論文　湿度変化による乾燥作用を受けたセメントペーストの空隙構造と塩化物イオンの拡散性状の関係に関する基礎的検討

須田　裕哉[*1]・富山　潤[*2]・斎藤　豪[*3]・佐伯　竜彦[*4]

要旨：本研究では，湿度による乾燥を受けたセメントペーストの塩化物イオンの拡散性状について，乾燥によって変化する硬化体の微細構造の観点から検討を行った。乾燥後の塩化物イオンの拡散係数の測定から，乾燥時の湿度の違いによって拡散係数は変化した。また，乾燥によって窒素吸着等温線から取得した空隙量は減少し比表面積は小さくなり，これら結果から水和物の構造変化に伴う空隙構造の複雑性の変化によってイオンの移動が影響されることが示唆された。さらに，高温養生を行った試料では，イオンの移動に対して乾燥による空隙構造の変化の影響は小さく，乾燥前の構造がイオンの移動に影響を及ぼすことが分かった。

キーワード：塩化物イオンの拡散係数，空隙構造，乾燥収縮ひずみ，水和物

1. はじめに

コンクリート構造物に生じる塩害は，海からの飛来塩分が塩化物イオンとしてコンクリート内部の空隙を介して浸入し，鉄筋腐食の要因となる劣化現象である。実環境下においては，コンクリート構造物は乾湿繰返し環境下に曝されており，このような環境に置かれたコンクリートへの塩分浸透メカニズムに関する検討が行われている[1), 2)]。乾湿繰返し条件下における塩分の浸透は，飽水時には濃度拡散によって進行し，乾燥時には移流を伴う移流拡散によって進行する[3)]。

一方で，コンクリートへの塩化物イオンの浸透は，コンクリート内部の空隙構造によって支配されており，空隙構造と塩化物イオンの移動性状の関係を明らかにすることは重要である。乾湿繰返しを受けたセメント硬化体の空隙構造について，青野ら[4)]は乾燥を受けることでモルタルの空隙構造が粗大になることを報告している。また，中村ら[5)]は北海道や東京と比べて，沖縄県は夏季の乾燥の影響が大きく空隙が粗大になりやすい環境にあることを指摘している。さらに，Ngala and Page[6)]は，乾燥を行ったセメントペーストの塩化物イオンの拡散係数は，乾燥前と比較して大きくなることを報告しているが，乾燥時の湿度が一点のみである点や乾燥時における空隙構造との関係については明確ではない。

以上のことから，本研究では，乾燥によって変化する空隙構造の観点から塩化物イオンの拡散性状を検討した。さらに，高温養生の試料についても検討を行った。また，乾燥による収縮ひずみも取得し，乾燥による固体（水和物）と空隙の構造変化に着目した上で塩化物イオンの移動性状に及ぼす乾燥作用の影響について考察を行った。

2. 実験概要

2.1 試料の概要

(1) 使用材料および配合

結合材として研究用普通ポルトランドセメントを用いた。**表－1** に普通ポルトランドセメント（OPC）の物理的性質と化学成分を示す。水セメント比は 55%とした。

(2) 試料の作製

試料はペーストとした。養生温度は 20℃，40℃，70℃とし練混ぜ水には，イオン交換水を使用した。結合材および練混ぜ水を養生温度と同じ温度に調整後，3 分間ペーストの練混ぜを行った。練混ぜ後，ブリーディングが確認されなくなるまで定期的に練返しを行った。ブリーディングが確認されなくなった後，ペーストは，30×40×5mm（拡散試験用および空隙構造測定用）と 80×20×4mm（乾燥収縮測定用）のアクリル型枠へ打設した。試料は材齢 1 日で脱型し，飽和水酸化カルシウム溶液中で材齢 28 日まで水中養生を行った。

(3) 試料の乾燥条件

材齢 28 日において，30×40×5mm および 80×20×4mm の試験体表面の水分を除去し表乾質量を測定した。なお，養生温度 70℃の試料は，急激な温度変化による温度ひび割れを抑制するため，材齢 28 日において，飽和水酸化カルシウム溶液の入った容器とともに 20℃の環境に 24 時間静置した後質量を測定した。測定後の試料は飽和塩類を用いて 20℃環境下で調湿したデシケーター内にて約 5 ヶ月間静置し乾燥させた。**表－2** に調湿に用いた飽和塩類を示す。デシケーター内には炭酸化防止のため，顆粒状の水酸化ナトリウムを入れた。5 ヶ月間静置後の試料の質量と表乾質量の差を表乾質量で除すことで，各相対

