

論文 容量法によるセメント硬化体の水分吸脱着速度の測定

木全 博聖^{*1}・田辺 忠顕^{*2}

要旨: 本研究では、セメント硬化体の水分吸着・脱着特性を、容量法に基づいた実験により明らかにする。乾湿繰り返し下での吸着等温線の履歴特性に加え、平衡点間の水蒸気圧変化より吸着及び脱着速度を求めた。その結果、吸着速度は中相対湿度域で最も速く、脱着速度は相対湿度にはあまり依存しないものの、吸着速度より速いことが明らかとなった。また、乾湿繰り返しの影響により吸着速度は遅くなる傾向が示された。

キーワード: 吸着, 脱着, 吸脱着速度, 容量法, 水分移動, 乾湿繰り返し

1. はじめに

近年、鉄筋コンクリート構造物の劣化が大きな問題となっている。例えば炭酸化は、多孔質材料であるコンクリートの空隙やひび割れから二酸化炭素が内部に侵入し、固相壁面と化学反応を起こすことにより発生する。コンクリート自体の強度が低下しない場合でも、体積変化によるひび割れの発生や、アルカリ性の低下により鉄筋の腐食が進行することにより、鉄筋コンクリート構造物の耐荷力や耐久性、美観を著しく低下させる。維持補修の時代に向け、コンクリートの劣化のメカニズムをより明らかにし、実構造物が曝される任意の環境下でのコンクリート構造物の劣化進行度を精度良く予測可能な技術を開発することは急務である。

劣化を促進させる物質の移動と水分移動の間には密接な関係があるため、コンクリート中の水分移動現象を明らかにすることは重要である。コンクリート中の水分移動に関する研究は、これまでに乾燥収縮やクリープなど体積変化やひび割れ発生メカニズム解明の立場から数多く進められてきた。しかし、これらに関する実験の多くはマクロなレベルに終始しており、コンクリートの細孔表面を対象とする吸脱着のようなミクロな現象を調査した例はあまり多く

ない。コンクリート細孔壁への水分吸脱着は、物質移動や固相の劣化・変質に対する影響のみならず体積変化にも影響を及ぼしていることも報告されており¹⁾、これらの現象を考える上でも吸脱着現象をより明らかにする必要がある。

本研究の目的は、セメント硬化体の水分移動現象のうち、細孔表面の水分吸脱着の特性を解明することである。化学工学の分野で開発された装置を用いた実験により、これまでにセメント硬化体の水分吸着速度は中相対湿度領域で速く、低・高相対湿度領域では遅いという特性が示されているが²⁾、今回は吸着速度に加え、脱着速度も求める。さらに、セメント硬化体の吸着量および吸脱着速度への乾湿繰り返しの影響について考察する。

2. 吸脱着量の測定方法

気体を吸着質（吸着される物質）、固体を吸着剤（吸着する物質）とする場合、代表的な吸着量測定方法として、重量法と容量法の2つが挙げられる。重量法は、導入気体の温度と圧力（湿度）の調節が可能な容器の中に設置したばかりの上に試料を置き、吸着が始まる前と終わった後の試料の重量変化から直接、吸着量を求める方法である。この方法は測定原理が非常に

*1 名古屋大学大学院助手 工学研究科土木工学専攻 工修（正会員）

*2 名古屋大学大学院教授 工学研究科土木工学専攻 工博（正会員）

簡単であり、汎用機器を用いて安価で装置が作成できるものの、吸着質気体の温度と圧力の管理が難しく、また圧力平衡の見極めが難しいなどの欠点もあり、測定誤差が生じやすいといわれている。

それに対し、容量法は吸着量を気体の圧力変動から間接的に求める方法である。この方法は高精度な圧力計を用いる必要があるため、一般に装置が高価となる欠点があるが、ごく僅かな吸脱着量も正確に測定することが可能である。

本研究では、容量法に基づいた試験装置を用いてセメント硬化体の水分吸脱着測定を行った。

3. 容量法による吸着量測定原理

標準状態に近い気体の状態は、理想気体の状態方程式で表すことができる。

$$pV = nRT \quad (1)$$

ここで、 p は気体の圧力、 V は体積、 n はモル数、 T は温度であり、 R は気体定数である。

容量法による吸着量の測定原理を説明するために、ここで図-1 に示すような、左右2室に分けられた温度一定の閉じた空間を考える。はじめ、容積が V_L である左側の空間には n モルの気体が圧力 p_0 で満たされていて、容積 V_R の右側の空間は真空状態にある(図-1(a)参照)。バルブを開放すると気体は右側の空間に拡がるが、全体が平衡状態に到達した時の気体の圧力 p_1 は、式(1)から導かれるボイルの法則の式より以下のように求めることができる。

