

【ノート】

数種の多孔性材料中における水分子の有効拡散係数

EFFECTIVE DIFFUSION COEFFICIENTS OF WATER MOLECULE IN SEVERAL POROUS MATERIALS

寺 島 泰*・熊 木 徹**

By Yutaka TERASHIMA and Thoru KUMAKI

1. 緒 言

土木工学の分野で扱う材料の多くは多孔性であるが、この性質は材料の力学的特性、材料中での物質や熱の移動特性を支配する主要な因子として注目される。なかでも多孔性土木材料中における物質移動特性については、特に透水性や毛管現象などが主たる研究対象となっているが、一方、細孔間隙を通しての気体分子、液体分子やイオンの拡散特性も、多孔材料構造を特性づけるもの一つであり、また一般に拡散係数として示される特性値は実用上からも重要なものである。

一般多孔体内における気体分子の拡散については化学工学の分野で比較的多くの研究がなされているが、多孔体内液体分子やイオンの拡散に関する資料は多くはない。特に媒質として土木材料を対象とした定量的な研究は、筆者らの知る限りではきわめて少なく、数種の配合のモルタルについて拡散セルを用いて塩素イオン、ヨウ素イオンの有効拡散係数を測定した佐々木ら^{1),2)}、同様に拡散セルを用い、セメントペースト中でのアルカリ金属イオンと塩素イオンの拡散性を比較検討した近藤ら³⁾の研究、加うるに筆者らの研究等を散見するに過ぎない。

筆者ほかは、放射性廃棄物のセメント固化・処分という問題に関連して硬化セメントペースト中における放射性イオンの拡散移動を検討してきたが、アルカリ金属であるセシウムなど吸着性のないイオンの移動は Fick の法則によって記述できること、カルシウムと同属のストロンチウムイオンの場合は吸着補捉項を導入した拡散式で記述できることを実験的にも示し、結果より水・セメント比ないしは空隙率によって決まる値として固体内拡散係数を算出した⁴⁾。さらにまた岩井、井上および筆者は対象材料が限定される拡散セル法に代るものとして、一般多孔体を対象とする有効拡散係数の測定ならびに解析方法を示し⁵⁾、後に述べる数種の材料についてアンモニウムイオン、水分子の有効拡散係数を測定した⁶⁾。

これらの研究により、提案した測定方法が十分実用に

供しうるという見通しが得られたので、新たに数種の土木材料を選び、水分子の有効拡散係数の測定を行った。その結果と既報のものをまとめて報告するが、それに先立って多孔体内拡散係数の定義を明確にし、測定の理論と解析方法の概略を示しておく。

2. 拡散係数測定方法の理論的基礎

(1) 多孔体内拡散係数の定義

多孔体内間隙を通しての拡散現象は、巨視的には透水などの物質移動現象の場合と同様に多孔体を毛細管の集合体とみなし、毛細管における拡散とのアナロジーが成立するとして把握することができる。ところでこうした拡散を Fick の法則で表現する場合、拡散物質の濃度および多孔体内拡散物質流束（多孔体単位断面積、単位時間当たりの拡散物質量）のとらえ方によって拡散係数に意味の違いが生じる。多孔体内単位断面での物質移動は、微視的にはそのなかの間隙断面を通して生じているが、式（1）の表現では、間隙率 f の多孔体の間隙を拡散方

$$F = D_s \frac{dc'}{x_0} \dots \dots \dots \quad (3)$$

向 x に平行な毛細管群とみなすと、多孔体単位断面積中の毛管断面積は f となるので、これに液相における拡散流束 $D_i \cdot dc/dx$ を乗じて多孔体内拡散流束 F を求めている。したがって拡散係数 D_i は液相での拡散係数 D に等しいと想定することになるが、実際には間隙形状の異同、不連続性、屈曲性などのため $D_i < D$ となる。 D_i は上述のモデルに基づいて定義されるものであり、ここでは内部拡散係数とよぶことにする。

式(2)は形式的には $D_e = f D_i$ としたものに過ぎないが、現実には多孔体の断面において拡散に有効な間隙断面積を知ることは通常不可能であることから、巨視的に単位断面全面を拡散の場とみなして F を把握するという立場で拡散係数 D_e を定義したものである。多孔体内部の構造に一切とらわれずに拡散流束を把握する点で

