インピーダンス法により測定した。コンクリートの交流電場に対する応答モデルを仮定した上でモデルを構成する要素をコンクリートの各種物性との相関により実験的に把握することを目的とする。

2. 物質の誘電緩和^{3),4)}

周波数応答の解釈には、物質の分極や誘電緩和の概念に関する理解が必要となる。

分極とは、電場を作用させた誘電体内で原子や分子を構成する正・負電荷の相対位置にずれが生じることをさし、交流電場を作用させた場合には電場の周波数に応じた分極（電子分極、原子分極、配向分極）が発生する。

電場が作用してから分極が平衡状態に達するまでには一定の時間が必要である。電子分極や原子分極の場合、分極形成の速さは電子振動や原子振動の速さに相当するので、ほぼ瞬間的に分極が形成される。これに対し、配向分極の場合は、双極子モーメントの配向運動（向きをそろえる運動）に対して周囲の分子からそれを妨げようとする作用が生じるので、分極が平衡に達するには比較的長時間を要する。このため、高周波数域では物質の誘電率は小さく、低周波数になるにつれて平衡に達する分極が増加し各種分極が重なって現れるため誘電率は増大する。このように物質の誘電率が周波数によって変化する現象を誘電緩和という。また、1章で述べたように誘

*1 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）

*2 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）

*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）

電率および導電率の異なる2種以上の誘電体からなる不均質体の場合にも誘電緩和が起こる。これは、異種誘電体の界面に時間遅れを伴う表面電荷の蓄積が行われるためである。このような分極現象を界面分極という。

花井³⁾は物質内部の誘・導電性の不均一を導電相と絶縁相が直列層状になっている系としてモデル化し、誘電緩和による電気容量(誘電特性)・コンダクタンス(導電特性)の測定原理について図-1のように示している。平行板キャパシタに外部からの印加電圧がない場合には、(A)のように導電相内に自由可動イオンが正負同数均質に散在している。この系に低周波交流電圧を印加する(図中右向き)と電極板に正負の充電電荷を与えることになり、充電電荷がつくる電場(図中右向き)により導電相中の自由可動イオンが動かされて絶縁相との境界面および電極板表面に充分量のイオン(ここでいう「充分量」は全量を意味しない)が分離して溜まる。これが上述の界面分極である。(B)より、導電相中にこの正負イオン相が作り出す電場(図中左向き)は充電電荷による電場を打ち消し、導電相内部は電場がゼロになる。これにより残りの可動イオンは駆動力をなくし静止することになるので導電相中を電流が流れない。つまり、低周波電場下ではコンダクタンスがきわめて小さく観測される。また、同時に左右各導電相内では電場がゼロとなることから、この系は膜相のみを挟んだ間隔が狭い平行板キャパシタとしてふるまい(B')大きな電気容量として観測される。これに対し、高周波電場を印加した場合(C)には、両導電相中の正負イオンは高周波電場に追従できないため、相界面や電極面まで移動できずに相内部で振動しており界面分極を起こさない。したがって、電極板間の電氣的短絡は起きずに広い電極間隔を有するキャパシタとしてふるまい、小さい電気容量が観測される。また、導電相中で正負イオンが振動している状態は電荷がつねによく動いている状態を意味し、大きいコンダクタンスが観測される。

