

論文 微小空隙に存在する液状水が移流による塩分浸透に与える影響

鎌田 知久^{*1}・岸 利治^{*2}

要旨: コンクリート供試体に対して乾燥過程および吸水・吸湿過程を前処理として施し、空隙構造分析と室内塩水浸せき試験及び塩分分析を実施した。乾燥によって空隙構造は粗大化するが、再度水分を供給することで空隙組織が回復することが確認された。さらに閾細孔径に着目した結果、気中乾燥は養生の段階で20℃乾燥の影響を顕著に受けていることを示した。少なくとも約85nm以下の空隙径に水分が存在することで移流に起因する液状水の浸潤を大幅に抑制すること、加えて、インクボトル空隙内の水分が移流の抵抗に対して重要な役割を果たしていることが示唆された。

キーワード: 乾燥, 吸水, 吸湿, 空隙構造, 移流, 塩分浸透抵抗性

1. はじめに

現在の塩害に対する耐久性照査では、表面塩化物イオン濃度 C_0 と見かけの拡散係数 D_a を一定と仮定した上で、Fickの拡散則の解析解に基づきコンクリート中への塩化物イオンの浸透を予測している。実環境においては、この拡散則は必ずしも適応できず、材齢の経過に伴い水密性等が向上することで C_0 , D_a は経時的に変化し、特に D_a は減少することが知見として得られているが¹⁾、便宜的にFickの拡散則を予測式として使用している。近年行われた実構造物での調査では、塩分供給量によらず塩化物イオンの浸透深さが一定であることが確認されており²⁾、さらに別の調査では、材齢の経過によらず塩化物イオンの浸透がある一定の深さで停滞する塩分浸透停滞現象が報告されていることから³⁾、拡散則では説明することのできない塩分の浸透停滞を予測的に組み込む必要性が増してきている。しかしながら、塩分浸透停滞現象については未だ不明な点が多く、予測式に組み込むためにはより詳細な機構の解明が求められる。これまでに得られている知見によると、塩分の浸透深さは液状水の浸潤深さと一致することが報告されており⁴⁾、このことから塩分浸透停滞現象は毛細管張力を駆動力とする移流の停滞が寄与していることが示唆されている。さらに、移流については、コンクリート内部が極めて乾燥している状態においては急激な移流が発生し塩分が深部まで浸透するのに対して、不飽和かつ絶乾状態ではない場合には移流自体が停滞する可能性があることが確認されている⁵⁾。⁶⁾ 以上の実験事実を踏まえると、コンクリート内部の

含水状態が移流の停滞に対して確実に影響を与えているといえる。そこで本研究では、乾燥および異なる水分供給方法により、コンクリート内部の含水状態を意図的に変化させ、乾燥と水分の再供給がコンクリートの空隙構造および塩分浸透抵抗性、すなわち移流の停滞に与える影響を評価した。

2. 実験概要

2.1 供試体概要

(1) 配合および養生方法

供試体は表-1に示した配合で、 $\phi 10 \times 20\text{cm}$ のコンクリート円柱供試体を作製した。セメントは普通ポルトランドセメントを使用し、塩分浸透抵抗性を高めるため水セメント比は40%に設定した。養生は気中養生と封緘養生の2種類に設定した。気中養生は、打設後5日目に脱型し、20℃、RH60%の室内で91日間養生し、封緘養生は表面をラップで覆った状態で91日間型枠に存置した。養生終了後、供試体は上下2.5cmをカットし、四分円柱状になるように四分割した(図-1)。

