

論文 モルタルの電気化学的特性の周波数依存性に関する分析

出平 裕樹*1・藤本 郷史*2

要旨：調合・含水率の異なるセメントモルタルを対象に、さまざまな温度・周波数の計測条件下における交流インピーダンスを計測した。比抵抗に関する既報の含水率・温度依存性モデルを用いて、得られた計測値の重回帰分析を行い、計測周波数ごとのモデルの適合度、及び含水率・温度の寄与度の差異を検討した。その結果、材料の含水状態が均質な場合には、周波数ごとの適合度に大差ないこと、温度は、調合や含水率と比べてインピーダンスへの寄与度が低く、温度が未知であっても推定精度が低下しにくいことを示した。さらに、計測周波数が高い場合、モルタルの含水状態が不均質さの影響を受けやすいことを見出した。

キーワード：モルタル, 交流インピーダンス, 周波数, 温度, 含水率

1. はじめに

鉄筋コンクリート造建築物の劣化現象には、鉄筋の腐食やアルカリ骨材反応などが挙げられる。これらの現象の進行には水分の供給が必要であるため、コンクリートの含水率は、耐久性を考える上で重要な因子の1つである。コア抜きによる含水率の推定は精度良く行えるが、建築部材の損傷を伴うため、資産価値を毀損しないよう非破壊で行えることが望ましい。電気化学計測はこのような非破壊手法の1つであり、含水率計測を目的とした簡便な計測機器も実用されている。一方で、電気化学計測によって正確に含水率を計測しようとする場合、対象とするセメント系材料の調合・温度における校正曲線を予め求めておく必要がある。著者らは現在、周波数依存性に着目して、上述の校正曲線を不要とする手法の開発を進めている。

電気化学計測によって含水率を推定しようとする研究例は多数あるが、研究例ごとに計測周波数は異なる。例えば、桂ら¹⁾は電極における電解質の分極効果を避ける目的で、1kHz程度の周波数が望ましいとしている。湯浅ら²⁾は、セラミックセンサについて変動係数が小さい1~10kHzの間で設定することが望ましいとしている。野田らは³⁾1mHz程度の低周波域での測定結果が品質評価の指標として有用なデータである可能性があると報告している。山崎ら⁴⁾は含水率と位相角との関係が周波数ごとに異なることを報告している。また、10Hz~100kHz間の8周波数で抵抗率を分析し、10kHz以上で抵抗率の急激な減少が起こったことが報告した例もある⁵⁾。

本報では、このような既報に基づき、校正曲線を不要とする手法の研究の第一段階として、交流インピーダンス計測値の周波数依存性を検討する。具体的には、各種の調合、含水率のセメントモルタル試験体を作製し、さまざまな温度・計測周波数条件で交流インピーダンスを

計測した。さらに、文献1の提案するモデルに対する計測値の重回帰分析を行って、モデルの適合度及び含水率・温度の寄与度の差異を計測周波数ごとに分析し、モルタル試験体のどの因子が交流インピーダンスに影響を与えるかを比較検討することを目的とした。

2. 実験の概要

2.1 実験の概要

図-1に実験の手順を示す。本報では、各種の調合で交流インピーダンス測定用モルタル試験体（試験体 A1, A2）、絶乾用モルタル試験体（試験体 B）及び温度調整用モルタル試験体（試験体 C）を作製し、次節以降に示す手順で進めた。

2.2 モルタル試験体の概要

表-1に試験体の調合に関する因子と水準を、表-2にモルタル試験体の調合を示す。試験体の材料は、普通ポルトランドセメント、静岡県産山砂、水道水を用いた。試験体は、電気化学的特性に影響すると考えられる調合要因を考慮し、水セメント比3水準、砂のセメントに対する質量比（以下、砂セメント比）2水準を設定した。

