

細孔内における微視的機構に基づく温度条件を加味した水分移動モデルの構築

中央大学 学生会員 ○横田 翔 中央大学 正会員 大下 英吉

1. はじめに

コンクリートの空隙内部には各種形態の水分が存在する。その水分が硬化体内部を移動し、蒸発することにより、コンクリートの乾燥収縮が発生する。乾燥収縮は、構造物の耐久性低下につながるため、水分移動状態を把握することは設計や維持管理を行う上で必要不可欠となる。

コンクリートの内部における水分の拡散性状に関する既往の研究^{1), 2)}では、ファンデルワールス力やクーロン力等の壁面と水分子間に働く力(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っている。しかしながら、既往の研究では拡散性状の温度依存性を考慮していない。

そこで本研究では、既往の研究に対する温度依存性への拡張を行い、その有用性を検討した。

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

壁面と水分子間におけるポテンシャル ϕ は Lennard-Jones ポテンシャルと Coulomb ポテンシャルを足し合わせたものと定義した。

$$\phi(z) = E(z) + U(z) \quad (1)$$

$$E(z) = 4\varepsilon \left\{ -\left(\frac{\sigma}{z}\right)^6 + \left(\frac{\sigma}{z}\right)^{12} \right\} \quad (2)$$

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

ここで、 ε および σ は拘束の値であり、本研究では $\varepsilon = 4.323 \times 10^{-20}$ (J)、 $\sigma = 0.3$ (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 $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ (C²/J·m)、 $q = 1.6 \times 10^{-19}$ (C)、 $\mu = 6.21 \times 10^{-30}$ (C·m)である。

2.2 温度条件を加味した速度モデルの構築

(1) Lennard-Jones ポテンシャル

Lennard-Jones ポテンシャルは、温度依存性は無い物として、本研究では既往の研究と同一とした。

(2) Coulomb ポテンシャル

式(3)において、分子間で双極子-双極子相互作用しか働いていない場合、極性分子の分子間距離が少し離れただけで、相互作用ポテンシャルエネルギーの大きさが熱エネルギーよりも小さくなるため、双極子-双極子相互作用 (Keesom の法則) より、式(4)を得る³⁾。

$$U(z) = \frac{2}{3kT} \left(\frac{q\mu}{4\pi\varepsilon_0 z} \right)^2 \frac{1}{z^6} \quad (4)$$

ここで、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度(K)であり、 $k = 1.38 \times 10^{-23}$ (J/K)である。

(3) 温度条件を加味した初期速度

既往の研究により、細孔内の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。

$$\frac{1}{2}mv^2 = \sum_{i=1}^L \int_0^{2\pi} E(z_L) \sin\theta_L + U(z_L) \sin\theta_L d\theta_c \quad (5)$$

$$z_L = \sqrt{L^2 + (-hrcos\theta_c + \sqrt{r^2 + r^2 h^2 \sin^2\theta_c})^2}$$

ここで、 h は高さ割合であり、水分子が細孔中心にある時は $h=0$ 、壁面にあるときは $h=1$ とする。

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 D_k 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 から、式(6)に示す三次元における Einstein の式から算出した⁴⁾。

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

(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と比べて多くなり、分子は壁面に近づ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、細孔に依存しなくなる。比較的大きな

キーワード 水分移動, 水分拡散, 温度依存, 分子間相互作用

連絡先 〒112-8551 東京都文京区春日 1-13-27 TEL: 03-3817-1892 E-mail: a19.e3hx@g.chou-u.ac.jp

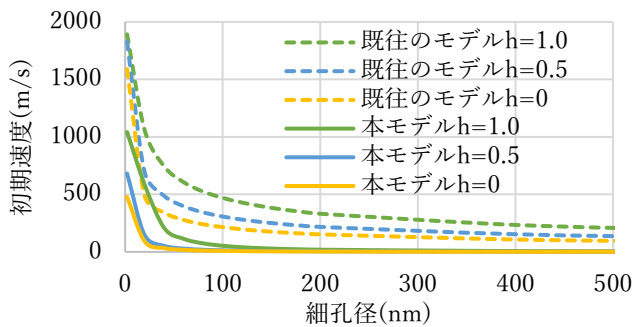


図-1 温度条件を加味した初期速度

径では平均自由行程 λ が重要となり、気体分子運動論から式(7)で表される。

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\alpha P} \quad (7)$$

ここで、 α は衝突断面積 (m^2)、 P は蒸気圧 (Pa) である。また、平均自由行程 λ を用いて、運動量変化から拡散係数 D_n は式(8)で表される。

