

気体分子運動論に立脚したセメント系材料の水蒸気拡散と体積変化メカニズムに関する研究

Study on Water Vapor Diffusion based on Kinetic Theory of Gases and Volumetric Change Mechanism of Cementitious Materials

土木工学専攻 41号 横山 隼佑
Shunsuke YOKOYAMA

1. はじめに

コンクリートは無数の空隙を含む多孔体であり、環境条件に応じて内部に水分を含んだ状態にある。そのため、実環境下に置かれたコンクリートは、外的環境の変化に伴い内部の含水状態が変化し、その結果として体積変化を起こす。特に乾燥収縮は比較的生じ易い現象であり、耐久性をはじめとする構造物の諸性能に大きな影響を及ぼすことから問題視されている。したがって、乾燥収縮およびその起因となる水分拡散について定量的に評価可能とするモデルの構築が必要不可欠である。

コンクリート中の水分の拡散性状を把握するためには、微細空隙内における水分移動機構を評価する必要がある。既往の研究¹⁾では、セメント系材料内部の水分移動特性を示す指標である水分の拡散係数は、材料特性を表わすマクロな値として実験によって得られている。しかしながら、近年では核磁気共鳴NMRを用いた分析²⁾により、ナノスケールの細孔内における水の運動はバルクの流れに比べ抑制されると指摘されており、マクロな拡散係数を用いた水分移動解析は忠実に実現象を再現できているとは言い難い。

一方、乾燥収縮による体積変化機構は諸説あるが、一般に毛細管張力理論が有力とされている。この理論は乾燥に伴い硬化体内部の細孔においてメニスカスが形成され、その張力により体積変化が起こるとするものである。そのため、乾燥収縮は脱水量と密接な関係にあるとされ、脱水が停止すれば収縮量は増加しないものとして議論されている。

このような背景から、著者らは、ファンデルワールス力やクーロン力などの壁面と水分子の間に働く力を考慮することによって細孔径に応じた拡散モデル(以下、旧モデルと称す)を提案した³⁾。しかしながら、旧モデルは水分子の持つ電荷を点電荷として扱っており、水分子と細孔壁面の相互作用を適切に評価できていないとは言えず、定性的な評価に留まっている。また、乾燥収縮に関しては、脱水量が平衡状態に至った後も収縮ひずみが生じることが小泉ら⁵⁾によって指摘されている。すなわち、脱水量との関係による従来のモデルでは不十分であり、新たな水分移動および体積変化機構のモデルの確立が不可欠である。

そこで本研究では、水分子が電氣的な偏りを持つことを考慮し、水分子と細孔壁面の相互作用について再度議論することで細孔径に依存した拡散モデルのさらなる改良を行った。さらに、脱水中および脱水停止後それぞれの体積変化機構をモデル化し、実験データとの比較を行

うことでモデルの適用性の検討を行った。

2. 細孔径に依存した拡散モデルの構築

2.1. モデルの概要

コンクリートのような多孔質材料内における物質移動は、細孔径に応じて壁面の影響が強い拡散もしくは水分子同士の衝突の影響が強い拡散のいずれかに支配される。また、細孔径によっては両者が寄与していると考えられる。そのため、細孔径ごとにおいて支配的な物質移動形態について議論する必要がある。本章では、拡散に影響を及ぼす壁面と水分子間の力について端的に記述するとともに、既往モデルの問題点についての改良を行う。

2.2. 細孔径に応じた拡散係数

(1) 細孔壁面の影響

壁面と水分子間のポテンシャル ϕ は、Lennard-JonesポテンシャルとCoulombポテンシャルを加え合わせたものに従うとして定義した。旧モデルにおいてLennard-Jonesポテンシャル E は水分子1つと壁面原子1つの相互作用として定義している。しかしながら、水分子は壁面の原子全体から同時に作用を受けると考えられる。したがって本研究では、Lennard-Jonesポテンシャル E を水分子と表面一層との相互作用として、次式により定義した。

