

論文

[1086] コンクリートの透気性状と酸素および塩素イオンの拡散性状に関する研究

氏家勲\*1・檜崎正尚\*2・長瀧重義\*3

1. はじめに

鉄筋コンクリート構造物のかぶりの重要な役割の一つは酸素、塩素イオンあるいは炭酸ガスなどの劣化因子の侵入の制御である。劣化因子の侵入の程度は構造物が置かれる環境条件に加えて、コンクリートの品質、特にコンクリートの密実性に依存する。従って、コンクリートの密実性を定量的に評価する方法や評価値を確立することは鉄筋コンクリート構造物の耐久性設計において重要である。コンクリートの密実性を評価する方法の一つに透気試験があるが、鉄筋コンクリート構造物の劣化因子の侵入は一般に拡散により引き起こされている。しかしながら、透気と拡散ではその駆動力において圧力差と濃度差の違いはあるものの、どちらもコンクリート内部の空隙構造の物理的性質に密接に関係する。

そこで、本研究は鉄筋コンクリート構造物の耐久性設計に資することを目的に、酸素および塩素イオンのコンクリートへの侵入を取り上げ、水セメント比と単位水量を変化させたコンクリートの酸素および塩分拡散係数を測定し、これら拡散係数と同時に求めたコンクリートの透気係数との関係について円筒モデルを用いて検討を加え、透気係数より酸素および塩分拡散係数を予測することを試みた。透気試験を取り上げた理由は、1)透気係数が物質の侵入に関与する貫通細孔量の目安であること[1]、2)実構造物において透気性を計測する方法が提案されていること[2]、3)拡散試験や透水試験に比べて供試体の制約が少なく簡便であること[3][4]、などである。

2. 実験概要

表-1 コンクリートの配合およびスランプと空気量試験結果

2.1 使用材料および配合  
本実験では普通ポルトランドセメント(比重3.15)を用い、細骨材には鬼怒

配合名	水セメント比 W/C (%)	細骨材率 s/a (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )						スランプ (cm)	空気量 (%)
			水 W	セメント C	細骨材 S	粗骨材 G	AE減水剤	AE助剤		
40-165	40	44	165	413	760	985	1.031	0.0268	11.0	4.5
50-165	50	46	165	330	826	988	0.825	0.0182	15.0	3.6
60-165	60	50	165	275	920	938	0.688	0.0193	11.3	4.4
50-155	50	46	155	310	845	1011	0.775	0.0223	8.9	4.6
50-175	50	46	175	350	806	964	0.875	0.0245	19.7	4.6

川産川砂(比重2.60、吸水率2.65、粗粒率2.95)、粗骨材には鬼怒川産碎石(比重2.65、最大寸法20mm、吸水率1.76、粗粒率6.73)を用いた。本実験で用いたコンクリートの配合およびスランプ、空気量を表-1に示す。

2.2 供試体

透気試験用供試体は15×15×5cmであり、養生は温度20℃で水中養生28日間行った。その後、温度20℃湿度70%RHの恒温恒湿室で、透気面以外の4側面を粘着テープでシールして透気面の2方向から所定の空隙率(供試体から逸散した水分の体積/コンクリートの体積)になるまで乾燥した。

\*1 宇都宮大学助手 工学部建設学科、(正会員)

\*2 宇都宮大学工学部建設学科

\*3 東京工業大学教授 工学部土木工学科、工博(正会員)

また、高い空隙率を目標とする供試体は恒温室内のデシケータ(湿度40~50%R.H.)に移動した。所定の空隙率に達した供試体は透気試験を行うまで塩化ビニルストレッチフィルムで包み、恒温恒湿室に静置した。酸素拡散試験用供試体は透気試験を行ったものを転用した。透気試験から酸素拡散試験を行うまでも塩化ビニルストレッチフィルムで包み、恒温恒湿室に静置した。塩分拡散試験用供試体は水中養生後、コンクリートカッターで10×10×1cmに切りだしたものをを用いた。切断後、供試体は直ちに塩分拡散セルに取り付け、塩分拡散試験を開始した。

