

各種セメント系材料の酸素の拡散性状に関する研究 (I)

—コンクリート中の酸素の拡散試験方法とその適用性—

Study of Oxygen Diffusivity of Cementitious Materials (I)

—Diffusion Test Method of Oxygen through Concrete—

小林 一 輔*・魚 本 健 人*・出 頭 圭 三*

Kazusuke KOBAYASHI, Taketo UOMOTO and Keizoh SHUTTOH

1. ま え が き

本研究は、コンクリート中の鋼材の腐食因子のひとつである酸素の拡散を制御し得るような、セメント系の材料によって構成されるパネルを用いて、部材の最外層を形成することにより、腐食環境下に建設されるコンクリート構造物の防食を図ろうとする研究の一環として行ったものである。本研究ではまず各種セメント系材料の酸素の拡散性状を明らかにするにあたり、これを定量的に表すための試験方法について検討を加えたもので、本文はその結果をとりまとめたものである。

これまで塩素イオンの拡散については近藤,¹⁾大門,²⁾Page³⁾をはじめ多くの研究が行われ、試験方法も一般的となっており、また暴露試験体や実際の構造物中の塩素イオン濃度の測定なども多数実施されて、^{4),5)}拡散性状も明らかになってきているが、酸素の拡散についてはほとんど研究が行われていない。Gjørsv⁶⁾の研究は水中での溶存酸素が対象であり、吉井,⁷⁾笠井,⁸⁾長滝⁹⁾等の研究は圧力差を加えた場合の透気性に関するものであって、一般に構造物がおかれている大気圧下での拡散とはその性状が異なるものと考えられる。

筆者らがここで提案する酸素の拡散試験は、圧力差のないほぼ大気圧の状態、濃度差によって生じる酸素の拡散性状を把握するための方法であり、種々の条件下で測定を行ってこの試験の妥当性を確認した。

2. 試 験 方 法

試験装置の概要を図-1に示す。装置は恒温室内に設置し、写真-1に示す拡散セルに試験体をセットして、試験体の両面にそれぞれ窒素ガスと酸素ガスを等圧力状態で継続して一定量流し、窒素ガス中の酸素濃度を微量酸素分析計で測定した。酸素濃度は図-2の実線に示すように経時的に変化するが、数時間経過した後はほぼ一定値となる。この時点を選定して次式より酸素の平均拡散係数 D_N を求めた。

$$D_N = (Q_0 \cdot L) / (S \cdot \Delta C) \quad (1)$$

ここで、 Q_0 : 1気圧での試験体を通る酸素の流量

L : 試験体の厚さ

S : 試験体の面積

ΔC : 試験体両面の酸素濃度差

3. 計 算 理 論¹⁰⁾

コンクリートのようなポーラスな固体中の物質移動は複雑であり、分子拡散、Knudsen 拡散、粘性および滑り流れ、表面移動など複数の移動メカニズムが関与してい

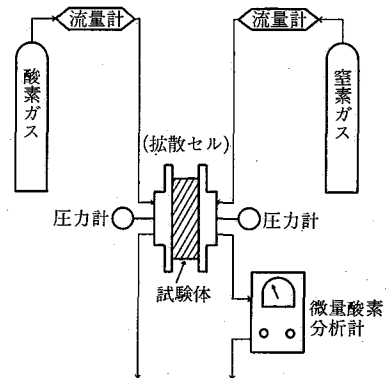


図-1 試験装置の概要



写真-1 拡散セル

* 東京大学生産技術研究所 第5部

研 究 速 報

るばかりでなく、移動が生じる固体中の孔隙構造を正確に知ることも不可能である。そのため、ポーラスな固体中の気体の移動理論を厳密に展開するのは困難であり、通常は単純な円筒形キャピラリー中の拡散理論に基づいて考えられている。

ここでもコンクリート中の孔隙を、半径 r 、長さ L の円筒形キャピラリーと考える。キャピラリー両端の圧力が等しい場合の気体の移動は普通の分子拡散、Knudsen 拡散、表面移動により生じると考えられるが、表面移動はここでは無視する。移動に対して分子拡散と Knudsen 拡散のどちらが支配的となるかは、半径 r と気体分子の平均自由行程 λ の比により変わり、一般に比 r/λ が 10 より大きい場合には普通の分子拡散が、0.1 より小さい場合には Knudsen 拡散が支配的となり、0.1 から 10 の範囲は両拡散が共存する中間領域と考えられる。すなわち気体 A と B の相互拡散が生じている場合を考えると、気体 A の単位面積あたりのモル量移動速度 (モル流速) N_A は各 r/λ の範囲で次のように表される。

