

論文 コンクリート表面の塩分の存在による液状水量の増大に及ぼす影響の検討

原田 健二*1

要旨: 塩分の存在によるコンクリート中の液状水量の増大に及ぼす影響について検討した。コンクリート細孔中の液状水に塩分が存在することで、平衡液状水量が増大することが実験的に確認された。塩分の存在による平衡液状水量の増大は飽和水蒸気圧降下と液状水の物性の変化を考慮することで毛管凝縮理論により表現できることを示した。数値実験の結果より、塩分の存在によるコンクリートの液状水量の変化は相対湿度と細孔構造の影響が大きく、高湿度で粗大径を多く有す細孔構造であるほど塩分量の増加に伴う液状水量の増大が大きくなることが明らかとなった。

キーワード: 塩分, 蒸気圧降下, 水分, 平衡液状水量, 毛管凝縮理論

1. はじめに

コンクリート構造物中への塩分浸透は、簡便な拡散方程式により表されることが多い¹⁾。この手法で塩分浸透を予測するためには、セメントの種類や配合が主要因となる見かけの拡散係数と地域や海岸からの距離が主要因となるコンクリートの表面塩化物イオン濃度をそれぞれ設定する必要がある。コンクリートの表面塩化物イオン濃度は同じ地域、海岸からの距離であっても、構造物の立地環境や気象条件によって異なり、さらに、同一構造物であっても、部位によって異なることが確認されている²⁾。そのため、コンクリート構造物中への塩分浸透を予測する際には、これらの違いを正確に把握する必要がある。

コンクリート表面塩化物イオン濃度を測定する手法としては、例えば、マルチスペクトル法がある。既往の研究³⁾では、マルチスペクトル法ではコンクリート中に固定されている固定塩化物イオンを測定しているといわれている。固定塩化物イオンは、中性化により消失することがあるため、実構造物の表面塩化物イオン濃度を測定するためには、液状水中に溶解している自由塩化物イオン濃度を測定することが望ましいと考えられる。

コンクリート中の液状水に塩分などの溶質が溶解すると蒸気圧降下により、見かけの相対湿度が高くなることで、コンクリートは湿潤傾向になる。そのため、コンクリートの表面の自由塩化物イオン濃度が高くなるほど、コンクリート表面の液状水量が増加する。このことから、近赤外線水分計や高周波容量式的水分計を用いて、コンクリート構造物の表面の液状水量を測定すれば、間接的にコンクリート表面の自由塩化物イオン濃度を測定する可能性があるといえる。

以上のことから、本研究では、まず、コンクリート表面の液状水量の測定より、コンクリート表面の自由塩化物イオン濃度の推定することができるのかを把握するために、コンクリート中の液状水中に溶解している塩分がコンクリート表面の平衡液状水量に及ぼす影響を実験的に検討する。続いて、どのような条件下であれば塩分の存在による液状水量の増大に大きな影響を及ぼすかを検討するために、数値実験により温度、湿度、細孔構造の違いが、塩分の存在によるコンクリート表面の平衡液状水量の変化に及ぼす影響を明らかにする。

2. 塩分濃度の違いがモルタルの平衡液状水量に及ぼす影響の検討

2.1 実験概要

本研究では、コンクリート表面を模擬するために薄板のモルタル供試体を実験に用いた。

コンクリート中の液状水に存在する塩分がコンクリートの平衡液状水量に及ぼす影響を検討するために、モルタル供試体の空隙中を濃度の異なる NaCl 溶液で満たし、平衡液状水量の違いを確認する実験を行った。

実験に用いた供試体は 50×50×5mm のモルタルである。配合を表-1 に示す。実験工程の概要を図-1、詳細を以下に示す。

28 日封かん養生が終了した供試体を 110℃の乾燥炉で 2 日間乾燥させる。このときの質量を絶乾質量と仮定した。乾燥させた供試体を温度 20℃の環境で濃度 0% (密度: 1000kg/m³) (水道水)、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、2 日間吸水させた。絶乾質量からの吸水質量を初期液状水

*1 木更津工業高等専門学校 環境都市工学科 助教 (正会員)

