

## かぶりが電気化学的測定結果に与える影響の電気化学インピーダンス法を用いた評価

Evaluation of the influences of cover concrete on the electrochemical measurement results by using electrochemical impedance spectroscopy

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 研究官 染谷 望

### (研究計画ないし研究手法の概略)

コンクリート中の鉄筋の腐食診断のために、電気化学インピーダンス法が用いられているが、計測値はコンクリートの配合等に影響されることが知られている。本研究では、セメント種類や水結合材比、および塩化物イオンの有無が、高周波域のインピーダンススペクトルの計測結果に与える影響について検討した。

### 実験概要

コンクリートの配合が計測結果に与える影響を検討するためには、鋼材の状態が一定かつ、コンクリートの影響のみを変化させた状態で、インピーダンススペクトルを計測する必要がある。このため、本研究では、コンクリート、鋼材表面に存在する液相、および鋼材の3相構造を模擬した試験体（以下、模擬試験体）を実験に供した<sup>1)</sup>。コンクリートの影響は、コンクリート版のセメント種類や水結合材比、および塩化物イオンの有無を変化させることによって模擬した。

### 実験ケース

表-1に示すコンクリート版を用いた計8ケースの模擬試験体について、インピーダンススペクトルを計測した。図-1に示す模擬試験体のコンクリート版の厚さは30mm一定、コンクリート版から鋼材表面までの距離は5mm一定とし、液相は飽和水酸化カルシウム水溶液にCl<sup>-</sup>濃度0.59kg/m<sup>3</sup>となるように塩化ナトリウムを加えたものとした。なお、液相のCl<sup>-</sup>濃度は、自由Cl<sup>-</sup>濃度と全Cl<sup>-</sup>濃度の関係<sup>2)</sup>を用いて換算すると、コンクリート1m<sup>3</sup>あたりの全Cl<sup>-</sup>量10.0kgに相当する。

表-1にコンクリート版の配合を示す。塩化物イオンが含まれるコンクリート版では、コンクリート1m<sup>3</sup>中の自由Cl<sup>-</sup>量が0.59kgとなるように、セメント種類とセメント量を考慮して塩化ナトリウムの添加量を調整した。添加量は、自由Cl<sup>-</sup>濃度と全Cl<sup>-</sup>濃度の関係<sup>2)</sup>に基づいて決定した。

### 電気化学インピーダンスの計測

変調電位の振幅は10mV、掃引周波数は10kHz～10mHzとした。インピーダンスは、作用極をSS快削材（φ1.6cm×長さ12cm、被測定面積50.3cm<sup>2</sup>）、対極をSUS304（縦5cm×横12cm×厚さ0.15cm）、照合電極を銀塩化銀照合電極とした、3電極法により計測した。

表-1 コンクリート版の配合

実験ケース	W/B(%)	s/a(%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )						
			W	C	BFS	S	G	Cl <sup>-</sup>	AE減水剤 (C+BFS)×(%)
N40	40	45	165	413	-	786	982	0	0.75
N40-Cl <sup>-</sup>								12.5	
N60	60			275	-	838	1047	0	0.3
N60-Cl <sup>-</sup>								8.3	
B40	40			248	165	761	951	0	0.75
B40-Cl <sup>-</sup>								15.9	
B60	60			165	110	821	1027	0	0.3
B60-Cl <sup>-</sup>								10.6	

N: 普通ポルトランドセメント使用, B:Nの40wt.%を高炉スラグ微粉末で置換, W:水, C: 普通ポルトランドセメント, BFS:高炉スラグ微粉末, S: 細骨材, G:粗骨材, Cl<sup>-</sup>: 塩化物イオン濃度

