論文 微細空隙中を毛管張力により浸入する液状水挙動に関する検討

酒井 雄也*1·岸 利治*2·中村 兆治*3

要旨:これまでに著者らのグループが実施した実構造物のコア供試体および室内作製供試体の塩水浸せき試 験において,塩化物イオンならびに液状水の浸入が停滞することを示唆する結果を得ている。しかしながら, 停滞のメカニズムなどは明らかになっておらず,定量的な評価・予測には至っていない。本研究では液状水 の浸入挙動に着目し,マイクロ/ナノテクノロジーの分野で得られている知見ならびに数値解析結果に基づ いて,液状水の浸入/停滞メカニズムに関して検討を行ったものである。検討の結果に基づき,これまでに 報告されている実験結果と矛盾しない液状水の浸入メカニズムを提案した。 キーワード:液状水,浸入,浸透,停滞,塩化物,パーコレーション,マイクロ/ナノテクノロジー

1. はじめに

塩化物イオンの浸透挙動はコンクリート構造物の劣化 進行性状に大きく影響する。塩害に対する現在の耐久性 設計において塩化物イオンは,表面塩化物イオン濃度と 見かけの拡散係数が一定として Fick の拡散則に従って 浸透すると仮定されている。このため,設計供用年数が 長期となる構造物においてはかぶりが数十 cm を超える 設計となる。しかしながら実際には,コンクリート中へ の塩化物イオンの浸透が上記仮定に基づく計算結果を大 きく下回るケースが知られている¹⁾。

これまでに大城²⁾や杉山³⁾,高橋ら⁴⁾が実施した,竣工 後1.7年~8.5年にかけて実構造物から採取されたコンク リートコアの分析により,上記期間内では塩化物イオン の分布が急勾配を保ったまま深部に移動しないことが確 認されている。この結果は,塩化物イオンは拡散により 移動するというこれまでの知見と明らかに反するもので ある。また Takahashi et al.⁵⁾が実施した,実構造物から採 取したコア試験体ならびに室内供試体の塩水浸せき試験 において,同様に塩分浸透が停滞すること,また塩分浸 透深さと割裂後目視確認された液状水の移動可能な領域 がほぼ対応することが示されている。上記は,当該コン クリートにおいて,塩化物イオンの移動が液状水の浸入 領域に支配されることを示唆する結果である。

上記のような塩化物イオンの停滞挙動を考慮するこ とができれば、コンクリート構造物の耐久設計の大幅な 合理化が期待できる。また停滞現象の十分条件が明らか になれば、停滞現象の生じるコンクリートを意図的に作 製することで、高いバリア性能を附与することも可能で ある。しかしながらコンクリートの分野では、塩分や液 状水の浸入に関してはマクロな観点からの検討しかなさ れておらず、実際にどのように浸入しているかに関して は不明な点が多い。本論文は、緻密なコンクリートにお

*1 東京大学 生産技術研究所 助教 博(工)(正会員) *2 東京大学 生産技術研究所 教授 博(工)(正会員) *3 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤学専攻(正会員)

ける塩分の浸透が液状水の浸入領域に限定されていると いうコンセプトに基づき、液状水の浸入に着目して検討 を行ったものである。まず次章で、マイクロ/ナノテク ノロジーの分野における液状水挙動に関する知見をまと め、微細空間における基礎的な液状水挙動を把握する。3 章では著者らの所属するグループにおいてコンクリート を対象に実施された浸潤試験の結果を示し、4章では数 値解析により多孔質体への液状水浸入挙動を検討する。5 章では、2章で整理したマイクロ/ナノテクノロジー分 野における液状水挙動の知見と、4章で実施した数値解 析の結果に基づき、コンクリート内の空隙における液状 水の移動メカニズムを検討する。本論文は空隙の連続性 や摩擦抵抗のみに着目して液状水挙動を論じたものであ るが、塩化物イオンの挙動には化学的な影響も大きいと 考えられる。それらの影響に関しては今後検討を行う予 定である。