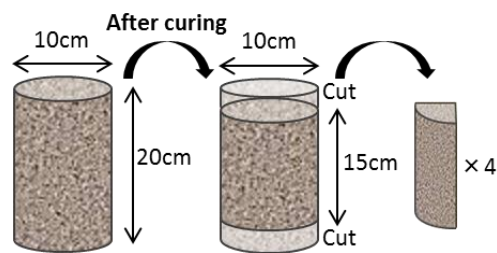


図-1 供試体概略図

表-1 供試体配合

セメント種	W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)				空気量 (%)	スランプ (cm)
			W	C (3.15g/cm ³)	S (2.62g/cm ³)	G (2.66g/cm ³)		
OPC	40	43.5	175	438	731	964	3.5	12.0

*1 東京大学大学院 工学系研究科 社会基盤学専攻 修(工) (学生会員)

*2 東京大学 生産技術研究所 教授 博(工) (正会員)

表-2 供試体名称

処理過程	養生のみ	40℃乾燥のみ	40℃乾燥後 吸水(WA)	40℃乾燥後 吸湿(MA)	105℃乾燥のみ	105℃乾燥後 吸水(WA)	105℃乾燥後 吸湿(MA)
供試体名称 (気中/封緘)	Original (Air/Sealed)	40 (Air/Sealed)	40WA (Air/Sealed)	40MA (Air/Sealed)	105 (Air/Sealed)	105WA (Air/Sealed)	105MA (Air/Sealed)

(2) 乾燥および吸水・吸湿過程

コンクリート内部の含水状態が、移流に対して制動をかける役割を果たしているという既往の結果を基に、本研究では、コンクリート内部の含水状態を意図的に変化させるため、養生終了後の四部円柱状の供試体に対して、図-2に示した乾燥および吸水・吸湿過程を施した。乾燥過程は2種類あり、40℃乾燥過程では40℃、RH10%の恒温恒湿槽内で56日間乾燥させ、105℃乾燥過程では、105℃の乾燥炉で32日間重量変化が定常になるまで供試体を乾燥させた。各乾燥過程終了後は、吸水もしくは吸湿過程を施した。吸水過程は7日間20℃の水中に供試体を浸せきさせ、その後供試体を取り出し21日間20℃、RH60%の気中で乾燥させた。吸湿過程は28日間20℃、RH95±5%程度のコンテナ内で供試体に湿気を吸わせた。供試体名称を表-2に示す。WAは吸水(Water Absorption)、MAは吸湿(Moisture Absorption)を示しており、比較用として養生のみ(Original)、40℃乾燥(40)、105℃乾燥のみ(105)の条件を設けている。

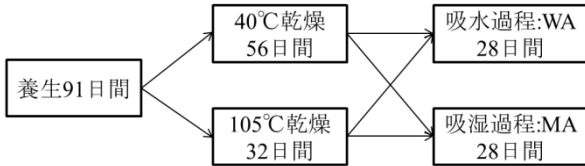


図-2 乾燥および吸湿過程

2.2 試験概要

(1) 重量変化測定

各処理過程におけるコンクリート内部の含水状態を把握するため、1/100g単位で測定可能な電子天秤(METTLER TOLEDO)を用いて供試体重量の時間変化を測定した。養生終了後の重量を100%とした場合における含水率を式(1)を用いて算出した。ただし、絶乾時重量変化率は105℃乾燥後の重量変化率と同義である。

含水率(%)

$$= \frac{(\text{各処理後重量変化率} - \text{絶乾時重量変化率})}{(100 - \text{絶乾時重量変化率})} \times 100 \quad (1)$$

(2) 空隙構造分析

移流に起因する液状水(塩水)の浸潤は、空隙を移動経路としてコンクリート内部へと浸入するが、乾燥や水分の再供給により空隙組織が変化すると考えられるため、

空隙構造を把握することは極めて重要である。そこで、塩水に浸せきする直前の供試体から試料を採取し、水銀圧入法による空隙構造の分析を行った。試験に用いる試料は、1辺が5mm程度の立方体になるように加工し、各供試体から約2.0g採取した。その後、アセトンに24時間浸せきし、D-dryにより24時間真空乾燥した後、水銀圧入式ポロシメーター(PoreMasterGT, Quantachrome)を用いて空隙構造を測定した。