### 2. 3 実験方法

透気試験は供試体をエポキシ樹脂系接着剤で気密処理を行った後、図-1に示す装置を用いて行った。圧力容器に20N/cm<sup>2</sup>の空気圧を与え、コンクリートを透過した透気量を定常状態となった後に測定した。透気係数は以下の式を用いて算出した。

$$K_A = [2L P_2 / (P_1^2 - P_2^2)] \cdot (Q_A / A_A) \quad (1)$$

ここで、 $K_A$ :透気係数[cm<sup>4</sup>/(sN)]、 $L$ :供試体厚さ(cm)、 $P_1, P_2$ : 圧荷圧、大気圧(N/cm<sup>2</sup>)、 $Q_A$ :透気量:(cm<sup>3</sup>/s)、 $A_A$ :透気面積(cm<sup>2</sup>)である。

酸素拡散試験は図-2に示す装置を用いて、拡散セルに酸素ガスと窒素ガスを流し、微量酸素分析計で定常状態となった後の窒素ガス中の酸素濃度を測定し、次式より酸素拡散係数を求めた。

$$D_o = Q_o L / (A_o d C_o) \quad (2)$$

ここで、 $D_o$ :酸素拡散係数(cm<sup>2</sup>/s)、 $Q_o$ :供試体を通る酸素流量(cm<sup>3</sup>/s)、 $L$ :供試体厚さ(cm)、 $A_o$ :拡散面積(cm<sup>2</sup>)、 $d C_o$ :供試体両面の酸素濃度差(cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>)である。

塩分拡散試験には図-3に示す拡散セルを用いた。左右のセルにそれぞれ3.3%NaCl溶液および蒸留水を入れ、約0.6cm<sup>3</sup>を蒸留水側から採取し、塩分イオン濃度の経時変化を計測した。なお、採取後は同量の蒸留水を戻した。塩分拡散係数は次式より求めた。

$$D_c = [V L / (C_N A_c)] (d C_c / d t) \quad (3)$$

ここで、 $D_c$ :塩分拡散係数(cm<sup>2</sup>/s)、 $V$ :蒸留水の容量(cm<sup>3</sup>)、 $L$ :供試体厚さ(cm)、 $A_c$ :浸透面積(cm<sup>2</sup>)、 $C_N$ :NaCl溶液の塩素イオン濃度(%)、 $d C_c / d t$ :塩素イオン透過速度(%/s)である。

透気および拡散方向は打設方向と垂直であり、拡散試験は20℃の恒温室で、透気試験は約10℃の実験室で実施した。

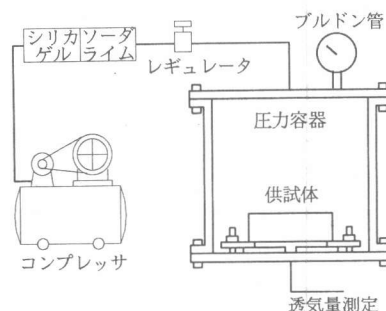


図-1 透気試験装置

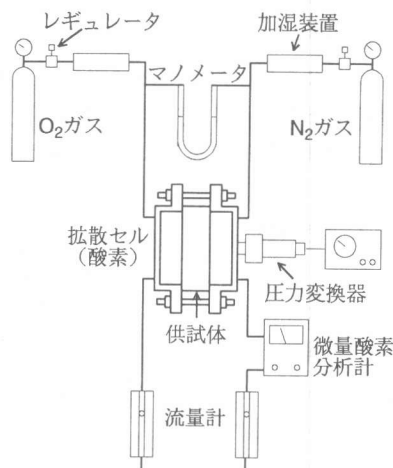


図-2 酸素拡散試験装置

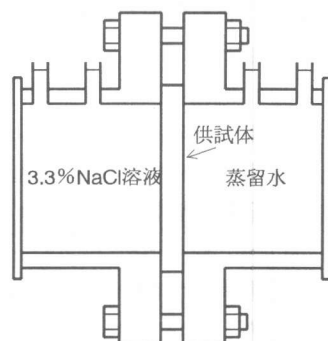


図-3 塩分拡散セル

### 3. 実験結果および考察

#### 3. 1 透気および拡散試験結果

図-4はコンクリートの透気係数と空隙率の関係を示す。図中の直線は実験結果を回帰した直線である。どの配合においてもコンクリートの透気係数は空隙率の増加とともに両対数グラフ上で直線的に増加している。同一空隙率で透気係数を比較した場合、単位水量についてはほとんど差は見られないが、水セメント比については水セメント比が小さくなるにつれて透気係数が大きくなっている。コンクリートの透気係数は水セメント比が大きいものほど大きいと報告されているが[5]、これは乾燥速度の違いによるためであり、本実験においても同一空隙率になるまでの時間は水セメント比が大きいものほど短く、従って同一乾燥日数で比較すれば水セメント比の大きいものほど大きな透気係数となる。