上記の現象は、界面の形状、異種誘電体の導電率の大

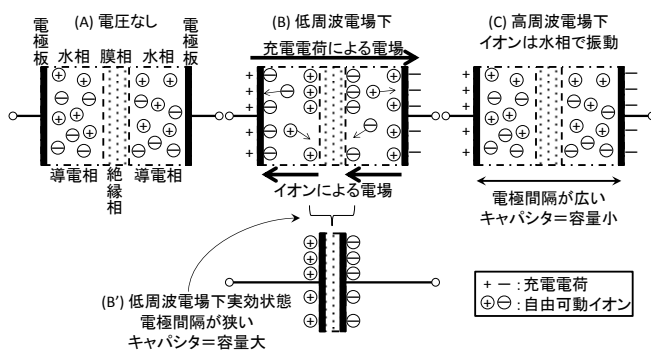


図-1 花井による誘電緩和モデル 文献3)を参考に筆者が作図

きさなどと相関するため、複合物質全体の周波数ごとの誘電率を測定し、その結果を解析することによってその構造を明らかにすることができるといえる。

3. コンクリート内部誘電緩和モデル

Koleva ら⁵⁾は、コンクリートの電気化学的等価回路中の抵抗やキャパシタについて、各材料間の界面の状態を表す物理的なパラメータであり、微細構造と相関があるとしてモデルの定義を行っている。このモデルにおけるコンクリートの微細構造は、電気化学的な観点から、(i)連続的で導電性がある経路、(ii)不連続で導電性がある経路、(iii)絶縁経路の3つに分類され、(i)のインピーダンスは細孔溶液の抵抗性と(i)の屈曲度に比例するとされている。また(ii)のインピーダンスは、(ii)の連続部とセメントペースト層などの非連続点の2つから成り、(ii)の連続部は(i)と類似した抵抗として扱われている。しかし、細孔の非連続点ではセメントペースト層が高い抵抗を有するため直流電流が透過できない二重平行キャパシタとして扱われ、セメントペーストはその絶縁体とみなされる。

本報では、このKoleva らのモデルを図-1のモデルにより説明可能であると仮定し、図-1をさらに拡張した花井の図-2のモデル³⁾による解釈を試みる。花井は、直径0.2mm、殻厚さ約2μmの中空ポリスチレン(絶縁体)球の内部に任意組成のKCl水溶液を充填した上で水中に分散・堆積させた系(外水相導電率<内水相導電率)の誘・導電率を測定して低周波側(以下、P緩和)と高周波側(以下、Q緩和)に2つの誘電緩和を確認している。このモデルをコンクリートに適用するに際し、セメントペーストを球殻、内水相を細孔とみなしコンクリート試験体は球殻の堆積物としてモデル化する。絶縁体であるセメントペーストで構成されたこの球殻は、調合や混和材料、含水状態等により、球殻の内外に接する相の導電性が変化することになる。これらの要因が試験体の電気容量やコンダクタンスに及ぼす影響を検討することで微細構造の各材料界面を検出しその応答周波数を把握する。

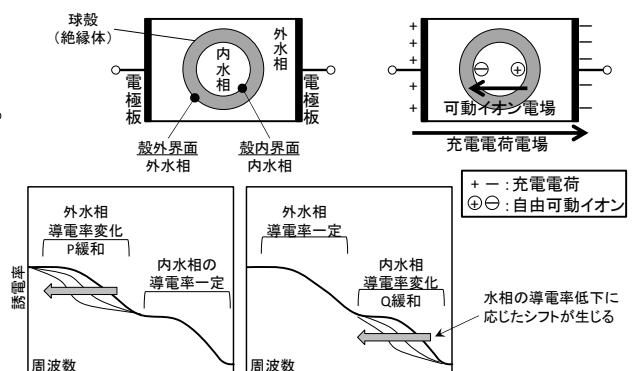


図-2 球殻の誘電緩和モデル 文献3)を参考に筆者が作図

4. 実験概要

4.1 試験体概要

表-1 は、図-2 のモデルにおける球殻、内水相、外水相を構成する界面形成因子として本報で検討した各種パラメータを示したものである。試験体①は W/C と材齢、粗骨材使用の有無の影響を、②③はコンクリート材料とは異なる誘導電率を有する水や NaCl といった物質が細孔中に存在する場合の影響を検討する。④はセメントマトリクス中に導電体を混和した場合の影響を把握する。

図-3 に試験体形状の概要を示す。W117×D75×H60mm の直方体とし、B45×L75×t0.3mm の銅板（C1100・タフピッチ銅）を電極として電極間距離 E=90mm で埋設した。

表-2 は、本報で対象としたコンクリート試験体（以下、C 試験体）の調査および基礎性状を示したものである。また、粗骨材がコンクリートの電気容量とコンダクタンスに及ぼす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いたものをモルタル試験体（以下、M 試験体）として作製した。本報の範囲では、M 試験体をモルタルの 1 相材料、C 試験体をモルタルと粗骨材の 2 相材料として扱う。さらに、水銀圧入試験に供するため、φ100×200mm のシリンダ型試験体を同時に作製した（表-2 右端）。

