

細孔における熱力学に基づく コンクリートの吸着水膜厚と凝縮自由水に関する解析的研究

214-015 梅田 寛之

1. はじめに

コンクリートの凍害時の劣化損傷は、細孔中の水分が氷に相変化したときの氷体積膨張での直接的な膨張圧と、まだ凍っていない未凍結水が氷体積膨張で押し出されるときの水圧の二重の膨張圧力が作用することに起因する。

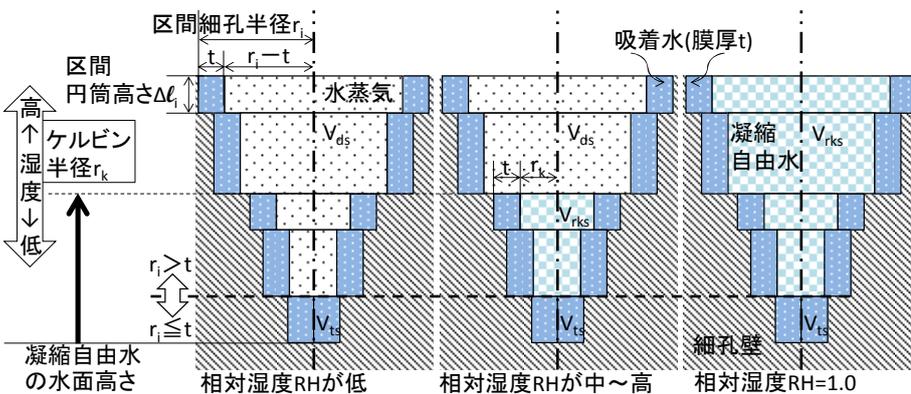
この凍結時の未凍結水の水圧作用は、1940年代にP・C・パワーズが提唱し、凍害の基本劣化機構と認知された。その後、1990年代後半に、桂が過冷却水の水圧作用として応用し、1999年に博士論文¹⁾をまとめるとともに、関連論文を1996~2000年にかけて発表し、2000年にJCI論文賞受賞の優れた凍害機構の研究と認識されている。

本研究は、桂の一連の研究¹⁾の凍害機構の説明に重要な細孔中の未凍結水の一部となる吸着水膜厚の取扱いに問題があることを見だし、この検討結果を報告する。

2. 細孔解析の概要

図1に区間円筒形細孔モデルによる細孔解析の概要を示す。細孔径分布を、任意の細孔半径 r_i による区間円筒形でモデル化する。円筒形細孔の内側壁面には、厚さ t の吸着水膜が吸着し、さらにその内側半径 $r_i - t$ の円筒に液化凝縮や気化脱着が可能な自由水が充填される。この自由水の凝縮や脱着は、相対湿度 RH に応じたケルビン半径 r_k に支配される。また、低 RH では、細孔半径 $r_i = 1\text{nm}$ 以上のメゾ細孔より小さいマイクロ細孔にて、吸着水膜厚 t のみで充填飽和して、自由水が存在しない領域 ($r_i \leq t$) が現れる。

r_i が大から小の累加空隙容積 V_{rl} が水銀圧入法での実測値や実験式で与えられ、また、吸着水膜厚 t が水蒸気



r_i が小から大の累加吸着水(膜厚 t) 体積 $V_{ts} [\text{m}^3/\text{m}^3]$
 r_i が小から大の累加凝縮自由水体積 $V_{rks} [\text{m}^3/\text{m}^3]$
 r_i が小から大の累加総液水体積 $V_{ws} [\text{m}^3/\text{m}^3] = V_{rks} + V_{ts}$
 r_i が小から大の累加脱着水体積 $V_{ds} [\text{m}^3/\text{m}^3] = V_{rks, RH=1.0} - V_{rks}$
 r_i が小から大の累加空隙容積 $V_{rl} [\text{m}^3/\text{m}^3] = V_{rks} + V_{ts} + V_{dl}$

$V_{rl} [\text{cc} / \text{g}_{\text{物質}}] = V_0 [\text{cc} / \text{g}_{\text{物質}}] \cdot \left[\exp\left\{ -B \cdot (\ln(r_i [\text{nm}]))^c \right\} \right]$
 $V_{rs} [\text{cc} / \text{g}_{\text{物質}}] = V_0 [\text{cc} / \text{g}_{\text{物質}}] \cdot \left[1 - \exp\left\{ -B \cdot (\ln(r_i [\text{nm}]))^c \right\} \right]$
 $V_{rs} [\text{m}^3 / \text{m}^3_{\text{物質}}] = V_{rs} [\text{cc} / \text{g}_{\text{物質}}] \cdot \left[\text{物質密度} [\text{g} / \text{cm}^3] \right]$