$$D_n = \frac{1}{3} \lambda \bar{v} \quad (8)$$

ここで、 \bar{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拡散が生じたため、どちらの影響が支配的か検討を行い、中間の拡散係数を決定する。中間の拡散係数 D_c は、壁面と分子の衝突が支配的な拡散 D_k と分子同士の衝突が支配的な D_n のそれぞれの逆数の和に従い、式(9)で表される。

$$\frac{1}{D_c} = \frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_n} \quad (9)$$

3. 既往の研究との比較

式(5)に基づいて、任意高さ、温度条件に応じた初期速度と細孔径の関係を図-1に示す。さらに、算出した拡散係数の比較を図-2、図-3、図-4に示す。

本モデルは初期速度が大幅に減速しているが、これは温度依存性によって、水分子を形成している水素結合が不安定な状態となることで、水分子が受ける壁面効果が大きく減少したためであると考えられる。

また拡散係数においては、全ての温度で既往の研究を上回った。これは本モデルの拡散係数算出の際に用いた初期速度の値が大幅に低いためであると考えられる。

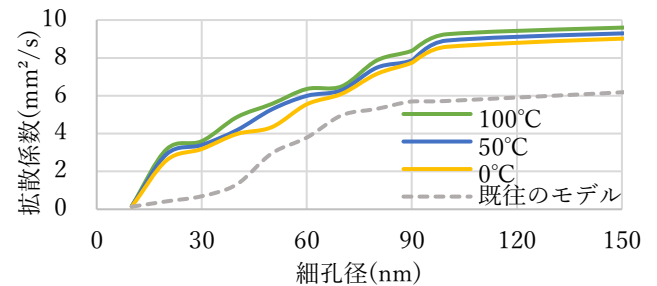


図-2 h=0 における拡散係数

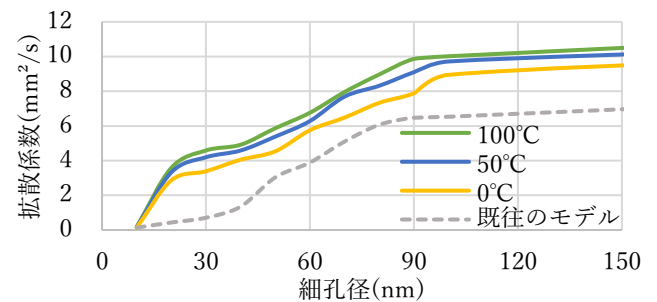


図-3 h=0.5 における拡散係数

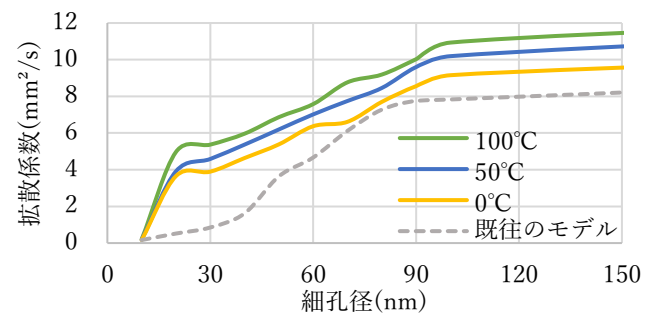


図-4 h=1.0 における拡散係数

4. まとめ

新たな速度モデル及び拡散係数は、既往の研究との比較から傾向が類似している。しかしながら、Lennard-Jones ポテンシャルに温度条件を加味できていないことから、研究として不十分であるため、今後も検討が必要である。

参考文献

- 1) 松山大輝, 大下英吉: 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に関する研究, 2019
- 2) 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, No.1, pp.585-590, 2016
- 3) 杉村博之: 分子間相互作用入門, 2009
- 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