図-2に試験体の概要を示す。試験体 A と試験体 B には、打ち込み時にステンレス板（SUS304）を電極として埋め込んだ。試験体 C には、高さ 50mm の位置に T 型熱電対の先端が来るよう埋め込んだ。先端をエポキシ樹脂で塗膜した T 型熱電対を試験体の表面中央部にアルミテープで接着し、内部と表面の両方の温度を測定した。試験体 A は調合・含水率の水準ごとに 4 体の計 80 体、予備として調合ごとに 3 体の計 12 体、試験体 B は調合ごとに 4 体の計 16 体、試験体 C は調合ごとに 3 体の計 12 体を作製した。

2.3 含水率の調整

一般に、モルタルを高温で乾燥すると、微細なひび

*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）

割れが生じる可能性がある。そこで、乾燥条件 65℃以下では圧縮強度が低下しにくい⁹⁾との報告を参考に、含水率調整時の乾燥条件を設定した。すなわち、試験体 A1 は、65℃10%RH の恒温恒湿槽内で表-1 に示す目標含水率となるまで乾燥した。ここでは、同一調合の試験体 B の絶乾質量を参照し、 U_0 が目標含水率となるように調整した。なお、2.5 節の分析では、試験体ごとの絶乾質量に基づく実際の含水率 U_1 を用いた。

目標含水率 8% の水準では、20℃60% RH 気中乾燥の水準（試験体 A2）も設定した。目標含水率に到達した試験体は、ポリ塩化ビニリデンフィルム（0.011mm 厚）と養生テープで封かんした。封かんした試験体は 20℃60%RH の室内で静置した。

2.4 交流インピーダンス測定の方法

図-3 に実験の概要を示す。試験体 A を恒温恒湿槽内に静置し、槽側面の直径 55mm の測定孔からインピーダンスアナライザと接続した。表-1 に示す周波数において、印加電圧 1V における交流インピーダンス Z を測定した。測定の際は、ガード端子に接続したステンレス板を試験体 A の下部に敷いた。試験体 C も試験体 A と同じ槽内に静置し、測定孔からデータロガーと接続した。試験体 C の表面温度、内部温度が所定の温度 T （表-1 参照）に達したことを確認して、交流インピーダンス測定を行った。ここで、試験体 A と同一調合の試験体 C の温度は同一であるとみなした。以上の測定時では、孔の形状に加工した押出法ポリスチレンフォームで測定孔を塞いだ。交流インピーダンスの計測は、含水率調整の 1 か月後及び 1 年後の 2 回行った。

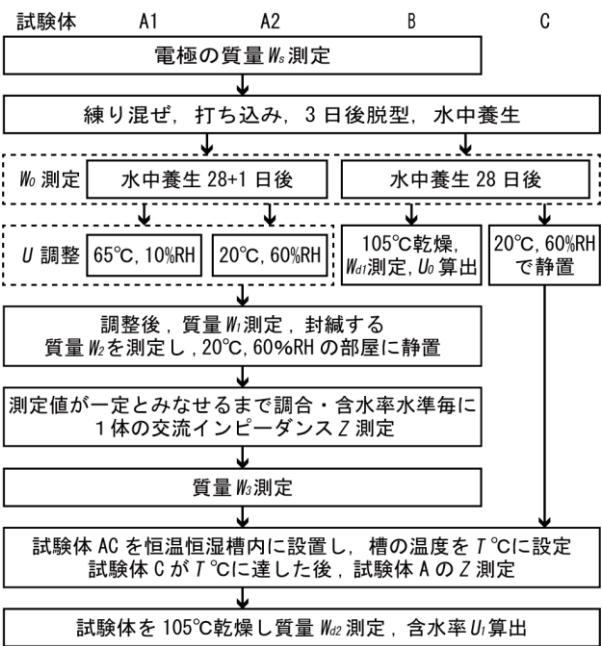


図-1 実験の手順

表-1 試験体及び計測に関する因子と水準

因子	水準
水セメント比(%)	40, 45, 50
砂セメント比(wt.%)	200, 250
含水率調整の乾燥条件	65℃10%RH, 20℃60%RH
目標含水率 (%)	4.0, 6.0, 8.0, 9.0
測定時の温度 T(℃)	5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70
計測周波数(Hz)	4, 40, 400, 4k, 40k, 400k
計測の時期	1 か月, 1 年

