

論文 海水と真水のモルタルへの浸透性状に関する一考察

牛垣 雅也*1・市川 大貴*2・五十嵐 豪*3・丸山 一平*4,5

要旨：本研究では、精製水及び人工海水に一面浸漬したモルタル試験体の吸水過程を、質量測定、X線ラジオグラフィ(CR)画像、画像相関法によって観察した。また、精製水及び人工海水に浸漬したセメント硬化体の吸水挙動を、長さ変化測定と¹H-NMR Relaxometryによって分析した。モルタルの浸漬試験では、精製水と比べて人工海水の浸透が遅く、セメント硬化体の浸漬試験では、吸水過程における Interhydrate 内部の水分の減少が速いことが確認された。このことから、微細構造中の Interhydrate が吸水速度に支配的であることが示唆された。

キーワード：海水、水分浸透、X線CR、画像相関法、¹H-NMR Relaxometry、長さ変化測定

1. はじめに

鉄筋コンクリートの劣化プロセスには、水分浸透が大きく関与している。そのため、コンクリートの吸水挙動に関する研究は広く行われてきた^{1),2)}。固相の変化しない多孔体における吸水挙動は、Washburn の式³⁾に従い、特に時間の平方根と吸水高さは線形関係をもつ。しかし、セメント系材料の水分浸透においては、時間経過によって、時間の平方根と吸水高さは線形関係から離れることが報告されている^{1),2)}。こうした挙動は、主に未反応セメントと水の反応と、C-S-H ゲル膨潤による空隙構造の変化によるものであると考えられている^{1),2)}。

海水は Na^+ 、 Cl^- 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} をはじめとする多種イオンを含む溶液である。イオンを含む溶液のコンクリートへの浸透においては、先に述べた空隙構造の変化に加えて、濃度勾配による拡散や、電気的作用が生じる。海水のコンクリートへの浸透性状の研究は古くから行われており、アルカリ骨材反応(ASR)を促進する Na^+ や、鉄筋腐食を発生させる Cl^- の浸透深さを定量したものが多い。しかしながら、海水の液状水自体の浸透性状についての研究は少なく、沿岸部の鉄筋コンクリート構造物の長期利用の観点から、海水の液状水の浸透性状を理解することは重要である。海水の浸透性状について検討した既往の研究において、モルタルへの人工海水の吸水量は、真水と比べて大きく抑制されることが報告されている⁴⁾。

そこで、本研究では、モルタル試験体を105℃で乾燥させた後、人工海水と精製水に一面浸漬させ、X線ラジオグラフィ(CR)画像と画像相関法を用いて吸水挙動の経時変化を測定した。これにより、モルタル試験体内部の水分移動と、表層のひずみ変化を同時に観察し、各溶液の浸透性状を観察した。また、ホワイトポルトランドセメント

を用いたセメント硬化体の105℃乾燥後、人工海水と精製水へ浸漬し、その吸水過程を長さ変化測定と、¹H-NMR Relaxometryを用いて分析し、浸透性状の違いを考察した。

2. 実験概要

図-1に試験方法の概略図を示す。

2.1 モルタルの一面吸水試験

(a) 試験体と浸漬溶液の概要

表-1に一面吸水試験で用いたモルタルの調合を示す。モルタル試験体のセメントには普通ポルトランドセメントを使用し、細骨材は石灰石を使用した。モルタル試験体は、水中養生で28日以上経過している。モルタル試験体は直方体で、寸法は約20(W)×20(D)×40(L)mmである。モルタル試験体では、表面からの水分の逸散を防ぎ、一軸方向の水分移動を観察するため、吸水面とその対面を除く側面4面にエポキシ樹脂系塗料を塗布した。塗料の硬化のため20±1℃の恒温槽で36時間放置した後、再度水中で24時間放置してから試験体の乾燥を行った。