(3) 室内塩水浸せき試験

乾燥および吸水・吸湿過程終了後、供試体浸せき面以外からの塩水の浸透を防ぐため、浸せき面を除くその他の面はエポキシを3層コーティングした。浸せき水である塩水の濃度は10%とし、重力の影響を排除するために供試体は水平方向に静置した(図-3)。28日間の塩水浸せき後、供試体を塩水槽から取り出し、供試体表面から30mmまでは5mm間隔、30mmから60mmは10mm間隔、60mmから100mmは20mm間隔でディスクグラインダーを用いて粉体試料を採取した。試料採取以降は、「硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法(JIS A 1154)」に準拠し、電位差滴定装置を用いて、試料採取深さにおける全塩化物イオン量を測定し、塩分浸透性状を評価した。

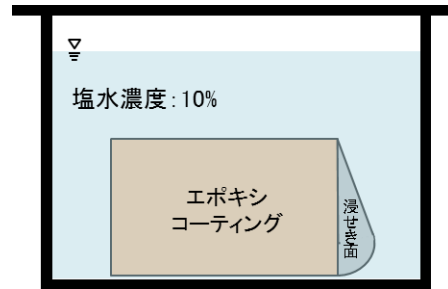
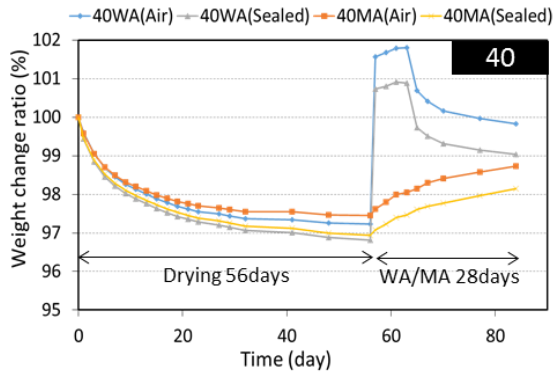


図-3 供試体浸せき状況

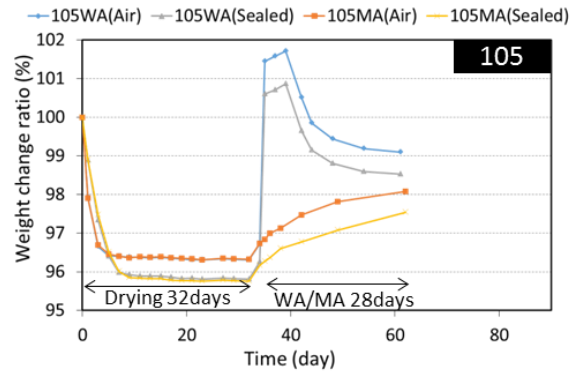
3. 実験結果および考察

3.1 重量変化測定(乾燥および吸水・吸湿過程)

乾燥および吸水・吸湿過程における供試体の重量変化の経時変化を図-4に示す。40℃の乾燥過程においては、56日間かけて徐々に水分が抜けているのに対して、105℃の乾燥過程は乾燥開始7日目までに急激に水分が逸散し、以降は重量変化がほぼ定常に達している。吸水過程に着目すると、40℃乾燥、105℃乾燥の双方において、7日間の吸水期間で急激に液状水として水分を吸水し、



(a)40°C乾燥



(b)105°C乾燥

図-4 重量変化測定結果 (乾燥および吸水・吸湿過程)

