

[23] 各種セメント系材料の酸素及び塩素イオンの拡散性状

正会員 小林 一輔（東京大学生産技術研究所）
 正会員 ○ 出頭 圭三（前田建設工業技術研究所）
 正会員 辻 恒平（東京大学生産技術研究所）
 正会員 小川 和雄（東京大学大学院）

1. ま え が き

コンクリート構造物の塩害による早期劣化現象が各地で発生しており、確実な防食工法の早急な開発が望まれている。本報告は、コンクリート中の鋼材の腐食因子である塩素イオンや酸素の拡散を制御し得るような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し、鋼材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。材料にはポリマーセメントモルタル（PCM）、高炉水砕スラグ混入モルタル（BM）及びコンクリート（BC）と、比較検討のためプレーンのセメントモルタル（CM）、コンクリート（C）を選び、その酸素及び塩素イオンの拡散性状を比較した。これまで塩素イオンの拡散については、近藤¹⁾をはじめ多くの研究がなされており、測定方法も一般的となりつつあるが、酸素の拡散についてはほとんど研究が行われていない。コンクリートの透気性に関しては吉井²⁾以後いくつかの研究が行われているが、それらはいずれも圧力差のある場合の透気性を対象としており、大気圧下での拡散とは現象が異なるものと考えられる。コンクリート中の鋼材腐食を考えると、透気係数よりも拡散係数の方が重要である。そこで本研究では、圧力差のない状態で濃度差によって酸素がどの程度透過するかを測定した。

2. 使用材料及び試験体の作製

セメントは早強ポルトランドセメント、骨材はモルタルには標準砂、コンクリートには川砂と砕石（最大寸法10mm）を用い、ポリマーはアクリル系のエマルジョンを使用した。水セメント比40%以下のモルタルには高性能減水剤を添加した。配合は表-1、2に示すとおりである。

試験体は10×10×40cmの鋼製型枠に打設して翌日脱型し、ポリマーセメントモルタル以外は直ちに水中養生を行った。ポリマーセメントモルタルはポリマーフィルムを形成するため、材令7日まで湿布養生をした後水中養生を行った。28日以上経過し十分強度が発現した後、コンクリートカッターを用いてコンクリートは20mm、モルタルは酸素用10mm、塩素イオン用5mmの厚さに切断し、以後酸素用は恒温恒湿室（20℃、50%）で含水率が所定の値（60、80%）となるまで乾燥し、塩素イオン用は水中に保存した。なお試験体は試験面を除きシリコンゴムで表面を完全にシールした。

3. 酸素の拡散試験

3.1 試験方法

測定装置を図-1に示す。恒温室内に装置を設置し、試験体を拡散セルに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、窒素ガス中の酸素ガス濃度を微量酸素分析計で測定した。窒素ガス中の酸素ガス濃度が一定値となった時を定常状態として、酸素ガス及び窒素ガスの流量、圧力（システム内に大気が流入するのを防ぐため10cm程度の水頭を加えた）と酸素ガス濃度の測定値

表-1 モルタルの配合

項目	CM, BM	PCM
砂セメント比	1.0	0.5
水セメント比(%)	35, 60	35(40, 60)
ポリマーセメント比(%)		7.5, 15, 20
スラグ混入率(%)**	0, 60	

*ポリマーセメント比(%) = $\frac{\text{ポリマー固形分重量}}{\text{セメント重量} + \text{ポリマー固形分重量}} \times 100$
 **スラグ混入率はセメント内割

表-2 コンクリートの配合

項目	C, BC
スランブ(cm)	8±2.5
水セメント比(%)	40, 60
スラグ混入率(%)	0, 60

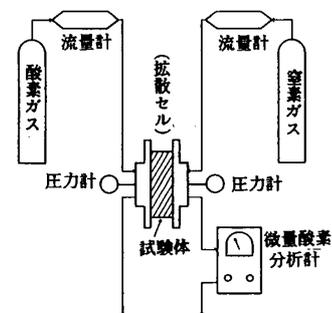


図-1 測定装置

を用いて、3.2に示す算出方法により拡散係数を求めた。

3.2 拡散係数の算出方法

固体中の気体の拡散は、固体の毛管孔隙の半径 r と気体分子の平均自由行程 λ の比 r/λ によりその形態が異なる。今気体 A と B の相互拡散が均等な圧力状態のもとで生じている場合を考えると、比 r/λ が約10より大きい場合には普通の分子拡散が支配的となり、気体 A の単位面積あたりのモル量移動速度（モル流束） N_A は次式で表せる。

$$N_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dx} + y_A (N_A + N_B) \dots \dots \dots (1)$$

