

細孔径に応じた CO₂ 拡散のモデル化検討

高橋 直希 藤倉 裕介

概 要

本研究では、CO₂の拡散が炭酸化および CO₂固定化に与える影響を解明することを目的とし、ナノサイズ空間における CO₂の拡散特性を解析的に検討するため、温度および相対湿度に依存した CO₂拡散のモデル化を行った。その結果、細孔径が小さいほど拡散係数が小さく、比較的大きい径では温度や湿度によって異なる結果となった。また、細孔径分布に基づいて平均化した拡散係数は、Papadakisらの提案式と概ね同程度のオーダーとなった。本モデルを用いることで、細孔径分布が与えられれば、温度や相対湿度に依存した硬化体中の拡散係数を算定することが可能となった。ただし、本稿は解析的なアプローチに基づく計算例を示したものであり、今後の実験的な検証を通じて、さらなる知見の蓄積が必要である。

Modeling of CO₂ Diffusion Based on Pore Size

Abstract

This study aims to elucidate the effects of CO₂ diffusion on carbonation and CO₂ sequestration by analytically examining the diffusion characteristics of CO₂ in nanoscale spaces. To this end, CO₂ diffusion was modeled as a function of temperature and relative humidity. The results showed that the diffusion coefficient decreases with smaller pore sizes, while for relatively larger pore sizes, the results varied depending on temperature and humidity. Furthermore, the diffusion coefficient averaged over the pore size distribution was found to be of approximately the same order as that proposed by Papadakis et al. By utilizing this model, it is possible to calculate the diffusion coefficient within hardened materials as a function of temperature and relative humidity, provided the pore size distribution is known. However, this paper presents calculation examples based on an analytical approach, and further knowledge accumulation through experimental validation is necessary.

キーワード：物質移動、拡散モデル、気体分子運動論、炭酸化

§1. はじめに

コンクリートの炭酸化は、大気中のCO₂がコンクリートの内部へ侵入・拡散し、セメント水和物と反応することで炭酸塩化合物の生成と水和物の分解が生じる現象であり、この過程においてアルカリ性を有する水酸化カルシウムが消費されることでコンクリートの中性化が進行する。コンクリートの中性化および炭酸化は、これまで主に耐久性の観点から研究^{例えば、1)~3)}され、構造物の劣化を引き起こす現象として認識されてきた。一方、近年では、気候変動対策に重要な役割を果たす技術の一つとして、コンクリートの炭酸化が再注目されている。具体的には大気中のCO₂を吸収し内部に固定化するという機能を持つことから、コンクリートがCO₂の吸収源となり、持続可能なインフラ形成に貢献できる可能性が示されている^{例えば、4) 5)}。

コンクリートの炭酸化に影響を及ぼす要因は多岐にわたり、使用材料や配合、養生条件、施工環境といった施工段階から供用中の雨掛かりの有無や温湿度なども影響することが知られている。特に、コンクリート中の水分状態はコンクリートの炭酸化に大きな影響を及ぼしており、中性化速度係数と湿度の関係について多くの検討が行われている^{例えば、6)~8)}。一般的に、高湿度では空隙内が水で満たされることでCO₂の拡散が抑制され、低湿度では反応に必要な水が不足すると考えられ、中性化速度係数が最大となる湿度の存在が示されている。これらは空隙中の水の状態が影響しており、炭酸化を考える上では水の影響を把握することが重要である。セメント系材料内部の水分移動特性を示す指標である水分の拡散係数は、材料特性を表わすマクロな値として実験によって得られている^{9) 10)}。一方、核磁気共鳴 NMR を用いた分析¹¹⁾により、ナノスケールの細孔内における水の運動はバルクの流れに比べて抑制されることから、ミクロな観点に立脚した細孔径に応じた水分拡散モデル^{12)~14)}が提案されている。このようなミクロスケールでの知見は、水分が関与する現象を詳細に把握するうえで有効であり、炭酸化進行においても従来のマクロスケールでの炭酸化進行モデルでは捉えられなかったメカニズムを理解するために重要な情報になると考えられる。

