細孔内における微視的機構に基づいた水分移動モデルの構築

			中央大学	学生会員	○松山	大輝
株式会社フジタ	正会員	高橋 直希	中央大学	正会員	大下	英吉

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,空 隙内部には環境条件に応じて各種形態の水分が存在す る.そして,その水分を媒体として種々の劣化因子が内 部を移動することになる.さらに,硬化体内部の水分移 動は,乾燥収縮などの体積変化を生じさせる要因でも あるため,水分移動性状を正確に把握することはコン クリート構造物の設計や維持管理を行う上で必要不可 欠となる.

既往の研究¹⁰において,水分移動特性を示す指標で ある拡散係数を算出する際,水分子の初期速度をマク スウェルの分布からランダムに選び,算出している.し かしながら,ナノスケールである細孔空隙内を移動す る水分子の拡散係数を算出するには,細孔径に応じた 初期速度の定式化が不可欠である.

そこで本研究では、ファンデルワールス力やクーロ ンカの壁面と水分子の間に働く力(以下,壁面効果)か ら初期速度の定式化,拡散係数の算出を行い、その適用 性を確認した.

2. 細孔径に応じた拡散係数

2.1壁面-分子間のポテンシャルエネルギー

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 のに従うと定義した³⁾.

$$\phi(z) = E(z) + U(z) \tag{1}$$

$$E(z) = 4\varepsilon \{ -(\frac{0}{z})^6 + (\frac{0}{z})^{12} \}$$
au
(2)

$$U(z) = \frac{q\mu}{4\pi\varepsilon_0 z} \tag{3}$$

ここで、 ε および σ はそれぞれの誘電率および分子直 径であり、本研究では水分子固有の値として ε =4.323× 10⁻²⁰[J]、 σ =0.3[nm]とした.また、 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 ε_0 =8.85×10⁻¹²[C²/J·m], q=1.6×10⁻¹⁹[C]、 μ =6.21×10⁻³⁰[C·m] となる.

キーワード 水分移動,水分拡散,細孔径,空隙構造

連絡先 〒112-8551 東京都文京区春日 1-13-27 TEL: 03-3817-1711 E-mail: a18.cdrp@g.chuo-u.ac.jp





2.2細孔径に依存した初期速度モデルの構築

(1)壁面の影響に応じた初期速度

水分子が半径 r, 管長Lの円筒型細孔から受ける壁面 効果の概念を, 図―1に示す.水分子が持つ運動エネル ギーは,壁面効果の水平方向成分であり,式(4)となる.

$$\frac{1}{2}mv^2 = \sum_{i=0}^{L} \int_{0}^{2\pi} E(z)sin\theta_L + U(z)sin\theta_L d\theta_c$$
(4)

ここで、m は水分子の質量、v は水分子の初期速度 [m/s]であり、m=3.0×10⁻²⁶[kg]である.また θ_c は円上の角度、 θ_c は管長に対する角度を表す.

(2)任意高さ位置における初期速度

式(4)は水分子が細孔の中心に位置した場合の運動エ ネルギーである.任意位置における水分子の運動エネ ルギーを式(5)に示す.

$$\frac{1}{2}mv^{2} = \sum_{i=0}^{L} \int_{0}^{2\pi} E(z_{L})sin\theta_{L} + U(z_{L})sin\theta_{L} d\theta_{c}$$
(5)
$$z_{L} = \sqrt{L^{2} - hrcos\theta_{c} + \sqrt{r^{2} - r^{2}h^{2}sin^{2}\theta_{c}}}$$

ここで,hは高さ割合であり,水分子が細孔中心に位置する場合はh=0,壁面にある場合はh=1となる.

2.3 細孔径に応じた拡散係数

(1)壁面効果の影響による拡散係数

拡散係数 Dk は、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 と移動に要した時間 t により、式(6)に示す三次 元における Einstein の式から算出した⁴⁾. (2)分子同士の影響による拡散係数

比較的大きな径では,分子同士の衝突頻度が分子と壁 面の衝突頻度に比べて多くなり,分子は壁面に近付くこ とが少なくなる.すなわち,分子同士の影響が強い拡散 となるため,壁面との距離が拡散に与える影響は小さく なり細孔径に依存しなくなる.比較的大きな径では平均 自由行程λが重要となる.λは気体分子運動論により, 式(7)で表すことができる.

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\alpha P} \tag{7}$$

ここでαは衝突断面積[m²], Pは蒸気圧[Pa], kはボル ツマン定数[J/K], Tは温度[K]である.

平均自由行程λを用いて,運動量変化から拡散係数 Dn は次式で表される⁵.

$$D_n = \frac{1}{3}\lambda\bar{\nu} \tag{8}$$

ここで, *v*は平均速度[m/s]である.

(3)合成拡散係数

上述のように壁面の影響による拡散係数と分子同士の 衝突による拡散係数が示された.実際には、これらが混 合した状態のもとで細孔径や拡散速度に応じていずれか が卓越した状態で拡散が生じる.したがって、どちらの 影響が支配的かを検討することで、中間の拡散係数を決 定する.具体的な方法は、大小異なる径が直列に連なっ ていると仮定した直列モデルを用いてものである.中間 の拡散係数 Dc は、壁面と分子の衝突が支配的な Dk と分 子同士の衝突が支配的な Dn, それぞれの逆数の和に従う.

$$\frac{1}{D_c} = \frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_n} \tag{9}$$

3. 既往の研究との比較

式(5)に基づいて算出した任意高さhに応じた初期速度 と細孔径の関係を、図-2に示す.さらに、新モデルの初 期速度から算出した拡散係数と旧モデルのマクスウェル の速度分布を用いた拡散係数の比較を、図-3に示す.

新モデルの算定値は細孔径に関わらず,任意高さhが 高いほど初期速度も速くなる結果となった.

また,拡散係数は旧モデル,新モデルともに 100nm 付 近まで急激に増加し,それ以降は緩やかな法相となった.

拡散係数については、細孔径 100nm 程度以下の範囲 では、旧モデルと新モデルで多いなさはないが、100nm 以 上の細孔径においては、新モデルのほうが小さい傾向と なった.これは旧モデルにおける分子同士の影響による



図-2任意高さ位置における初期速度



図一3 拡散係数

拡散係数算出の際,細孔径によらず分子の平均速度として 590[m/s]を用いているのに対し,新モデルは 100nm 以降の初期速度が 590[m/s]以下の値になったためと考える.

- 4. まとめ
 - (1) 構築した拡散モデルは, 既往の研究結果との比較 により, 上昇傾向は類似しているため本モデルの 有用性が示された.
 - (2) 構築した細孔径に応じた初期速度算出モデルは, 拡散係数の比較によりある程度の範囲で精度を 有している.
- 5. 参考文献
 - (1) 高橋直希,大下英吉:ミクロな観点に立脚した水 分移動モデルの構築,コンクリート工学年次論文
 集 Vol. 38, No1, 2016
 - (2) 原田義也:量子化学(下卷),裳華房,2007
 - (3) 岡崎慎一郎,浅本晋吾,岸利治:分子シミュレーションによる微小空隙中の液状水挙動の検証,土木学会 E, Vol65, No3, 311-321, 2009.7
 - (4) 湯川秀樹, 中村誠太郎: アインシュタイン選集1, 共立出版, 1971