

論文 多孔質材料の空隙構造と体積変化挙動の連関

松井 久仁雄^{*1}・小川 晃博^{*2}

要旨: 軽量気泡コンクリート(ALC), 多孔質ガラス, 稚内層珪藻頁岩焼成建材の3種の多孔体について, 飽水状態からの水分脱着と, 引き続き吸着時の体積変化を測定した。いずれも相対湿度 60~90%において, 水分脱着に伴う体積変化の極小値と引き続き膨張が観察された。さらに同湿度領域での吸着過程との間で顕著な長さ変化のヒステリシスが見られた。一方, 相対湿度 10~50%の領域では, わずかな水分変化でヒステリシスを伴わない体積変化を示した。毛管凝縮と表面エネルギーを重ね合わせたモデル, およびインクボトル細孔モデルを用いて, これら体積変化挙動と空隙構造との連関を議論した。

キーワード: ALC, 多孔質ガラス, 体積変化, 湿度, 凝縮, ヒステリシス

1. はじめに

多孔質の材料は, その空隙構造に由来する特異な性質を有することから, 様々な分野に利用されている重要な材料と言える。これら多孔質材料は, その細孔内に保持あるいは表面に吸着された水分が駆動力となり大きく変形する。従って, これらが建築材料として利用された場合は, その変形挙動を制御する必要性から, 従来より様々な検討が行われている。

たとえば多孔質材料の1つであるセメント・コンクリートは, 乾燥収縮挙動とそのメカニズムの解明が古くから行われている材料である。しかしながら, それらの持つきわめて複雑な構造のため, 発生機構には種々の説が提示されており, 現在も議論が続いている^{1,2)}。

一方, セメント, 珪石, 石灰, 石膏を主原料として, オートクレーブ養生により製造される軽量気泡コンクリート(ALC)は, ビルや住宅の壁, 床, 屋根下地などに広く使用される主要な建築材料の1つである。多孔質材料として見た場合, マクロ孔(細孔径 50nm 以上), メソ孔(同 2~50nm), ミクロ孔(同 2nm 以下)をそれぞれ有する他の工業材料には見られない特徴的な構造と言える³⁾。セメント・コンクリートと同様に, 水分に起因したその体積変化挙動は不明な点が多く, そのメカニズムの解明が期待されている。一方, 構成成分および化学組成の面から, セメント・コンクリート材料に近い場合, ALCの体積変化挙動の解析は, コンクリートの乾燥収縮理論へ数々の知見を与えてくれると期待される。

ホウ素を含むシリカガラスをスピノーダル分解後, 酸エッチングして得られる多孔質ガラスは, 米国コーニンググラス社が 1930 年代に見出した材料である⁴⁾。骨格は単相のガラス相から成り, 直径数 nm の円柱状でかつシャープな分布を持つ細孔からなることから, 水分による体積変化挙動の解析にあたり, 比較物質として有益な知

見を与えてくれる材料と言える。

本研究において, ALC および多孔質ガラスに代表される多孔質材料の水分による体積変化挙動を解析し, その空隙構造との連関を解明することを目的とした。上記 2 種に加えてメソ孔を有する, 稚内層珪藻頁岩を原料とする珪藻頁岩焼成建材についても同様の検討を行った。

2. 実験方法

2.1 使用材料

実験には, 多孔質材料として, ALC, 多孔質ガラス, 珪藻頁岩焼成建材の3種類を用いた。いずれも市販されている材料を用いた。多孔体 B の多孔質ガラスは, コーニング社バイコール#7930 を用いた。多孔体 C の珪藻頁岩焼成建材は, 北海道稚内層珪藻頁岩を粉碎・成型後, 850℃で焼成して得られるタイル状の建材である⁵⁾。これらの化学組成・物性を表-1に示した。