各試験体は、打設後 1 日で脱型し水中養生を行った。ただし、③の試験体は各種濃度に調製した塩化ナトリウム水溶液中で養生することとした。試験体③④は、材齢 28 日に 20℃60%RH の恒温恒湿環境に移し、気中養生とした。試験体②のみ、材齢 21 日に 50℃の乾燥炉に入れ 9 日間の乾燥を行い、その後 20℃60%RH の恒温恒湿環境にて交流インピーダンス測定に供することとした。

4.2 交流インピーダンス測定の概要

ポテンショスタットを用いて図-3 に示す 2 枚の銅電極間に交流電場を印加し 20℃60%RH の恒温恒湿環境下で電気容量とコンダクタンスの測定を行った。各試験体の測定材齢と印加した交流波の電圧は表-1 に示すとおりである。交流波の周波数域は $10^7 \sim 10^3 \text{ Hz}$ で 1 桁ごとに 8 あるいは 10 点の測定とした。

4.3 水銀圧入試験の概要

試験体①の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、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」を参考にして約 0.003～350 μm の細孔について水銀圧入試験を行った。実施に際しては、交流インピーダンス測定と同材齢のシリンダ型試験体を水中から取り出し、中央部を約 20mm の厚さに乾式コンクリートカッターにてカットした上で 5mm 角に破碎し、モルタル分をアセトンに 24 時間浸漬して水和を停止することで前処理とした。

表-1 検討項目

試験体名	バッチ ^{*1}	含水状態	印加電圧 [mV]	測定材齢 [日]	パラメータ	検討項目
①基準	40-1	飽水	10	7,14 21,28	・ W/C・材齢 ・ 粗骨材有無 (C,M ^{*4})	細孔特性の影響 骨材の影響
②含水状態	50-1 60-1	20℃ 60% RH 平衡	100 ^{*2}	30	・ 試験体①（材齢 28 日）との比較	細孔中の誘導電率の影響
③NaCl	40-2			115～ 118 ^{*3}	・ 濃度 1,3,9wt% の NaCl 水溶液養生	
④鉄粒子	50-2 60-2			117～ 122 ^{*3}	・ 鉄粒子 ^{*5} 混和 (1,2,5,10v/v%)	セメントマトリクス中の導電体の影響

^{*1} 表-2 参照

^{*2} 含水状態の影響で試験体②③④で測定値を得ることができない場合が生じた。これに対し、電圧を 100mV とすることで測定を可能とした。

^{*3} 1 体の測定につき約 3 時間を要するため、測定材齢にずれが生じた。

^{*4} C：コンクリート試験体，M：モルタル試験体

^{*5} 鋳鉄（密度 7.84g/cm³，粒度範囲 1.0～1.4mm）

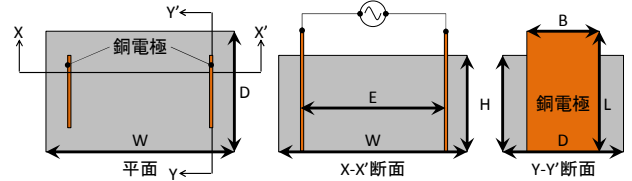


図-3 試験体の形状

表-2 調査および基礎性状

バッチ	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 [cm]	水銀圧入試験 シリンダ型 試験体 ^{*1}
				C	S	G			
40-1	40	44.6	180	450	785	974	1.1	16.0	C7,C14,C21
40-2							2.7	15.0	C28 M7,M14 M21,M28
50-1	50	46.9		360	861	974	0.9	20.0	すべて —
50-2							2.7	24.0	
60-1	60	48.4		300	912	974	1.0	24.0	*2 以外 C28,M28 ^{*2}
60-2							1.6	22.0	

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：常盤産碎石（表乾密度 2.68g/cm³，吸水率 2.61%，粗粒率 6.71）

