

建築材料と水分の基礎

多田眞作

1 材料の中の水分の状態

- (1) 材料はなぜ水を吸うのか
- (2) 表面の親水性
- (3) 吸着水とは何か
- (4) 吸着水の移動
- (5) 水分の化学ポテンシャル
- (6) 化学ポテンシャル概念の利用
- (7) 毛細管力とは何か
- (8) ケルビン・ラプラスの式
- (9) 平衡含水率

2 水分の移動と材料の劣化

- (1) 吸水のミクロ的イメージ
- (2) 浸透圧と分離圧
- (3) なぜ乾燥収縮は生じるのか
- (4) 凍害のメカニズム
- (5) アルカリ骨材反応
- (6) 炭酸化とイオンの移動
- (7) 塩害と鉄筋の腐食

1 材料の中の水分の状態

(1) 材料はなぜ水を吸うのか

タオルで汗を拭いたり、乾いたコンクリート路面が水を吸い込んだりする吸水現象は、我々の廻りで日常的に起こっています。水が自発的に材料内部に移動する事実は、水にとって材料内部が安定できる場所だからでしょう。ここで言う水とは、コップの中の水のように、自由な水面を持った、混じりけのない水のことで、そして材料内の水は、もはやこの条件を満たさない、拘束された水ということになります。材料が水を吸い込む現象は、この様な拘束された水が、自由な水を呼び込んで安定しようとする様子を示しているのです。

材料が空気中の湿気を取り込む吸着現象は、吸水現象とは違って目に見えませんが、やはり空気中の水分が、より安定した材料内部へと吸着される現象です。吸着による移動量が吸水に比べて小さいのは、気相と液相の密度の違いももちろんありますが、移動のための力に差があるからです。コップの水は放っておけば蒸発（空気中へ移動）してしまうことから分かるように、室内では気相の方がより安定です。材料中の水と空気中の水とはどちらが安定かは一概にいえませんが、吸着が生じていれば材料側が安定、脱着が生じていれば空気中の水の方が安定であることが分かります。つまり水分の安定の程度は、吸着が生じているときには

コップの水 < 空気中の水分 材料中の水分

ということになります。そしてその差が移動のための力となっているのです。

実はこの安定の程度、あるいは移動のための力は、後で述べる水分の化学ポテンシャルという概念により、定量的に取り扱うことができます。

(2) 表面の親水性

表面物理や界面化学などの名を持った学問分野があることから分かるように、表面は凝縮系と環境の間を取り持つ独自の領域を形成し、材料と環境の相互作用が行われる重要な場となっています。材料が吸湿・吸水するためには、固体表面が水分に対し適度に親和性が良いことが必要です。長期間大気中で利用されている通常材料では、固体表面に水素原子をもった極性官能基が存在することが多いはずで、この様な水素原子は電氣的陰性度の大きな酸素、窒素、などと水素結合を形成しま

す。水分子と水素結合が可能な表面官能基として水酸基 (-OH)、アミノ基 (-NH₂)、カルボキシル基 (-COOH) などがあり、特にほとんどの無機の建築材料では珪素に結合したシラノール基 (Si-OH) があるはずです。

水素結合された水分子は100 以上でないと脱着しないので、このように固体表面と直接水素結合した結合水は吸放湿に直接に関与するわけではありませんが、さらにこの上に水素結合を許し、吸着水膜が形成されるための下地となります。この様に材料表面に吸着水膜が存在するための前段階として、水素結合を形成する表面官能基が不可欠なのです。つまり、材料内部の水にも水分の安定の程度に差があり、

吸着水 < 結合水 < 水和物内部の水

という順になっています。そしてこの様な吸着水膜は、吸放湿性をはじめとする水分の移動に重要な役割を果たしています。

(3) 吸着水とは何か

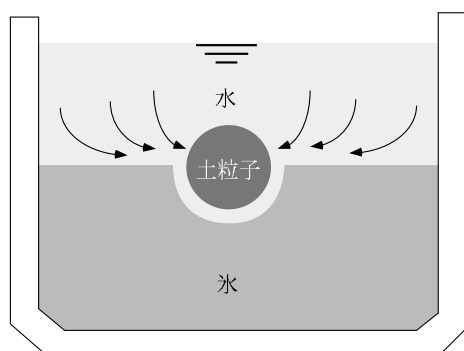
吸着水膜は一般に非常に薄く、固体表面から分子間力や静電力を受けています。材料がコップの水のような自由水と接したときには、ミクロの表面ではこの薄い吸着水と、膜厚が無限に厚い自由水とが接することになるのです。自由水が吸着水に引かれる力、すなわち移動のための力は、この膜厚の差に関連しています。決壊したダムから水が流出する様子を想像して下さい。その勢いは拡散というよりも対流というべきものです。同じように、材料の内部に、吸着水膜の厚さの違いがあれば、水分はこの膜厚差を解消するように動き、ついにはすべての吸着膜厚は一定となってどのような水分移動も起こらなくなります。

粘性土や硬化セメントペーストなどコロイド系では、吸着水は粒子の間を結束し、荷重を伝達し、氷点下30 でもかなりの部分が凍結しません。陶磁器の制作に関わる粘土の整形性はこの吸着水と密接な関係があり、粘土-水系という名のもとにセラミックス科学の分野で研究が行われています。しかし、吸着水が自由水に比べて比重、粘性がどのように異なるのかはまだはっきりしていません。固体表面からの拘束が強いために、モビリティが低いように想像される吸着水が、実は極めて早く移動すると確信したのは土壌の凍結を研究している人たちでした。