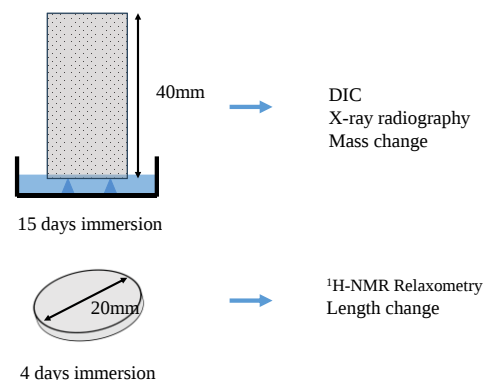


図-1 試験方法の概略図

*1 名古屋大学 工学部環境土木建築学科 学部生 (学生会員)

*2 名古屋大学 工学部環境土木建築学科 学部生 (非会員)

*3 名古屋大学 大学院環境学研究科 准教授・博士(工学)(正会員)

*4 名古屋大学 大学院環境学研究科 教授・博士(工学)(正会員)

*5 東京大学 大学院工学研究科 教授・博士(工学)(正会員)

浸漬溶液は、精製水と、長さ変化試験と同様の人工海水塩により、実験環境下の室温 25℃において比重 1.022 g/cm³ となる人工海水を用いた。浸漬には、温度 25 ± 3℃ で保たれた水と人工海水を用いて、吸水過程では計測時のみ吸水トレーから取り出し、計測後試験体を再設置した。人工海水では、溶液の蒸発によって溶液濃度が変化するため、7日に一度浸漬溶液を交換した。

(b) 乾燥及び吸水方法

上述の試験体の乾燥前と吸水過程において、質量測定、X線CR撮影、光学カメラ撮影を行った。試験体の乾燥は、105℃乾燥で行い、5日間乾燥させた後に一面自然吸水を行った。吸水過程は、0.5h, 1.5h, 3h, 6h, 9h, 12h, 1day, 2day, 3day, 5day, 7day, 9dayで計測を行った。精製水での浸漬は、2day経過時に、試験体の質量が恒量状態となったことを確認したため、その時点で計測を終了した。

(c) X線CR撮影

被写体にX線が照射されると、X線は被写体の密度に応じて減衰する。この時の減衰は指数関数的であり、Beer-Lambertの式に従う⁹⁾。減衰の程度は、減衰係数で表され、減衰係数は含水率と一定の関係を持つ。そのため、グレースケールと減衰定数から含水率を求めることが可能である⁹⁾。

X線CRの撮影には、マイクロフォーカスX線スキャナ(SHIMADZU社 inspeXio, SMX-100CTDS)を用いた。本研究では、管電圧を100kV、管電流を140μA、SDD(X線源から検出器までの距離)を500mm、SRD(X線焦点から試験体までの距離)を300mm、送りライン数を5line、アベレージ数を16と設定し、厚さ0.4mmのCuフィルターを用いた。撮像は、およそ横1024pixel、縦1792pixelで、1pixelの一片の長さは0.036mmであった。取得した等価画像処理には、画像分析ソフトウェアImageJを用いた⁹⁾。

(c) 画像相関法の試験体撮影

画像相関法に用いる試験体撮影にはUSBカメラ(FLIR社 GS3-U3-51S5M-C、画素数5.0MP、レンズ(Computar社 V3528-MPY, f=35mm, F2.8)を用いた。安定的な照度を維持するため、対称型LED照明を画像相関用の台に設置した。撮影にはVIC-Snap、取得した画像の画像相関解析にはVIC-2d(Correlated Solutions, Inc.)を用いた。解析に用いたサブセットは17、ステップは4で、一つのサブセットの大きさは約16.6pixelに相当する。得られた画像は2448×2048pixels、256濃度段階のグレースケールで、1pixelの一边の長さは約0.032mmであった。光学カメラ撮影は、モルタル試験体の20(W)×40(L)mmの側面に対して行った。