ここで、 r_i : 空隙半径 [nm] $\geq 1\text{nm}$, V_0 : 単位質量中の総空隙容積 [cc/g], B と c : 空隙容積分布関数の形状決定変数, 小さい細孔の始まりはIUPACやJISでの細孔分類のメゾ細孔の始まりとなる細孔半径 1nm (=細孔直径 2nm) とする。

ケルビン半径 r_k [nm] 式
 $r_k [\text{nm}] = \left[\frac{2 \cdot \gamma_{lg} [\text{Pa} \cdot \text{m}] \cdot \cos(\theta_0) \cdot v_{lm} [\text{m}^3 / \text{mol}]}{R [\text{Pa} \cdot \text{m}^3 / (\text{mol} \cdot \text{K})] \cdot T [\text{K}] \cdot \ln(RH)} \right] \times 10^9$

ここで、 γ_{lg} : 液水と水蒸気の表面張力 [Pa·m], θ_0 : 液水と固体(セメント水和物)の接触角 ($=0^\circ$), v_{lm} : 液水のモル体積 [m^3/mol], R : 気体定数 [$\text{Pa} \cdot \text{m}^3 / (\text{mol} \cdot \text{K})$], T : 絶対温度 [K]

バットマンのBET吸着法での吸着水膜厚 t [nm] 式
 $t [\text{nm}] = \left(h_0 [\text{\AA}] \cdot \ln \left(\frac{h_0 [J / \text{mol}]}{R [J / (\text{mol} \cdot \text{K})] \cdot T [K]} \right) - h_0 [\text{\AA}] \cdot \ln(-\ln(RH)) \right) / 10$

$\mu_0 [J / \text{mol}] = 5900 \cdot c^2$; $h_0 = 1.91 [\text{\AA}]$; $c = 31$

図1 区間円筒形細孔モデルによる細孔解析の概要

吸着等温法での実測値や実験式で与えられると、熱力学で通常適用される蒸気を理想気体近似し、気液界面の表面張力 γ_{lg} が変数のケルビン半径 r_k 式から、区間円筒形細孔モデルの区間凝縮自由水体積 ΔV_{rki} が計算でき、 r_i を小から大に累加した空隙容積 V_{rs} や吸着水体積 V_{ts} や凝縮自由水体積 V_{rks} や総液水体積 V_{ws} が計算できる。また、ある RH の脱着水体積 V_{ds} は、飽和した $RH=1.0$ の V_{rks} から、ある RH の V_{rks} を差し引いて求まる。

本研究は、コンクリートのマイクロモデル解析でよく用いられるバッドマンのBET吸着法での吸着水膜厚 t の実験式の適用と、桂論文の $W/C=60\%$ モルタル実測累加空隙容積 V_{rl} を指数関数化して、細孔解析を実施した。 V_{rl} & V_{rs} は、桂論文の実測 D 乾燥密度 $2.09 [\text{g}/\text{cm}^3]$ を用いて、 V_{rl} & V_{rs} 関数式の変数を実測値に合致するように $V_0 = 0.090625 [\text{cc}/\text{g}] = 0.18940625 [\text{m}^3/\text{m}^3]$ と係数 $B=0.12$ と係数 $C=2$ を決定した。なお、 20°C の水で、モル体積 $V_{lm} = 1.80469 \times 10^{-5} [\text{m}^3/\text{mol}]$, 表面張力 $\gamma_{lg} = 0.07273614 [\text{Pa} \cdot \text{m}]$, 表面エネルギー密度 $0.12035015 [\text{Pa} \cdot \text{m}]$ とした。

3. 桂論文の $W/C=60\%$ モルタルの細孔解析結果

図2に桂論文の $W/C=60\%$ モルタルの細孔解析結果を示す。桂論文の水銀圧入法の V_{rl} 実測値と V_{rl} 関数式計算値が合致しており、解析対象の細孔径分布と空隙体積の関係を正しく関数化できていること