^{*1} C：コンクリート試験体，M：モルタル試験体，数字：材齢（日）

5. 実験結果とその考察

5.1 基準試験体の細孔特性

図-4 は W/C と材齢が細孔特性に及ぼす影響について検討するため、M 試験体の材齢ごとの log 微分細孔容積分布を示したものである。1 μm 以上の細孔については各試験体間で顕著な差異が見られなかったため 1 μm 未満の分布について示す。W/C の違いにより主に 0.1 μm 付近の細孔容積に差異が生じていることが確認できる。また、骨材の影響については別途 C 試験体と比較検討し、同等の結果であることを確認している。これは、前処理の際に粗骨材を取り除いたため粗骨材界面の影響が除かれており、C 試験体と M 試験体の差異要因がなくなったためであると考えられる。よって、粗骨材界面の細孔特性が電気容量とコンダクタンスに及ぼす影響については細孔特性の違いではなく粗骨材使用有無の影響として包括的に扱うこととした。細孔比表面積分布は細孔容積分布と同様の傾向を示したため、本報では省略した。

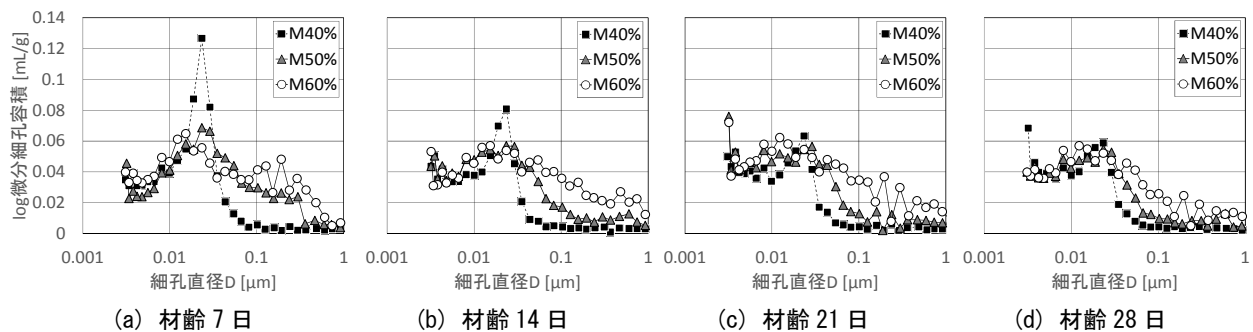


図-4 W/C が log 微分細孔容積分布に及ぼす影響 (M 試験体)

5.2 電気容量とコンダクタンスの周波数分布

電気容量 (以下, C) とコンダクタンス (以下, G) の測定結果において, 一部が周波数 $f = 10^{-3} \sim 10^{-2.5}$, $10^{6.5} \sim 10^7 \text{ Hz}$ で負値を示した。これについては, 測定器固有の特性のためである, あるいはこの周波数域でダイオード様の振舞いをする何らかの機構が測定系に存在する, などの要因が考えられるが, 本報ではこの現象を検討範囲外としこの周波数域を除外して検討を進めることとする。

図-5 に M 試験体①の C と G に W/C が及ぼす影響を, 図-6 に材齢が及ぼす影響を示す。C は高周波数域ではすべての試験体でほぼ同等の傾向を示すが, $f = 10^2 \text{ Hz}$ 未満の範囲で W/C 低下と材齢増加にしたがって低周波側にシフトする様子が見て取れる。G もまた高周波数域では試験体間で類似の傾向を示すが, $f = 10^4 \text{ Hz}$ 未満で W/C と材齢の影響を受けたシフトを示している。

この現象を図-2 のモデルを基に考察する。試験体①は飽水状態での測定となるので, 内水相である細孔内部は水で満たされ導電率がほぼ一定である。したがって, 外水相として W/C と材齢で変化する相を仮定すると, 5.1 節の結果より $0.1 \mu\text{m}$ 付近の細孔容積と細孔容積の総量

