

論文 塩分がコンクリートの乾湿挙動に及ぼす影響の検討

原田 健二*1・佐藤 駿介*2・下村 匠*3

要旨：コンクリート中の水分移動解析の高精度化のためにコンクリート中の塩分の存在がコンクリートの乾湿挙動に及ぼす影響について実験的に検討した。その結果、塩分の存在によりコンクリートは湿潤傾向を呈することが明らかとなった。その理由は、液状水中の塩分の存在による飽和水蒸気圧降下により、同一相対湿度のもとで平衡するコンクリート中の水分量が増加するためと、コンクリート中に含まれる液状水の塩分濃度の増加に伴い、乾燥時のコンクリートの水分拡散係数は小さくなり、吸湿時の水分拡散係数は大きくなるためであることが明らかとなった。

キーワード：塩分、蒸気圧降下、潮解、平衡液状水量、水分拡散係数

1. はじめに

コンクリートの含水状態は、コンクリート中における塩化物イオン、アルカリイオンなどの劣化促進物質の移動に影響を及ぼす。そのため、コンクリート中の塩分の移動を精密に予測する解析法として、水分と塩分の連成移動解析手法の構築が進められてきた。既往の連成移動解析に関するいくつかの研究¹⁾²⁾では、液状水のバルク移動に伴う塩分の移動など水分の移動が塩分の移動に及ぼす影響は考慮されている。しかし、塩分が水分の移動に及ぼす影響を考慮している研究は皆無である。

塩分などが溶け込んだ水溶液の性質として蒸気圧降下がある。溶質が存在すると水溶液は高い水蒸気分圧を示すことができない。実際には、コンクリート中の水分はセメント水和物由来のカルシウムイオンなどを含んだ水溶液であるが、稀薄であるので、一般の環境下でのコンクリートの乾湿挙動を論じるうえでは、溶質を含まない水と物理化学的性質が同等とみなして問題は生じなかったものと思われる。しかし、海水粒子が飛来する海岸付近や凍結防止剤が散布される構造物では、乾湿繰り返しにより塩分の濃縮がおこり、コンクリート表面の近傍において著しく高濃度になることがある。このように、高濃度の塩分が溶けた水の物理化学的性質は、溶質を含まない水と同一視することはできないため、コンクリートの乾湿挙動を予測する際にその影響を考慮しなければならない可能性がある。

以上のことから、本研究では、コンクリート中の液状水の塩分濃度の違いが、コンクリートの乾湿挙動に及ぼす影響を実験により確認し、その定量的取扱いを蒸気圧降下による平衡液状水量の変化と移動速度の変化の観点から検討することとした。

2. 塩分濃度の違いがモルタルの乾湿挙動に及ぼす影響の検討

2.1 実験概要

コンクリート中の塩分がコンクリートの乾湿挙動に及ぼす影響の概略を検討するために、モルタル供試体の空隙中を濃度の異なる塩水で満たし、その乾湿挙動を確認する実験を行った。

実験に用いた供試体は 200×200×12mm のモルタルである。配合を表-1 に示す。実験工程を以下に示す。

28 日封かん養生が終了した供試体を 110℃の乾燥炉で 5 日間乾燥させる。このときの重量を絶乾重量と仮定した。乾燥させた供試体を温度 20℃の環境で濃度 0%（密度：1000kg/m³）（イオン交換水）、濃度 3%（密度：1019kg/m³）、濃度 10%（密度：1068kg/m³）、濃度 26.4%（飽和濃度、密度：1198kg/m³）の NaCl 溶液中にそれぞれ浸漬し、7 日間吸水させた。その後、温度 20℃、相対湿度 50%の環境で 5 日乾燥、温度 20℃、相対湿度 92%の環境で 2 日吸湿を 1 サイクルとした乾湿繰り返しを 3 サイクル行った。最後に温度 20℃、相対湿度 50%の環境で 67 日間乾燥させた。このときの重量を平衡重量と仮定した。実験期間中、供試体重量の経時変化を測定した。

NaCl 溶液はイオン交換水と純度 99%以上の NaCl 結晶を用いて作製した。なお、溶液の濃度は溶質の質量を溶液（溶質＋溶媒）の質量で除した質量濃度で表している。