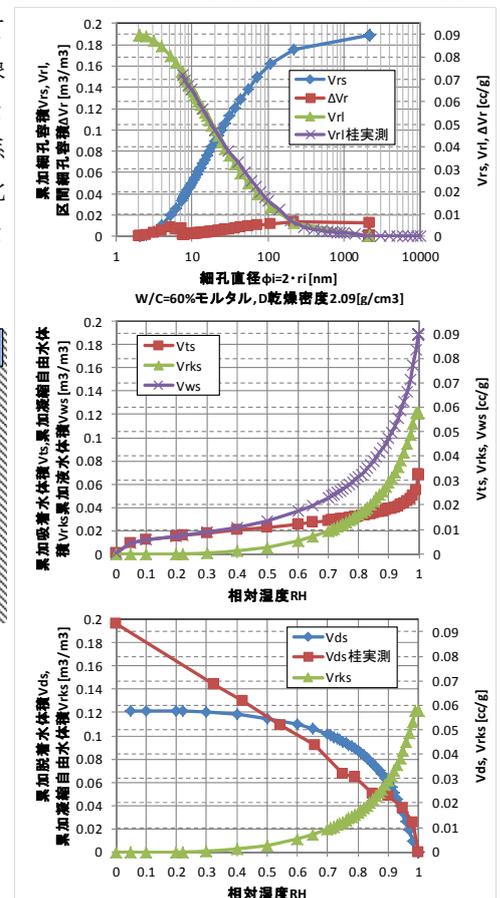


図2 桂論文の $W/C=60\%$ モルタルの細孔解析結果

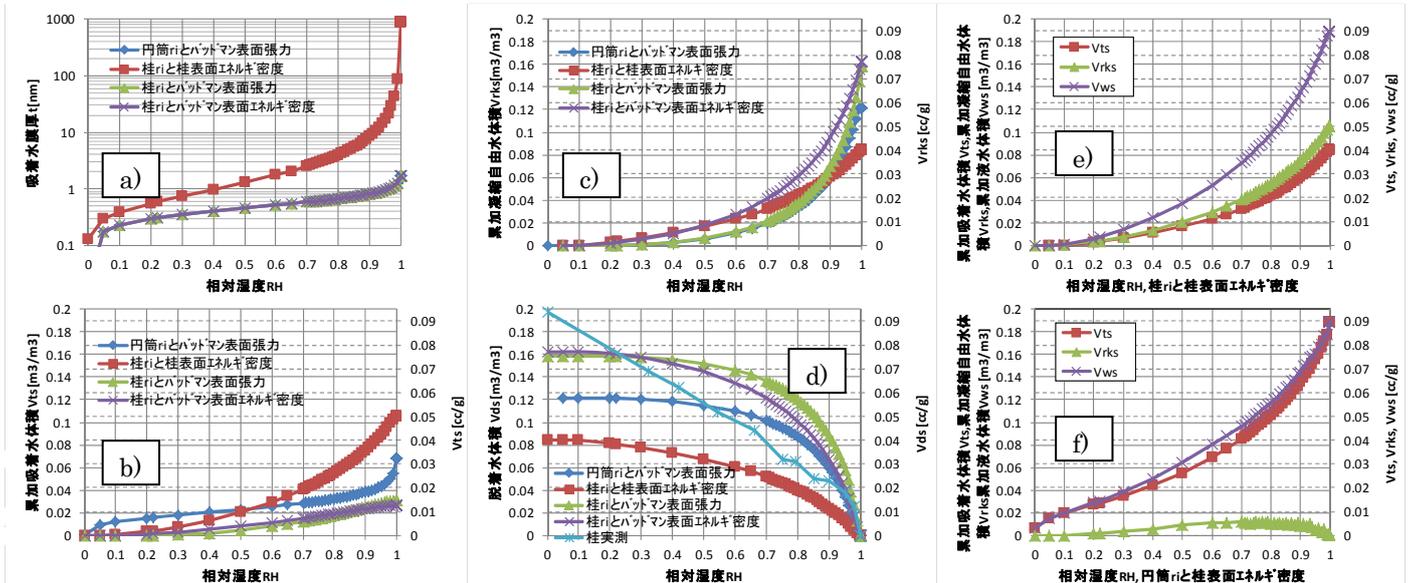


図3 桂論文の細孔半径モデルと吸着水膜厚式と円筒細孔モデルによる比較

がわかる。また、RH=0.4未満では、Vrksが0でVtsだけの $ri \leq t$ の範囲で、 $ri=1$ [nm]未満のマイクロ細孔となり、その区間円筒内部に凝縮自由水がなく吸着水のみが充填されていることがわかる。さらに脱着水Vdsはメゾ細孔のRH=0.4~1.0で桂実測値と同等であることがわかる。

4. 桂論文の吸着水膜厚式と細孔解析法の問題点の検討

図3に桂論文の細孔半径モデル(桂ri)と吸着水膜厚式(桂表面エネルギー密度)の計算結果と、本研究の円筒細孔モデル(円筒riとバッドマン表面張力)の計算結果の比較を示す。

