

論文 モデル実験による高周波数域の容量性半円が形成される要因の基礎的検討

染谷 望^{*1}・星 芳直^{*2}・川端 雄一郎^{*3}・加藤 絵万^{*4}

要旨：鉄筋コンクリートに電気化学インピーダンス法を適用すると、コンクリートに起因する高周波数域の容量性半円が形成されるが、その要因は十分に理解されていない。本研究は、高周波数域の容量性半円が形成される要因を把握するため、モデル実験として溶液の種類や濃度の影響を検討した。測定結果より高周波数域の容量性半円は見られず、高周波数域と低周波数域の容量性半円が分離されていないことや、溶液の種類や濃度とは異なる要因によって高周波数域での容量性半円が形成されているものと推察された。

キーワード：電気化学インピーダンス法、高周波数域、容量性半円

1. 背景

電気化学インピーダンス法は、鋼材の腐食速度を定量的に把握するために用いられる¹⁾²⁾。鉄筋コンクリートに対して電気化学インピーダンス法を用いた時のスペクトルの概念図を図-1に示す³⁾。図中で用いる Z' はインピーダンスの実数値、 Z'' はインピーダンスの虚数値を示している。インピーダンススペクトルには、液間抵抗やかぶりおよび鋼材界面の情報が含まれており、かぶりと鋼材に起因する容量性半円がそれぞれ形成される。これらの情報を分離するためには、電気的等価回路（以下、等価回路）を設定する必要がある⁴⁾⁵⁾。一般的に鋼材の分極抵抗を求めるときには、鋼材と溶液の界面で生じる容量性半円をモデル化した Randles の等価回路が用いられている²⁾³⁾。図-2に、鉄筋コンクリート試験体を乾湿繰り返し試験した時のインピーダンススペクトルを示す⁶⁾。図-2(a)の乾湿繰り返し長期の測定結果は、かぶりと鋼材のインピーダンススペクトルの分離が明確であり、Randles の等価回路を用いて鋼材の分極抵抗を求めることができる。一方、図-2(b)の乾湿繰り返し初期の測定結果は、かぶりと鋼材のインピーダンススペクトルが重なっていると考えられ、Randles の等価回路の適用は不適切である。このため、鉄筋コンクリートに対して鋼材の分極抵抗を正確に求めるためには、等価回路を設定し、かぶりに起因する高周波数域での容量性半円が形成される要因を適切に評価する必要がある。

等価回路から高周波数域での容量性半円が形成される要因を検討する方法には、インピーダンススペクトルの測定結果から経験的に等価回路を設定して、求めたパラメータから要因を検討する方法と、測定対象を等価回路でモデル化して、求めたパラメータから等価回路の妥当

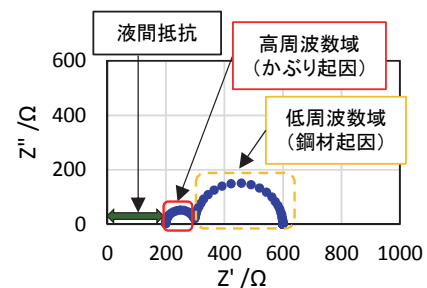
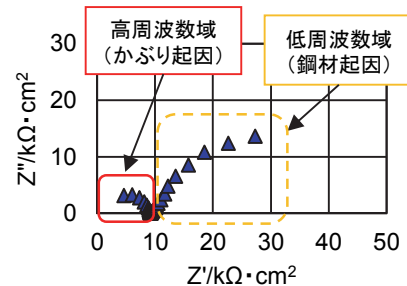
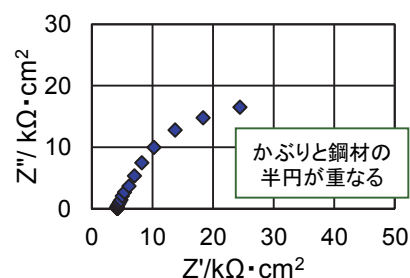


