

論文 コンクリート中への酸素ガスの拡散に関する実験的研究

白川敏夫*1・島添洋治*2・麻生実*3

要旨：本論文は拡散セル法によりコンクリート中への酸素ガスと窒素ガスの相互拡散係数を求める方法を検討した結果について述べたものである。拡散セル法による試験方法は日本コンクリート工学協会による酸素の拡散係数試験方法（案）に準じて一部変更して行った。拡散セル出口の窒素ガス中の酸素濃度と供試体表面の窒素ガス中の酸素濃度差が拡散セル出口の窒素ガス中の酸素濃度と比例関係にあるとして拡散係数を求めた結果、ガス流量や供試体厚さに関わりなく求まることが実験により証明できた。

キーワード：モルタル・コンクリート，拡散係数，空隙，酸素ガス

1. まえがき

コンクリートの中性化の進行速度はコンクリート中への炭酸ガスの非定常拡散現象として予測可能であり、幾つかの研究が行われている[1]~[4]が、炭酸ガスのコンクリート中への拡散はコンクリート中の空隙を介して行われるため、乾燥により生じる空隙量の多少により大きく変化するとともに空隙の形態にも左右されると考えられ、種々の条件に対応するコンクリートの中性化の速度を予測するには至っていないのが現状である。

以上より、本研究ではコンクリート中へのガスの拡散係数を定量化することを目的に、その前段階として拡散セル法により酸素ガスと窒素ガスの相互拡散係数を求める方法を検討した結果について報告する。

2. 拡散セル法による試験方法の検討

2.1 試験方法

酸素と窒素ガスの相互拡散によるコンクリート中への酸素ガスの拡散係数を求める方法は、既に日本コンクリート工学協会による酸素の拡散係数試験方法（案）[5]（以下JCI案と記す）が提案されている。基本的には、本実験もこの試験方法に準じて行っが、予備実験の結果より一部変更して行った。

図-1に拡散セル法による拡散試験装置の概要を示す。図に示すようにガスボンベにより片方から酸素ガスを片方から窒素ガスを流し、両面が等圧等流量となる

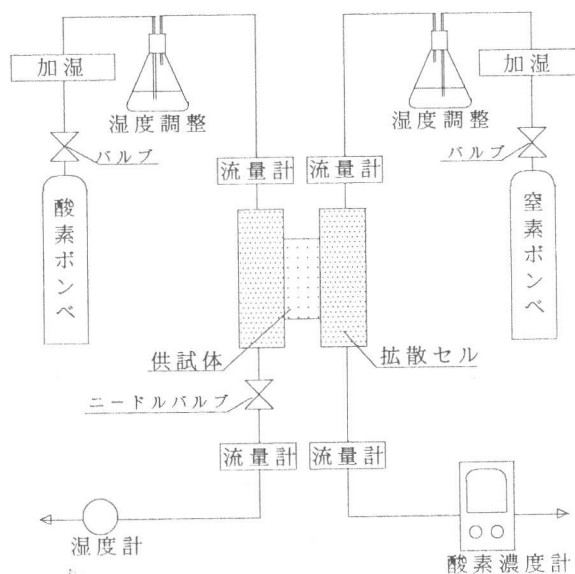


図-1 拡散試験装置の概要

*1 九州産業大学副手 工学部建築学科 (正会員)
 *2 九州産業大学助手 工学部建築学科 (正会員)
 *3 九州産業大学助教授 工学部建築学科 (正会員)

ように質量流量計（マスフローセンサー）を拡散セルのガス出入口に4カ所取り付け、酸素側の拡散セルのガス出口にニードルバルブを付け、拡散セル出口から大気放出までのガスの経路（窒素ガス側は酸素濃度計、酸素ガス側は湿度センサーを取り付けた容器）の違いにより拡散セル内で圧力差が生じるのを防ぎ、酸素側および窒素側のガス流入流出量が等しくなるように制御した。