セメント系硬化体におけるCO₂の有効拡散係数については、空隙率と相対湿度に基づいた算定式が提案されている¹⁵⁾。ただし、算出できる拡散係数は、硬化体における平均的な拡散係数であり、炭酸化に伴って変化する空隙特性や水和物特性などを反映することが難しいと考えられる。ナノスケールでの拡散挙動を詳

細に理解することは今後の炭酸化制御およびCO₂固定化の技術において重要であり、炭酸化反応に伴う細孔の緻密化やC-S-HのCa/Si比の低下などを考慮可能な拡散モデルの構築が求められる。

本研究では、CO₂の拡散が炭酸化およびCO₂固定化に与える影響を解明することを目的とし、ナノサイズ空間におけるCO₂の拡散特性を解析的に検討した。なお、本稿は解析的なアプローチに基づく計算例を示したものであり、今後の実験的な検証を通じて、さらなる知見の蓄積が必要である。

§2. CO₂ 拡散モデルの構築

コンクリートの炭酸化反応は大気中のCO₂がコンクリート内部へ拡散する過程と、拡散したCO₂が水酸化カルシウムなどのアルカリ成分と反応する過程の2つに分けられるが、本研究では前者の拡散過程において、炭酸化による組織の緻密化や収縮による細孔径分布の変化を考慮できるよう、細孔径依存型のCO₂拡散のモデル化を行った。なお、CO₂拡散モデルの構築においては、ファンデルワールス力やクーロン力などの壁面と水分子の間に働く力を加味することによって細孔壁面からの影響を考慮し、細孔径に応じた水分拡散モデル^{12)~14)}を参考にした。当該水分拡散モデルは、細孔内における物質移動が細孔径に応じて3つの拡散形態に分けられると仮定し、細孔径に応じて、いずれかの拡散形態が支配的であるかを決定することで細孔径に依存した拡散モデルとなっている。図1に拡散形態の区分分けの概念図を示す。具体的には、壁面近傍では壁面効果の影響が支配的となる拡散形態(図1(a))、壁面からの距離が遠く壁面効果をあまり受けずに分子同士の衝突が支配的な拡散形態(図1(b))、そして、壁面効果と分子の衝突、双方の影響を受ける中間的な拡散形態(図1(c))とした。

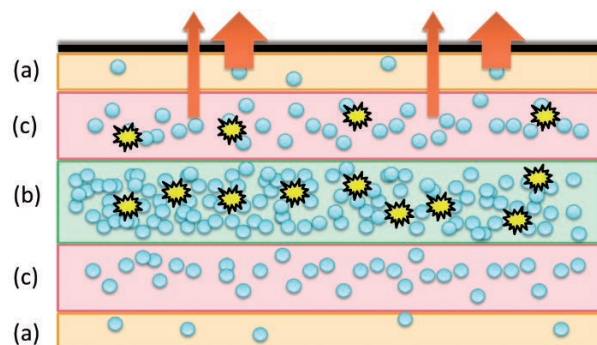


図1 拡散形態の概念図

(a) 壁面の影響が支配的な拡散、(b) 分子同士の衝突が支配的な拡散、(c) 中間的な拡散

2.1 細孔壁面の影響が支配的な拡散

本形態における拡散係数 D_k は、初速を与えた分子に作用する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 とそれに要した時間 t により、次式に示す三次元における Einstein の式¹⁶⁾ から算出する。

$$D_k = \frac{x^2}{6t} \quad (\text{式 1})$$

ポテンシャルエネルギーについて、水分拡散モデルでは、Lennard-Jones ポテンシャルや Coulomb ポテンシャルの壁面と水分子の間に働く力を加味することによって細孔壁面からの影響を考慮しているが、CO₂分子は非極性分子であることから、Coulomb ポテンシャルは考慮しないこととした。

Lennard-Jones ポテンシャルは、2つの原子間の相互作用ポテンシャルエネルギーを表す経験的三体ポテンシャルのモデルであり、分子間の距離に応じて斥力あるいは引力が作用する。また、固体表面と分子間の相互ポテンシャルにおいては、数学的に平滑な表面を与える無構造モデルと表面原子の凹凸を取り込んだ構造化モデルがある。本研究では、固体表面とCO₂分子の相互作用の影響を見る上では無構造モデルの採用で何ら問題はないと考え、層状の固体表面との相互作用を考慮する次式の10-4 ポテンシャル¹⁷⁾ を用いた。

$$\varphi_{gs}^{10-4}(z) = 2\varepsilon_{gs}N_s\pi\sigma_{gs}^2 \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{gs}}{z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{gs}}{z} \right)^4 \right] \quad (\text{式 2})$$