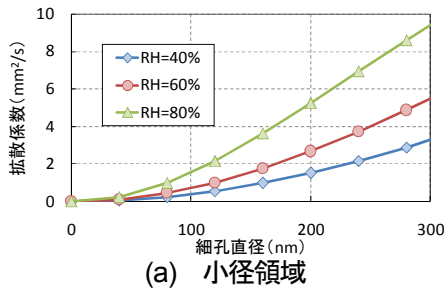
$$E(z) = 4\pi\epsilon N_A \sigma^2 \left\{ -\left(\frac{\sigma}{z}\right)^4 + \left(\frac{\sigma}{z}\right)^{10} \right\} \quad (1)$$

ここで、 N_A は面内原子密度であり、固体原子の一般的な値である $N_A=10^{19}[\text{m}^{-2}]$ とした。また、 ϵ および σ はそれぞれ古典的解離エネルギーおよび分子直径であり、本研究では水分子固有の値として、 $\epsilon=4.323 \times 10^{20}[\text{J}]$ 、 $\sigma=0.3[\text{nm}]$ とした。

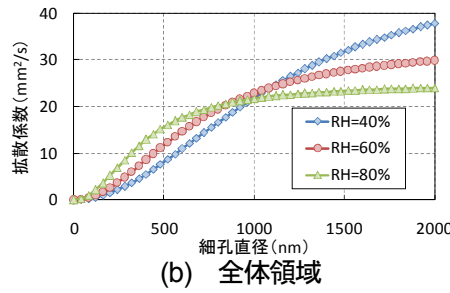
さらに、旧モデルにおいてCoulombポテンシャル U は水分子を点電荷として扱い、定義していた。しかしながら、水分子は電子がOの側に偏った永久双極子モーメントを持つ極性分子であり、この極性によって壁面原子との間に静電的な力が働くとされている。そこで本研究では、Coulombポテンシャル U を壁面の点電荷原子と極性分子の相互作用として次式により定義した。

$$U(z, \theta) = \sum \frac{q\mu \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 z^2} \quad (2)$$

ここで、 ϵ_0 は真空誘電率、 q は点電荷、 μ は双極子モーメントであり、それぞれ $\epsilon_0=8.85 \times 10^{-12}[\text{C}^2/\text{J}\cdot\text{m}]$ 、 $q=1.6 \times 10^{-19}[\text{C}]$ とした。なお、水分子の双極子モーメント μ は、H-O結合の長さ 0.98\AA およびH-O-Hの結合角度 104.5° から $6.21 \times 10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$ となる。