拡散は、供試体を挟む拡散セル内の濃度差により生ずるように設計し、供試体を拡散した酸素ガスの量は、窒素ガス中の酸素濃度を酸素濃度計により測定し求めた。

ガスボンベより流出したガスは乾燥しており、コンクリート供試体中の含水率が高い場合、供試体が徐々に乾燥し実験結果に影響する。今回は絶乾状態のモルタル供試体を使用したため用いなかったが、供試体内の湿度と供試体中を流すガスの湿度の差を少なくするためにガスを一度水中を通した後、供試体内の空隙率に応じた湿度に近い湿度の塩の飽和溶液中を通し、確認の為、酸素ガス側のガスの大気放出する前に湿度センサーによりガス中の湿度を測定できるように設計し、種々の含水率にも適応できるようにした。

図-2に拡散セルの形状を示す。図に示すように本実験では直径10cmの供試体を用いるように設計した。両拡散セルの間にアクリル製の円筒枠を挟み込み、枠の中に供試体を入れ、枠と供試体の間にロジンとパラフィンの混合物を熱により溶かして流し込むことによりガスの拡散を供試体中を一方に拡散させるようにし、供試体の厚さを変える場合は、枠の厚さを変えて実験を行った。

2.2 拡散係数を求める式の検討

拡散試験の方法は上記のようにJCI案に準じて行ったが、拡散係数を求める方法は異なる方法を取った。以下その方法を示す。

図-1及び2に示す試験装置により供試体中への酸素ガスの流れは一方向流れとなり、また、フィックの第一法則に従い、定常状態の場合、拡散係数 D_G は式(1)で求まる。

$$D_G = \frac{Q \cdot L}{\Delta C \cdot A} \quad (1)$$

ここに、 D_G :拡散係数(cm^2/sec)、 Q :単位時間あたりの酸素流出量(cm^3/sec)、 L :供試体の厚さ(cm)、 ΔC :酸素濃度差、 A :ガスの通過する断面積(cm^2)である。

ここで、図-2に示す拡散セル内と供試体中の酸素濃度分布について考察すると、定常状態において供試体を透過した酸素濃度計で測定される窒素ガス中の酸素濃度 C_N は窒素側の供試体表面の濃度ではなく、拡散セルガス出口の濃度であり、式(1)中の酸素濃度差 ΔC は本装置では直接求めるこ

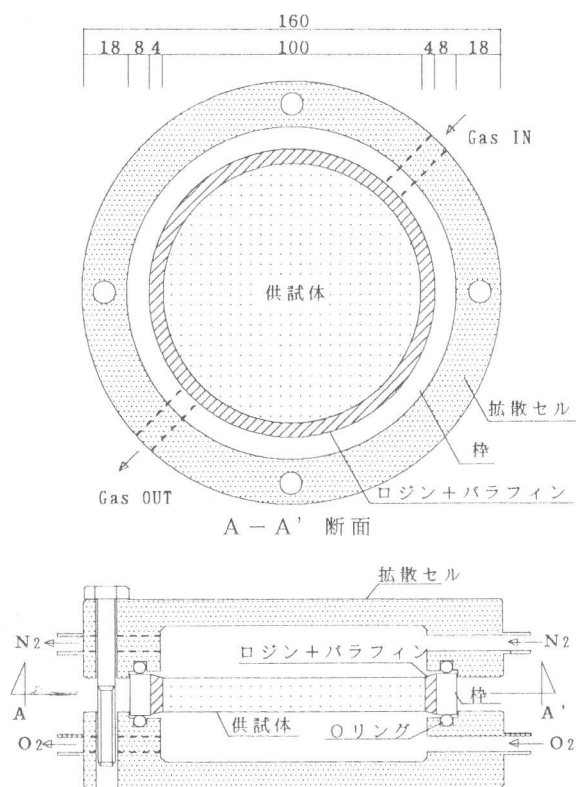


図-2 拡散セルと供試体の取り付け概要

とができない。そこで図-3に示す濃度分布を仮定し、また、窒素ガス側の拡散セルガス出口の酸素濃度 C_N と供試体表面における酸素濃度 C_N' との差 ΔC_N は拡散セルガス出口の酸素濃度 C_N に比例すると仮定し、酸素濃度差 ΔC を求める。