により影響を受ける導電相ということになる。この場合, 連続した外水相 (=セメントマトリクス) 中に浮かんだ球殻 (=セメントペーストで構成される細孔壁面), 内水相 (=細孔溶液) というモデルになる。便宜的に 1 つの球殻として示されているが, 交流電圧印加による電場の変化に対する応答モデルであるので, 多数の球殻が存在する場合であっても基本思想は同じである。

このモデルに低周波電圧を印加すると, 球殻内部では電極板 (=試験体の銅電極) の充電電荷に駆動され, 可動イオンが内水相界面に溜まる。これにより内水相の可動イオンの界面分極が進み, 内水相内には充電電荷とは逆の電場が形成されるものとする (図-2 右上)。この電場は充電電荷による電場を打ち消すため球殻内部の相は電氣的に無視され, 外水相は電極板間の狭いキャパシタとして C が大きく観測されることになる。また, 内水相は絶縁体で覆われている (実際の細孔では必ずしもそうではない) ので電流の増加には寄与せず, G は理想的には外水相の可動イオンの量と移動しやすさの程度のみに応じて観測され, このことから若材齢や W/C が大きい試験体が低周波域で大きい G を示すものと考えられる。

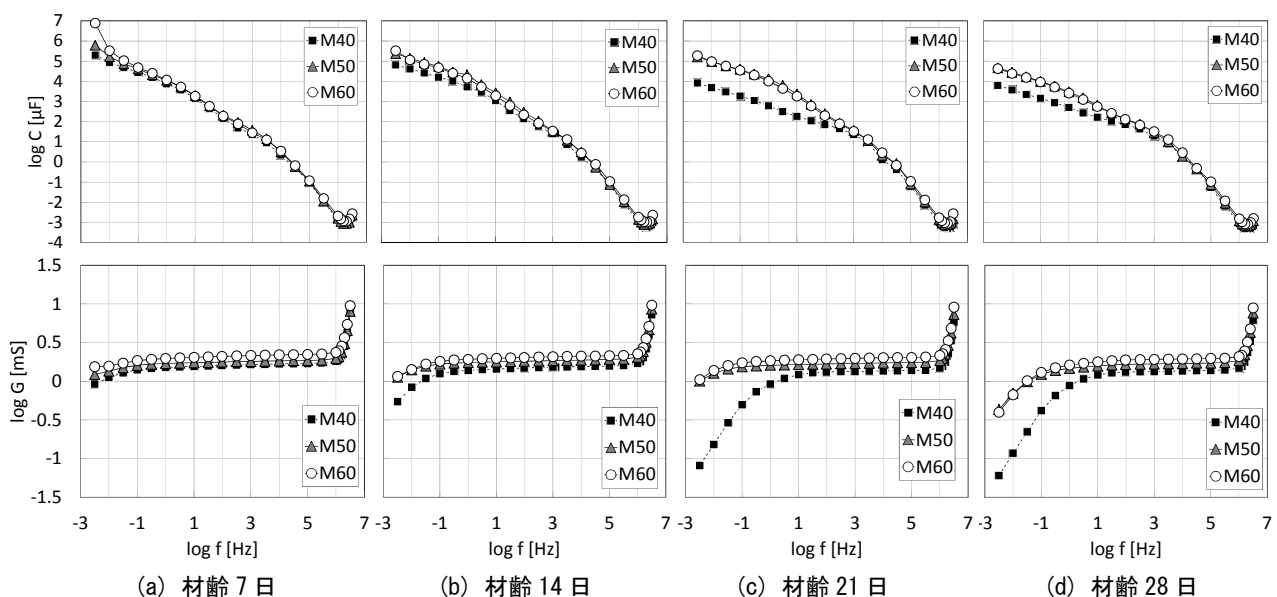


図-5 W/C が電気容量 C (上段) とコンダクタンス G (下段) に及ぼす影響 (M 試験体①)

