

論文 セメント系材料中の微細空隙壁面への水分の吸・脱着現象を考慮した拡散性状に関する研究

氏家大介*1・大下英吉*2

要旨: コンクリート中の水分の拡散性状を捉えるためには、微細空隙内で生じている水分の吸・脱着現象を評価する必要がある。本研究では、著者らが構築したコンクリート内の毛細管1本に対する吸・脱着性状を考慮した水分移動拡散方程式を細孔径分布を用いることにより材料全体の湿度分布へ拡張するモデルの構築を行った。さらに、既往のコンクリート中の水分移動実験との比較検討を行い、解析モデルの妥当性を検討した。

キーワード: 水分拡散, 細孔壁, 吸着, 脱着, 細孔径分布

1. はじめに

セメント系材料と水との関わりは非常に強い。水和反応や応力特性など関連する全ての諸現象に影響を与える。そのため、コンクリート中の水分量を予測することは、大きな工学的意義があるものと考えられる。例えば、クリープや乾燥収縮に及ぼす水分の影響評価や炭酸化の炭酸イオンの進行状況の判断に活用できる。さらに、最近、問題となっている原子力発電所の放射性物質貯蓄容器における中性子や海中構造物における塩化物イオンの透過性診断などにも応用できると思われる。

近年、セメント系材料の水分移動に関する研究は多く行われてきているが、それらのほとんどがマクロ的研究であり、水分移動を水分の進行方向のみの移動と考えた拡散現象として捉えられている。しかしながら、セメント系材料は、毛管径が数nm～数 μ mと非常に微小なオーダーの空隙を有する多孔質材料であり、比表面積は非常に大きく、細孔内の壁間距離が非常に小さいため、毛管水移動や水蒸気拡散現象には細孔壁面への水分の吸・脱着現象が大きく関与する。従って、コンクリート中の拡散性状を詳細に把握するためには、このような微細空間の現象を評価することが重要である。

そこで、本研究は微細空隙内で生じている水分の吸・脱着現象に注目し、著者ら¹⁾が構築したコンクリート内の毛細管1本に対する吸着性状を考慮した水分移動拡散方程式を細孔径分布を用いることにより材料全体の湿度分布へ拡張するモデルの構築を行った。このことはすなわち、ひび割れ界面、毛細管空隙などの全ての界面を網羅したコンクリート界面を含むコンクリート界面で起きている吸・脱着現象が水分移動に及ぼす影響を評価することに繋がるわけである。さらに、既往⁴⁾のコンクリート中の湿度分布実験と比較検討を行い、解析モデルの妥当性を検討した。

2. 細孔壁への水分の吸・脱着現象を考慮した拡散モデルの構築

2.1 従来の拡散方程式

コンクリートのような多孔体の中で異なった密度(濃度)の液体や化学・物理的性質の気体が存在するとき、拡散移動現象が生じる。従来、拡散現象は Fick の第1法則による拡散方程式が用いられてきたが、この方程式には水分が多孔体へ反応しているという概念が入っていない。すなわち、コンクリートが無い状態で液体や気体のみが拡散している状態しか捉えることがで

*1 中央大学大学院 理工学研究科土木工学専攻 (正会員)

*2 中央大学助教授 理工学部土木工学科 工博 (正会員)

きない。しかしながら、セメントペースト中の水分は、飽和水と不飽和水に分けられ、共に毛細管内でメニスカスを形成し、毛管壁に強く吸着した吸着水とバルクな状態の凝縮水からなっている。従って、吸着水を含むセメントペースト中の物質の拡散を扱う場合、毛細管への吸・脱着現象を考慮する必要がある。

2.2 吸・脱着現象を考慮した解析理論

本研究は、第1段階として著者ら¹⁾によって構築された毛細管1本に対する吸・脱着現象を考慮したモデルによって、微細部分の拡散現象の解析的評価を行う。第2段階として、セメントペーストを径の異なる毛細管の束と仮定して、毛細管1本を細孔径分布を用い全体へ拡張する。

