

論文 乾湿変化によるセメントペーストの体積変化に及ぼす温度依存挙動に関する研究

角田 洋*¹・大下 英吉*²

要旨：乾湿変化によるセメントペーストの体積変化は内部相対湿度の変化に伴う微細空隙壁面における吸着水分量変化に影響を受ける。このような、水分の吸着特性は相対湿度変化だけでなく、温度変化にも依存すると考えられる。本研究では、水分吸着特性の温度依存挙動に着目し、異なる温度環境下において質量法による水分吸脱着量測定試験を実施した。また、得られた吸脱着量と時間の関係から吸脱着速度を算出し、温度依存挙動に関する詳細な考察を行った。

キーワード：温度，吸着，脱着，吸脱着速度，表面エネルギー，水分平衡

1. はじめに

乾湿変化によるセメント・コンクリートの体積変化を予測するには、内部の含水状態を定量的に評価可能なモデルが必要となる。しかしながら、実環境下においては湿度および温度は常に変動し、それに伴いセメント・コンクリート内部の含水状態変化は複雑化するため、これを予測することは非常に困難となる。これまでに提案されている予測モデルの多くは一定温度条件下におけるものであるため、実現象にこれらを適用するには制約が課せられることとなる。すなわち、含水状態の温度依存性およびそれらに基づく体積変化性状を詳細に評価するとともに、それらのモデル化が重要である。

著者らの提案する予測モデル¹⁾は、体積変化発生メカニズムを内部の相対湿度変化とそれに伴う微細空隙壁面への水分吸脱着量変化により変動する表面エネルギーに基づくものである。このモデルでは、水分の吸脱着量を吸脱着量測定試験²⁾の結果により算出した吸脱着速度近似式を積分することにより算出し、それを適用することで表面エネルギー変化量を計算する。そして、本モデルを飽和蒸気圧の変化を考慮することにより簡易に温度依存場への拡張を行ったが、吸脱着速度の温度依存性は考慮していなかった。このような吸脱着現

象に及ぼす温度依存性の影響は磐田ら³⁾も指摘しており、温度が高く乾燥時間が長いほど乾燥過程における等温線が湿潤過程の等温線に漸近すると報告している。すなわち、表面エネルギー変化に基づいて乾湿変化による体積変化を予測するには、吸脱着現象の温度依存性および時間依存性を詳細に捉えることが重要となるわけである。

そこで本研究では、環境温度を変化させた条件下において質量法による吸脱着量測定試験を実施し、吸脱着量の時間変化を測定した。さらに、得られた結果に基づき吸着速度および脱着速度を算出し、乾湿過程の違いによる吸着特性の温度ならびに時間依存を明らかにするとともに、体積変化への影響評価を行った。