(a) 小径領域



(b) 全体領域

図-1 径に応じた拡散

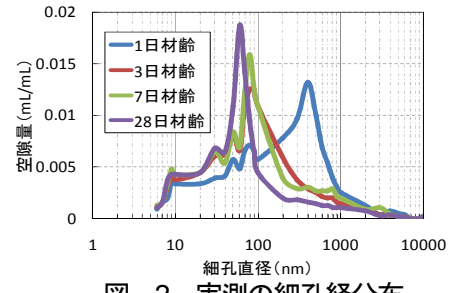


図-2 実測の細孔経分布

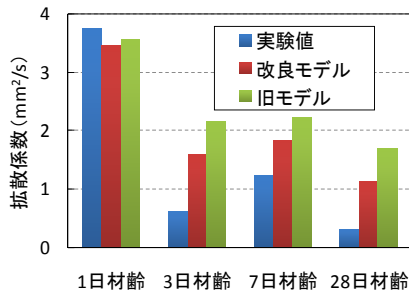


図-3 モデルと実験の比較

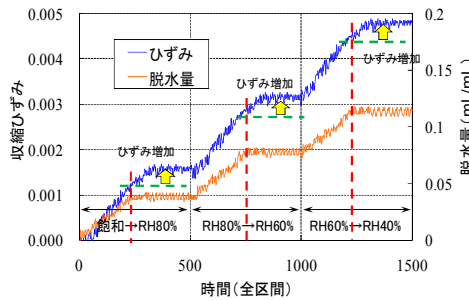


図-4 収縮ひずみと脱水量

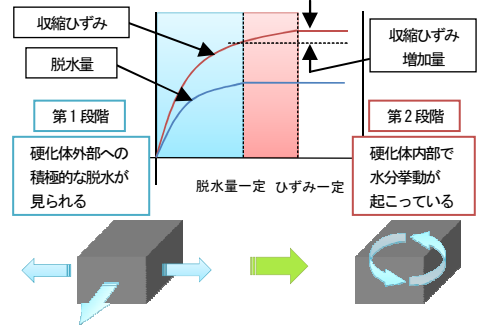


図-5 水分移動のメカニズム

また、拡散係数 D_k は、初速を与えた分子が壁面のポテンシャルエネルギーによって、運動エネルギーを失い壁面に吸着するまでに移動した距離 x とそれに要した時間 t により、次式に示す三次元における Einstein の式から算出した。

$$D_k = \frac{\langle x^2 \rangle}{6t} \quad (3)$$

(2)水分子同士の衝突による影響

比較的大きな径では、分子同士の影響が支配的な拡散となるため、壁面との距離が拡散に与える影響は小さく、細孔径に依存しなくなる。本研究では、気体分子運動論を取り入れることによって、運動量変化から拡散係数 D_n を次式により定義した。

$$D_n = \frac{\bar{v}kT}{3\sqrt{2}ahP_0} \quad (4)$$

ここで、 \bar{v} は分子の平均速度[m/s]、 a は衝突断面積[m²]、 P_0 は飽和蒸気圧 [Pa]、 k はボルツマン定数[J/K]、 T は温度[K]、 h は相対湿度[%]である。

(3)見かけの拡散係数

本節1項、2項により、壁面の影響による拡散係数 D_k と分子同士の衝突による拡散係数 D_n が示された。見かけの拡散係数は次式に示す直列モデルとした。

$$\frac{1}{D_s} = \frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_n} \quad (5)$$

2.3. 拡散モデルの適用性の検討

本章で構築した拡散モデルの適用性を検証するために、既往の実験¹⁾との比較を行う。

図-1に本モデルを用いて算出した相対湿度 $h=40, 60, 80\%$ における見かけの拡散係数 D_s を示す。同図(a)は細孔

直径 300nm までの比較的小さい領域、同図(b)は細孔直径 2000nm までの領域である。また、図-2 は、材齢 1, 3, 7, 28 日における細孔径分布の実測値であり、この細孔径分布を重み関数として拡散係数に乗じることにより平均的な拡散係数を算出した。

改良モデルおよび旧モデルと既往の実測値の比較を図-3に示す。改良モデルによる算定値は実測値と同様の傾向を示しており、比較的良好な結果を得られた。

3. 体積変化機構のモデル化

3.1. モデルの概要

小泉らは、図-4に示す脱水量が平衡状態となった後も収縮が増加する現象について言及し、この現象は図-5に示すような2段階のメカニズムによるものであると指摘している⁵⁾。第1段階では、硬化体からの脱水が進行し、それに伴って収縮ひずみが生じる。第2段階では、外部への脱水は停止するが、硬化体の内部ではその後も引き続き大小の細孔同士での水の移動（硬化体内の平衡過程）が生じるため、収縮ひずみが生じる。この2段階のメカニズムにおいては、脱水速度および液状水の移動機構ならびに、体積変化機構も異なるものと考えられる。

本章では、この2段階の体積変化メカニズムについてそれぞれのモデル化を行う。以後、硬化体外部への脱水に伴う収縮を第1段階、硬化体内の平衡過程における収縮を第2段階とする。

3.2. 硬化体外部への脱水進行時の体積変化機構

第1段階の体積変化機構については、従来の表面エネルギー理論を採用した。角田ら⁶⁾は熱力学に基づく表面エネルギー変化による体積変化に関する3次元支配方程式を用いて解析を行った。しかしながら、従来、コンクリートの乾湿変化による体積変化予測は、毛細管張力説により統一的行われてきた。毛細管張力理論は相対湿

