細孔における拡散方程式のモデル化
及びコンクリートの中性化への応用に関する研究
その 1 細孔における非定常拡散方程式と境界条件と拡散係数と第 1 近似解の関係の検討

214-017　大上　諒

1. はじめに

コンクリートは，細孔径分布を有する多孔体である。コンクリートに Fick 拡散第 2 法則を適用するには，細孔における拡散現象を適切にモデル化する必要がある。しかし，細孔径分布を有する多孔体において，Fick 拡散第 2 法則の基本式となる非定常拡散方程式と境界条件と拡散係数と解の関係は，海外文献も含めて，古今の様々な文献や参考書等で十分に明示されているとはいえない。このため，細孔情報に基づくコンクリートの中性化に関する既往研究のうち，幾つかの優れた研究において，数値解析手法に対して見過ごせない事項が散見される。

本研究は，細孔における非定常拡散方程式と境界条件と拡散係数と第 1 近似解の関係を検討整理し，コンクリートの中性化に関して優れた既往研究の間違いを正し，物理的意味のあるより合理的なコンクリートの中性化速度係数を検討する。本研究その 1 では，細孔における非定常拡散方程式と境界条件と拡散係数と第 1 近似解の関係の検討及びコンクリートの中性化に関して既往研究での数値解析手法の取り扱い注意事項を指摘する。

2.一般的な拡散方程式と境界条件と拡散係数と解の関係

図 1 に，一般的な Fick 拡散第 1 法則での質量流束密度式と境界条件と拡散係数の関係を示す。物質が濃度 C_1 [g/m^3]の大きな槽と，同じ物質が濃度 C_2[g/m^3]の大きな槽を，拡散領域となる断面積 A[m^2]で長さ L[m]のパイプで接続する。拡散による物質の質量流量 j[g/sec]は，断面積 A と濃度勾配(拡散係数 D[m^2/sec])の積に比例する。また，移動方向を位置 x の正方向とし，濃度 C を x の関数 C=C(x)とすると，移動先濃度 C_2 として，C_1 と C_2 と L で移動時の微小勾配 dC/dx が導出できる。この質量流量 j[g/sec]を，単位断面積あたりの質量流量で表した質量流束密度 J[g/(m^2･sec)]が Fick 拡散第 1 法則になる。

また，図 2 に，一般的な Fick 拡散第 2 法則での非定常拡散方程式と境界条件と拡散係数と第 1 近似解の関係を示す。濃度 C は，位置 x と時間 t によって連続的に変わる値 C=C(x,t)で，微小時間 dt あたりの微小濃度 dC となる速度勾配 $\partial C/\partial t$ に拡散領域微小体積 A･Δx を乗じた $\partial C/\partial t$･A･Δx に蓄積される。一方，流れ（移流）がないため，流入速度が流入断面 1 での質量流束密度 J_1 ×断面積 A に，流出速度が流出断面 2 での質量流束密度 J_2×断面積 A になり，この差(J_1－J_2)･A が蓄積される。従って，物質収支式が成立し，質量流束密度式を代入すると，Fick 拡散第 2 法則となる非定常拡散方程式と境界条件 C(x=0,t)＝C_1 と拡散係数 D の関係が導出できる。