ここで、 σ_{gs} および ε_{gs} はそれぞれ Lennard-Jones ポテンシャルの長さおよびエネルギーであり、固体表面とCO₂分子の相互作用パラメータである。Lennard-Jones ポテンシャルで使用するパラメータとして、CO₂分子に作用する固体表面原子はSiを想定し、固体-固体(Si-Si)について¹⁸⁾ は $\sigma_{ss}=0.39\text{nm}$ 、 $\varepsilon_{ss}=4.17 \times 10^{21}\text{J}$ 、気体-気体(CO₂-CO₂)について¹⁹⁾ は $\sigma_{gg}=0.33\text{nm}$ 、 $\varepsilon_{gg}=2.69 \times 10^{21}\text{J}$ を用い、異種分子(Si-CO₂)間の相互作用パラメータについては、次の Lorentz-Berthelot 混合則により設定した。

$$\sigma_{gs} = \frac{\sigma_{gg} + \sigma_{ss}}{2} \quad (\text{式 3})$$

$$\varepsilon_{gs} = \sqrt{\varepsilon_{gg}\varepsilon_{ss}} \quad (\text{式 4})$$

また、 N_s は面内原子密度であり、固体表面はSiO₂(111)面を想定し、 $N_s=5.43 \times 10^{20}\text{atoms/m}^2$ とした。

なお、CO₂分子の初速度については、Maxwell-Boltzmann の速度分布における平均速度として、次式で与えた。

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (\text{式 5})$$

ここで、 R は気体定数[J/(K·mol)]、 T は温度[K]、 M はCO₂分子のモル質量[kg/mol]である。

2.2 分子同士の衝突が支配的な拡散

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、分子は壁面に近づくことが少なくなる。すなわち、分子同士の影響が支配的な拡散となるため、壁面との距離が拡散に与える影響は小さく、細孔径に依存しなくなる。本研究では、既往の研究と同様、気体分子運動論および運動量変化から次式で定義した。

$$D_n = \frac{\lambda\bar{v}}{3} \quad (\text{式 6})$$

ここで、 λ は平均自由行程[m]、 \bar{v} は(式5)により算出する分子の平均速度[m/s]である。なお、平均自由行程は気体分子運動論による衝突頻度の計算から算出することができ、次式で表される。

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

ここで、 k はボルツマン定数[J/K]、 T は温度[K]、 α は衝突断面積[m²]、 P は蒸気圧[Pa]であり、本研究では、相対湿度 h との関連性を考察するため、飽和蒸気圧 P_0 を用いて次式のように書き換えた。

$$D_n = \frac{kT\bar{v}}{3\sqrt{2}\alpha h P_0} \quad (\text{式 8})$$

2.3 中間的な拡散

ある細孔径においていずれの影響も受ける中間的な拡散形態(図1(c))における拡散係数は、壁面との衝突が支配的である小さい細孔と分子同士の衝突が支配的である大きな細孔が直列に連なると仮定した。この場合の拡散係数 D_c は、壁面と分子の衝突が支配的な D_k と分子同士の衝突が支配的な D_n 、それぞれの逆数の和、すなわち直列モデルに従うとして、次式により定義した。

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

2.4 拡散形態の決定

ここまでに、細孔内における3つの拡散形態における拡散係数が示された。本研究では、細孔径毎の支配的な拡散形態を決定するため、気体の運動状態を表すKnudsen数を用いた。Knudsen数は無次元パラメータであり、平均自由行程 λ と流れ場の代表長さ L を用いて、次式で表される。

$$Kn = \frac{\lambda}{L} \quad (\text{式10})$$

Knudsen数の区分の境界は曖昧であるが、一般に表1のように大別できるとされている。本研究では、閾値として Kn を用いることで拡散形態の領域を決定し、細孔径に依存した拡散係数 D_s を決定した。