2.2 飽水状態を出発点とした各湿度における平衡時寸法

試験に用いた試料サイズは, 多孔体 A は, 幅 40mm×長さ 80mm×厚み 10mm, 多孔体 B は, 幅 40mm×長さ 80mm×厚み 1.1mm, 多孔体 C は, 幅 40mm×長さ 80mm×厚み 4mm, のいずれも短冊形状で用いた。多孔体 B は, 市販品が薄板状のため, そのままの厚みとした。多孔体 C の市販品の厚みは 10mm および 15mm であるが, 予備試験において, 平衡までの到達時間が著しく長かったため, スライスして厚み 4mm として試験に用いた。

平衡に達する時間は試料ごとに同一ではないため, 多孔体 B, C は多孔体 A と別測定とした。長さ変化測定用試料は, ゲージ長 30mm の防水型歪みゲージをエポキシ系接着剤を用いて貼り付けて試験サンプルとした。試験体は, 多孔体 A, B は N=1, 多孔体 C は N=2 の測定としてデータは平均値とした。なお多孔体 A については, 確認

*1 旭化成建材(株) 建材研究所 主席研究員 工修 (正会員)

*2 旭化成建材(株) 建材研究所 主幹研究員 工修 (非会員)

表-1 多孔質材料の組成・物性

試料番号	試料の詳細	主な化学成分 (wt%)	比重	空隙率 (vol%)	平均孔径 (nm)	比表面積 (m ² /g)	弾性率 (GPa)
多孔体 A ^{a)}	ALC	SiO ₂ : 52, CaO: 31 ^{d)}	0.50	80	—	25~30	1.8~2.5
多孔体 B ^{b)}	多孔質ガラス	SiO ₂ : 96, B ₂ O ₃ : 3	1.45~1.50	28	4	250	17.2
多孔体 C ^{c)}	珪藻頁岩焼成建材	SiO ₂ : 79.2, Al ₂ O ₃ : 10.3	1.1	—	—	80.7	—

注: a) 工業製品の一般的数値 b) コーニング社カタログより c) 実測値 d) 残留珪石を含めた平均組成

のため再測定を2回行い再現性を確認した。

各試料は、20℃に制御された恒温槽内に、図-1の試験槽を配置し、槽内に配置した試料の歪みの経時変化を測定した。まず、試料20℃の水中で飽水させ、歪みが安定した時点の長さをゼロとした。これらを水から取り出し、試験槽内で歪み変化を自動測定した。所定の湿度で歪みが安定した時点で次の湿度へ条件を変更した。平衡到達の判断は歪みの測定値から判断した。飽水から開始して相対湿度11%にて、脱着側の測定を終了し、引き続いて吸着側の測定を行った。最後に相対湿度97%の測定にて終了した。長さ変化に加えて、同一の試料を試験槽内に配置して平衡時の重量を、天秤を用いて別途測定した。すべての測定終了後、重量測定用の試料にて105℃乾燥重量を測定し、この値と各湿度での平衡重量を用いて、含水率(%)に換算した。この平衡重量は、水蒸気の吸着等温線に相当するものであるが、測定開始時が飽水状態であることが、吸着等温線の測定と大きく異なる点である。

なお、測定期間を通しての温度の変動は、20±0.9℃であった。さらに、歪みゲージを貼った厚み1.3mmのスライドガラスを用いて、同環境にて予備試験を行った結果、湿度による長さ変化の変動は、 1.4×10^{-3} (%)以内と小さく、湿度(飽和塩)、CO₂吸収剤のデータへの影響はないと判断した。測定を行った湿度と湿度制御に用いた飽和塩を表-2に示した。実際の槽内の湿度は湿度センサーを用いて実測した。