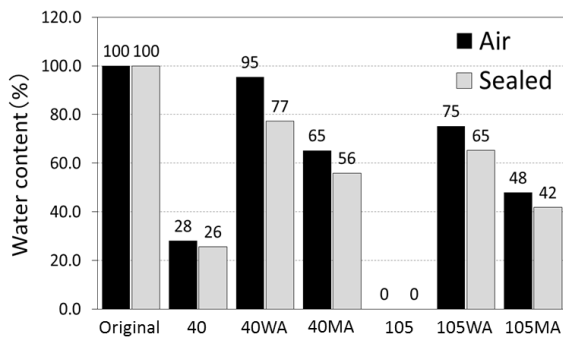


図-5 各処理終了後の含水率

その後の 21 日間の気中乾燥において徐々に水分が抜けている。吸湿過程においても、40°C乾燥と 105°C乾燥は同様の傾向を示しており、28 日間かけて徐々に湿気として水分を吸湿していることが分かる。

各処理が終了した時点、すなわち塩水に浸せきする直前の供試体内部の含水率を図-5 に示す。40°C乾燥のみ(40)では、供試体内部に水分が若干残存していることが分かる。従って、40°C乾燥後は、供試体中心部やインクボトル空隙内にトラップされている水分が残存していると考えられる。続いて乾燥後の処理に着目すると、吸水過程を施すことで、含水率が大幅に回復した。吸水過程では、液状水として水分を供給したことで、毛細管張力により急激に水分を吸収し、7 日間の吸水期間中にコンクリート空隙内が一度飽水状態となった。さらに、21 日間の気中乾燥後に、吸水した水分の大部分がコンクリート内部に残存していたことから、吸水過程後の供試体内部の含水状態としては、供試体中心部、さらにインクボトル空隙内にトラップされた水分が液状水として存在していると考えられる。吸湿過程後は、吸水過程と比較して処理期間内では含水率の増加量が劣っているが、含水率の回復自体は確認できた。ここで、吸湿させた場合における空隙内の水分の凝縮を考えると、液状水として水分が凝縮する空隙径は Kelvin 式および修正 BET 理論

より導出された関係式(2)により求められる⁷⁾。従って、20°C、RH95%程度の雰囲気中で湿気を吸わせた場合、約 85nm 以下の空隙径において水分が凝縮していると考えられる。

$$r_c = -\frac{2C\gamma V_m}{RT \ln h} \quad (2)$$

ただし、 r_c : 液滴半径、 C : 定数(2.15)、 γ : 表面張力、 V_m : モル体積、 R : 気体定数、 T : 絶対温度、 h : 相対湿度である。

以上のように、2 水準の乾燥方法と異なる水分供給方法を施すことで、塩水に浸せきする直前のコンクリート内部の含水状態を意図的に変化させ、乾燥と水分の再供給が空隙組織や塩分浸透性状に与える影響を把握することを試みた。

3.2 空隙構造分析

(1) 空隙径分布

水銀圧入法により得られた各処理後の供試体の空隙径分布を図-6 に示す。気中養生、封緘養生の双方において、105°C乾燥を施した結果、空隙構造が顕著に粗に変化している。40°C乾燥についても同様に空隙構造は粗に変化しているが、乾燥の影響度に着目すると 105°C乾燥の方が空隙構造に与える影響は大きいことが分かる。105°C乾燥においては、乾燥時に急激な水分の逸散が生じることで、ボトルネック空隙の拡大や空隙同士が結合することにより、微小空隙が粗大化したと考えられる。

乾燥後に吸水過程を施した結果に着目すると、気中養生では空隙構造が大幅に緻密化しており、特に 40WA(Air)に関しては、Original の結果よりも緻密になっている。気中養生は養生の段階ですでに 20°C乾燥の影響を受けており、これにより水和阻害が生じていたが、水分を再供給したことで、この水和阻害が解消され再度水和反応が進行したことにより空隙構造が Original よりも緻密化したと考えられる。封緘養生については、乾燥によって一度吸着水や結晶水が抜けてしまったが、水分の