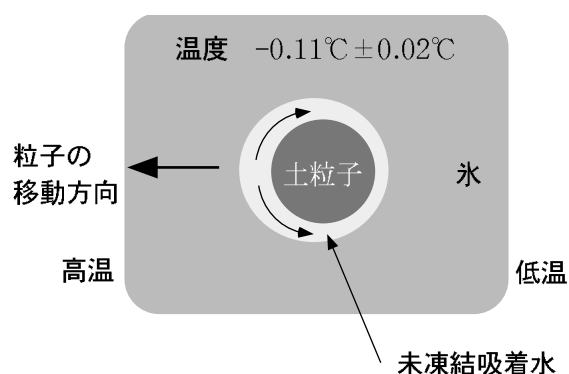
(4) 吸着水の移動

凍結した土壌の中にアイスレンズという巨大な氷晶が生成され、軽量の構造物に損傷を与えるほど地盤を上昇させるのが凍上現象です。霜柱もそれに近いものですが、粘土、シルト、ロームなどの比表面積の大きな粘性土にしか生じないのが特徴です。コルテは1962年に次のような実験の結果を発表しました。彼は水槽に土粒子を沈め、底部から冷却してやると、凍結面が土粒子を乗せて上昇するのを観察しました。凍結条件下でさえ土粒子表面と氷の間の吸着水は凍らず、しかも凍結により失われる水膜を補償するように未凍結部分から急速に水分が移動しているのです。ヘキストラとミラーが1967年に発表した実験結果は、より精密なものでした。彼らは薄い氷の中にガラス粒子を入れ、水平方向にわずかな温度勾配を与えて氷の中にあるガラス粒子の移動速度を測定しました。ガラス粒子の廻りには未凍結の吸着水膜があるのですが、低温側の膜厚が常に薄いため、高温側から吸着水が継続的に移動し、その結果ガラス粒子は高温側に向かって移動したのです。

このような凍結中の水分移動には温度勾配による駆動力も加わっていますが、基本的に吸着水の膜厚差を見かけの駆動力とする流れが生じているということが出来ます。先ほど述べたようにその駆動力は、化学ポテンシャルという量によって定量的に取り扱うことが出来ます。



コルテの実験



ヘキストラ・ミラーの実験

(5) 水分の化学ポテンシャル

化学ポテンシャルの定義は、物質1モル当たりのギブス自由エネルギーということになっています。物質が潜在的に仕事ができる能力のことですから、基準の取り方、表現は様々ですが、吸湿・吸水に関わる水分に関しては自由水を基準にした相対湿度による表現が適当でしょう。それは温度 T 、水蒸気圧 P の1モルの水蒸気を等温可逆的に圧縮して、その温度における飽和水蒸気圧 P_s にいたるまでに行なわれる仕事 W に等しく、

$$w = - \int_P^{P_s} V dp = RT \int_{P_s}^P \frac{dP}{P} = RT \ln(P/P_s) = \mu_g,$$

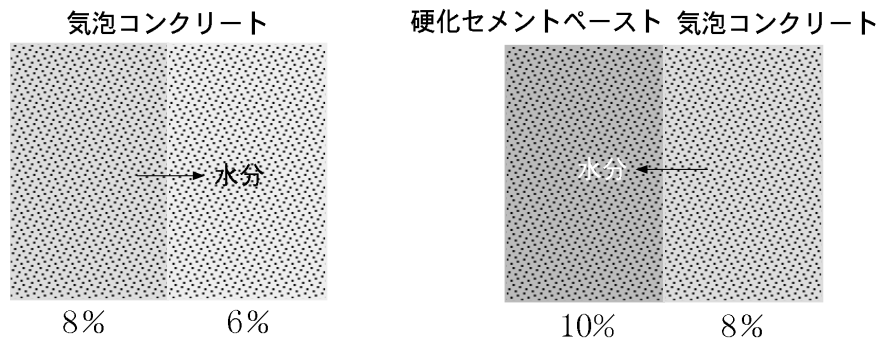
と表わすことができます。ここでRはガス常数、Vは系の体積を示し、P/Psを100倍したものは相対湿度です。熱力学的平衡状態では各相の化学ポテンシャルは等しいので、相対湿度から気相水分の化学ポテンシャル μ_g を知れば、平衡状態にある材料中の吸着水の化学ポテンシャル μ_w もまた分かります ($\mu_w = \mu_g$)。この場合、 μ_w は同じ温度で自由な水面を有する純水を基準としてそのレベルからの低下量を示していることに注意しなければなりません。先ほどのコップの水のような自由水は、その水面上の蒸気圧はPsになるので、基準値は当然ゼロですが、蒸気圧Pの湿り空気では基準値からの差は $RT \ln(P/P_s)$ で計算される負の値になります。またこの様な空気と平衡している材料内の水分（吸着水）の化学ポテンシャルも $RT \ln(P/P_s)$ で計算する事が出来ます。つまり、この様な吸着水は、自由水に対して潜在的に $RT \ln(P/P_s)$ だけの仕事をする能力を持っているのです。

(6) 化学ポテンシャルの利用

化学ポテンシャルの概念は大変に抽象的で取付きにくいのですが、材料と水分を考える上でどうしても避けて通ることの出来ないものです。水分の化学ポテンシャルの概念を導入することによって、計り知れない利点があるからなのです。まず、