2. 微細流路における液状水挙動に関する既往の研究 2.1 空隙径と液状水浸入速度

コンクリートの空隙構造の分析手法として,水銀圧入 法が広く用いられている。水銀圧入法では式(1)に示す Washburn⁶の式に基づき,圧入に必要な圧力から空隙径 を算出する。

$$\Delta P = \frac{2\gamma\cos\theta}{r} \tag{1}$$

ただし ΔP : 圧力差, γ :表面張力, θ :接触角, **r**: 管の半径である。式より,径の小さい空隙ほど疎水性で ある水銀の圧入には大きな圧力が必要となるが、コンク リート(親水性壁面)と水の場合,浸入の駆動力である 毛管張力は大きくなる。その一方で,式(2)に示す Hagen-Poiseuille式によれば、摩擦抵抗は細径の管ほど大 きくなり,結果として直線単管では細径の方が水の移動 速度は小さくなる。

$$\Delta P = \frac{8\mu LV}{r^2} \tag{2}$$

ただし ΔP :摩擦抵抗による圧力損失, μ :粘性係数, L:液状水浸入距離,V:管内平均流速である。直線単管 では高さ 5nm というナノチャネルにおいても Washburn 式と Hagen-Poiseuille 式が成立することが Tas らⁿによっ て実験的に確認されており,移動距離は時間の平方根に 比例する。

2.2 液状水の浸入に対する抵抗因子

親水性の壁面を有するコンクリート空隙中には、毛管 力によって液状水が浸入するが、これに対して種々の抵 抗が作用する。支配的なのは式(2)に示す摩擦抵抗である。 また、壁面の形状に変化があった場合、液状水の接触角 がその形状に応じた角度に達するまで前進できない"ピ ン止め効果⁸)"が生じる。これにより例えば図-1に示す ような管路径の拡大部においては、気液界面と壁面間の 接触角が90°となる。この場合,式(1)より気液の圧力差 が0となり、液状水の浸入が一時的に停止しうる。他に 気泡の巻き込みによっても、一時的に浸入速度は低下す る⁹。また Andersson ら¹⁰⁾によって示されたように,管 路の合流部分においては気泡,空気の存在により一方の 流路が閉塞し、液状水の流入経路が一時的に減少する。 以上のように、複雑なネットワーク構造を有する空隙中 においては、様々な要因により液状水の侵入は阻害され ることになる。ただし上記要因による液状水の浸入停滞 は一時的であり,空隙隅部の Corner flow や壁面表面を覆 う Film flow により液状水は浸入し続ける¹¹⁾。これによ り、長期的には不飽和部分が減少し、ピン止め効果等が 消失してバルク部分の液状水が再び動き出す。

また乾燥過程においては Corner flow による液状水の 移動により,径の小さい流路において急激に乾燥が進行 するという結果¹²⁾も報告されており,「水分の消失は太 径の空隙から」という熱力学に基づく捉え方が必ずしも 正しくないことが示されている。

3. 浸潤試験結果

筆者の所属する研究グループにおいて実施された,浸 潤試験の結果を例に液状水の浸入挙動を整理,解釈する。 試験では護岸構造物から採取された φ 10cm のコアの,深 部 10cm を 4 分割した供試体を用いている。供試体の浸 潤面以外をエポキシ被覆し,濃度 10%の塩水中に水平に 静置されている。図-2 (a)の左側には浸潤による供試体 の重量増加量¹³⁾を示す。時間の経過に伴い,重量の増加 率が減少している。一方(a)の右側は横軸を時間の平方根 として描き直した結果であるが,F2 では直線状に重量が 増加している。他のケースにおいても,初期に大きく増 加するものの徐々に傾きが減少し,ほぼ平行して重量が 増加していることが確認できる。毛管張力による駆動力 (式(1))と摩擦による抵抗(式(2))から,直線単管にお ける液状水の浸入距離は式(3)で表される。

$$L = \sqrt{\frac{r\gamma\cos\theta}{2\mu}t}$$
(3)

上式で示されるように、摩擦抵抗により浸入距離は時間の平方根に比例するようになることから、図-2(a)に示すコンクリートコアへの液状水浸入においては、摩擦抵抗が支配的であると考えられる。図-2(b)は同一構造物の異なる高さから採取されたコアの測定結果であるが、(a)との比較より、コアの採取高さが異なると、配合による挙動の傾向が異なっていることがわかる。例えば平均満潮面から1.5mの高さでは、F1やF2と比較してB0の重量増加が最も大きいが、1.0mの高さではB0は最も小さい。また同一高さから採取されたコアでは、配合によらず後半の重量増加の傾きが一致している。一方、図-3 は室内で打設された水セメント比 40~70%のコンクリー