図-1 スペクトルの概念図



(a) かぶりと鋼材のスペクトルの分離が明確



(b) かぶりと鋼材のスペクトルの分離が明確ではない

図-2 インピーダンススペクトルの測定例⁶⁾

*1 国立研究開発法人 海上・港湾・航空技術研究所 港湾空港技術研究所 博士（工学）（正会員）

*2 東京理科大学 理工学部工業化学科 博士（工学）

*3 国立研究開発法人 海上・港湾・航空技術研究所 港湾空港技術研究所 博士（工学）（正会員）

*4 国立研究開発法人 海上・港湾・航空技術研究所 港湾空港技術研究所 博士（工学）（正会員）

性を検討する方法がある。宗倉ら⁷⁾は、かぶりや W/C の異なる鉄筋コンクリート試験体の乾湿繰り返しによるインピーダンススペクトルの変化から、W/C が大きくなるほど高周波数域に形成される容量性半円の直径が小さくなることを報告しており、これに基づいた等価回路を提案している。かぶりを等価回路でモデル化した検討では、水で満たされた空隙を対象として、主に 2 つのモデルが提案されている⁸⁾⁹⁾。Cabeza ら⁸⁾は、C-S-H の層間に相当する直径 3nm 以下のゲル空隙をモデル化し、細孔壁面と細孔溶液の界面で形成される電気二重層容量を持つ、等価回路を多数組み合わせた伝送線路モデルを提案している。一方 Ravikumar ら⁹⁾は、水和生成物により満たされない隙間に相当する直径 3nm~30 μ m の毛細管空隙を、連続空隙と独立空隙に分離しモデル化した等価回路を提案している。このように、かぶりを等価回路でモデル化した検討では、統一した見解が得られていない。また、これまでの研究では、細孔壁面と細孔溶液の界面で形成される電気二重層や、空隙の種類を対象とした等価回路の検討がされているものの、細孔溶液の種類や濃度による細孔壁面の帯電状態¹⁰⁾や、電気化学測定時の電流による細孔壁面の電荷の偏り¹¹⁾を等価回路へ反映していない。

以上より、かぶりに起因する高周波数域の容量性半円を等価回路でモデル化するためには、①細孔径、②細孔溶液、③細孔壁面や空隙構造による電荷の偏りについて検討する必要がある。そこで本研究では細孔溶液の影響を検討するため、モデル実験として電気化学セルを用いて溶液の種類や濃度の影響を評価し、かぶりに起因する容量性半円が形成される要因について考察した。

2. モデル実験の概要

2.1 モデル実験の水準

電気化学セルは、コンクリート中の細孔溶液や、セメントペーストおよび骨材などの抵抗体が分布している状況を模擬した。表-1 に、モデル実験の実験水準を示す。表中の凡例は、塩化物イオン濃度-水酸化カルシウム濃度-珪砂の有無を示す。凡例の CH()は、Ca(OH)₂ の濃度 (g/L)とする。また、珪砂を含まない場合は N，含む場合は S とする。コンクリート中のアルカリ環境を模擬するため、蒸留水に水酸化カルシウム（以下、Ca(OH)₂）を 0.2, 0.6, 1.2, 1.7(g/L)加えた溶液を用いた。表中の pH は加えた Ca(OH)₂ 濃度から計算で求めた。また、これまでの検討から⁶⁾、コンクリート中に塩化物イオン（以下、Cl⁻）が浸透し、鋼材腐食が生じているときに高周波数域の容量性半円が分離しやすいと推察される。このため、Ca(OH)₂ 溶液に塩化ナトリウムを用いて Cl⁻を 500, 1000, 3000(mg/L)加えた溶液を用いた。また、セメントペーストや骨材などの抵抗体は、6 号珪砂を用いて模擬した。

表-1 実験水準

凡例	溶液			抵抗
	Cl ⁻ (mg/L)	Ca(OH) ₂ (g/L)	pH	
Cl0-CH()-N/S	-	0.2	11.5	珪砂の有無
		0.6	12.0	
		1.2	12.3	
		1.7	12.5	
Cl500-CH()-N/S	500	0.2	珪砂の有無	
		0.9		
		1.7		
Cl1000-CH()-N/S	1000	0.2		
		0.9		
		1.7		
Cl3000-CH()-N/S	3000	0.2		
		0.9		
		1.7		