表-1 供試体配合

W/C	s/c	単位量 (kg/m ³)		
		W	C	S
0.5	3.0	283	566	1415

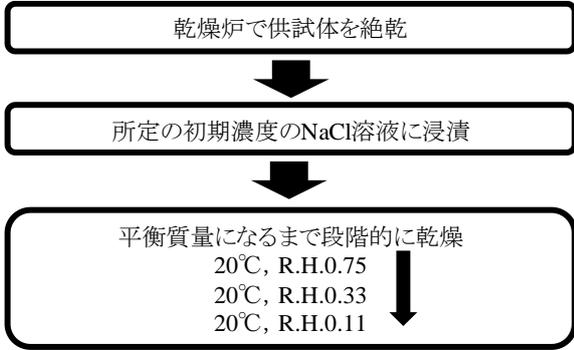


図-1 実験工程概要

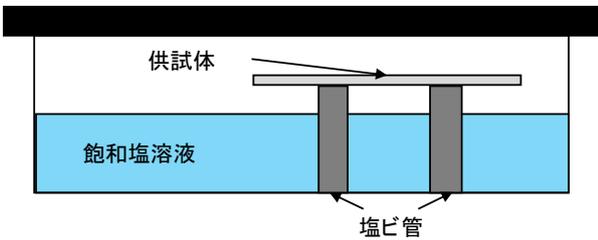


図-2 供試体の暴露例

量とした。その後、温度 20°C、相対湿度 0.75 (NaCl による飽和塩法)、0.33 (MgCl₂ による飽和塩法)、0.11 (LiCl による飽和塩法) の環境下で段階的に供試体質量が平衡に至るまで乾燥させる。

容積約 1L のプラスチック容器に図-2 に示すように飽和塩溶液と供試体を設置し、供試体を乾燥させた。

供試体の 24 時間あたりの質量変化が 0.01g 以下になったときの質量を平衡質量とみなした。

平衡相対液状水量 (質量比) は、平衡時の液状水量を初期液状水量 (飽水状態と仮定) で除した量である。平衡相対液状水量 (体積比) は平衡時の液状水体積を初期液状水体積で除した量である。液状水の体積は液状水の質量を液状水の密度で除すことで求めた。NaCl 濃度と液状水の密度の関係は文献の実測値⁴⁾を近似式により表現したものを用いた (図-3)。なお、吸水後の供試体の質量変化は溶媒である水分の蒸発によって生じているとし、溶質である NaCl 量は変化しないものとする。そのため、液状水の NaCl 濃度は水分の蒸発に伴い逐一変化させ、それに伴い液状水の密度も変化させている。ただし、液状水の NaCl 濃度は 26.4% (NaCl 溶液の飽和濃度) 以上にならないものとし、水分の蒸発に伴い析出する NaCl 結晶は平衡相対液状水量 (体積) を計算するにあたり無視する。