表-1 供試体配合

W/C (%)	s/c	単位量(kg/m ³)		
		W	C	S
50	3.0	283	566	1430

*1 長岡技術科学大学大学院 工学研究科 材料工学専攻 (学生会員)

*2 長岡技術科学大学大学院 工学研究科 建設工学専攻

*3 長岡技術科学大学 環境・建設系 教授 工博(正会員)

2.2 実験結果

各供試体の単位体積当たりの重量変化を図-1に示す。各供試体の110℃の乾燥時の重量変化はほとんど差がないが、吸水以降の乾湿挙動は吸水に用いた溶液の塩分濃度により異なる様子が現れる。以下に詳細に検討する。

図-2は、横軸に吸水に用いた溶液の塩分濃度を、縦軸に吸水期間終了時の重量から算定した吸水した溶液の重量と吸水した溶液の体積を表示したものである。図-2より、溶液の塩分濃度が異なっても絶乾状態から吸水期間終了時までには吸水される溶液の体積はほぼ同じで、いずれも飽水状態になっていることが確認された。すなわち、吸水重量の違いは吸水される溶液の密度の違いに起因したものであるといえる。

図-3は、横軸に吸水に用いた溶液の塩分濃度を、縦軸を20℃、相対湿度50%環境下での平衡時の重量より算定した供試体中の液状水の重量と体積を表示したものである。図-3より、塩分濃度が高いほど、相対湿度50%の環境での平衡時の供試体中の液状水の重量だけでなく体積も増加することが確認された。すなわち、塩分濃度が高いほど平衡点は湿潤側に移行する。この傾向は、塩分が存在することで蒸気圧降下が発生し、同一水蒸気分圧を示すときの凝縮細孔半径が大径側にシフトし、平衡時に空隙に含まれる液状水の体積が増加したと考えることにより説明できる。

図-4は、各供試体の乾湿サイクル時の重量の経時変化曲線を拡大したものである。図-4は吸水終了直後の重量を基準として描いている。図-4より、溶液の塩分濃度が3%と0%の供試体の乾湿挙動は大差ないが、塩分濃度10%と26.4%と濃度が高くなるにつれ供試体の乾湿挙動は明確に異なってくることが確認された。

図-5は、乾燥時の挙動を詳細に比較するために、縦軸に乾湿サイクル1回目の乾燥過程における重量変化を平衡重量で正規化し、横軸に乾燥時間を表示したものである。図-6は、吸湿過程の挙動を詳細に比較するために、縦軸に乾湿サイクル1回目の吸湿過程における重量変化を乾湿サイクル1回目の吸湿2日目の重量と吸湿時の初期重量の差で正規化し、横軸に吸湿時間を表示したものである。両図とも重量変化を平衡重量に相当する量で正規化したのは、平衡点の違いの影響を取り除き平衡に至る速度のみを比較することを意図したためである。

図-5、図-6より、溶液の塩分濃度が26.4%の供試体を除けば平衡重量で正規化した重量変化に大きな差がないことが確認された。しかし、よく見ると図-5の乾燥過程では、塩分濃度の高い供試体の方が乾燥が遅い傾向が表れている。これらより、塩分濃度が高いほど、乾燥速度(乾燥時に平衡に至る速度)が低下するといえる。一方、溶液の塩分濃度が26.4%の供試体の吸湿時の重量変化が

