

吸着を考慮したセメントペースト細孔内部の水分移動に関する研究

Study on the Water Migration Model in Hardened Cement Paste Considering the Adsorption

木全 博聖*, 三谷 裕二**, 石川 靖晃***, 田辺 忠顕****

Hiromasa Kimata, Yuji Mitani, Yasuaki Ishikawa and Tada-aki Tanabe

* 工修, 大同工業大学講師 工学部都市環境デザイン学科 (〒457-8532 名古屋市南区白水町 40)

** 工修, 太平洋セメント(株) 中央研究所 第一研究部 (〒285-8655 千葉県佐倉市大作2-4-2)

*** 工博, 名城大学助教授 工学部建設システム工学科 (〒468-8502 名古屋市天白区塩釜口1-501)

**** 工博, 名古屋大学大学院教授 工学研究科土木工学専攻 (〒464-8603 名古屋市千種区不老町)

The water adsorption in hardened cement paste pores has great effect to evaluate the actual water migration in concrete from micro view. In this study, the adsorption rate coefficient of cement paste has been identified by fitting adsorption experimental results with the theoretical formula of adsorption velocity. Then, the adsorption rate equation that used the adsorption rate coefficient was adopted into the general diffusion equation, the more accurate water migration model considering the water adsorption is constructed.

Key Words: Adsorption, Adsorption rate, Diffusion coefficient, State equation of ideal gas

キーワード: 吸着, 吸着速度, 拡散係数, 理想気体の状態方程式

1. はじめに

コンクリートは、セメントと水の化学反応(水和反応)により生成されたセメント水和物が骨材間を埋める事により固化する。水和反応後のセメント水和生成物の体積は反応前に比べ減少するため、硬化後のコンクリートの内部には微細な間隙が残存することになる。セメント硬化体は、水和生成物であるセメントゲルが構成する微小な空隙を有する多孔質材料である。その空隙径は、大きなもので数ミリメートル、小さなものは数ナノメートルである。

間隙の内部には、空気のほか、練り混ぜ時に混入した水分が液相(間隙水)、気相(水蒸気)として存在している。クリープや乾燥収縮といった体積変化は、その微細空隙内に取り残された水分(間隙水)が、乾燥や滲出により移動することにより発生すると考えられており、これらの現象のメカニズムを解明する立場から、コンクリートの微細空隙中の水分移動に関する研究は古くから数多く行なわれている。

近年、コンクリートの劣化問題が社会問題化している。アルカリ骨材反応や塩害、中性化などによってコンクリート構造物が早期劣化する問題が取りざたされているが、化学反応に起因するこれらの現象

は、その原因物質が何らかの形でコンクリート内部に侵入し、コンクリート固相と反応することによって劣化や変質を発生させる。これらの原因物質の移動と水分移動、そして細孔表面への水分子等の吸脱着現象には、直接あるいは間接的な関係があることは明らかとなっている。また、吸脱着現象を含む水分移動現象はコンクリートの化学的な変質に伴う劣化現象のみならず、耐久性を著しく低下させる原因となるひびわれの発生要因となる乾燥収縮やクリープなどの体積変化現象にも密接に関連しているため、コンクリート構造物の性能照査設計および維持管理等の観点からも非常に重要であるといえる。

コンクリート中の水分移動現象は、一般に非線形拡散方程式で表現することができる。しかし、コンクリート中の水分逸散速度は、乾燥過程と吸水(あるいは湿潤)過程で異なる、いわゆるヒステリシスを示すことは以前より指摘されており¹⁾、拡散係数が相対湿度や相対含水率、あるいは水蒸気圧などをポテンシャルとして一元的に求められるような式によって、例えば乾湿が繰り返されるような複雑な環境下での水分移動を捉えるのは非常に難しいとされている。

細孔壁への水分吸着は、こういった水分移動問題

にとって重要な現象と考えられる。しかしながら、これまで、コンクリート中の水分移動を考える際に、この吸着・脱着の影響を考慮することはあまり多くなかった。それは、吸脱着はミクロな現象であり、それを実験的に明らかにするには特殊な装置が必要であったことがその一因と考えられるが、近年では幾つかの方法による実験が行われはじめている^{2), 3)}。