※CH()は、Ca(OH)₂ の濃度(g/L)とする。

※珪砂を含まない場合は N，含む場合は S とする。

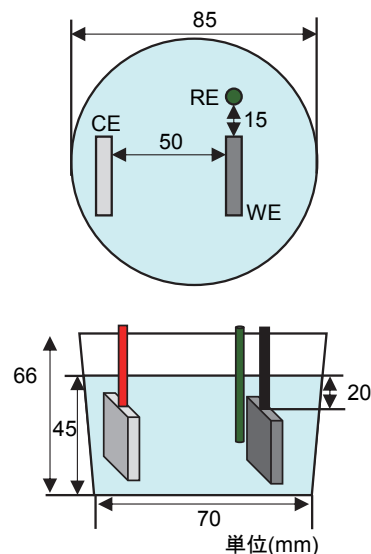


図-3 電気化学セル内の電極配置（上面・側面）

2.2 計測項目

鋼材界面の状態を把握するために、自然電位と電気化学インピーダンスを計測した。電気化学インピーダンス計測は、WE の自然電位を計測後、WE の電位を保持した状態で実施した。アルカリ電極で測定した自然電位は銀塩化銀電極（3.5M KCl で E₀=0.205 V vs. NHE 25℃）に換算した。電気化学インピーダンス計測では、印加電圧を±10mV (rms)，掃引周波数を 10mHz~100kHz とした。なお、測定点数は 5 点，10Hz~100kHz の積分回数は 20

回, 1Hz 以下の積分回数は 1 回とした。測定したインピーダンススペクトルに対して, 実数軸との交点を液間抵抗として求めた。

2.3 測定方法

インピーダンススペクトル測定のための, 作用極 (以下, WE) は SS 快削材 (縦 20mm×横 20mm×厚さ 5mm, 被測定面積 4cm²), 対極 (以下, CE) は SUS304 (縦 20mm×横 20mm×厚さ 5mm, 被測定面積 4cm²), 照合電極 (以下, RE) は Hg/NaOH のアルカリ電極 ($E_0=0.118$ V vs. NHE 25°C) の 3 電極法を用いた。WE と CE の前処理として, エメリー紙 #600, #1000, #1500 で乾式研磨した後に, アセトンで汚れを落とし使用した。

電気化学セルは, 上面の直径 85mm, 底面の直径 70mm, 高さ 66mm の市販のガラス製容器 (容積 約 314ml) を用いた。電気化学セル内の試験溶液は 215ml (高さ 45mm まで溶液を入れる) とし, 溶液の液性変化がないように十分な量を確保した。また, 電気化学セル内に設置した珪砂は高さ 45mm の位置まで締固めせずに詰めて, その後, 珪砂が湿潤状態になるまで試験溶液を加えた。電極配置は図-3 に示すように, WE と CE の間隔は 50mm, WE と RE の間隔は 15mm とした。WE と CE の間隔は, CE から WE に対して電流線分布が均一になるよう, 電極間隔を広くとっている。WE と RE の間隔は, WE の電位を正確に測定するため, 可能な限り RE を WE の近くに設置した。また, 水面からの WE の距離は概ね 20mm になる様に設置した。試験体は室温 20°C の環境に 2 日～4 日間静置して, 自然電位の経時変化から鋼材界面と溶液の反応が平衡状態になったことを確認した後に, 大気環境中で電気化学インピーダンスを計測した。

3. 実験結果

3.1 Ca(OH)₂ 濃度の影響

図-4(a)に, ClO-CH(0.2~1.7)-N 系での鋼材の自然電位を示す。Ca(OH)₂ 濃度が高くなることで, -205mV vs. SSE (以下, mV) から -153mV と貴な電位に変化した。このことは, 溶液の pH が高くなることで, 鋼材界面の不動態皮膜が安定したと考えられる¹²⁾。図-4(b)に, ClO-CH(0.2~1.7)-N 系での鋼材の液間抵抗を示す。Ca(OH)₂ 濃度が高くなることで支持電解質となるアルカリ土類金属イオンが増えるため, 液間抵抗が小さくなった¹²⁾。図-4(c)に, ClO-CH(0.2~1.7)-N 系での鋼材のインピーダンススペクトルを示す。図中の凡例は, Ca(OH)₂ 濃度を示している。インピーダンススペクトルの測定結果より, Ca(OH)₂ 濃度が高くなることで鋼材界面の不動態皮膜が安定し, 鋼材に起因する低周波数域の時定数が大きくなったと考えられる。なお, 時定数 τ (単位 s) とは, 抵抗 R とコンデンサ容量 C の積で求められる回路の