※S/C=200wt. %は、W/C=50%の場合のみ作製

※計測の時期は、含水率調整からの時間

含水率
$$U_0 = \frac{W_0 - W_d}{W_d - W_s} \tag{1}$$

ここで、 W_0 ：調整時の試験体の質量 (g)、 W_s ：電極の質量 (g)、 W_d ：試験体 B の絶乾質量 (g)

表-2 モルタル試験体の調合

水セメント比(%)	砂セメント比(wt.%)	単位重量(kg/m³)		
		C	S	W
40	250	1	2.5	0.4
45		1	2.5	0.45
50	200	1	2.0	0.5
	250	1	2.5	0.5

C：普通ポルトランドセメント（密度 3.16g/cm³）、

S：上内田産山砂（表乾密度 2.58 g/cm³）、W：水道水

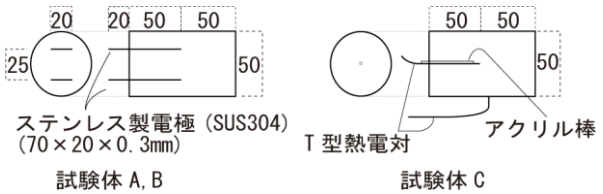


図-2 試験体の概要

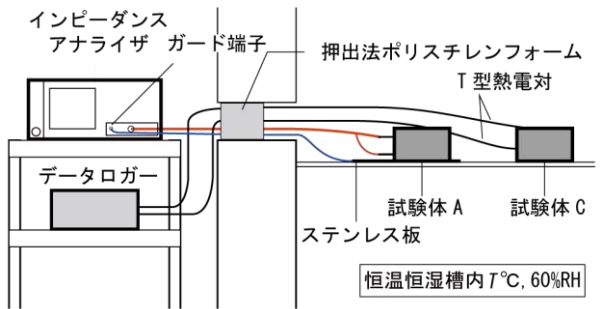


図-3 実験の概要

2.5 重回帰分析による周波数依存性の分析

式 (2) に本報で用いたモデル¹⁾を示す。このモデルの左辺は、文献 1 では比抵抗（2 電極法）である。後述する実験結果から、本報の含水率・温度域において交流インピーダンスの抵抗成分 $|Z| \cos \theta$ と絶対値 $|Z|$ に一定

の対応関係がみられたことから、これを交流インピーダンスの絶対値 $|Z|$ に置き替えられると仮定し、表-1に示す計測周波数ごとに重回帰分析を行った。なお、文献1では体積あたりに規格化して式(2)の左辺を定式化している。本報では、試験水準間で、試験体の寸法や電極の面積・長さ、電極間の距離が同一であるため、交流インピーダンス計測値の規格化は行わなかった。本報では、校正曲線を不要とする手法の開発を念頭に置いているので、重回帰分析では、調査・含水率・温度の全情報が既知の場合に加えて、各因子のみが既知の場合を比較した。また、試験体内の含水率分布が異なる場合も比較した。

重回帰分析によって得られた自由度調整済み決定係数（以下「決定係数」という）及び残差平方和を用いたデータ数 n で除した値 RSS/n から計測周波数ごとにモデルの適合度を比較した。また、偏回帰係数を比較して、各説明変数の寄与度及びその周波数依存性を検討した。

$$\ln(|Z|) = a_1 + a_2 U_1 + a_3 \frac{1}{T} \quad (2)$$

ここで、 Z : 交流インピーダンス(Ω)、 a_1 、 a_2 、 a_3 : 偏回帰係数、 U_1 : 含水率(%), T : 試験体内部の絶対温度(K)