供試体を透過した酸素濃度は酸素濃度計により測定された酸素濃度 C_N と窒素ガスボンベ中の酸素濃度 C_b の差として求められ、酸素側拡散セルのガス出口の酸素濃度 C_o は酸素ガスボンベ中の酸素濃度を100%とすると窒素ガスの拡散により濃度低下を起こし次式となる。

$$C_o = 1 - \frac{R_N}{R_o} (M_o/M_N)^{1/2} \cdot (C_N - C_b) \quad (2)$$

ここに、 R_N :窒素ガス流量(cm^3/sec)、 R_o :酸素ガス流量(cm^3/sec)、 M_N :窒素の分子量、 M_o :酸素の分子量である。

窒素ガス側における拡散セル出口の窒素ガス中の酸素濃度 C_N と供試体表面の酸素濃度 C_N' との差 ΔC_N は上記の仮定より比例定数を表面低下比 α と定義すると式(3)となり、供試体表面の濃度 C_N' は式(4)となる。

$$\Delta C_N = \alpha \cdot C_N \quad (3)$$

$$C_N' = (1 + \alpha) \cdot C_N \quad (4)$$

酸素側においても窒素側と同様に拡散セル出口の窒素ガスの拡散により低下した酸素濃度と供試体表面の酸素濃度の低下 ΔC_o は比例するとし、比例定数は窒素ガス側と等しいとすると酸素ガス側の供試体表面の酸素ガス中の酸素濃度 C_o' は式(5)となり、濃度差 ΔC は式(6)となる。

$$C_o' = 1 - \frac{R_N}{R_o} \cdot (M_o/M_N)^{1/2} \cdot (1 + \alpha) \cdot (C_N - C_b) \quad (5)$$

$$\Delta C = 1 - (1 + \alpha) \cdot \left[\frac{R_N}{R_o} \cdot (M_o/M_N)^{1/2} \cdot (C_N - C_b) + C_N \right] \quad (6)$$

単位時間あたりの酸素流出量 Q は式(7)で求められ、式(6)、(7)を式(1)に代入すると拡散係数は式(8)で求められる。

$$Q = R_N \cdot (C_N - C_b) \quad (7)$$

$$D_G = \frac{L \cdot R_N \cdot (C_N - C_b) / A}{1 - (1 + \alpha) \left[\frac{R_N}{R_o} \cdot (M_o/M_N)^{1/2} \cdot (C_N - C_b) + C_N \right]} \quad (8)$$

2.3 拡散係数を求める式の検証

窒素ガス側の拡散セルのガス出口の酸素濃度 C_N と供試体表面における酸素濃度 C_N' との差 ΔC_N は拡散セルのガス出口の酸素濃度 C_N に比例すると仮定した結果よ