2.2 セメント硬化体の浸漬試験

(a) 試験体と浸漬溶液の概要

表-1 モルタルの調合条件

	W/C	S/C	Unit(kg/m ³)		
			W	C	S
mortar	0.5	2.4	568	1021	2468

ホワイトポルトランドセメントを使用し、調合は水セメント比0.40とした。練り混ぜは、自転公転ミキサーを使用し、1000rpmで1分30秒間の練り混ぜを行った。練り混ぜ後、ブリージングが収まるまで30分ごとに練り返しを行い、セメントペーストは練り混ぜ後から5時間後に打設を開始した。その後、内径20mm、厚さ1mmの円盤の型枠に打ち込みを行い、材齢4日で脱型した。水との影響をなくすため、脱型後材齢91日まで水中養生を行った。

浸漬溶液は、精製水と、人工海水塩により実験環境下の室温20℃において、比重1.022 g/cm³となる人工海水を用いた。

(b) 乾燥及び吸水方法

試験体の乾燥は、105℃に設定した乾燥機で24時間乾燥させた。その後、20 ± 1℃の恒温槽で試験体を放熱させ、試験体の温度が安定状態となったことを確認し、浸漬を行った。

(c) 長さ変化測定方法

長さ変化測定は、画像寸法測定器(KEYENCE社製、IM-8000シリーズ、画像分解能0.0068mm/px、測定精度0.1μm)を用いて、試験体の直径を小数点第四位まで測定した。試験体の乾燥前、乾燥後吸水前の測定では各5回測定し、得られたデータの平均値を測定結果とした。乾燥後、各溶液に浸漬させた後、紙ウエスで試験体表面の水分をふき取り、0.16h, 0.5h, 1h, 3h, 6h, 12h, 1day, 2day, 3day, 4dayで測定をした。試験体はプラスチック製容器にパラフィンフィルムを巻いて保存し、測定時のみ浸漬容器から試験体を取り出した。溶液毎に2つの試験体を測定し、長さ変化は2つの試験体の平均値とした。

(d) ¹H-NMR Relaxometry による含水量の測定

本実験では、¹H-NMR Relaxometryについて、MQC+Benchtop Analyzer(OXFORD社製)を用いて横緩和時間 T_2 の測定を行った。¹H-NMRではCPMG法¹¹⁾による横緩和時間の測定により、減衰曲線を取得し、それに対して逆ラプラス変換(ILT)を施すことで、 T_2 横緩和時間分布を得た。試料は5mm角程度に粉碎し、Φ10mmのガラス管に充填した。また、試験体から水分が蒸発しないようにパラフィンフィルムで密閉し、その上からプラスチック製キャップを被せて測定を行った。装置由来の磁場強度は24.2MHz、 $\pi/2$ パルス(P90)は試験片ごとにキャリブレーションを行い、常に2.1~2.4μsの範囲として測定し、CPMG法の積算回数は32回とした。逆ラプラス変換を行う横緩和時

間の開始点は、80 μs 以上として解析した。 ^1H -NMR は、材齢 91 日まで水中養生を行っていた飽水状態の試験体、定温乾燥機で 24 時間 105℃乾燥させた試験体、および開始から 0.16h, 1h, 3h, 6h, 1day, 2day, 3day, 4day まで経時測定を行った。 ^1H -NMR Relaxometry の試験体は、長さ変化と同様、測定を行う時のみ浸漬容器から取り出した。

3. 実験結果と考察

3.1 モルタルの一面吸水試験の結果と考察

図-2 に、モルタルの一面吸水試験の質量変化を示す。既報^{1),2)}で示されるように、各溶液の浸漬 12h~24h 経過時において、時間の平方根との比例関係から逸脱している。