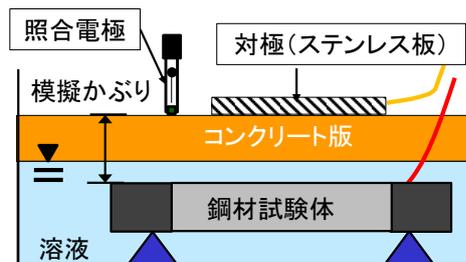


図-1 模擬試験体の概要

### 電気化学インピーダンスの計測結果

セメント種類と水結合材比の影響を検討するため、図-2 にセメント種類が異なる N40 と B40、図-3 に水セメント比が異なる N40 と N60 の計測結果を示す。高周波域 (1kHz~100kHz) に着目すると、インピーダンススペクトルと Z' 軸との交点で表されるコンクリート抵抗  $R_c$  および高周波域の容量性半円の大きさは、 $B40 > N40 > N60$  となった。高炉スラグ微粉末を用いることや、水結合材比が小さくなることによる、セメント硬化体の組織の変化を示していると考えられる。

塩化物イオンの有無の影響を検討するため、図-4 に塩化物イオンを含まない N40 と塩化物イオンを含む N40-Cl<sup>-</sup>、図-5 に塩化物イオンを含まない B40 と塩化物イオンを含む B40-Cl<sup>-</sup> の計測結果を示す。高周波域 (1kHz~100kHz) に着目すると、コンクリート抵抗  $R_c$  および高周波域の容量性半円の大きさは、 $B40\_Cl^- > B40 > N40\_Cl^- > N40$  となった。塩化物イオンによる、セメント硬化体の組織の変化を示していると考えられる。

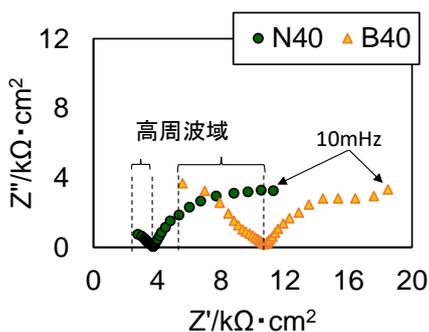


図-2 セメント種類の影響

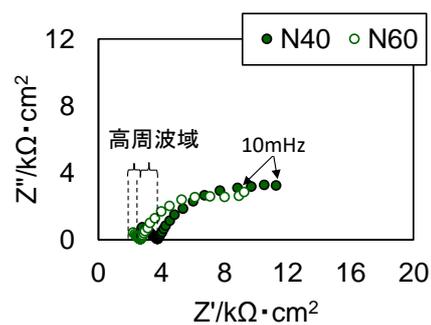


図-3 水セメント比の影響

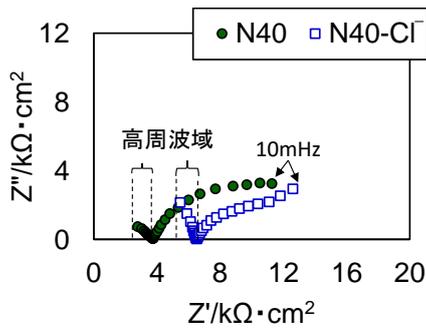


図-4 塩化物イオンの有無の影響(N)

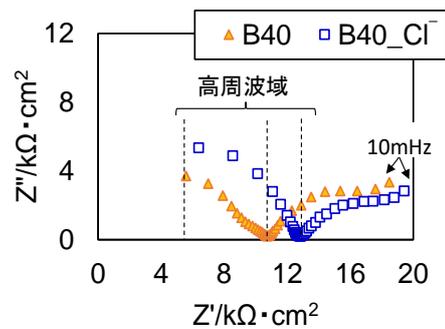


図-5 塩化物イオンの有無の影響(B)

計測したインピーダンススペクトルより、図-6に示すコンクリート抵抗とConstant Phase Elementの並列回路を用いて、高周波域の容量性半円のコンデンサ容量（以下、 $C_{dl}$ ）やコンクリート抵抗（以下、 $R_c$ ）を求めた。コンクリートの影響は「抵抗と細孔表面」、鋼材の影響は「鋼材の分極抵抗」と酸素の拡散律速により生じる「有限拡散」を示している。また、コンクリートの影響は、コンクリート抵抗 $R_{C1}$ と、コンクリート中の固相と液相の界面、すなわち細孔表面の影響を示す $R_{C2}$ と $CPE_C$ の並列回路となる。なお、コンクリート全体の抵抗は、コンクリート抵抗 $R_{C1}$ と細孔表面の抵抗 $R_{C2}$ を足した値となる。 $R_{C1}$ は、コンクリートの水和反応が終了し固相が安定することでセメント種類やW/Bごとに一定値になり、細孔表面の抵抗 $R_{C2}$ は、細孔溶液の液性や飽和度の影響により変化すると考えられる。また、図-7に図-6に示した鉄筋コンクリートの電気的等価回路を用いたシミュレーション例を示す。

