論文　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

氏家大介*1 ・ 中本敦*2・ 大下英吉*3

要旨：本研究では，コンクリート内部における細孔内の水分移動現象に及ぼす，細孔壁による水分の吸着・脱着現象の影響評価をミクロレベルで解析的に行うことを目的として，従来用いられている水分拡散方程式を改良することにより，細孔壁による水分の吸着・脱着現象を考慮することのできる新たなモデルの構築を行った。そして，数値シミュレーションにより，吸着・脱着現象の影響の程度を示した。

キーワード：水分移動，拡散，細孔壁，吸着速度，脱着速度

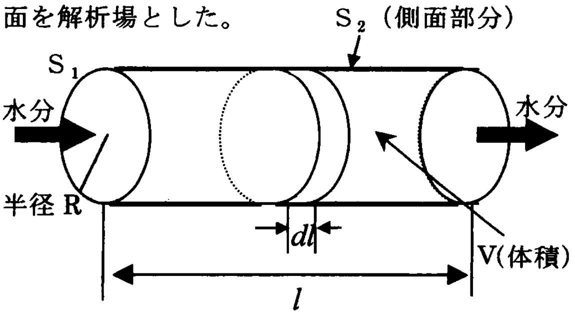
1. はじめに

我々人類の住む地球において水という物質は絶対的に必要不可欠な物質である。さらに，水は不思議な力を持つ。コンクリートとの関わりも非常に深く，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。耐久性のあるコンクリート構造物を設計し，我々が安心して暮せるためにも，コンクリート内部に保有している水分量を予測し，応力特性を明らかにすることは非常に重要なことである。

近年，コンクリート中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を考えたものである。しかしながら，コンクリート材料は，毛管径がｎｍ～μｍと非常に微小なオーダーの空隙を有しており、コンクリートの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，細孔内を通過する水分にはコンクリート壁が非常に大きな影響を及ぼすものと考えられる。すなわち，細孔内の水分移動現象を詳細に捉えるためには，細孔壁による吸着脱着現象を考慮する必要がある。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。本研究では，従来用いられている水分拡散方程式を改良することにより，細孔壁による水分の吸着・脱着現象を考慮することのできる新たなモデルの構築を行った。そして，数値シミュレーションにより，吸着・脱着現象の影響の程度を示した。

2. 解析理論

本研究では，セメントペースト内における細孔を図－1 に示すようなモデルで示し，その断面を解析場とした。



図－1　細孔モデル

ここで，空間をV，S_1を湿気密度固定境界，S_2を湿気密度流出境界，管長をl，管半径をRとする。

解析手法は，微小な細孔内における現象であることを考慮して，従来一般的に用いられている非定常拡散方程式を改良することにより，

*1 中央大学大学院　理工学部土木工学科　修士課程（正会員）
*2 中央大学　理工学部土木工学科　学生　（正会員）
*3 中央大学助教授　理工学部土木工学科　工博　（正会員）

水分が細孔壁に反応する速度つまり吸脱着速度の影響を考慮することができるようなモデルである。

2．1　細孔内での物質収支

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。細孔の入り口から距離lの地点における，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。細孔の有効拡散係数λを定数として，物質収支の関係は次式のようになる。

$$入量\ = -\pi R^2 \lambda \frac{d\phi}{dl} \tag{1}$$

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

$$壁への反応量\ = 2\pi R v_l dl \tag{3}$$

$$変化量\ = \frac{\partial\phi}{\partial t}\pi R^2 dl \tag{4}$$

ここで，v_lは細孔壁の単位面積当りの水分の反応速度，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。

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = \lambda\frac{d^2\phi}{dl^2} - \frac{2}{R}v_l \tag{5}$$

従来実施されている研究では，(5)式中の左辺第2項である　$\frac{2}{R}v_l$（以下，速度項と呼ぶ）の影響を考慮せずに論じられている。本研究では，この速度項の影響を考慮したことが大きな特徴であると言える。

2．2　拡散方程式

前節の物質収支の関係により3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。

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = \lambda\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\phi}{\partial z^2}\right) - \frac{2}{R}\left(v_x + v_y + v_z\right) \tag{6}$$