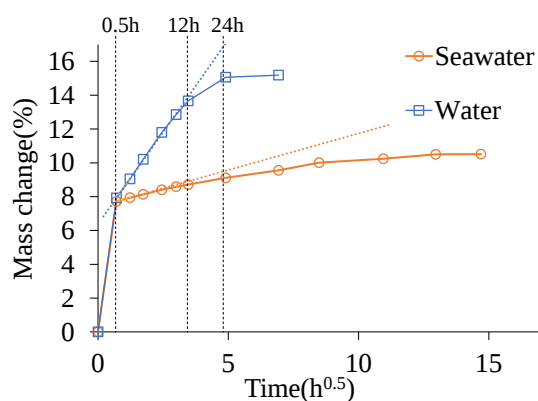


図-2 質量変化率の経時変化

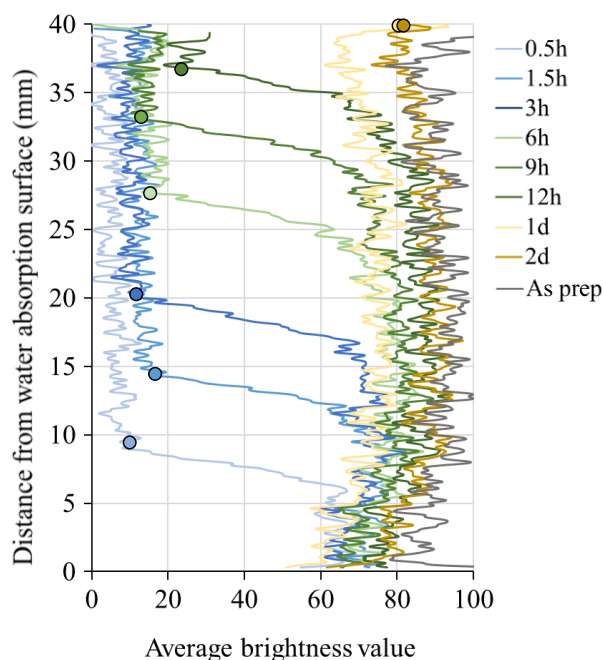


図-3 グレースケールの経時変化(精製水)

また、精製水と比べて人工海水では、浸漬 0.5h 以降において、吸水量の変化が小さくなっている。

図-3、図-4 に、X 線 CR 画像により測定した、精製水及び人工海水の吸水に伴う、モルタル試験体のグレースケール値の変化を示す。乾燥後の試験体の各高さのピクセル値の平均値を基準とし、横軸はグレースケール値の変化量を示す。精製水の吸水では、時間経過によって吸水面からグレースケールの値が大きく変化し、1d 経過時に吸水高さが 40 mm に達している。それに対して人工海水の吸水では、時間経過によってグレースケールが変化しているが、吸水面から離れるにつれてグレースケールは減少している。人工海水の吸水量が恒量状態に達した浸漬 9d 経過時点では、25 mm 以上の吸水量は、乾燥前の試験体の水分量の 30% 程度である。

図-5 に、図-3、図-4 のグレースケールの变化から算出した各浸漬溶液における吸水高さ変化を示す。図-3、図-4 にプロットした点を吸水高さとした。図-2 の質量変化と同様に、0.5h 以降において人工海水の吸水高さ変化は精製水と比べて小さいことが確認できる。

図-6、図-7 に、画像相関法により測定した、モルタル試験体の吸水時の膨張量変化の平均値の経時変化を示す。膨張量の変化は、乾燥後の試験体を基準とした。人工海水では、時間経過によって膨張量が変化しているが、吸水面から離れるにつれて膨張量は減少しており、図-4 に示したグレースケールの経時変化の挙動と一致している。

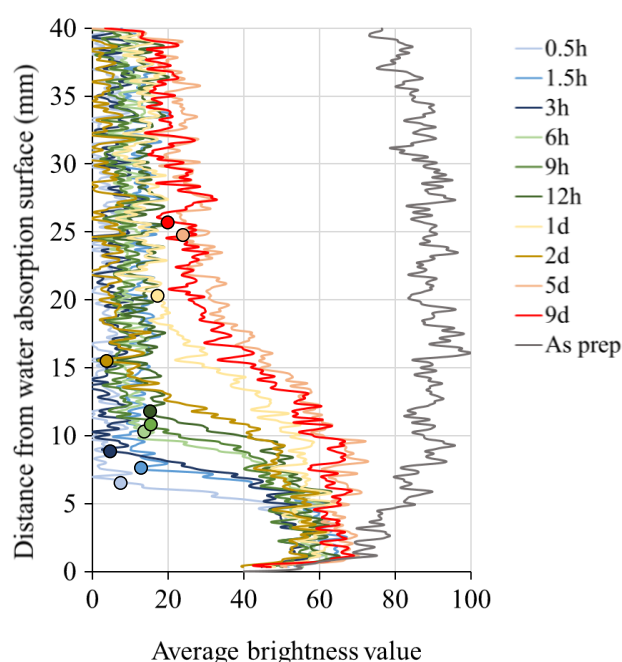


図-4 グレースケールの経時変化(人工海水)