NaCl 溶液は水道水と純度 99%以上の NaCl 結晶を用い

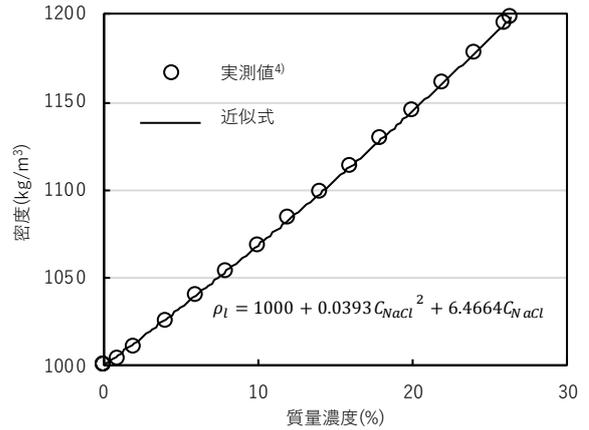


図-3 NaCl 濃度と密度の関係

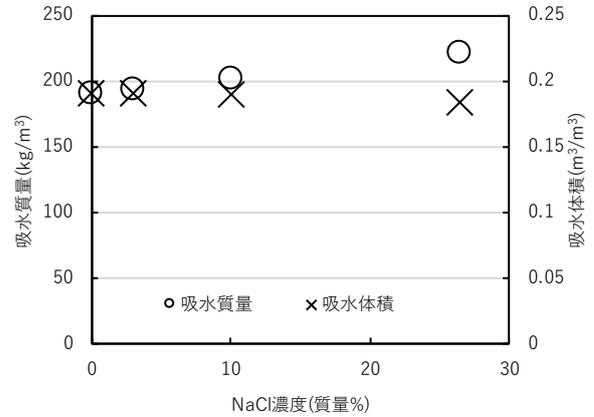


図-4 供試体の吸水量の比較

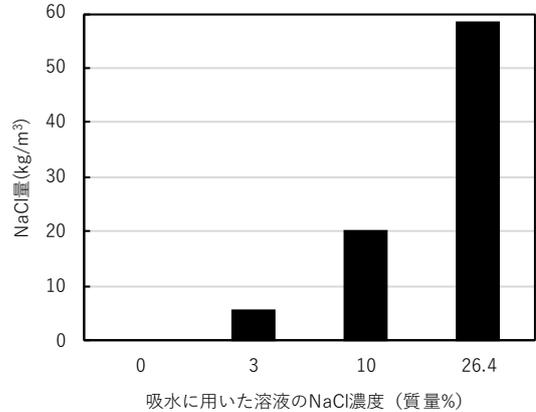


図-5 供試体の液状水中の NaCl 量の比較

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。

2.2 実験結果

供試体の吸水質量及び吸水体積を図-4、液状水中の NaCl 量を図-5 に示す。NaCl 量は吸水質量に NaCl 溶液の塩分濃度を乗じることで求めた。供試体の吸水質量は吸水に用いた NaCl 溶液の濃度の増加に伴い増加しているが、吸水体積では、吸水量はほぼ同じであることが確認された。

種々の濃度の NaCl 溶液を用いて飽和させたモルタルの実験期間中の質量変化を図-6 に示す。いずれの供試体

も暴露数日で質量変化がほぼ無くなり平衡状態に至っていることが確認できる。

種々の濃度の NaCl 溶液を用いて飽和させたモルタルの各湿度環境下における平衡相対液状水量（質量比）を 図-7、平衡相対液状水量（体積比）を 図-8 に示す。モルタル細孔中の液状水の NaCl 濃度が高くなるほど同一湿度環境下における平衡相対液状水量及び平衡相対液状水体積は大きい。 図-4 より、供試体の吸水質量がほぼ同じであるため、供試体の細孔構造はほぼ同じと考えることができ、 Kelvin 式に基づく毛管凝縮理論よりコンクリート中の小さい径の空隙から液状水は凝縮するため⁵⁾、この実験結果は 図-9 に示すように細孔中の溶液に塩分が存在することで平衡時に液状水が存在する最大細孔半径が粗大径側に移動したことを示している。

3. 塩分を含んだモルタルの水分平衡特性の再現計算

3.1 モデル概要および計算方法

今回の実験で確認された塩分の存在による平衡相対液状水量の増加を細孔構造モデルと毛管凝縮理論を用いて表現を試みる。

本研究ではコンクリートの細孔構造を式(1)の以下細孔容積分布関数⁵⁾により表している。

$$V(r) = V_0 \{1 - \exp(-Br^C)\} \quad (1)$$

ここに、 $V(r)$: コンクリート単位体積中における細孔半径が r 以下の累積細孔容積[m³/m³]、 r : 細孔半径[m]、 V_0 : コンクリート単位体積中における総細孔容積[m³/m³]、 B 、 C : 細孔容積分布関数の形状を決定するパラメータ[無次元]である。

コンクリート細孔組織中における気液平衡は毛管凝縮理論により表されるものとし、気液界面が形成される細孔半径と細孔内相対湿度の関係は Kelvin 式(2)により表す。式(1)で表せる細孔半径より小さい細孔は全て液状水に満たされているとすると、細孔容積分布モデルより、平衡時の液状水量は式(3)で表される。

$$r_s = -\frac{2\gamma M_w}{RT\rho_l} \left(\ln \frac{p_v}{p_{v0}} \right)^{-1} \quad (2)$$

$$w_l = \rho_l V_0 \{1 - \exp(-Br_s^C)\} \quad (3)$$

ここに、 r_s : 液状水が存在する最大細孔半径[m]、 γ : 液状水の表面張力[N/m]、 M_w : 水の分子量[kg/mol]、 R : 気体定数[J/mol·K]、 T : 絶対温度[K]、 ρ_l : 液状水の密度[kg/m³]、 p_v : 水蒸気分圧[Pa]、 p_{v0} : 飽和水蒸気圧[Pa]、 w_l : コンクリート単位体積当たりの液状水質量[kg/m³]である。