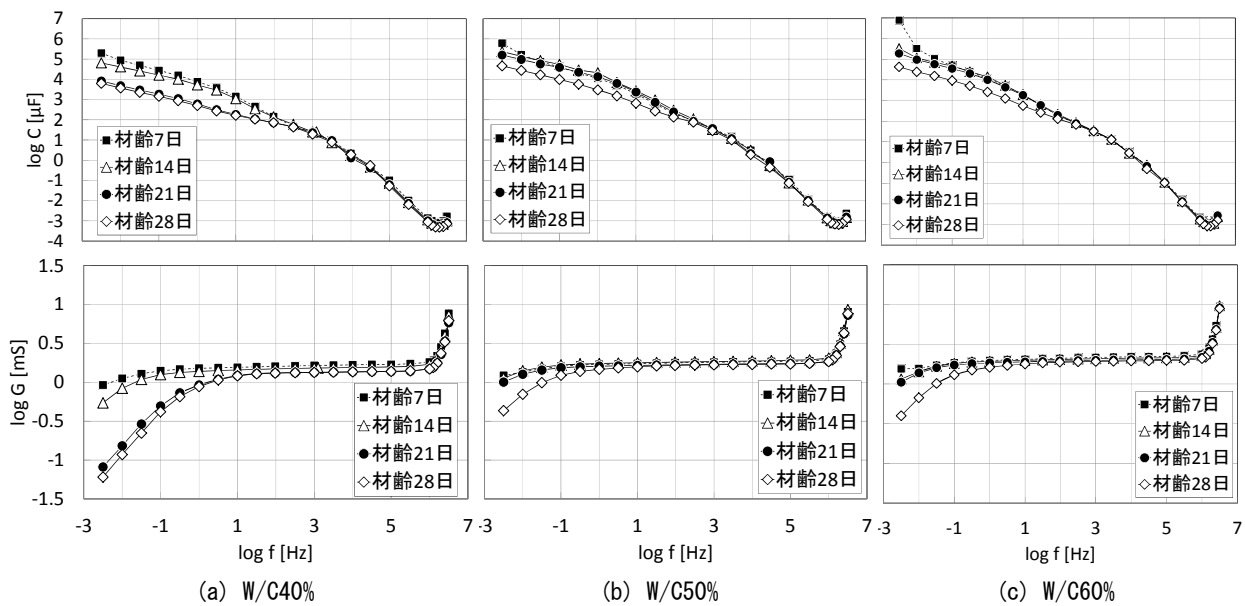


図-6 材齢が電気容量 C (上段) とコンダクタンス G (下段) に及ぼす影響 (M 試験体①)