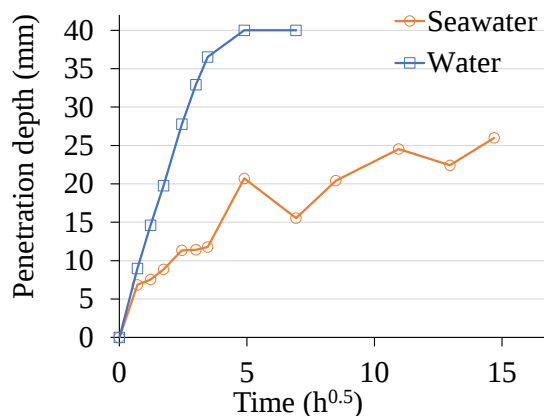


図-5 吸水高さの経時変化

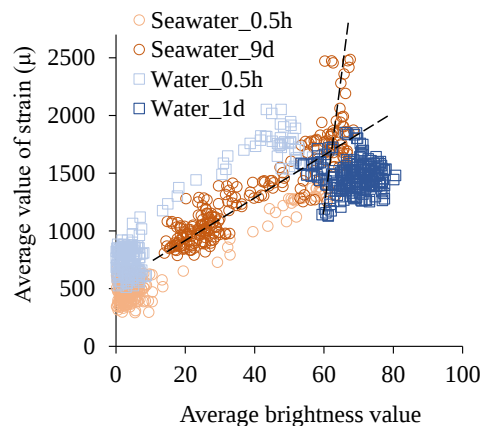


図-8 グレースケールの平均値と、膨張量の平均値の関係(精製水への浸漬後 0.5h, 1d, 人工海水への浸漬後 1d, 9d)

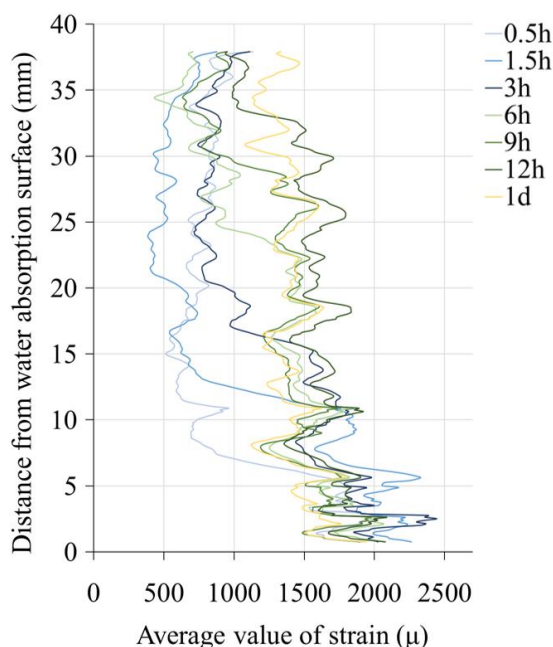


図-6 膨張量の平均値の経時変化 (Water)

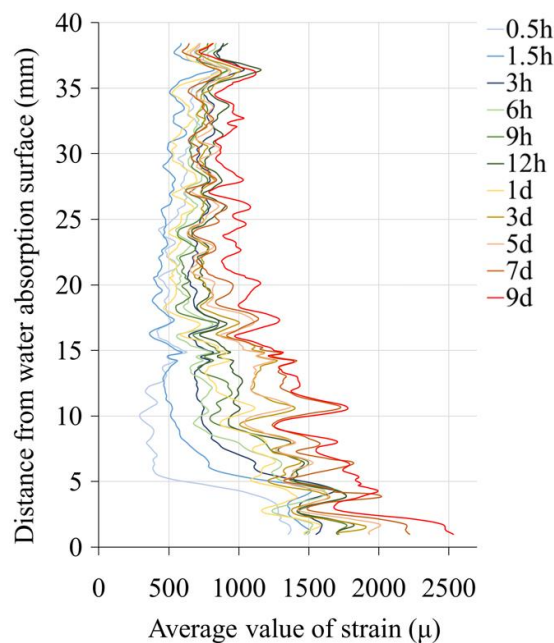


図-7 膨張量の平均値の経時変化 (Seawater)