$$p_0 V_L = p_1 (V_L + V_R) \quad (2)$$

$$p_1 = \frac{V_L}{V_L + V_R} p_0 \quad (3)$$

次に初期状態において、真空状態の右側の空間に、ある物質が設置されている場合を考える(図-1(b)参照)。バルブ開放後、気体分子は右側の空間に拡がり圧力は平衡状態を迎えるが、設置された物質が、その表面に気体分子を吸着する場合、この時の平衡圧 p_2 は物質がない場合

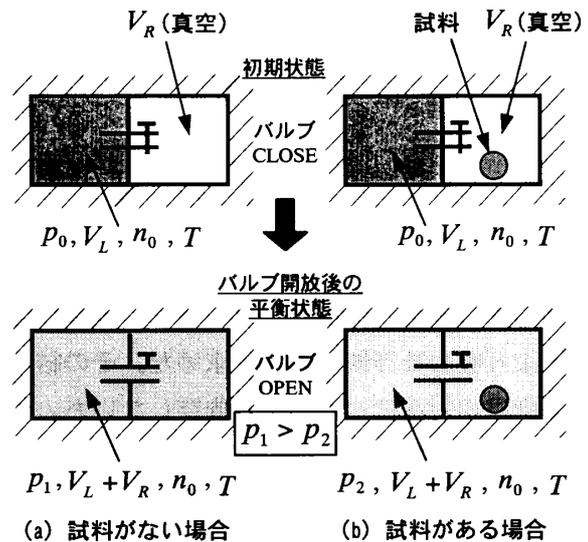


図-1 容量法による吸着量の測定原理

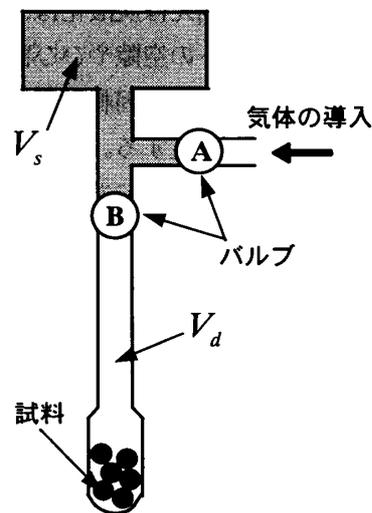


図-2 測定系概略図

の平衡圧 p_1 に比べて小さくなる。気体の圧力は空間の体積とそこに存在する分子数、そして温度によって決まるが、この時の圧力の減少は、室内に設置した物質が気体分子を吸着したために空間内を自由に運動する分子の数が減少したことによる。この場合、圧力減少量に相当する吸着量は理論的に求めることができる。

この原理を利用したものが容量法である。測定系の概略図を図-2 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。平衡状態の圧力を測定すると、理想気体の状態方程式より、測定開始 1 点目の気体の吸着量は次の式より得ることができる。

$$v = \frac{\{P_i V_s - P_e (V_s + V_d)\} \times 273.15}{760 \cdot W_s T} \quad (3)$$

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 [atm]、 P_e はバルブ B 開放後の気体の平衡圧 [atm]、 V_s 、 V_d はバルブ B を境にした上下の体積、 W 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。2 点目以降も、同様の理論で吸着量を求めることができる。

吸着量の測定結果を DH の方法や BET の理論などを用いて解析することにより、比表面積や細孔径分布といった、試料の微細構造を調べることも可能である³⁾。吸着質気体として窒素を用いた場合、直径がおよそ 100[nm] 以下の細孔径分布を測定することが可能である。水銀圧入法は細孔径分布の測定方法として一般的な方法であるが、この範囲の細孔径分布を測定する場合には、水銀の圧力により細孔構造を破壊する恐れがあるため、ナノレベルの微細な細孔の状態を知る上で、吸着測定は非常に有効であるといえよう。

4. データの測定

図-3 および図-4 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-3 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-4 より、圧