表1 分子の運動状態による区分分け

区分	分子の運動状態	目安
粘性流 (分子同士の衝突が支配的な拡散)	分子が壁に衝突する頻度より分子同士の衝突頻度が大	$Kn < 0.01$
中間流 (中間的な拡散)	粘性流と分子流の遷移領域	$0.01 < Kn < 0.3$
分子流 (細孔壁面の影響が支配的な拡散)	分子同士が衝突する頻度より壁に衝突する頻度が大	$Kn > 0.3$

§3. 構築したモデルによる算定例

本章では、本モデルにより算出した拡散係数 D_s の一例を示す。温度を20、50、80℃、相対湿度を20、50、80%として算定した細孔径ごとの拡散係数を、図2および図3に示す。いずれの細孔径の範囲においても細孔径が小さいほど拡散係数が小さくなった。細孔径300nmまで拡散係数は、温度が高くなるほど大きくなる一方、相対湿度の変化による差異はほとんどなかった。細孔径が比較的小さい場合には、壁面効果によって細孔内での移動が制限され、相対湿度の変化に敏感ではなくなることが考えられる。ただし、相対湿度の増加に伴って吸着層厚さも増大し、細孔径が小さいほど水分による閉塞が生じることも考慮する必要がある。また、300nmよりも大きな細孔径においては、温度による拡散係数の変化がほとんどない一方で、相対湿度が高いほど拡散係数が小さくなった。これは、相対湿度の増大によって平均自由行程が小さくなり、CO₂分子の動きが抑制されているためである。一般的には、温度が上昇すると中性化の進行が早められ、相対湿度については、0および100%のときは中性化が進行せず、50~70%の際に中性化速度が最大になると言われている。本モデルではコンクリート中のCO₂分

子の拡散係数を算定しているにすぎず、中性化速度あるいは中性化深さの推定には、反応場の条件や濃度・圧力勾配など他の要因も考慮する必要があると考えられる。

セメント系硬化体におけるCO₂の有効拡散係数 D' は、空隙率と相対湿度に基づいて算定したPapadakisらの提案式がある。例えば、空隙率が0.2~0.4程度、相対湿度が50%の場合、CO₂の有効拡散係数 D' は $2.0 \times 10^{-8} \sim 6.9 \times 10^{-8} (\text{m}^2/\text{s})$ となる。本稿では、Papadakisらの提案式¹⁵⁾との比較を行うために、本モデルにおける算定結果を細孔径分布に基づいたセメント系硬化体における平均的な拡散係数 D_{ave} を算出した。具体的には、次式を用いて、細孔径ごとの拡散係数を総空隙量に対する各空隙径の相対空隙率を重み関数として拡散係数に乗じることで平均化を行った。

$$D_{ave} = \frac{\sum_{i=1}^n D_s(r)P(r_i)}{\sum_{i=1}^n P(r_i)} \quad (\text{式11})$$

ここで、 $D_s(r)$ は細孔径 r における拡散係数、 $P(r_i)$ は細孔径 r における細孔分布割合および n は離散的に与えられた細孔径の総数である。

今回の拡散係数の算定における条件は、温度20℃および相対湿度50%とし、細孔径分布は水和反応および相組成に基づく空隙構造モデル²⁰⁾を用いて算出した。なお、細孔径分布は、普通ポルトランドセメントを使用した水セメント比(W/C)50%の条件下で、材齢ごとに算定した。算定した細孔径分布および平均化した拡散係数を、図4および図5に示す。拡散係数のオーダーは $10^{-9} \sim 10^{-6} [\text{m}^2/\text{s}]$ であり、材齢28日以前の場合には $10^{-7} \sim 10^{-6} [\text{m}^2/\text{s}]$ オーダーで比較的大きくなっているものの、材齢28日以降においては、Papadakisらの提案式と同程度の範囲となった。このように、細孔径分布が与えられれば、任意の材齢時における温湿度に依存した硬化体中の拡散係数がある程度算定可能となった。