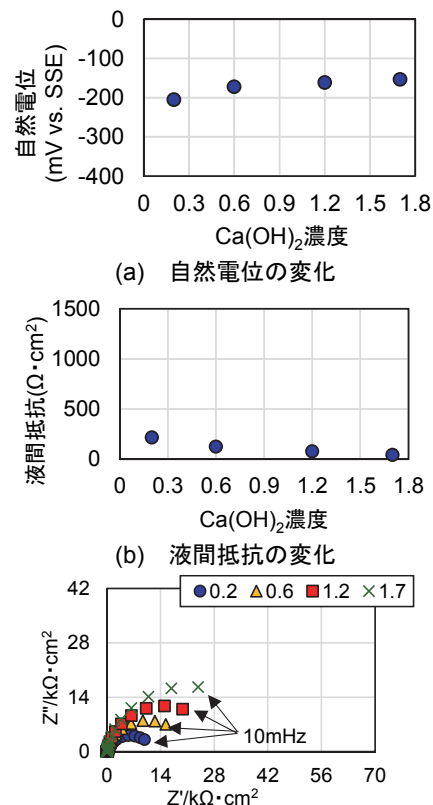


図-4 Ca(OH)₂ 濃度の影響

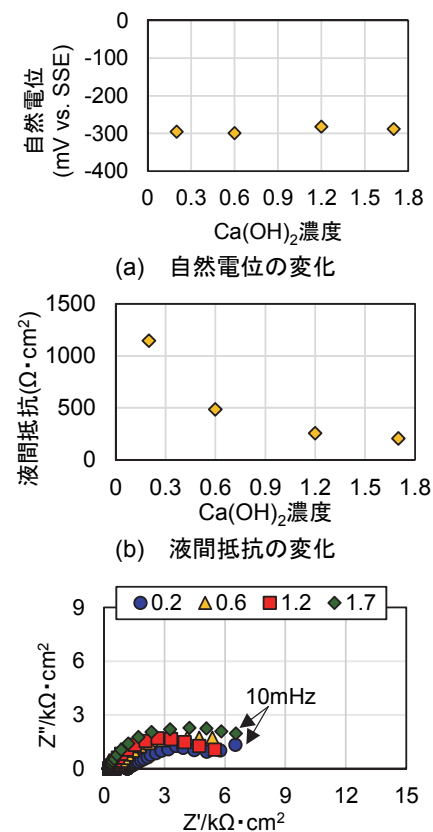


図-5 Ca(OH)₂ 濃度と珪砂の影響

応答の速さを示している⁴⁾。

3.2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度と珪砂の影響

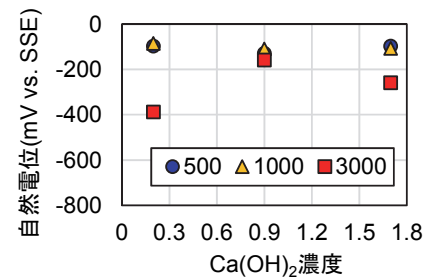
図-5(a)に、 $\text{ClO}-\text{CH}(0.2\sim 1.7)\text{-S}$ 系での鋼材の自然電位を示す。いずれの測定結果も $-282\text{mV}\sim -299\text{mV}$ と、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度によらず同程度の卑な電位となった。珪砂の中に鋼材を設置することで、大気中から供給される酸素よりも鋼材界面のカソード反応で消費される酸素が多くなるため溶存酸素濃度が低下したと考えられる¹³⁾。図-5(b)に、 $\text{ClO}-\text{CH}(0.2\sim 1.7)\text{-S}$ 系での鋼材の液間抵抗を示す。液間抵抗は珪砂を含むことで最大 $1146\Omega\cdot\text{cm}^2$ となり、珪砂を含まない系と比較し約5倍も大きくなった。また、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度が高くなることで液間抵抗は小さくなった。図-5(c)に、 $\text{ClO}-\text{CH}(0.2\sim 1.7)\text{-S}$ 系での鋼材のインピーダンススペクトルを示す。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度によらず、いずれもインピーダンススペクトルの大きさが同程度となった。これは珪砂による酸素の拡散律速の影響を受け、鋼材腐食の速さが酸素の拡散律速になったためと考えられる。