図-5はコンクリートの酸素拡散係数と空隙率の関係を示す。図中の直線は実験結果を回帰したものであるが、透気係数と同様に、酸素拡散係数も空隙率の増加とともに直線的に増加している。透気係数の結果に比べて、酸素拡散係数は空隙率によって評価すると、水セメント比および単位水量の影響があまり認められない。また、空隙率の増加に対する酸素拡散係数の増加の程度は透気係数に比べて小さくなっている。

図-6は塩分拡散セルの蒸留水中の塩素イオン濃度の経時変化を示す。塩素イオン濃度は水セメント比が大きいものほど早くほぼ直線的に増加する状態となり、その傾きも大きくなっている。この直線と見なせる部分の傾きを塩素イオン透過速度として、式(3)を用いて計算された塩分拡散係数の結果を図-7に示す。塩分拡散係数もこれまで報告さ

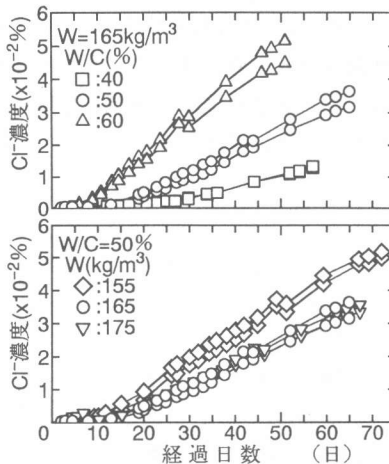


図-6 塩素イオン濃度の経時変化

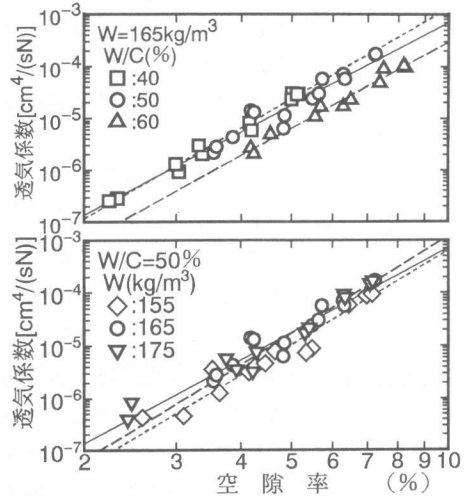


図-4 透気係数と空隙率の関係

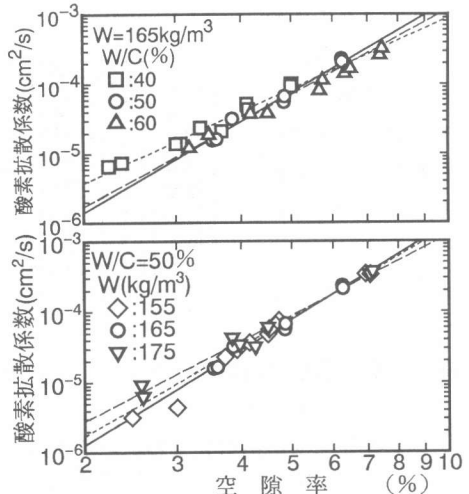


図-5 酸素拡散係数と空隙率の関係

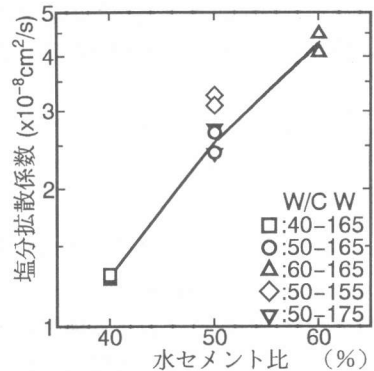


図-7 塩分拡散係数の実測値

れているように、水セメント比が大きくなるにつれて大きくなっている。また、本実験では単位水量が最も小さい155kg/m<sup>3</sup>の場合に塩分拡散係数が大きくなっている。