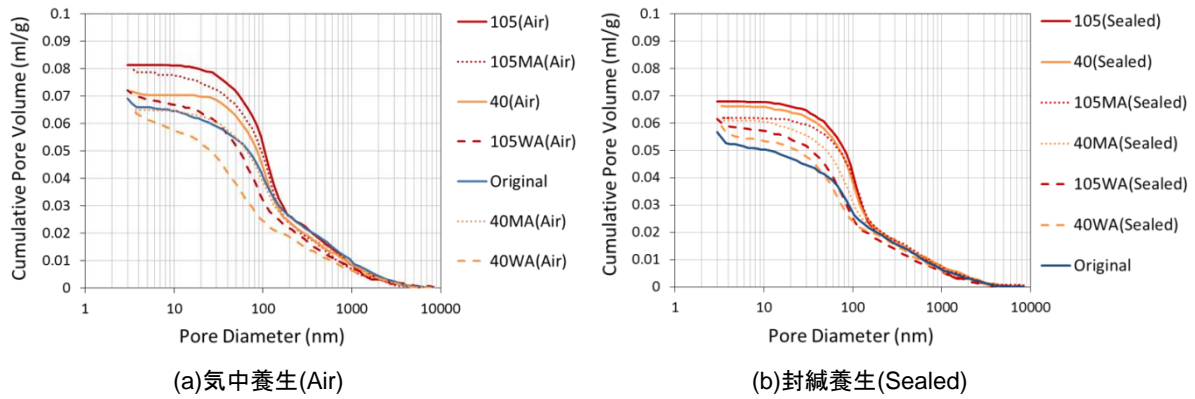


図-6 空隙径分布

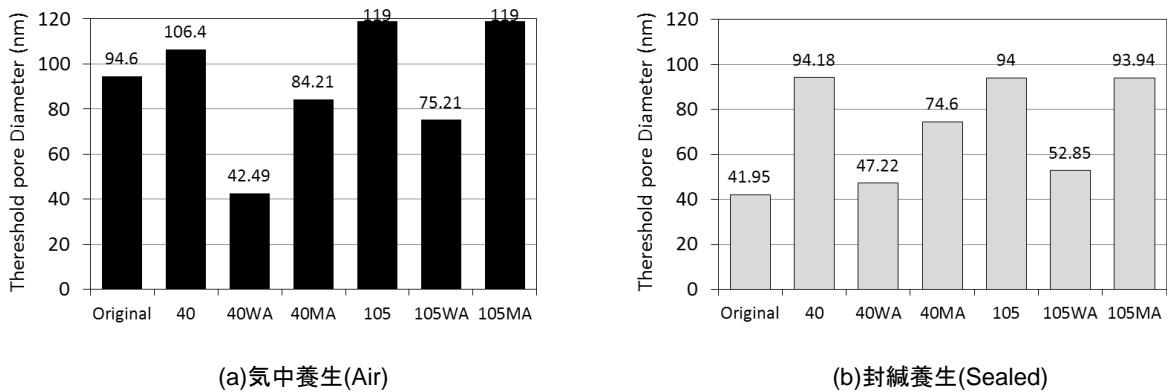


図-7 各処理後の閾細孔径

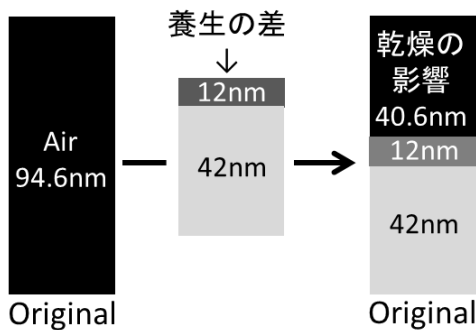


図-8 気中養生中の乾燥の影響

再供給によりこれらが戻り、Original 近くまで空隙構造が回復したのではないかと考えられる。吸湿過程においても同様に空隙構造の緻密化が見受けられるが、これは吸水過程と同様の機構によるものと推察される。以上より、水分の供給方法によって緻密化の程度の差はあるが、各処理終了後の含水率の結果とよく整合していることから、水分を再供給することで空隙構造は回復（緻密化）するものといえる。