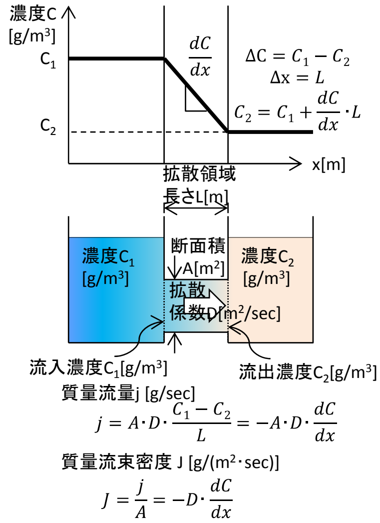


図 1 一般的な Fick 拡散第 1 法則での質量流束密度式と境界条件と拡散係数の関係

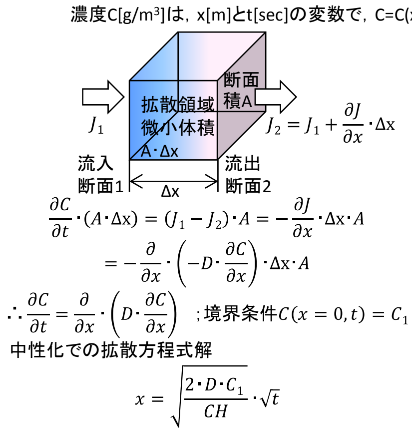


図 2 一般的な Fick 拡散第 2 法則での非定常拡散方程式と境界条件と拡散係数と第 1 近似解の関係

拡散係数 D と境界条件 C(x=0,t)=C_1 での非定常拡散方程式による CO_2 拡散に対するコンクリートの中性化深さ x の第 1 近似解は，アルカリ性の水酸化カルシウム量 CH が中性の炭酸カルシウム量へ化学変化した場合，CH と D と境界条件 C_1 から x=√(2･D･C_1･t/CH)になる。

3.細孔での拡散方程式と境界条件と拡散係数と解の関係

図 3 に，細孔における Fick 第 1 法則での質量流束密度式と境界条件と拡散係数の関係を示す。拡散領域の主面断面積 A[m^2]に対して，空隙率 ε と収斂度 δ を考える。

空隙率 ε は，空隙と拡散領域の体積比で，拡散領域主面面積 A に対する主面空隙面積 A_{ep} の比 ε =A_{ep}/A になる。

収斂度 δ は，研究者で定義が異なるが，基本的には，拡散物質の通過断面の通りにくさを表す。空隙率 ε が規定されても，その細孔径分布の径が小さい領域にて，イ

ンクボトル形状のボトルネックによって，拡散物質が通過しやすい箇所や通過しにくい箇所が混在しており，その拡散影響を収斂度 δ の比例係数で定義づけている。ここでは，収斂度 δ を空隙率 ε に対する補正係数と考え，主面収斂空隙面積 $A_e=\delta \cdot A_{ep}=\delta \cdot \varepsilon \cdot A$ とする。

従って，境界条件となる拡散領域内の細孔への流入濃度は，拡散領域外の単位体積あたり濃度 C_1[g/m^3]の物質存在量と同じ濃度 $\delta \cdot \varepsilon \cdot C_1$[g/m^3]になる。

また，拡散領域長さ L[m]に対して，屈曲度 τ を考える。屈曲度 τ は，拡散領域長さ L に対する空隙長さ L_e[m]の比 $\tau=L_e/L$ になる。このため，細孔中の拡散方向は $x_e=\tau \cdot x$ で，拡散領域の細孔断面積 A_{ed} は，主面収斂空隙断面積 $A_e=\delta \cdot \varepsilon \cdot A$ に対して 1/τ 倍の $A_{ed}=A_e/\tau$ になる。

それで，細孔中の拡散係数は，一般的な拡散領域の拡散係数と同じバルク拡散係数 D_0 [m^2/sec]のままとすると，細孔中の拡散領域内の質量流量 j[g/sec]と質量流束密度 J[g/(m^2･sec)]は，拡散方向 x_e に対して，$J=j/A_{ed}=-D_0 \cdot d(\delta \cdot \varepsilon \cdot C)/dx_e$ で，境界条件 $\delta \cdot \varepsilon \cdot C_1$[g/m^3]になる。