(1) 毛細管1本のモデル

本研究では、従来の拡散方程式では考慮していなかった毛管壁へ水分が反応している吸・脱着現象がモデルに適用されている。

まず、図-1に示すような1個の円筒形の細孔モデルを考える。細孔内に dl なる微小距離をとり、その細孔における物質収支を考えると式(1)~式(4)のようになる。

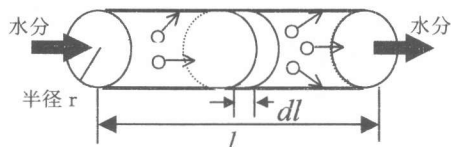


図-1 細孔モデル

$$\text{入量} = -\pi r^2 \lambda \frac{d\phi}{dl} \quad (1)$$

$$\text{出量} = -\pi r^2 \lambda \frac{d}{dl} \left(\phi + \frac{d\phi}{dl} dl \right) \quad (2)$$

$$\text{壁への反応量} = 2\pi r v_1 dl \quad (3)$$

$$\text{変化量} = \frac{\partial \phi}{\partial t} \pi r^2 dl \quad (4)$$

ここで、 l は細孔の管長、 r は管半径、 λ は有効拡散係数、 v_1 は細孔壁への単位面積当りの水分の反応速度変化、 ϕ は湿気密度である。従って、細孔内の物質入出量の関係より以下のような関係が導かれる。

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \lambda \frac{d^2 \phi}{dl^2} - \frac{2}{r} v_1 \quad (5)$$

(2) 吸・脱着現象を考慮した拡散方程式

前節の物質収支の関係により2次元非定常拡散方程式は、次式のように表すことができる。

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} \right) - \frac{2}{r} (v_x + v_y) \quad (6)$$

ここで、 v_x 、 v_y は、それぞれ水分が x 方向、 y 方向に進行する水分の流れと直行方向の細孔壁の単位面積当りの水分の反応速度である。右辺第2項が本研究の特徴である吸・脱着の影響を評価している項で、以下吸・脱着項とする。

吸・脱着項は、セメントペーストの吸・脱着実験より求められた吸・脱着速度変化の近似式を比表面積で除し、定式化を行った。

(3) 吸・脱着速度変化の算出

吸・脱着実験は、 w/c 30%、 w/c 60%の2つのサンプルについて行った。前処理条件は、 10^{-5} Torr、 25°C で、吸着温度は 25°C とした。実験結果を図-2に示す。

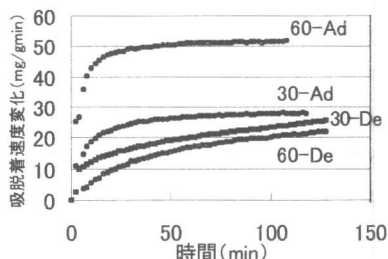


図-2 単位質量あたりの細孔への吸・脱着速度変化

各反応速度曲線を示す数値は w/c 、 A_d は吸着、 D_e は脱着を表わしている。図中に示す各反応速度変化曲線から近似式を求めた。

(4) 比表面積の算出

比表面積は、BET吸着等温線を求めることによって、実験的に求めた。本実験では材齢28日、 w/c 30%、60%の2種類のセメントペーストを用いた。前処理条件は、 10^{-3} Torr、 100°C とした。この等温線の理論式は次式のようなになる。

$$V = \frac{V_m KP}{(P_0 - P) \left\{ 1 + (K - 1) \frac{P}{P_0} \right\}} \quad (7)$$

ここで、 V は吸着量、 K は吸着媒と吸着質の結合の強さを示す定数、 V_m は吸着媒が完全に吸着質の単分子層で覆われるときの吸着量、 P_0 は飽和蒸気圧、 P は平衡圧である。実験結果を図-3、4に示す。

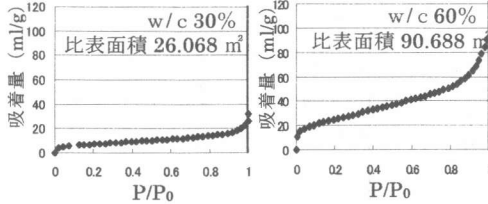


図-3 吸着等温線w/c30% 図-4 吸着等温線w/c60%

実験から得られた単位重量当りの比表面積は、BET理論により計算され、w/c 30%のセメントペーストは 26.068 m²/g、w/c 60%の比表面積は 90.688 m²/g という値が得られた。この値と前項で求めた吸・脱着速度により吸・脱着項を求める。