本研究の目的は、細孔表面への水分吸脱着を考慮した水分移動モデルの構築である。まず、セメント硬化体の水分吸脱着特性を、容量法に基づいた実験により示す。そして吸脱着速度式を導き、実験結果とフィッティングさせることにより、吸着速度を推定する。最後に、細孔壁への水分吸着を考慮した水分移動解析モデルを示し、数値解析より水分移動における吸脱着の影響について考察する。

2. セメント硬化体の水分吸脱着測定

2.1 吸脱着量の測定

本研究では、容量法に基づいたガス吸着装置を用いて、セメント硬化体の水分吸着量、吸着速度等を求める。この方法は吸着前後における吸着質（水分吸着を考える場合は水蒸気）の圧力、容積および温度を測定して、初期状態における吸着質のモル数と、吸着作用が完了した時のモル数の差から吸着量を求める方法である。その原理については文献⁴⁾を参照されたい。ここでは測定系における吸着量測定の方法についてのみ、簡単に説明する。

吸脱着量の測定系の概略図を図-1に示す。まず、測定開始前に非吸着性のヘリウムガスを用いて、試料が入っている部分（図中のバルブBより下の部分）の容積を測定する。これには試料の空隙も含まれる。ヘリウムガスを除去し、次に容積既知のバルブBより上の網掛け部分に吸着質気体（今回は水蒸気）をある圧力で導入し、バルブBを開放する。試料の入っている部分に吸着質気体は拡がり、気体分子の一部は試料の細孔表面に吸着する。やがて圧力は平衡状態を迎えるが、この時の圧力を測定すると、測定を開始して最初の吸着量は理想気体の状態方程式より導出された次の式から求めることができる。

$$v = \frac{\{P_i V_s - P_e (V_s + V_d)\} \times 273.15}{760 \cdot W_s \cdot T} \quad (1)$$

ここで、 v は試料 1[g]あたりの吸着量[ml/g]、 P_i はバルブBを閉じた状態でこのバルブより上の部分に導入された気体の導入圧[Torr]、 P_e はバルブB開放後の気体の平衡圧[Torr]、 V_s 、 V_d はバルブBを境にした上下の体積、 W_s は吸着剤（試料）の質量[g]、そして T は測定系全体の絶対温度[K]である。それ以後も圧力の導入～平衡を繰り返すことにより吸着量

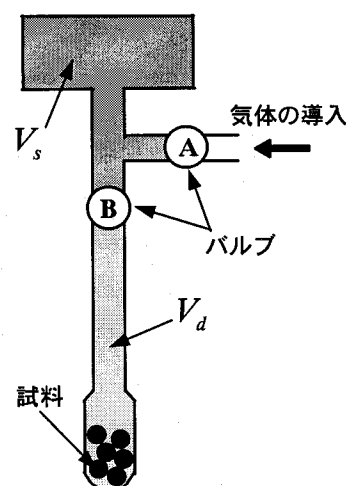


図-1 測定系概略図

を求めることができるが、この時の吸着量の算出も同様の理論が用いられる。

2.2 測定条件と測定項目

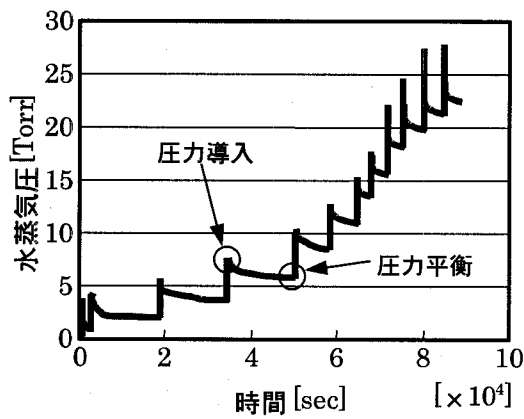
本実験では、水セメント比が 0.30, 0.45, 0.65 の3種類の硬化セメントペースト（普通ポルトランドセメントを使用）の水分吸脱着実験を行った。直径 50[mm]、高さ 100[mm]の円柱供試体を作製し、28日間水中養生を行った後、供試体を破碎し、供試体のなるべく中央部分から破片を採取し、細かく粉砕してサンプルを採取した。1回の測定に使用するサンプル重量はおよそ 0.5~1.0 [g]である。吸着質気体は 25[°C]の水蒸気である。

図-2(a)および図-2(b)は、ある配合のモルタルの水分吸着測定を行った時の水蒸気圧の経時変化と、吸着量と水蒸気圧の変化を示したものである⁴⁾。図-2(a)より、水蒸気を導入しバルブを開放した後に吸着が進行し、最終的に圧力が平衡状態となるサイクルを何度も繰り返して測定が行われていることがわかる。また図-2(b)より、圧力が導入されて平衡状態に達するまでの吸着量と水蒸気圧の関係は直線に変化していることがわかる。