液状水の密度、表面張力、飽和水蒸気圧は液状水の

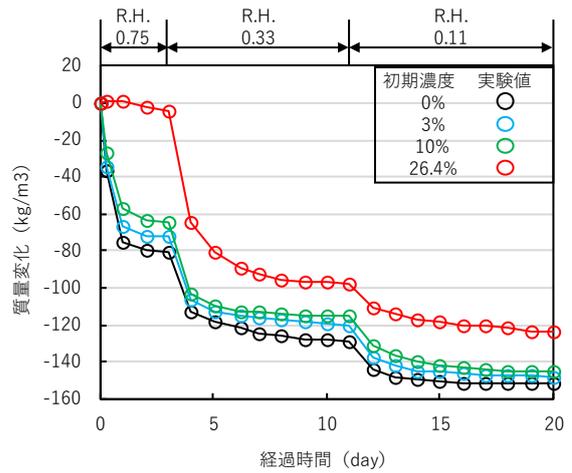


図-6 供試体質量の経時変化

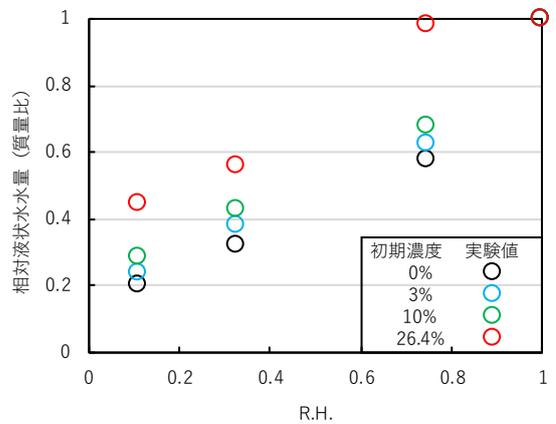


図-7 塩分が平衡液状水量に及ぼす影響 (質量比)

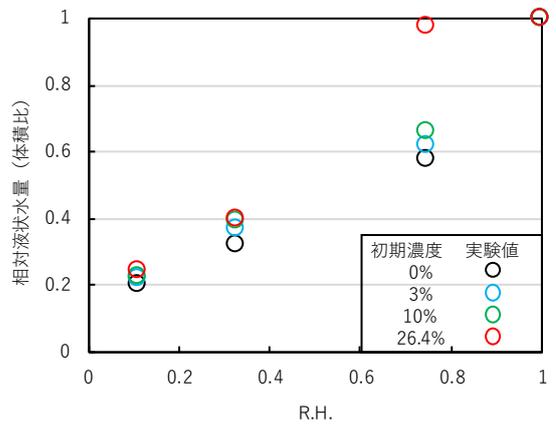


図-8 塩分が平衡液状水量に及ぼす影響 (体積比)