*1 琉球大学　工学部工学科社会基盤デザインコース　助教　博士（工学）　(正会員)
*2 琉球大学　工学部工学科社会基盤デザインコース　准教授　博士（工学）　(正会員)
*3 新潟大学　工学部工学科社会基盤工学プログラム　准教授　博士（工学）　(正会員)
*4 新潟大学　工学部工学科社会基盤工学プログラム　教授　博士（工学）　(正会員)

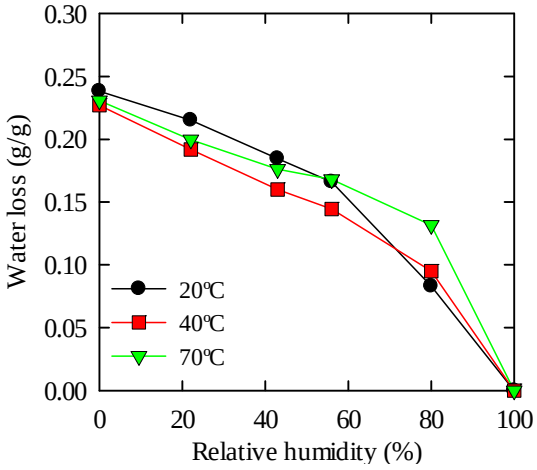
表－1　結合材の物理的性質と化学成分

	密度 (g/cm^3)	比表面積 (cm^2/g)	Ig.loss (%)	化学成分 (%)							
				SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O
OPC	3.16	3420	0.64	20.91	5.44	2.94	65.16	1.54	2.08	0.27	0.53

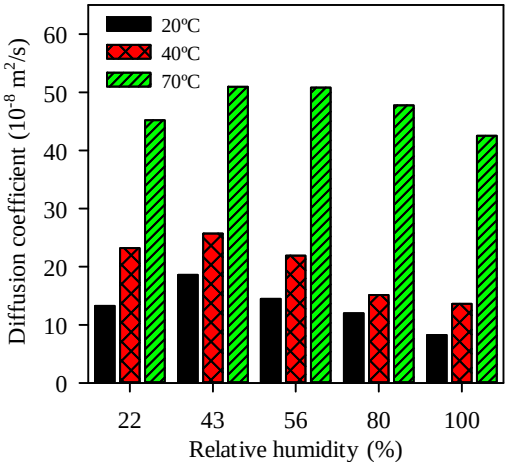
表－2　飽和塩類と調整湿度

飽和塩類	湿度 (%)	拡散試験	乾燥収縮
LiCl	11		○
CH_3COOK	22	○	○*
$MgCl・6H_2O$	33		○
K_2CO_3	43	○	○*
$Mg(NO_3)_2・6H_2O$	56	○	○*
$NaNO_2$	66		○
NaCl	75		○*
NH_4Cl	80	○	
KCl	85		○

*乾燥収縮ひずみ測定後 24h の吸水処理後にひずみを測定



図－1　各相対湿度における水分逸散量



図－2　塩化物イオンの拡散係数

湿度における試料の水分逸散量を求めた。本研究では飽水状態から 5 ヶ月間の調湿後の試料を乾燥試料とした。

2.2 測定項目

(1) 塩化物イオンの拡散係数の測定

表－2 の相対湿度で乾燥させた試料について，イオン交換水で 24h の吸水処理を行い，その後拡散セル実験を行った。セル容器内には，試料を挟んで濃度 0.5mol/L の NaCl 水溶液とイオン交換水を，それぞれ 0.2L ずつ満たした。イオン交換水側の溶液を経時的に採取し，イオンクロマトグラフィーによって塩化物イオン濃度を測定した。濃度変化が定常になった後，その濃度勾配により，塩化物イオンの拡散係数を算出した。また，比較用として，乾燥処理を行っていない試料も測定した。塩化物イオンの測定期間は約 1.5 ヶ月間であり，濃度の定常状態の開始は試験開始後 1 週間で終了は 1 ヶ月ほどである。