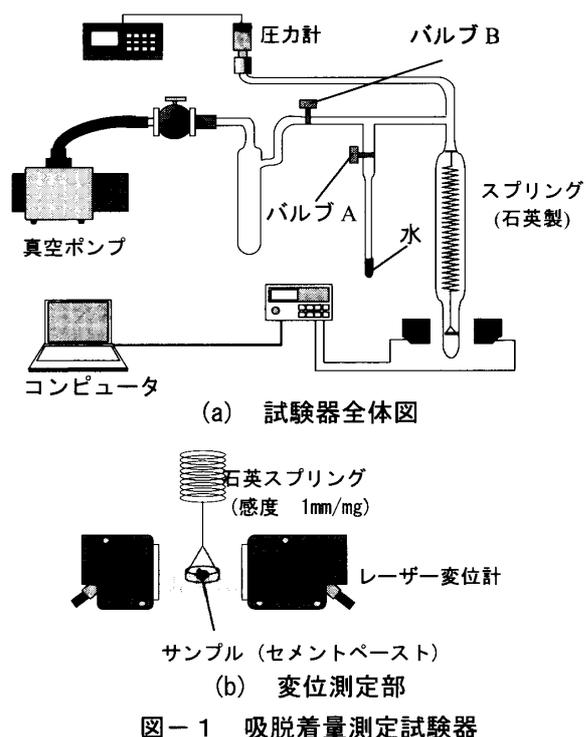
2. 吸脱着量測定試験概要

2.1 吸脱着量測定試験機

吸脱着量の測定には深堀ら²⁾の開発した吸脱着量測定試験機を用いた。試験機の概要は図-1に示すとおりである。この装置は、試験機内の相対湿度を0%~100%の範囲で変化させることが可能であり、これにより石英スプリングに吊るされたサンプルに水分を吸着或いは脱着させ、その質量変化を石英スプリングの変位を換算することで測定することが可能である。なお、温度の変化に関

*1 中央大学大学院 理工学研究科土木工学専攻 (正会員)

*2 中央大学 理工学部土木工学科教授 工博 (正会員)



しては、試験機を任意の温度に設定可能な恒温恒湿室に設置することにより行った。

2.2 実験方法

まず、石英スプリングにセメントペーストのサンプルを吊るし、サンプルに吸着している水分を取り除くために、前処理として温度 105℃、真空度 1.33Pa の状態で約 2 時間ほど排気する。

湿潤（吸着）試験では、バルブ A（図-1 (a)）を開放することにより、水蒸気を導入し任意の相対湿度に変化させてサンプルに水分を吸着させる。逆に、乾燥（脱着）試験ではバルブ B（図-1 (a)）を開き、真空ポンプにより水蒸気を排出させて蒸気圧を下げることによって水分を脱着させる。このようにして生じるサンプルの質量変化をレーザー変位計により随時測定することで吸着水分量および脱着水分量の時間変化を得ることができる。

なお、蒸気圧の設定方法に関しては、相対湿度の違いによる吸着水分量の差異を評価するために、飽和蒸気圧を 5 等分した量の水蒸気圧を 5 段階に分けて与える。すなわち湿潤（吸着）過程では相対湿度 0% から 20% ずつ上昇させ、最終的に 100% まで到達させる。逆に、乾燥（脱着）過程では相対湿度 100% から 20% ずつ減少させ、0% までの間

で測定を行う。測定時間に関しては、各段階において吸着或いは脱着する水分量が平衡状態に達した時点で次の段階へ変化させることとする。

2.3 環境温度と実験サンプル

本研究では、セメントペーストの水分吸脱着現象の温度依存性を検証するために、試験機を恒温恒湿室に設置し、環境温度 20℃、30℃、40℃の場合について測定を行った。なお、各温度における飽和蒸気圧は、それぞれ 2339.3Pa、4247.0Pa、7385.3Pa である。

また、本実験で用いたサンプルは、水セメント比 30% のセメントペースト（普通ポルトランドセメント）であり、 $\phi 50 \times 100\text{mm}$ の円柱供試体（材齢 28 日、水中養生）の中心付近を 2mm 角程度の固形状に割裂し、質量 20mg ものを使用することとした。

3. 実験結果と考察

3.1 吸脱着水分量と時間の関係

各温度条件下における単位質量あたりの吸着および脱着する水分量と時間の関係を図-2、3 に示す。また、2.2 節に示した 5 区間の相対湿度は、図中に示すように湿潤過程においては I ~ V 区間、乾燥過程においては I' ~ V' 区間とそれぞれ定義する。ここで、I ~ V 区間は、それぞれ相対湿度 0% → 20%、20% → 40%、40% → 60%、60% → 80%、80% → 100% であり、I' ~ V' 区間は、I ~ V 区間の逆の過程である。