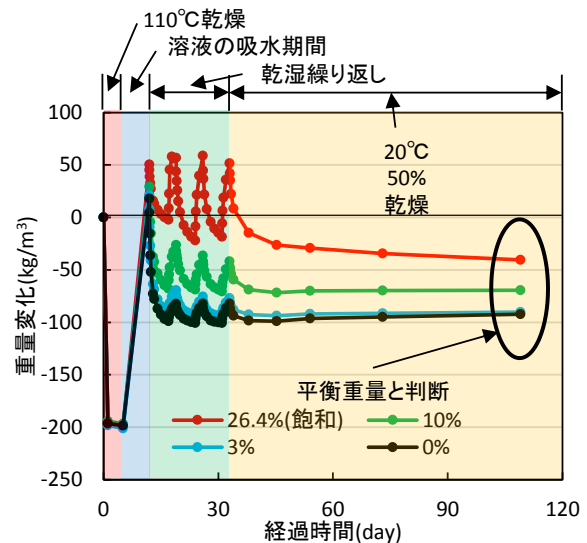


図-1 実験中の重量変化

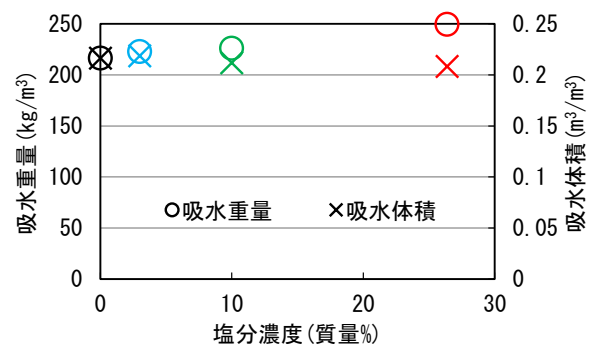


図-2 吸水液状水量比較

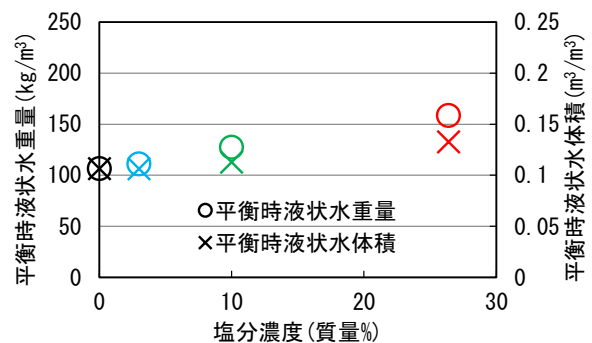


図-3 平衡液状水量比較

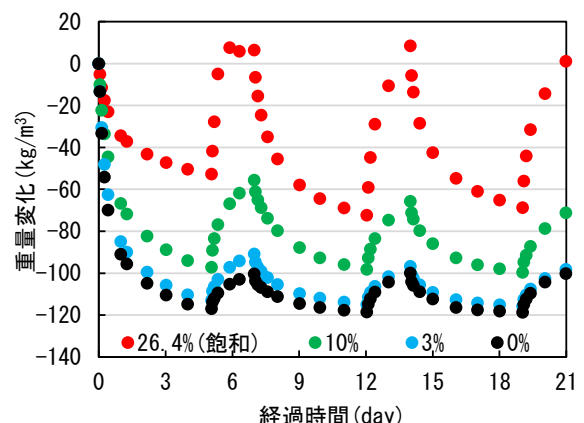


図-4 重量の経時変化(乾湿繰返し期間)

他と比較して著しく大きくなる理由は、図-7 に示すように、乾燥時に表面に析出した塩分の結晶が潮解を起こし、凝縮水が供試体表面から内部へ吸水により浸透するためであると考えられる。

本実験により、以下が明らかとなった。

- 1) コンクリート中の空隙に含まれる液状水の塩分濃度が高くなると相対湿度に平衡するコンクリート中の液状水体積は増大する。
- 2) コンクリート中の空隙に含まれる液状水の塩分濃度が高くなると、乾燥時に平衡状態に移行する速度が低下する。
- 3) 表面に塩分の結晶が析出した状態で高湿度の環境にさらされると潮解が発生し、凝縮水の表面からの吸水によりコンクリートの水分量が急激に増加する。

これらの現象は、コンクリート中に含まれる液状水の塩分濃度が高くなると顕著になる。そのため、コンクリート中の液状水の塩分濃度が高い場合のコンクリートの乾湿挙動を予測するにはこれらの影響を考慮する必要があると考えられる。そこで次章以降では、コンクリートの乾湿挙動に及ぼす塩分の影響を、飽和水蒸気圧降下による平衡液状水量の増加と、塩分の存在による乾湿速度（平衡移動速度）の変化の観点から定量的に検討する。

3. 塩分が溶液の物理化学的性質に与える影響の検討

3.1 実験概要

溶液中に塩分が存在することによる飽和水蒸気圧の低下と相変化の速度への影響を把握するために以下の2つの実験を行った。

実験1は塩分の存在による飽和水蒸気圧の低下を測定する実験である。図-8 に示すような密閉空間に種々の濃度の NaCl 溶液をいれ、平衡状態に達したときの容器内の相対湿度を測定した。相対湿度の測定には、静電容量式湿度計を用いた。

