

# 鋼材腐食からみたコンクリート中の酸素透過性の検討

## OXYGEN TRANSMISSION THROUGH CONCRETE RELATED TO REINFORCEMENT CORROSION

宮川 豊章\*・松村 卓郎\*\*・小林 和夫\*\*\*・藤井 学\*\*\*\*

By Toyoaki MIYAGAWA, Takuro MATSUMURA, Kazuo KOBAYASHI and Manabu FUJII

Oxygen transmission through concrete related to reinforcement corrosion is measured using electro-chemical procedures. Based on the measurement, the influence of cover thickness, curing condition, ambient humidity etc. on the oxygen transmission is discussed. The main conclusions in this paper are summarized as follows. (1) Cover thickness has not always remarkable influence on oxygen transmission related to reinforcement corrosion. (2) The influence of curing condition and ambient humidity is very large.

*Keywords:* oxygen transmission, oxygen diffusion, reinforcement corrosion, cover thickness, micro environment, ambient humidity

### 1. まえがき

本来、コンクリート構造物は耐久性に優れ、その寿命は非常に長期間であると考えられていた。しかし、近年、期待される耐用期間中に、かぶりコンクリートのひびわれ、剥落、鋼材の腐食などのいわゆるコンクリート構造物の早期劣化の事例が数多く報告され、社会的にも問題となっている。なかでも鋼材腐食は腐食生成物による体積増加のためにかぶりコンクリートにひびわれを生じさせ、鋼材断面積を減少させるため構造物の性能低下に著しい影響を与えることが知られている。また、アルカリ骨材反応による損傷についても、耐荷力そのものに与える影響は少ないものの、膨張ひびわれに起因する鋼材腐食が大きな問題であるとされる。

コンクリート中の鋼材の腐食過程は、一般に、腐食潜伏期間と腐食進行期間とに区分することができる。鋼材周囲のコンクリート中の孔隙の液相は通常 pH 13程度

の高アルカリ性である。このような環境では一般に鋼材は不動態を形成するため腐食しにくく鋼材表面が酸化されるだけで腐食速度はほぼ 0 であると考えてよい。ところが、構造物周囲のいわゆる環境ではなく、鋼材近傍のミクロな環境 (micro environment) が変化し不動態が破壊される場合がある。鋼材腐食の観点からみた場合、最も本質的な環境とは、腐食反応が鋼材とコンクリートとの界面で生じるため、鋼材近傍であると考えられる。

コンクリート中に塩分が多量に存在したり、あるいはコンクリートが中性化すると不動態被膜が破壊され鋼材は腐食する。したがって、腐食潜伏期間については主として平衡論的な検討が要求され、二酸化炭素や塩化物などの腐食性物質が鋼材まで浸透し、これらの濃度が腐食を発生させるのに十分なものになるのに要する時間として定義される。鋼材の不動態被膜が破壊され腐食が発生すると水分と酸素を消費して腐食は進行する。これが腐食進行期間であり、主として速度論的な検討が要求される。腐食は電気化学的に進行するため、コンクリートの電気抵抗はこの期間において重要な要因である。コンクリートの電気抵抗が大きいと腐食は進行しにくく、電気抵抗は一般にコンクリートの含水率が小さいほど大きい。しかし、実際に腐食が重要な問題となる場合にはコンクリート抵抗は小さいのが一般的である。

\* 正会員 工博 京都大学講師 工学部土木工学科  
(〒606 京都市左京区吉田本町)

\*\* 正会員 工修 (財) 電力中央研究所我孫子研究所  
(〒271-11 我孫子市我孫子 1646)

\*\*\* 正会員 工博 大阪工業大学教授 工学部土木工学科  
(〒535 大阪市旭区大宮 5-16-1)

\*\*\*\* 正会員 工博 京都大学教授 工学部土木工学科

ここで、腐食反応の中でカソード反応に必要とされる酸素の供給は腐食速度を大きく支配するきわめて大きな要因であり、一般にこれがコンクリート中における腐食反応の律速段階であると考えられている。したがって、コンクリートの酸素透過性は、鋼材の腐食発生後の腐食速度を検討するうえで非常に重要であると考えられ、コンクリート構造物の寿命判定あるいは耐久性設計の点からも欠くことのできない項目である。

酸素の透過については、実験報告の豊富な水や塩化物イオンの浸透から類推しようとする考え方もあるものの、水と塩化物イオンでは浸透メカニズムが異なるため必ずしも両者の相関が大きないと指摘されているよう<sup>1)</sup>、他の物質によって得られた結果から容易に推定することは困難であると考えられる。腐食に関与する酸素の透過は拡散によるものと考えられ、反応速度に関するアレニウスの式から、拡散係数の対数が絶対温度の逆数の一次関数で表わされる<sup>2)</sup>、あるいは腐食生成物いわゆるさびが生じた場合、さび層によって拡散速度が小さくなる場合がある<sup>3)</sup>ことなどが知られている。さらに、コンクリート中における酸素の拡散については、水セメント比、含水率の影響などが指摘されている<sup>4)</sup>。

すでに著者らは、腐食反応がコンクリートと鋼材との界面で生じる現象であることから、酸素透過性をコンクリートのみを用いて評価するのではなく、鋼材を含めた電気化学モデルを用いて、水セメント比および各種のコンクリート表面処理の影響について報告している<sup>5)</sup>。しかし、養生条件、環境湿度条件等については、かぶりの大きさよりも環境条件の方が影響が大きい可能性があることを指摘した<sup>6)</sup>ものの、まだあまり十分な検討がなされてはいなかった。

本研究では、かぶり、養生条件、環境湿度の3者を主要因とし、コンクリート表面処理を含めて要因としてとりあげ、鋼材腐食を想定した実験方法を用いて、これらの要因が酸素透過性に与える影響を検討することにより、コンクリート構造物の耐久性設計を行うための基礎資料を得ることを目的とした。

## 2. 酸素透過性試験の概要

### (1) 実験概要

実験手法としては、参考文献<sup>5)</sup>に報告した方法をもととして、一面からのみ酸素が侵入、拡散できる供試体内部に鋼板または鉄筋を埋設し、定常状態でコンクリート表面から鋼材表面に到達し得る最大の酸素の量を電気化

学的に測定することにより、酸素拡散率、酸素拡散係数を求め、コンクリート中での酸素透過性を検討することとした。

### (2) 実験要因

本研究においてとりあげた諸要因の概要は以下のようである。

#### a) コンクリート

コンクリートの配合設計にあたっては昭和61年制定の土木学会「コンクリート標準示方書〈施工編〉20章・海洋コンクリート」の配合を参考に、基本配合条件としてスランプ8±1cm、空気量約4%とし、水セメント比50%，単位セメント量360kg/m<sup>3</sup>を選定した。なお、セメントは早強ポルトランドセメントを使用した。コンクリートの示方配合を表-1に示す。