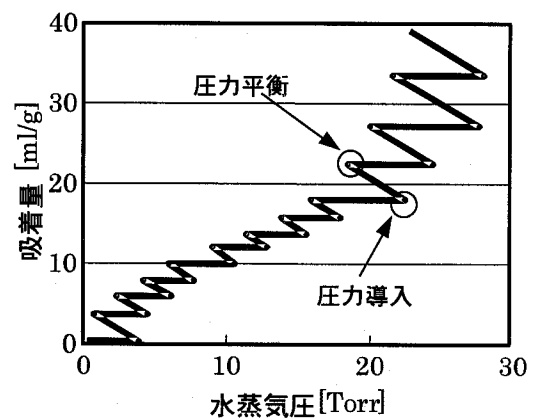
これらの手順を踏むことにより、コンクリート供試体への水分の吸脱着量が測定され、一般に知られる吸着等温線が得られる。また、定常状態を迎えた点間の非定常状態における圧力-時間の関係より、後述する速度理論を用いることにより、吸脱着速度を求めることができる。

2.3 測定結果

図-3に、 $W/C=0.30, 0.45, 0.65$ のセメントペーストの吸着等温線の実験結果を示す。ここで横軸の相対圧とは、吸着質気体（ここでは水蒸気）の吸着測定時の温度における飽和蒸気圧 p_s に対する蒸気圧の



(a) 水蒸気圧－時間関係



(b) 吸着量－水蒸気圧関係

図-2 吸着測定の結果の一例⁴⁾

割合，すなわち相対湿度を表している．水セメント比が大きいほど吸着量が多いという傾向が表れているが，これは吸着量が試料の単位質量当たりで表されているため，空隙量の多い貧配合のセメントペーストの方が吸着量が大きくなったことを示している．

3. 吸着速度解析理論

3.1 理論

吸着実験で求めた平衡状態の圧力と吸着量の関係は吸着等温線として示されるが，平衡点間の非平衡状態の圧力と時間の関係から吸着速度を推定することができる．本章ではその理論を概説する．

図-2(b)に示した吸着量－水蒸気圧関係の1サイクルを，図-4のようにモデル化する．図中の $P_{\infty 1}$ 、 $q_{\infty 1}$ は前ステップの平衡圧ならびに吸着量， P_i は現ステップの導入圧，そして $P_{\infty 2}$ 、 $q_{\infty 2}$ は現ステップの平衡圧ならびに吸着量である．圧力の平衡点であるAとCの間は，測定時はA→B→Cの経路で水蒸気圧と吸着量は推移している．

図-2(b)の平衡点（ここでは点AおよびCが相当）どうしを結んだ曲線は吸着等温線である．よってAC間は実際には非線形であるが， $P_{\infty 1}$ と $P_{\infty 2}$ の差が十分小さい場合には，この間の関係は直線（Henry型の吸着等温線）と考えても差し支えない．そこで，この直線をこのステップにおける吸着等温線として次式のように表す．