ここで，v_x，v_y，v_zは，それぞれ水分がx方向，y方向，z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。また，λは拡散係数であり，時間と位置の関数で取り扱われているものであるが，本研究では簡略的に定数として取り扱った。

2．3　境界条件と初期条件

図－1 の細孔モデルに対する境界条件は，次のようになる。

$$\phi = \hat{\phi} \qquad on S_1 \tag{7}$$

$$q = \lambda\frac{\partial\phi}{\partial n} = \hat{q} \qquad on S_2 \tag{8}$$

ここで，S_1は湿気密度固定境界条件，S_2は湿気密度流出境界条件であり，$\hat{\phi}$，$\hat{q}$は既知量である。S_1における初期条件$\hat{q}_0$も既知量で，次のようになる。

$$\phi_0 = \hat{\phi}_0 \qquad at \quad t = 0 \tag{9}$$

2．4　空間における離散化

(5)式に重み付き残差法を適用すると次式となる。

$$\int_V \phi^*\left(\frac{\partial\phi}{\partial t} - \lambda\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\phi}{\partial z^2}\right)\right)dV + \int_{S_2}\phi^*\left(\lambda\frac{\partial\phi}{\partial n} - \hat{q}\right)dS - \int_V \phi^*\frac{2}{R}\left(v_x + v_y + v_z\right)dV = 0 \tag{10}$$

ここで，ϕ^*は重み関数である。

（10）式中の左辺第1項，第2項を部分積分すると，次式のようになる。

$$\int_V \phi^*\frac{\partial\phi}{\partial t}dV + \int_V \lambda\left(\frac{\partial\phi^*}{\partial x}\frac{\partial\phi}{\partial x} + \frac{\partial\phi^*}{\partial y}\frac{\partial\phi}{\partial y} + \frac{\partial\phi^*}{\partial z}\frac{\partial\phi}{\partial z}\right)dV - \int_{S_2}\phi^*\lambda\frac{\partial\phi}{\partial n}dS + \int_{S_2}\phi^*\left(\lambda\frac{\partial\phi}{\partial n} - \hat{q}\right)dS - \int_V \phi^*\frac{2}{R}\left(v_x + v_y + v_z\right)dV = 0 \tag{11}$$

(11)式を整理すると，次式となる。

$$\int_V \phi^* \frac{\partial \phi}{\partial t} dV + \int_V \lambda \left(\frac{\partial \phi^*}{\partial x}\frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\partial \phi^*}{\partial y}\frac{\partial \phi}{\partial y} + \frac{\partial \phi^*}{\partial z}\frac{\partial \phi}{\partial z} \right) dV$$

$$- \int_{S_2} \phi^* \hat{q} dS - \int_V \phi^* \frac{2}{R}(v_x + v_y + v_z) dV = 0 \qquad (12)$$

次に，領域を有限要素に分割する。

$$\phi = N_e{}^T \phi_e \qquad (13)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = N_e{}^T \frac{\partial \phi_e}{\partial t} \qquad (14)$$

ここで，N_eは各要素ごとの形状関数，ϕ_eは各節点ごとの湿気密度である。

(12)式に(13)，(14)式を適用すると，左辺第1項は，

$$\int_V \phi^* \frac{\partial \phi}{\partial t} dV \approx \sum_{e=1}^{N} \int_{V_e} \phi^* \frac{\partial \phi}{\partial t} dV = \sum_{e=1}^{N} (\phi_e{}^*)^T \int_{V_e} N_e N_e^T dV \frac{\partial \phi_e}{\partial t} \qquad (15)$$

となり，左辺第2項は，

$$\int_V \lambda \left(\frac{\partial \phi^*}{\partial x}\frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\partial \phi^*}{\partial y}\frac{\partial \phi}{\partial y} + \frac{\partial \phi^*}{\partial z}\frac{\partial \phi}{\partial z} \right) dV$$

$$\approx \sum_{e=1}^{N} \int_{V_e} \lambda \left(\frac{\partial \phi^*}{\partial x}\frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\partial \phi^*}{\partial y}\frac{\partial \phi}{\partial y} + \frac{\partial \phi^*}{\partial z}\frac{\partial \phi}{\partial z} \right) dV \qquad (16)$$

$$= \sum_{e=1}^{N} (\phi_e^*)^T \int_{V_e} \lambda \left(\frac{\partial N^*}{\partial x}\frac{\partial N}{\partial x} + \frac{\partial N^*}{\partial y}\frac{\partial N}{\partial y} + \frac{\partial N^*}{\partial z}\frac{\partial N}{\partial z} \right) dV \phi_e$$