湿潤過程において、相対湿度を 100% まで変化させた後の単位質量あたりの吸着水分量は、20℃、30℃、40℃ でそれぞれ 160.3mg/g、123.8mg/g、112.5mg/g であり、温度が高いほど吸着水分量が小さくなっている。このことは、吸着現象が発熱反応であることから説明される。温度が高い状態においては、温度を下げようとする方向に吸着平衡の移動が生じる。つまり、温度の上昇方向に寄与する吸着現象は生じ難くなるわけである。乾燥過程に関しては、相対湿度を 0% まで変化させた後の単位質量あたりの脱着水分量は 20℃、30℃、40℃ ではそれぞれ 92.25mg/g、101.75mg/g、94.5mg/g で

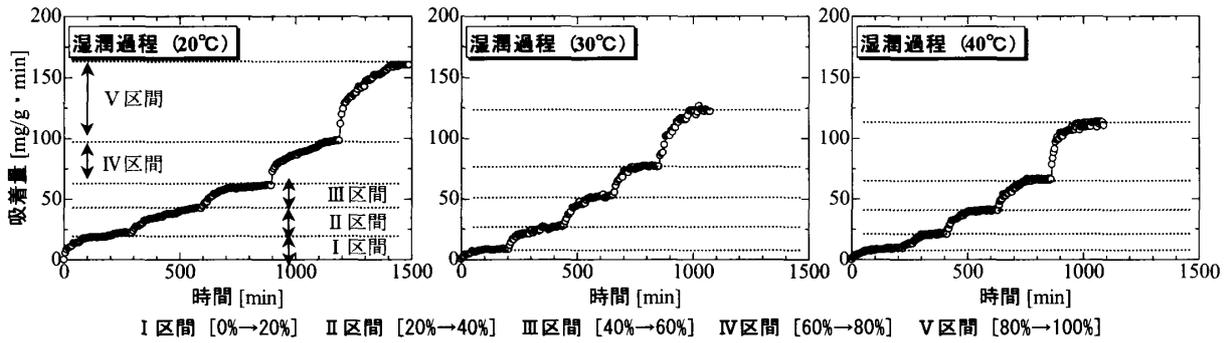


図-2 吸着量～時間関係

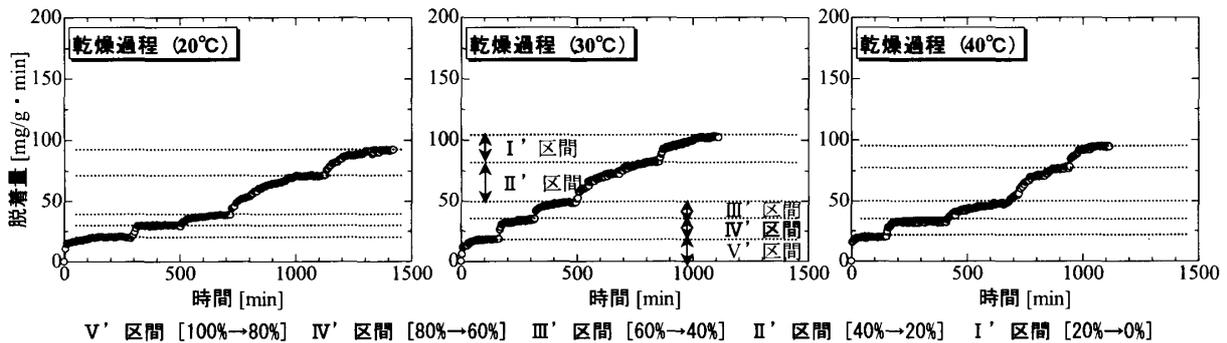


図-3 脱着量～時間関係

あった。温度 20°C の場合に比べ、温度 30°C の場合のほうが、脱着する水分量が大きいことがわかる。このことは、先程の湿潤過程での挙動とは逆で、温度が高いほど脱着現象が促進されることによるものと考えられる。しかしながら、温度が 30°C と 40°C の場合を比べると 30°C のほうが脱着水分量が大きくなっていることがわかる。このことは、温度 40°C の場合、湿潤過程での吸着水分量が他の温度条件と比べ小さいことに影響を受けたものと考えられる。