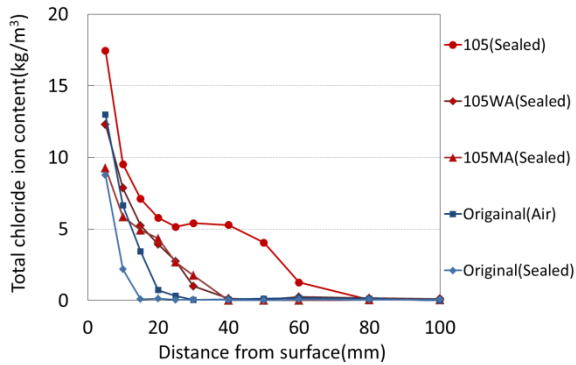
(2) 閾細孔径

空隙構造の分析結果から閾細孔径を算出した（図-7）。一般的に閾細孔径とは、物質がコンクリートを通過する際に通らざるを得ない最小の空隙径と定義される。本研究では、酒井⁸⁾が提案している「セメントペースト体積

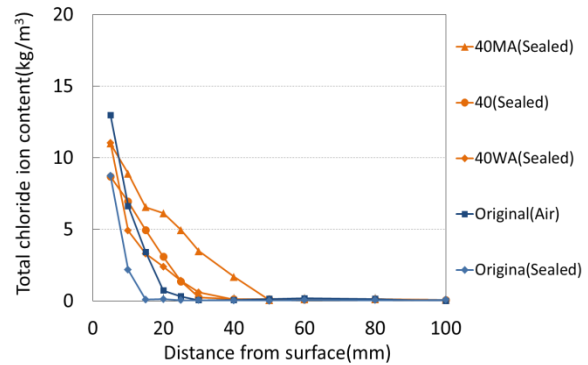
の16%相当の水銀が圧入された時点の空隙径を閾細孔径と定義する」水銀圧入法による閾細孔径の抽出方法を参考にした。

乾燥後の閾細孔径の変化をみると、封緘養生の方が気中養生よりも乾燥の影響を明らかに強く受けているように見受けられる。しかしながら、先の考察にあるように、気中養生は養生の段階ですでに乾燥の影響を受けており、その結果 40℃、105℃乾燥の影響が弱くみえていると推察される。気中養生、封緘養生の40℃乾燥後の閾細孔径に着目すると、両者の差は12nmとなっている。この12nmの差が養生方法による組織の緻密化の差であると解釈すると、気中養生の Original : 94.6nm から封緘養生の Original と養生の差である12nmを足し合わせた約54nmを差し引くことで気中養生中の20℃乾燥の影響を算出できる（図-8）。従って、気中養生は養生の段階で約40nmほど乾燥の影響を受けているといえる。一方105℃乾燥では、前述した方法で養生の差を求めた場合、その差は25nmになるが、105℃は過度の乾燥条件であるため、空隙組織に特異な変化が生じている可能性があり、評価には適していない。以上より、気中養生は養生の段階で20℃乾燥の影響を顕著に受けていることを認識する必要があるといえる。