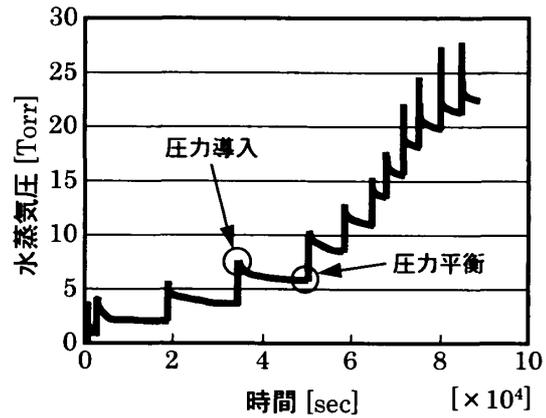


図-3 水蒸気圧と時間の関係

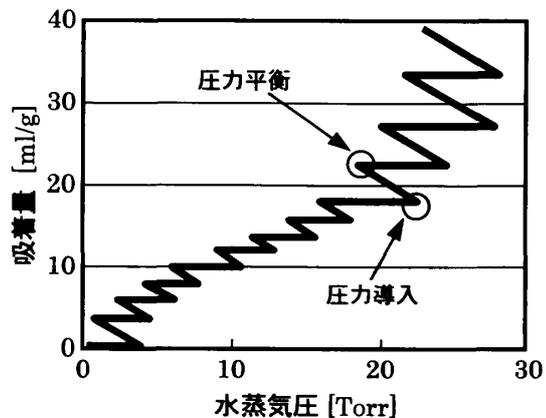


図-4 吸着量と水蒸気圧の関係

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的であることがわかる。

5. 吸脱着速度の解析理論

吸着量測定では、平衡状態の圧力と吸着量の関係が求まるわけであるが、非平衡状態である平衡点間の圧力と時間の関係より、吸着速度を推定することができる。

まず、図-4 に示した吸着量－水蒸気圧関係の 1 サイクルを、図-5 のようにモデル化する。図中の $q_{\infty 1}$ 、 $P_{\infty 1}$ 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、 $q_{\infty 2}$ 、 $P_{\infty 2}$ 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 A と C の間であるが、測定時は A → B → C の経路で変化している。

吸着量と圧力の関係図において、平衡点同士を結んだ曲線は吸着等温線といわれるものである。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、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。

$$q^* = H \cdot P + b \quad (5)$$

q^* は水蒸気圧が P の時の吸着量、 H は直線の傾き、 b は切片である。

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、この経路を以下のような式で表す。

$$(q - q_{\infty 1}) = A(P - P_i) \quad (6)$$

ここで、 q は水蒸気圧が P の時のこの経路上の吸着量であり、 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 次式を基とした式で表す。ここで、化学反応の 1 次式は

$$\frac{dW}{dt} = -kW \quad (7)$$

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。そこで吸着現象を、

$$\frac{dq}{dt} = -K(q^* - q) \quad (8)$$

という形で表現した。ここで、 K は吸着速度定数である。 q は実際の吸着量であり、 q^* はいわば目標とする吸着量である。つまり、図-5 に示す吸着量 q^* と q との差を driving force として、吸脱着現象は進行すると考えている。

