

# 各種セメント系材料の酸素の拡散性状に関する研究(II)

## —拡散係数と孔隙特性の関係—

Study of Oxygen Diffusivity of Cementitious Materials (II)

—Relation Between Oxygen Diffusivity and Pore Structure—

小林 一 輔\*・出 頭 圭 三\*

Kazusuke KOBAYASHI and Keizoh SHUTTOH

### 1. ま え が き

多孔材料中の気体の拡散は、その孔隙組織と密接な関係がある。本文はセメント系材料の酸素の拡散係数と孔隙容積、細孔分布を測定し、それらの相関性を明らかにすると同時に、前報<sup>1)</sup>で列記した拡散の諸形態(分子拡散、Knudsen 拡散およびその中間領域)のうち、実質的にどの拡散形態が支配的であるかを検討したものである。

### 2. 試験体と拡散係数および孔隙容積、細孔分布の測定

試験したセメント系材料はモルタル9配合、コンクリート6配合の15配合である。モルタルは、早強ポルトランドセメントと標準砂を用いた砂セメント比1のブレンセメントモルタル(W/C=35%, 60%), 高炉スラグ微粉末を30%, 60%混入したモルタル(W/C=35%, 60%)およびアクリル系のエマルジョンを用いたポリマーセメントモルタル(W/C=35%, ポリマーセメント比=7.5%, 15%, 20%)であり、コンクリートは、早強ポルトランドセメントと川砂、碎石(最大寸法10mm)を用いたスランプ8±2.5cmのブレンコンクリート(W/C=40%, 60%), 高炉スラグ微粉末を60%混入したコンクリート(W/C=60%)およびこれらに5±1%の空気を連行したAEコンクリートである。

酸素の拡散係数の測定用供試体は、モルタルでは1cm厚、コンクリートでは2cm厚とし、含水率(飽水状態を100%とする)を60%と0%に調整して測定した。ただし60%の場合の実際の含水率は、モルタルでは57.0%~63.6%(平均61.0%), コンクリートでは56.8%~64.6%(平均59.8%)であった。また含水率0%は、105°Cの炉乾燥により供試体が一定重量となった状態とした。測定結果を表-1に示す。

孔隙容積の測定方法にはいろいろあるが<sup>2)</sup>、本研究では置換法を用いて全孔隙容積を、水銀圧入法を用いて細孔径分布を測定した。

置換法では、供試体の飽水重量、乾燥重量、水中重量を測定し、次式を用いてみかけの全孔隙容積  $V_a$  を算出した。

$$V_a(cc/cc)$$

$$= \frac{(\text{飽水重量}(g) - \text{乾燥重量}(g)) / \text{水の密度}(g/cc)}{(\text{飽水重量}(g) - \text{水中重量}(g)) / \text{水の密度}(g/cc)}$$

また水銀圧入法では、15Åから180μmの半径の細孔径分布を測定した。図-1はモルタル試料の測定結果を示したもので、ポリマーセメントモルタルでは微細な孔隙が多いことがわかる。

### 3. 拡散係数と孔隙容積の関係

図-2はコンクリートの酸素の拡散係数  $D_N$  と含水率の関係の1例であるが、含水率の減少にともない拡散係数が著しく大きくなっている。このように拡散係数が含水率により大きく影響されるのは、水分により孔隙が閉塞されるためであると考えられる。すなわち孔隙の容積、形状と拡散係数との間に密接な関係があることが、この例からも明らかである。

図-3はモルタル試料のみかけの全孔隙容積と拡散係

表-1 酸素の拡散係数測定結果

配 合		含水率60%		含水率0%	
種 類	w/c (%)	$D_N(10^{-4}cm^2/s)$	含水率(%)	$D_N(10^{-4}cm^2/s)$	
ブレンセメント モルタル	35	0.5856	61.1	8.121	
	60	0.8297	58.5	14.30	
高炉スラグ 微粉末を混 入したモル タル	置換率30%	35	0.3369	57.0	3.282
	◇ 60%	35	0.5308	62.1	3.500
	◇ 30%	60	0.3241	60.2	24.03
ポリマー セメント比7.5% モルタル	◇ 60%	60	0.2706	63.6	11.03
	ポリマー セメント比7.5%	35	0.1083	63.6	3.423
	◇ 15%	35	0.0460	62.5	0.924
ブレン コンクリート	◇ 20%	35	0.0432	60.6	0.185
	40	0.7796	61.2	9.433	
AE コンクリート	60	2.402	56.8	19.51	
	40	1.424	56.8	13.19	
高炉スラグ微粉末 を混入したコンク リート	60	1.853	60.4	21.36	
	置換率 60%	60	0.3805	59.1	12.49
同 AEコンクリート	◇	60	0.5250	64.6	9.747