#### b) かぶり

かぶりが、酸素透過性に与える影響を調べるために、土木学会「コンクリート標準示方書〈設計編〉10章・一般構造細目10.2かぶり」の項を参考として、かぶり30, 50, 70mmの計3種類を設定した。

#### c) 養生条件

本研究では、使用セメントが早強ポルトランドセメントであることから、基本の養生を「コンクリート標準示方書〈施工編〉8章・養生」の湿潤養生3日間を参考にビニル袋中に封緘する密封養生を3日間行うものとした。さらに養生条件がコンクリートの酸素透過性に与える影響を調べるために、密封養生1日後脱型し、材令3日までの水中養生(温度20±1°C)あるいは気中養生(温度20±1°C、湿度RH85±5%)を養生条件の要因として設定した。それぞれの養生後は、材令約6週の試験開始時まで上記の気中養生と同一の温度、湿度の恒温恒湿室中に静置した。

#### d) 環境湿度条件

コンクリート中の酸素の拡散に対しては温度、湿度による影響があるものと考えられるが、本研究では、湿度による影響を検討するために、同一温度(20±1°C)のもとで相対湿度として85±5%，60±5%，さらに水中の3水準を設定した。なお、特に注記しない場合はすべて85±5%である。

#### e) 配筋方向

はりやスラブのように主鉄筋が水平方向に埋設されている場合と、柱のように鉛直に埋設されている場合とではブリージング等により鋼材近傍のコンクリートの状態が相異する可能性がある。配筋方向がコンクリートの酸

表-1 コンクリートの示方配合

W/C (X)	スランプ の範囲 (cm)	空気量 (X)	s/a (X)	最大粗骨材 寸法 (cm)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )				混和剤 (AE減水剤) (g/m <sup>3</sup> )
					セメント	水	細骨材	粗骨材	
50	8±1	4±1	55	15	360	180	942	799	1800

素透過性に与える影響を調べるために、配筋方向が水平と鉛直の場合を要因として設定した。なお、これと同時に鉄筋のコンクリート表面に近い面と遠い面とで、酸素の到達量がどの程度異なるかを検討するために、鉄筋を軸方向に半分に切断し、それぞれの鉄筋表面について酸素の到達量を調べた。

#### f) 部材高さ

柱など部材高さの大きいものは、その上部と下部ではコンクリートの品質に差が生じる場合があることが報告されている<sup>7)</sup>。本研究では、「コンクリート標準示方書(施工編) 7章・運搬および打込み」の1層の高さは40~50cm以下という値を参考にして、同一のコンクリートを標準高さ40cmに対し3倍の120cmの高さまで打ち込み、硬化後コンクリートカッターで約40cmずつ3つに切断し、部材高さ方向の位置によるコンクリートの酸素透過性の差異を調べることとした。

#### g) 鉄筋間隔

コンクリート中に鉄筋が密に配置されている場合とそうでない場合とで、鉄筋に到達する酸素の量に差異があるかどうかを調べるために、「コンクリート標準示方書(設計編) 10章・一般構造細目」のはりにおける水平の鉄筋あき2cm以上、粗骨材の最大寸法の4/3倍(ここでは20mm)以上、鉄筋の直径(ここでは16mm)以上、柱における4cm以上、粗骨材の最大寸法の4/3倍(ここでは20mm)以上、鉄筋直径の1.5倍(ここでは24mm)以上、を参考に、鉄筋間隔として10, 10/2=5, 10/3=3.3cmの3種類を選定した。

#### h) コンクリート表面処理

表面処理仕様としては参考文献5)と同様に、現在一般に実用化されているビスフェノールA系エポキシ樹脂を基材としたもの(略称エポキシ)、ひびわれ追従性が優れているポリブタジエン系ウレタン樹脂を基材としたもの(略称ウレタン)、発水性が期待されているシリコオリゴマーを含浸させた上にポリマー・セメントモルタルを塗布したもの(略称シリラン+PCM)の3種類を採用した。

ライニングの膜厚、塗布量は、「道路橋の塩害対策指針(案)・同解説」および現在行われている補修工事の実績をもとに、エポキシ、ウレタンは240μm、シリラン+PCMはシリラン130g/m<sup>2</sup>、PCM1.2mmと設定した。伸度は、一般的なものとして、エポキシ50%, ウレタン400%とした。

なお、エポキシ、ウレタンの塗膜厚は、その使用重量により管理するとともにウエットゲージによって塗り厚さを測定しながら調整した。

### (3) 供試体

#### a) 供試体形状

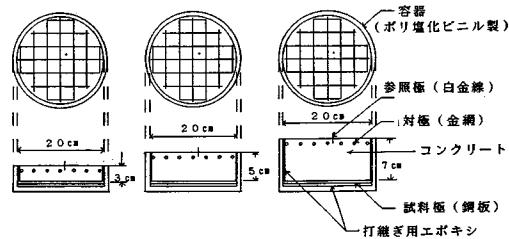


図-1 供試体形状—鋼板シリーズ

供試体は、試料極に鋼板を使用しコンクリート中の酸素の拡散を一次元的に単純化したモデルで調べようとするもの(鋼板シリーズ)と、鉄筋を用いるもの(鉄筋シリーズ)の2シリーズ作製した。

#### ① 鋼板シリーズ

本シリーズは、かぶり、養生条件、環境湿度条件、表面処理仕様を要因とし、供試体は1つの要因について2個ずつ作製した。

図-1に示す、内径20cm、かぶりが3, 5, 7cmとなるような塩化ビニール製容器の底に試料極として鋼板を設置し、鋼板から導線を容器の外に出し、その上にコンクリートを打ち込み、振動機により締め固めた。対極としては、網目状の鋼線を埋設した。参照極としては白金線を用いた。なお、白金線の電位の安定性については予備実験により確認を行った。

鋼板は容器底面にエポキシ樹脂により接着させ、コンクリートと容器の間からの水や空気の侵入を防止するために、容器側面にも打継ぎ用として同樹脂を塗布した。なお、表面処理する供試体には打設面に表面処理を施した。