3.3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度と Cl^- 濃度の影響

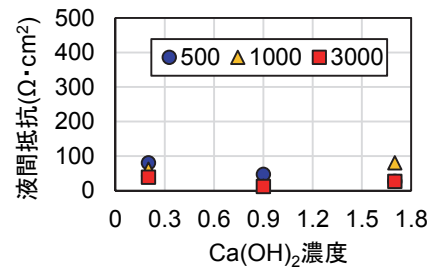
図-6(a)に、 $\text{Cl}500\text{-CH}(0.2\sim 1.7)\text{-N}$ 、 $\text{Cl}1000\text{-CH}(0.2\sim 1.7)\text{-N}$ 、 $\text{Cl}3000\text{-CH}(0.2\sim 1.7)\text{-N}$ 系での鋼材の自然電位を示す。 Cl^- 濃度 500mg/L と 1000mg/L では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度によらず $-128\text{mV}\sim -84\text{mV}$ と貴な電位となった。 Cl^- 濃度 3000mg/L では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度 0.2mg/L 、 1.7mg/L で卑な電位となり、点さび程度の鋼材腐食が生じていた。図-6(b)に、 $\text{Cl}500\text{-CH}(0.2\sim 1.7)\text{-N}$ 、 $\text{Cl}1000\text{-CH}(0.2\sim 1.7)\text{-N}$ 、 $\text{Cl}3000\text{-CH}(0.2\sim 1.7)\text{-N}$ 系での鋼材の液間抵抗を示す。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度や Cl^- 濃度によらず、いずれの液間抵抗も $100\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下と小さくなった。水溶液中のカチオンの輸率 t_+ が大きい塩化ナトリウムを加えたことで支持電解質が増えたため、 Cl^- を含まない系と比較して液間抵抗が小さくなったと考えられる¹⁴⁾。図-6(c-1)に $\text{Cl}500\text{-CH}(0.2\sim 1.7)\text{-N}$ 、図-6(c-2)に $\text{Cl}1000\text{-CH}(0.2\sim 1.7)\text{-N}$ 、図-6(c-3)に $\text{Cl}3000\text{-CH}(0.2\sim 1.7)\text{-N}$ 系での鋼材のインピーダンススペクトルを示す。 Cl^- 濃度 3000mg/L のインピーダンススペクトルは、 Cl^- 濃度 500mg/L 、 1000mg/L と比較し小さくなった。 Cl^- 濃度 3000mg/L のインピーダンススペクトルは、鋼材腐食が生じたことで低周波数域の時定数が小さくなったと考えられる。

3.4 Cl^- 濃度と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度および珪砂の影響

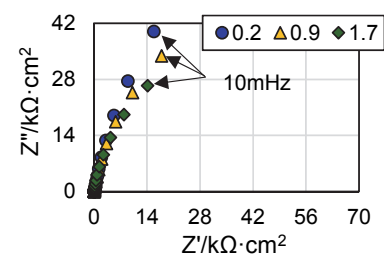
図-7(a)に、 $\text{Cl}500\text{-CH}(0.2\sim 1.7)\text{-S}$ 、 $\text{Cl}1000\text{-CH}(0.2\sim 1.7)\text{-S}$ 、 $\text{Cl}3000\text{-CH}(0.2\sim 1.7)\text{-S}$ 系での鋼材の自然電位を示す。いずれの測定結果も $-610\text{mV}\sim -491\text{mV}$ であり、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度や Cl^- 濃度によらず卑な電位となった。この理由は、3.2と同様に酸素の供給が少なく、鋼材界面の溶存酸素濃度が低下したためと考えられる。図-7(b)に、 $\text{Cl}500\text{-CH}(0.2\sim 1.7)\text{-S}$ 、 $\text{Cl}1000\text{-CH}(0.2\sim 1.7)\text{-S}$ 、 $\text{Cl}3000\text{-CH}(0.2\sim 1.7)\text{-S}$ 系での鋼材の液間抵抗を示す。