\* 東京大学生産技術研究所 第5部

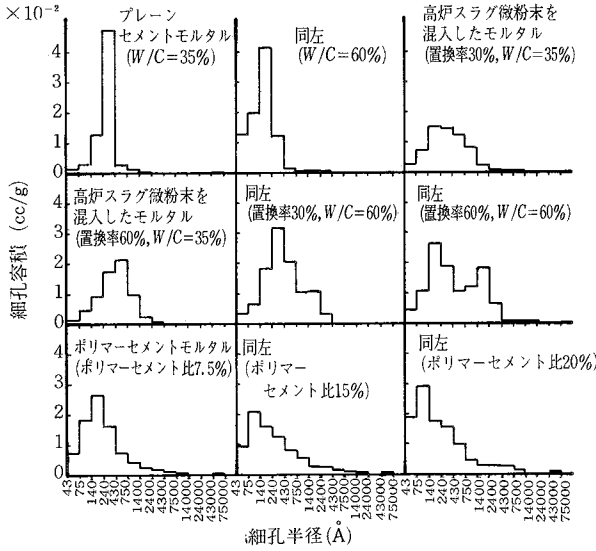


図-1 水銀圧入法によるモルタルの細孔半径分布

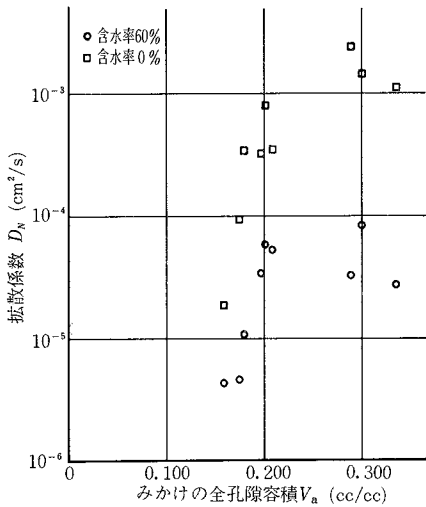


図-3 みかけの全孔隙容積と拡散係数の関係

数の関係を示したものである。みかけの全孔隙容積が増加するにともない拡散係数も大きくなる傾向は認められるが、顕著な相関性は見られない。これはすべての孔隙をその形状等とは無関係に同等に取り扱っているためであり、孔隙の形状等を考慮することができれば相関性は向上するものと考えられる。

そこで、みかけの全孔隙容積と水銀圧入法で求めた細孔容積との差を、比較的大きな孔隙の容積として求めた。この際、cc/g 単位で得られている水銀圧入法の測定値は、試料密度の値を用いて cc/cc 単位に換算した。この結果、

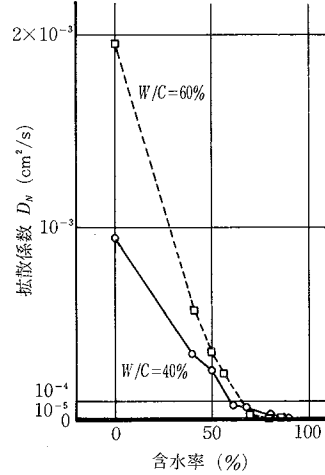


図-2 コンクリートの含水率と拡散係数の関係

微細な孔隙が多いポリマーセメントモルタルでは容積が負となった。この原因としては、置換法では飽水重量測定の際に供試体中の空気が完全には水と置換されずに内部に残留し、みかけの全孔隙容積を小さく算出する可能性があること、水銀圧入法では高圧時に孔壁の破壊が生じ、孔隙容積を大きめに測定する可能性があること、などが考えられる。空気の残留も孔壁の破壊も大きな孔隙では生じにくく、微細な孔隙では生じやすいと考えられるので、ここでは水銀圧入法で求めた全細孔容積に比例すると仮定した。つぎに差し引き孔隙容積が最小値となったポリマーセメント比20%のポリマーセメントモルタルの値 (0.0755 cc/cc) を最大値として換算全孔隙容積 ( $V_{ac}$ ) を求めた。この計算過程と結果を表-2 に示した。