2.3 毛細管1本から材料全体への拡張

材料全体を径の異なる1本の毛細管の束から形成されていると仮定し、毛細管1本の現象を空隙分布関数を用いることにより材料全体への拡張を行う。

(1) 空隙関数の導出

実験には Dollimore-Heal 法を用いた。本実験では、材齢 28 日、w/c30%、60%の2種類のセメントペーストを使用した。実験結果を図-5、6に示す。

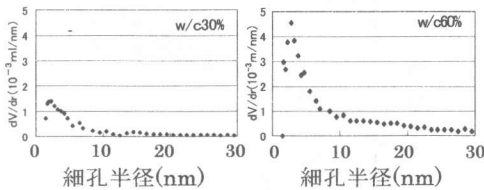


図-5 細孔径分布図w/c30% 図-6 細孔径分布図w/c60%

この細孔径分布に関する回帰式は、空隙関数として次式のように表すことができる。

$$f(r) = \frac{V_0 r \exp^{-Ar^B}}{r_{\min}} \quad (8)$$

ここで、 V_0 はセメントペースト内の空隙率、 r は細孔径、 r_{\min} は空隙量が最大となる細孔径、 A 、 B は材料定数である。本実験におい

て、w/c30%の試料では $A=5$ 、 $B=0.3$ 、w/c60%の試料は $A=30$ 、 $B=0.15$ となった。

(2) 拡張式の展開

拡張式は以下のようなになる。

$$F = \int_0^{\infty} f(r) F(r) dr \quad (9)$$

ここで、 $F(r)$ は毛細管1本に対する拡散式を表しており次式のようなになる。

$$F(r) = \lambda \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} \right) - \frac{2}{r} (v_x + v_y) \quad (10)$$

式(8)、式(10)を式(9)に代入して計算すると、次式のようなになる。

$$F = \lambda \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} \right) - \frac{2V_0 (v_x + v_y)}{r_{\min}} \int_0^{\infty} e^{-Ar^B} dr \quad (11)$$

式(11)において

$$G(r) = \int_0^{\infty} e^{-Ar^B} dr \quad (12)$$

とおくと、 $G(r)$ は以下のように展開される。

$$\begin{aligned} G(r) &= re^{-Ar^B} + AB \int_0^{\infty} r^B e^{-Ar^B} dr \\ &= re^{-Ar^B} + \frac{ABr^{B+1}e^{-Ar^B}}{B+1} + \frac{A^2B^2}{B+1} \int_0^{\infty} r^{2B} e^{-Ar^B} dr \\ &= re^{-Ar^B} + \frac{ABr^{B+1}e^{-Ar^B}}{B+1} + \frac{A^2B^2r^{2B+1}e^{-Ar^B}}{(B+1)(2B+1)} + \dots \\ &\quad \dots + \frac{A^n B^n r^{nB+1} e^{-Ar^B}}{(B+1)(2B+1) \dots (nB+1)} \\ &\quad + \frac{A^n B^n}{(B+1)(2B+1) \dots (nB+1)} \int_0^{\infty} r^{nB} e^{-Ar^B} dr \quad (13) \end{aligned}$$

ここで、

$$\begin{aligned} &\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{A^n B^n}{(B+1)(2B+1) \dots (nB+1)} \\ &= \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{A}\right) \left(2 + \frac{1}{AB}\right) \dots \left(n + \frac{1}{AB}\right)} = 0 \quad (14) \end{aligned}$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{r}{e^{-Ar^B}} = 0 \quad (A > 0, B > 0) \quad (15)$$

より、式(13)は次式のようなになる。

$$\begin{aligned} G(r) &= \frac{Ar^{B+1}e^{-Ar^B}}{\left(1 + \frac{1}{B}\right)} + \frac{A^2r^{2B+1}e^{-Ar^B}}{\left(1 + \frac{1}{B}\right)\left(1 + \frac{2}{B}\right)} + \dots \\ &\quad \dots + \frac{A^n r^{nB+1} e^{-Ar^B}}{\left(1 + \frac{1}{B}\right)\left(2 + \frac{1}{B}\right) \dots \left(n + \frac{1}{B}\right)} \\ &= \left[\sum_{k=1}^n \frac{A^k r^{kB+1} e^{-Ar^B}}{\left(k + \frac{1}{B}\right)!} \right]_0^{\infty} \quad (16) \end{aligned}$$