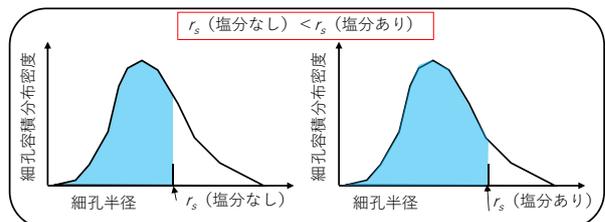


図-9 塩分が水分平衡特性に及ぼす影響

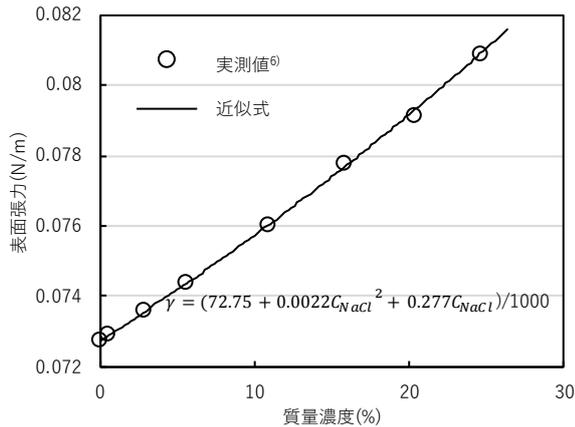


図-10 NaCl 濃度と表面張力の関係

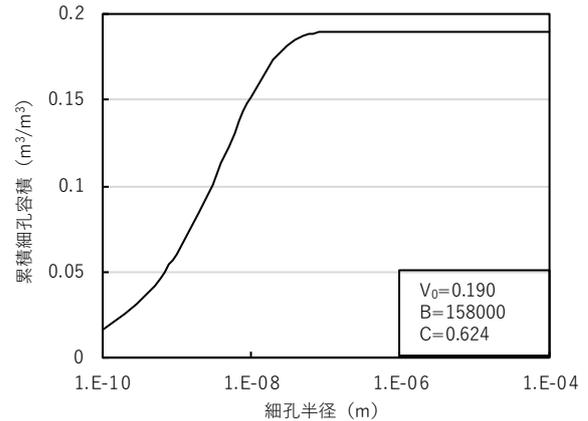


図-12 再現計算に用いる累積総細孔容積

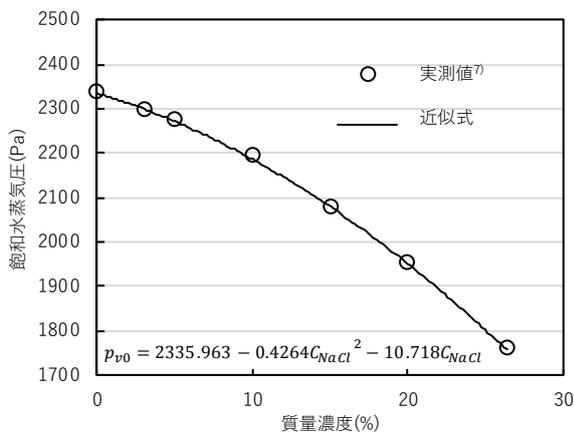


図-11 NaCl 濃度と飽和水蒸気圧の関係

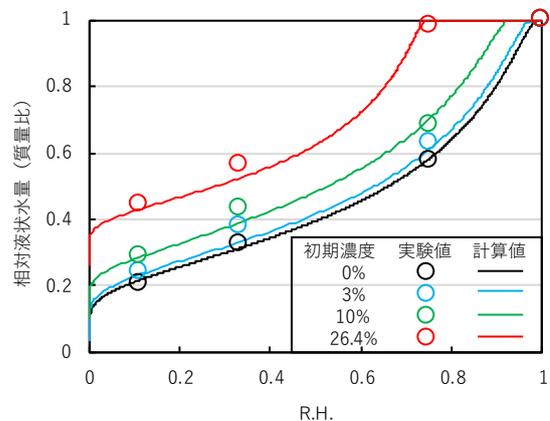


図-13 図-7の再現計算

NaCl 濃度により変化する。液状水の NaCl 濃度と密度、表面張力の関係は文献の実測値⁴⁾、⁶⁾をそれぞれ近似式により表現したものをを用いる(図-3, 図-10)。液状水の NaCl 濃度と飽和水蒸気圧の関係は著者らの既往の実験結果⁷⁾に基づき作成した近似式を用いる(図-11)。

液状水の NaCl 濃度については、溶質の質量は図-5 に示す値と、溶媒である水の質量については蒸発に伴い逐一変化させたものを用いて計算する。ただし、液状水の NaCl 濃度は 26.4% (NaCl 溶液の飽和濃度) 以上にならないものとし、水分の蒸発に伴い析出する NaCl 結晶は液状水の物性の変化に影響は及ぼさないものとする。

計算するにあたり細孔構造を決定するパラメータ B , C は既往の文献⁸⁾を参考にし、水分平衡特性より決定する。本研究では、最小二乗法により、水道水で吸水を行った供試体の R.H.=0.11, 0.33, 0.75 のときの平衡相対液状水量(体積)の計算値が実験値と概ね等しくなるように決定した。計算に用いた累積細孔容積関数を図-12 に示す。