3. 実験結果と考察

3.1 交流インピーダンスが変化する要因

図-4に調査、温度、含水率のみが異なる場合のナイキストプロットを示す。水セメント比の上昇、砂セメント比の低下、温度の上昇、含水率の上昇に伴って、交流インピーダンスの絶対値 $|Z|$ が小さくなった。いずれの因子でも、水準が変わると $|Z|$ が変化することから、単一の周波数の計測値から変化の要因を識別することは難しいといえる。本報は、このような傾向の計測周波数間の違いを分析しようとするものである。

3.2 試験体の含水状態の不均質さが与える影響

(1) 計測周波数別のモデル適合度からみた分析

電気化学計測は、試験体内の含水分布の影響を受ける可能性がある。そこで、試験体内の含水率が可能な限り一様となるよう、含水率調整後1年間にわたり20℃封かん条件で静置した。1年間のナイキストプロットの経時変化を図-5に示す。1年が経過しても計測値は変化する傾向があった。すなわち、調整直後に比べると含水率分布は解消されたものと考えられるが、依然として試験体内部には含水率分布があると考えられた。このような調整を行った試験体に対して、交流インピーダンスを計測し、式(2)により重回帰分析した。図-6に $\ln(|Z|)$ と U_1 及び $1/T$ の関係を示す。 $\ln(|Z|)$ と U_1 及び $1/T$ は概ね線形関係にあった。このことから、重回帰分析の妥当

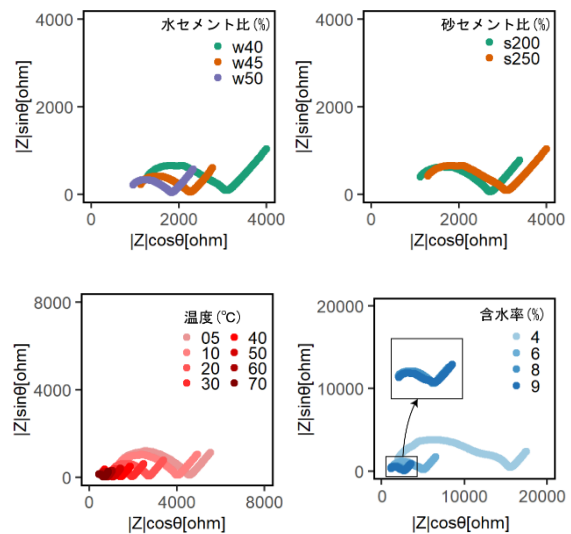


図-4 単独の因子のみが異なる場合に、ナイキストプロットに与える影響

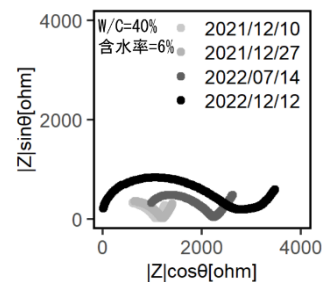


図-5 ナイキストプロットの経時変化（1年間）

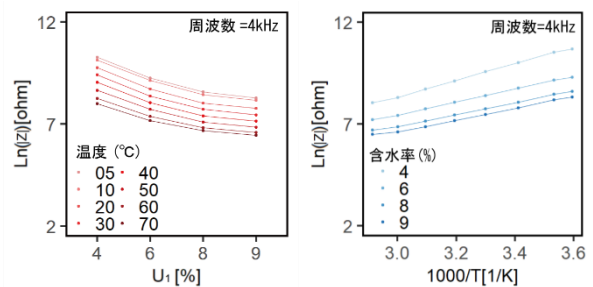


図-6 $\ln(|Z|)$ との関係(左: U_1 , 右: $1/T$)

性を定性的に確認した。

図-7上に決定係数を計測周波数別に比較して示す。左列が、調査ごとに回帰した場合、すなわち一般に校正曲線を作成する場合に相当する。調査によって若干の差異があるが、0.8以上の高い決定係数を示した。また、右列のように含水率ごとに回帰した場合（調査は未知で温度を入力とした場合）も高い決定係数を示した。しかし、中央列のように温度ごとに回帰した場合（調査は未知で、含水率を入力とした場合）には決定係数が0.6程