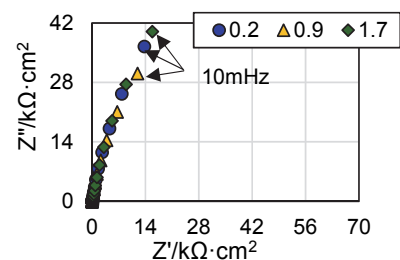
(a) 自然電位の変化



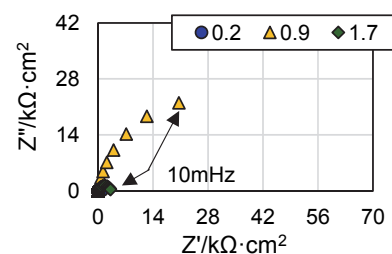
(b) 液間抵抗の変化



(c-1) Cl^- 濃度 500mg/L におけるインピーダンススペクトルの変化



(c-2) Cl^- 濃度 1000mg/L におけるインピーダンススペクトルの変化



(c-3) Cl^- 濃度 3000mg/L におけるインピーダンススペクトルの変化

図-6 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度と Cl^- 濃度の影響

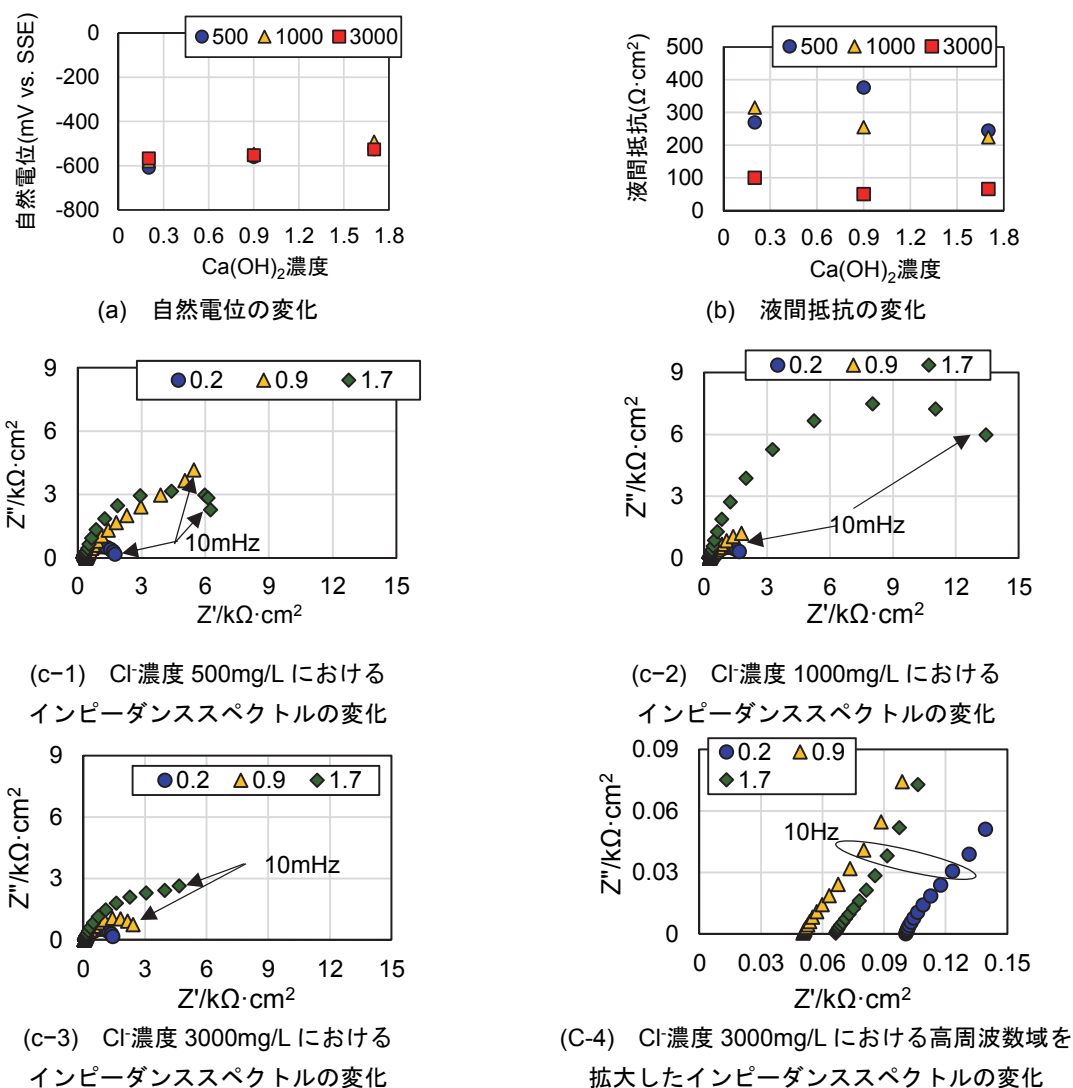


図-7 Ca(OH)₂ 濃度と Cl⁻濃度および珪砂の影響

Cl⁻濃度 500mg/L と 1000mg/L では液間抵抗が大きくなり、Cl⁻濃度 3000mg/L では珪砂の有無にかかわらず 100Ω・cm² 以下と液間抵抗が小さくなった。これは塩化ナトリウムを加えたことで支持電解質が増えたため、液間抵抗が小さくなったと考えられる。図-7(c-1)は Cl500-CH(0.2~1.7)-S、図-7(c-2)は Cl1000-CH(0.2~1.7)-S、図-7(c-3)は Cl3000-CH(0.2~1.7)-S 系でのインピーダンススペクトルを示す。Ca(OH)₂ 濃度や Cl⁻濃度によらず、インピーダンススペクトルは Cl(500~3000)-CH(0.2~1.7)-N と比較して小さくなった。これは Cl⁻の不動態被膜の破壊による鋼材腐食の影響と、珪砂による酸素の拡散律速の影響を受けたと考えられる。