吸水過程後に着目すると、閾細孔径が大幅に緻密化し



(a)105°C乾燥



(b)40°C乾燥

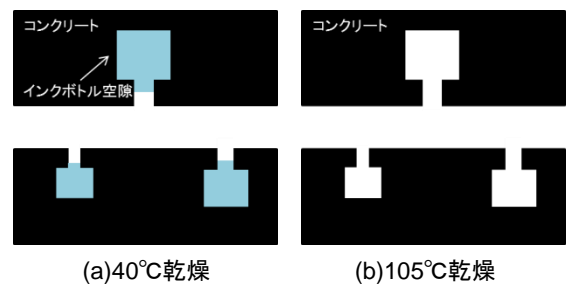
図-9 各処理による塩分浸透性状の比較

ていることが分かる。これは、水分を再供給したことで気中養生は水和阻害の解消、封緘養生は吸着水や結晶水の再供給により緻密化したものと考えられる。吸湿過程後に関しては、40°C乾燥後の吸湿では材齢や残存水分により水和が進行し閾細孔径が若干緻密化しているが、105°C乾燥後の吸湿においては、閾細孔径がほぼ変化していない。しかしながら、図-6の総空隙量に着目すると総空隙量自体は減少していた。これは3.1で考察しているように、RH95%では約85nm以下の空隙径において水分の凝縮が生じるため、約100nmの閾細孔径には液状水として水分は存在しておらず、イオンの移動場が不十分であったことが原因であると推察できる。以上、物質移動抵抗性を評価する指標の一つである閾細孔径は、一度乾燥を経験し、径が拡大した場合においても、液状水として水分を再供給することで、再度小径化させることが可能であることを確認した。

3.3 室内塩水浸せき試験結果

浸せき期間 28 日時点における全塩化物イオン量滴定試験の結果を図-9に示す。気中養生は Original のみ、封緘養生は全処理後の結果を示した。まず乾燥を経験していない Original の結果に着目すると、封緘養生を施した供試体では、水セメント比を40%と低めに設定したことで極めて高い塩分浸透抵抗性を示した。気中養生の供試体も同様に高い塩分浸透抵抗性を示しているが、封緘養生よりもやや内部まで塩分が浸透している。これは気中養生中の20°C乾燥の影響が表れているものといえる。

105°C乾燥後に塩水に浸せきした 105(Sealed)においては、内部が極めて乾燥している状態であったため、急激な移流に起因して塩分が深部まで浸透した。吸水・吸湿過程を施した供試体においては、塩分の浸透が大幅に抑制された。吸水過程を施した供試体は、液状水として水分を再供給したことで、総空隙量の減少や閾細孔径が小径化したことによる影響が十分に考えられるが、吸湿過程を施した供試体においては、総空隙量が僅かに減少し



(a)40°C乾燥

(b)105°C乾燥

図-10 浸せき前のインクボトル空隙内の含水状態

ているが、閾細孔径は 105(Sealed)とほぼ一致していた。従って、従来の知見と同様にコンクリート内部が絶乾状態に近い場合においては、急激な移流が発生するが、空隙構造が乾燥によって粗に変化した場合においても、水分を再供給し約85nm程度の空隙径に水分が存在していれば、塩分の浸透を大幅に抑制することが可能であることを明らかにした。このことから、少なくとも約85nm以下の空隙径に存在する水分が移流に起因する液状水の浸潤に対して制動をかける役割を果たしていることが強く示唆されたといえる。ただし、異なる湿度環境下で水分を再供給し、より具体的な空隙径を特定することが今後の検討課題である。

40°C乾燥後のシリーズにおいては、40MA(Sealed)において塩分が50mmまで浸透していた。浸せき前の初期含水率、総空隙量、閾細孔径のすべてにおいて、その他の供試体と比較して特異な結果は出ていないことから、現状としてこの結果を考察する術はない。よって、一定の浸せき期間経過後、再度分析を実施し、本結果の信憑性を確認する予定である。

次に40(Sealed)と40WA(Sealed)の結果を見ると、両者の塩分浸透深さが一致していることを確認できる。従って、40(Sealed)は105(Sealed)のような急激な移流は発生していないことが分かる。40(Sealed)と105(Sealed)の結果について、総空隙量と閾細孔径で比較すると両者に差は見受けられない。しかしながら、塩水浸せき前の含水率に