各溶液に浸漬した試験体で大きく膨張している、吸水面から0~5mmの箇所において、各溶液での膨張量の差は見られなかった。

図-8に、精製水の浸漬後0.5h, 1dと、人工海水の浸漬後0.5h, 9dについて、図-3, 4のグレースケールの平均値と、図-5, 6の膨張量の平均値の関係を示す。浸漬初期の0.5hにおいて、人工海水は、精製水と比べてひずみの小さい領域に分布している。しかし、精製水の1dと人工海水の9dを比較した場合、精製水の1dでは、グレースケール値が70付近の領域で、1500 μ 程度の膨張量に収束している。しかし、人工海水の9dでは、グレースケール値が70付近の領域において、膨張量は収束していない。人工海水の9dでは、グレ

ースケール値の変化によらず、膨張量が変化していることが分かる。

3.2 セメント硬化体の浸漬試験の結果と考察

図-9に、セメント硬化体の長さ変化測定から算出した膨張ひずみの経時変化を示す。乾燥後を基準として、ひずみを算出した。吸水に伴い、精製水に浸漬した試験体の膨張量は緩やかに増加したが、人工海水の試験体のひずみは精製水と比べて大きく増加している。精製水に浸漬した試験体において、3d経過時の試験体の膨張量は、乾燥前の5割程度まで回復した。それに対して、人工海水に浸漬した試験体の膨張量は、3d経過時には乾燥前よりも膨張する傾向が確認された。