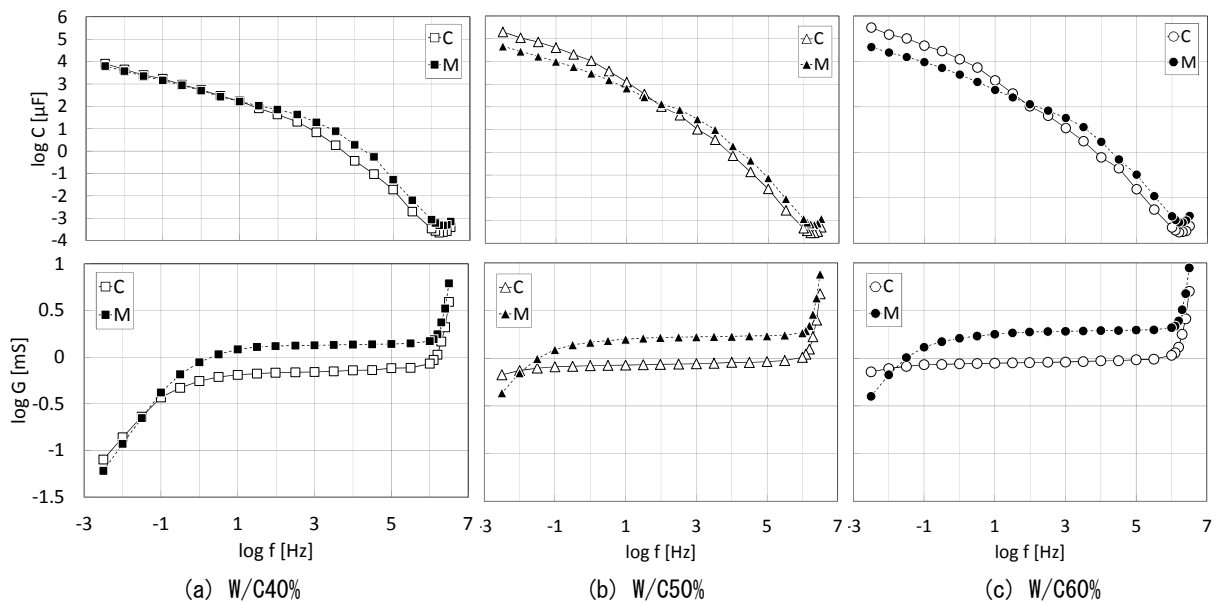


図-7 骨材が電気容量 C (上段) とコンダクタンス G (下段) に及ぼす影響 (試験体①材齢 28 日)

これに対し高周波領域では、電極板の充電電荷による電場が高速振動するので、球殻内の可動イオンも激しく振動する。ただしこれは内部で振動するのみであり、相界面まで移動して停留するには至らない。よって内水相界面に貯留される電荷は少なく、 C は小さい値になる。 $C \cdot G$ 共に高周波域ですべての試験体が同等の値を示していることから、自由可動イオンの高速振動の程度は W/C や材齢にそれほど影響を受けていないとみなせる。

図-7 は粗骨材の有無の影響について各 W/C の C 試験体と M 試験体の比較を示したものである。この場合、粗骨材に対し図-2 のモデルの直接適用はできないため中空ではない絶縁体とみなす。粗骨材は絶縁性が高くかつ低誘電率であるため、導電体と絶縁体の複合であるセメントマトリクス中では、粗骨材を回り込んで可動イオン

の移動が行われるものと考えられる。実際、 G はすべての W/C の $10^{-1} \sim 10^6 \text{ Hz}$ で $C-M$ 試験体間にほぼ同等の差分を示している。このことから、セメントマトリクスが粗骨材に置き換わった場合の抵抗の増加分を表しているものと考えられる。ただし $W/C40\%$ の C 試験体は他と異なる傾向を示している点については、粗骨材による電場形成機構の他、細孔による電場形成機構との相互作用があるものと考えられる。また、 C は 10^2 Hz を境に $P \cdot Q$ 両緩和域で水相の導電性変化の影響を受けたシフトを示しているが、殻に接する相の導電率が相対的に低い側の応答が P 緩和、高い側が Q 緩和として現れるため、本報の範囲では粗骨材・細孔どちらの要素が外水相／内水相として作用したかは判別できない。各要素の電場形成モデルとそれらの組合せをより詳細に検討する必要がある。