実験2は溶液の蒸発・凝縮速度に及ぼす塩分濃度の影響を検討する実験であり、温度、相対湿度が一定の広い空間において種々の濃度の NaCl 溶液 80mL を入れた内径 46mm のビーカーを設置し、溶液の重量変化を測定した。

実験1, 2 に用いた NaCl 溶液の濃度の一覧を表-2 に示す。NaCl 溶液は2章の実験で用いたものと同様の方法で作製した。

3.2 実験1: 塩分の存在による飽和水蒸気圧の低下の検討

図-9 に実験1における各実験水準の密閉空間の相対湿度の経時変化を示す。各実験水準ともに経過時間が15時間を超えると測定値にほとんど変化がなくなり平衡状態に達していると判断した。そこで経過時間20時間のときに測定された密閉空間の湿度を平衡湿度とした。なお、

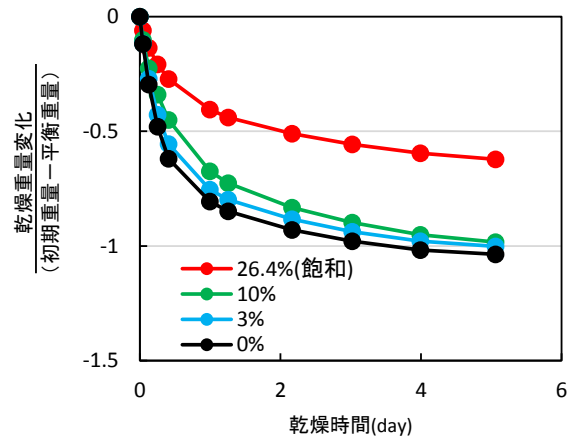


図-5 正規化した重量変化(乾燥)

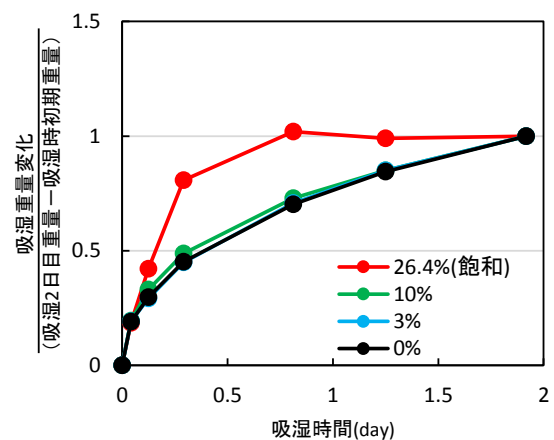


図-6 正規化した重量変化(吸湿)



図-7 潮解による濡れ



図-8 実験1に用いた密閉容器

表-2 実験に用いた NaCl 溶液

塩分濃度(%)	0	3	5	10	15	20	26.4(飽和)
実験1(20℃)	○	○	○	○	○	○	○
実験2(20℃, 50%or92%)	○	○	×	○	×	×	○

飽和 NaCl 溶液(26.4%)の平衡湿度の実測値は 75.2%であり、JIS に掲載されている値³⁾に概ね一致した。

図-10 は横軸に塩分濃度を、縦軸に実測された平衡湿度から算出した飽和水蒸気圧を示したものである。マーカーが実測値を示し、破線が多項近似により求めた近似式を示している。図-10 より、塩分濃度の増加に伴い飽和水蒸気圧（平衡時の水蒸気分圧）は低下することが確認された。そして、平衡蒸気圧は多項近似によって求めた式(1)により溶液の塩分濃度の関数として表現できることがわかった。

$$p'_{v0} = p_{v0} - 1.83 \times 10^{-4} p_{v0} C_{NaCl}^2 - 4.59 \times 10^{-3} p_{v0} C_{NaCl} \quad (1)$$

ここに、 C_{NaCl} ：溶液の塩分濃度 (NaCl) [質量%]、 p_{v0} ：溶質を含まない水の飽和水蒸気圧 [Pa]、 p'_{v0} ：塩分濃度 C_{NaCl} の溶液の飽和水蒸気圧 [Pa] である。