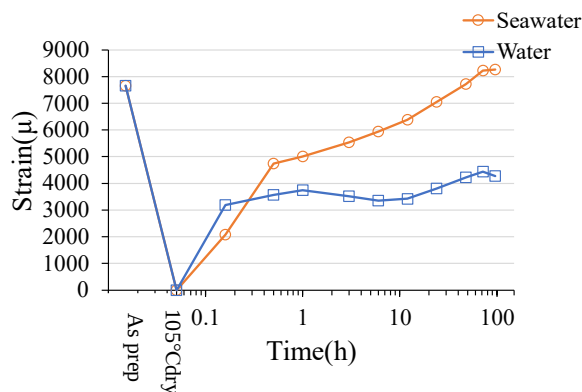


図-9 膨張ひずみの経時変化

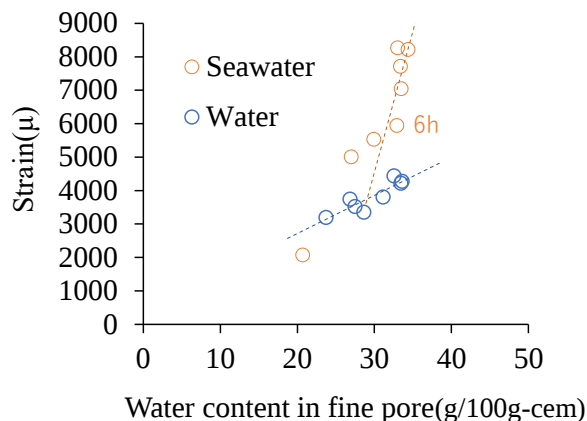


図-10 Fine pore の含水量と、膨張ひずみの関係

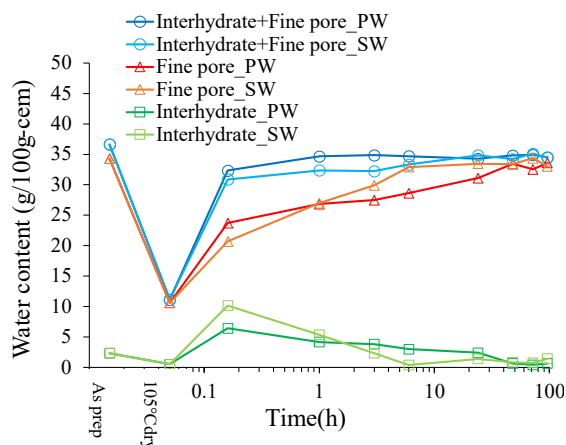


図-11 Fine pore と Interhydrate の含水量と、
Fine pore と Interhydrate の含水量の総和の
経時変化

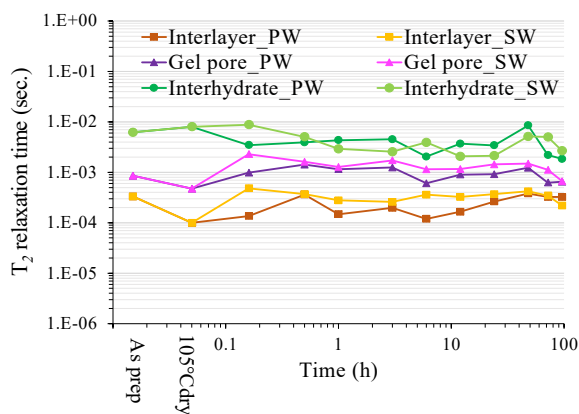


図-12 各成分の横緩和時間 T_2 の経時変化

図-10 に $^1\text{H-NMR}$ Relaxometry の測定結果から、各浸漬溶液の吸水過程の試験体の自由水を、Interlayer, Gel pore, Interhydrate, Capillary の 4 成分に分解したときの Interlayer 及び Gel pore の含水量の総和である Fine pore の含水量と、膨張ひずみの関係を示す。精製水と比べ人工海水では、

Fine pore 内部の水分量に対して、ひずみが大きく、図-8 に示した CR 画像から得られた含水量と画像相関法で得られた膨張量の関係性における精製水と人工海水の膨張量の違いと一致している。また、図-10 に補助線で傾きを示しているが、6h 以降において海水では、精製水と比較すると Fine pore 内の含水量が増加していないにもかかわらず、膨張量が増加している傾向が確認できる。これは、Fine pore 内部の水分量の増加に伴う C-S-H の膨張の感度が異なるか、水分量の変化には依存しない異なる膨張メカニズムが作用していることが示唆された。

図-11 に Interhydrate の含水量と、Fine pore の含水量 (Interlayer 及び Gel pore の含水量の総和) の経時変化を示す。人工海水は SW、精製水は PW と表した。Interhydrate の含水量は、精製水と比較して、人工海水では浸漬直後に大きく増加し、その後の減少が速いことが確認された。Fine pore の含水量は相対的に、精製水と比較して人工海水は、浸漬直後の増加は小さいものの、その後の増加が速いことが確認された。人工海水も精製水も浸漬直後から自由水の総量はほぼ変化していない傾向を含めて鑑みると、精製水と比べて人工海水では、Interhydrate から Fine pore への分配が速い傾向にあると読み取れる。

図-12 に、 $^1\text{H-NMR}$ Relaxometry の測定結果から、各浸漬溶液の吸水過程の試験体の自由水を、Interlayer, Gel pore, Interhydrate, Capillary の 4 成分に分解したときの、Interlayer, Gel pore, Interhydrate の各成分の横緩和時間 T_2 の経時変化を示す。人工海水は SW、精製水は PW と表した。いずれの時間においても誤差の範囲と明確に区別はできないが、人工海水は精製水と比較して、Interlayer, Gel pore の T_2 が大きく、Interhydrate の T_2 が小さく、人工海水への浸漬後の微細構造は精製水と比べて、粗大な空隙 (Interhydrate) の空隙径が小さいと推察される。