* 正金昌 工博 京都大学教授 工学部衛生工学科

** (株) 間組

実用的であり、有効拡散係数として気体拡散については比較的多用されている。間隙率 f を考慮した場合の D_e への換算も容易であるから、本研究では式(2)に基づいて解析している。

以上では拡散物質濃度として間隙液相濃度を対象としているが、固相部分を含めた媒質単位体積中の拡散物質量として濃度 C' をとらえ、媒質単位断面積を拡散断面と考えて F を表現する場合(式(3))もある。空隙性のきわめて低い場合、たとえば微細な割れ目、結晶の不整部などを通しての拡散などがそうで、こうした場合の拡散係数 D_e はここでは固体内拡散係数として区別しておく。

(2) 有効拡散係数の測定方法と理論³⁾

板状多孔体試料の一面に接する液の濃度を一定値に保ち、水頭差のない状態で他の一面に接する定容液体中に試料を通して拡散していく速度を液濃度の変化から求め、これを解析して有効拡散係数 D_e を求める方法がある。佐々木ら^{1), 2)}、近藤ら³⁾はこのような方法で測定を行っているが、ここでは、この方法を“透過拡散セル法”とよんでおく。しかしこの方法では、多孔体内の非定常的な拡散透過による液濃度変化を厳密に解析することが困難であるので、試料中において直線的濃度分布を仮定して解析を行っている。したがってこの方法では試料厚を小さくする必要がある、試料厚を小さくするにつれ試料両面の仕上げ状態の影響度が高まる、多孔材料によっては厚さの小さい試料を作製しにくい、などの難点もあるが、実験方法と結果の解析は比較的容易であり、簡便法としては有効であろう。

岩井・井上・寺島らが提案した方法は、図-1のように一定体積の液中から十分な厚さのあるいは一定厚の多孔体内へ拡散侵入する速度を上層液濃度変化から求める方法であり、“侵入拡散セルによる方法”とよぶことにする。多孔体の拡散流束 F として有効拡散係数を含む式(2)を採用すると、多孔体内拡散の基礎式は(4)、初期、境界条件は十分な厚さの試料の場合

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{1}{f} \frac{\partial F}{\partial z} = \frac{1}{f} \frac{\partial}{\partial z} \left(D_e \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (4)$$

に式(5)～(8)となり、

$$C(z, 0) = \begin{cases} C_0 & (0 > z) \\ C_{u0} & (z > 0) \end{cases} \quad (5)$$

$$C(z, t) \equiv C_u(t) \quad (z \geq 0) \quad (6)$$

$$C(-\infty, t) = 0 \quad (7)$$

$$V \frac{\partial C_u}{\partial t} = -SD_e \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad (8)$$

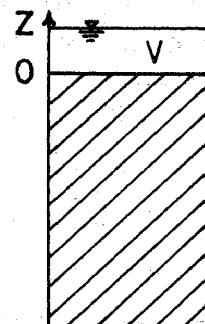


図-1 侵入拡散セル

上層液濃度 C_u の変化は式(9)のように求まる。

$$\frac{C_u(t) - C_0}{C_{u0} - C_0} = e^{-T} (1 - \operatorname{erf} \sqrt{T}) \quad (9)$$

$$T = D_e f S^2 t / V^2 \quad (10)$$

$$\operatorname{erf}(x) = 2/\sqrt{\pi} \cdot \int_0^x e^{-\mu^2} d\mu \quad (11)$$

ここに、 C_u : 上層液濃度、 C_{u0} : 上層液の初期濃度、 C_0 : 多孔体内の初期濃度、 f : 有効間隙率、 V : 上層液体積、 S : 多孔体上面の面積

実験的に C_u の変化と測定することによって無次元時間 T が、ついで式(10)によって D_e を求めることができる。なやお上述の解析では十分な厚さの試料を想定しているが、限られた厚さの試料でも、拡散物質が底面に到達しない時間内に限れば式(9)が適用できる。したがって本研究ではこの点に留意して実験を行い、式(9)によって解析して D_e を求めた。

試料の厚さが制限される場合は、式(7)の代りに底面の境界条件を考慮せねばならないが、この場合についても解析式を求め、上層液濃度比率と無次元時間との関係を図示⁵⁾した。