(2) 窒素吸着等温線の測定

測定の前処理として，乾燥後および乾燥を行っていない試料を 2.5～5.0mm に粗砕し，110℃で 1 時間真空脱気（到達圧力 0.067Pa）を行った。なお，窒素吸着試験時の試料の質量を 200mg±5mg となるよう事前に 110℃乾燥を行い，秤量前の試料質量を調整した。測定は，BELsorp mini II によって窒素吸着等温線を取得した。窒素吸着の平衡条件は，150 秒間の窒素吸着量変化が $0.05cm^3/g$ 以内とした。得られた窒素吸着量より BET 法によって窒素比表面積を求めた。窒素の吸着断面積は $0.162nm^2$ とした。

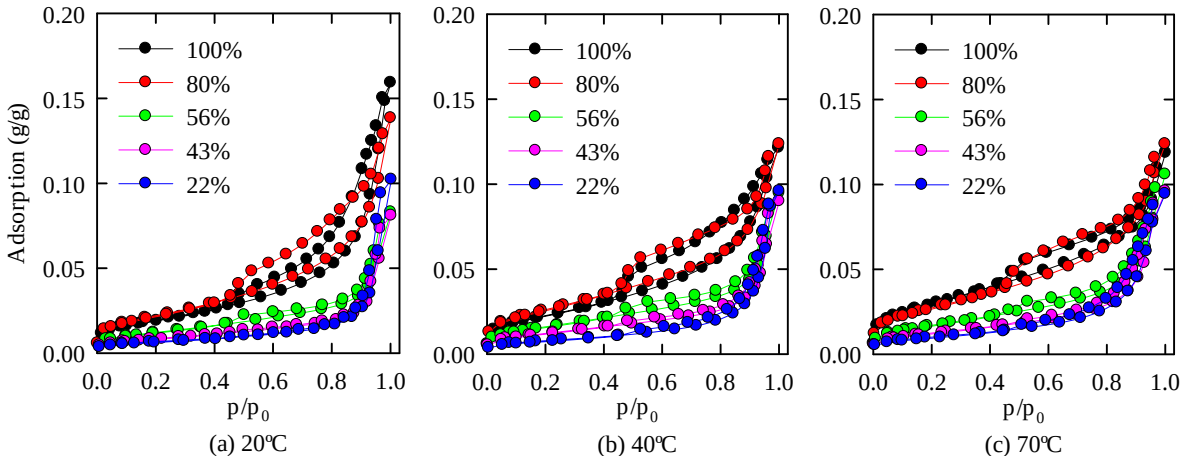
(3) 乾燥収縮ひずみの測定

乾燥収縮ひずみは，接触型変位計を用いて試料のひずみを測定した。試料と同じ寸法のインバー鋼を基準とし，乾燥前および乾燥試料について，1 試料につき 4 箇所（裏表長手方向 2 箇所），最大で 5 体の試験体について測定を行い，平均値を乾燥収縮ひずみとした。また，5 ヶ月間の乾燥後，相対湿度 75%，56%，43%，22%の試験体をイオン交換水中に 24h 浸漬させ，吸水・飽水時におけるひずみを測定した。