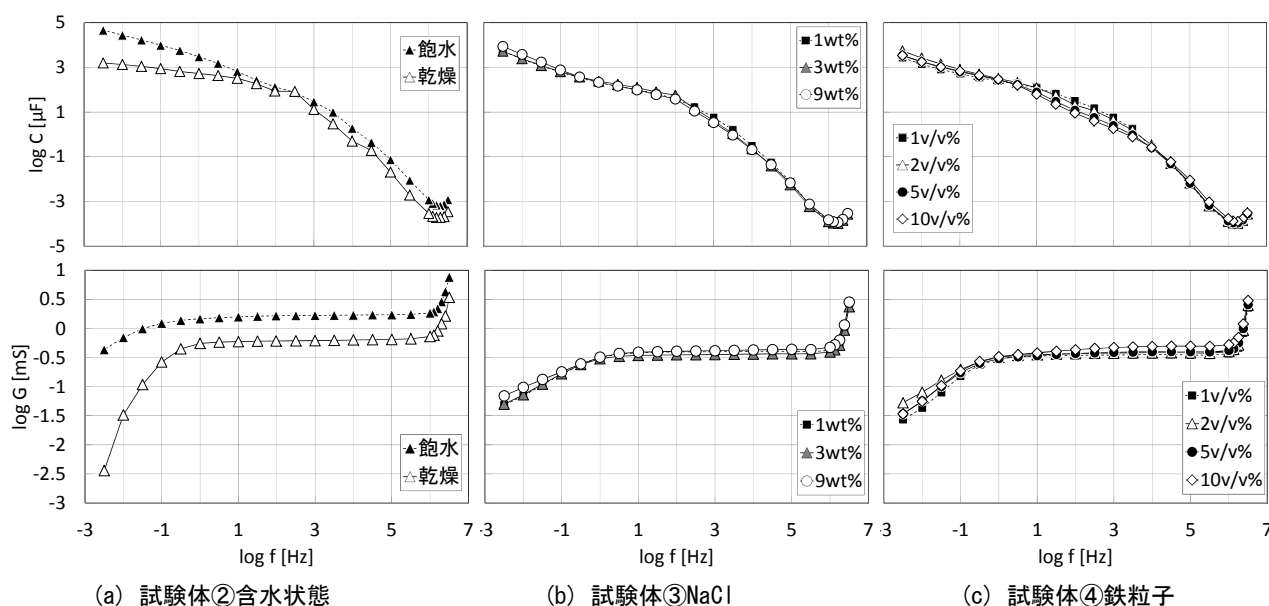


図-8 各種要因が電気容量 C (上段) とコンダクタンス G (下段) に及ぼす影響 (W/C50%の M 試験体)

5.3 各種要因の影響

図-8(a)は飽水状態と乾燥状態を比較することで細孔中の水が C と G に及ぼす影響について示したものである。C は $P \cdot Q$ 共にシフトを示していることから、含水状態は球殻の内外双方の水相に影響していると判断できる。G は含水状態に応じた外水相の可動イオンの移動しやすさに応じた値を示したものと考えられる。

図-8(b)は 20°C60%RH 平衡状態にある M 試験体において、細孔中の塩化物イオンが C と G に及ぼす影響について示したものである。C、G とともに NaCl の量による差異は見受けられない。細孔が飽水していないため NaCl による可動イオンの影響が少ないと考えられる。

図-8(c)は鉄粒子の混和量を変えることでセメントマトリクス中の導電体が C と G に及ぼす影響について示したものである。C は $10^1 \sim 10^4$ Hz の範囲で混和量の増加に伴う低下を示している。セメントマトリクスが鉄粒子に置き換えられる量が多いほど C が低下するということは、鉄粒子により得られる充電電荷と逆向きの電場が細孔により得られる電場よりも小さいと考えられる。しかし原理的には金属内部の電場はゼロになることから、鉄粒子単体の電場形成機構だけではなく、セメントマトリクス界面との電気的機構の他、鉄粒子による水和反応への影響についても考慮する必要があると考える。また、G は測定範囲では混和量の影響が見られなかった。鉄粒子が良好な導電体であることから、ある程度以上の量を超えた場合導電性が大きく変わらないためと考えられる。

6. まとめ

本研究は、コンクリートの微細構造を反映した指標である誘電率・導電特性と物性の相関を明らかにするために、

交流電場下で電気容量とコンダクタンスを測定し、球殻の誘電緩和モデルを用いてイオンの移動に関する解析を行ったものである。試験体を構成する各種材料（セメントマトリクス、骨材、塩化ナトリウム、鉄粒子）が形成する各界面を球殻モデルの要素と仮定し、試験体全体の周波数応答を解析することで、材料間の界面応答を検出してコンクリートの微細構造解析の可能性を示した。

謝辞

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

参考文献

- 1) 竹前忠：磁気を併用した生体電気インピーダンス CT の開発研究，静岡大学学術リポジトリ，2006.3
<http://ir.lib.shizuoka.ac.jp/handle/10297/3041>
- 2) 音川英一，早野誠治，齋藤兆古，堀井清之：電気インピーダンス法による導電率分布可視化とその実験的検証，可視化情報，Vol.24，No.1，pp.255-258，2004.7
- 3) 花井哲也：不均質構造と誘電率，吉岡書店，2000
- 4) 高重正明：物質構造と誘電体入門，裳華房，2012.3
- 5) D. A. Koleva, et al.: Correlation of microstructure, electrical properties and electrochemical phenomena in reinforced mortar. Breakdown to multi-phase interface structures. Part I: Microstructural observations and electrical properties, Materials Characterization, Vol.59, pp.290-300, 2008.