図-8に $C_{dl}$ と $R_c$ の関係を示す。N40とN60は $C_{dl}$ が $0.003\sim 0.006\mu F$ かつ $R_c$ が $54\sim 129\Omega$ 、B40とB60は $C_{dl}$ が $0.005\sim 0.008\mu F$ かつ $R_c$ が $145\sim 220\Omega$ と、 $R_c$ の変化が大きくなった。なお、Cl<sup>-</sup>の影響による変化は小さかった。このことから、セメント種類によりコンクリート抵抗は大きく異なるが、水結合材比の影響や塩化物イオンの影響による変化は小さいことを把握した。

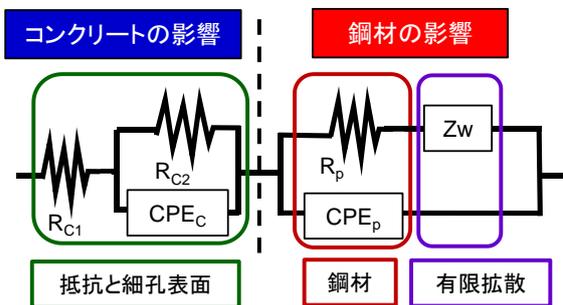


図-6 鉄筋コンクリートの電気的等価回路

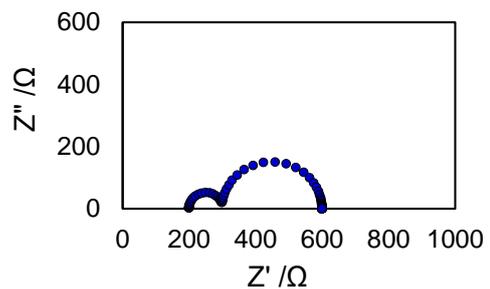


図-7 シミュレーション例

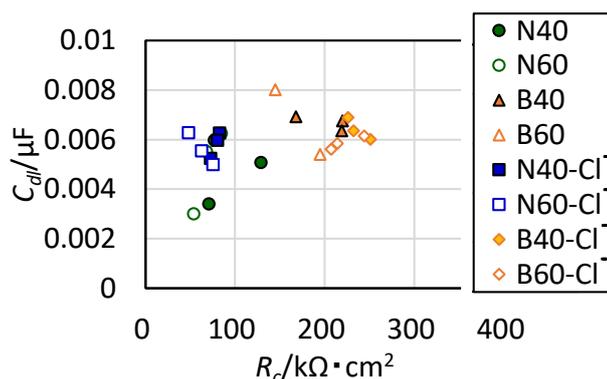


図-8 コンデンサ容量  $C_{dl}$  とコンクリート抵抗  $R_c$  の関係

### **(実験調査によって得られた新しい知見)**

- セメント種類，水結合比，塩化物イオン濃度が，高周波域のインピーダンススペクトルの溶液抵抗や容量性半円に影響を与えることを把握した．このことは，セメント硬化体の組織の変化を示していると考えられる．
- 溶液抵抗 $R_s$ および容量性半円の大きさに着目することで，セメント種類の影響を把握できる可能性が示唆された．

### **参考文献**

- 1) 染谷望ほか：かぶりコンクリートの状況に応じた自然電位法による鋼材腐食の評価手法の提案，コンクリート工学年次論文集，vol.38，No.1，pp.2157-2162，2016
- 2) 石田哲也，Ho Thi Lan Anh：非線形固定化モデルと濃度依存型拡散則の連成による塩分浸透解析，コンクリート工学年次論文集，Vol.28，No.1，pp.875-880，2006

### **(発表論文)**

- 染谷望，星芳直，川端雄一郎，加藤絵万：コンクリートの配合がインピーダンススペクトルに与える影響，腐食防食学会第64回材料と環境討論会，B-109，pp.125-126，2017.11