#### ② 鉄筋シリーズ

本シリーズは、かぶり、鉄筋の種類、鉄筋間隔、配筋方向、部材高さを要因とし、供試体は1つの要因について2個ずつ作成した。

水平筋供試体は図-2に示すような10×10×40cmの角柱供試体に、試料極として所定本数の鉄筋を各設定かぶり(3, 5, 7cm)となるように埋設し、別に対極として同一種類の同一本数の鉄筋を埋め込み、それぞれの鉄筋から導線を外に出した。参照極としては、鋼板シリーズと同様に白金線を使用した。各供試体は、材令約7日で打設面以外の5面を膜厚10mm以上のエポキシ樹脂でライニングし酸素の透過を遮断するようにした。

垂直筋供試体は、10×10×120cmおよび水平筋供試体と同形の10×10×40cm、の2種類の角柱供試体を用意し、水平のものと同様に、試料極、対極を埋め込み、白金線を参照極として使用した。高さ120cmのものについては、材令約10日でコンクリートカッターを用いて40cmずつ3個に切断し、水平筋供試体の打設面に

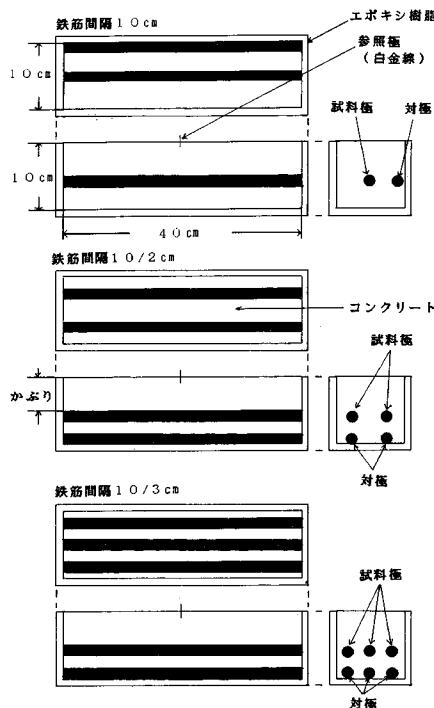


図-2 供試体形状—鉄筋シリーズ

対応する一面以外を水平筋供試体と同様エポキシ樹脂でシールした。

鉄筋はD13 SD35の異形鉄筋を標準として使用したが、黒皮および鉄筋断面形状の影響を見るために、かぶり5cmのものについて、みがき丸棒(Φ13mm)を用いたものも用意した。また、鉄筋表面への酸素の到達分布を検討するための供試体の試料極は鉄筋を軸方向に半分に切断し、エポキシで絶縁、接合したものを用いた。

#### (4) 実験方法

酸素拡散律速現象を示す電位を求めるために、自動分極装置により走査速度-0.08mV/sで-200mV~-2000mV間での分極試験を行った。Gjørvらの報告<sup>3)</sup>を参考として、分極曲線より限界電流密度を与える電位 $E_1$ を求め、ポテンショスタットにより、分極電位 $E_1$ を供試体の試料電極に与えた。

なお、水中で行うものについては、水中の酸素濃度が一定となるように、絶えずエアポンプで空気を水中に吹き込んだ。

電流測定には無抵抗電流計を用い、対極とポテンショスタット間で測定した。測定は24時間間隔で分極開始後電流がほぼ一定値に収束する8~15日後まで行った。この最終の電流を用い、参考文献<sup>5)</sup>と同様に、鋼材の単位表面積に単位時間に到達する酸素量である酸素拡散率 $J$ 、および拡散距離をかぶりとみなした酸素拡散係数 $D$ が一様であると仮定した場合の見掛けの $D$ を算定した。

### 3. 実験結果および考察

一部ばらつきの大きな結果も得られてはいるが、以下に各供試体に対する測定値の平均値により考察することとする。

鋼板シリーズ、鉄筋シリーズとともに7~12日後には電流は一定値に収束する傾向を示した。鋼板シリーズでは時間経過とともに電流量が増大し、鉄筋シリーズでは逆に減少して収束する傾向を示すものが多かった。これは数値解析によればコンクリート中の孔隙分布および含水量の分布により酸素の初期濃度の分布が異なっていたことに主として起因するものと考えられ、後者の方が鋼材の形状に起因して、その近傍に孔隙が多く存在していた可能性が高いものと推定された。

#### (1) 鋼板シリーズ

##### a) 実験結果による考察

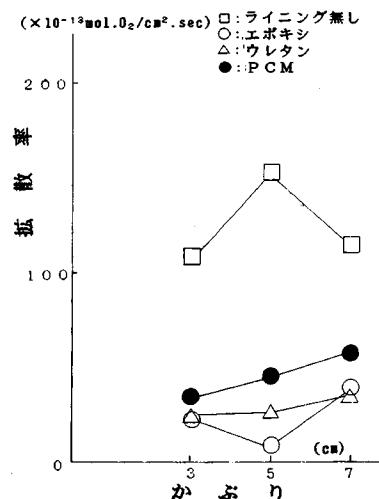


図-3 各種の表面処理仕様においてかぶりが酸素拡散率に与える影響

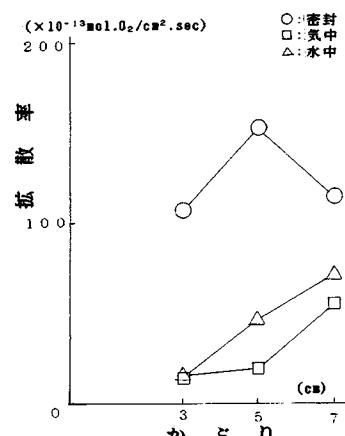


図-4 各種養生条件においてかぶりが酸素拡散率に与える影響

各種表面処理仕様における酸素拡散率  $J$  に与えるかぶりの影響を図-3に、また、各養生条件における  $J$  に与えるかぶりの影響を図-4に示す。

かぶりが大となると酸素の濃度勾配が小さくなり、 $J$  が小さくなることが予期されたが、拡散率  $J$  はかぶりが大きくなつても必ずしも小さくはならず、むしろ増加する傾向さえある。このような結果はすでに著者らが報告した結果<sup>6)</sup>とも一致しており、腐食反応に関与する酸素は、単なる気体の酸素ではなく、孔隙の液相中に存在する溶存酸素であることに起因するところが大きいものと考えられる。したがって、本実験で採用した環境条件下で水セメント比(50%)では、かぶりを増すことによる酸素の大きな透過抑制効果はあまり期待できないものと考えられる。なお、Gjørv らにより水中で測定された結果の報告<sup>8)</sup>においては、その程度は小さいもののかぶりの増大に伴つて酸素拡散率は低下している。一方、各種の表面処理を施したもののは、無処理のものに比べ  $J$  が小さい値となっており、表面処理による酸素遮断性が認められ、エポキシ、ウレタンで特に顕著である。