となり，第3項は，

$$\int_{S_2} \phi_e{}^* \hat{q} dS \approx \sum_{e=1}^{N} (\phi_e{}^*)^T H_e \qquad (17)$$

となり，第4項は，

$$\int_V \phi^* \frac{2}{R}(v_x + v_y + v_z) dV \approx \sum_{e=1}^{N} (\phi_e^*)^T \left\{ \frac{2}{R}(v_x + v_y + v_z) \right\} \qquad (18)$$

となる。

本研究では，(8)式で表わす$\hat{q} = 0$と仮定することにより(17)式はゼロとなる。最終的には、式(12)は次式のようになる。

$$\sum_{e=1}^{N} (\phi_e^*)^T \left(M \frac{\partial \phi_e}{\partial t} + D\phi_e - \frac{2}{R}(v_x + v_y + v_z) \right) = 0 \qquad (19)$$

ここで，M，Dは次式とする。

$$M = \int_{V_e} N_e N_e{}^T dV$$

$$D = \int_{V_e} \lambda \left(\frac{\partial N^*}{\partial x}\frac{\partial N}{\partial x} + \frac{\partial N^*}{\partial y}\frac{\partial N}{\partial y} + \frac{\partial N^*}{\partial z}\frac{\partial N}{\partial z} \right) dV$$

重み関数の任意性，重ね合わせにより，

$$M \frac{\partial \Phi}{\partial t} + D\Phi - \frac{2}{R}(v_x + v_y + v_z) = 0 \qquad (20)$$

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。

2．4　時間における離散化

時間における離散化の一般型は次式で表わすことができる。

$$\left. \frac{\partial \Phi}{\partial t} \right|^{n+\theta} \approx \frac{\Phi^{n+1} - \Phi^n}{\Delta t} + O(\Delta t) \qquad (21)$$

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

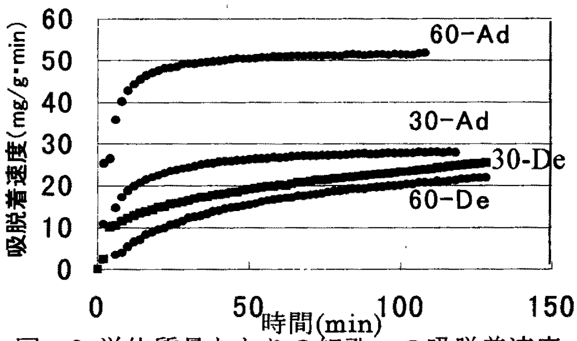
(21)，(22)式を(20)式に代入し，前進差分を仮定すると($\theta = 0$)，(20)式は次式のように時間において離散化することができる。

$$M\Phi^{n+1} = M\Phi^n - \Delta t \left\{ (D\Phi^n) + \frac{2}{R}(v_x + v_y + v_z) \right\} \qquad (23)$$

2．5　速度項の定式化

速度項は，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により求める。実験方法は，サンプルを真空排気処理し，蒸気を導入し，サンプルを吊るしている石英スプリングの伸びをカセットメーターで読み，重量変化を測定する重量法を用いた。

吸脱着実験は，材齢 28 日，重量 30mg，w/c 30%，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℃で，吸着温度は25℃とした。実験結果を以下に示す。