(a)気液圧力差による浸入 (b)気液圧力差の消失 図-1 管径変化部でのピン止め効果による停滞







ト試験体に対して Islam, et al.¹³⁾と同様の試験を実施した 結果であるが、時間の平方根に比例せず、下回る結果と なっている。これは、十分に供試体が乾燥する前に浸せ き試験を開始したため、内部に多量の水分が残存してい たことが主要因であると考えられるが、2.2 で述べた他 の因子が影響している可能性も考えられる。しかしなが ら、重量増加が長期にわたる一方で、肉眼により確認さ れた液状水浸潤フロントと塩化物イオンの浸透は停滞し、 それらの深さがほぼ一致することが Takahashi et al.⁵⁾によ って示されている。またフライアッシュを混入した構造 物では、塩化物イオンは急な勾配を維持したままで拡散 挙動は見られないことも報告されている⁴⁾。

4. 空隙特性と液状水挙動との関係の数値解析的検討 4.1 流入量に制限のある複数管路への浸入解析

径の異なる管路への流入挙動を把握するための簡易的 な数値解析を実施した。解析では、液状水の流入する空 間に径の異なる直線管路がつながっており、そこへ毛管 張力により液状水が浸入することを想定している。解析 モデルのイメージを図-4 に示す。解析では、空間への 液状水の流入量に制限があるものとし、3 つの管のうち 最も抵抗の小さいものに液状水が浸入するものとした。 浸入抵抗の大きさは式(1)と式(2)を変形し、 $V = \Delta L/\Delta t$ として以下の式を導き、ΔLの大小により判断した。

$$\Delta L_i = \alpha \frac{r_i}{L_i} \Delta t \tag{4}$$

ただし、 $\alpha = 2\gamma \cos \theta / 4\mu$ であり、i は管路番号を示し 140 毛管張力による浸入 120 100 80 60

管の液状水の浸入距離 否





図-4 解析モデルのイメージ

ている。ある時点tでのΔLiをそれぞれの管路で算出し, 最も大きなΔL_iの管路における浸入が最も容易であると して $L_i^{t+1}=L_i^t+\Delta L_i$ とするという処理を繰り返した。また 流入距離 Li に r を直径とする円の面積を掛けることで、 浸入した液状水の体積に換算した。解析で必要なパラメ ータは簡易的に $\alpha = 1$, $\Delta t = 1$, $r_1 = 1.0$, $r_2 = 2.0$, $r_3 = 3.0$, $L_i^0 = 1.0$ とし、各管の流入体積が100となった時点でそれぞれに おける浸入が停止するものとした。解析の結果を図-5 に示す。(a)は各管における流入距離を示したものである。 径の大きい管 (r=3) においては初期に急激に浸入し、そ の後流入体積が100に達して停止に至った。太管への浸 入停止後には径の小さな管 (r=2,1) への浸入量が増加し, 浸入が続いた。(b)には3本の管路に浸入した液状水の体 積を合計したものを示す。図のように、初期には太径の 管路からの流入により急激に液状水量が増加しているが, 徐々に細径の管路における流入が支配的となり、それに 伴い液状水量の増加率は減少している。

上記の簡易的な解析結果から、様々な径の空隙を有す る多孔質材料中の液状水挙動に関して、以下のような考 察ができると考えられる。まず液状水は径の大きな空隙 に迅速に浸入し、短期間で満たす。その後順次、径の小 さな空隙における浸入が支配的になっていくものと考え られる。今回の解析では一律に、各管の流入体積が 100 となった時点で浸入が停止するものとした。水銀圧入法 による空隙径分布の測定結果⁴⁾によると、インクボトル の影響を含む、圧入抵抗の大きい微細空隙の体積は粗大 な空隙を大きく上回る。よって、実際にはさらに、粗大 な空隙は短期間に満たされ、その後の微細な空隙の飽和 には時間を要するものと考えられる。実験報告との比 較・考察は次章で行う。