3.3 実験 2：塩分が溶液の蒸発速度に及ぼす影響の検討

図-11 に実験 2 における相対湿度 50% の環境 (恒温室) における容器内の溶液の重量の経時変化を、図-12 に相対湿度 92% の環境 (環境試験槽) における容器内の溶液の重量の経時変化をそれぞれ示す。溶液の相変化 (蒸発・凝縮) の速度は、その溶液が示す飽和水蒸気圧とその時点における水蒸気分圧の差に比例すると仮定し、式(2)で表現した。

$$J = K(p_v - p'_{v0}) \quad (2)$$

ここに、 J ：単位面積当たりの蒸発（負の値）・凝縮（正の値）速度 [$\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$]、 K ：風速の影響を含む実験係数 [s/m]、 p_v ：雰囲気の水蒸気分圧 [Pa]、 p'_{v0} ：飽和水蒸気圧 (=式(1)より求めた飽和水蒸気圧を用いる) [Pa] である。 K 値は実験係数であり、それぞれの相対湿度のシリーズの塩分濃度 0% の溶液の蒸発速度より決定した値を用いた。相対湿度 50% の環境では $K=3.69 \times 10^{-3} [\text{s}/\text{m}]$ 、相対湿度 92% の環境では $K=8.73 \times 10^{-3} [\text{s}/\text{m}]$ の値が同定された。 K 値が異なる理由としては、相対湿度 50% の環境 (恒温室) と相対湿度 92% の環境 (恒温恒湿槽) の雰囲気の流れの違いが原因と考えられる。図-11、図-12 の解析値は、これらの K 値を用いて式(2)より求めた蒸発・凝縮速度に大気との接触面積と経過時間を乗じたものである。なお、蒸発・凝縮に伴い溶液の濃度が時々刻々と変化することを考慮している。

図-11 より、相対湿度 50% の環境では、26.4%の結果以外では蒸発速度に大きな差がないが、塩分濃度が高いほど蒸発速度が若干低下することが確認された。図-12 より、相対湿度 92% の環境でも 50% の環境と同様に塩分濃度の増加に伴い蒸発量が低下することが確認された。また、塩分濃度が 26.4% の溶液では蒸発ではなく凝縮が生じている。このケースでは、飽和水蒸気圧が、計算上雰囲気の水蒸気分圧よりも低くなっている。

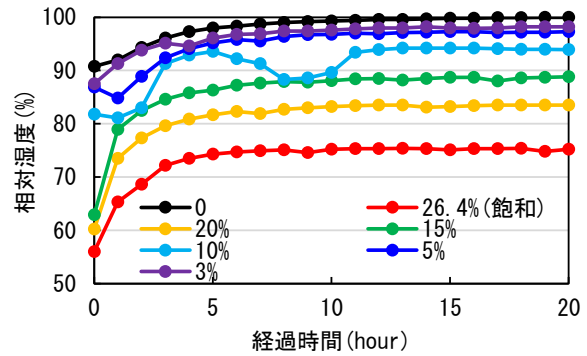


図-9 相対湿度の経時変化

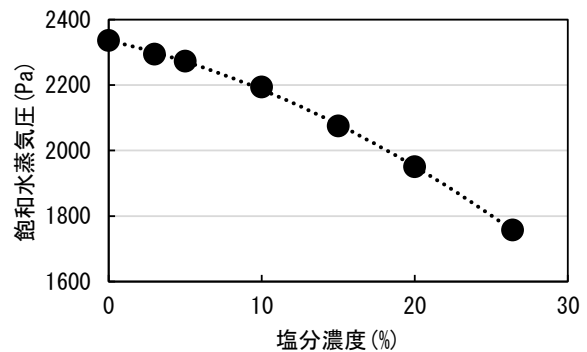


図-10 蒸気圧降下曲線

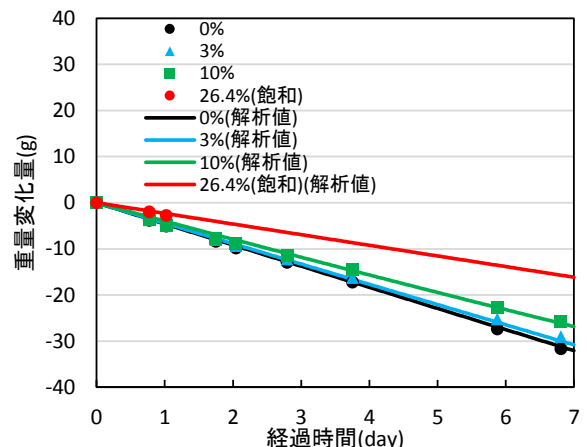


図-11 容器内の重量変化の比較(相対湿度 50%)