$$q^* = H \cdot P \quad (2)$$

ここで， q^* は水蒸気圧が P の時の吸着量， H は直線の傾きである．

また，圧力の導入から平衡までの非定常な状態（経路②）では，吸着量と圧力は直線関係にあるという実験的事実に基づき，この経路を次のような式で表すこととする．

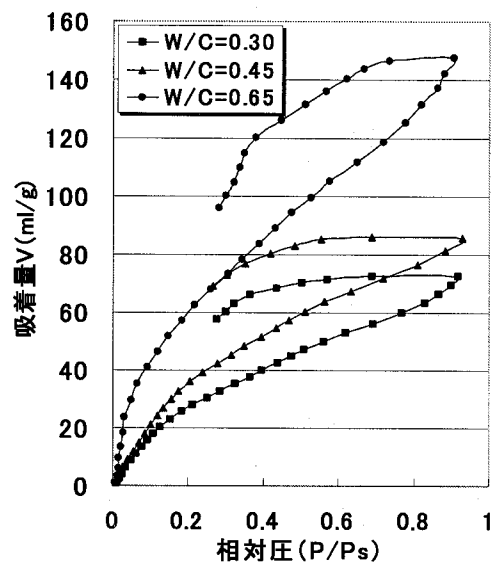


図-3 吸着等温線

$$(q - q_{\infty 1}) = A(P - P_i) \quad (3)$$

ここで， q は水蒸気圧が P の時のこの経路上（非定常状態）の吸着量であり， A は直線の傾きを表している．

本研究では，吸着現象を化学反応の1次式を基にした式で表す．ここで，化学反応の1次式は

$$\frac{dW}{dt} = -kW \quad (4)$$

と表される． W は物質の濃度， k は反応速度を示す速度定数である．式(4)をもとに，本研究の実験における吸着現象は，

$$\frac{dq}{dt} = -K(q^* - q) \quad (5)$$

という形で表現することができる．ここで， K は吸着速度定数である． q^* は定常状態における実際の吸

着量であり、いわば目標とする見掛けの吸着量である。つまり図-5に示す吸着量 q^* と q との差がdriving force となって、吸脱着現象が進行すると考える。

化学反応速度とは、ある出発物（物質）Aが化学反応を起こして生成物Bが増加する時の速度である。反応の進行に伴ってAが減少してBが増加する時の速度の関係を表現した反応速度式が、式(4)である。吸着現象において、吸着量を出発物として考えると、化学反応速度式から式(5)のような速度式を導くことができる。

式(4)は最も単純な化学反応速度式といえるが、この式から導かれる式(5)に式(2)、(3)を代入して導かれる以下の式により、吸着速度は求めることができる。

$$\frac{P}{P_i} = 1 - \frac{1}{\alpha + 1} \left\{ 1 - \exp \left(-K \frac{\alpha + 1}{\alpha} t \right) \right\} \quad (6)$$

ここで、 $\alpha = A/H$ である。 t は時刻を表している。速度定数 K は、吸着速度を定量的に表すパラメータであり、この値が大きければ吸着速度が速く、小さければ遅いことを示している。本研究では、吸着実験における圧力-時間の関係の、圧力導入～圧力平衡間の非平衡状態のプロット点を式(6)と最小自乗法によるフィッティングをおこない、吸着速度定数 K を求める。その一例を図-5に示すが、式(6)は非平衡状態の圧力変動と高い相関性を有している。この図に示す実験値は、図-2(a)における圧力導入～平衡の1つのサイクルである。両者の形状が異なるように見えるのは、図-2(a)は横軸（時間軸）が線形軸で表されているのに対し、図-5は対数軸で表されているためである。実験値と理論値が高い相関性を示していることは、本実験の条件下での吸着速度式を、式(4)で示す化学反応の一次式から導いたことの妥当性を示している。

3.2 速度定数 K の同定

図-6は、式(6)と実験結果のフィッティングにより、未知のパラメータ K を求めた結果である。縦軸は吸着速度定数 K 、横軸は、25[°C]の水蒸気の飽和蒸気圧に対する平衡圧の比（相対湿度）で表している。吸着速度を示す速度定数 K は、大きいほど吸着速度が速いことを示す。すべてのサンプルにおいて定数 K は多少のばらつきを示しながらも、低相対湿度領域および高相対湿度領域では小さく、相対湿度が0.5～0.7付近の中相対湿度領域ではやや大きな値を取る、山型の傾向を示している。相対湿度が0.1以下の部分でややばらついた値を示しており、またその一部は高い吸着速度定数を示しているが、この領域は試験開始間もない時のデータであるため、試験装置の測定系の圧力の安定性にやや欠ける傾向にあるためと考えられる。全ての試料で吸着速度定数は山