### 3. 2 コンクリートの空隙構造

本研究ではコンクリートの空隙構造の物理的性質を把握するために水銀圧入法による計測を行った。細孔容積の累積曲線を図-8に、空隙構造に関する結果をまとめたものを表-2に示す。全空隙率は水中養生終了時の供試体の表乾重量と水中重量および105℃で一定重量になるまで乾燥した供試体の重量を用いて算出した値である。なお、乾燥による骨材からの水分逸散量は示方配合をもとに補正を行った。

細孔容積、気孔率、全空隙率は水セメント比の低下にとともに小さくなっているが、細孔径は水セメント比40%の場合が水セメント比50%、60%より大きくなっている。また、単位水量155kg/m<sup>3</sup>の場合、細孔容積、細孔径が本実験で用いたコンクリートにおいて最大となっている。

### 3. 3 円筒モデル

コンクリートの透気および拡散を空隙構造の観点から検討するために、既往の多孔材料の透気あるいは拡散の研究において多く用いられている円筒モデル[6][7]をコンクリートに用いる。コンクリート内部に図-9に示す円筒があると仮定すると、透気係数の場合、円筒内の真の流速はPoiseuilleの法則に、見かけの流速はDarcy則にそれぞれ従うとし、真の流速と見かけの流速と間にDupuitの仮定が成り立つとすると透気係数Kは式(4)のように示される。また、拡散係数の場合、真の流速と見かけの流速はFickの第一法則に従い、透気係数の場合と同様にDupuitの仮定成り立つとすると拡散係数Dは式(5)のように示される。

$$K = c_1 (d^2 / \mu) (\varepsilon / \tau^2) \quad (4)$$

$$D = D_m (\varepsilon / \tau^2) \quad (5)$$

ここで、dは円筒の直径、 $\mu$ は粘性係数、 $D_m$ は分子拡散係数、 $\varepsilon$ は空隙率、 $\tau$ は屈曲度(tortuosity)、である。また、 $c_1$ は空隙の断面の形状などによる係数であり、円の場合 $c_1=1/32$ である。

さらに、 $\tau$ は空隙率の関数として  $\tau = \tau_0 (\varepsilon / \varepsilon_0)^{1-n}$  と表すことができ[8]、透気係数および拡散係数は空隙率の関数として以下のようになる。

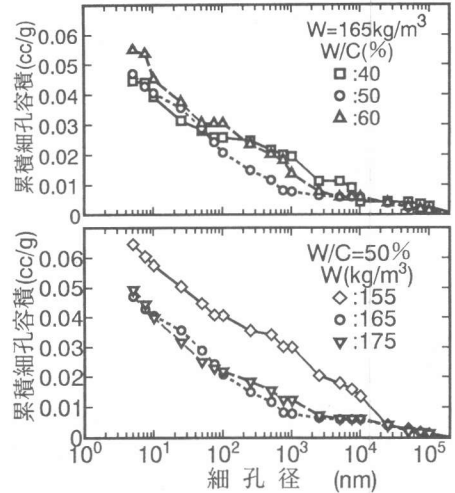


図-8 細孔容積の累積曲線

表-2 コンクリートの細孔構造

配合名	細孔容積 (cm <sup>3</sup> /g)	細孔表面積 (m <sup>2</sup> /g)	中央細孔径 (nm)	平均細孔径 (nm)	気孔率 (%)	全空隙率 (%)
40-165	0.0445	5.0557	345.4	35.2	8.57	10.15
50-165	0.0470	6.8841	79.7	29.3	9.29	11.06
60-165	0.0549	7.4221	180.1	29.6	10.87	13.20
50-155	0.0645	6.8841	584.1	37.4	13.41	14.66
50-175	0.0493	8.2454	59.1	23.9	9.90	11.91