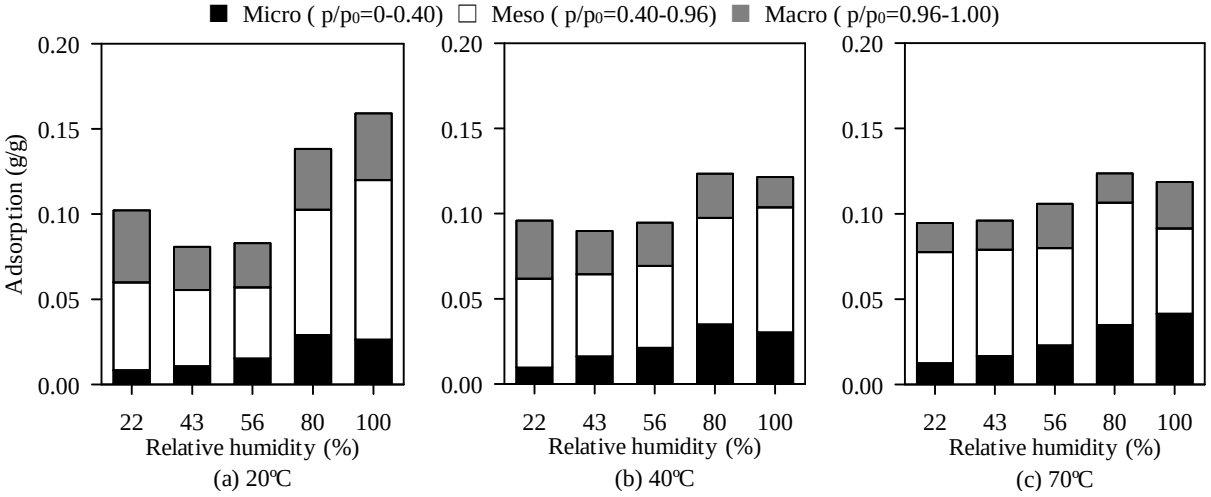
3. 実験結果

3.1 塩化物イオンの拡散係数

図－1 に各相対湿度における試料の水分逸散量を示す。水分逸散量は，養生温度が高い試料ほど 80%RH の逸散量が多くなり，56%RH では 20℃養生と 70℃養生の試料の逸散量がほぼ同程度となった。43%RH 以下では，20℃，70℃，40℃養生の試料の順で逸散量が多くなった。Kelvin 式より，相対湿度が高いほど粗大な空隙から水分が逸散することが知られており，養生温度が高い試料ほど粗大



図－3　窒素吸着等温線　(a) 養生温度 20℃ (b) 養生温度 40℃ (c) 養生温度 70℃



図－4　ミクロ孔，メソ孔，マクロ孔の空隙量　(a) 養生温度 20℃ (b) 養生温度 40℃ (c) 養生温度 70℃

な空隙が多い，または空隙壁面が疎水的な表面になっていることが考えられる。一方で，43%RH 以下では 20℃養生の試料の水分逸散量がもっとも多いことから，この試料では比較的細かい空隙が多いことが考えられる。

図－2 に乾燥作用を受けた各試料の塩化物イオンの拡散係数の測定結果を示す。なお，凡例は養生温度を表し，図の横軸の相対湿度 100%は乾燥を与えていない試料を表す。図より，100%RH から 43%RH の湿度の低下によって，塩化物イオンの拡散係数は大きくなった。一方で，いずれの養生温度の試料とも 43%RH から 22%RH の湿度の低下によって拡散係数は小さくなった。また，養生温度で比較すると，いずれの乾燥湿度において，温度が高くなるほど拡散係数は大きい値を示した。

3.2 乾燥後のセメントペーストの空隙構造

(1) 窒素吸着等温線

図－3 に乾燥を行った各試料の窒素の吸着量と相対圧（以下，p/p_0：窒素の飽和蒸気圧に対する吸着時の平衡圧）の関係を示す。凡例は乾燥時の湿度である。図より，全体的な傾向として，いずれの養生温度の試料とも乾燥時の相対湿度が低下するほど，各相対圧における窒素の吸着量は減少した。一方で，p/p_0=1.0 付近の吸着量に着目すると，100%RH から 43%RH の湿度の低下によって吸着量は減少したが，22%RH の乾燥では 43%RH と比較して吸着量は増加した。また，p/p_0=0.5 以上で生じる吸脱着のヒステリシスは，乾燥時の湿度が低下するほど小さくなり，青野ら [4]の結果と同様の傾向を示した。吸着等温線のヒステリシスは，インクボトル空隙による pore blocking 効果によって生じると指摘されている。したがって，本研究結果より，乾燥が進むほどインクボトル空隙のような複雑な形状の空隙が減少したと考えられる。

(2) ミクロ孔，メソ孔，マクロ孔の空隙量

セメントペーストの空隙構造は乾燥によりミクロからマクロスケールで変化することが明らかになっている。そこで，各相対湿度で乾燥させたセメントペーストの窒素吸着等温線の各相対圧領域での吸着量の変化について検討した。本研究では，窒素吸着試験によって得られた p/p_0 と窒素吸着量の関係から，IUPAC の分類に基づき Maruyama et al.の検討を参考に Kelvin 式より，p/p_0=0-0.40 をミクロ孔（直径 2nm 以下），p/p_0=0.40-0.96 をメソ孔（2~50nm），p/p_0=0.96~1.00 をマクロ孔（50nm 以上）と