4.2 粗大空隙への浸入を想定したパーコレーション解析

ランダムに分布した移動可能な連続領域中を,液状水 が浸入していくことを想定した解析を実施した。このよ うな"パーコレーション"解析は、不均質体への浸入挙動 の解析によく用いられており、コンクリートにも適用さ れている¹⁴⁾。本解析は4.1で示したような、粗大空隙中 の液状水移動が支配的となる、比較的短期間での液状水



浸入を想定している。解析ではまず,100×100mmの領 域に直径 0.2mmの円形要素を千鳥状に配置した。要素数 は 258000 である。その後,所定の割合となるように,① 粗大空隙要素 Ep, ②微細空隙要素 En にランダムに分類 した。ここで,本解析では比較的短時間での液状水浸入 挙動を検討するため,浸入に時間のかかる En には浸入 しないものとした。以降では,Ep と全要素数との比率を 空隙率と呼ぶ。

コンクリートを対象とした解析ではさらに③骨材要素 Ea を配置し,液状水は骨材要素を移動できないもの とした。細骨材は直径 2mm,粗骨材は直径 15mmの円状 に Ea を配置することで表現した。また粗大な空隙を有 する遷移帯の影響を表現するため,骨材は Ep に囲まれ ているものとした。液状水は解析領域左端部から浸入し, 液状水が浸入した要素を Ew とする。Ew が接している場 合には Ep を Ew に変化させるという処理を行うことで, 連続粗大空隙中への液状水浸入を表現している。解析に おいては,ある時点で Ew と接している Ep を全て Ew に 変化させるという作業を1ステップとし,Ew に接する Ep が存在しなくなるまでこれを繰り返した。解析のイメ ージを図-6 に示す。境界は上下で連続しており,上端



の要素は下端の要素と接しているものとして処理される。 ペーストとコンクリートを想定した解析モデルで,空隙 率ならびに骨材量をパラメータとして検討を行った。各 ケースで Ep や En および骨材の配置をランダムに変化さ せて3回ずつ解析を実施している。

4.3 ペーストモデルへの液状水浸入

空隙率をパラメータとし,全要素の30~60%の要素を 粗大空隙要素 Ep として解析を実施した。解析により得 られた 2 次元的な液状水分布の例を図-7 に示す。図中 で色の付いた要素が,液状水の到達した要素である。図 -8 は液状水が到達した要素 Ewを深さごとにカウント し,その分布を示したものである。検討の結果,空隙率 が48%より小さいケースでは,液状水浸入は停止に至り, 50%以上では3回の解析全てで液状水が右端部に達した。 本検討のような三角格子のサイト過程における浸透閾値 は厳密解で0.5 であり¹⁵,上記結果とほぼ対応している。

図-9 は空隙率 47%のケースにおいて最も深部に存在 する Ew の位置,すなわち浸潤深さと,Ew の要素数,す なわち液状水の浸入量と解析ステップの関係を示したも のである。空隙率が閾値を下回るため,深さ方向への浸 入は解析ステップ 121 でほぼ停滞に至っているが,その 後も液状水浸入量が増加する結果となった。これは,深 さ方向の浸入は停滞した場合でも,浸潤フロント以浅で の浸入が継続しているためである(図-10)。

4.4 コンクートモデルへの液状水浸入

骨材要素を配置し、骨材量をパラメータとしてコンク リートを想定した検討を実施した。細骨材と粗骨材の面 積比は等しくなるように配置されている。2次元的な液 状水分布の解析例を図-11に、また深さ方向の液状水分





図-11 コンクリートモデルを用いた解析結果例

布を図-12に示す。ペーストモデルでは液状水の浸入が 停止していた空隙率 30%のケースにおいて, 面積率 40% の骨材要素を配置した場合には、同様に停滞に至ったが、 骨材面積率50%では液状水が右端部に達する結果となっ た。骨材遷移帯に粗大な空隙が存在すると仮定した場合 には、骨材の配置により浸透閾値が大きく減少すること を数値解析的に確認した。

5 解析結果に基づく液状水浸入挙動の検討

4.1 において, 径の異なる直線管路が液状水の流入す る空間と連結されている場合、まず径の大きな管が満た され、順次細径の管への浸入が支配的になることを解析 的に確認した(図-5(a))。また細径管への浸入が支配的 となるほど,浸入液状水量の傾きが減少した(図-5(b))。 図-2,3 における重量増加の傾きの減少も、同様のメカ ニズムに起因している可能性が高いと考えられる。