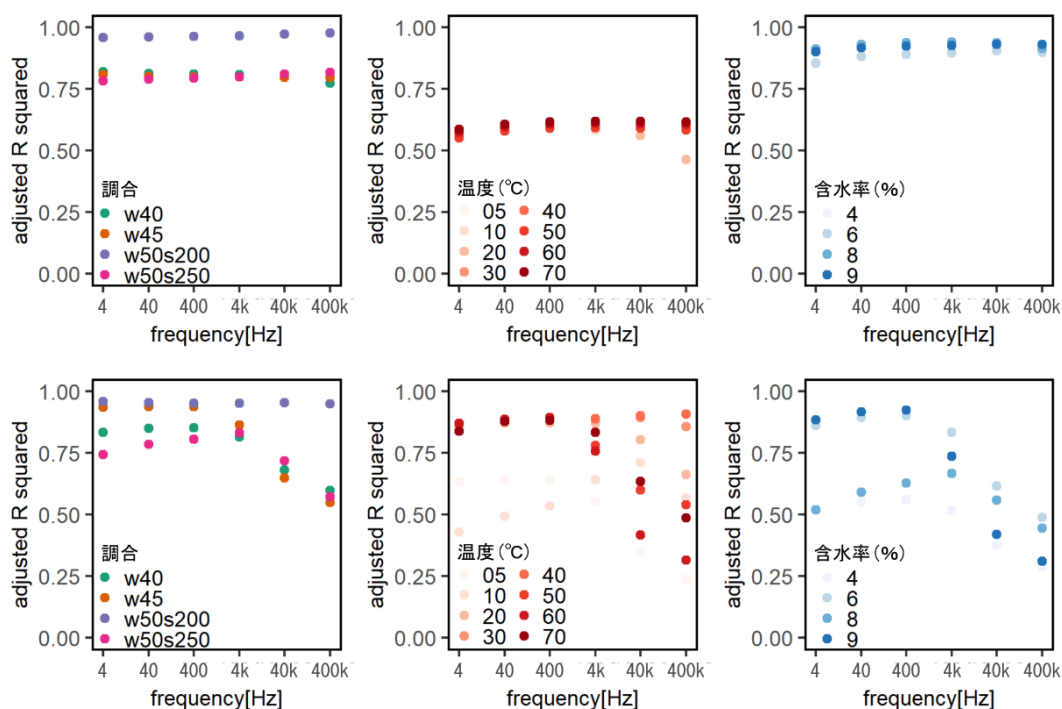


図-7 条件ごとに重回帰分析を行った場合の決定係数(上段：含水率調整から1年後，下段：直後)
(左列：調合ごとに回帰，中央列：温度ごとに回帰，右列：含水率ごとに回帰)

度まで低下した。これらの傾向から，通常行われているような校正曲線の作成において，調合が未知であると含水率の推定精度が低下する一方，温度は未知であっても影響が小さいといえる。

図-7 下に，まだ試験体内に大きな含水率分布があると考えられる，含水率調整1か月後の試験体における重回帰分析による決定係数の算定結果を，計測周波数別に示す。図-7 上と比較すると，4kHz 以上の高周波領域において，決定係数が顕著に低下する傾向にあった。図-7 上下の違いは試験体内の含水率分布に限られることから，この違いは含水率分布によって生じていると考えられる。すなわち，高周波領域は試験体内の含水率分布の影響を受けやすいと考えられる。

(2) ナイキストプロットの観察による分析

前節で述べた，4kHz 以上の高周波領域で決定係数が低下する原因を視覚的に確認するために，含水率調整後の静置期間が異なるナイキストプロットを，同一水準の4 試験体で比較し，図-8 に示す。静置期間が長い場合，4kHz 以上の高周波部の容量性半円の形状は，4 試験体間で差が小さかった。一方，静置期間が短く，含水状態がより不均質な場合，容量性半円の形状の差が大きかった。以上の定性的な観察から，高周波領域は，試験体の含水状態の影響を受けやすいと考えられた。