従って、式(11)は次式ようになる。

$$F = \lambda \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} \right) - \frac{2V_0(v_x + v_y)}{r_{\min}} \left[\sum_{k=1}^n \frac{A^k r^{kB+1} e^{-Ar^B}}{\left(k + \frac{1}{B}\right)!} \right]_0^\infty \dots\dots\dots(17)$$

2.4 支配方程式の離散化

(1) 空間における離散化

毛細管 1 本をコンクリート全体へ拡張した式が式(17)を支配方程式とし、離散化を行った。離散化手法として、空間方向に対しては 2 次元四角形要素を用いたガラーキン法を適用すると式(18)のようにになる。

$$M \frac{\partial \Phi}{\partial t} + D\Phi - \frac{2V_0(v_x + v_y)}{r_{\min}} \left[\sum_{k=1}^n \frac{A^k r^{kB+1} e^{-Ar^B}}{\left(k + \frac{1}{B}\right)!} \right]_0^\infty = 0 \dots\dots\dots(18)$$

ここで、Mは質量マトリックス、Dは拡散マトリックス、Φは湿気密度ベクトルである。M、Dは次式のように表される。

$$M = \int_e N_e N_e^T dx dy \quad (19)$$

$$D = \int_e \lambda \left(\frac{\partial N^*}{\partial x} \frac{\partial N}{\partial x} + \frac{\partial N^*}{\partial y} \frac{\partial N}{\partial y} \right) dx dy \quad (20)$$

ここで、N_eは各要素ごとの形状関数である。

(2) 時間における離散化

時間方向に対しては前進差分を用いて次式のように離散化した。時間における離散化の一般型は(22)式で表わすことができる。

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} \Big|^{n+\theta} \approx \frac{\Phi^{n+1} - \Phi^n}{\Delta t} + O(\Delta t) \quad (21)$$

$$\Phi^{n+\theta} \approx (1 - \theta)\Phi^n + \theta\Phi^{n+1} \quad (22)$$

(22)、(23)式を(19)式に代入し、前進差分を仮定すると(θ=0)、(24)式のように時間において離散化することができる。

$$M\Phi^{n+1} = M\Phi^n - \Delta t \left\{ \left(D\Phi^n \right) + \frac{2V_0(v_x + v_y)}{r_{\min}} \left[\sum_{k=1}^n \frac{A^k r^{kB+1} e^{-Ar^B}}{\left(k + \frac{1}{B}\right)!} \right]_0^\infty \right\} \dots\dots\dots(23)$$

2.5 境界条件と初期条件

図-7 の解析モデルに対する境界条件は、次のようになる。

$$\phi = \hat{\phi} \quad \text{on } S_1 \quad (24)$$

$$q = D \frac{\partial \phi}{\partial n} = \hat{q} \quad \text{on } S_2 \quad (25)$$

ここで、S₁は湿気密度固定境界条件、S₂は湿気密度流出境界条件、 $\hat{\phi}$ 、 \hat{q} 、S₁における初期条件 \hat{q}_0 は既知量で、次のようになる。

$$\phi_0 = \hat{\phi}_0 \quad \text{at } t = 0 \quad (26)$$

3. 細孔壁への水分の吸脱着を考慮した構築モデルの数値シミュレーション

本研究では、コンクリート内の水分移動現象は従来用いられている拡散方程式だけでは正確に評価しきれないと考え、細孔壁への吸・脱着現象も網羅することのできる改良を加えた拡散方程式を提案し、解析的評価を行った。2 次元解析断面を図-7、解析結果を図-8、9 に示す。

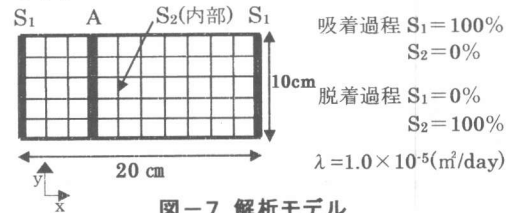


図-7 解析モデル

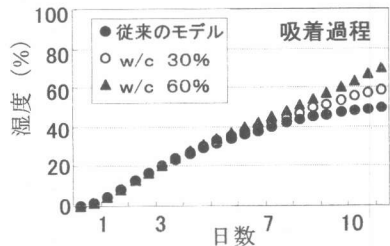


図-8 湿度履歴分布図(吸着過程)