また4.2のパーコレーション解析の結果、短期間で生 じる液状水浸潤は、粗大空隙の面積率が閾値以下であれ ば停滞に至ることを解析的に示した。岡崎ら¹⁰により, 深さ方向への浸潤挙動が試験 14 日目にはほぼ停滞に至 っていること,また Takahashi et al.5)によりコンクリート 構造物では約7年間にわたって液状水の浸入が停滞して いることが報告されている。以上は、連結した粗大空隙 は短期間で満たされ、その後の微細空隙における深さ方 向への浸入には長期間を要することを示していると考え られる。また上記より、両報告における粗大空隙の存在 確率は閾値以下であったものと考えられる。

4.2 の解析において,深さ方向への液状水浸入が停滞 した場合でも、液状水フロント以浅の粗大空隙への浸入 が継続するという挙動を確認した。これに加えて、ある 程度粗大空隙が満たされた後には、図-5 で示したよう な細径の管への流入が支配的となるために、長期に渡っ て重量増加が継続したものと考えられる。この場合、粗 大空隙における液状水浸入が停滞した後には、より深部 に向かって微細空隙中を移動するという挙動が生じると 考えられ、実際、目視確認された液状水フロントよりも 深部に塩化物イオンが浸入しているという報告 10があ

る。これは目視確認できるのは粗大空隙を満たした液状 水であり,塩化物イオンは微細空隙に浸入した液状水中 を移動しているためであると考えられる。

また図-8 において、空隙率が閾値以下である場合に は液状水の分布は急な勾配を示している。3章で述べた ように、 塩化物イオンの分布が 急な勾配を保ったまま長 期間拡散しないという挙動が高橋ら⁴⁾によって報告され ているが、化学的な固定などに加えて、液状水量の分布 が影響している可能性があると考えられる。

図-2 (a) 右図や(b)において, 初期に異なっていた傾 きが減少し、最終的に全ケースの曲線がほぼ平行となっ ていた。これまでの考察より, B0 では最初に粗大な空隙 が満たされた後に、微細な空隙への液状水浸入が支配的 になり、一方 F2 では、液状水が移動可能な領域に粗大 な空隙がほとんど存在せず、初期から微細空隙への浸入 が支配的であったことが原因として考えられる。水銀圧 入法により測定された微細空隙径の分布は、配合によら ずほぼ同等であることが Takahashi et al.5)によって報告さ れているが,水銀圧入法で把握することが困難な粗大空 隙の影響により,初期の浸潤挙動が異なっている可能性 がある。また図-2より、初期の浸潤挙動と配合との対 応は見られないこと、微細空隙への浸潤が支配的と考え られる段階での傾きとコアの採取位置に対応が見られる ことから,浸潤挙動には表層品質の影響が大きいものと 考えられる。すなわち、表層付近に粗大空隙が多く存在 する場合には、図-2のB0のように初期の浸入深さが 増大する。また表層の微細空隙径が小さくなれば、4.1 の解析における管路の径が減少し,図-5(b)中のグラフ の傾きが減少することとなる。

深さ方向への液状水移動が停滞し、より摩擦抵抗の小 さい空隙に水が浸入している場合でも、2.2 で述べたよ うに、Corner flow や Film flow の存在により、厳密には 深さ方向への液状水は、完全には停止しない¹¹⁾。液状水 が完全に停止する条件としては、液状水の移動可能な空 間が不連続であることが挙げられる。この場合には、溶 脱等による組織の変化が生じない限りは長期的にわたっ て液状水は停滞するものと考えられる。しかしながら,