この換算全孔隙容積を用いて、孔隙の大きさを考慮した孔隙容積と拡散係数の関係を調べた。すなわち、半径  $0.1 \mu\text{m}$  以上の孔隙容積  $V_{0.1}$  を

$$V_{0.1} = V_{ac} - \left( \begin{array}{l} \text{水銀圧入法による半径} \\ \text{0.1 } \mu\text{m 以下の孔隙容積} \end{array} \right)$$

で求め、 $V_{0.1}$  と拡散係数の関係を図-4 に示した。同様に半径  $1 \mu\text{m}$  以上の孔隙容積  $V_1$ 、半径  $10 \mu\text{m}$  以上の孔隙容積  $V_{10}$  を求め、拡散係数との関係を図-5, 6 に示した。この結果各孔隙容積と拡散係数の間にはかなり明確な相関性が認められた。特に半径  $1 \mu\text{m}$ 、 $10 \mu\text{m}$  以上の孔隙容積との関係は顕著であった。最小自乗法により各孔隙容積と拡散係数の関係を求めると、

- 半径  $0.1 \mu\text{m}$  以上の孔隙容積 ( $V_{0.1}$ ) に対して
  - 含水率 60%  $\ln D_n = 28.01 V_{0.1} - 14.22$  ( $r = 0.601$ )
  - 含水率 0%  $\ln D_n = 29.24 V_{0.1} - 11.53$  ( $r = 0.795$ )
- 半径  $1 \mu\text{m}$  以上の孔隙容積 ( $V_1$ ) に対して

研 究 速 報

表-2 換算全孔隙容積の計算

配 合			①	②	③	④
			置換法による みかけの全孔隙容積 (cc/cc)	水銀圧入法による 全細孔容積 (cc/cc)	①-② (cc/cc)	換算全孔隙容積 $① + (② \times \frac{0.0755}{0.2351})$ (cc/cc)
種 類	w/c (%)					
プレーンセメント モルタル	35		0.2013	0.1569	0.0444	0.2517
	60		0.3002	0.2152	0.0850	0.3693
高炉スラグ 微粉末を 混入した モルタル	置換率 30%	35	0.1972	0.1515	0.0457	0.2459
	〃 60%	35	0.2086	0.1516	0.0570	0.2573
	〃 30%	60	0.2893	0.2165	0.0728	0.3588
	〃 60%	60	0.3353	0.2308	0.1045	0.4094
ポリマー セメント モルタル	ポリマー セメント比 7.5%	35	0.1798	0.2007	-0.0209	0.2443
	〃 15%	35	0.1751	0.1993	-0.0242	0.2391
	〃 20%	35	0.1596	0.2351	-0.0755	0.2351