養生条件は酸素の透過性に大きな影響を与え、 $J$  は気中養生が最も小さな値を示し、次に水中、密封の順になつた。気中養生の場合に酸素拡散率が小さい値となった理由としては、空気中の二酸化炭素によりコンクリート表面に炭酸石灰の薄膜が生じ、これが表面処理と同様な効果によって、酸素を遮断したのではないかと考えられる。また、水中養生の場合に拡散率が小さい理由としては、良好な養生によってコンクリートの孔隙が減少した結果によるものであろう。

酸素拡散率  $J$  に与える環境湿度の影響を図-5に示す。水中、RH 60% の環境での  $J$  が RH 85% よりも小さい結果となつた。さらに、コンクリート中の酸素の拡散に大きな影響を与えると考えられるコンクリートの含水率と拡散率との関係を図-6に示す。なお、含水率は次式によって計算した。

$$\text{含水率} = 100(W - W_b)/(W_s - W_b) \quad (\%) \dots \dots \dots (1)$$

ここに、 $W$  : 試験終了直後のコンクリート重量

$W_s$  : 試験終了後飽水させたコンクリート重量

$W_b$  : 饱水させた後、105°C で一定重量となるまで乾燥させた絶乾コンクリート重量

図-6によれば、RH 85% に比べ含水率の大きな水中の方が拡散率は小さな値を示す。しかし、含水率が最も小さな RH 60% の拡散率についても、RH 85% に比べてはるかに小さい値となっている。この理由として、RH 60% の環境下ではコンクリートの中性化が早く進行し<sup>9)</sup>、孔隙中に生成された炭酸石灰が酸素の透過性を低下させた可能性が高い。しかし、試験が長期となりコンクリートの含水率が小さくなるとコンクリートの電気抵抗

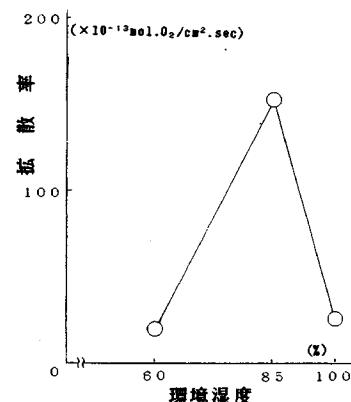


図-5 環境湿度が酸素拡散率に与える影響

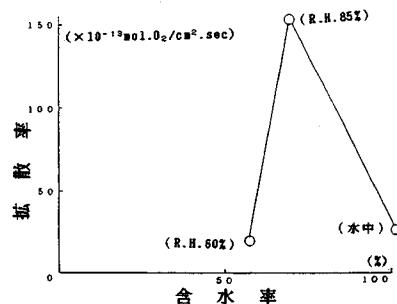


図-6 コンクリートの含水率と酸素拡散率との関係

表-2 見掛けの酸素拡散係数

(1) 表面処理仕様の影響 ( $\times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ )

かぶり(cm)	3	5	7
無し	3.59	8.57	9.01
エポキシ	0.74	0.44	2.94
ウレタン	0.84	1.45	2.72
PCM	1.13	2.49	4.49

(2) 養生条件の影響

密封	3.59	8.57	9.01
気中	0.53	1.12	4.31
水中	0.48	2.64	5.65

(3) 環境湿度の影響

R.H. 60%	-	1.11	-
R.H. 85%	-	8.57	-
水中	-	53.2	-

抗が大きくなるため、分極がコンクリートのオーム降下に費やされた可能性もあり、これらについては今後の検討課題であろう。

一方、見掛けの拡散係数  $D$  の値を、表-2に示す。見掛けの拡散係数  $D$  は、かぶりが大きくなると増大する傾向にあり、各種表面処理仕様の  $D$  は拡散率  $J$  と同様に、エポキシ < ウレタン < シラン + PCM < ライニングを施さないもの、の順に大きい値となった。また、養生条件の影響についても、 $J$  における結果と同様の傾向

を示した。これらに対し、環境条件の影響については、RH 60 %, 85 %, 水中の順に高い  $D$  を示し、 $J$  の場合は多少異なる傾向が認められた。これは、後に述べる表面濃度の影響によるものと考えられる。

#### b) かぶりの影響の数値計算による考察

実験結果によれば、かぶりを大きくしても酸素の拡散率はそれほど変化せず、しかも、見掛けの拡散係数  $D$  はかぶりが増大するとともに大きくなることが認められた。かぶりコンクリート表面に生成されるペースト層が緻密であれば、酸素透過性に与えるかぶりの影響は小さくなるものと考えられるが、コンクリートが気中にある場合には必ずしも表面に緻密な層が生じていないことが知られている<sup>4)</sup>。ここで、コンクリート中の酸素の拡散は、孔隙中の気体酸素としての拡散と、孔隙水中の溶存酸素としての拡散に大きく分けることができる。前者の拡散速度は後者のそれと比べると非常に大きいことが知られており、拡散係数としては  $10^4\text{--}10^5$  程度異なる<sup>10)</sup>。

コンクリート中の孔隙は、一様に分布するものではない。コンクリートの打込み時に上面となる表面に近い部分では、ブリージングにより比較的孔隙が多く、表面から遠ざかるにつれ孔隙が少なくなるものと考えられる。特に、鋼材表面にペーストが密実な層を形成している場合にあっては、不動態層の存在を含めて、コンクリートと鋼材との界面近傍に孔隙の少ない層が存在する可能性が高い。水銀圧入法により、使用した供試体について、細孔半径 0.004 mm 未満の孔隙分布を測定した結果では、鋼板近傍に比べてかぶり表面近くでは孔隙量が 50 ~ 70 % 程度大きな値を示すとともに、鋼板近傍についてはいずれのかぶりの場合においても同様の細孔量となっていた。また、かぶり表面近くでは、乾燥収縮などによって微小なひびわれが生じる可能性が高く、ひびわれが入った場合には酸素の拡散速度がきわめて高くなることに注意する必要がある<sup>11)</sup>。一方、孔隙中の水分量は、コンクリート中からの水分の逸散によりかぶりの表面近くでは小さく、表面から遠ざかるにつれ大きくなると考えられる。

これらを考え合わせると、コンクリート中において酸素は、気相と液相の入り混じった複雑な経路を通過て拡散し、鋼材表面に到達すると考えられる。しかし、この現象を正確にモデル化することは非常に困難であり、酸素の透過性を定量化する場合には、拡散係数  $D$  が表面からの距離に関する分布をもつていると仮定し、マクロ的な取扱いを実施することが実用的である。