§4. まとめ

本研究では、CO₂の拡散が炭酸化およびCO₂固定化に与える影響を解明することを目的とし、ナノサイズ空間におけるCO₂の拡散特性を解析的に検討するため、温度および相対湿度に依存した拡散のモデル化を行った。CO₂の拡散が炭酸化およびCO₂固定化に与える影響を解明するためには、拡散モデルの妥当性の検証のほか、空隙中内の水分の影響や炭酸化に伴う細孔径の変化、水和生成物の変化などが与える影響を考慮していく必要があると考えられる。

細孔径に応じたCO₂拡散のモデル化検討

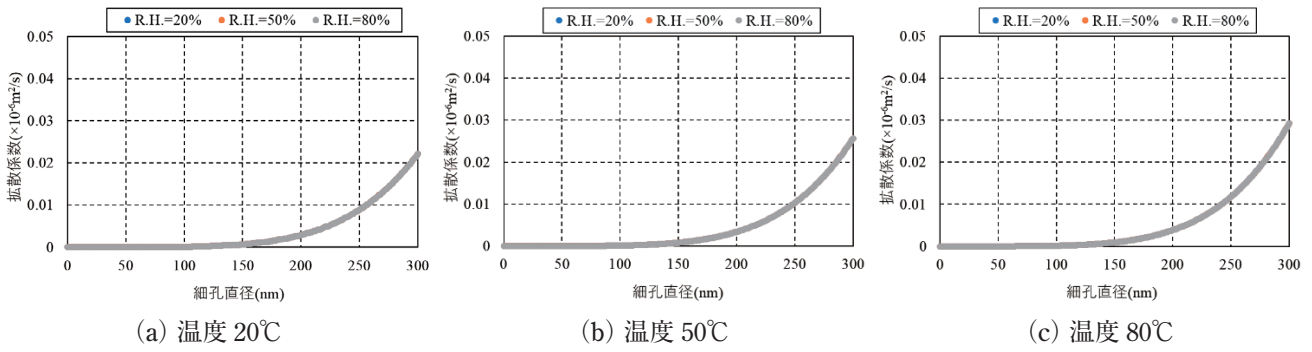


図2 細孔径と拡散係数 (~ 300nm)

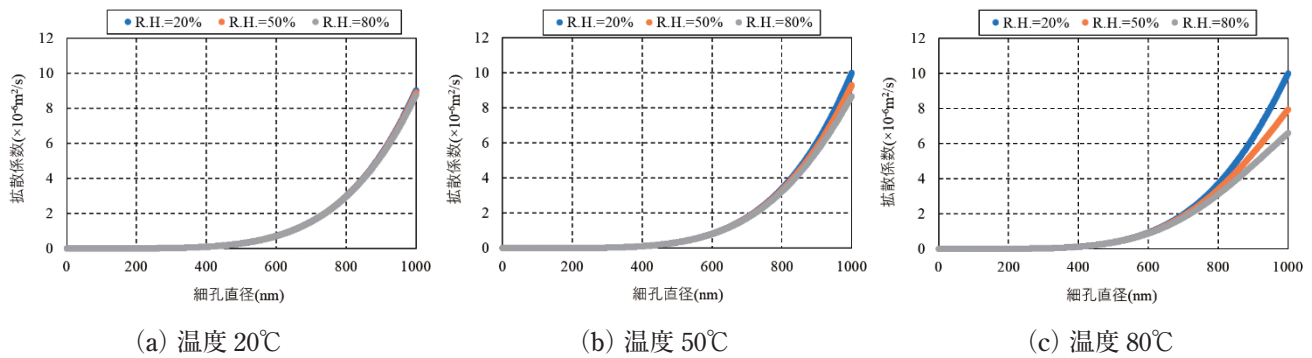


図3 細孔径と拡散係数 (~ 1000nm)