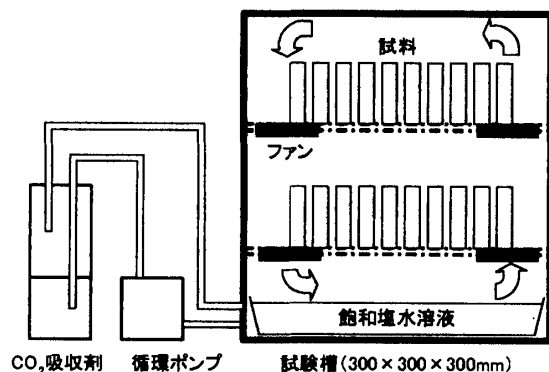


図-1 測定概略図

表-2 湿度制御に使用した飽和塩

RH%	飽和塩	RH%	飽和塩
97	K ₂ SO ₄	58	Mg(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O
90	ZnSO ₄ ・7H ₂ O	48	Zn(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O
85	KCl	33	MgCl ₂ ・6H ₂ O
80	NH ₄ Cl	21	CH ₃ COOK
75	NaCl	11	LiCl
66	NaNO ₂		

2.3 細孔径分布と組織観察

多孔体AおよびCについて、水銀圧入法による細孔径分布を測定した。断面組織のSEM観察は、多孔体Aについてのみに行った。この時、微構造をより明確にするため、Arイオンシニング装置を用いてマトリックス部の断面を作成して、その部分を観察した。

3. 結果

3.1 飽水開始の長さ変化率

図-2~7に、3試料の各湿度における平衡重量および平衡長さを示した。平衡長さについては、飽水時の長さを L_0 とし、 L_0 に対する変化率で示した。飽水時の重量および長さのデータは、便宜上、グラフ上では相対湿度100%の位置にプロットした。いずれの試料においても、脱着時と吸着時で、重量および長さともに、顕著なヒステリシスを示した。特に長さ変化は、脱着時に急激な収縮を示した後に、一旦膨張し、さらに低湿度側で再度収縮するという特徴的な傾向を示した。

試料別に見ると、多孔体Aでは、脱着時の相対湿度90%に長さの極小値を示しており、吸着時には同位置に極小値は観察されない。低湿度領域では長さ変化の傾きが急になるが、その収縮量の絶対値は3種の試料中最も小さい。重量変化について見ると、飽水からの脱着時と吸着時の間で平衡重量が大きく異なっている。特に、高湿度側でその差が大きくなっており、吸着実験終了時の含水率と飽水時のそれが大きく異なることが顕著である。

図-8に、多孔体Aの飽水から脱着終了までの長さ変化率の経時変化をプロットした。湿度90%における長さ

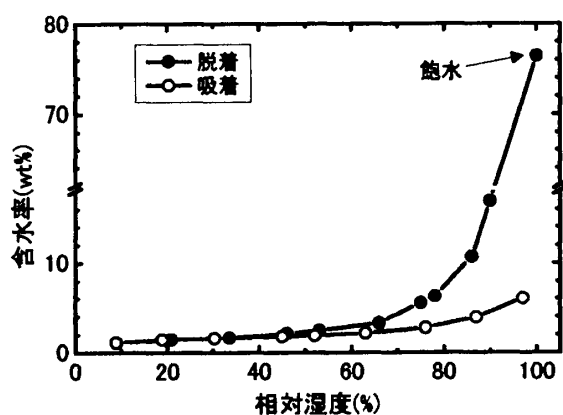


図-2 飽水開始重量変化 (多孔体 A)

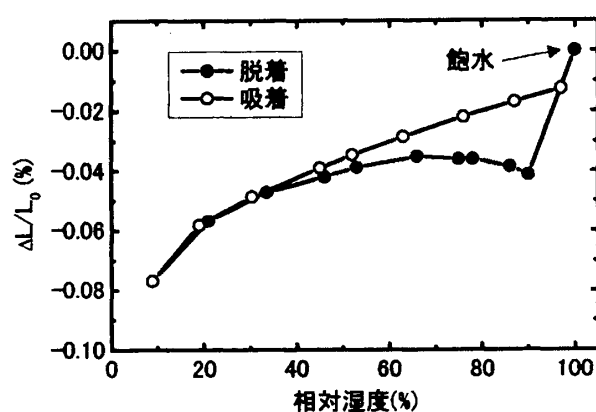


図-3 飽水開始長さ変化率 (多孔体 A)