つまり、かぶり部の表面近くは孔隙が大きく含水率も小さく、気相中の拡散が液相中のそれと比べて大きな割合で生じるので、 $D$  は大きくなる。これに対し、表面から遠ざかるにつれ孔隙は少なく、含水率が増大するた

め、 $D$  の値は小さくなると考えることができる。

一方、物質移動を拡散現象として取り扱う場合重要な問題として表面濃度が挙げられる。たとえば、大城ら<sup>12)</sup>はコンクリート中への塩化物イオンの拡散について実験的および解析的に検討しているが、表面塩化物イオン濃度がコンクリートの品質により異なり、拡散に大きな影響を与えるとしている。

したがって、厳密には、酸素の拡散を検討する場合には、孔隙率や含水率の分布と同時に酸素の表面濃度も考慮する必要がある。環境湿度 RH 85 % で実験を行った後の供試体を水中に静置したところ、定重量に達した状態でのコンクリートの体積吸水率は約 10 % 程度であった。コンクリートの酸素の拡散に関与する気相の全体積がこの吸水率に相当する部分であるとし、これが均一に分布しているものと仮定すれば、コンクリートの表面酸素濃度は空気中の約 1/10 程度にしかならない。ここまで行ってきた  $D$  の算定では、同一のコンクリートであれば相対的な比較は可能であると考え、表面濃度についての特別な配慮を行わず、 $D$  は一様であると仮定した算定を行ってきた。ここでは  $D$  が変化する場合について数値計算により考察を加えることとする。

### ① $D$ が階段状に 2 水準で分布するとした場合の検討

図-7に示すように  $D$  が分布している場合、拡散率  $J$  は、

$0 \leq x \leq x_1$ において

$$J = -D_0(C_1 - C_0)$$

$c_1 \leq x \leq c_L$ において

$J = -D_1(C_L - C_0)/x_2$  ..... (3)

と表わすことができる。ここに、 $x$  はコンクリート表面からのかぶり深さで、 $x_0$  はかぶり表面、 $x_L$  は鋼材表面に対応する。また、 $C$  は酸素濃度で、鋼材表面における酸素濃度  $C_L$  は腐食過程における拡散律速の現象から 0 とする。

式(2), (3)より  $D_1$  は次式で得ることができる.

ここで  $D_0$  を、コンクリートのみを対象として測定した小林らの値<sup>3)</sup>を参考にし、本実験で用いたコンクリート配合、養生条件を考慮して  $D_0 = 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ (cm}^2/\text{s)}$  と

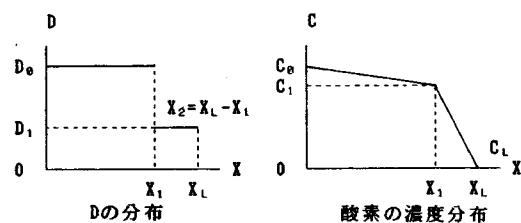
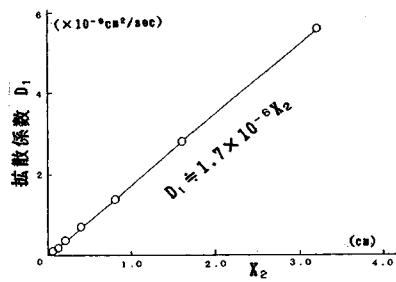


図-7 拡散係数の階段状分布

図-8 階段状分布における  $x_2$  と  $D_1$  との関係

し、表面濃度を空気中の酸素濃度  $C_0 = 8.9 \cdot 10^{-6}$  ( $\text{mol} \cdot \text{O}_2/\text{cm}^3$ ) と仮定する。

さらに、かぶり： $x_L = 5.0$  (cm), 鋼板表面濃度： $C_L = 0.0$  ( $\text{mol} \cdot \text{O}_2/\text{cm}^3$ ), ここで測定した実験値より拡散率： $J = 150 \cdot 10^{-13}$  ( $\text{mol} \cdot \text{O}_2/\text{cm}^2 \text{s}$ ) とそれぞれ仮定し、 $x_2$  の値を 0.00, 0.05, 0.10, 0.20, 0.40, 0.80, 1.6, 3.2 (cm) と変化させ、式(4)より  $D_1$  を算出した。結果を図-8に示す。

$x_2$  と  $D_1$  はほぼ比例関係になる。これは、式(4)において  $C_0 \gg J(x_L - x_2)/D_0$  であるため、

$$D_1 \approx Jx_2/C_0 = 1.7 \cdot 10^{-6} \cdot x_2 \quad (5)$$

と近似できるためである。

かぶりコンクリート表面から鋼板まで孔隙の組織が一様であると仮定し、かぶり表面で含水率が 0 %、鋼板との界面では孔隙がすべて水で満たされているとすれば、かぶり表面における拡散係数と鋼板界面における拡散係数との相違は、空気と水における相違と同様で  $10^4 \sim 10^5$  程度であると考えられる。しかも、今回用いた供試体にあっては、孔隙の組織は一定ではなく、かぶり表面の方が孔隙量が多く、この相違はさらに大きくなる可能性がある。ここでは、鋼板界面における孔隙が必ずしもすべて水によって満たされているとは考えられないことから、 $D$  の値が  $10^4 \sim 10^5$  程度相違しているものと仮定する。表面酸素濃度による影響を考慮しても鋼板近傍の  $D$  の小さな層の厚さは図-8より 0.05 cm 以下でありきわめて薄い層であると考えられる。溶液中における拡散層の厚さは最大で 0.05 cm 程度であるとされているが<sup>[13]</sup>、コンクリート中においては溶液中より大きなものである可能性はあるものの実際に拡散に大きな影響を与えている層は 0.05 cm 以下ではないかと考えられる。また、かぶりが 3, 7 cm の場合について、ここで得られた  $D_1$  を用いて計算しても拡散率  $J$  は同様に約  $150 \cdot 10^{-13}$  であってほとんど変化なく、かぶりの影響は小さい。