3.3 校正曲線の作成からみた各情報の重要性

前節では，決定係数を用いて，調合，温度，含水率

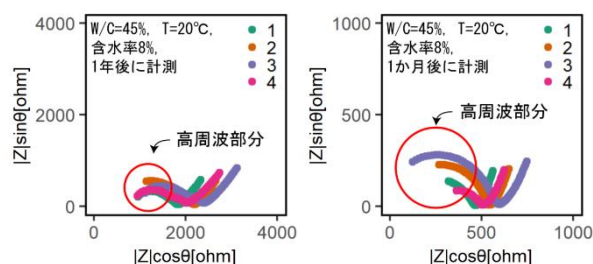
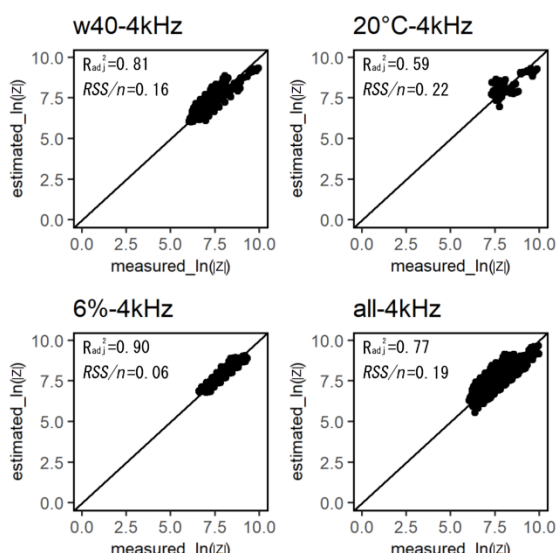


図-8 内部の含水率分布が異なる場合の
同一水準のナイキストプロットの比較

等の情報が得られない場合の重回帰分析のモデル適合度を比較した。その結果，特に，調合がわからない場合に適合度が低下した。そこで，この適合度の低下の度合いを，残差平方和を用いて比較した。

図-9 に実測インピーダンスと回帰モデルより推定されるインピーダンスの関係を示す。なお，試験数 n が異なるので，残差平方和 RSS を試験数 n で除して示している。全データで回帰した場合と，調合ごとに回帰した場合のサンプルあたり残差平方和 (RSS/n) は，近い値を示した。対して，温度ごとに回帰した場合は， RSS/n は1.5 倍程度も大きかった。このことから，前述と同様，校正曲線の作成においては調合が既知であることが重要であり，温度が未知でも相対的に影響が小さいといえる。



図－9 重回帰モデルの精度（左上から：調合ごと，温度ごと，含水率ごとで回帰，全データで回帰）

3.4 調合・温度・含水率の各要因がインピーダンス計測値に与える寄与度及びその周波数依存性

(1) 温度及び含水率の寄与度の違い

図－10 上に，調合ごとに回帰した場合の偏回帰係数を計測周波数別に示す。まず， a_2 ， a_3 を比較すると，含水率 1%pt の変化に対して交流インピーダンスの対数 ($\ln(|Z|)$) は $0.5 (=a_2 \times 1)$ 程度変化するのにに対して，温度 1°C の変化に対しては 0.07 程度 ($a_3 \times 1/1$) であった。すなわち，温度変化は含水率の変化に比べてインピーダンスの変化への寄与が小さい。このことによって，前節