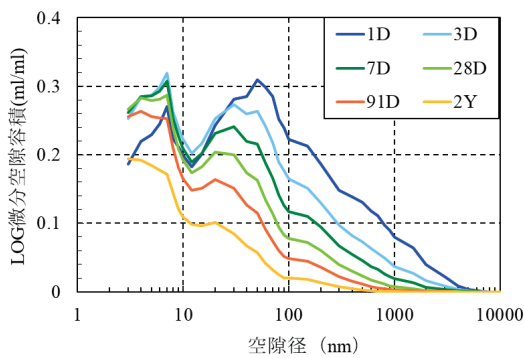


図4 使用した細孔径分布

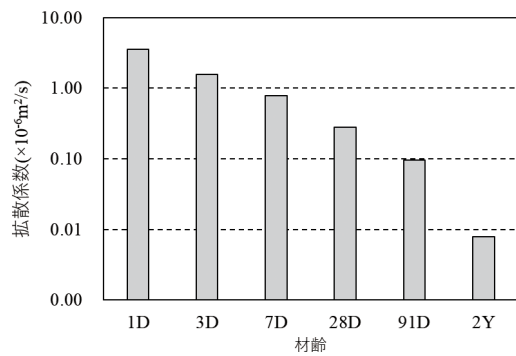


図5 平均化した拡散係数

参考文献

- 1) 佐野利器：鋼材腐蝕試験第一回報告、震災豫防調査會報告、第74号、pp.25～41、1911
- 2) 内田祥三ら：鋼及コンクリートの耐久試験、建築雑誌、第516号、pp.1287～1303、1928
- 3) 岸谷孝一：鉄筋コンクリートの耐久性、鹿島出版社、1963
- 4) 取違剛ら：革新的カーボンネガティブコンクリートの材料・施工技術および品質評価技術の開発、コンクリートテクノ、Vol.42、No.1、pp.58～64、2023
- 5) 藤倉裕介ら：高圧注入試験装置による硬化コンクリートの炭酸化速度の検討、セメント・コンクリート論文集、Vol.76、pp.307-314、2022
- 6) 福島敏夫：コンクリートの中性化の経時進行に関する基礎的考察、日本建築学会大会、pp.199～200、1983
- 7) 鄭載東ら：モルタルの中性化速度に及ぼす温度・湿度の影響に関する実験的研究、コンクリート工学論文集、Vol.1、No.1、pp.85～94、1990.1
- 8) 阿部道彦ら：コンクリートの中性化促進試験法の評価に関する研究、日本建築学会構造系論文報告集、第409号、pp.1～10、1990.3
- 9) 越川茂雄ら：現場コンクリートの水密性評価に関する研究、コンクリート工学論文集、Vol.7、No.1、pp.31～40、1996.1
- 10) 檀康弘ら：高炉スラグ微粉末を混入したコンクリートの養生条件と耐久性の関係、土木学会論文集E、

Vol.65, No.4, pp.431 ~ 441, 2009.10

- 11) T.Tsukahara : NMR Studies of Structure and Dynamics of Liquid Molecules Confined in Extended Nanospaces, Journal of Physical Chemistry B, 113, 10808 – 10816, 2009
- 12) N.Takahashi et al. : Study on Modeling of pore structure depending on pore diameter and water migration in a microscopic viewpoint, Journal of Engineering Mechanics, Volume 145, Issue 2, 2018
- 13) 高橋直希ら：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
- 14) 横山隼佑ら：気体分子運動論に基づいた水蒸気内部拡散による体積変化に関する解析的研究、コンクリート工学年次論文集、Vol.36、No.1、pp.478-483、2014
- 15) V.G.Papadakis et al. : Physical and Chemical Characteristics Affecting the Durability of Concrete, ACI Materials Journal, Vol.88, No.2, pp.189-196, 1991
- 16) 湯川秀樹：アインシュタイン選集 1、共立出版、1971
- 17) 北川進：新時代の多孔性材料とその応用-ナノサイエンスが作る新材料-、シーエムシー出版、2004
- 18) 林拓弥ほか：SiO₂表面における水およびアルコールの濡れ挙動の分子動力学解析、第29回数値流体シンポジウム、2015
- 19) Shelekhin AB et al. : Theory of Gas Diffusion and Permeation in Inorganic Molecular-sieve Membranes, AIChE J., 1995
- 20) Y.Fujikura et al. : Pore Structure Model of Hydrates Comprising Various Cements and SCMs Based on Changes in Particle Size of Constituent Phases, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol. 9, No. 2, pp.133-147, 2011

ひとこと

コンクリートをミクロなスケールで考えることは、単なる材料の改良に留まらず、耐久性向上や寿命予測の精度向上を目指すための、次世代の建設技術に直結する重要な研究課題と考えます。



高橋 直希