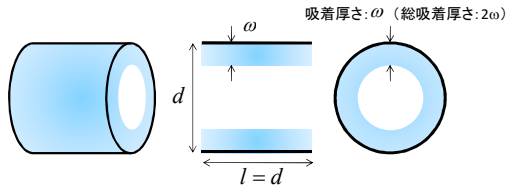


図-6 円筒細孔

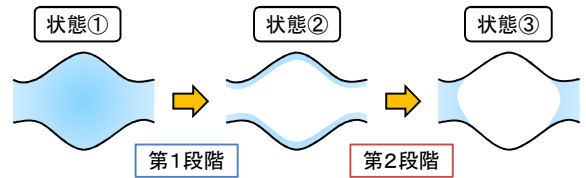


図-7 インクボトル効果の概念図

度の適用範囲にこそ限度があるが、乾燥収縮のメカニズムに大きく影響していることは明らかである。また、両理論は異なる事象により体積変化を引き起こすため、同時に収縮を引き起こしているものと考えられる。そこで本研究では、角田らのモデルに毛細管張力理論を考慮した解析を行った。

一般に毛細管張力機構は、乾燥によるメニスカスの形成によって毛細管内の水に引張応力が生じ、これが硬化体に弾性的な体積減少を生じさせるとするものである。また、毛細管に発生する引張応力は Young-Laplace 式および Kelvin 式から次式で表すことができる。

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} = \frac{RT\rho}{M} \ln \frac{P}{P_0} \quad (6)$$

ここで、 ΔP は毛細管張力[N/m²]、 γ は水の表面張力[N/m]、 r はメニスカスが形成される細孔半径[m]、 P は蒸気圧[N/m²]、 P_0 は飽和蒸気圧[N/m²]、 R は気体定数[J/K・mol]、 T は温度[K]、 ρ は水の密度[kg/m³]、 M は水のモル質量[kg/mol]である。

毛細管張力の作用面積はメニスカスを形成する細孔径を用いて算出する。なお、細孔は図-6 に示すように直径 d と同程度の長さ l をもつ円筒形とした。硬化体および細孔1つの体積ならびに細孔径分布からメニスカスを形成する細孔の個数を算出し、細孔1つの作用面積に乗ずることで、任意の相対湿度における作用面積とした。

3.3. 硬化体内部での水分拡散時の体積変化機構

コンクリートのような多孔質材料の脱着過程では、吸着過程とは異なり、ヒステリシスを示すことが指摘されている。この要因は諸説あるが、インクボトル型空隙の存在によるものとする説が有力とされている。本研究において、図-5 に示した第2段階のひずみの進行が起きる現象もインクボトル型空隙の存在が大きく関連していると考えられる。図-7 にインクボトル効果の概念図を示す。第1段階のマクロな拡散による乾燥過程が終了した直後(同図状態②)は、インクボトル効果によって大きな径の細孔壁面に残存する液状水が、不安定な状態にあるために徐々に安定した状態になるように、微小な細孔径に再凝縮する(同図状態③)。その際、微小な細孔内でメニスカスが形成されるため、毛細管張力により硬化体の収縮が生じる。硬化体外部への脱水が停止した後も、このような現象が生じることにより、収縮ひずみが増加するものと仮定した。

第1段階終了時に細孔内部の水分が不安定な状態にあ

る径、すなわち第2段階で再凝縮の対象となる径の領域は、Gibbs の自由エネルギーによって決定される細孔壁面への水分子の総吸着厚さ 2ω (図-6) と等しい細孔径 (r_{min}) から Kelvin 式によって規定される細孔径 (r_{max}) であるとする。そして、第2段階における硬化体全体のひずみは r_{min} から r_{max} までのそれぞれの細孔で発生するひずみに細孔径分布を重みとして乗じたものを足し合わせることで求まる。