してそれぞれの空隙径での空隙量を分類した[7]。**図－4** に，養生温度 20℃，40℃，70℃におけるミクロ孔，メソ孔，マクロ孔の空隙量の変化を示す。いずれの図より，養生温度によらず，2～50nm のメソ孔の空隙が占める割合がもっとも多くなった。乾燥を行っていない相対湿度 100%の試料に着目すると，養生温度が高くなるほどメソ孔の量が減少し，2nm 以下のミクロ孔の量が増加した。また，乾燥湿度が低下するほど，窒素の侵入できる総空隙量が減少し，ミクロ孔やメソ孔といった微細な空隙の量も減少した。さらに，20℃養生と比較して，70℃養生では乾燥による空隙量の変化が小さい結果となった。

(3) 比表面積

BET 理論によって求めた窒素比表面積に及ぼす相対湿度の影響を**図－5** に示す。比表面積は相対湿度の低下によって小さい値を示し，養生温度で比較すると温度が高くなるほどいずれの相対湿度において比表面積は大きい値を示した。一方で，43%RH～80%RH の間で 40℃と 70℃の試料の比表面積はほぼ同程度の値を示した。

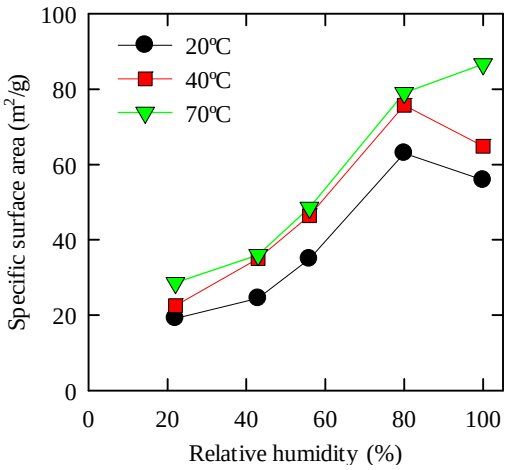
3.3 乾燥収縮ひずみ

各相対湿度の試料の乾燥収縮ひずみを**図－6** に示す。なお，ひずみは 5 体の試験体の平均値で表し，各測定値の標準偏差も同図に示す。養生温度 20℃の試料では，66%RH までにひずみが増加し，66%RH 以下では緩やかにひずみが増加した。また，56%RH 以下で養生温度が高い試料ほどひずみは小さくなった。**図－7** に，水分逸散量と乾燥収縮ひずみの関係を示す。図より同一逸散量でも高温養生ほどひずみが減少した。これは，Parrott[8] が指摘しているように，高温養生ほど C-S-H のシリケート鎖の重合が進むことで安定した構造となり，乾燥によるひずみが減少する結果を反映したものと考えられる。