3.2 再現計算結果および考察

前章の実験で確認された塩分の存在による平衡相対液状水量の増大が、飽和水蒸気圧の低下と液状水の密度および表面張力の増加により表現できるか検討する。

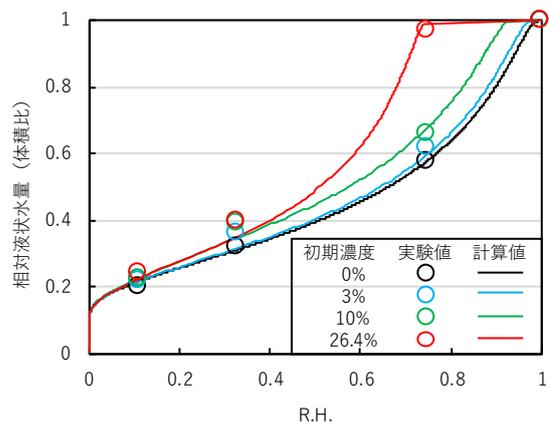


図-14 図-8の再現計算

図-11, 図-12 に、図-5, 図-6 で示した前章の実験値と塩分の存在による飽和水蒸気圧の低下と液状水の密度と表面張力の増加を考慮した計算値の比較を示す。

いずれの相対湿度も計算値と実験値はほぼ一致しており、塩分の存在による平衡相対液状水量の増大を良好に表現できている。このことから、平衡相対液状水量の増大は、塩分の存在による飽和水蒸気圧の低下と液状水の密度、表面張力の変化を考慮することで表現できるといえる。そのため、コンクリート表面の液状水量が外気の

相対湿度と平衡しているのであれば、コンクリートの細孔構造、コンクリート表面の液状水量、外気の温度、相対湿度が既知であるのならば、コンクリート表面の液状水中に溶解している自由塩化物イオン濃度を推定できる可能性があることを示している。

4. 材料係数及び環境条件の違いが塩分による平衡液状水量の変化に及ぼす影響の検討（数値実験）

4.1 計算概要

前章の再現計算の結果より、コンクリート表面の液状水量が外気の相対湿度に平衡しているのであれば、コンクリートの細孔構造、コンクリート表面の相対液状水量、外気の温度および相対湿度が既知であるのであればコンクリート表面の液状水中に溶解している塩分量を推定することができることが明らかになった。

本研究では、数値実験により、コンクリートの細孔構造、外気の温度および相対湿度がコンクリートの塩分の存在によるコンクリートの平衡相対液状水量に及ぼす影響について明らかにし、どのような条件下であるのであればコンクリート表面の液状水量を測定することでコンクリート表面の自由塩化物イオン濃度を推定することが可能なのか検討する。

検討するにあたり、本研究では、液状水に溶解している溶質は NaCl のみと仮定する。そして、コンクリート中の液状水に溶解している自由塩化物イオン濃度と液状水に溶解している NaCl 量には式(4)に示す関係が成立しているとする。

$$Cl_f^- = W_{NaCl} \frac{M_{Cl}}{M_{NaCl}} \quad (4)$$

ここに、 Cl_f^- : コンクリート中の自由塩化物イオン濃度 [kg/m³], W_{NaCl} : コンクリート単位体積あたりの液状水中に溶解している NaCl 量[kg/m³], M_{Cl} : 塩化物イオンの原子量[kg/mol], M_{NaCl} : NaCl の分子量[kg/mol]である。

計算に用いる材料条件および環境条件を表-2に示す。計算に用いる材料条件を用いた場合の累積細孔容積関数を図-15に示す。計算するにあたり、液状水の NaCl 濃度は 26.4% (NaCl 溶液の飽和濃度) 以上にならないものとし、析出する NaCl 結晶は液状水の物性の変化に影響は及ぼさないものとする。さて、液状水の表面張力は温度に依存することが知られている。本章の計算では、温度の影響による表面張力については、図-10に示す濃度 0% 時点の表面張力を計算に用いる外気温に対応する既往の文献の値⁹⁾を用いることで表現する。