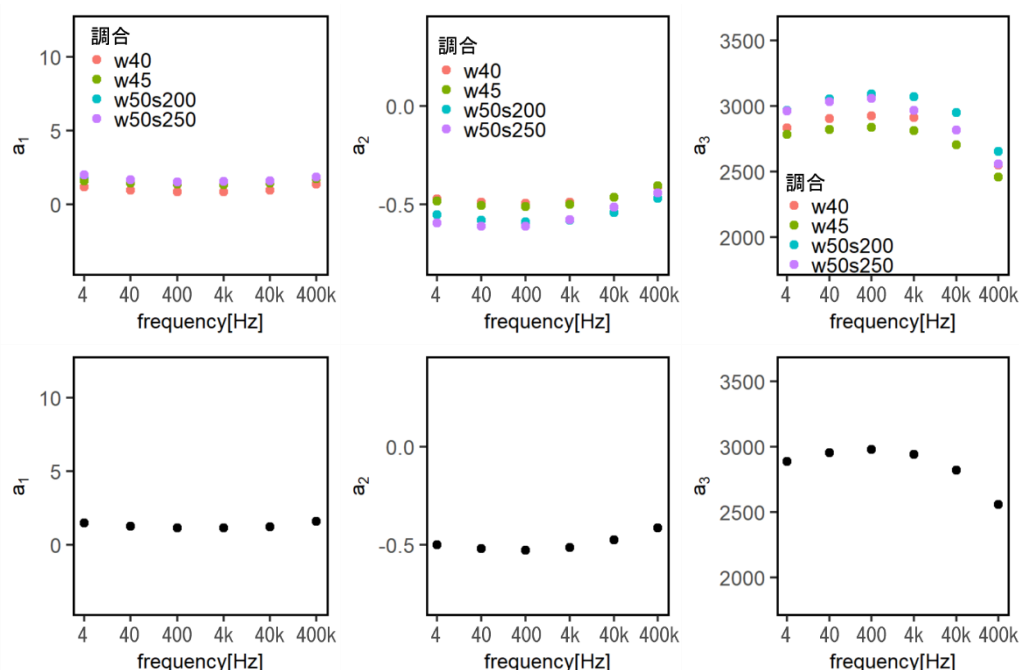
に述べたように，温度がモデルの適合度に与える影響が相対的に小さくなったと考えられる。

(2) 調合の違いによる影響

次に，図－10 上を調合別に比較すると，周波数依存性（周波数ごとの増減の傾向）は調合ごとに大差ないものの，偏回帰係数の絶対値には，調合別に違いがみられた。一方，図－10 下に調合を区別せずに全データで回帰した場合の偏回帰係数を示す。図－10 上と比較すると，（当然であるが）調合間の差異を平均化するような偏回帰係数となった。すなわち，調合の情報が未知である場合，図－10 上に見られるような偏回帰係数の調合別の差に相当する部分が，含水率推定精度に影響することになると考えられる。この理由で，図－9 に示すような調合が未知の場合におけるモデル適合度の低下が生じたと考えられる。以上の考察から，校正曲線作成において調合条件が既知であることの重要性を確認した。

(3) 各要因の周波数依存性

含水率の係数 a_2 及び温度の係数 a_3 の周波数依存性を比較すると，含水率の係数は高周波領域で上昇したのに対して，温度の係数は高周波領域で低下する傾向がみられた。このことは，周波数ごとに各要因の寄与度が異なることを意味している。言い換えれば，周波数を掃引して交流インピーダンスを計測し，その増減が観察された場合，周波数ごとの影響の程度を観察することで含水率と温度のいずれの変化によって交流インピーダンスに変化が生じたか，識別できる可能性があると示唆された。



図－10 偏回帰係数（上段：調合ごとに回帰した場合，下段：全データで回帰した場合）

(4) 一部の情報が未知な場合の周波数依存性

図-11 上に含水率ごとに回帰した場合の偏回帰係数を計測周波数ごとに示す。含水率が異なっても、高周波となるにしたがって、偏回帰係数が近い値に近づく傾向が観察された。すなわち、計測対象の含水率にかかわらず、温度に対するインピーダンスの感度（変化の割合）は、高周波領域では違いが小さかった。このことは興味深いですが、本報の研究目標からみると、高周波領域におけるインピーダンスの温度に対する感度から、含水率を識別・推定することは難しいことを示唆している。