3. 実験方法

(1) 多孔材料および実験装置

a) モルタルおよびコンクリート

豊浦標準砂、5～10 mm の碎石、普通ポルトランドセメントおよび水の配合を表-1 のようにかえて練り混ぜ、硬質アクリル樹脂管で作った型枠(内径 7.74 cm、高さ 12 cm)に打込んだ。これらは型枠のまま水中養生し、1か月後にコンクリートカッターにより高さ 7 cm に切断するとともに、切断部分に長さ 2 cm の同径樹脂管を接着剤によって継ぎ足して拡散セルとした。

b) れんが

4種の耐火れんが(商品名 ISOLITEC₁, MARUKO-SIC₁, ISOLITEB₂, FUJIB₂) および普通れんが(試料番号 10～14)を表面寸法 7×7 cm、高さ 6～6.5 cm の直方体に切断し、その全側面に高さ 8 cm のアクリル板

表-1 モルタルおよびコンクリート試料の性質

材 料	試料番号	配 合				空隙率
		水	セメント	細骨材	粗骨材	
モルタル	1	0.5	1	1		0.31
	2	0.65	1	2		0.21
コンクリート	3	0.45	1	1	2	0.13
	4	0.45	1	1.5	3	0.15
	5	0.55	1	1	2	0.18
	6	0.55	1	1.5	3	0.16
	7	0.65	1	1	2	0.13
	8	0.65	1	1.5	3	0.14
	9	0.65	1	2	2	0.17

を接着した。さらに底面から毛管現象により水を浸透させたのち、底面にもアクリル板を接着して拡散セルを形成した。

c) 砂

1000~590 μ , 590~297 μ , 297~149 μ にふるい分けた砂および豊浦標準砂のそれぞれを良く水洗し、a) に述べた型枠に水と共に入れて拡散セルを形成した。表-2に砂および充填層の性質を示す。

表-2 砂および砂層の性質

試料番号	粒 径	比 重	空隙率
15	590~1 000 μ	2.71	0.43
16	297~ 590 μ	2.65	0.58
17	149~ 297 μ	2.80	0.37
18	豊浦標準砂	2.68	0.63

d) 粘土

水と練り混ぜたカオリナイト、セリサイトを、CBR試験容器中で圧密試験機により1~4 kg/cm²の範囲の荷重で圧密し、次いでこれらを外径7.7 cm、長さ約6 cmの円柱に整形し、内面にシリコングリスを塗布した内径7.74 cm、長さ10 cmのアクリル樹脂管に挿入した。さらに底面にはシリコングリスにより樹脂板を密着させて拡散セルを形成した。表-3に圧密条件と粘土層の性質を示す。

表-3 圧密条件と粘土層の性質

試 料	番 号	比 重	圧 密 荷 重 (kg/cm ²)	含 水 比 (%)	空 隙 率
セリサイト	19		1.0	22.8	0.43
	20	2.73	2.0	22.6	0.40
	21		3.0	21.9	0.39
カオリナイト	22		1.0	46.2	0.55
	23	2.65	2.0	44.1	0.52
	24		3.0	41.5	0.51

以上、a)~d) の各拡散セルの試料上面は水張りして乾燥を防ぐとともに、水を交換して間隙中溶存物を浸出させ、除去することをはかった。その結果、コンクリート、モルタルの拡散実験時の材令は2か月となり、粘土の拡散セル作製後の経過日数は9日となった。その結果、粘土層にわずかな膨潤が認められたが、これは無視して実験を行った。

(2) $^{3}\text{H}_2\text{O}$ 拡散実験方法

開始にあたってセル中の水をピペット、ろ紙で取除き、水道水に希配した $10^{-3} \text{Ci}/\text{ml}$ の放射性3重水素水($^{3}\text{H}_2\text{O}$)50 mlを新たに上層液として静かに注加した。時間 $t=0$ の試料採取、以後の適時間隔の採取を0.5 ml/回の割合で行い、Dioxane-naphthalen系のシンチレータ(Dioxane 17, POPOP 0.3 g, PPO 4 g, Naphthalen 60 g), 10 mlを加えて液体シンチレーションカウンターによって測定した。拡散セルの上面には樹脂板を置き、

接触部分にシリコングリスを塗布して両者を密着させる、あるいはポリエチレン紙で密封するなどして液の蒸発を防ぐとともに、20°C 恒温水槽中において、セル中の上層液面が水槽水面以下となるように設置して実験を行った。

なお、試料採取は一実験につき3~5回であったので、採取による上層液量の変化は最大5%である。また上述の $^{3}\text{H}_2\text{O}$ 濃度測定方法については、 NH_4^+ や Cs^+ を拡散イオンとして測定した場合と比べて測定方法の安定性は高い^④。