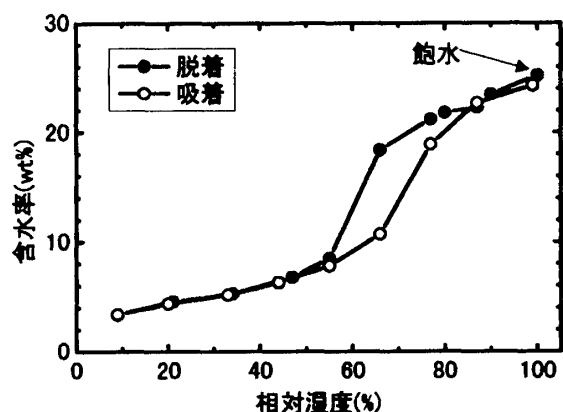


図-4 飽水開始重量変化 (多孔体 B)

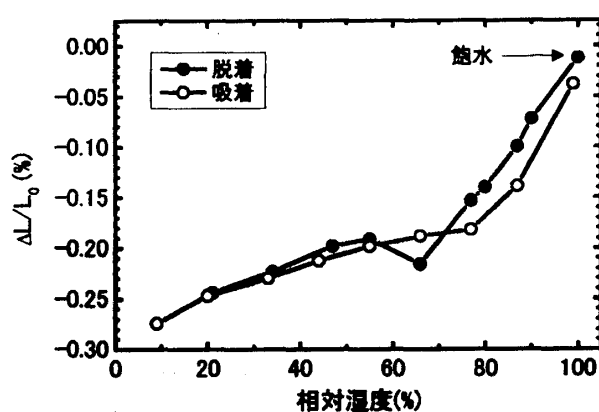


図-5 飽水開始長さ変化率 (多孔体 B)

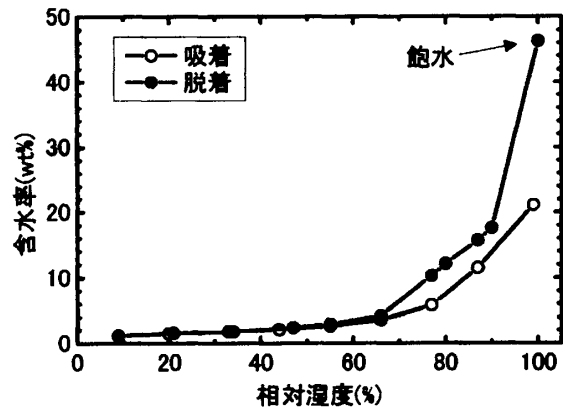


図-6 飽水開始重量変化 (多孔体 C)

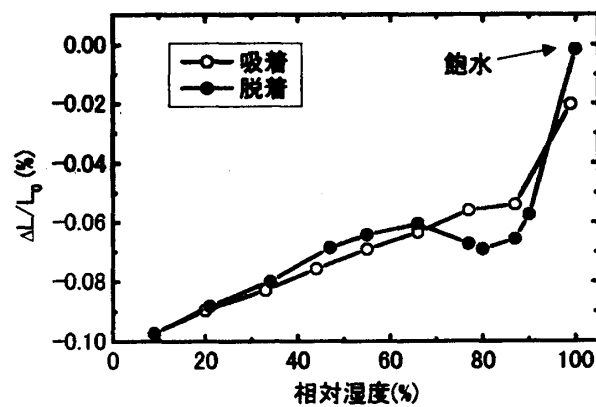


図-7 飽水開始長さ変化率 (多孔体 C)