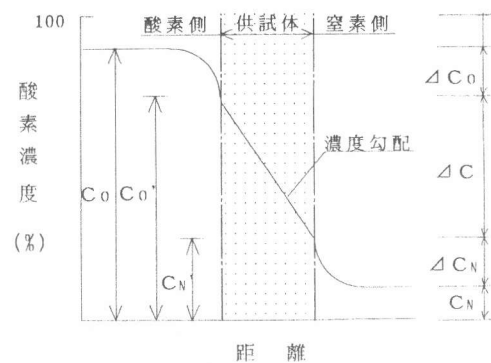


図-3 酸素ガスの濃度分布

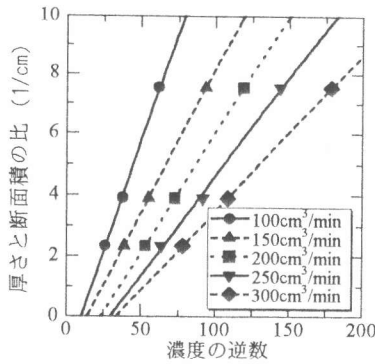


図-4 供試体厚さと酸素濃度の関係

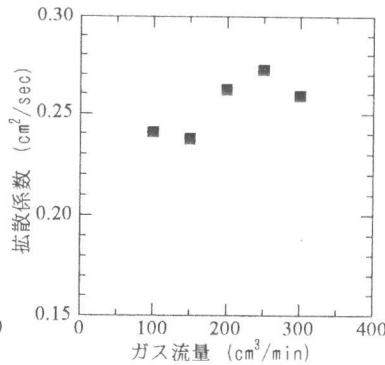


図-5 拡散係数と流量の関係

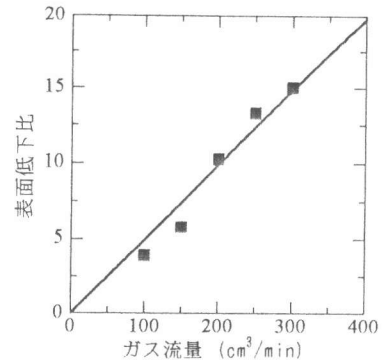


図-6 表面低下比と流量の関係

り式(8)の拡散係数を求める式を導いた。この仮定を検証するために以下実験を行った。

予備実験より窒素ガスボンベ中の酸素ガス濃度 C_b は10~20ppmとなった。よって、酸素濃度計で測定される窒素ガス中の酸素濃度 C_N の値によっては $C_b=0$ としても大きな誤差とはならない。そこで $C_b=0$ として式(8)を変形すると次式となる。

$$\frac{L}{A} = \frac{D_A}{R_N \cdot C_N} - \frac{D_A \cdot (1+\alpha)}{R_N} \left(1 + \frac{R_N}{R_0} \cdot (M_O/M_N)^{1/2} \right) \quad (9)$$

式(9)より拡散セルのガス出口の酸素濃度 C_N と供試体の厚さ L は反比例の関係となる。そこで、図-2に示す供試体の代わりに中央に直径7mmの穴をあけた真鍮板を用い、酸素、窒素ガスの相互拡散係数を求める実験を行った。実験は、温度20℃の恒温槽で板の厚さを3種類変え行い、ガス流量は流量による影響を調べるために、酸素窒素ガス共に酸素濃度計の標準流量である100~300cm³/minの間を50cm³/min刻みに変えた。

図-4に実験結果を示す。図中の直線は実験値を最小自乗近似した値である。何れの流量においても両者の関係は直線関係となり、最小自乗近似により得た係数を式(9)に代入することにより拡散係数、表面低下比を求めることができる。図-5に各流量ごとの拡散係数の計算結果を示す。図より酸素ガスと窒素ガスの相互拡散係数は0.25cm²/sec程度となった。この値は既往の研究[6]よりやや大きな値となるものの拡散係数を求めるための式(9)がガスの流量や供試体の厚さに関係なく成り立つことが証明できた。図-6に計算により求めた表面低下比とガス流量の関係を示す。図より表面低下比は、ガス流量と比例関係になることが解る。両者の関係は当然拡散セルの容積により変化するものと考えられる。図-7に供試体厚さとJ C I案の方法により求めた拡散係数の関係を示す。図に示すようにJ C I案の方法では供試体厚さにより拡散係数は変化し、供試体厚さが薄い程小さな値となり厚くなる程、図-5に示す値に近づくようである。

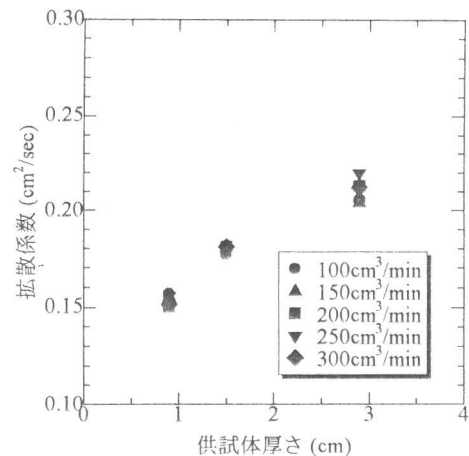


図-7 供試体厚さと拡散係数の関係 (J C I案)