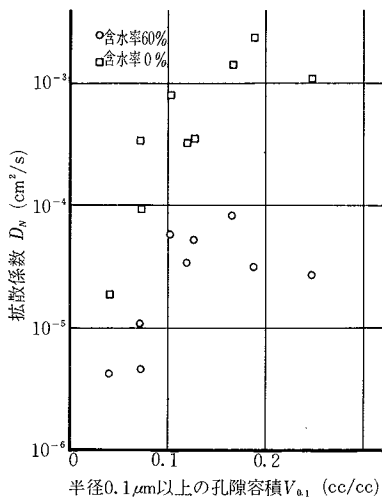


図-4 半径 0.1μm 以上の孔隙容積と  
拡散係数の関係

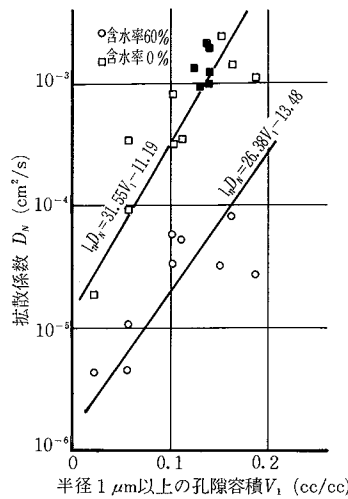


図-5 半径 1μm 以上の孔隙容積と  
拡散係数の関係

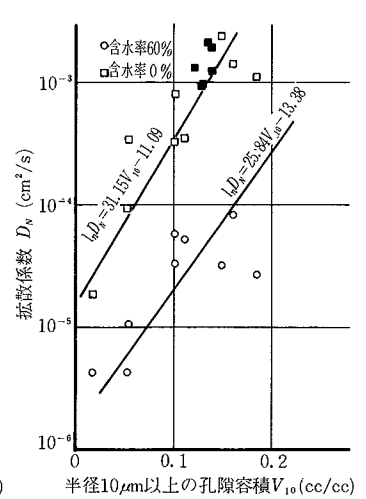


図-6 半径 10μm 以上の孔隙容積と  
拡散係数の関係

含水率 60%  $l_n D_N = 26.38 V_1 - 13.48$  ( $r = 0.754$ )

含水率 0%  $l_n D_N = 31.55 V_1 - 11.19$  ( $r = 0.870$ )

○半径 10μm 以上の孔隙容積 ( $V_{10}$ ) に対して

含水率 60%  $l_n D_N = 25.84 V_{10} - 13.38$  ( $r = 0.762$ )

含水率 0%  $l_n D_N = 31.15 V_{10} - 11.09$  ( $r = 0.873$ )

となる。半径 1μm 以上および 10μm 以上の孔隙容積はほぼ同じ程度の相関性を示しており、今回試験した各種モルタルの拡散係数は、1μm 以上の孔隙の容積と密接な関係があることが明らかとなった。含水率 60%の場合に相関性が 0% の場合より若干劣るのは、前にも述べたように含水率が約 56~64% の範囲で異なり、一定でなかったためであると考えられる。

この関係がコンクリートに対しても適用できることを

確認するため、コンクリートに対してモルタルと同じ計算を行って、その結果を図-5,6 に黒印で示した。この際、水銀圧入法に供したのはコンクリート中のモルタル部分であるので、粗骨材量を考慮して測定値を修正した。測定したコンクリートの孔隙容積がそれほど広い範囲に分布していないので、直ちに一般的関係にまで敷衍することはできないが、今回の試験の範囲内ではコンクリートの拡散係数もモルタル同様、半径 1μm 以上の孔隙の容積と密接な関係があること、この関係は AE コンクリートにも適用できることが確認できた。

4. 拡散形態について

拡散係数が半径 1μm あるいは 10μm 以上の孔隙容積と密接な相関性があるということは、セメント系材料

表-3 各種条件下での  $D_{AB}/D_N$  の値(計算値)

$\frac{D_{AN}}{D_{KA}}$	$Y_{AO}$	$Y_{AL}$			
		0.01000	0.00100	0.00010	0.00001
0	0.9999	1.034	1.034	1.034	1.034
	0.9990	1.034	1.034	1.034	1.034
	0.9900	1.034	1.034	1.034	1.034
	0.9000	1.031	1.031	1.031	1.031
	0.8000	1.028	1.027	1.027	1.027
	0.7000	1.024	1.024	1.024	1.024
0.001	0.9999	1.035	1.035	1.035	1.035
	0.9990	1.035	1.035	1.035	1.035
	0.9900	1.032	1.032	1.032	1.032
	0.8000	1.029	1.028	1.028	1.028
	0.7000	1.025	1.025	1.025	1.025
0.01	0.9999	1.045	1.044	1.044	1.044
	0.9990	1.044	1.044	1.044	1.044
	0.9900	1.044	1.044	1.044	1.044
	0.9000	1.041	1.041	1.041	1.041
	0.8000	1.038	1.037	1.037	1.037
	0.7000	1.034	1.034	1.034	1.034
0.1	0.9999	1.135	1.134	1.134	1.134
	0.9990	1.134	1.134	1.134	1.134
	0.9900	1.134	1.134	1.134	1.134
	0.9000	1.131	1.131	1.131	1.131
	0.8000	1.128	1.127	1.127	1.127
	0.7000	1.124	1.124	1.124	1.124
1	0.9999	2.035	2.034	2.034	2.034
	0.9990	2.035	2.034	2.034	2.034
	0.9900	2.034	2.034	2.034	2.034
	0.9000	2.031	2.031	2.031	2.031
	0.8000	2.028	2.028	2.027	2.027
10	0.7000	2.024	2.024	2.024	2.024
	0.9999	11.035	11.035	11.035	11.035
	0.9990	11.035	11.035	11.035	11.035
	0.9900	11.035	11.034	11.034	11.034
	0.9000	11.031	11.031	11.031	11.031
	0.8000	11.029	11.028	11.028	11.028
0.7000	11.025	11.025	11.025	11.025	