変化の極小値、およびその後の膨張挙動を示した領域は、平衡到達までに比較的長時間を要したことがわかる。

図-5の多孔体Bの脱着過程について見ると、高湿度領域における長さ変化率の極小値は、他の材料に比べて低湿度側に位置している。また、低湿度領域における長さ変化率の絶対値は他の試料に比べて大きい。吸着時を見ると、相対湿度80%近傍に、わずかに長さ変化率の変曲部が観察される。なお、他の2試料に見られない特徴として、飽水時と吸着終了時の含水率が一致している。

多孔体Cの重量変化については、多孔体Aとほぼ同様の傾向である。一方、長さ変化率については多孔体Bと

似た傾向を示すが、脱着時の極小値および吸着時の変曲部分、ともに多孔体Bよりもやや高湿度側に位置している。

3.2 細孔分布と組織

図-9に、多孔体AおよびCについての水銀圧入法による細孔分布図を示した。多孔体Aでは、細孔半径11.1nmおよび54.5nmにピークを有している。10⁴nm以上にもややブロードなピーク見られるが、これはALCの特徴である発泡剤による粗大気泡に由来するものである。一方、多孔体Cでも3つのピークが認められるが、

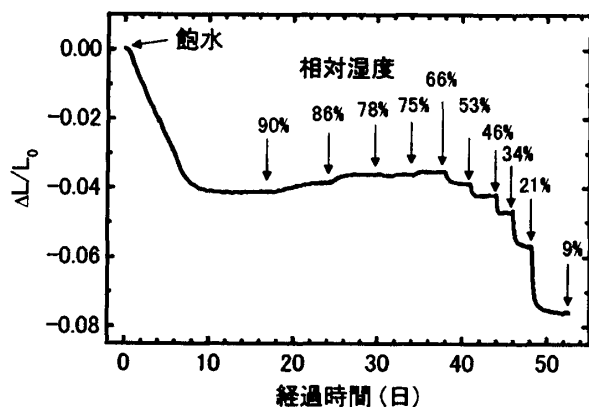


図-8 飽水開始長さの経時変化 (多孔体 A)

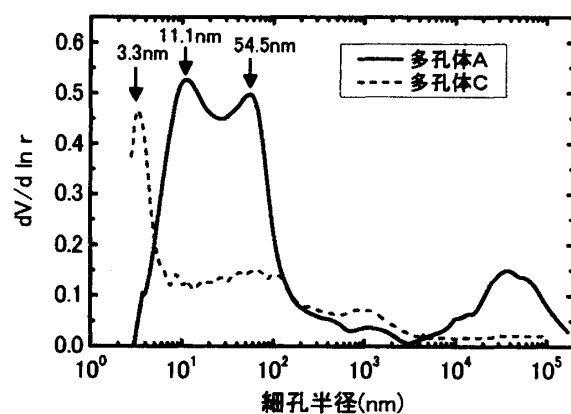


図-9 水銀ポロシメーターによる細孔径分布

細孔半径 3.3nm のシャープなピークが特徴である。

図-10に、多孔体 A の SEM 観察結果を示した。なお、多孔体 C の原料である稚内層珪藻頁岩は、珪藻土に一般的に見られる珪藻遺骸は認められず、サブミクロンの球状の集合体から成ると報告されている⁴⁾。

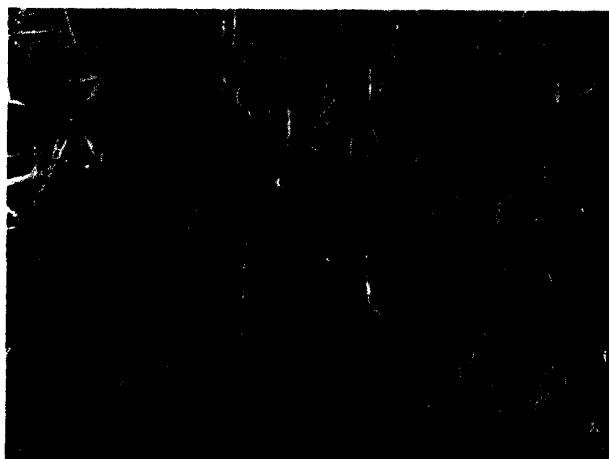


図-10 多孔体 A の SEM 観察写真

4. 考察

4.1 水分脱着時に見られる膨張現象について

多孔体 B と商品名の同じコーニング社バイコール #7930 の円柱状試料について、水分脱着時の膨張を伴う長さ変化率のヒステリシスが報告されている⁶⁾。この時、高湿度領域からの水分脱着による長さ変化率は、(1)式により説明されている⁷⁾。