平衡状態では、物質の相によらず一定であること。水ならば、液水、水蒸気、氷の化学ポテンシャルは平衡状態で皆同じと言うことです。このことは、空気の相対湿度を測定すれば、その空気と平衡した含水率を持っている材料内の水分の化学ポテンシャルも容易に測定できるということになります。

物質移動の本質的な駆動力であること。体積基準の含水率が8%と6%の同じ気泡コンクリートが接している場合、水分は含水率の高い方から低い方へと移動するのは明らかです。では、含水率8%の気泡コンクリートに含水率10%の硬化セメントペーストが接している場合、水分はどちらに移動すると思いますか？答えは、気泡コンクリートからセメントペーストに移動する、なのです。含水率を見かけの駆動力と見なせるのは、この様に同一材料においてのことであり、異種の材料間における移動の方向を判断することは出来ません。化学ポテンシャルの概念を導入することにより異種材料間だけでなく、土壌水分 植物の根による吸水 葉からの蒸散というように媒質、相を問わない、統一的な水分移動の検討も可能になります。



(7) 毛細管力とは何か

水面に立てた細いガラス管の中を水が上昇する現象は毛細管現象として良く知られています。そして細い管ほど水が高く上昇することも疑いの余地がありません。材料はなぜ水を吸うのかの説明には「材料は毛細管を含むからだ」と答えればそれで終りなのではないでしょうか。

大学の物理化学の教科書には、必ず毛細管力の説明が出てきます。毛細管力の起源として、化学ポテンシャルなどを持ち出すまでもなく、水の表面張力と曲率だけでシンプルに証明されています。しかし、ここで出てくる表面張力の単位が、 dyn/cm であり、物理的な意味が「液体の表面のどの部分でも単位長さの線分を考えたときにそこに加わる張力」という説明には何か釈然としないものがあります。表面張力の単位は dyn/cm よりも erg/ の様に書くべきで、こうすれば表面張力が界面自由エネルギーであることが良く分かります。そして、毛細管現象もやはりこの様なエネルギーが仕事に変換されている現象であることが想像できるでしょう。太いガラス管では水面は全体としては上昇せず、管壁と水が接するところで水面がわずかに上に引き上げられている様子もしばしば見ることが出来ます。管が細くなり、管壁が接近してくれば水面は全体として上昇するようになります。従って、毛細管による水面の上昇高さを問題にする際には、毛細管の半径を考慮することが必要ですが、毛細管力の起源に関してはこの管壁が自由水を引っ張り上げるところに注目する必要があります。ここではガラスの表面にある吸着水が自由水を引き上げ、重力による逆方向の力と釣り合った状態を見えています。引き上げる力が極端に強い場合がTears of wineという現象で、清浄なワイングラスの管壁を濃いワインが伝い登り、液滴となって残る現象です。これは毛細管が無くても生じる毛管現象？の例で、表面張力の差が駆動力となるマランゴニ効果と呼ばれるものです。

(8) ケルビン・ラプラスの式

毛細管が水を吸い込む力は一般に圧力差で表現されています。その力はラプラスによって毛細管の半径 r 、表面張力を σ とすれば $-2\sigma/r$ であることが示されています。この圧力差は r が無限に大きい毛細管の中の水（つまり自由水）に対して半径 r の毛細管の中の水が持つ、負の圧力ということになります。この負の圧力の意味は自由な水に接したときに受ける圧力、つまり水が水に対して有する圧力であり、他の物質にはそのままでは圧力が及ばないのです。

毛管張力という誤解を招きやすい呼び名がありますが、この負の圧力を張力と考えるのは正しくありません。特に、相対湿度が低下したときに材料に生じる収縮（乾燥収縮）の説明として、この張力が原因とする説があります。この説は、乾燥して r が小さくなるに従い、曲率を持った水が両側の材料を引っ張るというものです。この考えを進めれば、乾燥が進んで水分がなくなれば材料は急に膨張する事にもなりかねません。この様な説をとりたくなるのは、ケルビン・ラプラスの式によって、この負の圧力が相対湿度に関連付けられているからなのです。

ケルビン・ラプラスの式とは、ラプラスの式による負の圧力が、化学ポテンシャルの差によって生じる圧力に等しいことを主張するもので、当初ケルビンによって水面が凸である場合、つまり液滴について導かれたものです。

$$RT \ln(P/P_s) / v = -2\sigma / r$$

ここで v は水のモル比容です。水分移動に関してこの式は重要な意味を持っています。つまり、水蒸気が材料内に取り込まれる際、当初吸着によって増加する水分は吸着水膜を厚くして行きますが、半径 r の円筒形の穴があればそこに吸着水膜と平衡を保って凝縮して存在できるということです。空隙の大きさが広い範囲に分布する材料では、相対湿度の増加に従い、空隙内に水が凝縮して吸湿量が増大します。