次に、吸脱着する水分量を統一的に取り扱うた

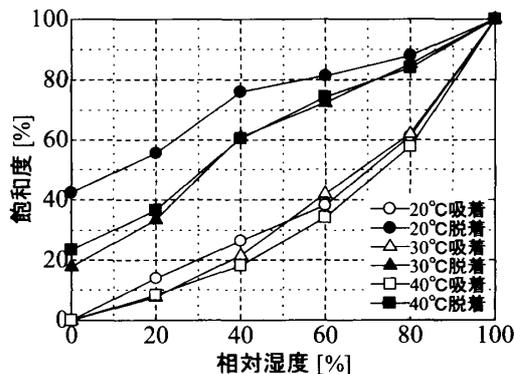


図-4 各温度条件下における飽和度

めに、各温度条件下における飽和度と相対湿度の関係を図-4に示す。なお、飽和度の算出には以下の式を用いた。

$$\text{飽和度} = \frac{V}{V_{sat} - V_{dry}} \times 100 \quad [\%] \quad (1)$$

ここで、 V_{sat} は湿潤過程において相対湿度を 100% に設定した後に水分平衡（飽和）に到達した時点でのサンプル質量[mg]、 V_{dry} はサンプルの乾燥質量[mg]であり、 V は各相対湿度に対応する平衡吸着水分量[mg]である。

湿潤過程については、飽和度にあまり差異はみることはできないが、温度が 40°C の場合が最も飽和度が小さくなった。乾燥過程においては、飽和度は温度が高いほど小さくなるのが分かるが、30°C と 40°C にあまり差異が見られない。なお、相対湿度区間ごとの吸脱着性状に関しては、4.1 節の吸脱着速度と絡めて詳細に議論を行うこととする。

また、固体の寸法の違いによる水分拡散の影響に関しては現在実験を実施している段階であり、一例として図-5に質量 10, 20, 40mg のサンプルを用いた吸着過程、区間IVの実験結果を示した。

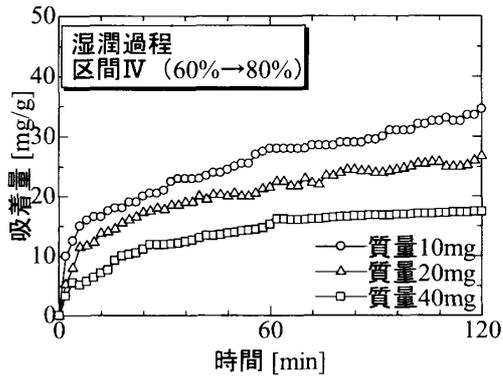


図-5 サンプル質量の違い

図からわかるように、質量が小さいほど拡散の影響が小さいために吸着量が大きくなって傾向があり、今後詳細に検討する必要があると考えられる。

4. 体積変化に及ぼす温度依存挙動

著者らの予測モデル¹⁾において、体積変化の駆動力となる単位面積あたりの表面エネルギー γ [N/mm]は次式により算出される。

$$\gamma = -\frac{RT}{MA^s} \int_0^H \frac{m}{H} dH + \sigma^s T \quad (2)$$

ここで、 R は気体定数[N・mm/K・mol]、 T は絶対温度[K]、 M は気体の分子量[g/mol]、 A^s は気体の分子量[g/mol]、 H は相対湿度[%]、 σ^s は表面エントロピー[N/mm・K]である。また、 m は固体 1g あたりの水分吸脱着量[mg/g]であり、前章で示した吸脱着量と時間の関係から得られる吸脱着速度近似式を積分することにより算出することができ、これにより吸脱着現象の温度依存性および時間依存挙動を考慮することができるわけである。本研究における吸脱着速度 v [mg/g・min]は次式のようになる。

$$\frac{dm}{dt} = v = at^{-b} \quad [\text{mg/g} \cdot \text{min}] \quad (3)$$

ここで、 t は時間[min]、 a および b は近似係数である。式(3)を積分した形で 3 章の吸脱着反応曲線を回帰した。各温度条件、相対湿度区間に関する吸脱着速度近似係数は表-1のようになる。吸着過程に関しては、区間 I、IV、V を見てみると係数 a は温度が低いほど大きく、吸着速度は大きくなることわかる。乾燥過程に関しては、各区間