4. 実験結果と考察

上層液の初期濃度に対する比 C_u/C_{u0} の変化の例を図-2に示す。間隙率 f の大きい材料ほど C_u/C_{u0} の減少割合は大きいが、この割合は f の大きさに比例的ではなく、これら材料中の拡散性がさらに間隙の屈曲度、連続性、他にも依存することを示している。

各測定時間の C_u/C_0 に対して無次元時間 T が求まり、これより有効拡散係数 D_e を算出したが、これらの値の試料ごとの平均値を表-4に示す。表中*印の値は既報^④のものであるが、比較のためにまとめて示した。樹脂球層は合成樹脂球を成型した多孔体で、イロハニはそれぞれ球径が150~100 μ , 100~50 μ , 50~27 μ , 27~20 μ のもの、ポリマーゲルはアクリルアミドとアクリルアミド・グリオキザール縮合物との重縮合反応に基づく含水硬化樹脂で、漏水防止や土壤安定剤として用いられてきたものである。ホヘトは共重合剤濃度5%, 20%, 35%でゲル化させたものである。

まずモルタルについては、砂が過剰の配合となった既報の一例を除いて、 D_e は 8.9×10^{-8} ~ 3.0×10^{-7} cm²/sの範囲で平均的には 1.7×10^{-7} cm²/s、コンクリートは 4.6×10^{-8} ~ 1.1×10^{-7} cm²/sの範囲で平均的にはモルタ

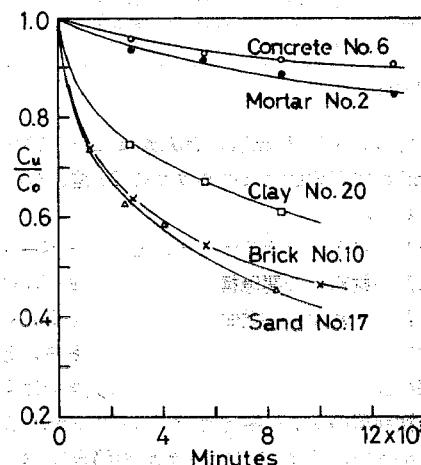


図-2 上層液濃度変化

表-4 有効拡散係数及び屈曲係数

材 料	試 料 No.	間隙率 <i>f</i>	有効拡散係数 <i>D_e</i> (cm ² /s)	屈曲係数 <i>t</i>
モルタル	1	0.31	2.95×10^{-7}	19.4
	2	0.21	1.37×10^{-7}	28.4
	*	0.29	1.56×10^{-7}	34.4
	*	0.26	1.81×10^{-7}	26.6
	*	0.23	2.11×10^{-7}	20.2
	*	0.20	2.24×10^{-7}	16.5
	*	0.38	1.07×10^{-7}	65.7
	*	0.33	8.94×10^{-8}	68.3
	*	0.31	1.18×10^{-8}	4.9
コンクリート	3	0.13	5.45×10^{-8}	44.2
	4	0.15	4.56×10^{-8}	60.9
	5	0.18	6.50×10^{-8}	51.3
	6	0.16	7.52×10^{-8}	39.4
	7	0.13	7.71×10^{-8}	31.2
	8	0.14	5.82×10^{-8}	44.5
	9	0.17	1.14×10^{-7}	27.6
	10	0.41	3.23×10^{-6}	2.35
	11	0.44	3.74×10^{-6}	2.18
れんが	12	0.54	4.99×10^{-6}	2.00
	13	0.60	4.36×10^{-6}	2.55
	14	0.23	2.25×10^{-6}	1.89
	15	0.43	2.30×10^{-6}	3.5
	16	0.58	2.68×10^{-6}	4.0
砂	17	0.47	2.12×10^{-6}	4.1
	18	0.63	2.65×10^{-6}	4.4
	19	0.43	1.99×10^{-6}	3.4
	20	0.40	1.39×10^{-6}	5.3
粘土	21	0.39	1.34×10^{-6}	5.4
	22	0.55	2.79×10^{-6}	3.7
	23	0.52	2.81×10^{-6}	3.4
	24	0.51	3.08×10^{-6}	3.1
セメントベースト	*	0.30	1.17×10^{-7}	47.4
	*	0.33	1.75×10^{-7}	34.9
	*	0.36	1.53×10^{-7}	43.5
	*	0.41	1.65×10^{-7}	46.0
樹脂層	イ*	0.371	2.42×10^{-6}	3.1
	ロ*	0.370	2.92×10^{-6}	2.3
	ハ*	0.369	2.73×10^{-6}	2.5
	ニ*	0.351	4.85×10^{-6}	1.3
ポリマーゲル	ホ*	0.99	1.45×10^{-6}	1.3
	ヘ*	0.96	9.95×10^{-6}	1.8
	ト*	0.90	8.27×10^{-6}	2.0