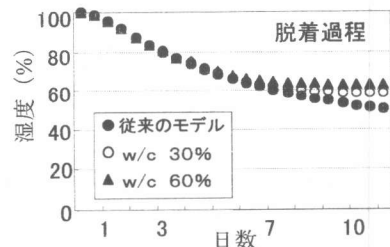


図-9 湿度履歴分布図(脱着過程)

図-8, 9 は、水分の進行方向に垂直の断面 A の時間変化と湿気密度履歴の関係を示している。構築モデルを適用した解析ケースは、図-8 が吸着過程、図-9 が脱着過程の結果を示している。図中に示す記号▲は、本研究で構築した拡散モデルによる w/c 60%, ○は w/c 30%の結果、●は従来の拡散方程式の結果である。

図-8, 9 に示すように構築モデルによる結果と従来の拡散方程式による結果には、大きな差違が生じており、拡散性状に及ぼす細孔壁面への吸・脱着現象の影響は大きいことがわかる。

吸着過程である図-8 において、経過日数 4 日の時点までは、構築したモデルと従来のモデルに違いは見られないが、4 日以降において、構築したモデルは、吸着現象の影響により従来のモデルに比べ湿度が高くなっている。これらは、経過日数 4 日までは、水分はほとんど細孔壁と反応せずに空間を拡散するのみであるが、湿度が高くなるにつれ細孔壁への吸着現象が起こっていることを示している。また、w/c の違いを比べてみると、構築モデルは w/c が大きいほど湿度が高くなっており、w/c が大きいほど比表面積が大きいため吸着量が多くなるという実現象を適切に評価している。一方、従来のモデルでは、w/c による違いは評価できなかった。

脱着過程である図-9 において、吸着過程と同様に経過日数 4 日の時点までは、構築モデルと従来のモデルに違いは見られない。経過日数 4 日までは細孔内のバルク状態の水分が蒸発していると考えられるため、脱着を考慮する必要はなく、両モデル共に同じような値を示す。しかしながら、4 日以降では細孔壁には吸着水が残っているため水分が脱着しにくい状態にあり、構築モデルはその現象を考慮していることにより、従来のモデルに比べ脱着量が少なくなっている。また、w/c が大きいほど脱着量が少なくなっており、w/c が大きいほど比表面積が大きいため細孔壁の吸着水が多く脱着量が少なくなるとい実現象を適切に評価している。また、従来のモデルでは、w/c による違いは評価できなかった。

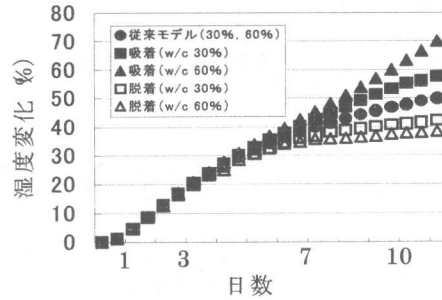


図-10 湿度履歴変化分布図

次に、吸着性状と脱着性状の違いを明確にするために図-8, 9 の湿度変化を図-10 に示す。図中に示す記号▲, ■は吸着過程(構築モデル), △, □は脱着過程(構築モデル), ●は吸・脱着過程(従来モデル)の湿度変化量 w/c60%, 30%の結果である。

構築モデルについて、湿度変化を比較すると、w/c 30%の場合は吸着過程は 59%, 脱着過程は 42%となっており、w/c 60%の場合は吸着過程が 70%, 脱着過程は 38%となっている。共に、吸着過程の湿度変化量の方が脱着過程の変化量よりも大きいことがわかる。この吸着量と脱着量が異なる現象が生じるのは、多孔質材料特有のもので同相対圧において吸着量と脱着量に差異が生じる吸着ヒステリシスと呼ばれる現象が要因であると考えられる。また、従来の拡散方程式では吸着過程と脱着過程において、ともに 50%と同湿度変化量を示しており、ヒステリシスの影響は評価できない。