$r/\lambda \gg 10$ (分子拡散)

$$N_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dx} + Y_A(N_A + N_B) \quad (2)$$

定常状態では、

$$N_A = \frac{D_{AB} \cdot P}{R \cdot T \cdot L \cdot \alpha} \ln \left[\frac{1 - \alpha \cdot Y_{AL}}{1 - \alpha \cdot Y_{A0}} \right] \quad (3)$$

ただし、 $\alpha = 1 + N_B/N_A$

$r/\lambda \ll 0.1$ (Knudsen 拡散)

$$N_A = -D_{KA} \frac{dC_A}{dx} \quad (4)$$

定常状態では

$$N_A = -\frac{D_{KA} \cdot P}{R \cdot T \cdot L} (Y_{AL} - Y_{A0}) \quad (5)$$

$0.1 \ll r/\lambda \ll 10$ (中間領域)

$$N_A = -\frac{1}{(1 - \alpha \cdot Y_A)/D_{AB} + 1/D_{KA}} \frac{dC_A}{dx} \quad (6)$$

定常状態では

$$N_A = \frac{D_{AB} \cdot P}{R \cdot T \cdot L \cdot \alpha} \ln \left[\frac{1 - \alpha \cdot Y_{AL} + D_{AB}/D_{KA}}{1 - \alpha \cdot Y_{A0} + D_{AB}/D_{KA}} \right] \quad (7)$$

ここで、 C_A : 気体 A のモル濃度

D_{AB} : 分子の相互拡散係数

D_{KA} : Knudsen 拡散係数

$N_A(N_B)$: 気体 A (B) のモル流速

P : 圧力

R : 気体定数

T : 絶対温度

Y_A : 気体 A のモル分率

$Y_{A0}(Y_{AL})$: $x=0(L)$ での気体 A のモル分率

x : 試験体の軸方向距離

1 気圧での気体分子の平均自由行程は約 $0.1 \mu\text{m}$ であり、コンクリートの孔隙半径が \AA から mm オーダーまで広範囲に分布していることを考えると、コンクリート中の気体の拡散は分子拡散と Knudsen 拡散が共存する中間領域にあると推測される。しかし D_{AB} , D_{KA} の両拡散係数を求めることは、孔隙の分布等の知識なしには困難である。今平均拡散係数 D_N を

$$1/D_N = 1/D_{KA} + 1/D_{AB} \quad (8)$$

として

$$N_A = -D_N \frac{dC_A}{dx} \quad (9)$$

とすると、定常状態では、

$$N_A = -\frac{D_N \cdot P}{R \cdot T \cdot L} (Y_{AL} - Y_{A0}) \quad (10)$$

となる。気体 A, B の分子量をそれぞれ M_A, M_B とすると

$$N_B/N_A = -(M_A/M_B)^{1/2} \quad (11)$$

の関係が成り立つので、流速が等しいときあるいは分子量が等しいときには $\alpha=0$ となり、式(6)と(9)は等しくなる。

ここで報告した試験方法では、キャリアガスに窒素を用いているので、 α の値は -0.069 となる。したがって式(6)の代わりに式(9)を用いても大きな誤差は生じないものと考えられ、中間領域の拡散係数として平均拡散係数を用いることとした。

4. 試験方法の適用性の確認

4.1 計算仮定の妥当性について

酸素の拡散係数を求める際に、次の2つの主要仮定を設定した。

- ①コンクリート中の気体の移動を拡散現象によるものだけであると仮定した。
- ②拡散係数を平均拡散係数 D_N で求めた。すなわち Fick の拡散則に従うと仮定した。

これらの仮定や測定上の要因によりどの程度の誤差が生じるかを確認するため、次元の差分解析により非定常時の拡散計算を行った。¹¹⁾ その結果を図-2 に点線で併記した。この結果によると初期段階では若干計算結果と実測結果に差を生じているが、時間の経過とともにその差は小さくなり、定常状態に達したと見なせる時点ではほとんど一致している。測定開始時に拡散セル内や試験体内に存在する酸素の影響により、初期段階では測定結果と計算結果との間に若干差を生じたものと考えられるが、拡散係数を求める定常状態付近では両者が良く一致しており、本試験での仮定が実用上ほぼ妥当であることが確認された。