② 鋼板近傍に  $D$  の小さい一定の層がありその他の領域では  $D$  が直線状に分布しているとした場合の検討

$D$  が図-9 のように分布している場合

$0 \leq x \leq x_1$  において、

$$D(x) = (D_1 - D_0)x/x_1 + D_0 \quad (6)$$

と表わされる。一方、“フィックの第一法則”の式を変形すれば、

$$dC(x)/dx = -J/D(x) \quad (7)$$

が得られ、式(7)に式(6)を代入して、両辺を積分すると、

$$C(x) = -(J/A)\ln(Ax + D_0) + K \quad (8)$$

ここで、 $A = (D_1 - D_0)/x_1$

$K$  : 積分定数

となり、 $C(x_1) = C_1$  より積分定数を求め整理すると

$$C(x) = C_1 + (J/A)\ln D_1 - \ln(Ax + D_0) \quad (9)$$

となる。

また、 $C(0) = C_0$  より

$$C(0) = C_1 + (J/A)(\ln D_1 - \ln D_0) \quad (10)$$

$x_1 \leq x \leq x_L$  においては、

$$J = D_1(C_1/x_2) \quad (11)$$

式(10)、式(11)より  $C_1$  を消去し、 $x_1 + x_2 = x_L$  を代入すると、

$$x_2 = \frac{C_0 D_1 (D_1 - D_0) - J x_L D_1 \ln(D_1/D_0)}{J(D_1 - D_0) - J D_1 \ln(D_1/D_0)} \quad (12)$$

が得られる。ここで(a)と同様に、 $D_0$ ,  $C_0$ ,  $x_L$ ,  $J$  を仮定すると  $x_2$  は  $D_1$  の関数になる。式(12)より  $D_1$  と  $x_2$  との関係を算出した結果を図-10に示す。 $D_1$  と  $x_2$

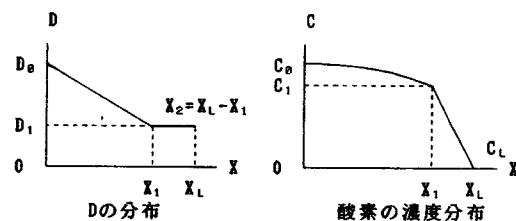


図-9 拡散係数の直線状分布

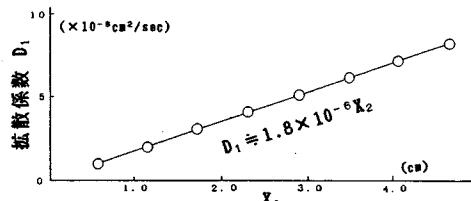
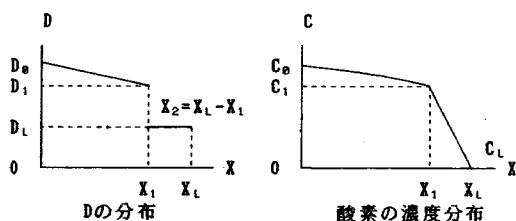
図-10 直線状分布における  $x_2$  と  $D_1$  との関係

図-11 拡散係数の不連続分布

はほぼ比例関係となり、

と近似でき、①とほぼ同様の値となっている。

③ 鋼板近傍に  $D$  の小さい一定の層があり、不連続に  $D$  が分布しているとした場合の検討

図-11 のように  $D$  が分布している場合、

$0 \leq x \leq x_1$ においては、②と同様であるから式(10)が成り立ち、

$x_1 \leq x \leq x_L$ においては,

となる。式(10), 式(14)より  $C_1$ を消去し  $x_1+x_2=x_L$ を代入すると

$$D_L = \frac{Jx_2(D_1 - D_0)}{C_0(D_1 - D_0) - (x_L - x_2) J \ln(D_1/D_0)} \dots \dots \dots (15)$$

が得られる。ここで①と同様に  $D_0$ ,  $C_0$ ,  $x_L$ ,  $J$  を仮定し  
 $x_2 = 0.05$  (cm)

すると、 $D_L$  は  $D_1$  の関数となる。 $D_1$  を変化させ  $D_L$  を算出した結果を表-3 に示す。 $D_1$  を  $9.0 \times 10^{-8} \sim 3.0 \times 10^{-3}$  (mol·O<sub>2</sub> cm<sup>2</sup>/s) まで変化させても、 $D_L$  は  $8.57 \sim 8.98 \times 10^{-8}$  (mol·O<sub>2</sub> cm<sup>2</sup>/s) の範囲でしか変化せずきわめて小さなものとなっている。

以上の結果を総合すると、かぶりが増大しても酸素拡散率  $J$  が減少しないことは、コンクリートと鋼板の界面近傍に拡散係数がきわめて小さい酸素拡散に対する障害となる層があり、これによって拡散速度が支配されるためであると考えられる。これは、コンクリート中に鉄筋が存在する場合でも、表面近傍の水分が逸散した後も鉄筋近傍領域に水分が残存している状態に対応するものと考えられる。したがって、腐食現象を対象とし、耐久性設計の一要因としてコンクリート中における酸素の透過性を取り入れるにあたっては、拡散係数を用いた場合にはかぶりの効果を過大に期待する可能性があるため、拡散率を指標として用いる方が好ましいものと考えられる。なお、この層が存在するため、等圧法による拡散係数よりも小さな拡散係数が得られる<sup>5)</sup>ものと考えられる。

## (2) 鉄筋シリーズ

### a) 実験結果による考察

黒皮付きの異形丸棒の場合、その表面形状に起因して

表-3 不連続分布における  $D_L$  の計算値

b	a	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$10^{-6}$	<b>8.86</b>	<b>8.85</b>	<b>8.84</b>	<b>8.83</b>	<b>8.83</b>	<b>8.82</b>	<b>8.82</b>	<b>8.81</b>	<b>8.81</b>	
$10^{-7}$	<b>8.81</b>	<b>8.79</b>	<b>8.78</b>	<b>8.78</b>	<b>8.77</b>	<b>8.77</b>	<b>8.76</b>	<b>8.76</b>	<b>8.76</b>	
$10^{-8}$	<b>8.75</b>	<b>8.74</b>	<b>8.73</b>	<b>8.72</b>	<b>8.72</b>	<b>8.71</b>	<b>8.71</b>	<b>8.71</b>	<b>8.70</b>	
$10^{-9}$	<b>8.70</b>	<b>8.68</b>	<b>8.68</b>	<b>8.67</b>	<b>8.66</b>	<b>8.66</b>	<b>8.66</b>	<b>8.65</b>	<b>8.65</b>	
$10^{-10}$	<b>8.65</b>	<b>8.63</b>	<b>8.63</b>	<b>8.62</b>	<b>8.62</b>	<b>8.61</b>	<b>8.61</b>	<b>8.61</b>	<b>8.61</b>	
$10^{-11}$	<b>8.61</b>	<b>8.60</b>	<b>8.59</b>	<b>8.59</b>	<b>8.58</b>	<b>8.58</b>	<b>8.58</b>	<b>8.58</b>	<b>8.58</b>	