4.2 計算結果および考察

図-16に相対湿度の違いが、塩分の存在による平衡相対液状水量の変化に及ぼす影響を検討した計算結果を示す。相対湿度が低いと、自由塩化物イオン濃度の増加に

表-2 数値実験の計算条件

V_0 [m ³ /m ³]	0.100
C	0.5
B	5000, 10000, 20000, 30000
外気温 T[°C]	10, 20, 30, 40
相対湿度 R.H.	0.2, 0.4, 0.6, 0.8

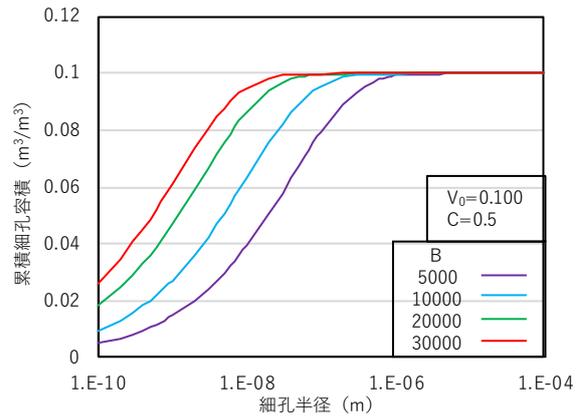


図-15 数値実験に用いる累積細孔容積

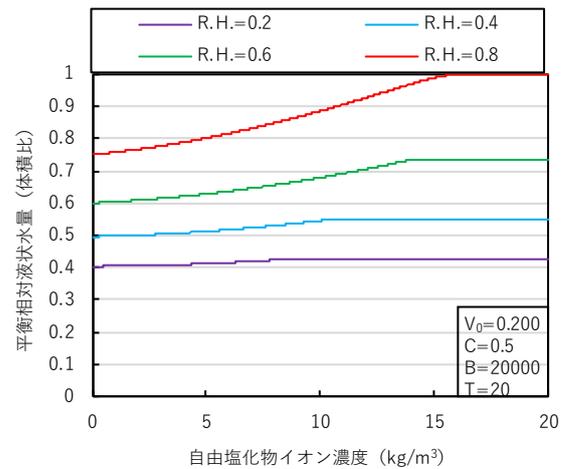


図-16 相対湿度の違いが塩化物イオン量の増加に伴う平衡液状水量の変化に及ぼす影響

伴う平衡相対液状水量の増加はほとんどないが、相対湿度が高くなると自由塩化物イオン濃度の増加に伴う平衡相対液状水量の増加は顕著になることが確認できる。いずれの計算結果も自由塩化物イオン濃度が大きくなると平衡相対液状水量が増加しなくなることが確認できる。これは、NaCl 濃度が飽和濃度になり、自由塩化物イオン濃度が増加しても計算結果に影響を及ぼさなくなるからである。

図-17に温度の違いが、塩分の存在による平衡相対液状水量の変化に及ぼす影響を検討した計算結果を示す。温度の高低にかかわらず全塩化物イオン濃度の増加に伴う平衡相対液状水量の増加の傾向はほとんど変化しない

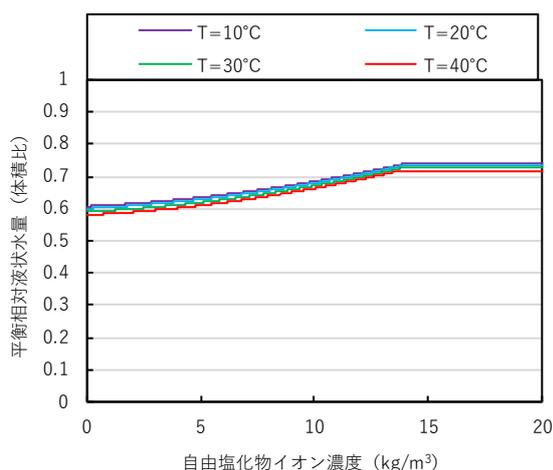


図-17 温度の違いが塩化物イオン量の増加に伴う平衡液状水量の変化に及ぼす影響

ことが確認できる。

図-18 に細孔構造の違いが、塩分の存在による平衡相対液状水量の変化に及ぼす影響を検討した計算結果を示す。粗大径を多く有す細孔構造であるほど、自由塩化物イオン濃度の増加に伴う平衡相対液状水量の増加が顕著になることが確認できる。