4. 既往の実験結果との比較検討

比較対象とした研究は、山本ら⁴⁾のモルタル中の水分移動測定の実験結果である。実験内容は、直径 20cm、高さ 1cm の円盤型のモルタル供試体の上下面には湿度 60%を与え、内部の測点における湿度履歴を測定するものである。測点 1 は、供試体上面から 4 mm、測点 2 は 8 mm の地点である。

実験供試体モデルを図-11 に、解析結果と山本ら⁴⁾の実験結果との比較を図-12, 13 に示す。

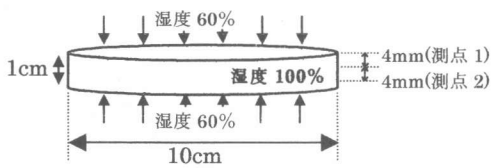


図-11 実験供試体モデル(脱着過程)

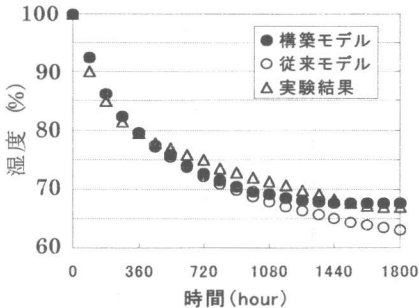


図-12 実験結果との比較 (測点 1)

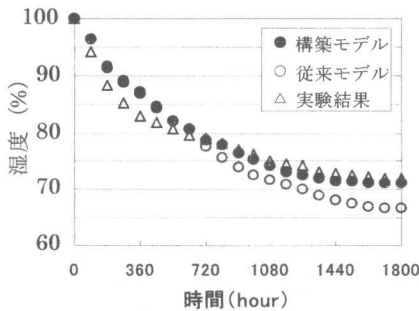


図-13 実験結果との比較 (測点 2)

図-12 は測点 1, 図-13 は測点 2 における脱着過程の湿度履歴の関係を示している。図中に示す記号△は実験結果, ●は本研究で構築した拡散モデルによる結果, ○は従来の拡散方程式による結果である。

図-12 において, 構築モデルによる結果は, 実験結果と非常に近い値を示している。従来のモデルによる計算結果は, 実験開始後 360 時間までは実験結果と近い値を示しているが, 360 時間以降, 実験結果より低い値を示している。

図-13 において, 構築モデルによる結果は, 実験開始後 540 時間以降は実験結果と非常に近い値を示し, 従来のモデルによる計算結果は, 実験結果より低い値となった。

両図, 共に従来のモデルの水分脱着量が多いのは, 細孔壁へ吸着している水分を考慮してい

ないためであると考えられる。構築モデルは, 細孔壁へ吸着している水分の影響を評価できているため脱着量が少ないという実現象を従来より適切に評価できている。

これらの結果から, 本研究で構築したモデルが実現象を詳細に捉えていることが確認できた。

5. まとめ

本研究では, セメント系材料中の水分の拡散性状に関して従来用いられていた拡散方程式を改良し, 新たな水分移動に関する拡散方程式を提案した。その式の適用性を既往の実験結果と比較することにより確かめた。以下に, 本研究で得られた結論を示す。

- (1) 従来のモデルでは評価できなかったコンクリート中の微細空隙壁面への水分の吸・脱着現象を考慮した水分移動拡散モデルが構築された。
- (2) 構築されたモデルの適用性は, 水分移動実験結果との比較により評価された。

謝辞

本研究を進めるにあたり, 大阪教育大学、石川達雄教授ならびに神鳥和彦助教授から大変貴重な御意見を頂きました。深く感謝致します。

参考文献

- 1) 氏家大介・中本敦・大下英吉: セメントペーストの微細空隙内における水の吸脱着に関する研究, コンクリート工学年次報告論文集, Vol21, No2, pp.817-822, 1999
- 2) 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫共著: 吸着の科学, 丸善株式会社, 1991
- 3) 秋田宏・藤原忠司・尾坂芳夫: モルタルの乾燥・吸湿・吸水過程における水分移動, 土木学会論文集, 第 420 号/V-13, 1990, pp.61-69
- 4) 山本和範, 木全博聖, 田辺忠顕: 乾燥下のモルタル中の一次元内部湿度変化と直方向変形に関する実験的研究, コンクリート工学年次報告論文集, Vol21, No2, pp.721-726, 1999