3. コンクリート中への酸素ガスの拡散

3. 1 実験概要

前章で検討した拡散セル法による拡散係数の求め方をコンクリートの場合にも適用できるか、コンクリート供試体の厚さを4種類変え実験を行い検討した。

使用材料は、セメントは普通ポルトランドセメントを、細骨材は海砂（表乾比重2.62，粗粒率2.47）を使用した。調合は表-1に示す水セメント比3種類のモルタルとした。養生は、φ10×20cmの型枠に打設後材令1日で脱型を行い、材令28日まで標準養生を行った。

供試体は材令28日にφ10×20cmに打設した供試体の上下5cmの部分を除いた部分から所定の厚さにコンクリートカッターにより切断し採取した。なお、供試体厚さは、ノギスにより4カ所測定し、平均値を求めた。

各供試体の含水率に差を生じると実験値に影響するため、温度105℃で重量が一定となるまで乾燥し、乾燥後、温度20℃の恒温室内のデシケータ内で常温となるまで冷却し、絶乾状態で実験を行った。供試体の厚さは、1,2,3,4cmとし、ガス流量は100,200,300cm³/minとした。

3. 2コンクリート中への酸素ガスの拡散係数

コンクリート中への酸素ガスの拡散は、コンクリート中の空隙を介して行われ、コンクリート中の空隙が水によって満たされている時は酸素ガスは拡散しない。この事は式(8)中のガスの通過する断面積Aはコンクリート中の空隙の断面積に等しくコンクリートの断面積をS、空隙率をεとするとA=εSとなるから式(8)中のガスの通過する断面積Aに代入するとコンクリート中の空隙を通過するガスの拡散係数D_A（前章の拡散係数と分ける意味でここでは記号を変える）は式(10)となり、式(9)は式(11)となる。

$$D_A = \frac{L \cdot R_N \cdot (C_N - C_b) / S \cdot \epsilon}{1 - (1 + \alpha) \left[\frac{R_N}{R_0} \cdot (M_0 / M_N)^{1/2} \cdot (C_N - C_b) + C_N \right]} \quad (10)$$

$$\frac{L}{S \cdot \epsilon} = \frac{D_A}{R_N \cdot C_N} - \frac{D_A \cdot (1 + \alpha)}{R_N} \left[1 + \frac{R_N}{R_0} \cdot (M_0 / M_N)^{1/2} \right] \quad (11)$$

式(11)より酸素濃度C_NとL/S・εは反比例の関係となる。図-8に水セメント比45%の場合の実験結果を示す。図中の直線は実験結果を最小自乗近似した値である。図より真鍮の場合と同様に何れの流量においても供試体厚さと酸素濃度は反比例の関係となることが解り、最小自乗近似して求めた係数と式(11)より拡散係数、表面低下係数を求めることができる。図-9に拡散係数とガス流量の関係を示す。図中には水セメント45, 55, 65%の場合をそれぞれ示す。何れの調合においてもガス流量に関わりなくほぼ一定値を示しており、式(10)によ

表-1 調合表

W/C (%)	単位質量 (kg/m ³)		
	水	セメント	細骨材
45	332	738	1140
55	332	602	1248
65	332	512	1328

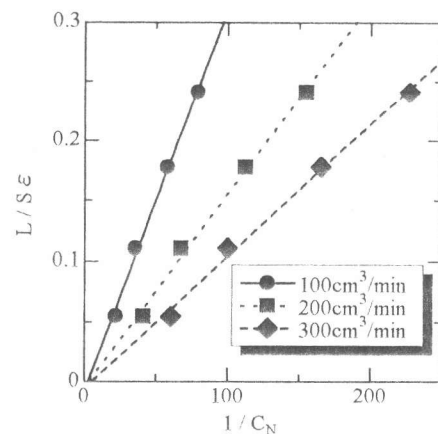


図-8 酸素濃度と供試体厚さの関係 (W/C=45%)