以上の計算結果より、液状水の濃度が飽和濃度以下であれば、粗大径を多く有す細孔構造のコンクリートで外気の相対湿度が高い環境下であるほど自由塩化物イオン濃度の増加に伴う平衡相対液状水量の増加が顕著になると考えられる。このことから、外気の相対湿度がある程度高く (R.H.0.8 程度)、コンクリート構造物の表面の細孔構造が部位によらず均一な条件下であるのならば、表面の液状水量の大小により、表面自由塩化物イオン濃度の大小の傾向を把握できる可能性は十分にあると考えられる。

今後は、本研究で確認された事実が実構造物でも発生しているものか確認することと実構造物の表面の液状水量の測定方法を構築し、コンクリート表面の液状水量を測定することで非破壊によりコンクリート表面の自由塩化物イオン濃度を推定できるようにな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に溶解する NaCl 量が多くなるほど平衡相対液状水量が多くなる。このことは、毛管凝縮理論に加えて NaCl の存在による飽和水蒸気圧の低下と液状水の密度、表面張力の変化を考慮することで表現できる。
- 2) 数値実験の結果より、自由塩化物イオン量の増加に伴う平衡相対液状水量の増加は相対湿度が高く、粗

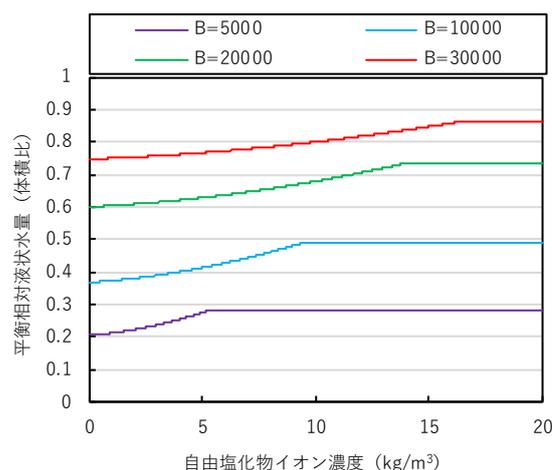


図-18 細孔構造の違いが塩化物イオン量の増加に伴う平衡液状水量の変化に及ぼす影響

大径の多い細孔構造であるほど顕著になる。一方、温度が自由塩化物イオン濃度の増加に伴う平衡相対液状水量の増加に及ぼす影響はほとんどない。この結果より、コンクリート表面の液状水量が外気の相対湿度に平衡しているのであれば、外気の相対湿度がある程度高く (R.H.0.8 程度)、コンクリート構造物の表面の細孔構造が部位によらず均一な条件下であるのならば、表面の液状水量の大小により、表面の自由塩化物イオン濃度の大小の傾向を把握できる可能性があることが示唆された。

参考文献

- 1) 土木学会 コンクリート委員会ほか：2013 年制定コンクリート標準示方書【維持管理編】，社団法人土木学会，pp. 170-173, 2013.
- 2) 富山潤：コンクリート橋上部工に付着する飛来塩分に関する数値解析的検討，コンクリート工学年次論文集，Vol. 36, No. 1, pp. 874-879, 2014.
- 3) 金田尚志：マルチスペクトル法によるコンクリートの劣化物質検出手法の開発，東京大学学位論文，2004.
- 4) 日本化学会編：化学便覧基礎編Ⅱ改定2版，pp.II-9, 日本化学会，2004.
- 5) 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.
- 6) 日本化学会編：化学便覧基礎編Ⅱ改定2版，pp.II-95, 日本化学会，2004.
- 7) 原田健二，佐藤駿介，下村匠：塩分がコンクリートの乾湿挙動に及ぼす影響の検討，コンクリート工学年次論文集，Vol. 37, No. 1, pp. 745-750, 2015.
- 8) 下村匠：細孔容積分布密度関数に基づくコンクリートの乾燥収縮モデル，東京大学学位論文，1993.
- 9) 日本化学会編：化学便覧基礎編Ⅱ改定5版，pp.II-93, 日本化学会，2004.