*既報⁽⁶⁾の値

ルの2/5で 7.0×10^{-8} cm²/s, れんがは $2.3 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-6}$ cm²/sで平均的にはモルタルの20倍, 3.7×10^{-6} cm²/sである。

砂, セリサイト, カオリナイト, セメントベーストについては同一材料での間隙構造の違いによる*D_e*の変化はあまり認められず, 平均的にはそれぞれ 2.4×10^{-6} , 1.6×10^{-6} , 2.9×10^{-6} , 1.5×10^{-7} cm²/sである。砂の場合既報の樹脂層の場合よりも間隙率は大きいにもかかわらず, 樹脂層の*D_e*の平均値 3.2×10^{-6} cm²/sよりもわずかに小さい。なおポリマーゲルの場合は含水率が90~99%と大きくなるに従って*D_e*は $8.3 \times 10^{-6} \sim 1.5$

$\times 10^{-5}$ cm²/sと増大し, 20°CにおけるH₂Oの自己拡散係数 1.85×10^{-5} cm²/sに近づいている。

間隙率*f*と*D_e*との関係は, ポリマーゲル, れんが, 粘土, セメントベーストなど固相が等質なものにおいてはほぼ比例的な関係が認められる。モルタルの場合もその傾向が認められるが変動が大きく, コンクリートについては*f*の変化幅の割には*D_e*の変動が大きい。ほぼ同一の*f*の試料であっても, 水, セメント, 砂, 砂利などの配合によって間隙の屈曲度, 連続性が異なることに起因するものと推定される。

間隙率の大きさの違い以外の因子が拡散性に及ぼす影響は, 次式で定義する屈曲係数(tortuosity factor)によって評価できる。*D*は液相での自己拡散係数であり, ここでは20°CにおけるH₂Oの値 1.85×10^{-5} cm²/sを用いて計算している。ちなみに理想的な状態として完全な平行直線毛細管から成る多孔体を考えると, $D_e = fD$ となるから*t*=1である。

$$t = f \cdot D / D_e \quad \dots \dots \dots (12)$$

したがって*t*の大きさは屈曲, 不連続性などによってこの理想状態からはずれることによる影響の度合を示している。さてコンクリート, セメントベースト, モルタルなど, 空隙そのもの及び空隙率が小さい材料の場合は*t*は大きく, 平均的にはそれぞれ50, 43, 35である。粘土, 砂の間隙構造は相当異なるとみられるが, *t*の差異はさほど大きくなく, 平均値はそれぞれ4.1, 4.0である。れんがの平均値はさらに小さく樹脂層と同程度であり, ポリマーゲルではさらに1に近づく。

以上, 本研究では数種の土木材料中における水分子の有効拡散係数を測定するとともに, 間隙率, 間隙の屈曲性その他の内部構造特性との関連について若干の考察を加えた。測定装置, 試料作成方法, 測定方法等について改良の余地が多く, 中間段階の成果ではあるが, 今後さらに標準的な方法とするよう検討を進めたい。

参考文献

- 佐々木忠義ほか: 海洋投棄用放射性廃棄物容器に関する研究 一モルタル試料の透水および拡散(1), 日本海洋学会誌, No. 20, 1964, pp. 14~20.
- 同上: (2), No. 22, 1966, pp. 1~5.
- 近藤連一ほか: セメント硬化体中のイオンの拡散, セメント技術年報, Vol. 28, 1969, pp. 58~61.
- 寺島・泰ほか: セメント固化体中¹³⁷Cs, ⁸⁹Sr, ⁶⁰Coの溶出機構について, 土木学会論文報告集, 第201号, 1972, pp. 51~60.
- 岩井・井上・寺島: 固化体中放射性核種の溶出に関する研究, 保健物理, Vol. 3, 1968, pp. 261~272.
- 寺島・泰ほか: 放射性廃棄物固化体中の放射性核種の溶出に関する研究, 保健物理, Vol. 5, No. 1, 1970, pp. 12~22.

(1976.1.18・受付)