4. 実験結果の考察

図-4~7 の測定結果より、試験溶液の種類や濃度および珪砂により鋼材界面の状態を変化させることができた。しかしながら、いずれのインピーダンススペクトルの測定結果も、高周波数域の容量性半円が見られず、高周波

数域と低周波数域の容量性半円が分離されていないと考えられる。これは、低周波数域の鋼材界面の時定数が大きいと低周波数域と高周波数域の容量性半円が重なり見えていないことや、今回の実験水準では高周波数域の容量性半円が形成される要因のモデル化ができていなかったことが理由として考えられる。低周波数域と高周波数域の容量性半円が重なり見えていない場合は、図-8 に示すように、黒実線のかぶりに起因した高周波数域のインピーダンススペクトルと比較して黒破線の低周波数域の鋼材界面のインピーダンススペクトルが大きいと、赤点線のインピーダンススペクトルが測定されたと考えられる。高周波数域の容量性半円をモデル化できていない場合は、溶液の種類や濃度とは異なる要因によって高周波数域での容量性半円が形成されていると推察される。

低周波数域と高周波数域の容量性半円を分離するためには、図-9 に示すように低周波数域の鋼材界面の時定数を小さくした状態で測定することで、高周波数域の容量性半円を確認できると考えられる。今後は、コンクリー

ト中の連続空隙や独立空隙を模擬できる試験体で検討する。また、低周波数域の時定数の低下をモニタリングしながら、高周波数域の容量性半円が形成される要因を明らかにする。