表-1 各区間における吸脱着速度係数

	湿潤(吸着)過程					乾燥(脱着)過程					
	I	II	III	IV	V	I'	II'	III'	IV'	V'	
20℃	a	1.31	0.74	0.89	2.08	3.65	1.26	1.40	0.60	0.68	1.10
	b	0.77	0.54	0.61	0.70	0.72	0.67	0.64	0.71	0.86	0.86
30℃	a	0.64	1.03	1.51	1.70	3.06	1.19	1.29	1.01	0.94	1.35
	b	0.76	0.67	0.67	0.75	0.72	0.69	0.58	0.86	0.91	0.92
40℃	a	0.60	0.73	1.33	1.51	3.40	1.19	0.94	0.82	0.72	0.91
	b	0.70	0.67	0.73	0.66	0.78	0.69	0.51	0.68	0.91	0.94

において温度が低いほど係数 b が小さくなる傾向を示している。このことは、温度が低いほど脱着現象が生じにくく、図-3からも分かるように平衡状態へ移行するまでの時間が長く、脱着現象が持続的に生じることを示している。

4.1 吸脱着速度の温度依存性

図-6、7は、各温度条件下における吸脱着速度近似曲線を示したものである。なお、ここでは相対湿度の違いによる吸脱着特性を把握するために I、III、V 区間に着目し考察を行うこととする。また、各相対湿度区間および各温度条件下で吸脱着速度が大きく異なるため、グラフの縦軸の範囲を任意に変化させてある。

(1) 吸着速度

図-6において、いずれの温度条件に関しても吸着速度はV区間で最大となることがわかる。これは、I～III区間のような低湿度域では微細空隙内部において表面拡散が活発であるために、吸着現象が生じ難くなることによるものと考えられる。これに対し、V区間のような高湿度域においては、微細空隙内部に吸着層が形成され、さらには張力面の形成により微細空隙内部において表面拡散が生じ難くなり、それに伴い吸着しやすくなったことが要因として考えられる。

次に、温度条件が吸着速度に及ぼす影響は、2～5分くらいまで吸着速度には大きな差異があり、I区間に関しては温度の低い 20℃の場合が吸着速度が最大であり、前章で述べたように温度が低いほど吸着現象が生じやすい傾向を示したのと考えられる。また、V区間に関しては、時間 2 分における吸着速度は I 区間の傾向とは異なっているが、その後の吸着速度は 20℃の吸着速度が大きくなっていることがわかる。一方、III区間においては吸