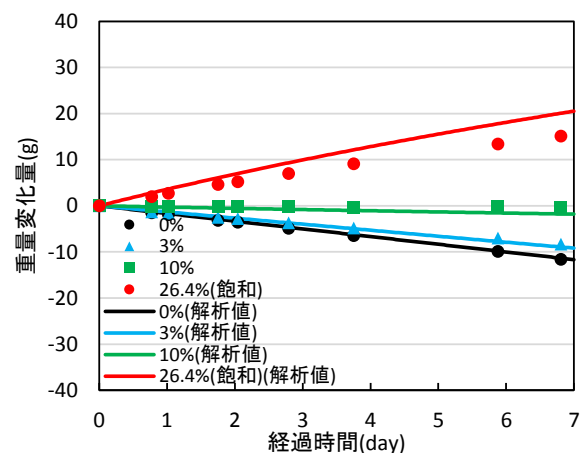


図-12 容器内の重量変化の比較(相対湿度 92%)

図-11, 図-12 より, 塩水の蒸発速度は, 濃度が高いほど小さくなり, その溶液が示す飽和水蒸気圧とその時の雰囲気の水蒸気分圧の差に比例するとして表現できることがわかった。

従来, 著者らの研究⁴⁾を含む気液二相水分の平衡と移動を考慮したコンクリート中の水分移動解析では, 局所平衡性を仮定し, 液状水から水蒸気への相変化は局所的には瞬時に起こるとして扱っていたが, コンクリート中の水分が高濃度の水溶液である場合, 相変化速度を有限かつ水溶液の濃度の関数として表さなければならなくなる可能性を, 本実験結果は示唆している。

4. 塩分がコンクリートの水分移動の拡散係数に与える影響の検討

4.1 解析概要

コンクリート中の水分移動を拡散型モデルにより表した場合, 拡散係数とは, コンクリート中の液状水および水蒸気の移動と液状水と水蒸気の平衡関係を巨視的に代表する量であるため, 相対湿度や水分量, 乾湿過程の経路に依存することが知られている。塩分が水分移動に及ぼす影響をメカニズムに則って表現するには, コンクリート中の液状水および水蒸気の移動と液状水と水蒸気の平衡関係のレベルにおける塩分の影響を記述する必要がある。しかし, 現段階ではそれら微視的レベルでの検討が半ばであるので, ここでは, 塩分の影響を受けた拡散係数を, 式(3)に示す拡散方程式と式(4)に示す境界条件式を用いて 2 章で述べた乾湿挙動の実験結果から逆算することで求め, 塩分濃度との関係を検討することにする。

$$\frac{\partial w_l}{\partial t} = D_w \frac{\partial^2 w_l}{\partial x^2} \quad (3)$$

ここに, w_l : コンクリート中の液状水量 [kg/m^3], D_w : コンクリート中の水分拡散係数 [m^2/s]である。このように本論文では, コンクリート中の水分流束を液状水量勾配基準で表したときの拡散係数を水分拡散係数と呼ぶ。

境界条件は式(4)で表現する。

$$J_b = D_w \frac{w_l - w_{lb}}{h} \quad (4)$$

ここに, J_b : 境界での水分流束 [$\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$], w_{lb} : 雰囲気の水蒸気分圧の平衡する液状水量 [kg/m^3], h : 境界層の厚さ [m]である。

コンクリート中の水分に塩分が溶解している場合, 平衡液状水量は塩分による飽和水蒸気圧の低下に伴って変化する。2 章の実験では供試体中の水分に含まれる初期の塩分濃度は一様であっても, 蒸発・凝縮によって供試体中の水分量は位置ごとに変化するため, 供試体中の水分の塩分濃度も位置ごとに変化する。また, 現段階では, 相対湿度 92% 時の平衡重量を測定できていない。そこで,