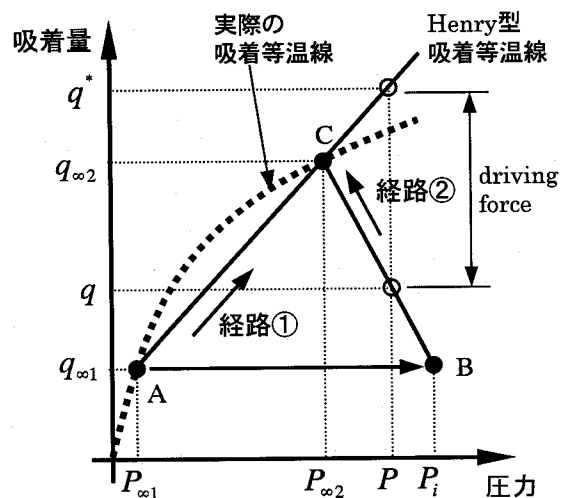


図-4 吸着量-水蒸気圧関係の模式図

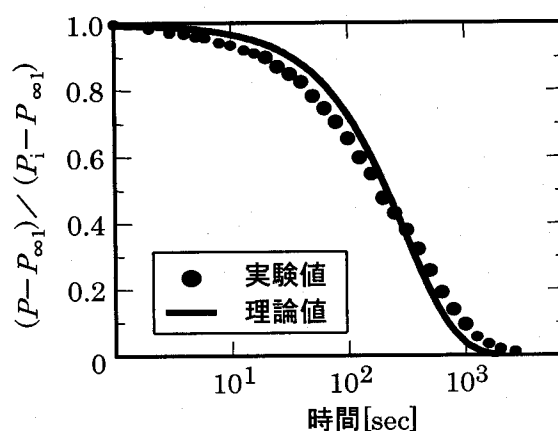


図-5 カーブフィッティングの例

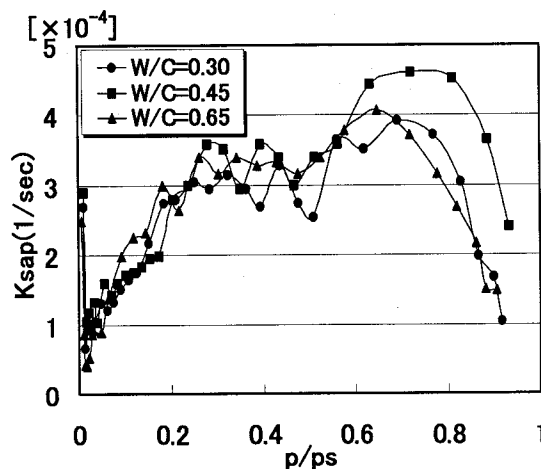


図-6 速度定数 K

型を表しており、また吸着速度も似たような傾向を示している。吸着速度の傾向は、配合によりそれほど大きな違いは見られない。

4. 吸脱着現象を考慮したコンクリート中の水分移動モデル

細孔壁への水分吸脱着の影響を考慮したコンクリート中の水分移動は、拡散方程式を用いて、たとえば以下のような式で表すことができる。

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \rho \frac{\partial q}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} \right) \quad (7)$$

ここで、 p は気体の圧力、 D [cm²/sec] は拡散係数である。また q [ml/g] は吸着量であり、 ρ は骨格粒子の密度と吸着等温線より求められるパラメータであり、単位は [(Torr・cm³)/ml] となる。よって式(7)の左辺第2項の $\partial q / \partial t$ は、細孔壁への水分の吸着速度を表すことになる。本研究ではこの項を拡散方程式に導入することにより、コンクリート中の水分に対する吸着現象の影響について検討を行うことになる。

吸着速度を表す $\partial q / \partial t$ は、式(2)、(3)を(5)に代入することにより以下のように導くことができる。

$$\frac{dq}{dt} = KH(1+\alpha)p - KH\alpha p_i \quad (8)$$

式(8)を代入すると、式(7)は以下ようになる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial t} + \rho KH \{ (1+\alpha)p - \alpha p_i \} \\ = D \left(\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} \right) \end{aligned} \quad (9)$$

ここで、式(9)におけるパラメータ K 、 H 、 α について考える。数値解析を行うにあたり、吸着に関連するこれらのパラメータは、前章で示した実験結果から求めたものを用いる。

吸着速度定数 K は、図-7に示すように、最小自乗法により相対湿度の二次の関数で近似的に表すこととした。また、定数 H は吸着等温線の傾きを表しているため、図-8に示すように低・中・高相対湿度領域に分類して3つの直線で表すことにより求めることとした。また、定数 α は定数 H と式(3)の A より求めることができる。定数 A は、圧力の導入から平衡までにたどる圧力-吸着量関係の軌跡の傾きであるが、図-2(b)を見てもわかるように、コンクリートやモルタル、硬化セメントペーストなどのセメント硬化体の場合、この間は直線的に推移することが実験的に明らかとなっている。定数 H と A が実験結果から求められるため、定数 α は図-9のように表すことができる。図-6と同様、この