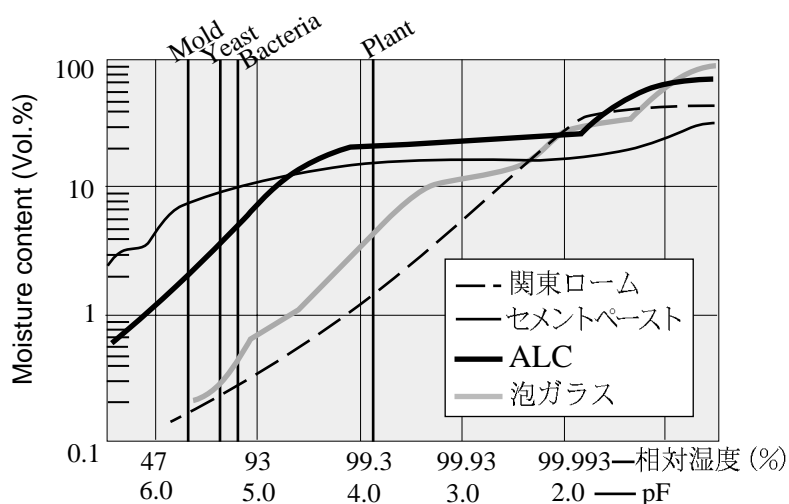
(9) 平衡含水率

コップの水はやがて蒸発しますが、砂漠の砂でも若干の水分を保持しています。この事実は、相対湿度が100%以下でも蒸発することなく、液体の水である方が安定な状態が材料の内部にあるということです。その理由は、固体表面からの力が水分子の化学ポテンシャルを低下させるためであることはすでに述べました。それぞれの相対湿度に応じて決まる材料の含水率は平衡含水率と呼ばれ、材料の水分特性の中でもとりわけ重要な関係です。

相対湿度からその湿度と平衡する材料内の水分の化学ポテンシャルが分かれますか

ら、平衡含水率は、材料の含水率とその水分が有するエネルギーの関係を示します。土壌物理ではこの関係は土の含水比と土の吸引圧 pF の関係である水分特性曲線として知られています。この pF は化学ポテンシャルを水柱高さ (cmH_2O) に換算したものの常用対数値で、Schofieldによって1935年に導入されました。 pF 値によって土の種類を問わず、さらには植物も含めて吸水力が比較できます。例えば、 $pF=4.2$ は植物の種類を問わずに定まる永久しおれ点として知られ、この pF 値以上の含水率の土からは植物は吸水できないことになります。

食品工学の分野で利用される水分活性は食品と平衡する相対湿度のことで、ここでも媒体によらない吸水力が表現されています。微生物の生育条件に対応するため食品衛生上極めて重要な概念です。ある微生物種に対して、食品の種類によらない、生育可能な最低の水分活性値が定まってしまうというのは驚くべきことで、1949年頃から経験的に知られており、Scottによって1953年に決定的に証明されました。このように材料の平衡含水率を求めることによって、材料の含水率が分かれば、その材料中あるいは材料の上にどのような微生物が繁殖でき、またどのような植物が生育できるのかも判定できるのです。さらにALCにモルタルを塗っても脱水されないために、ALCの含水率をどのように調整すればよいのか、粘土に接する基礎コンクリートは脱水されるのかといった問題を解くためにも、平衡含水率の測定が不可欠なものであることが分かります。



硬化セメントペースト、ALC、泡ガラスの水分特性曲線

2 水分の移動と材料の劣化

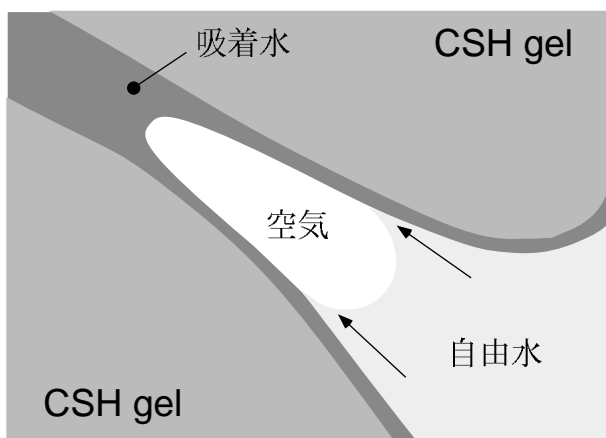
以上で材料の細孔構造と水分に関する基礎概念を解説しました。次にこれらをふまえて、実際の材料に生じる劣化の問題を考えていきます。まず、再び「材料はなぜ水を吸うのか」という問題を考えてみます。

(1) 吸水のミクロ的イメージ

吸着がある程度進むと吸着水は細孔表面に広がり、自由な平面を形成するようになります。そして何らかの理由で膜厚が変化すると、ただちに表面の流れ、つまり膜厚を均一化するような、表面に平行な流れが生じます。この駆動力は化学ポテンシャルの異なる同一溶媒間に働く浸透圧と同じものです。

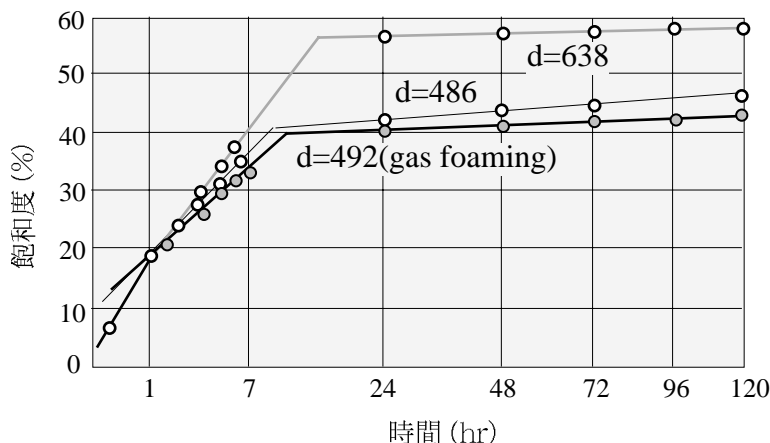
この圧力は次のように表されます。温度 T の吸着水の表面の水蒸気圧が P_1 であるとし、前に述べたように、この蒸気圧は温度 T の飽和水蒸気圧を P_s よりも小さいのです。この相対湿度 $(P_1/P_s) \times 100$ で平衡した含水率を有する材料が自由水（その表面の水蒸気圧は P_s です）に接したとき、吸着水膜に生じる圧力差は $RT \ln(P_1/P_s) / v$ となり、この駆動力で材料は吸水することになります。ここで R はガス常数、 v は水分子のモル体積です。毛細管による吸水のミクロな領域の想像図を示します。このように吸水現象は、見かけ上は含水率という一種の濃度差を駆動力とする拡散現象のように見えますが、ミクロ的には固体表面の体積流で、その流量は大きく、材料は急速に飽水状態になってしまいます。