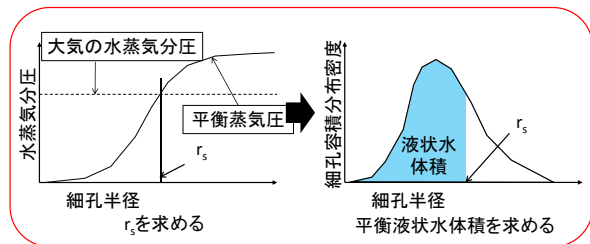


図-13 平衡液状水体积の求め方

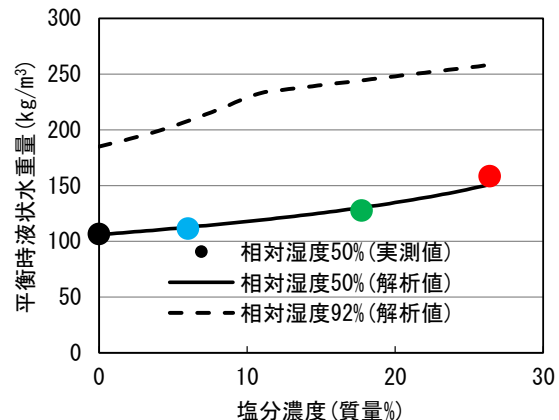


図-14 平衡液状水量(重量)

境界条件として用いる平衡液状水量は, 図-13 のように毛細管凝縮理論を表す Kelvin 式(5)で求めた相対湿度に平衡する凝縮細孔半径を細孔容積分布を表す式(6)に代入して求めた平衡液状水体积に溶液の密度をかけて求めた値を用いた。

$$r_s = -\frac{2\gamma M_w (\ln \frac{P_v}{P_{v0}})^{-1}}{RT\rho_l} \quad (5)$$

$$V(r_s) = V_0 \{1 - \exp(-Br_s^C)\} \quad (6)$$

ここに, γ : 溶液の表面張力 [N/m], M_w : 水の分子量 [kg/mol], R : 気体定数 [$\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}$], T : 絶対温度 [K], ρ_l : 溶液の密度 [kg/m^3], r_s : 凝縮細孔半径 [m], V_0 : コンクリート中の空隙量 [m^3/m^3], B : 細孔容積分布関数の形状を決定するパラメータ, C : 細孔容積分布関数の形状を決定するパラメータである。 V_0 , B , C は, 塩分濃度 0% で吸水を行った供試体の吸水重量および相対湿度 50% の平衡時の液状水の重量より推定した。

図-14 に横軸を平衡時のコンクリート中の液状水の塩分濃度, 縦軸を解析の境界条件として用いる平衡時の液状水量として表示したものを示す。相対湿度 50% の実測値と解析値は概ね一致していることが確認できる。計算により求めた平衡液状水量は信頼できる値であると判断した。

各実験水準の空隙に含まれる液状水の初期体積は図-2 に示す実測値を利用した。実験に用いた供試体は $200 \times 200 \text{mm}$ の 2 面の面積はそれ以外の 4 面の面積を比較する

と大きいため、解析は 12mm の厚さ方向に 1 次元で行った。計算要素長さと境界層の厚さ h は 1mm とした。温度、湿度の入力値は実験条件と同様とした。

水分拡散係数は供試体の乾湿挙動の解析値が実測値に近似する（実測値の重量変化と解析値の重量変化の誤差二乗の総和が最小になる）ように同定した。乾燥時と吸湿時とはそれぞれ別々に拡散係数を同定した。コンクリート中の水分の拡散係数はコンクリート中の水分量によって変化することが知られているが、ここでは、逆解析を簡単にするために拡散係数はコンクリート中の水分量によらず一定とした。

4.2 同定された水分拡散係数に関する検討

図-15 は各供試体の 1 回目の乾湿サイクル時の重量変化の実測値と同定した水分拡散係数を用いて得た解析値を示している。

図-16 は横軸に吸水に用いた溶液の塩分濃度、縦軸に逆解析により同定された水分拡散係数を表示している。乾燥時の水分拡散係数は塩分濃度の増加に伴い小さくなる傾向を示した。吸湿時の水分拡散係数は塩分濃度 26.4% の供試体の値が他のものと比較して著しく大きいことを除くと、塩分濃度への依存性は乾燥時よりも小さいことが確認された。これらの傾向は、図-5、図-6 より確認された傾向と一致する。塩分濃度 26.4% の供試体の吸湿時の水分拡散係数が異常に大きい理由は、表面に析出した塩分が潮解することで発生した凝縮水が吸水によりコンクリート中に侵入するためであると考えられる。