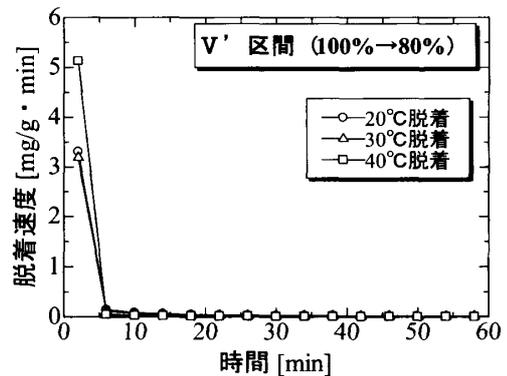
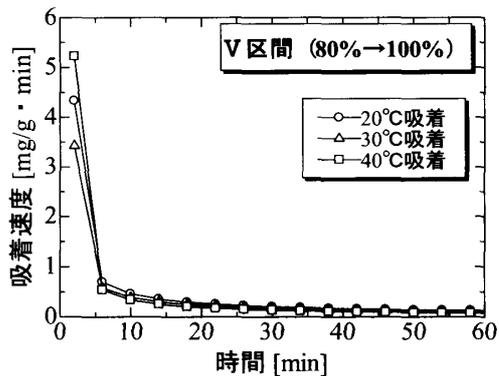
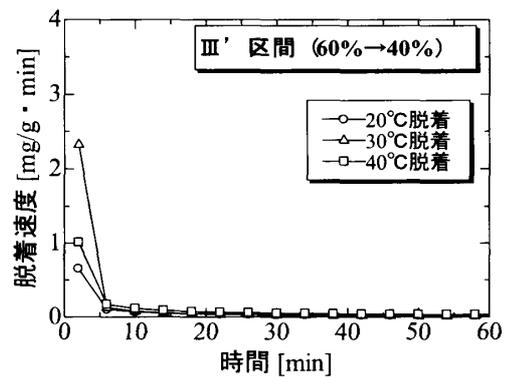
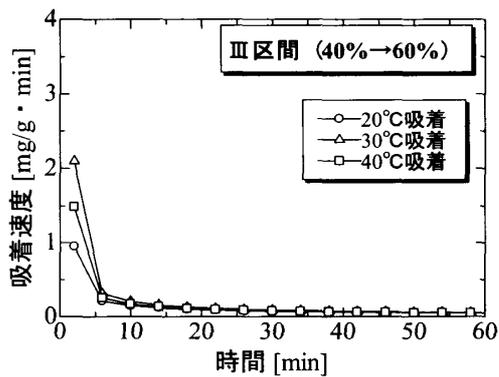
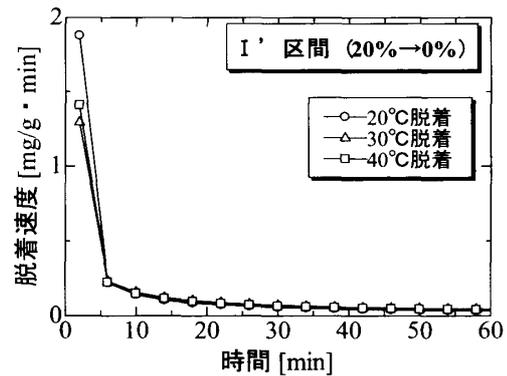
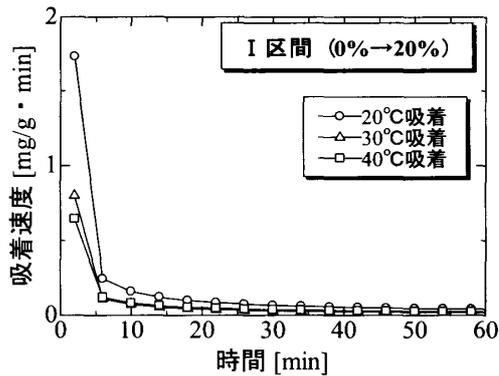


図-6 吸着速度近似曲線

図-7 脱着速度近似曲線

着速度は他の区間とは異なり、20℃で最も小さくなっており、それ以降に関しても20℃の吸着速度が大きくなるような傾向はなかった。

(2) 脱着速度

図-7に示すのは、乾燥過程における脱着速度の時間変化を、区間I'~V'についてそれぞれ示したものである。区間による違いを見てみるとV'区間においていずれの温度条件下においても脱着速度が大きくなっていることがわかる。

脱着速度は温度が高いほど大きくなる傾向にあると考えられるが、I'区間を除く区間ではこのような温度依存性を確認することができた。また、

20℃の場合がI'区間において大きくなったのは、脱着過程において高湿度下において脱着する水分量が小さいことで、区間I'においても他の温度条件と比べ比較的多くの水分が保持されており、I'区間における脱着水分量が大きくなったものと考えられる。

4.2 吸脱着現象の温度依存性を考慮した

体積変化予測シミュレーション

著者らは既往¹⁾の予測モデルにおいて、温度履歴を考慮した状態における体積変化挙動を、式(2)に示したような温度依存型表面エネルギー評価式の適用および水分拡散モデルに温度変化に伴う飽和