しかし、良くみると固体の表面を添うような、吸着水の移動が先行して生じるため、図の中に白色で示されている空気は細孔の中に置き去りにされる傾向があることが分かります。この様に細孔水の中に閉じこめられた気泡はエントラップドエアと呼ばれています。このため吸水が生じても材料全体がすぐに飽水状態にはならず、エントラップドエアが系外に脱出する時間、あるいは細孔水の中に溶解する時間が全体の吸水速度を支配するようになります。特に空気連行剤を使用して大きな気泡をマトリックス中に分散



吸着水による自由水の吸水

させた硬化セメントペーストや、軽量化を意図してさらに大量の気泡を導入したALCでは、図に示されるように吸水速度の変化は明瞭に現われてきます。ただ直径 $30\mu\text{m}$ 以下の空気泡は表面張力の影響で急速に溶解するので、材料によってはエントラップドエアの影響はわずかです。



各種のALCの吸水速度

(2) 浸透圧と分離圧

物理化学で学ぶ浸透圧は、半透膜で仕切られている濃度の異なった溶液間に溶媒の移動が生じないように高濃度側にかけて、釣り合うことこの出来る圧力、といった風な定義になっていると思います。無機建材の内部に半透膜のようなものがあるとは思えませんが、それでも吸水現象が浸透圧によるものというのはなぜでしょうか。浸透圧の定義ををもう少し広げて、化学ポテンシャルの異なった溶媒が接しても移動が生じないように釣り合わせるための圧力、と考えてみます。そうすると先程の吸着膜厚差を見かけの駆動力とする吸着水の流れは浸透圧の差による流れと考えることが出来ます。

純粋な水に対して、何らかの溶質を含んだ水はその濃度に応じて一般に化学ポテンシャルが低下します。この場合は、溶けている物質との相互作用によって溶媒である水の自由エネルギーが低下するわけです。これに対し、吸着水膜では、固体表面との相互作用によって水の化学ポテンシャルが低下するという違いはありますが、自由な水を基準にしてその差が吸水力となることに変わりはありません。

コロイド分散系の安定性理論などで有名なロシアの化学者Derjaguinは吸着水膜の性質を詳細に検討し、水分子に影響する固体表面の力を分子間力や静電力などに分類しました。この様な諸力は固定表面からの距離の関数となるため、吸着水膜の中では化学ポテンシャルの低下の程度に分布が存在することになります。しかし、吸着水膜の表面付近の水が、より化学ポテンシャルが低下している吸着水膜内部の水に引かれてそちらに移動するわけにもいきませんので、結局吸着水膜の中には圧力分布が存在すると考えざるを得なくなります。この様な圧力は分離圧と呼ばれていますが、先程のように浸透圧を一般的に定義するなら、分離圧も浸透圧に含まれる概念であることが分かります。

このような浸透圧又は分離圧は水分子が水分子に対して相対的に有する圧力なので、それ以外の物質には及びません。つまり、吸着水膜の中に分離圧（の分布）が存在するからといって、固体がその圧力を受けているわけではありません。しかし、空隙が次第にせばまり、くさび型をしていたらどうなるでしょう。くさびの比較的奥にある吸着水は、その隙間の大きさ以上の膜厚を形成することは出来ません。そしてくさびの入り口に近い場所で十分な膜厚を形成している水は、奥にある吸着水に圧力を及ぼすこととなります。この圧力は隙間を形成している固体にも及び、そのくさびを引き離す様に作用すると考えられます。コンクリートの物性に関する数々の独創的な研究を残したPowersはこの圧力を分離圧と呼び、コンクリートの寸法変化の基本的な原因として位置づけています。ここで、二つの分離圧が登場しました。これらは内容的に異なる概念であるにも関わらず類似した状況で使用され、その結果混乱を招くことがあると考えられるので、以後、浸透圧で統一していきます。

(3)なぜ乾燥収縮は生じるのか

乾燥収縮のメカニズムでしばしば援用される毛管張力説は、なんら物理的な根拠のないものであることは前にも述べました。しかし、実験結果とはそれほど大きく違います。その理由は毛管張力説と云いながらも実は分離圧説（ここでは浸透圧）を採用しているからなのです。

国内で議論される毛管張力説の基礎式は、先程のケルビン・ラプラスの式の左辺の圧力、つまり分離圧 $RT\ln(P/P_s)/v$ を残し、これがひずみに比例するという形になっています。