図－2 単位質量あたりの細孔への吸脱着速度

図 2 は吸脱着速度と時間の関係を表わしており、各反応速度曲線を示す数値は w/c，Ａｄは吸着，Ｄｅは脱着を表わしている。図中に示す各反応速度曲線を近似した式を次式に示す。

$$30-Ad \quad v_x=-\frac{1}{K}\left(0.0024t^2-0.3879t-13.027\right) \tag{24}$$

$$30-De \quad v_x=-\frac{1}{K}\left(0.0012t^2-0.2735t-8.186\right) \tag{25}$$

$$60-Ad \quad v_x=-\frac{1}{K}\left(0.0048t^2-0.6702t-30.324\right) \tag{26}$$

$$60-De \quad v_x=\frac{1}{K}\left(0.0017t^2-0.154t+18.072\right) \tag{27}$$

ここで，K は単位質量当りのセメントペーストの比表面積であり，比表面積の算出方法は次節で述べることにする。この実験から，吸着速度と脱着速度では吸着速度の方が速いということが明らかである。特に w/c 60%のセメントペーストでは，2 倍以上の差がある。この吸着速度と脱着速度の違いがヒステリシス（同湿度における吸脱着量の違いが生じる現象）といわれている現象を示す原因の 1 つと考えられる。

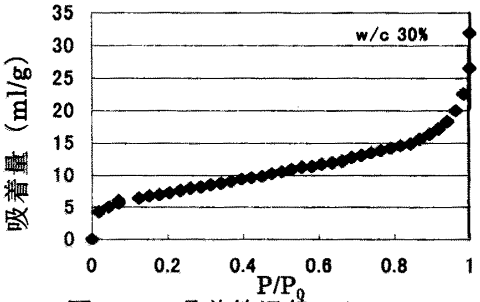
2．6　比表面積

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。

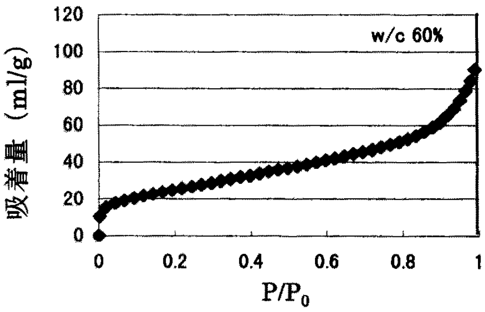
BET 吸着とは Brunauer，Emett，Teller の 3 人によって導出された理論式で，Langmuir の単分子層吸着を拡張した等温吸着である。吸着質がその飽和蒸気圧の数十分の一程度の圧力で固体表面に吸着されるようになると，吸着層はもはや単分子層吸着だけでなく，さらにその上に重なっていく多分子層吸着を起こすようになる。このような吸着を BET 吸着と呼ぶ。この理論を式で表すと次式のようになる。

$$V=\frac{V_mKP}{\left(P_0-P\right)\left\{1+\left(K-1\right)P/P_0\right\}} \tag{28}$$

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。(28)から P/P_0 を x 軸に，V を y 軸としてプロットすると，図－3 のような BET 吸着等温線になる。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℃とした。



図－3　吸着等温線 w/c 30%



図－4　吸着等温線 w/c 60%

実験から得られた単位質量当りの比表面積は，ＢＥＴ理論により求め、w/c 30%のセメントペーストは 26.068 ㎡，w/c 60%の比表面積は 90.688 ㎡という値が得られた。この値を(24)～(27)式に適用して速度項を求める。

このようにして，従来用いられている水分拡散方程式を改良することにより，細孔壁による水分の吸着・脱着現象を考慮できる新たなモデルが構築されたわけである。このモデルは，1 本の毛細管に対する式であり，セメント，コンクリート材料のように大小様々な径を持つ毛管が重なり合ったものに適用するためには，(23)式をそのまま適用することはできない。そこで次章では，構築されたモデルのセメント，コンクリート材料への適用手法を示す。

3．コンクリート全体への拡張理論

1 本の毛細管の流れをコンクリート全体に拡

張するためには，コンクリートの空隙分布関数を用いることにより可能となる。

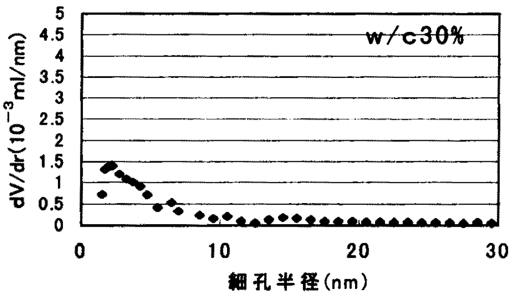
3. 1　細孔径分布

実験に用いた手法は Dollimore－Heal 法を用いた。この方法は，細孔半径をパラメータにとり，窒素ガスの脱着過程における脱着量と細孔径の関係から細孔分布図を求める方法である。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。