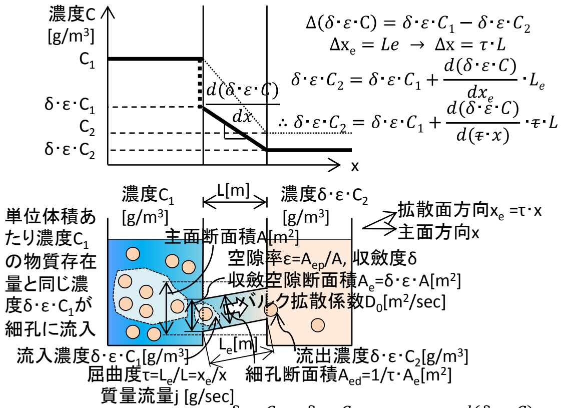
図 4 に，細孔における Fick 拡散第 2 法則での非定常拡散方程式と境界条件と拡散係数と第 1 近似解の関係を示す。濃度 C は，拡散方向の位置 x_e と時間 t によって連続的に変わる値 $C=C(x_e,t)$で，$\partial(\delta \cdot \varepsilon \cdot C)/\partial t \cdot A_{ed} \cdot \Delta x_e$ の蓄積と$(J_1-J_2) \cdot A_{ed}$ の蓄積が釣り合い，物質収支式が成立する。このときの非定常拡散方程式と境界条件と第 1 近似解の対応関係から実効拡散係数あるいは有効拡散係数 $D_e=\delta \cdot \varepsilon / \tau^2 \cdot D_0$ が導出できる。

なお，細孔への CO_2 拡散を考えるとき，細孔中の相対湿度に応じ，ケルビン半径以下の細孔半径の小さな領域やボトルネック領域では，水蒸気が液化凝縮して液水が充填され，CO_2 拡散が通りにくくなる。このため，本研究その 2 では，収斂度 δ/(屈曲度 τ)^2 を相対湿度や空隙率 ε の変数を組合せた関数で表すことを考える。

4. 既往研究での取り扱い注意事項の例示

多くの既往研究は，非定常拡散方程式の表現と拡散係数や境界条件の表現が離散的な記述で，両者の関係や解が省略され，拡散法則での物理的意味が不明確である。

例えば，前田論文[1)]や兼松論文[2)]では，δ = τ =1 と見かけ拡散係数 D_e で，$\dfrac{\partial C}{\partial t}=\dfrac{\partial}{\partial x}\cdot\left(D_e\cdot\dfrac{\partial C}{\partial x}\right)+$反応項 の境界条件 $\varepsilon \cdot C_1$ が示されているが，細孔における Fick 拡散第 2 法則によれば，$\dfrac{\partial(\varepsilon \cdot C)}{\partial t}=\dfrac{\partial}{\partial x}\cdot\left(D_e\cdot\dfrac{\partial C}{\partial x}\right)+$反応項 の境界条件 $\varepsilon \cdot C_1$ 設定で，$\dfrac{\partial C}{\partial t}=\dfrac{\partial}{\partial x}\cdot\left(\dfrac{D_e}{\varepsilon}\cdot\dfrac{\partial C}{\partial x}\right)+$反応項 の境界条件 $\varepsilon \cdot C_1$，あるいは，$\dfrac{\partial C}{\partial t}=\dfrac{\partial}{\partial x}\cdot\left(D_e\cdot\dfrac{\partial C}{\partial x}\right)+$反応項 の境界条件 C_1 になる。両文献ともバルクの D_0 より小さい D_e 設定であるが，境界条件の空隙率 ε と D_e の関係が不明確である。



質量流量j [g/sec]

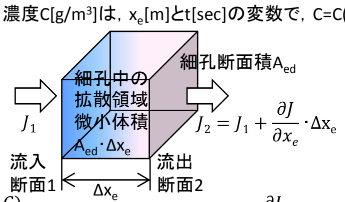
$$j=A_{ed}\cdot D_0\cdot\frac{\delta\cdot\varepsilon\cdot C_1-\delta\cdot\varepsilon\cdot C_2}{L_e}=-A_{ed}\cdot D_0\cdot\frac{d(\delta\cdot\varepsilon\cdot C)}{dx_e}$$