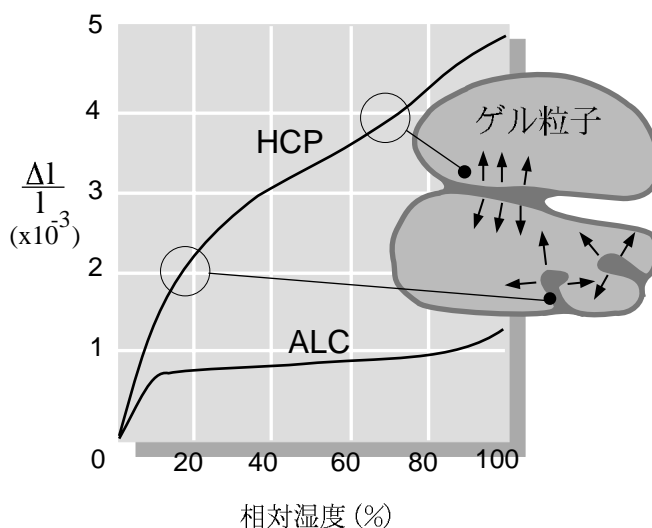
$$RT\ln(P/P_s)/v = -E(\Delta L/L)$$

ここで $\Delta L/L$ はひずみ度、 E は一種の弾性係数です。乾燥収縮の実験では実際にメニスカスの曲率 r を測定することは困難なので、相対湿度と長さ変化が測定されることが多く、いつのまにか分離圧が使われ、長さ変化と対比させられているわけです。

それでは、分離圧説だけで乾燥収縮を十分に説明できるのでしょうか。Powersの意味での分離圧は直感的に理解し易いものですが、乾燥が進行し分離圧が減るに従い矛盾が生じます。吸着膜厚が十分に小さくなって隙間に充満することがなくなり、片面が自由な表面をもつようになれば、それ以上収縮は生じないはずですが、実際にはかなりの収縮がしばしば観察されています。Wittmannによるミュンヘン

モデルはこの部分の収縮の理由を、ゲル粒子の表面エネルギーが水分の吸着によって変化し、ギブス-バンガムの式によりゲル粒子そのものが膨張、収縮するためとしています。従ってミュンヘンモデルは、細孔が充満してPowersの言う分離圧が生じる比較的高い相対湿度の領域における機構と、吸着水膜が自由な表面を有する低い相対湿度領域の機構とが図に示すように共存する立場をとっています。

しかし、ゲル粒子そのものも内部に拘束された構造水を有する以上、表面に吸着されたより化学ポテンシャルの高い水からは浸透圧を受け、自由な空間を伴っていないために静水圧が発生すると考える方が自然です。この立場からはセメント硬化体の体積変化を生じさせる要因は浸透圧のみであり、収縮とはセメント系材料そのものの弾性により材料が本来の寸法に戻ろうとする力で、これが浸透圧と釣り合



乾燥収縮のメカニズム（ミュンヘンモデル）

うことにより寸法が決まるものと考えられます。従って乾燥収縮をコントロールしているものは溶媒である水の化学ポテンシャル（これは気相水分の化学ポテンシャル $RT\ln(P/P_s)$ に等しい）であり、乾燥で失われる水分量ではないこととなります。乾燥収縮は可逆的な寸法変化で、これ自身劣化とはいえません。しかしコンクリートの場合は硬化セメントペーストだけでなく、骨材、鉄筋の複合した材料であり、さらに部材としての形状効果などもあって齊一な寸法変化は一般に困難ですから、硬化セメントペースト部分の収縮に伴う応力が生じひび割れが発生します。

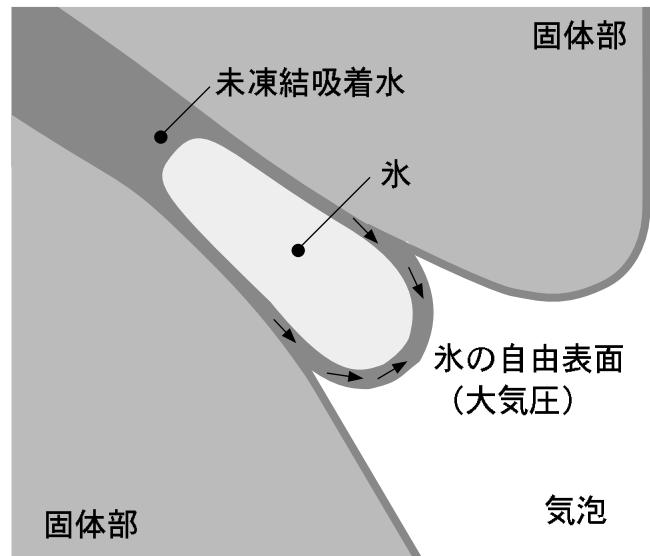
(4)凍害のメカニズム

セメント系材料中の水は固体表面に近づくに従い化学ポテンシャルが低下するので熱力学的な凝固点降下が生じます。その結果、自由水が凍結する温度以下になっても未凍結状態の吸着水膜が存在しています。ALCでも6分子層までの吸着水が-35程度の凝固点降下を生じる現象が見られます。温度が降下するに従い、固体表面からの影響の少ない水から氷結が始まり、硬化セメントペースト部では次ページの図のようにHCPゲル、氷、未凍結吸着水とが共存するようになります。前記の分離圧を及ぼしている細孔水や、HCPゲル中の構造水に対し静水圧をかけていた吸