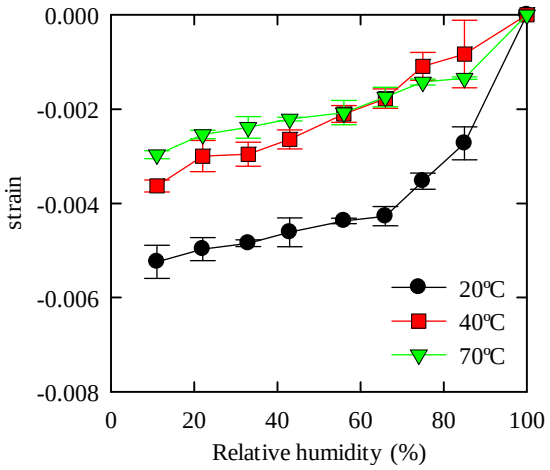
4. 考察

4.1 乾燥による空隙構造の変化

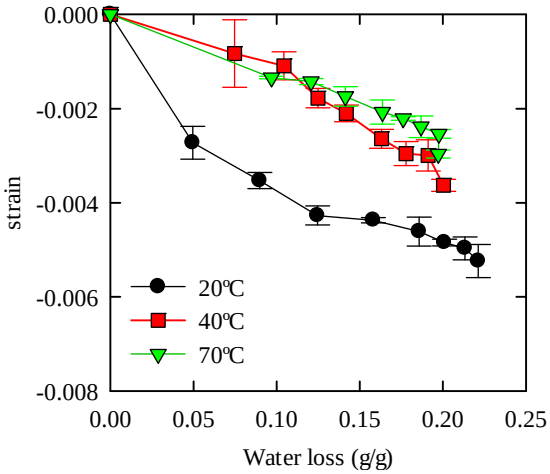
図－2 より，100%RH から 43%RH の範囲では，相対湿度が低下することで塩化物イオンの拡散係数は大きくなる傾向を示した。一方で，22%RH の拡散係数は 43%RH の拡散係数に比べ小さくなった。また，**図－4** および**図－5** より，窒素の吸着試験より測定した総空隙量は減少し比表面積は小さくなった。Jennings は乾燥によって C-S-H 粒子が圧密することで粒子が凝集し，窒素が侵入できる空間が制限されることで測定される比表面積が小さくなることを報告している[9]。Maruyama et al.も同様に，セメント硬化体で生じる乾燥時の微細構造変化を評価しており，40%RH までの乾燥によって層状の C-S-H の凝集体が圧密することによって窒素が侵入できる空隙が閉塞すること[7]，また 40%RH 以下の乾燥では，凝集体の構造が分割され，微細な粒子となることを報告している[10]。



図－5　乾燥による窒素比表面積の変化



図－6　乾燥収縮ひずみの変化



図－7　水分逸散量と乾燥収縮ひずみの関係

したがって，43%RH の乾燥で総空隙量や減少し比表面積が小さくなった要因として，セメントペースト中の C-S-H が乾燥によって凝集することで体積の大きい粗大な凝集体を形成したことが挙げられる。特に，**図－4** より，相対湿度の低下によって，他の空隙と比較してミクロ孔が減少しており，これは凝集構造の発達によって微細な空隙に窒素が侵入できない結果と推察される。また，

43%RH から 22%RH の低下では総空隙量は増加しており，粗大な C-S-H の凝集体が分割され，分割された微細な粒子間に窒素が侵入した結果を推察される。

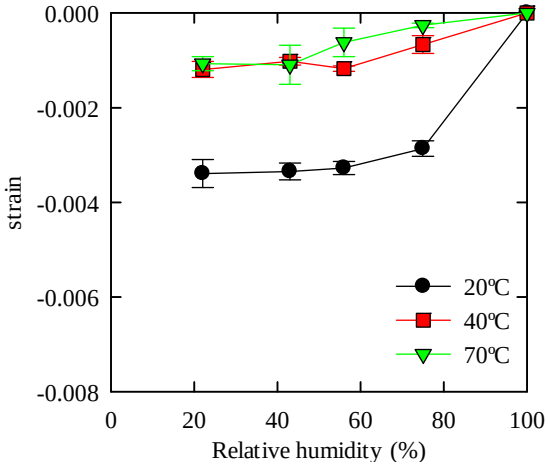
4.2 乾燥による拡散係数と空隙構造の関係

これら空隙構造の変化に関する結果から，イオンの移動性状について考察する。なお，拡散試験は乾燥後の供試体を飽水状態としており，この過程で乾燥後から空隙構造は変化していると考えられる。必ずしもイオンの移動が定常となった時点の空隙構造と乾燥時の空隙構造は同一ではないが，本節では，飽水によって空隙構造が変化しないと仮定した上で考察を行い，乾燥による拡散係数の変化の要因の抽出を行った。その後，4.3 節において，飽水による空隙構造の変化の影響について検証を行った。

まず，空隙量と塩化物イオンの拡散係数を比較すると，乾燥によって窒素で測定された総空隙量が減少しているにも関わらず，塩化物イオンの拡散係数は増加している。一般的に，イオンや気体の移動は空隙量が多いほど促進される。したがって，本研究結果の塩化物イオンの拡散係数の増加の要因は空隙量の変化ではなく，Jennings や Maruyama et al.[7]が示した乾燥による C-S-H の圧密によって凝集構造が発達し，イオンの移動経路である空隙の屈曲性や不連続性といった空隙の複雑性が低下したと考えられる。その結果，イオンの移動が空隙の構造によって抑制されず，43%RH までの湿度の低下によって拡散係数が大きくなったと推察される。**図－3** に示される窒素吸脱着で生じたヒステリシスは，相対湿度が低下することで閉じており，乾燥時の相対湿度が低いほど水和物の凝集が生じ，インクボトル空隙のような微小な空隙径の減少も複雑性が低下した要因の一つとして挙げられる。