4. 体積変化モデルの適用性評価

前章で構築した本モデルの適用性の評価を行うために、既往の実験⁵⁾との比較を行った。

4.1. 実験概要

実験で使用したセメントは、普通ポルトランド、早強ポルトランド、低熱ポルトランドの配合(以下、N、H、L)および普通ポルトランドと早強ポルトランドの2種類にシリカフュームで20%置換した配合(以下、N+SF、H+SF)の5種類である。なお、W/C=50%、養生期間は20℃の水中にて2年間である。試験は恒温・恒湿室内にて、水中から取り出した直後の湿潤状態から RH80%への過程、その後 RH60%、RH40%と順次乾燥させる過程を与えた。

4.2. 解析結果と実験結果の比較

図-8 に、各試料の RH60%から RH40%までの乾燥過程における乾燥収縮ひずみおよび脱水量の実測値とひずみの解析値を経時変化で示す。全体的にひずみの大きさは良好な一致を示している。また、実験における脱水量が平衡状態となった後にひずみの増加が停止するというひずみの増加履歴は、本モデルにおいても同様な傾向を示している。

図-9 に既往の空隙構造モデル⁷⁾を用いて算定した各試料の空隙径分布、図-10 に第2段階の乾燥収縮ひずみと脱水量の実測値を示す。なお、図-10 中に示す値は実測および本モデルにより算出した第2段階のひずみ量である。実測値と解析値を比較すると、第2段階におけるひずみの増加量の大小関係は実測値と同様であり、定量的にも評価可能であると言える。また、同図において N のひずみが最も小さく、H+SF のひずみが最も高い数値を示している。これは、N は他試料に比べ細孔構造が粗であるため、第2段階の収縮が抑制されたためだと考えられる。逆に、H+SF は 0.01 μm 以下のようなナノポアが多いため、毛細管張力が強く影響を及ぼし、収縮ひずみが大きくなったと考えられる。すなわち、第2段階において、細孔径分布を用いて、空隙の割合から毛細管張