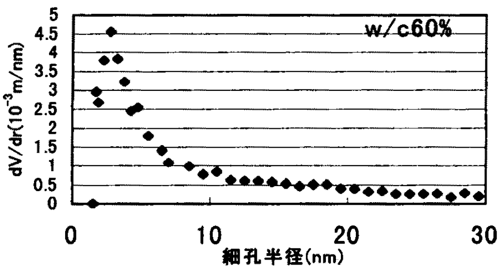
w/c 30%，60%のセメントペーストの空隙分布図は，図－5，図－6 に示す通りである。そして，同図の細孔径分布に関する回帰式は，次式のように表わすことができる。

$$f(r)=\frac{V_0 r \exp^{-Ar^B}}{r_{\min}} \tag{29}$$

ここで，V_0はセメントペースト内の空隙率，r は細孔半径，$r_{\min}$ は空隙量が最大となる細孔半径，A，B は材料定数である。



図－5　細孔径分布図 w/c 30%



図－6　細孔径分布図 w/c 60%

なお，材料定数Ａ，Ｂはw/c 30%の試料では A=5，B=0.3、w/c 60%の試料は A=30 B=0.15 である。

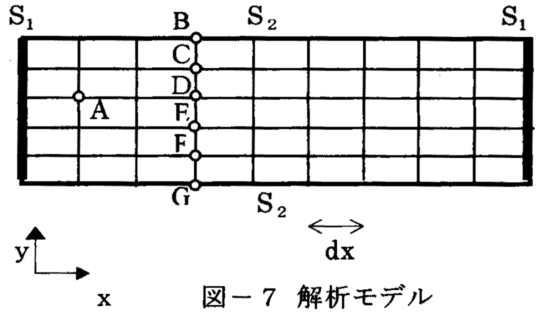
(29)式に示す空隙分布関数を用いることで，1 本の毛細管における水分拡散方程式である(23)式は，セメント，コンクリート材料に対して以下のように拡張される。

$$F=\int_0^\infty f(r)F(r)dr \tag{30}$$

ここで，F はコンクリート中の全細孔に対する拡張式である。このような手法でコンクリート全体に(23)式の拡張を行うわけであるが，本研究においては，その基礎となる毛細管 1 本の有限要素解析を行った。水分移動現象を全体へ拡張する解析計算は，今述べた細孔拡張理論だけではなく，それに加えてその他の空隙に対する理論をさらに考慮しなければならないため今後の課題としたい。

4. 解析結果と考察

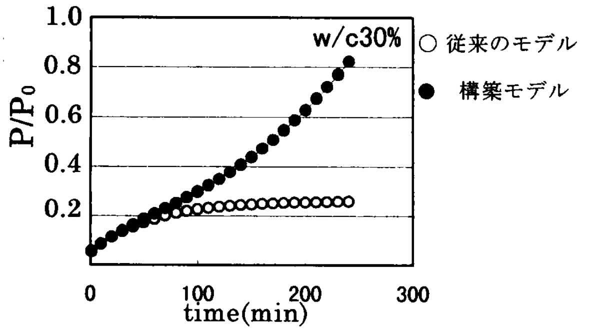
本研究では，細孔内の水分移動現象は通常用いられている拡散方程式だけでは正確に評価されていないと考え，さらに改良を加えた拡散方程式を提案し，2 次元場における解析的評価を行った。２次元解析断面を図７にその解析結果を図－８～11 に示す。