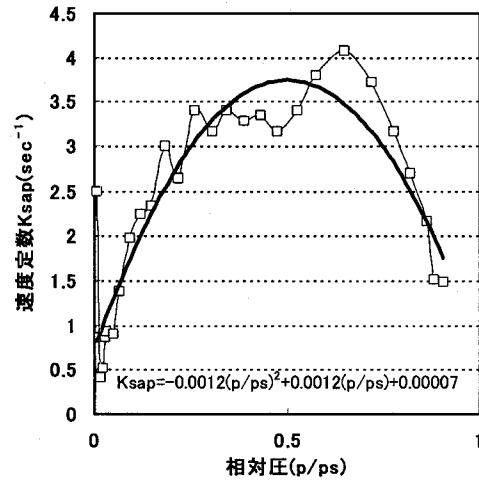


図-7 吸着速度定数 K の近似

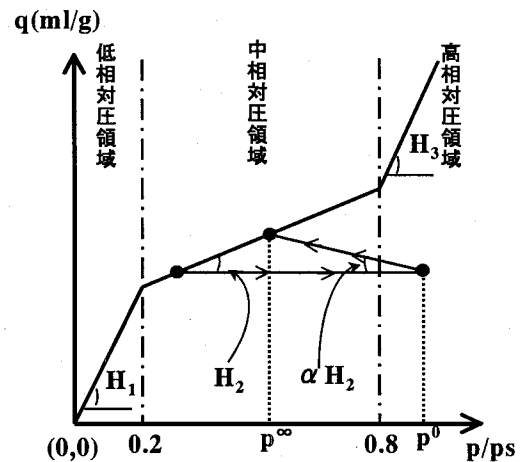


図-8 吸着等温線の近似

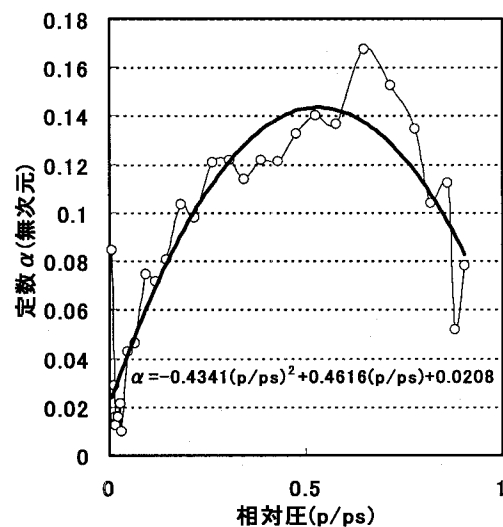


図-9 定数 α の近似

グラフについても横軸を 25[°C]の水蒸気の飽和蒸気圧に対する平衡圧の比（相対湿度）で表しており，吸着速度 K の場合と同様に，最小自乗法によって相対湿度の二次の関数を近似的に求めることとした。

場に対する離散化を行うと⁹⁾，式(9)は以下のような式で表すことができる。

$$[k]\{p\} + [c]\left\{\frac{\partial p}{\partial t}\right\} = \{f\} \quad (10)$$

ここで， $[k]$ は水分拡散に関するマトリクスであり， $[c]$ は水分容量マトリクス， $\{f\}$ は水分流束ベクトルである。式(10)は，熱伝導などの一般的な拡散方程式の場合と全く同じ形となるが， $[k]$ マトリクスおよび $\{f\}$ ベクトルの中に吸着の影響が含まれていることに注意しなければならない。

5. 数値シミュレーション

コンクリート中の水分移動現象における吸着の影響を検討するため，ここでは数値実験を行なう。解析対象は，図-10に示すような厚さ5[cm]の板状供試体である。この供試体はW/C=0.65のセメントペーストで作られ，セメントペースト内部の相対湿度が0.40で一様になるまで乾燥した後，上面に相対湿度0.90，下面に0.60の25[°C]の水蒸気与えられることを想定した。

数値解析モデルを図-11に示す。今回は2次元有限要素法を用いるため，図-10の板状供試体の断面を，図-11のように30要素に分割した。深さがそれぞれ1[cm]～4[cm]の位置を，それぞれ測点a,b,c,dとする。また，吸着に関するパラメータは，前章までに示した実験結果より導いたものを用いる。