定常状態では(1)式は積分され次式となる。

$$N_A = \frac{D_{AB} \cdot P}{R \cdot T \cdot L \cdot \alpha} \ln \left[\frac{1 - \alpha y_{AL}}{1 - \alpha y_{A0}} \right] \dots \dots \dots (2)$$

r/λ が 0.1 より小さい場合には分子の移動が孔隙の壁との衝突のみによって支配される Knudsen 拡散が生じる。

$$N_A = -D_{KA} \frac{dC_A}{dx} \dots \dots \dots (3)$$

定常状態では

$$N_A = -\frac{D_{KA} \cdot P}{R \cdot T \cdot L} (y_{AL} - y_{A0}) \dots \dots \dots (4)$$

1 気圧での気体分子の平均自由行程 λ は約 0.1 μm であり、コンクリートの毛管孔隙には 1 μm 以下の量も多い。したがってコンクリート中の気体の拡散はこの分子拡散と Knudsen 拡散の間領域の拡散になるものと考えられ、次式で表わされる。

$$N_A = -\frac{1}{\left[\frac{1 - \alpha y_A}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KA}} \right]} \frac{dC_A}{dx} \dots \dots \dots (5)$$

定常状態では

$$N_A = \frac{D_{AB} \cdot P}{R \cdot T \cdot L \cdot \alpha} \ln \left[\frac{1 - \alpha y_{AL} + \frac{D_{AB}}{D_{KA}}}{1 - \alpha y_{A0} + \frac{D_{AB}}{D_{KA}}} \right] \dots \dots \dots (6)$$

気体 A、B の分子量が等しいとモル流束も等しくなり、 $\alpha=0$ となる。したがって式(5)は

$$\frac{1}{D_N} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KA}} \dots \dots \dots (7)$$

とおくと

$$N_A = -D_N \frac{dC_A}{dx} \dots \dots \dots (8)$$

となり、定常状態では次式となる。

$$N_A = -\frac{D_N \cdot P}{R \cdot T \cdot L} (y_{AL} - y_{A0}) \dots \dots \dots (9)$$

窒素の分子量は28、酸素は32であり大きな差はない。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推測され、以後式(9)を用いて平均拡散係数 D_N を求めた。

3.3 試験結果

(1) 各種材料の拡散係数の比較

記号

C_A ; 気体 A の濃度 (mol/cc)

D_{AB} ; 分子の相互拡散係数 (cm^2/s)

D_{KA} ; Knudsen 拡散係数 (cm^2/s)

D_N ; 平均拡散係数 (cm^2/s)

L ; 試験体の厚さ (cm)

M_A ; 気体 A の分子量

M_B ; 気体 B の分子量

N_A ; 気体 A のモル流束 ($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)

N_B ; 気体 B のモル流束 ($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)

P ; 圧力 (atm)

R ; 気体定数 ($\text{cc} \cdot \text{atm}/^\circ\text{K} \cdot \text{mol}$)

S ; 試験体の透過面積 (cm^2)

T ; 絶対温度 ($^\circ\text{K}$)

y_A ; 気体 A のモル分率

y_{A0} ; $x=0$ での A のモル分率

y_{AL} ; $x=L$ での A のモル分率

x ; 軸方向距離 (cm)

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

表-3に毛管孔隙の含水率が60%の場合の各種材料の拡散係数を示した。

ここで比較する含水率として60%を選んだのは、通常的环境下で生じる含水率の内比較的小さな値を選んだ方が各材料の相違が明確になると考えたからである。この結果水セメント比60%のコンクリートに比較してセメントモルタルの拡散係数は約1/4、ポリマーセメントモルタルでは1/20~1/50であった。また水セメント比40%のコンクリートと比較するとセメントモルタルで若干小さく、ポリマーセメントモルタルで1/4~1/18であった。特にポリマーセメント比が15%以上の場合には水セメント比60%のコンクリートの1/50以下、水セメント比40%のコンクリートの約1/20であり、ポリマーフィルムの形成による酸素遮へい効果が非常に大きいことが明らかとなった。