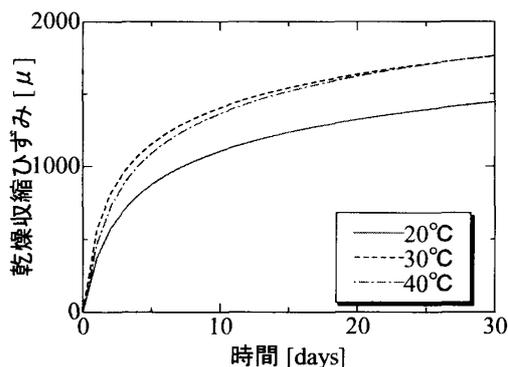


図-8 収縮ひずみの温度依存挙動

蒸気圧の変化を考慮することで評価した。しかしながら、水分の吸脱着速度の温度依存性に関しては考慮していなかった。そこで、前章までに示された吸脱着速度を既往のモデル¹⁾に適用することにより、吸脱着現象の温度依存挙動に関する影響評価を行った。

解析モデルは $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}$ の角柱供試体であり、水セメント比 30% のモルタル供試体を対象とし、乾燥（脱着）過程を想定した。供試体内部の相対湿度の初期条件は 100% であり、モデル表面の乾燥条件は 0% とした。また、温度条件に関しては吸脱着量測定試験と同様の 3 種類とし、吸脱着速度近似式の係数 a および b は表-1 の値を適用した。

解析シミュレーションにより得られた乾燥収縮ひずみの算出結果を図-8 に示す。温度による影響を見ると、温度 20°C の場合で乾燥収縮ひずみが最も小さくなった。岩城ら⁴⁾は温度 20°C および 30°C の条件下においてコンクリートの乾燥収縮ひずみを測定し、温度が高い 30°C の場合のほうが 20°C の場合に比べて乾燥収縮ひずみが大きくなると報告しており、このような性状は本解析結果と一致するものであり、構築された吸脱着速度近似式の適用性がある程度の範囲で評価されると考えられる。しかしながら、岩城ら⁴⁾の実験結果は水セメント比 60% の普通コンクリートに関するものであり、乾燥条件も相対湿度 60% というように、本研究で使用した材料ならびに設定条件が異なるため定量的な比較は困難である。そこで著者らは、水セメント比の異なるセメントペーストサンプルに関しても吸脱着量測定試験を実施し、吸脱着現象を扱う際

に重要な細孔構造の違い等も考慮に入れた速度式の算出にも着手している。さらには、セメントペースト、モルタル、コンクリートと構成材料が異なるものにも本予測モデルを適用可能なように拡張することも重要であると考えられる。

5. まとめ

本研究では、セメントペースト微細空隙内部における相対湿度変化に伴う水分吸脱着現象の温度依存性を評価するために、異なる温度環境下において吸脱着量測定試験を実施した。以下に得られた結果をまとめる。

- (1) 湿潤過程において吸着量は温度が高いほど小さくなり、脱着量は温度が高いほど小さくなる傾向になった。
- (2) 飽和度と相対湿度の関係から、温度が高いほど乾燥過程の等温線は湿潤過程の等温線に漸近した。
- (3) 吸着速度は温度が高いほど小さくなり、脱着速度は大きくなること定性的に評価された。

参考文献

- 1) 角田洋, 大下英吉: 温度履歴を考慮した表面エネルギー理論に基づくセメントペーストの乾湿変化による体積変化に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.26, No.1, pp.525-531, 2004
- 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報告集, Vol.22, No.2, pp.715-720, 2000
- 3) 磐田吾郎, 石田哲也: 任意の温度条件下における無機複合材料の水分平衡特性, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.26, No.1, pp.515-520, 2003
- 4) 岩城一郎, 木村悠一郎, 三浦尚: 周囲の温湿度条件が高強度コンクリートの収縮挙動に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.25, No.1, pp.473-478, 2003