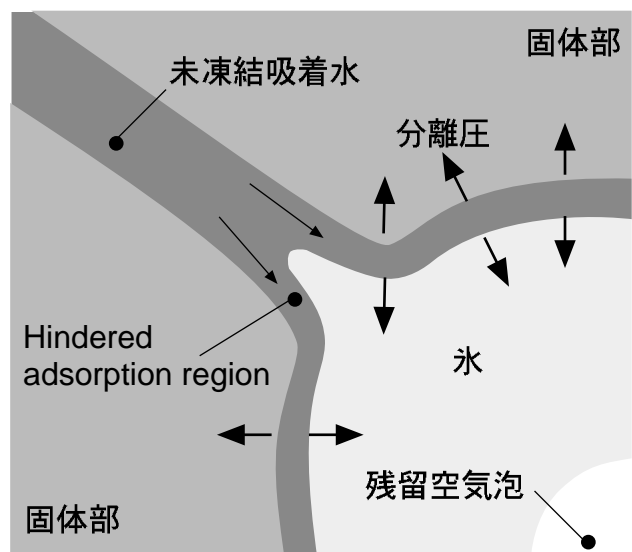
着水の一部が氷に変わるので、氷が自由に成長できる範囲では乾燥収縮と同様の機構が働きHCPゲルは収縮すると考えられます。耐凍結抵抗を向上させる目的で4%程度の空気をコンクリート混練時に連行させ、気泡としてセメントペースト中に分散させる手法は、このような体積変化を許容する場を意図的に提供するものと云えます。

この凍結時の収縮現象は平均気泡間距離を変えた飽和に近い含水率の硬化セメントペースト、あるいは含水率を様々に変化させた硬化セメントペースト、ALCの凍結時の長さ変化測定の際にしばしば観察されるものです。この時、未凍結水はHCPゲル粒子と氷との間の通路を移動し、大気に開放されていて大気圧が維持できる氷表面の吸着水膜に到って凍結するのではないかと考えられます。

しかし含水率が高い場合、水分がHCPゲルの細孔だけでなく気泡の中にも存在するようになると、この気泡中の水がまず凍結します。そして氷と大気との間にあった吸着水膜は細孔中に存在する他の未凍結水と隔絶してしまいます。そして図に示されるように、氷とHCPゲル粒子との間に前記のPowersの分離圧と同様な状況が出現し、未凍結水がこの隙間を押し広げるような静水圧をかけ、その結果コンクリートは損傷を受けるものと筆者は考えています。



気泡付近の自由な氷の生成

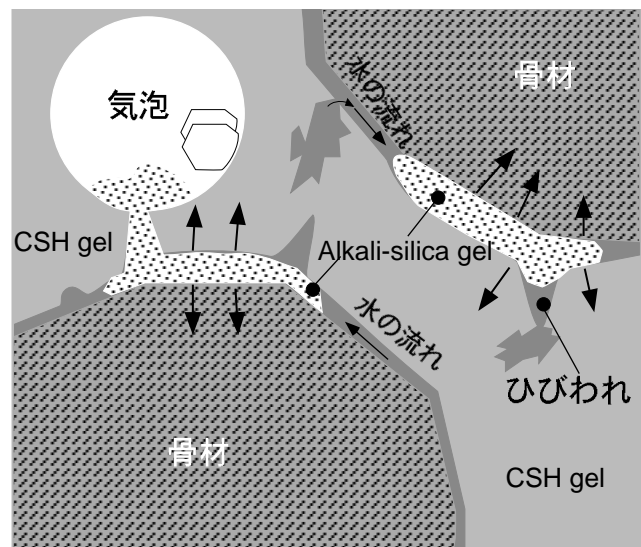


氷の生成に伴う分離圧の発生

(5)アルカリ骨材反応

ある種の骨材が含むシリカの中には、シロキサン結合による四面体構造が乱れ、反応性の高いものがあります。通常シロキサン結合が切れている部分は水和され、シラノール基が形成されているので、反応性のシリカではこのような弱酸性のシラノール基が比較的豊富に存在します。セメントに由来するアルカリ金属イオンは高濃度のOH⁻イオンの存在下でシラノール基を中和し、アルカリシリカゲルを分離させます。セメント硬化体と骨材との界面に生成したこのアルカリシリカゲルは含有する水分の化学ポテンシャルを著しく低下させ、より自由な周囲の水分を吸収する傾向を持つようになります。そして図に示すようにゲルの重合度および周囲の拘束の程度に応じて静水圧を発生させます。この局所的な膨張がコンクリート部材レベルではしばしばひびわれとなって現れるのです。

アルカリ骨材反応と凍害が共通する点は、氷もしくはアルカリシリカゲルという新しい生成物が材料中にあとから出現し、いずれも周囲の水分より低い化学ポテンシャルの水分を含むということです。その結果、周囲の水分は氷又はアルカリシリカゲルへと向かう傾向をもち、それまではHCPゲル内部の、拘束され、より化学ポテンシャルの低下した水分へ向けられていた浸透圧は低減されることとなります。氷が空隙中の気相と界面を有する場合、あるいはアルカリシ



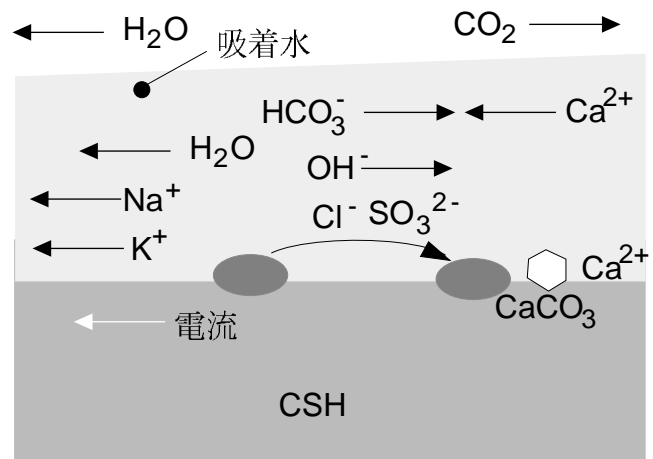
アルカリシリケートゲルの生成による分離圧

リカゲルの重合度が低く、ゾルとして拡散したり、空隙を伴って自由な体積変化を生じることができる場合などには材料はむしろ収縮するでしょう。硬化セメントペースト中の気泡の中に氷やアルカリシリカゲルが析出し、静水圧が緩和されることはよく知られています。しかし氷もしくはアルカリシリカゲルの体積変化が拘束されるような条件が加われば材料は膨張し、ひびわれ等の劣化につながることになります。