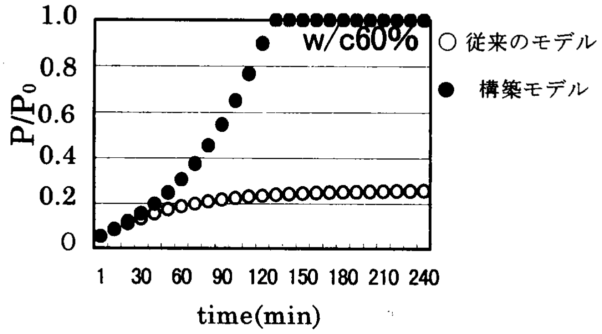
図－７　解析モデル

図－８はw/c30%のセメントペーストの場合，図－９は w/c 60%のセメントペーストの細孔壁への吸着速度を用いた拡散方程式を解析し，相対湿度 P/P_0～時間関係の解析結果を示している。解析に用いた拡散係数は D=1.0×10^{-5} (m²/sec)とした。なお，図－８は、図－７のＡ点における湿度分布履歴を示しており，図－8 および図－９は、それぞれ w／c が 30%および 60%のセメントペーストに関する結果である。図中に示す記号○は，従来の拡散方程式の結果，●は本研究で構築した拡散モデルによる結果である。w/c が 30%、60%ともに，従来の拡散方程式による結果と構築したモデルによる結果には，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着・脱着現象の影響は大きい。



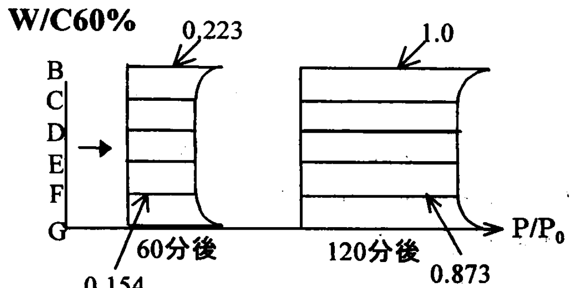
図－8　湿気密度履歴



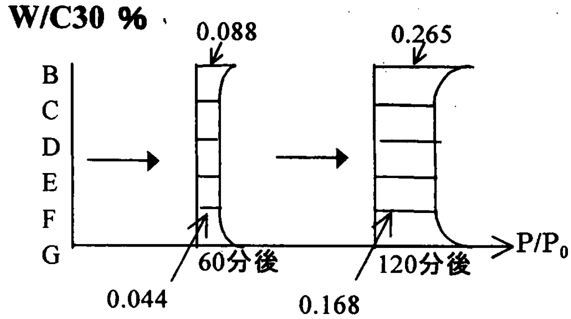
図－9　湿気密度履歴

構築したモデルでは、w/c60%の場合には，壁面への吸着量が多く，実現象をほぼ妥当に捉えていると考えられる。一方従来の手法では，w/cに無関係に約30%の一定値となり，w/cが大きいほど吸着量が多くなるという実現象に矛盾している。

図－10(a)～(c)は、水分の進行方向に垂直の断面BCDEFG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－(10)(a)が w/c60%，図－10(b)が w/c30%，図－10(c)が従来のモデルを適用した解析ケースである。なお，図－10 では， 60 分後と 120 分後における湿気密度履歴状態を図示した。

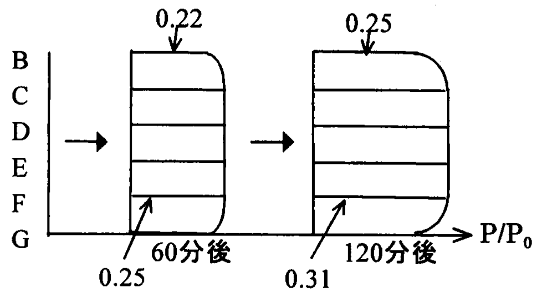


図－10(a)



図－10(b)

従来のモデル



図－10(c)

これらの３つの図を比較すると，構築モデルによる解析では壁面の湿気密度が高く吸着現象を妥当に捉えているが，従来のモデルは，ほぼ一定値しか示さず実現象を詳細に捉える事ができない。また，構築モデルは，w/cが大きいほど湿気密度が高いという結果になり，実現象を詳細に捉えているが，従来のモデルでは，w/cによる違いを示さず実現象を詳細に捉える事ができない。よって，本解析モデルはコンクリート内の水分移動現象を詳細に評価する手法として有効であると考えられる。

5.　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島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。

6.　参考文献

(1)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
(2)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