図-11 下に温度ごとに回帰した場合の偏回帰係数を周波数ごとに示す。温度ごとに回帰した場合も同様であり、高周波領域で a_2 は同一の値に近づく傾向がみられた。したがって、上述と同じように、高周波領域における含水率に対する感度から、温度を識別・推定することは難しいと示唆された。

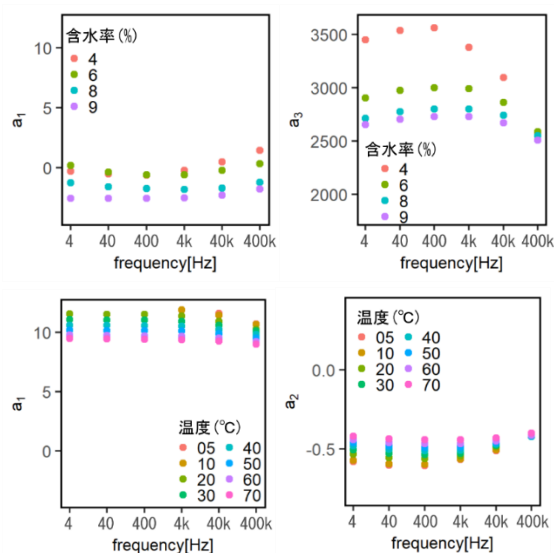


図-11 ある因子ごとに回帰した場合の偏回帰係数
(上段：含水率，下段：温度)

4. 結論

本報は、次の(1)～(6)のようにまとめられる。

- (1) 交流インピーダンスが、含水率、調合、温度などの要因に影響を受けることを確認した。
- (2) 計測対象の含水状態が均質な場合、既報モデルの重回帰分布への適合度に周波数依存性はなかった。
- (3) モデルへの適合度、ナイキストプロットの観察等から、計測対象の含水状態が不均質な場合、高周波領域の方が、含水率の不均質さの影響を受けや

すいと考えられた。

- (4) 調合が未知の場合、既報モデルへの適合度が低下し、温度が未知の場合よりも影響が大きかった。
- (5) 交流インピーダンスへの感度の観点から、含水率、温度の寄与の度合いを分析したところ、含水率の影響の方が相対的に大きかった。
- (6) 含水率及び温度の偏回帰係数は、周波数ごとに異なる傾向を示した。このことから、交流インピーダンスの変化に及ぼす要因の識別可能性が示唆された。

謝辞

本報の実験は、旭硝子財団研究助成を受けて実施したものである。また、本報の解析の一部は、科研費（22H01634）の成果の一部を利用した。関係各位に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 桂修，吉野利幸，田畑雅幸，鎌田英治：交流 2 電極法によるコンクリート中の含水率推定についての理論的検証，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 16, No. 1, pp735-740, 1994
- 2) 湯浅昇，笠井芳夫，松井勇：埋め込みセラミックセンサの電気的特性によるコンクリートの含水率測定方法の提案，日本建築学会構造系論文集，No. 498, pp13-20, 1997
- 3) 野田一弘，河野広隆，久田真，森濱和正：交流作用時の硬化コンクリートの電気的性質に関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol. 25, No. 1, pp575-580, 2003
- 4) 山崎慶太，三井健郎，小林宏一郎，芳賀昭，村松和弘：インピーダンス計測によるコンクリートの含水率・含有塩化物量の非侵襲測定に関する基礎的研究，日本建築学会構造系論文集，Vol. 76, No. 668, pp1773-1779, 2011
- 5) 川俣孝治，守屋進，内藤英晴，皆川浩：セメント系材料の電気抵抗率測定方法に関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol. 26, No. 1, pp1107-1112, 2004
- 6) 酒井正樹，都築正則，溝渕麻子，一瀬賢一：強度・含水状態の異なるコンクリートの 100℃未満加熱時における力学性状の変化，コンクリート工学年次論文集，Vol. 32, No. 1, pp293-298, 2010