質量流束密度J [g/(m^2･sec)]

$$J=\frac{j}{A_{ed}}=-D_0\cdot\frac{d(\delta\cdot\varepsilon\cdot C)}{dx_e}$$

図 3 細孔における Fick 拡散第 1 法則での質量流束密度式と境界条件と拡散係数の関係

濃度C[g/m^3]は，x_e[m]とt[sec]の変数で，$C=C(x_e,t)$



$$\frac{\partial(\delta\cdot\varepsilon\cdot C)}{\partial t}\cdot A_{ed}\cdot\Delta x_e=(J_1-J_2)\cdot A_{ed}=-\frac{\partial J}{\partial x_e}\cdot\Delta x_e\cdot A_{ed}$$

$$=-\frac{\partial}{\partial x_e}\cdot\left(-D_0\cdot\frac{\partial(\delta\cdot\varepsilon\cdot C)}{\partial x_e}\right)\cdot\Delta x_e\cdot A_{ed}$$

$$\therefore \frac{\partial(\delta\cdot\varepsilon\cdot C)}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x_e}\cdot\left(D_0\cdot\frac{\partial(\delta\cdot\varepsilon\cdot C)}{\partial x_e}\right)$$;境界条件$C(x=x_e=0,t)=\delta\cdot\varepsilon\cdot C_1$

中性化での拡散方程式解

$$x_e=\sqrt{\frac{2\cdot D_0\cdot(\delta\cdot\varepsilon\cdot C_1)}{CH}}\cdot\sqrt{t}\quad ;\quad \tau\cdot x=\sqrt{\frac{2\cdot D_0\cdot(\delta\cdot\varepsilon\cdot C_1)}{CH}}\cdot\sqrt{t}$$

$$\therefore x=\sqrt{\frac{2\cdot D_0\cdot(\delta\cdot\varepsilon\cdot C_1)}{\tau^2\cdot CH}}\cdot\sqrt{t}=\sqrt{\frac{2\cdot D_e\cdot C_1}{CH}}\cdot\sqrt{t}\quad ;\quad De=\frac{\delta\cdot\varepsilon}{\tau^2}\cdot D_0$$

実効拡散係数D_eは，バルク拡散係数D_0に収斂度δ×空隙率ε／(屈曲度τ)^{2}で比例する。$D_e=\frac{\delta\cdot\varepsilon}{\tau^2}\cdot D_0$

屈曲度τの2乗τ^2をフォーメーションファクターFFや屈曲度ファクターFとすることも多い。$FF=\tau^2$

拡散方程式の表現で，境界条件$C(x=x_e=0,t)$の表現が変わる。

$$\frac{\partial(\frac{\delta\cdot\varepsilon}{\tau^2}\cdot C)}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x_e}\cdot\left(D_e\cdot\frac{\partial C}{\partial x_e}\right)$$;境界条件$C(x=x_e=0,t)=\delta\cdot\varepsilon\cdot C_1$

の場合，

$$\frac{\partial C}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial(\tau\cdot x)}\cdot\left(\frac{\tau^2}{\delta\cdot\varepsilon}\cdot D_e\cdot\frac{\partial C}{\partial(\tau\cdot x)}\right)\quad ;C(x=0,t)=\delta\cdot\varepsilon\cdot C_1$$

$$;\therefore x=\sqrt{\frac{2\cdot\frac{\tau^2}{\delta\cdot\varepsilon}\cdot D_e\cdot\frac{1}{\tau^2}\cdot(\delta\cdot\varepsilon\cdot C_1)}{CH}}\cdot\sqrt{t}=\sqrt{\frac{2\cdot D_e\cdot C_1}{CH}}\cdot\sqrt{t}$$

または，

$$\frac{\partial C}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\cdot\left(D_e\cdot\frac{\partial C}{\partial x}\right)\quad ;C(x=0,t)=C_1\quad ;\therefore x=\sqrt{\frac{2\cdot D_e\cdot C_1}{CH}}\cdot\sqrt{t}$$

図 4 細孔における Fick 拡散第 2 法則での非定常拡散方程式と境界条件と拡散係数と第 1 近似解の関係

5. まとめ

本研究その 1 では，細孔での非定常拡散方程式と境界条件と拡散係数と解の関係を明示した。　（中村研究室）

参考文献

1) 前田孝一：コンクリートの中性化の数値解析に関する研究，日本建築学会構造系論文報告集, No.402, pp.11-19, 1989.8

2) 兼松学 他：建築用仕上材料によるコンクリートの中性化抑制モデルに関する研究,JCI 年次論文集,Vol.27,No.1,pp.637-642,2005