中央細孔径：細孔容積の累積曲線の50%に当たる細孔径

平均細孔径：細孔を円筒と仮定して細孔容積と細孔表面積から求めた細孔径

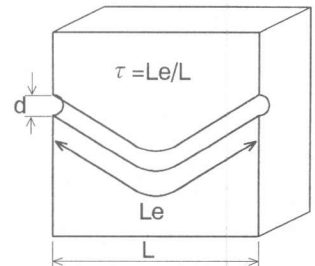


図-9 円筒モデル

$$K = c_1 (d^2 / \mu) (\varepsilon_s^{1-n} / \tau_0)^2 (\varepsilon^{2n-1}) \quad (6)$$

$$D = D_m (\varepsilon_s^{1-n} / \tau_0)^2 (\varepsilon^{2n-1}) \quad (7)$$

ここで、 $\tau_0$  は全ての空隙が透過に関与する場合の屈曲度、 $\varepsilon_s$  は全空隙率、 $n$  は乾燥に伴って増加するコンクリートの電気抵抗の変化から求まる係数である。

式(6)において、全空隙率 $\varepsilon_s$ に表-2の値を、粘性係数 $\mu$ に空気の粘性係数 $1.82 \times 10^{-5} \text{Ns/m}^2$ を、 $\tau_0$ に既往の研究から $\sqrt{2}$ を用い[9]、さらに、図-4の透気係数と空隙率の関係の回帰結果 $K = a \varepsilon^b$ を式(6)と比較することにより残りの $d$ および $n$ が求められる。このようにして得られた細孔径を表-3に示す。また、表-3には透気に関与する細孔は100nm以上であることから[10]、水銀圧入法より100nm以上の細孔の平均細孔径も示す。透気試験より得られた細孔径は水銀圧入法により得られた平均細孔径とほぼ同程度であり、式(6)と透気試験から得られる細孔径は透気に関して支配的な細孔径として妥当な値であると考えられる。従って、式(6)と式(7)より透気係数から拡散係数を算出する式は以下になる。

$$D = D_m (\mu / c_1 d^2) K \quad (8)$$

### 3. 4 実験値と計算値の比較

図-10は式(8)を用いて実験で得られた透気係数から酸素拡散係数を求めた結果を示す。ここで、酸素の分子拡散係数には窒素に対する値として $0.181 \text{cm}^2/\text{s}$ を用いた。透気係数より計算された酸素拡散係数は実測された値とほぼ一致している。しかしながら、計算値は空隙率が小さい場合に小さく、大きい場合に大きく酸素拡散係数を見積もる傾向がある。これは円筒モデルからは透気係数と酸素拡散係数が空隙率の同じ関数として表されているのに対して、実際は上述したように空隙率の増加に対して透気係数の増加の程度が酸素拡散係数より大きいためである。これは、透気と拡散に関与するコンクリートの空隙構造においてどちらにも共通に関係する部分はあるが、全く同じものではないためと考えられる。また、本研究では式(6)において細孔径を一定としているが、実際の透気では流れに関して支配的な細孔径が一定ではなく、空隙率によって変化するものと考えられる。

次に、図-11は透気係数および酸素拡散係数から塩分拡散係数を求めた結果を示す。塩素イオンの分子拡散係数としては $1.41 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ を用いた。

表-3 透気に関与する細孔径

配合名	透気係数より算出した細孔径 (nm)	100nm以上の細孔の平均細孔径 (nm)
40-165	459.9	1085.2
50-165	358.9	361.8
60-165	350.3	493.9
50-155	546.6	764.2
50-175	430.7	532.1

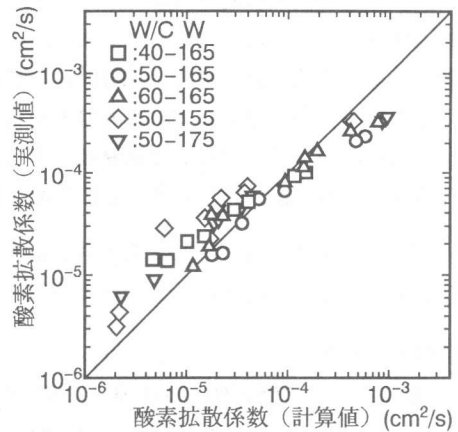


図-10 実測値と計算値の比較 (酸素拡散係数)