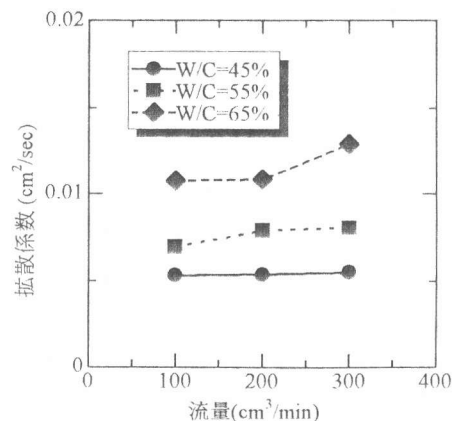


図-9 拡散係数と流量の関係

り拡散係数を求めることができる。2章で求めた酸素ガスと窒素ガスの相互拡散係数と比較すると供試体が絶乾状態であるにも関わらず拡散係数の値は1/20以下となった。その理由として、コンクリート中の空隙の折れ曲がり程度（屈曲率）が影響していると考えられ、今後実験検討を加えたいと考えている。

図-10に表面低下比とガス流量の関係を示す。何れの調合においてもガス流量が増す程表面低下比が大きくなっているものの各調合間ではばらつきがあり今後検討の必要があると考えている。また、図中の直線は全データを原点を通る直線に最小自乗近似した結果であり次式となった。

$$\alpha = 0.519 \cdot R_N$$

(12)

式(12)を式(10)に代入することにより、コンクリート中の空隙の拡散係数を求める事ができる。

4. まとめ

以上、拡散セル法によりコンクリート中への酸素ガスと窒素ガスの相互拡散係数を求める方法を検討した。以下、その結果をまとめると、

- 1) 窒素ガス側拡散セル出口の窒素ガス中の酸素ガス濃度と供試体表面の濃度は比例関係にあるとして拡散係数を求めた結果、ガス流量や供試体厚さに関わりなくほぼ一定となった。
- 2) J C I 案の方法では供試体厚さにより拡散係数が増減し、供試体厚さが厚くなるほど本提案式より求めた拡散係数に近づく。
- 3) コンクリートの拡散係数は本実験では絶乾状態の供試体を用いたにも関わらず酸素ガスと窒素ガスの相互拡散係数の値の1/20以下となった。

参考文献

- 1) 福島敏夫：コンクリートの中性化進行の理論的予測法と数値解析，日本建築学会構造系論文報告集，No.428，pp.1-pp.15，1991.10
- 2) 柘田佳寛・棚野博之：コンクリートの中性化進行予測モデル，コンクリート工学論文集，Vol.1.2，No.1，pp.125-pp.133，1991.1
- 3) 前田孝一：コンクリートの中性化の数値解析に関する研究，日本建築学会構造系論文報告集，No.402，pp.11-pp.19，1989.8
- 4) 佐伯竜彦・大賀宏行・長滝重義：コンクリートの中性化の機構解明と進行予測，土木学会論文集，No.414/V-12，pp.99-pp.108，1990.2
- 5) 酸素の拡散係数試験方法(案)：耐久性診断研究委員会報告書，日本コンクリート工学協会，1989.6
- 6) 長島 昭著：移動速度論，コロナ社，1978
- 7) 小林一輔・出頭圭三：各種セメント系材料の酸素の拡散性状に関する研究，コンクリート工学，Vol.24，No.12，pp.91-pp.106，1986

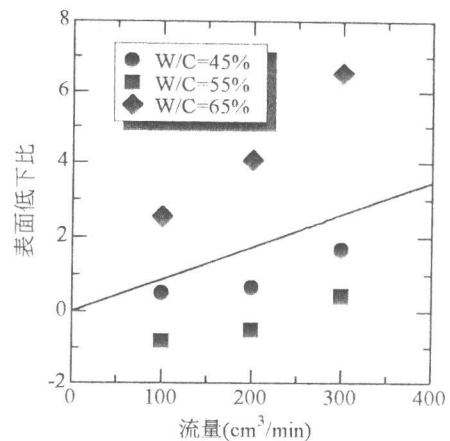


図-10 表面低下比と流量の関係