アルカリ骨材反応と凍害では、このようにセメント系材料の外部から劣化因子が侵入するのではなく、HCPゲル-骨材-水系の中で水分のミクロ的な移動が生じ、浸透圧が変化することが劣化の原因となっているように思われます。

(6)炭酸化とイオンの移動

通常の使用環境における硬化セメントペースト-炭酸ガス系の安定相は石英（クォーツ）、炭酸カルシウム（カルサイト）、水酸化アルミニウム（ギブサイト）なので、主要水和生成物のHCPゲル及び水酸化カルシウムは、いずれは炭酸ガスによりシリカゲル、カルサイト、水に分解されアルカリ性を消失することになります。このことがコンクリートに補強鉄筋保護の役割を失わせ、構造物のサービスライフの終結とみなされています。そこで炭酸化の問題はアルカリ性を消失する程度の問題、即ち中性化の問題として捉えられてきました。このため、炭酸化の物理化学的機構は必ずしも明らかではありませんでしたが、最近小林教授のグループが炭酸化に伴う細孔水中のイオンの役割をつぎつぎに明らかにしました。即ち、硬化セメントペーストの炭酸化反応は細孔水中の炭酸イオンとカルシウムイオンとの溶液反応であること、反応速度はカルシウムの溶解度に関わる細孔水のpHに支配され、アルカリ金属イオンの補給により高pHが維持され反応が継続することなどです。さらに、図に示すように、炭酸化反応によりフリーデル氏塩として固定されていた塩素イオン、エトリンガイトとして固定されていた硫酸イオンなどが解離し炭酸イオンなど他のアニオンと共に内部の未炭酸化領域へ移動すること、アルカリ金属イオンはこれらと逆の方向に移動することも明らかにしました。以上のことから、鉄筋の腐食に関する重要な促進因子である塩素イオンがこのような挙動をとる以上、従来のかぶり厚さの中性化時間でサービスライフを判断することは危険であることがわかります。また速度式を計算するために必要なイオンの拡散係数の測定についても、溶媒である水分、対イオン、電気などの流れのカップリングを考慮する必要があります。

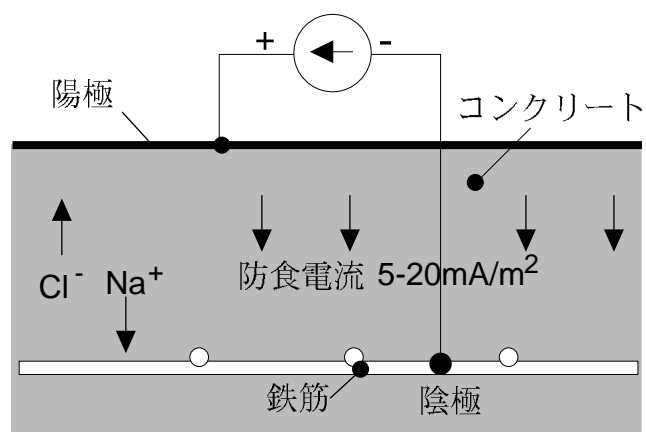


吸着水膜の中の結合した物質移動

(7)塩害と鉄筋の腐食

塩分の取り切れていない海砂を使用したり、海岸から遠くない場所のコンクリート構造物には、材料中に固定出来る以上の量の塩素イオンが進入し補強鉄筋の腐食に決定的な影響を与えることがあります。塩素イオンが多量に存在するコンクリート

を腐食から保護する唯一の手段は陰極防食であるといわれています。陰極防食は図に示すように、コンクリート表面付近に陽極を設置し、コンクリート内部の鉄筋を陰極としてこの間に防食電流(CP current)を流すものです。この防食電流により鉄筋が保護されるばかりでなく、電解質、とくに塩素イオンなどのアニオンは陽極へ駆動され、鉄筋から遠ざけられます。実に積極的な防食方法といえます。



防食電流に伴うコンクリート中の物質移動

コンクリート構造物への陰極防食は米国で多数の実績が有りますが、我国では適用事例はまだ少ないようです。しかし今後そのニーズは高まるものと予想され、電気及び溶媒の流れに伴う各種のイオンの移動を十分に理解しておく必要が生じると考えられます。

以上、建築材料と水分の関わりを理解する上で基礎となる概念の説明を行い、これに基づいて建材の劣化現象の解釈をしてきました。

従来、学会などの学問の世界では、乾燥収縮、凍害、アルカリ骨材反応等はテーマ別に研究が行われて来ましたので、一般技術者にはこれら相互のつながりが分かりにくかったのではないかと思います。しかし、水分を軸にして、とりわけ水分の化学ポテンシャルと言う概念を援用することにより、建材の劣化現象に対してある程度の見通しが拓けたのではないかと思います。

とはいっても、現実には起こることは常にそれまでの想像を超えるものがほとんどです。現場で発生した諸問題への適切な対応策、劣化を事前に回避するための設計への反映などにこの様な考え方が少しでも役に立てれば幸いです。