吸着を考慮したケースと考慮しないケースの数値

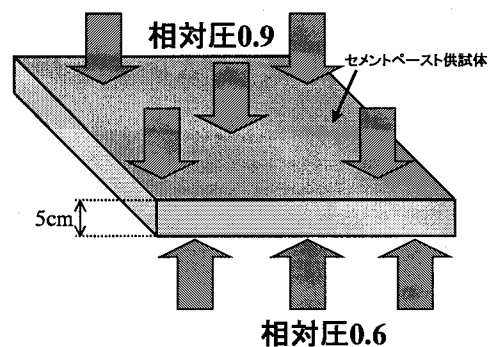


図-10 数値解析対象供試体

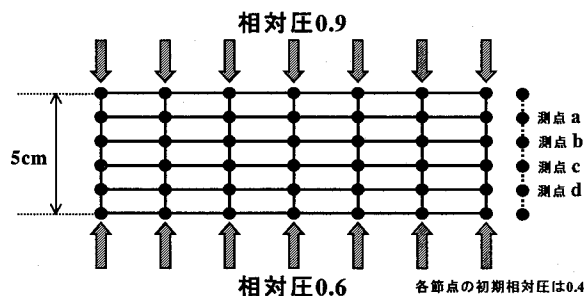


図-11 数値解析モデル

解析の結果を図-12に示す。どちらのケースもセメントペーストの拡散係数は 1.4×10^{-5} [cm²/sec]を用いているが，図を見るとわかるように，吸着を考慮したケースの方が，考慮しないケースよりもゆっくりと水分が内部に拡散している。これは，吸着の影響がセメント硬化体の水分移動に大きな影響を及ぼしていることを示している。

また，図-13は，吸着を考慮するケースとしないケースの結果がほぼ同一になるように，吸着を考慮するケースの拡散係数を変化させた場合である。吸着を考慮しないケースの拡散係数を図-12と同じ