桂論文では、ギブスの界面過剰と吸着等温線式の導出時の吸着平衡式 $0 = \gamma_{lg} \cdot dA + \sum(\mu_i \cdot dn_i) = \gamma_{lg} \cdot dA + \mu_i \cdot dn_i$ に基づき、円筒細孔壁への吸着水膜厚 $t = 1/2 \times$ ケルビン半径 r_k で定式化されている。a)図が吸着水膜厚t結果で、桂式はバッドマン式よりもtがかなり大きい。b)~e)図がVtsとVrksとVdの結果で、桂式は、高RHでVtsが大とVrksが小で結果的にVdsが小になって桂実測値からかけ離れ、また、b)図での低RHのVtsから、 $ri \leq t$ の吸着水のみ充填の現象が表現できていない。f)図は本研究の円筒ri式に桂吸着水膜厚式を適用した結果で、大きな細孔径領域も $ri \leq t$ の関係になってVrksが充填されるスペースが表現できていない。これは、桂吸着水膜厚式では、tやVtsが大きすぎるのが原因になる。

以上から、桂論文の吸着水膜厚式と細孔解析法の問題点が次の4点で考察できる。

1) 表面 σ の表面内部エネルギー変化 $dU_\sigma = T \cdot dS_\sigma - p \cdot dV_\sigma + \gamma \cdot dA + \sum(\mu_i \cdot dn_i)$ を、表面過剰ギブス自由エネルギー $G_\sigma = U_\sigma - T \cdot S_\sigma + p \cdot V_\sigma - \gamma \cdot A = \sum(\mu_i \cdot n_i)$ の完全微分した表面過剰ギブス自由エネルギー変化 $dG_\sigma = dU_\sigma - T \cdot dS_\sigma - S_\sigma \cdot dT + p \cdot dV_\sigma + V_\sigma \cdot dp - \gamma \cdot dA - A \cdot d\gamma$ に代入で $dG_\sigma = -S_\sigma \cdot dT + V_\sigma \cdot dp - A \cdot d\gamma + \sum(\mu_i \cdot dn_i)$ となる。また吸着平衡時 $dG_\sigma = dT = dp = 0$ と $dG_\sigma = \sum(\mu_i \cdot dn_i + n_i \cdot d\mu_i) = 0$ からギブス吸着式 $0 = -A \cdot d\gamma + \sum(\mu_i \cdot dn_i) = A \cdot d\gamma + \sum(n_i \cdot d\mu_i)$ になり、桂の吸着平衡式と派生の吸着膜厚式は間違いとなる。表面内部エネルギー U_σ は全体内

部エネルギー U から界面挟んだ2相のバルク内部エネルギーを引いたもので、吸着は表面過剰の U_σ を考えるが、桂は G_σ 式の $-\gamma \cdot A$ 表面過剰項のない型の全体系式 $G = U - T \cdot S + p \cdot V$ を適用し間違った吸着平衡式を誘導した。

2) また、桂はdU式やdG式の導入時に、変数となる表面自由エネルギー=表面張力 γ_{lg} を、表面エネルギー密度=表面自由エネルギー γ_{lg} +表面束縛エネルギー=表面内部エネルギー U_σ で記述し、その後のVds実験結果の適合性から、 γ_{lg} よりも表面エネルギー密度が理論上適当と記述しているが、dU式やdG式の理論定義からは誤りとなる。定圧下の温度変化で体積が増えて膨張したときの界面を含まない1成分系の内部エネルギー変化 $dU = d'Q + d'W$ に対し、その温度変化値を維持したまま定圧下で新たに界面ができたとき、界面をつくった仕事 $d'W_{\text{界面}}$ は系の外に出ずに内部にとどまるので $d'W_{\text{界面}} = +\gamma \cdot dA$ のエネルギーが増える。この比例係数 γ が表面自由エネルギーとなり表面束縛エネルギーは含まれない。

$$dU = d'Q + (d'W + d'W_{\text{界面}}) = T \cdot dS + (-p \cdot dV + \gamma \cdot dA)$$

3) さらに、細孔解析において、区間細孔半径 $ri =$ ケルビン半径 $r_k +$ 吸着水膜厚 t で表現しているために $ri \leq t$ 領域の考慮ができず、c)図のように、マイクロ細孔の低RHで、凝縮自由水体积Vrksが多く現れ、不自然になる。

4) 桂論文の細孔半径モデルと吸着水膜厚式を適用して、脱着水体积Vdsを計算すると、d)図で桂実測値の約1/2になった。本研究の円筒細孔モデルのVds計算結果は、RH=0.4~1.0までほぼ桂実測値と合致し、桂の一連の論文では、D乾燥密度2.09[g/cm³]から、単位を[cc/g]と[m³/m³]の間違ひのまま、凍結可能水を含む凝縮自由水体积Vrts等で間違ひ計算を行っている可能性がある。

5. まとめ

本研究は、桂の一連の研究¹⁾の凍害機構の説明に重要な細孔中の未凍結水の一部となる吸着水膜厚の取扱いに4つの問題点があることを明らかにした。(中村研究室参考文献1)桂修:過冷却現象を考慮したコンクリートの凍害機構に関する研究,北海道大学博士論文,1999.9