着目すると両者の結果に差異を確認することができた。従って、40℃乾燥において急激な移流が発生しなかったこと、さらに唯一の差が含水率であったことから、乾燥後に残存していたインクボトル空隙内の水分(図-10)が移流に対して制動をかける役割を果たしている可能性を示唆する結果となったといえる。しかしながら、志村ら⁹⁾によると、フライアッシュを混和している点で違いがあるものの、水セメント比50%、水中養生を施した供試体に対して本研究と同じ40℃乾燥を施した結果、急激な移流が発生し、塩分が深部まで浸透する現象が確認されている。従って、水セメント比が高くなるにつれて、乾燥による水分の逸散が助長され、移流に制動をかけるのに必要なインクボトル空隙内の水分の存在確率が減少すると考えられる。よって、水セメント比をより高くした場合において、乾燥後のコンクリート内部の含水状態が変化した際における、移流に対する抵抗性をより詳細に議論する必要がある。

4. まとめ

本研究で得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 乾燥および吸水・吸湿過程を施すことで、塩水浸せき試験前のコンクリート内部の含水状態を意図的に変化させた。40℃乾燥を施した供試体においては、インクボトル空隙内に水分が残存している状態にあり、105℃乾燥後は絶乾に近い状態であると考えられる。吸水過程後においてもインクボトル空隙内に水分が残存している状態が想定され、吸湿過程後は約85nm以下の空隙径において水分が凝縮しているものと考えられる。
- (2) 水銀圧入法による空隙構造の測定結果から、乾燥(40℃、105℃)を施すことで総空隙量が増加することを確認した。吸水・吸湿過程後においては、空隙構造は緻密化する結果となった。これは水和阻害の解消や吸着水、結晶水の再供給が影響していると考えられる。さらに、酒井らが提案している手法により閾細孔径を算出した結果、養生による空隙組織の緻密化の差はそれほど大きくなく、気中養生が養生の段階で受ける20℃乾燥の影響が極めて大きいことを明らかにした。
- (3) 室内塩水浸せき試験の浸せき期間28日時点における全塩化物イオン量滴定試験の結果、乾燥後に水分を再供給することで、塩分の浸透が大幅に抑制されることを確認した。さらに、105℃乾燥後に吸湿過程を

施した供試体の結果から、少なくとも約85nm以下の空隙径に水分が存在することで、移流に起因する液状水の浸潤を大幅に抑制することを明らかにした。また、40℃乾燥後に塩水に浸せきした供試体の結果から、インクボトル空隙内に存在する水分が移流の抵抗に対して重要な役割を果たしていることが示唆された。

謝辞

本研究はJSPS科研費25249060の助成を受けて実施したものである。ここに記して謝意を示す。

参考文献

- 1) K. Takewaka and S. Matsumoto : Quality and Cover Thickness of Concrete Based on the Estimation of Chloride Penetration in Marine Environments, ACI SP109-17, pp.381-400, 1988.8
- 2) 佐々木章, 竹内直也, 岸利治, 蔵重勲: 混和材を使用したコンクリート護岸から採取したコアを用いた塩分浸透停滞に関する研究, 土木学会第67回年次学術講演概要集, 第V部, pp.171-172, 2012.9
- 3) 高橋佑弥, 井上翔, 秋山仁志, 岸利治: 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
- 4) 高橋佑弥, 岸利治, 糸山豊: フライアッシュを用いた護岸コンクリート構造物の液状水移動に着目した塩分浸透性状の検討, コンクリート技術シリーズ89号, シンポジウム概要集, pp.449-454, 2010
- 5) 小池賢太郎, 山口明伸, 武若耕司, 福重耕平: 移流拡散方程式を用いたコンクリート中の塩化物イオン浸透モデルに関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.904-909, 2014
- 6) 志村雅人, 岸利治, 鎌田知久: 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, 第69回セメント技術大会講演要旨, pp.246-247, 2015
- 7) K. Maekawa, R. Chaube and T. Kishi : MODELLING OF CONCRETE PERFORMANCE, 1999
- 8) 酒井雄也, 岸利治: 閾細孔半径に基づくコンクリート中の物質移動の定量評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.688-693, 2014