コンクリート中の空隙ネットワークが完全な不連続部分 を有することは考えにくい。今後,長期的な液状水挙動 に関して,実験的な検討・検証を行う予定である。

5. おわりに

本論文では毛管張力による,コンクリート中への液状 水浸入挙動のメカニズムを検討した。以下に結果をまと める。

- (1) マイクロ/ナノテクノロジー分野の文献を調査し, 空隙の形状や空気の存在により,コンクリート中の 液状水浸入が一時的に停止する可能性を示した。
- (2) 浸せき試験において、内部が乾燥したコンクリート 供試体の重量増加が時間の平方根に比例することを 確認した。これは、液状水の浸入に対して摩擦抵抗 が支配的であることを示している。
- (3) 径の異なる管路への浸入挙動を数値解析により検討した。その結果,径の大きな管が早期に満たされ, 順次径の小さな空隙における浸入が支配的になること,またこの場合,流入量は径に応じて徐々に減少することを解析的に示した。
- (4) 粗大空隙がランダムに分布するとして、短期間での 液状水浸入挙動を想定した解析を実施した。その結 果,粗大空隙の存在確率が閾値以下であれば停滞に 至ること、また深さ方向への浸透が停滞した場合で もフロント以浅では浸入が継続することを確認した。
- (5) パーコレーション解析の結果,液状水浸潤が停滞した場合,その分布は比較的急な勾配を有することを確認した。塩化物イオンの浸入がある深さで急勾配を維持したまま停止するという挙動に上記が影響している可能性がある。
- (6) 短期的な液状水の浸入挙動には、内部以上に表層の 品質が大きな影響を与えているものと考えられる。

謝辞

本論文は、東京大学生産技術研究所の火原彰秀准教授 とTWENTE大学のProf.Jan.C.T.Eijkel, Dr.Niels Tas との 議論に基づき執筆されたものです。また議論のための渡 航は、財団法人生産技術研究奨励会の三好研究助成によ り支援していただきました。ここに記し謝意を示します。

参考文献

- Takewaka, K, et al. : Quality and Cover Thickness of Concrete Based on the Estimation of Chloride Penetration in Marine Envitonments, ACI SP109-17, pp.381-400, Aug.1988
- 大城良信ほか:海洋環境化における石灰灰を使用した RC 構造物の施工報告,コンクリート工学年次論

文集, Vol.23, No.1, pp.789-794, 2002

- (社) 土木学会 電力 FA コンクリート研究会:平 成 20 年度フライアッシュを利用するコンクリート の耐久性に関する調査研究, pp.44-54, 2009.3
- 高橋佑弥ほか:実構造物中のフライアッシュコンク リートへの塩分浸透性状と調査時材齢の影響に関 する研究,コンクリート工学年次論文集,Vol.32, No.1, pp.803-808, 2010
- 5) Takahashi, Y., et al. : Chloride ion ingress and its dependence on liquid water penetration in fly-ash concrete, Proceedings of the 2nd International Conference on Durability of Concrete Structures ICDCS2010, pp.285-292, Sapporo, 2010.11
- Washburn E.W. : The Dynamics of Capillary Flow, , Physical Review, Vol. 17(1921), pp.273-283, 1921
- N.R. Tas, et al. : Capillary filling speed of water in nanochannels, Applied Physics Letters 85, pp.3274-3276, 2004
- David Quere, et al. :表面張力の物理学-しずく,あ わ,みずたま,さざなみの世界-,吉岡書店,2003
- Thamdrup, L. H, et al. : Experimental investigation of bubble formation during capillary filling of SiO2 nanoslits, Applied Physics Letters 91, 163505, 2007
- H. Andersson, et al.: Micromachined filter-chamber array with passive valves for biochemical assays on beads, Electrophoresis 22, pp,249-257, 2001
- A. Mazouchi, et al. : Thermocapillary migration of long bubbles in polygonal tubes. I. Theory, Phys. Fluids 13, pp.1594-1600 ,2001
- 12) Eijkel, J.C.T., et al. : Strongly accelerated and humidity-independent drying of nanochannels induced by sharp corners. Physical Review Letters, 95 (25), 256107, 2005
- 13) Islam Md. S., et al. : Durability Design of Reinforced Concrete Based on Reliability of Barrier Function of Cover Concrete, 2nd International Symposium on Service Life Design for Infrastructure, RILEM Proceedings PRO 70, pp. 305-312, vol. 1, October 2010
- 14) 木下勝也,魚本健人:コンクリート中の物質移動に 関するパーコレーション法による検討,コンクリー ト工学年次論文集,Vol.20, No.1, pp.263-268, 1998
- 15) 小田垣孝:パーコレーションの科学, 裳華房, p.25, 1993
- 16) 岡崎慎一郎ら:コンクリート中の液状水浸潤および 空隙構造が果たす塩化物イオン拡散への影響,土木 学会年次学術講演会講演概要集, Vol.66, No.05, pp.543-544, 2011