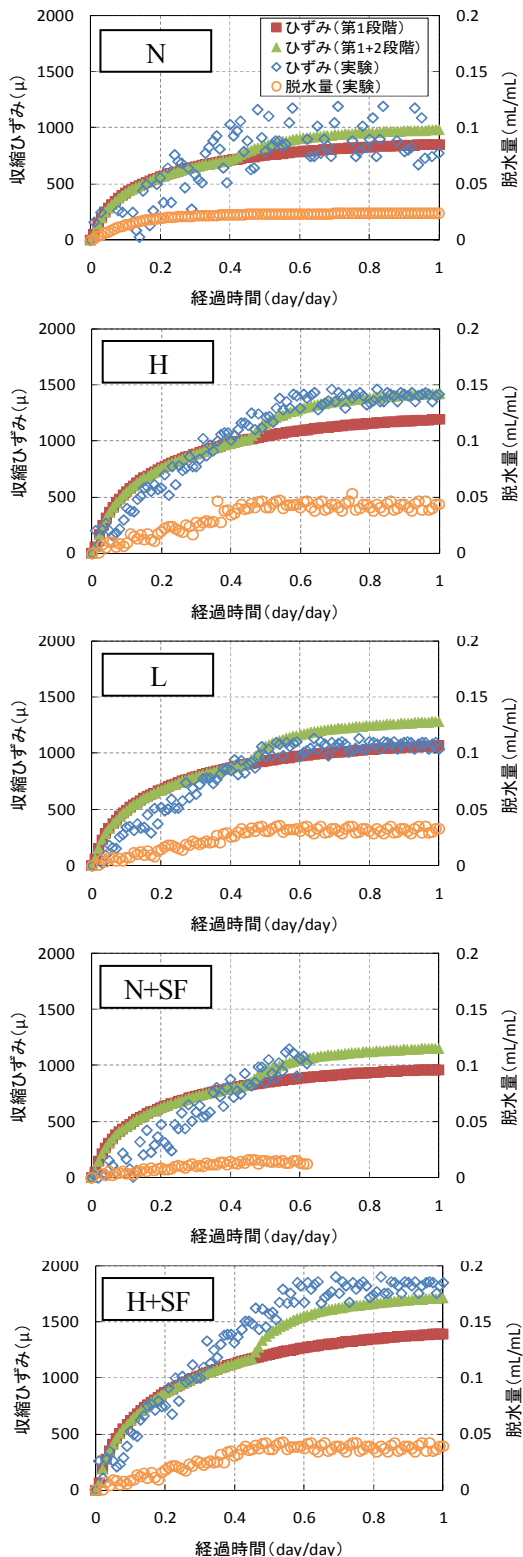


図-8 各試料における解析結果

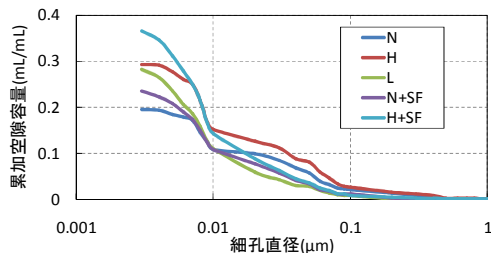


図-9 既往モデルによる空隙分布

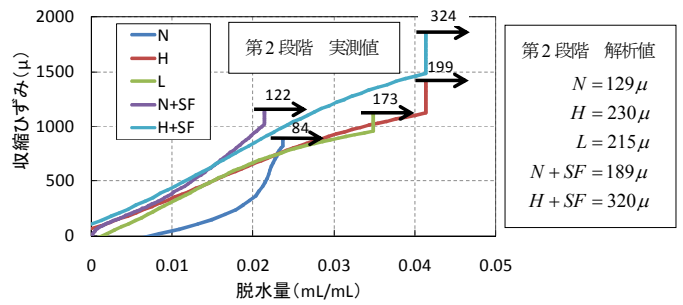


図-10 収縮ひずみの脱水量変化

力による収縮ひずみの評価を行う，本モデルの有用性が示された。

5. まとめ

本研究は，拡散モデルおよび乾燥収縮の体積変化機構について検討を行った．以下に本研究で得られた結論をまとめる。

- (1) 細孔径に依存した水分子の拡散モデルが構築された．構築したモデルは，セメント系材料の細孔径分布が与えられれば，その平均的な拡散係数の算出が可能である．
- (2) 体積変化メカニズムのモデル化を二段階に分けて，それぞれの体積変化機構のモデル化を行った．
- (3) 構築したモデルは，実験結果との比較により，ある程度の範囲内で精度を有しており，細孔径分布を与えればひずみの大小関係を定量的に評価可能である．

参考文献

- 1) 壇康弘ら：高炉スラグ微粉末を混入したコンクリートの養生条件と耐久性の関係，土木学会論文集 E, Vol.65, No.4, pp.431-441, 2009
- 2) Takehiko Tsukahara, : NMR Studies of Structure and Dynamics of Liquid Molecules Confined in Extended Nanospaces, Journal of Physical Chemistry B, 113, 10808 - 10816, 2009
- 3) 横山隼佑，大下英吉：空隙構造に依存したセメント系材料の水分拡散モデルの構築，土木学会年次学術講演会講演概要集，Vol.67, 2012
- 4) 横山隼佑，大下英吉：水分の内部拡散を考慮した体積変化メカニズムに関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.35, No.1, pp.583-588, 2013
- 5) 小泉諒，藤倉裕介，横山隼佑，大下英吉：湿度変化に伴うセメントペーストの長さ変化と脱水量の相関性に関する研究，土木学会年次学術講演会講演概要集，Vol.66, pp.883-884, 2011
- 6) 角田洋，大下英吉：温度履歴を考慮した表面エネルギー理論に基づくセメントペーストの乾湿変化による体積変化に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.26, No.1, pp.525-531, 2004
- 7) 藤倉裕介，大下英吉：セメント硬化体の相組成と構成相の粒度変化に着目したセメント硬化体の空隙構造モデル，土木学会論文集 E, Vol.66, No.1, 38-52, 2010