表-4  $D_{AB}/D_N$  の値(測定値)

配 合			含 水 率 (%)		
種 類	w/c (%)	60	0		
プレーンセメント		35	1.034	1.034	
モルタル		60	1.034	1.034	
高炉スラグ	置換率 30%	35	1.034	1.034	
微粉末を	〃 60%	35	1.034	1.034	
混入した	〃 30%	60	1.034	1.034	
モルタル	〃 60%	60	1.034	1.034	
ポリマー	ポリマーセメント比 7.5%	35	1.034	1.034	
セメント	〃 15%	35	1.034	1.034	
モルタル	〃 20%	35	1.034	1.034	
プレーンコンクリート		40	1.034	1.034	
		60	1.034	1.034	
AE コンクリート		40	1.034	1.034	
		60	1.034	1.034	
高炉スラグ微粉末を混入したコンクリート	置換率 60%	60	1.034	1.035	
同	AE コンクリート	〃	60	1.034	1.034

一方測定データを用いて求めた  $D_{AB}(=N_A \cdot R \cdot T \cdot L \cdot \alpha / (P \cdot 1_n(1 - \alpha \cdot Y_{AL} / 1 - \alpha \cdot Y_{AO})))$  と  $D_N$  から  $D_{AB}/D_N$  の値を求めて表-4 に示した。  $D_{AB}/D_N$  の値はほぼ全配合で 1.034 となり、表-3 の  $D_{AB}/D_{KA}=0$  の欄の値と等しくなった。  $D_{AB}/D_{KA}=0$  は  $D_{KA}=\infty$  の状態すなわち分子拡散だけが支配的である拡散状態を示しており、各種セメント系材料中の酸素の拡散は、孔隙の大半が水分により閉塞されている含水率 60% の場合はもちろん、孔隙が開放されている含水率 0% の場合でも、比較的大きな孔隙(半径 1  $\mu\text{m}$  以上)で生じる分子拡散が支配していることになる。

5. あとがき

試験の結果セメント系材料中の酸素の拡散形態は、主に半径 1  $\mu\text{m}$  以上の孔隙中での分子拡散が支配的であることが明らかとなった。したがって拡散を制御するためには比較的大きな孔隙を閉塞する手段を構ることが必要となる。

また材料中の気体の拡散性状を評価するうえで、孔隙組織(容積、細孔分布)の正確な把握が非常に重要であることが明らかとなった。(1985年10月24日受理)

参 考 文 献

- 1) 小林一輔, 魚本健人, 出頭圭三: 生産研究, Vol. 37, No. 10, 1985年10月, pp. 31~34
- 2) 近藤連一編著: 多孔材料, 技報堂, 1973年9月, pp. 31~33, 45~74

中の気体の拡散現象が主に分子拡散に支配されていることを意味している。前報の式(7)と(10)より、分子の相互拡散係数  $D_{AB}$  と平均拡散係数  $D_N$  の比  $D_{AB}/D_N$  は

$$\frac{D_{AB}}{D_N} = (Y_{AO} - Y_{AL}) / \left[ \frac{1 - \alpha \cdot Y_{AL} + D_{AB}/D_{KA}}{1 - \alpha \cdot Y_{AO} + D_{AB}/D_{KA}} \right]$$

となる。窒素ガスと酸素ガスを用いているので  $\alpha = -0.069$  であり、モル分率  $Y_{AL}$ ,  $Y_{AO}$  と  $D_{AB}/D_{KA}$  の値を与えると  $D_{AB}/D_N$  を求めることができる。種々の条件における  $D_{AB}/D_N$  の値を表-3 に示した。今回の測定に用いた酸素ガス濃度は 99.7% 以上(前報表-1 参照)であり、この範囲では  $D_{AB}/D_{KA}$  が一定であれば酸素ガス濃度や窒素ガス中の酸素ガス濃度(すなわち供試体の拡散係数)が変わっても  $D_{AB}/D_{KA}$  の値はほぼ一定である。