表面に腐食上の欠陥が生じやすいこと、また黒皮（ミルスケール）の還元等の影響によって得られた電流は必ずしも酸素の拡散量そのものとは一致しない可能性があるものと考えられる。したがって、ここでは定性的な検討を中心として行う。

かぶりおよび配筋方向が酸素の拡散率  $J$  に与える影響を図-12に示す。配筋方向にかかわらず、かぶりの顕著な影響は認められず、これは鋼板モデルと同様な結果となっている。しかし、異形丸棒を鉄筋として用いた場合の酸素拡散率は鋼板モデルよりも大きな値となっている。これは、鉄筋の形状に起因する欠陥の存在と、カソード反応として酸素還元反応以外の反応が生じた結果による可能性があるものと考えられる。これに対して、鉄筋としてみがき丸棒を用いた水平筋では形状の影響によってか鋼板モデルの値より若干大きな拡散率ではあるものの、よく似た値となっている。したがって、現実の構造物では黒皮付き異形丸棒が鉄筋として用いられるのが一般的であるので、実在構造物において本手法により酸素の拡散量を測定するのは現在の段階では困難であると考えられる。配筋方向については、顕著な差異は認められない。

鉄筋間隔が  $J$  に与える影響を図-13 に示す。配筋方向が水平のものは、鉄筋間隔が小さくなると酸素の拡散率  $J$  が小さくなる傾向にある。これに対して鉛直方向の場合は鉄筋間隔  $10/2, 10/3$  cm のものは  $10$  cm のものより大きな値となっており、鉄筋間隔と  $J$  との間に明確な関係を見出すことはできなかった。

コンクリート表面からコンクリート中を透過してくる酸素は、鋼材のコンクリート表面に近い部分と遠い部分で到達量が異なる可能性があるが、表-4に示すように本実験結果では両者に明確な相違は認められない。

部材高さが  $J$  に与える影響を図-14 に示す。本実験範囲内では部材高さについても顕著な影響は認められない。

#### b) 酸素到達量分布の数値計算による検討

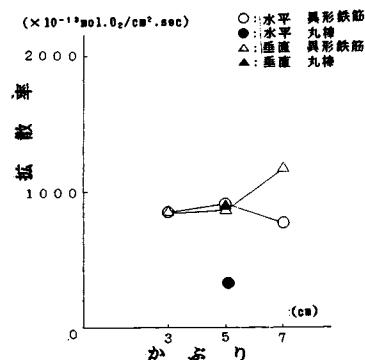


図-12 かぶりおよび配筋方向が酸素拡散率に与える影響

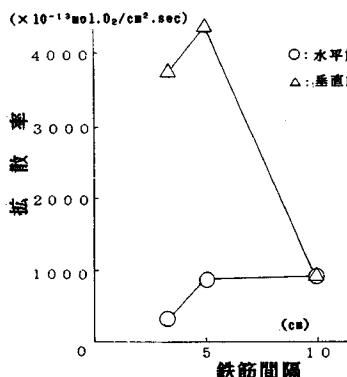


図-13 鉄筋間隔が酸素拡散率に与える影響

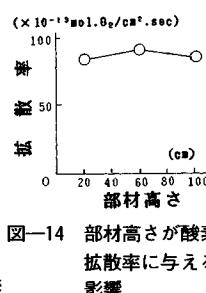


図-14 部材高さが酸素拡散率に与える影響

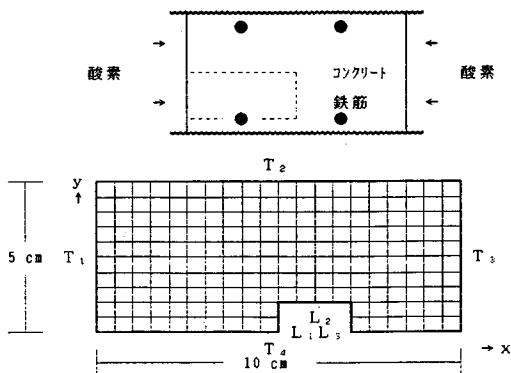


図-15 二次元拡散モデル

表-4 酸素の拡散到達量分布  
( $\times 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{O}_2/\text{cm}^2\cdot\text{sec}$ )

	かぶり側	反かぶり側
配筋	水平	509
方向	垂直	704

ここでは、二次元的拡散モデルを用い、数値計算によりその分布性状を検討する。

#### ① モデル

図-15 に示すように、鉄筋コンクリート部材に両側面から酸素が浸透していくようなモデルを設定した。また、鉄筋の断面は簡単のため正方形とした。

#### ② 近似

二次元拡散方程式

$$dC/dt = D(d^2C/dx^2) + D(d^2C/dy^2) \dots \dots \dots (16)$$

を差分近似した次式を用いた。

$$C(x, y, t+k) = A[C(x+h, y, t) + C(x-h, y, t) + C(x, y+h, t) + C(x, y-h, t)] + (1-4A)C(x, y, t) \dots \dots \dots (17)$$

ここで、 $A=Dk/h^2$

$C(x, y, t)$ : 点  $x, y$  の時刻  $t$  における濃度

$h$ : 距離の刻み幅 ( $x, y$  同じ) ( $=0.5 \text{ cm}$ )

$k$ : 時間の刻み幅 ( $=10 \text{ s}$ )

#### ③ 拡散率 $J$ の算出

鉄筋の各面における拡散率  $J$  の算出は、面  $L_1, L_3$  については面近傍の  $x$  方向の濃度勾配のみを、面  $L_2$  については  $y$  方向の濃度勾配のみを考慮して、次のように算出した。

面  $L_1$  について

$$J_{L1}(x_{L1}, y_{L1}, t) = -D \frac{C(x_{L1}-h, t) - C(x_{L1}, t)}{h} \dots \dots \dots (18)$$

面  $L_2$  について

$$J_{L2}(x_{L2}, y_{L2}, t) = -D \frac{C(y_{L2}-h, t) - C(y_{L2}, t)}{h} \dots \dots \dots (19)$$

面  $L_3$  について

$$J_{L3}(x_{L3}, y_{L3}, t) = -D \frac{C(x_{L3}-h, t) - C(x_{L3}, t)}{h} \dots \dots \dots (20)$$

ここで、 $x_L, y_L$ : 各面の位置  $x, y$

#### ④ 初期条件

酸素の初期濃度は、コンクリート中で一様で空気中の酸素濃度と同じであるとした。

$$C(x, y, 0) = C_0 (=8.93 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{O}_2/\text{cm}^3)$$