43%RH から 22%RH の相対湿度の低下による拡散係数の変化は，圧密した C-S-H の凝集体が更なる乾燥で分割され[10]，分割によって形成された微細な C-S-H 粒子によって屈曲性や不連続性が増し，再度，空隙構造の複雑性が増したことで，イオンの移動が抑制されたと考えられる。したがって，乾燥による水和物の凝集構造の発達や分割による微細化が，塩化物イオンの移動性状に影響を及ぼしていると考えられる。

一方で，乾燥時の相対湿度の低下によって，20℃養生の試料の塩化物イオンの拡散係数の変化の傾向は他の高温養生の試料と比較して大きく，70℃の高温養生を行った試料では，乾燥による塩化物イオンの拡散係数の変化や空隙構造の変化が小さい結果となった。これは，高温養生によって C-S-H が安定した構造となり，乾燥による構造変化の影響が 20℃と比較して小さかったことが考えられる[8]。**図－6** や**図－7** に示されるように，乾燥収縮量についても他の試料と比べ 70℃養生の試料のひずみが小さい結果は，この挙動を示唆するものと考えられる。



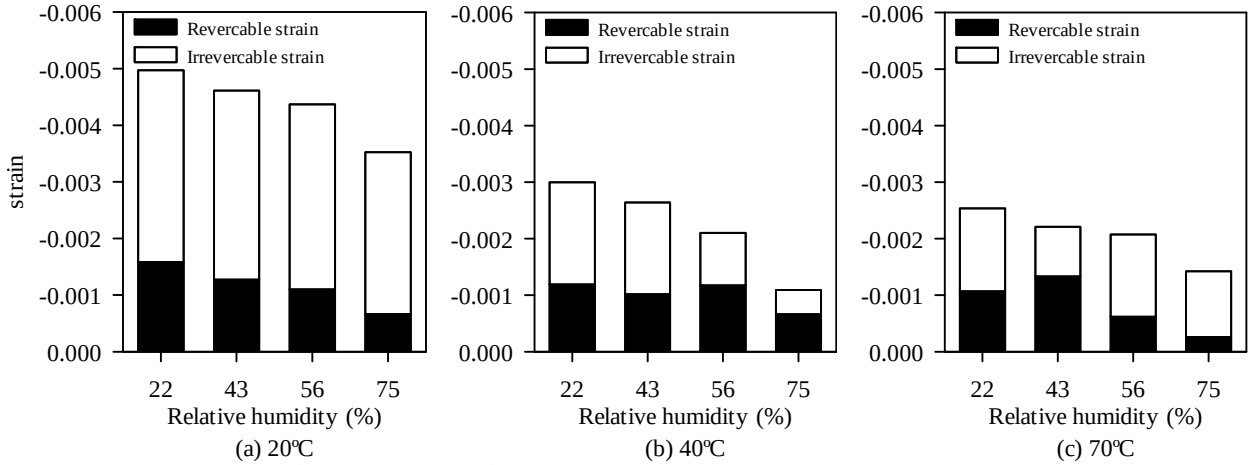
図－8　再吸水後のセメントペーストのひずみ

4.3 再吸水・飽水によるひずみの変化と空隙構造の関係

本節では，再吸水・飽水による水和物の凝集構造の回復といった影響を考慮した上で乾燥による拡散係数の変化について検討した。**図－8** は，乾燥収縮試験後の試料について，イオン交換水により 24h の吸水・飽水処理を行った後，ひずみを測定した結果である。図より，**図－6** の結果と比較すると飽水後のひずみの値は小さく，飽水処理によってひずみの一部が回復した。また，このひずみは完全には回復していないことから非回復性のひずみである。養生温度で比較すると，養生温度の高い試料ほど，非回復性のひずみは減少した。このような傾向は，Parrott[8]と同様の傾向である。**図－9** に乾燥収縮ひずみに対する回復性のひずみと非回復性のひずみを表す。図より 20℃養生では，全ひずみ（乾燥収縮ひずみ）の内，非回復性のひずみの割合が多くなった。養生温度が高い試料では，非回復性のひずみの割合が全ひずみの半分以下となり，回復性のひずみの占める割合が多くなった。