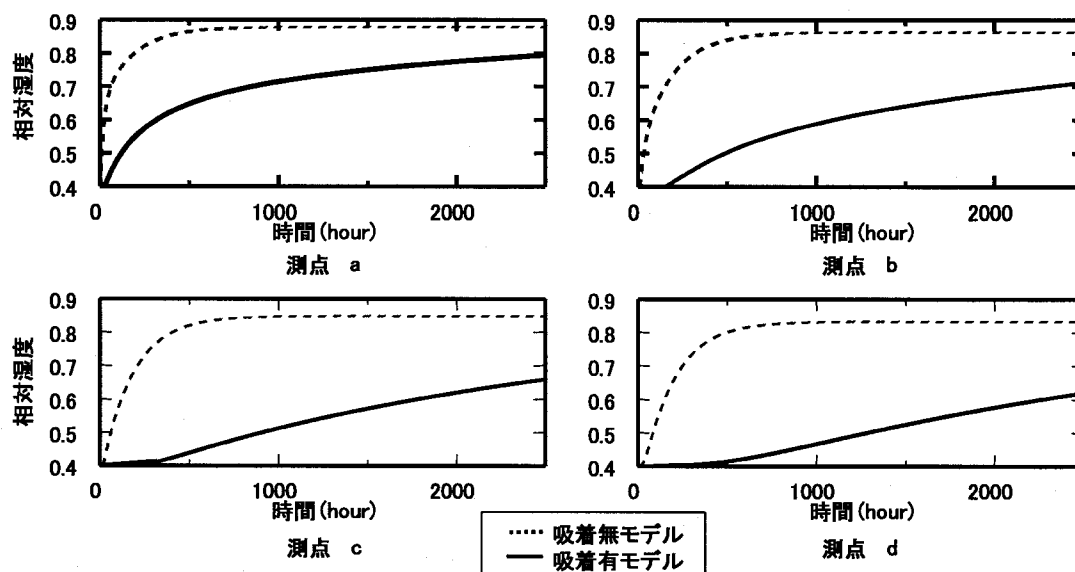


図-12 解析結果 (1) 拡散係数を同一にした場合

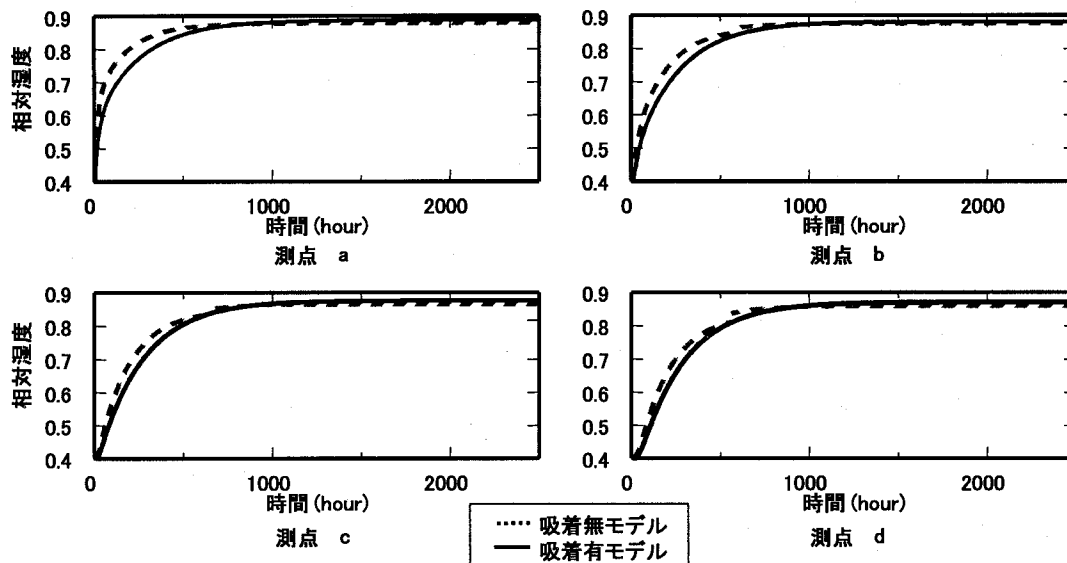


図-13 解析結果(2) 拡散係数を変化させた場合

1.4×10^{-5} [cm²/sec]とした時、吸着を考慮したケースではその10倍となる 1.4×10^{-4} [cm²/sec]を用いると、両者の結果はほぼ一致する。この結果も、セメント硬化体の水分移動における吸着の影響が大きいことを示している。

セメント硬化体の拡散係数は相対湿度（あるいは相対含水率など）に依存することが知られている⁶⁾。しかし、今回のケースでは、吸着現象の影響をより明確に示すことを目的としたため、拡散係数は一定値（相対湿度に対する依存性なし）として解析をおこなった。拡散係数の非線形性を考慮した場合は、吸着現象の影響の捉え方がまた異なることも予想されるため、今後はその検討も行う必要がある。

6. 結論

本研究では、コンクリート中の水分移動における細孔表面への水分吸脱着の影響を検討するために、セメント硬化体の吸着を考慮した水分移動解析モデルの提案を行い、数値解析から水分吸着がセメント硬化体の水分移動に与える影響を検討した。以下にその結論を示す。

- 1) 水中28日養生のW/C=0.30, 0.45, 0.65の3種類の硬化セメントペーストに対して、容量法に基づいた吸着実験をおこなった。この方法による測定における、水蒸気圧が非定常な状態における現象をモデル化し、吸着速度を示す定数 K を求めた。その結果、水セメント比による水分吸着速度の違いは明確には表れないことが明らかとなった。
- 2) 吸着速度定数を用いた吸着速度式を導き、拡散方程式に吸着項として導入する数理モデルの定式化をおこなった。

- 3) 吸着の影響を考慮した数値解析をおこなった。拡散係数を変化させて吸着現象がセメント硬化体中の水分移動に与える影響を検討したところ、吸着の影響を考慮した場合としない場合において、拡散係数が10倍程度異なるという結果となった。

参考文献

- 1) 秋田宏, 藤原忠司, 宮入斎: 変化する乾湿条件下におけるモルタル内部の水分移動, 第48回セメント技術大会講演集, pp.434-439, 1994年。
- 2) 深堀伸一, 氏家大介, 大下英吉: セメント系材料中の微細空隙壁面への水分の吸脱着速度に関する実験的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.22, No.2, pp.715-720, 2000年。
- 3) 多田眞作, 孫喜山, 渡辺一正: セメント系硬化体の水蒸気吸着等温線の動的測定, コンクリート工学年次論文集, Vol.22, No.2, pp.775-780, 2000年。
- 4) Hiromasa KIMATA and Tada-aki TANABE: Study on adsorption rate in the pore of Hardened cement mortar, Transactions of the JCI, Vol.21, pp.83-88, 1999。
- 5) 矢川元基・宮崎則幸 (1985): 有限要素法による熱応力・クリープ・熱伝導解析, サイエンス社
- 6) Z. P. Bazant and L.J. Najjar: Nonlinear Water Diffusion in Nonsaturated concrete, Materials and Structures, Vol.5, No.25, pp.3~20, 1972。

(2003年9月12日受付)