式(7)~(9)より、最終的に以下のような式が導かれる。

$$\frac{P_n}{P_0} = \alpha + (1 - \alpha) \exp(Kat) \quad (9)$$

ここで、 $\alpha = P_1/P_0$, $P_0 = P_i - P_{\infty 1}$,

$$P_1 = P_{\infty 2} - P_{\infty 1}, \quad P_n = P - P_{\infty 1}$$

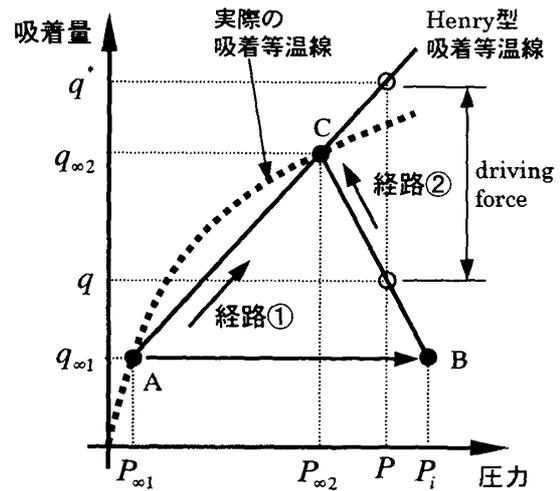


図-5 吸着量-水蒸気圧関係の模式図

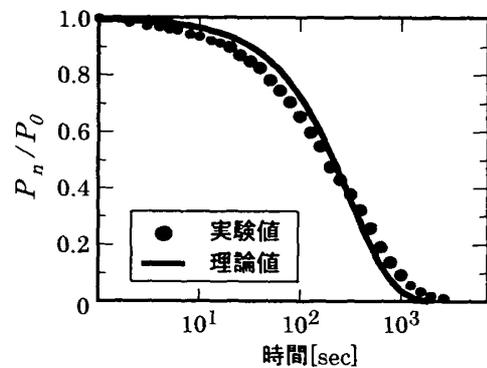


図-6 フィッティングの例

速度定数 K は、吸着速度を定量的に表すパラメータである。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、最小自乗法を用いて式(9)と実験結果をフィッティングさせ速度定数を求めた。その一例を図-6 に示す。この図に示す実験値は、図-3 における 1 つのサイクルである。両者が異なるように見えるのは、図-3 は横軸 (時間軸) を線形で表しているのに対し、図-6 は対数で表しているためである。

6. 実験概要

今回の実験で使用した試料は、水セメント比 0.45 のセメントペーストである。普通ポルトランドセメントを用いて 5×10 [cm] の円柱供試体

を作成して、室内で 18 ヶ月水中養生した後に割裂し、なるべく中心部分から試料を採取した。測定に使用する量は 1 回につき約 1[g] である。試料の粒径による違いを確認するために、細骨材のふるい分け試験用のふるいを用いて、呼び寸法 1.2[mm] のふるいを通過して 0.6[mm] にとどまったもの、2.5[mm] を通過して 1.2[mm] にとどまったもの、5.0[mm] を通過して 2.5[mm] にとどまったものの 3 種類を採取し測定した。

測定前処理として、試料をいれた試料管内部の圧力が 10^{-3} [Torr] 以下になるまで真空排気する。精度の高い測定を行うためには、試料の表面に吸着している水分やその他の物質をある程度取り除く必要があるためである。

測定時温度は 25[°C] 一定、圧力の範囲は吸着過程では相対湿度で 0~0.9、脱着過程で 0.9~0.4 とした。また、繰り返し履歴下での吸脱着特性を調べるために、脱着過程の測定終了後に一定時間、真空排気による試料の再乾燥を行い、再度測定を行った。

7. 結果と考察

今回の測定で得られた吸着等温線を図-7 に示す。1 次吸着では大きな吸着量が発生しているのに対し、2 次以降の吸着量はあまり大きくない。これは、1 次吸着の過程で一部の水分子が細孔表面と強い拘束力で吸着したために、2 次吸着以降の吸着サイトが 1 次に比べ減少したためと思われる。また、2 次と 3 次の吸着量にそれほど大きな差がみられないのは、これらのサイトが 1 次吸着でほぼ埋め尽くされたためであると考えられる。

1 次と 2 次以降の吸着量に大きな差が生じる理由として、試料の測定前処理の影響も考えられる。試料を乾燥させるために真空排気を行うが、常温では非常に時間がかかってしまうため、試料を一定時間加熱処理することがある。それによって、常温では除去されにくい水分子が脱着し、1 次吸着量が実際よりも大きくなったことも想像される。また 1 次の測定終了後の試料