4.2 窒素ガスおよび酸素ガス流量の影響

酸素ガスの流量を一定として、窒素ガスの流量を約

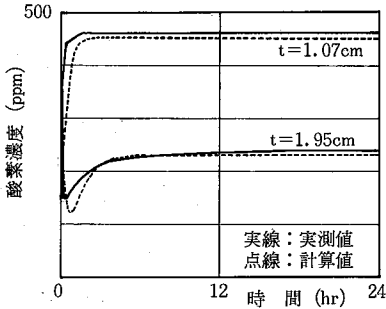


図-2 酸素濃度の実測値と差分法による計算値

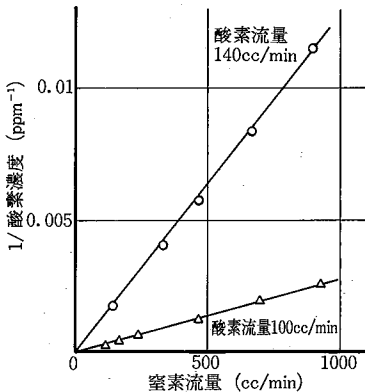


図-3 窒素流量と酸素濃度の関係

100 cc/min から 1 l/min まで変えたときの窒素ガス中の酸素濃度の変化を図-3 に示した。試験体を通ずる酸素量が一定であれば、キャリアガスである窒素ガスの流量と窒素ガス中の酸素濃度はほぼ反比例の関係となるが、図-3 はこの関係が成り立っていることを示しており、窒素ガスの流量が結果に影響しないことが実証された。

また図-4 は、窒素ガスの流量を一定として、酸素ガスの流量を変化した場合の、窒素ガス中の酸素濃度の測定結果を示している。酸素ガスの流量が変わっても酸素濃度は全く変化せず、この結果から酸素ガスの流量も窒素ガスの流量同様、約 1 l/min までの範囲内では試験結果に影響しないことが確認された。

拡散セルの設計にあたっては、特にセルの出入口付近で境界層が発生しないように留意する必要がある。境界層の厚さ δ は、

$$\delta \approx \sqrt{\nu \cdot x / U} \quad (11)$$

ここで、 ν : 動粘性率

x : 距離

U : 流速

で表されるので、境界層の影響を小さくするには一般に気体の流速を大きくする必要がある。写真-1 に示した拡

表-1 使用ガスの性状

分析項目	窒素ガス	酸素ガス
酸素	50 ppm 以下	99.7% 以上
窒素	99.9% 以上	0.1% 以下
露点	-60°C 以下	-55°C

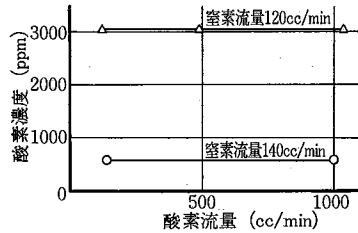


図-4 酸素流量と酸素濃度の関係

散セルは、窒素ガス、酸素ガスの流量を 100 cc/min から 1 l/min まで約 10 倍変化しても測定結果に変化は認められず、境界層の発生による影響をほとんど受けていないものと見なせる。すなわち本試験で用いた拡散セルは、ほぼ適切な形状のセルになっているものと考えられる。

4.3 使用ガスの性状の影響

使用した酸素ガスおよび窒素ガスの性状を表-1 に示した。窒素ガス中には 50 ppm 以下の微量な酸素(実測値 6~22 ppm)が含まれており、拡散係数算出の際には考慮する必要がある。また酸素ガス、窒素ガスとも露点が零下 50 度以下で非常に乾燥しており、含水状態のコンクリートの拡散係数を測定する場合には試験体が時間とともに徐々に乾燥する。この場合には定常状態が得られず拡散係数の算出が難しくなるので、酸素ガス、窒素ガスの湿分制御が必要になる。制御の方法として本試験では、水タンクを拡散セルの手前に設置し、ガスを通過させる方法を用いたが、実用上十分乾燥の影響を防止できているものと思われる(図-5)。

4.4 酸素濃度の影響

通常酸素ボンベ中の酸素ガス濃度はほぼ 100% であるが、大気中の酸素濃度は約 21% である。そこで酸素濃度が 100% の場合の試験結果が、大気中での拡散現象にも適用できることを確認するため、21.3% 濃度の酸素ガスを用いて同じ試験を行った。その結果を図-6 および表-2 に示したが、酸素濃度の影響は認められず、酸素濃度が違う場合にも式(1)を用いて拡散係数が求められることが確かめられた。