海水の塩分濃度は 3% 程度、凍結防止剤を含んだ路面水の塩分濃度は散布直後に 5~6% 程度⁵⁾といわれている。実際は、乾湿の繰り返しによって部分的にはこの値以上の塩分濃度になると考えられるため、実環境下においても塩分が水分拡散係数に与える影響を考慮した方がよい場合があると考えられる。

今後は、コンクリート中の液状水と水蒸気の移動、水蒸気と液状水の平衡関係とその相変化速度に及ぼす塩分の影響をメカニズムに則り表現することで、図-16 の傾向を予測し、コンクリートの乾湿挙動を解析できるようにすることが課題である。

5. まとめ

- 1) コンクリート中の液状水の塩分濃度が高いほど、与えられた相対湿度に平衡するコンクリート中の液状水量が多くなる。すなわちコンクリートの含水状態が湿潤側にシフトする。この現象は液状水への塩分の溶解による飽和水蒸気分圧の降下により説明可能である。
- 2) コンクリート表面に塩分の結晶が析出した状態で高湿度の環境にさらされると、潮解が発生し、凝縮

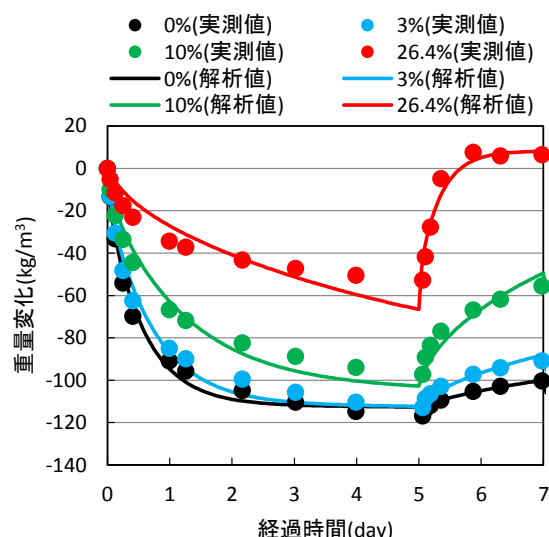


図-15 重量変化の比較

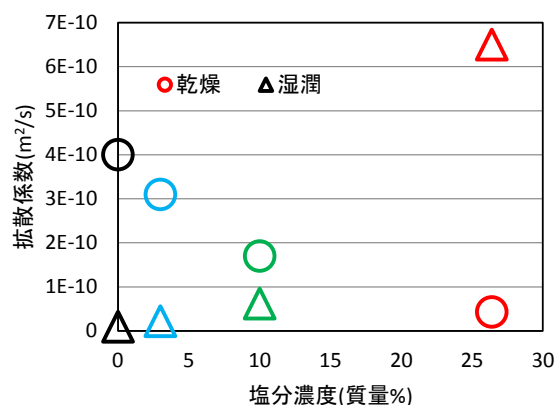


図-16 逆解析により求めた拡散係数

水が表面から吸水されることでコンクリートの水分量が急増することがある。

- 3) コンクリート中の液状水の塩分濃度の増加に伴い、乾燥時の水分拡散係数は小さくなり、吸湿時の拡散係数は大きくなることが明らかになった。すなわち、乾湿の平衡移動の速度の観点からも塩分の存在によりコンクリートの湿潤傾向が強くなる。

参考文献

- 1) 丸屋剛：コンクリート中の塩化物イオンの移動に関する解析手法の構築，東京大学学位論文，1995
- 2) 小林悟志，下村匠：コンクリート中の物質移動と鉄筋の腐食に関する数値解析，コンクリート工学年次論文集，Vol.24，No.1，pp831-836，2002.7
- 3) JIS B 7920:2000 湿度計-試験方法
- 4) 下村匠，前川宏一：微視的機構に基づくコンクリートの乾燥収縮モデル，土木学会論文集，No.520/V-28，pp.35-45，1995.8
- 5) 青山實信，松田哲夫：凍結防止剤によるコンクリート構造物への塩分浸透性状，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp.807~812，2004.7