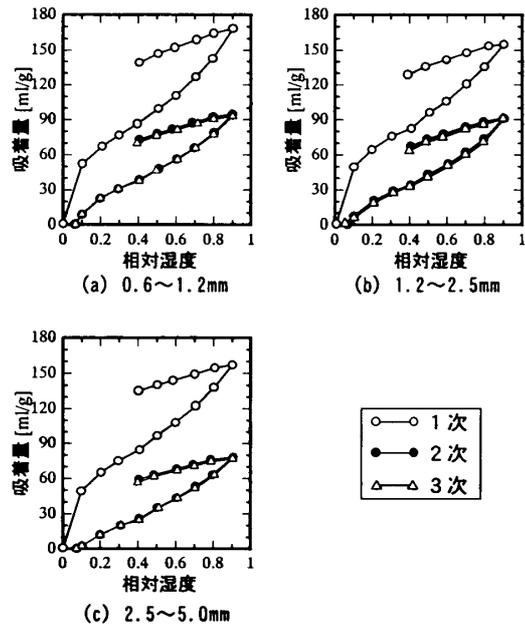


図-7 吸着等温線

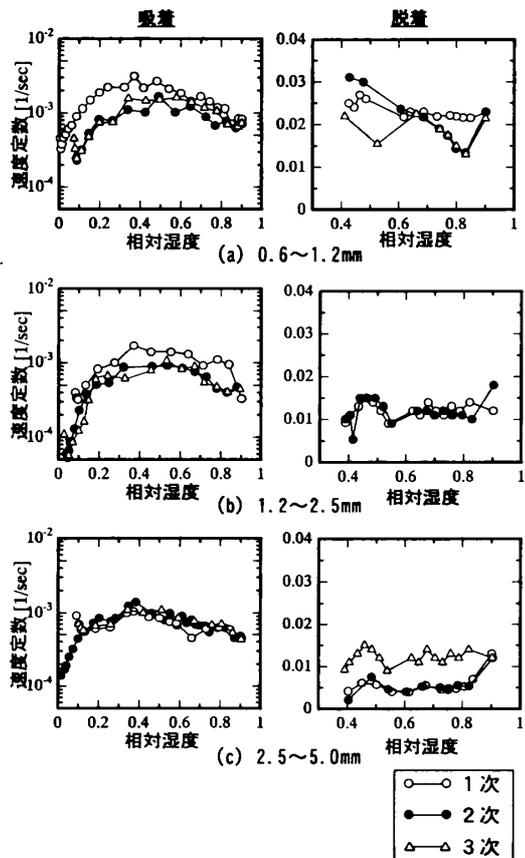


図-8 吸脱着速度定数

の乾燥処理として、今回は真空排気を3時間行ったが、これが十分ではなかった可能性もある。いずれにせよ、試料の前処理および再測定時の前処理方法については、今後の検討が必要である。

試料の粒径の違いの影響であるが、粒径が小さい試料の方が大きい方よりも若干吸着量が多いものの、大きな差は生じなかった。サンプリングによる測定結果のばらつきは、モルタル等に比べるとセメントペーストは小さいため、今回測定に用いた粒径の範囲であれば、測定結果に差異は生じないと考えられる。

図-8は、各試料の吸着及び脱着速度定数を示している。横軸には水蒸気圧の代わりに相対湿度を用いている。吸着過程では、過去に得られた結果と同様、中相対湿度域で吸着速度が速く（速度定数が大）、低・高相対湿度域では遅い。この理由は明らかではないが、低相対湿度域では水分子が狭い空隙の奥へと進行してゆくために吸着速度が遅くなると考えられ、また高相対湿度域では水蒸気の毛細管凝縮の影響があるためと考えられる。また、乾湿繰り返し吸着速度に与える影響は、低・高相対湿度域ではそれほど大きくないものの、中相対湿度域では吸着速度が減少し、曲線がよりフラットな状態へと近づいていく傾向にある。

脱着速度は、吸着速度に比べてかなり速いことが明らかとなった。中相対湿度域で比較すると、脱着速度定数は、吸着速度定数の約5倍から10倍に達する。また図-8の結果を見る限りでは、脱着速度の相対湿度への依存度はあまり大きくないと思われる。繰り返しによる影響も、吸着過程ほど明確に現れていない。

今回の測定では、サンプリングの影響の少ないセメントペーストを試料として選択したが、今後はモルタル、あるいはコンクリートを試料として選択し、吸着現象に関するより多くの情報を得る必要がある。コンクリート中の水分移動を解析する時は拡散方程式を用いるのが一般的であるが、吸脱着の影響はいわば拡散係数に

内包される形となっていて、これを分離して考慮することはまれである。しかし、吸着現象が水分移動に対して大きな影響を及ぼしているという報告もなされており⁵⁾、今後さらに検討を進める必要がある。

8. 結論

本研究の結論を以下に示す。

- (1)容量法による装置を用いてセメントペーストの吸脱着速度を測定した結果、脱着速度は吸着速度に比べて速いことがわかった。また、脱着速度は相対湿度にあまり依存しないものと思われる。
- (2)乾湿繰り返し測定を行った結果、中相対湿度域で吸着速度が低下し、吸着速度の相対湿度依存が弱くなることが明らかになった。
- (3)今後は、モルタルやコンクリートを対象とした実験を行い、吸脱着の影響を考慮した解析モデルの開発を行う。

参考文献

- 1)Z. P. Bazant and F. H. Wittmann : Creep and Shrinkage in Concrete Structures, pp.130-134, JOHN WILEY & SONS
- 2)木全博聖, 田辺忠顕 : セメント硬化体の細孔構造と水分吸着特性に関する研究, 第53回セメント技術大会講演要旨, pp.238-239, 1999年
- 3)近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫 : 吸着の科学, 丸善, 1991年
- 4)Hiromasa Kimata and Tada-aki Tanabe : Study on Adsorption Rate of Hardened Cement Mortar, Transactions of the JCI Vol.21, pp.83-88, 1999
- 5)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現象を考慮した拡散性状に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.22, NO.2, pp.709-715, 2000