表-3 各種材料の拡散係数

種類	DN(cm ² /s)	DNの比
CM (W/C=35%)	5.86×10 ⁻⁵	1/4.1
BM (スラグ60%, W/C=35%)	5.31×10 ⁻⁵	1/4.5
PCM(ポリマー7.5%, W/C=35%)	1.08×10 ⁻⁵	1/22
PCM(ポリマー15%, W/C=35%)	4.60×10 ⁻⁶	1/52
PCM(ポリマー20%, W/C=35%)	4.32×10 ⁻⁶	1/56
C (W/C=40%)	7.80×10 ⁻⁵	1/3.1
C (W/C=60%)	2.40×10 ⁻⁴	1.0
BC (スラグ60%, W/C=60%)	3.81×10 ⁻⁵	1/6.3

(2)毛管孔隙中の水分が拡散に与える影響

試験体の含水量の毛管孔隙容積に対する割合を孔隙含水率とし、この含水率と拡散係数の関係を図-2に示した。拡散係数は含水率によって大きく変化しているが各材料の内ポリマーセメント比20%のポリマーセメントモルタルは含水率の影響をあまり受けていない。固体の透過性状は固体の孔隙量や細孔構造に支配されるとされており、含水率によって毛管孔隙の閉塞状態が変わることを考慮すると、含水率の変化により拡散係数が大きく変化するのは当然である。一方ポリマーセメントモルタルが含水率の影響をあまり受けない理由としては、乾燥によりポリマーフィルムの形成がさらに進行して乾燥による透過性の増加を打ち消していることが考えられる。また全孔隙量は水セメント比35%のセメントモルタルで20%、ポリマーセメントモルタルで17%前後であり、練り混ぜ水量の違いを考慮するとポリマーの添加によってほとんど変化していない。このことから、ポリマーはフィルムの形成によって孔隙を完全に閉塞するのではなく、部分的に閉塞したり孔隙径の小さな部分を長くして、酸素の拡散性状を改善しているものと思われる。その結果乾燥の影響も受けにくくなっているのであろう。

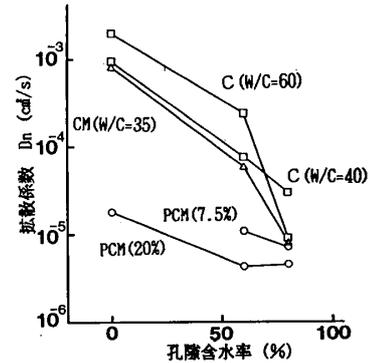


図-2 孔隙含水率と拡散係数

(3)ポリマー量の影響

拡散係数はポリマー量の増加とともに小さくなり、ポリマーセメント比が15%では1/50以下になった(図-3)。しかしポリマーセメント比を20%としても拡散係数はほとんど減少せず、15%程度が拡散性状改善の限界であると思われる。

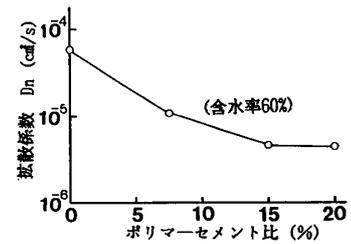


図-3 ポリマーセメント比と拡散係数

(4)水セメント比の影響

図-4に水セメント比と拡散係数の関係を示した。拡散係数は水セメント比が大きくなるほど若干増加しており、その傾向はセメントモルタルよりもコンクリートで著しい。一般にブリージング現象等による粗大孔隙の発生は骨材寸法が大きくなるほど多くなるが、ブリージング現象は水セメント比が大きいほど活発となるため、コンクリートの方がモルタルより水セメント比の影響を受けたものと考えられる。また含水率が変化しても水セメント比の影響に大きな違いが見られないのは、本実験では乾燥のパラメーターとして乾燥日数でなく、含水率を選んだためであろう。水セメント比が異なる配合間の飽水孔隙の割合は、含水率が変わった場合でも同じである。仮に乾燥日数をパラメーターとして選ぶと、水セメント比が大きいほど水の逸散が早いため、乾燥日数の経過にともない水セメント比の影響は大きくなるものと推定される。