以上のことから，養生温度が 20℃の試料では，再度吸水処理を行ったとしても，乾燥時に生じた C-S-H の凝集による空隙構造の複雑性の低下といった影響が残り，乾燥時の構造を維持した状態であるためイオンが移動しやすく，拡散係数が増加したと考えられる。一方で，70℃の高温で養生された試料では，高温養生によって C-S-H の構造が安定化し緻密な構造となっているため，乾燥を受けたとしても構造の変化が少ない。さらに，吸水処理によって乾燥前の構造に回復しやすく，乾燥前の構造に近い状態で塩化物イオンが移動しているため，拡散係数の変化が小さかったものと考えられる。

40℃養生については，乾燥による塩化物イオンの拡散係数の変化が 20℃養生とほぼ同程度であるにも関わらず，乾燥収縮ひずみや非回復性のひずみは 20℃養生よりも小さく，水和物の凝集構造による影響だけでは説明することができない。さらに，本研究での空隙構造の測定は，乾燥後の試料であるため，塩化物イオンの移動が定



図－9　回復性ひずみと非回復性ひずみ　(a) 養生温度 20℃ (b) 養生温度 40℃ (c) 養生温度 70℃

常状態になった時点の構造を評価しておらず，乾燥後に飽水状態とした空隙構造の検証も今後の課題である。

5. まとめ

本研究では，乾燥を受けたセメントペーストの塩化物イオンの拡散性状について，乾燥による水和物の微細構造変化に着目し検討を行った。以下に本研究から得られた結果を示す。

(1) 湿度変化による乾燥を受けたセメントペーストの塩化物イオンの拡散係数は，湿度が低下するほど増加した。また，中湿度程度で拡散係数が最大値を示した。

(2) 湿度による乾燥によって窒素吸着等温線の吸脱着量は減少し，窒素で測定できる 2nm 以下の微細な空隙量が減少することで，総空隙量も減少した。また，乾燥によって比表面積も小さい値を。

(3) 養生温度が高い試料ほど，乾燥収縮ひずみが減少し，また，非回復性のひずみも小さくなった。

(4) 乾燥によって変化する塩化物イオンの移動性状は，水和物の凝集構造の発達とそれに伴う空隙構造の変化が影響を及ぼすことが示唆された。

謝辞

本研究は，科学研究費補助金基盤研究 A（課題番号：17H01285），若手研究 B（課題番号：17K14709）により行ったものであることを付記し，ここに謝意を表します。

参考文献

1) 金子樹，阿部道彦：乾湿繰返しによるコンクリートの吸水性状と塩化物イオンの浸透・拡散に関する実験的検討，日本建築学会構造系論文集，Vol.79，No.702，pp.1073-1079，2014.8

2) 志村雅仁，岸利治，鎌田和之：コンクリートへの塩分浸透に支配的な影響を与える停滞現象に関する実験的検討, セメント・コンクリート論文集, Vol.69, pp. 478-483，2015.3

3) 村上祐治，山下英俊，鈴木篤，大津正康：コンクリートの塩分浸透における乾燥及び微細構造の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.14，No.1，pp.831-836，1992.7

4) 青野義道，松下文明，柴田純夫，濱幸雄：ガス吸着等温線による硬化セメントペースト中の C-S-H の構造解析, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.739-744，2009.7

5) 中村暢，濱幸雄，谷口円：乾燥によるモルタル直径 40～2000nm の細孔量変化と温度時間席の関係, 日本建築学会構造系論文集, Vol.80, No.713, pp.981-989, 2015.6

6) Ngala, V.T. and Page, C.L., Effects of Carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes, Cement and Concrete Research, Vol.27, pp.995-1007, May 1997

7) Maruyama, I., Nishioka, Y., Igarashi, G., Matsui, K.: Microstructural and bulk property changes in hardened cement paste during the first drying process, Cement and Concrete Research, Vol.58, pp.20-34, April 2014

8) Parrott, L.J.: Recoverable and irrecoverable deformation of heat-cured cement paste, Magazine of Concrete Research, Vol. 29, pp. 26-30, March 1977

9) Jennings, H.M.: Colloid model of C-S-H and implication to the problem of creep and shrinkage, Materials and Structure, Vol.37, pp. 59-70, Jan./Feb. 2004

10) Maruyama, I., Sakamoto, N., Matsui, K., Igarashi, G.: Microstructural changes in white Portland cement paste under the first drying process evaluated by WAXS, SAXS, and USAXS, Cement and Concrete Research Vol.91 24–32, Jan. 2017