4.5 試験体厚さの影響

試験体厚さが 1 cm と 2 cm の場合の測定結果を表-3 に示した。この結果、試験体厚さは結果に影響しないこ

研究速報

表-2 酸素濃度が異なる場合の D_N

試験体	酸素濃度	
	21.3%	100%
1	12.00×10^{-4}	10.38×10^{-4}
2	11.90×10^{-4}	10.49×10^{-4}
3	16.76×10^{-4}	14.96×10^{-4}
4	22.41×10^{-4}	20.62×10^{-4}
5	27.34×10^{-4}	24.07×10^{-4}

(単位 cm^2/s)

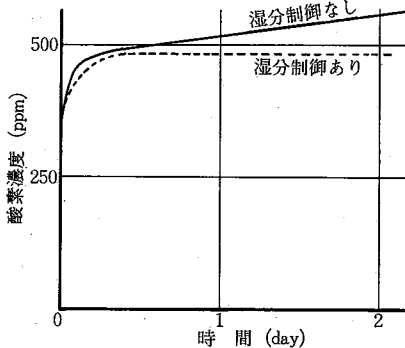


図-5 湿分制御の影響

とが明らかとなった。しかし試験体厚さが厚くなると図-7に示すように、定常状態に達するまでの所要時間が長くなるため、必然的に試験時間が長くなること、透過酸素量が減少して窒素ガス中の酸素濃度レベルも低くなるため測定精度が相対的に低下することなどの問題点がある。

5. ま と め

ここで報告した酸素の拡散試験方法は、大気圧下での種々の条件のコンクリートの拡散係数を、比較的容易に十分な精度と信頼性を持って求め得る試験方法であることが確認できた。(1985年7月26日受理)

参 考 文 献

- 1) 近藤連一, 佐竹 実, 牛山宏隆: セメント技術年報 28, 1974年, pp.58~61
- 2) 後藤誠史, 茂哲二郎, 高木達雄, 大門正機: セメント技術年報 36, 1982年, pp.49~57
- 3) C. L. Page, N. R. Short, A. El Tarras: Pastes, Cement and Concrete Research, Vol. 11, 1981, pp. 395~406
- 4) 武若耕司, 松本 進: セメント技術年報 37, 1983年, pp. 337~340
- 5) 大即信明, 森 好生, 関 博: 土木学会論文報告集第 332

表-3 試験体厚さが異なる場合の D_N

試験体	試験体厚さ	
	1 cm	2 cm
6	8.12×10^{-4}	8.94×10^{-4}
7	24.03×10^{-4}	27.77×10^{-4}
8	2.90×10^{-4}	3.06×10^{-4}
9	0.92×10^{-4}	0.92×10^{-4}

単位 (cm^2/s)

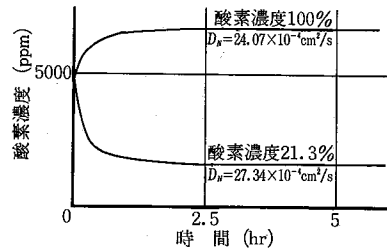


図-6 酸素濃度の影響

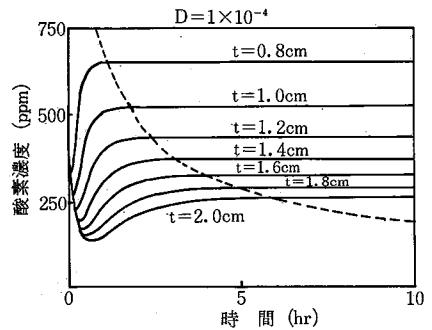


図-7 試験体厚さが変わった場合の酸素濃度の経時変化

号, 1983年4月, pp.107~118

- 6) O. E. Gjrv, Vennesland, A. H. S. El-Busaidy: Corrosion 76, Paper No. 17, 1976. 3
- 7) 吉井豊藤丸, 森 仁明, 神田 衛: セメント技術年報 12, 1958年, pp.339~343
- 8) 笠井芳夫, 松井 勇, 福島幸典, 蒲原博行: セメント技術年報 36, 1982年, pp.440~443
- 9) 長滝重義, 氏家 勲, 柳瀬 進: セメント技術年報 38, 1984年, pp.262~265
- 10) 岩波講座, 基礎工学 17: 移動速度論 I, 国井大蔵編, 岩波書店, 1968年, pp.18~49 他
- 11) 小林一輔, 魚本健人, 出頭圭三: セメント技術年報 39, 1985年 (投稿中)