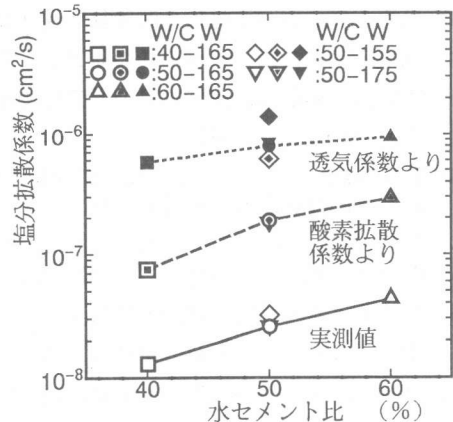


図-11 実測値と計算値の比較 (塩分拡散係数)

また、飽水状態での塩素イオンの拡散であることから、計算は最初にそれぞれの実験結果から全空隙率での透気係数および酸素拡散係数を外挿した。次に、透気係数の場合には式(8)に全空隙率での透気係数を代入して求めた。酸素拡散係数の場合は式(7)より外挿した値の酸素の分子拡散係数を塩素イオンのものに置き換えて算出した。透気係数より得られた結果は水セメント比の違いなどによる傾向は評価しているが、塩分拡散係数としては約30~40倍ほど大きくなっている。また、酸素拡散係数の場合も、傾向は評価しているものの大きな値となっている。この原因として塩素イオンのセメント水和物との反応や水和物表面との電気的な相互作用[11]などの影響が考えられる。また、透気係数および酸素拡散係数を外挿して求める際に用いた全空隙率は、105℃の炉乾燥により逸散した水分量から算出しており、塩分拡散に關与する空隙率よりも大きいと考えられ、塩分拡散係数を求める際の透気係数および酸素拡散係数を大きく見積もる影響も考えられる。従って、ほぼ平行移動したものとなっていることから、塩分拡散のセメント水和物の界面物性の影響による低下や透気係数を見積もる全空隙率の値について検討し適切な係数を定めれば、塩分拡散係数についても透気係数により評価できると考えられる。

#### 4. まとめ

劣化因子の侵入に対するコンクリートの密実性を評価する指標を確立すべく、透気係数と酸素および塩分拡散係数の関係について検討を加えた結果、本実験の範囲では酸素拡散係数は透気試験から求めることが出来た。塩分拡散係数については水セメント比の違いによる傾向は評価することが出来たが、値としては大きなものとなってしまった。本研究では限られた配合について行ったものであることから、透気係数によるコンクリートの密実性の評価の信頼性をさらに高めるために、今後、混和材の混入など広範囲の配合条件の場合についてデータを蓄積する必要がある。

[謝辞]本研究は平成4年度文部省科学研究費補助金を受けて行った一部である。また、細孔構造の計測にあたり日本セメント(株)中央研究所のご協力を頂きました。付記して感謝の意を表します。

#### <参考文献>

- 1) 後藤誠史・大門正機・近藤連一：細孔径分布、多孔材料、技報堂出版、pp.46-47、1973
- 2) Torrent, R. J.: A two-chamber vacuum cell for measuring the coefficient of permeability to air of the concrete cover on site, Materials and Structures, Vol. 25, No. 150, pp. 358-365, 1992
- 3) 出雲圭三：セメント系材料の酸素拡散性状に関する研究、前田技術研究所報、Vol. 29-1、1988
- 4) 村田二郎：コンクリートの水密性の研究、土木学会論文集、第77号、pp. 69-99、1961
- 5) 氏家勲・長瀧重義：コンクリートの透気性の定量的評価に関する研究、土木学会論文集、第396号/V-9、pp. 79-87、1988
- 6) Schedeger, A. E.: The Physics of Flow through Porous Media, Toronto University Press, third edition, pp. 99-151, 1974
- 7) Youngquist, G. R.: Diffusion and Flow of Gases in Porous Solids, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 62, No. 8, pp. 52-63, 1970
- 8) 氏家勲・長瀧重義・坪野寿美夫：コンクリートの透気係数の評価方法に関する研究、土木学会年次学術講演会講演概要集、第42回、pp. 480-481、1987
- 9) Carman, P. C.: Flow of Gases through Porous Media, Butterworths Sci. Pub., pp. 1-54, 1956
- 10) 羽原俊祐：コンクリートの構造とその物性、セメント・コンクリート、No. 550, pp. 50-63, 1992
- 11) 後藤誠史ほか：セメント硬化体の細孔径分布とイオンの拡散、セメント技術年報、36、pp. 49-52、1982