#### ⑤ 境界条件

境界  $T_1$  では空気中の酸素濃度と常に同じであるとし、 $T_2, T_3, T_4$  では、設定モデルが幾何学的に対称であることにより酸素の出入りはないものとした。また、 $L_1, L_2, L_3$  では到達した酸素はすべて消費されるとして酸素濃度をゼロとした。

#### ⑥ 拡散係数

鋼板を用いた実験結果より、拡散係数  $D$  は、一様に分布しているのではなく鉄筋近傍に  $D$  の小さい層があると考えられる。ここでは比較のため、 $D$  が一様であるとした場合と鉄筋近傍で  $D$  の小さい層がある場合を設定した。なお、拡散係数  $D$  は  $x$  方向、 $y$  方向で同じ値であるとした。

##### ① 拡散係数 $D$ が一様である場合

拡散係数  $D$  は、コンクリートが非常に乾燥しているとして、鋼板シリーズと同様に、

$$D = D_0 (=3.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s})$$

とした。

拡散率  $J$  は経時とともに急速に収束し 1 日後には一定の値となった。面  $L_1, L_2, L_3$  における拡散率はほぼ次の割合となった。

$$J_{L1} : J_{L2} : J_{L3} = 5 : 2 : 1$$

##### ② 鉄筋近傍に拡散係数 $D$ の小さな層がある場合

鉄筋近傍(鉄筋周囲幅  $0.5 \text{ cm}$ )の拡散係数  $D$  を式(3)より  $x=0.5$  とした値 ( $8.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) を参考にして、水中と空気中の酸素の拡散係数が  $10^5$  倍程度異なること

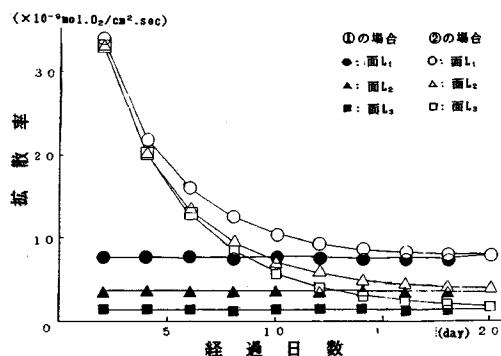


図-16 二次元モデルにおける拡散率の経時変化

を考慮し、

$$D = D_1 (= 3.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s})$$

とし、他の部分の  $D$  は①と同じ  $D_1$  とした。

$J$  は時間経過とともに徐々に減少する傾向を示し、4週間を経過しても収束せず、各面における  $J$  の値はほぼ同様である。

①および②の結果をまとめて図-16に示す。①の結果では鉄筋のコンクリート表面に近い部分と遠い部分とで明らかに拡散率は異なるが、実験結果ではこの違いは明確には表されていない。鉄筋周辺の  $D$  が実際は②で仮定した値のように小さく、またその層厚が大きければ、 $J$  の収束に要する時間はかなり長くなる。したがって実験結果の  $J$  は一見収束しているようにみえるが、まだその途中である可能性もあるものと考えられる。

#### 4. 結 論

本研究ではコンクリートの酸素透過性に着目し、これを電気化学的方法による測定と数値計算モデルにより検討した。本研究の範囲内で得られた結果をまとめて次に示す。

(1) かぶりが3~7cmの範囲では酸素の透過性に与えるかぶりの顕著な影響は認められなかった。コンクリート中の酸素の拡散係数は一様ではなく、鋼材表面近傍に拡散係数の小さい層があってこれが酸素の拡散速度を支配していると考えるとこの現象を説明することができる。したがって、酸素の透過性の評価は拡散係数よりも拡散率で表わす方が適切であると考えられる。

(2) 酸素の透過性は養生条件により異なる。水中養生3日のコンクリートは密封養生3日のものより透過性は小さい。

(3) 酸素の透過性は環境条件により影響を受ける。環境温度を同一とした本実験の結果では、水中の方が気

中（相対湿度85%）よりも透過性は小さい。

(4) 部材高さが40~120cmの範囲では、高さ方向の位置による酸素透過性の差異は認められなかった。

(5) 二次元拡散モデルを用いた数値計算から、鉄筋表面の位置により酸素拡散率に差があることが示唆された。一方、本実験の期間内では鉄筋のコンクリート表面に近い部分と遠い部分とで酸素の到達量に明確な差異は認められなかったが、これについてはさらに長期的な測定による評価が必要である。

#### 参 考 文 献

- 1) Malek, R. I. A., Roy, D. M. and Licastro, P. H. : The diffusion of chloride ions in fly ash/cement pastes and mortars, Microstructural Development During Hydration of Cement, Materials Research Society, pp. 223~233, Pittsburgh, 1987.
- 2) Feldman, R. F. : Pore Structure, Permeability and Diffusivity as Related to Durability, Proc. of 8th International Congress on the Chemistry of Cement, pp. 336~356, 1986. 9.
- 3) 松島 崑：錆と防食のはなし，日刊工業新聞社，1987. 2.
- 4) たとえば、小林一輔・出頭圭三：各種セメント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. 91~106, 1986. 12.
- 5) 小林和夫・宮川豊章・久米生泰：耐久性設計の手法に基づいた鉄筋コンクリート部材の表面処理効果の評価，土木学会論文集，第390号/V-8, pp. 151~160, 1988. 2.
- 6) 木内芳夫・宮川豊章・岡田 清：コンクリートの電気抵抗および酸素浸透について，土木学会第38回年次学術講演会講演概要集，第5部，pp. 265~266, 1983. 9.
- 7) 神田 衛・吉田八郎：コンクリート打込み後の柱断面における水セメント比の分布性状，セメント・コンクリート，No. 342, 1975. 8.
- 8) Gjørv, O. E., et al. : Diffusion of dissolved oxygen through concrete, Corrosion/76, Paper No. 17, 1976. 3.
- 9) たとえば、岡田 清・六車 熙編：改訂新版・コンクリート工学ハンドブック，朝倉書店，1981. 11.
- 10) たとえば、国井大蔵編：移動速度論I，岩波講座・基礎工学17, 岩波書店, 1968. 7.
- 11) Mills, R. H. : Microstructure of cement paste and mass transfer of gas through concrete, Microstructural Development During Hydration of Cement, Materials Research Society, pp. 135~138, Pittsburgh, 1987.
- 12) 大城 武・堀園義昭・谷川 伸・永井健太郎：コンクリート中への塩素イオンの浸透に関する実験的解析的研究，コンクリート工学年次論文報告集，第9巻，第1号，pp. 369~374, 1987. 6.
- 13) 田村英雄・松田好晴：現代電気化学，培風館，1977. 4. (1988. 10. 20・受付)