つまり、図-11, 12 から読み取れた人工海水の微細構造への浸透による、粗大な空隙 (Interhydrate) の量と径の

減少が、モルタル試験体 CR 画像において観察された海水の内部浸透が抑制される原因であることが示唆された。

4. 結論

本研究では、精製水及び人工海水に浸漬したモルタル試験体の吸水過程を、X 線ラジオグラフィ(CR)画像と、画像相関法を用いて観察し、精製水及び人工海水に浸漬したセメント硬化体の吸水過程を、長さ変化測定と ^1H -NMR Relaxometry によって分析した。以下に得られた知見を示す。

- ・ モルタル試験体の X 線ラジオグラフィ(CR)画像の結果から、人工海水は精製水に比べて浸透速度が遅く、人工海水の吸水が停滞している浸漬 9d 経過時点の水分分布では、極表層では乾燥前の状態に近いが、浸漬面から 25mm 以上では、乾燥前の 30%程度しか吸水していないことが観察された。
- ・ 精製水及び人工海水に浸漬させたセメント硬化体の吸水過程における長さ変化測定より、0.5h 経過以降、人工海水による膨張量が精製水による膨張量を大きく上回り、3d 経過時の膨張量は、精製水では乾燥前の 5 割程度までしか回復しないが、人工海水では乾燥前よりも膨張する傾向が確認された。
- ・ 精製水及び人工海水に浸漬させたセメント硬化体の吸水過程における、 ^1H -NMR Relaxometry を用いた含水量の測定から、浸漬 6h 以降において人工海水では、精製水と比較すると層間水とゲル水の総和が増加していないにも関わらず、膨張ひずみが継続して膨張した。
- ・ 精製水及び人工海水に浸漬させたセメント硬化体の吸水過程における、 ^1H -NMR Relaxometry を用いた含水量の測定から、精製水と比べて人工海水では、粗大空隙に入った人工海水が層間からゲル空隙へ再分配される傾向が早いことが確認された。

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 JP22H01637, JP22H01584, JP23H00203 の助成を受けた。原稿執筆においては、名古屋工業大学京川裕之准教授より有益な意見をいただいた。ここに記して深甚なる謝意を示す。

参考文献

- 1) Hall, C. et al. Water anomaly in capillary liquid absorption by cement-based materials, Journal of Materials Science Letters, Vol.14, pp.1178–1181, Jan.1995
- 2) Taylor, S.C. et al.: Anomalous water transport properties of Portland and blended cement-based materials, Journal of Materials Science Letters, Vol.18, pp.1925–1927, Dec.1999
- 3) Washburn, E. W.: The dynamics of capillary flow, Physical Review, Vol. 17, pp.273-283, Mar.1921
- 4) 金子泰明ほか：海水中のイオン種がモルタル中の水分浸透に与える影響，セメントコンクリート論文集，Vol.72, pp.189-196, 2018
- 5) Zhuang, S., Wang, Q., Zhang, M.: Water absorption behavior of concrete: Novel experimental findings and model characterization, Journal of Building Engineering, Vol.53, pp.104602, 2022
- 6) Kurihara, R., Maruyama, I.: Surface area development of Portland cement paste during hydration: Direct comparison with ^1H -NMR relaxometry and water vapor/nitrogen sorption, Cement and Concrete Research, Vol.157, pp.1-16, Jul.2022
- 7) Vinš, V. et al. : Surface tension of seawater at low temperatures including supercooled region down to -25°C , Marine Chemistry, Vol 213, pp. 13-23, 2019
- 8) Chen, S.F. et al. : Viscosity of sea water solutions, Desalination, Vol 13, pp. 37-51, 1973
- 9) Lukovic, M. et al. : Moisture movement in cement-based repair systems monitored by absorption, Heron, Vol. 62, pp. 21-45, 2017
- 10) KIM Suji ほか：X 線 CR 画像と画像相関法を用いたコンクリートの水分移動の影響評価，コンクリート工学年次論文集，Vol. 45, No. 1 pp.460-465, 2022
- 11) Muller, A.C.A.: Characterization of porosity C-S-H in cement pastes by ^1H -NMR, Lausanne, EPFL, 201
- 12) Chen, S.F. et al. : Viscosity of sea water solutions, Desalination, Vol 13, pp. 37-51, 1973