5. まとめ

本研究は、高周波数域の容量性半円が形成される影響要因を把握するため、コンクリート中の鋼材界面の状態を模擬したモデル実験を行った。溶液の種類や濃度および珪砂の影響を検討した結果、いずれの測定結果もインピーダンススペクトルは高周波数域の容量性半円が見られず、高周波数域と低周波数域の容量性半円が分離されていないと考えられた。これは、低周波数域の鋼材界面の時定数が大きいため、低周波数域と高周波数域の容量性半円が重なり見えていないことや、今回の実験水準では高周波数域の容量性半円が形成される要因のモデル化ができていなかったことが理由として考えられる。高周波数域の容量性半円をモデル化できていない場合、溶液の種類や濃度とは異なる要因によって高周波数域での容量性半円が形成されているものと推察された。

謝辞

本研究の一部は、SIP インフラ維持管理・更新・マネジメント技術の「港湾構造物のライフサイクルマネジメントの高度化のための点検診断および性能評価に関する技術開発」の一環として実施したものである。

参考文献

- 1) 日本コンクリート工学会：コンクリート診断技術 '15 [基礎編]，2015.
- 2) 日本コンクリート工学会：物理化学的解釈に基づく電気化学的計測手法の体系化に関する研究委員会報告書，JCI-C88，2015.9.
- 3) 電力中央研究所：交流インピーダンス法を用いたコンクリート中の鉄筋腐食非破壊検査手法－7年間の海岸暴露試験による適用性評価－ 報告書 U01013，2001.
- 4) 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，2012.
- 5) 板垣昌幸：電気化学的インピーダンスの測定とその解釈，材料と環境，No.48，1999.
- 6) 染谷望，加藤佳孝，加藤絵万：電気的導通が鋼材腐食の進行に与える影響の実験的検討，コンクリート工学年次論文集，vol.37，No.1 pp.931-936，2015.
- 7) 宗倉正悟，星芳直，四反田功，板垣昌幸，加藤佳孝，時枝寛之：コンクリート構造物と物性に対する電気化学インピーダンスによる評価，第 62 回材料と環

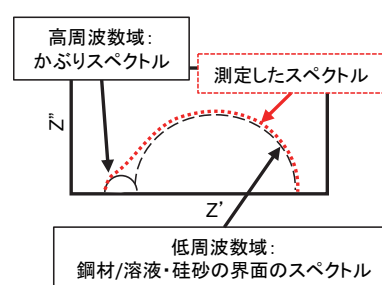


図-8 測定したインピーダンススペクトルの概念図

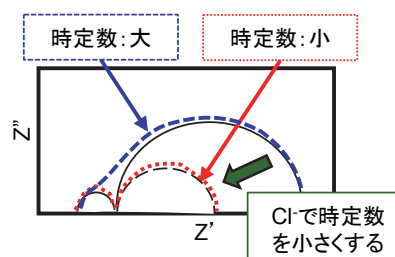


図-9 低周波数域の時定数が小さくなる時のインピーダンススペクトルの概念図

境討論会大会，2015.11.

- 8) M. Cabeza, M. Keddad, X.R. Novoa, I. Sanchez, H. Takenouti: Impedance spectroscopy to characterize the pore structure during the hardening process of Portland cement paste, *Electrochemical Acta*, Vol 51, pp.1831-1841, 2006.
- 9) Deepak Ravikumar, Narayanan Neithalath: An electrical impedance investigation into the chloride ion transport resistance of alkali silicate powder activated slag concretes, *Cement & Concrete Composites* 44, pp.58-68, 2013.
- 10) Christophe Labbez, Andre Nonat, Isabelle Pochard, Bo Jonsson: Experimental and theoretical evidence of overcharging of calcium silicate hydrate, *Journal of Colloid and Interface Science* 309, pp.303-307, 2007.
- 11) Ueli Angst, Oystein Vennesland, Roar Myrdal: Diffusion potentials as source of error in electrochemical measurements in concrete, *Material and Structures*, pp.365-375, 2009.
- 12) 社団法人 電気化学学会：電気化学測定マニュアル 基礎編，丸善出版株式会社，2002.
- 13) 篠田吉央，望月紀保，高久豊広，小林浩之：湿潤環境下コンクリート電気防食の防食評価方法に関する検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.33，No.1，pp.1157-1162，2011.
- 14) 春山志郎：表面技術者のための電気化学，丸善株式会社，2005.