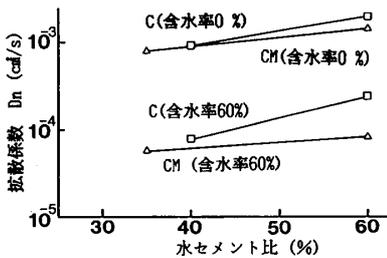


図-4 水セメント比と拡散係数

(5)酸素の拡散形態について

セメント系材料の気体の拡散は分子拡散と Knudsen 拡散の中間領域にあると考えられるが、分子拡散が支配的であれば D_N の値は分子拡散係数 D_{AB} に等しくなるはずである。測定値と式(2)を用いて D_{AB} を求め、 D_N と比べてみると、本実験の範囲内では材料や配合に関係なく D_{AB}/D_N 比は約 1.03 であり、Knudsen 拡散も生じてはいるがその拡散係数に対する寄与は小さく、分子拡散が支配的であることがわかる。すなわちコンクリート中の酸素の拡散性状は比較的大きな毛管孔隙により決定されているものと考えられる。

4. 塩素イオンの拡散

4.1 試験方法と拡散係数の算出方法

測定装置を図-5に示す。恒温室内で試験体を拡散セルにセットし、I-側には濃度10%のNaCl溶液を、II-側には純水を入れ、II-側の塩素イオン濃度を中に挿入した塩素イオン電極とイオンメーターを用いて継続して測定した。II-側の塩素イオン濃度の単位時間当たりの増加率は、時間の経過とともに次第に大きくなるが、十分時間が経過するとほぼ一定値となる。この時を定常状態とし、Fickの第1法則より求めた次式により塩素イオンの拡散係数Dを求めた。

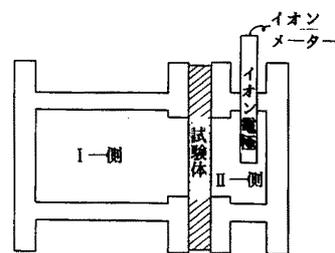


図-5 測定装置

$$D = \frac{V_{II} \cdot L}{S \cdot C_I} \cdot \frac{\Delta C_{II}}{\Delta t} \dots \dots \dots (10)$$

記号
 V_{II} ; II-側の容積 (cc)
 C_I ; I-側の塩素イオン濃度 (ppm)
 $\Delta C_{II}/\Delta t$; 定常状態でのII-側の濃度増加率 (ppm/s)

4.2 試験結果

測定結果の1例を表-4に示した。ポリマーセメントモルタルの拡散係数の値はコンクリートと比較して著しく小さくなっており、ポリマーセメント比15%のモルタルではコンクリートの約1/30であった。この値は酸素の拡散試験の結果とほぼ同じであり、ポリマーセメントモルタルは酸素、塩素イオンいずれに対しても大幅に拡散性状を改善する効果があることが明らかとなった。

表-4 拡散係数

種類	D (cm ² /s)
PCM(ポリマー-7.5%, W/C=60%)	7.48×10 ⁻⁹
PCM(ポリマー-15%, W/C=40%)	1.56×10 ⁻⁹
C (W/C=40%)	4.99×10 ⁻⁸

5. まとめ

本研究の範囲内で明らかになった事項を列記すると以下のとおりである。

- ①ポリマーセメントモルタルは酸素及び塩素イオンいずれに対しても有効な拡散制御効果があり、防食材料として有望である。ポリマーの添加量はポリマーセメント比で15%程度が望ましい。
- ②酸素の拡散は材料の含水状態によって著しく変化し、水セメント比60%のコンクリートでは含水率が80%から60%に減少すると拡散係数が20倍以上になる。しかしポリマーセメントモルタルは比較的含水率の影響を受けずポリマーセメント比20%のものは、通常環境条件下では乾燥に無関係と見なせる。
- ③セメント系材料中の酸素の拡散は、分子拡散が支配的である。

6. あとがき

本研究の実施にあたり、千葉工業大学生高山 和良君および恒和化学工業㈱、三菱化成工業㈱の御協力を頂いた。ここに記して感謝する次第である。

参考文献

- 1)近藤、佐竹、牛山：セメント硬化体中のイオンの拡散、セメント技術年報 1974 年
- 2)吉井、森、神田：コンクリートの透気性に関する研究、セメント技術年報 1958 年
- 3)笠井、松井、福島、蒲原：セメントモルタル板の透気性試験、セメント技術年報 1982 年
- 4)長滝、氏家、柳瀬：コンクリートの透気性に関する基礎的研究、セメント技術年報 1984 年