$$\frac{\Delta L}{L} = (k_1 RT / \sigma \cdot n_1 + k_2 RT / M \cdot \rho) \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (1)$$

ここで、 n_1 は吸着水のモル数、 σ は固体の表面積、 M は水の分子量、 ρ は毛管に凝縮した水の密度、 P_1 、 P_2 は水蒸気圧、 R はガス定数、 T は絶対温度、 k_1 、 k_2 は定数である。右辺第 1 項は、吸着水による固体表面エネルギー変化に基づく長さ変化への寄与、右辺第 2 項は、毛管凝縮による長さ変化への寄与である。この第 2 項は、

後に述べるケルビン式に基づくものである。この考え方をを用いると、本研究の脱着過程における極小値からの膨張挙動は、飽水からの脱着により細孔に形成されたメニスカスが、さらなる水分脱着によって消失して、(1)式第 2 項の寄与がなくなるために起こると説明できる。

なお、コンクリートの乾燥収縮の発生機構については、これまでに多くの議論がある。Wittmann⁸⁾ は、低湿度領域では表面エネルギー変化に基づく機構を、高湿度領域では分離圧機構を組み合わせたモデルを提示した。なお定数項を除いた(1)式第 2 項は、結果的に分離圧を表現しており²⁾、同機構は基本的に(1)式で説明できると言える。一方、多孔体 A の ALC においても、過去に長さ変化のヒステリシスが報告されており、毛細管力と分離圧の寄与を示唆している⁹⁾。

4.2 高湿度領域に見られる体積変化挙動と構造との関連

ここでは、本研究で見られた脱着時の長さ変化率の極小値を円筒状細孔に形成されたメニスカスによるものと仮定して、その平均径をケルビン式を用いて算出した。これらを、水銀ポロシ測定結果および吸着時の長さ変化率の傾向と対比することにより、前述のモデルの検証を試みた。ケルビン式を下記に示した。

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{\gamma V_1}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2)$$

ここで、 P_0 は平坦液面の飽和蒸気圧、 γ は液相の表面張力、 V_1 は液相モル体積、 r_1 、 r_2 は気液界面の 2 つの曲率半径である。

様々な材料において、吸着等温線にヒステリシスが発生することが知られている。両端開放の円筒状細孔 (半径 r_p) では、脱着時には、 $r_1=r_2=r_p$ 、吸着時には、 $r_1=r_p$ 、 $r_2=\infty$ として(1)式が作用するため、吸着等温線にヒステリシスが発生すると説明されている¹⁰⁾。図-4に見られる多孔体 B の重量変化のヒステリシスは、円筒状のメソ細孔を持つ材料に見られる典型的な挙動と言

表－３ 計算細孔半径と吸着時の凝縮発生湿度

	実測脱着時 凝縮湿度 (RH%)	計算平均 細孔半径 (nm)	計算吸着時 凝縮湿度 (RH%)
多孔体 A	90	10	94.8
多孔体 B	66	2.6	81.4
多孔体 C	80	4.8	89.4

える。

次に、本研究の３試料について、高湿度領域における脱着時の長さ変化率の極小値を与える相対湿度の値（脱着時凝縮湿度）をグラフから読み取り、この値を用いて各多孔体の同領域における平均細孔半径を、(2)式において、 $r_1=r_2=r$ として計算した。さらに得られた平均細孔半径を用いて、吸着時に再凝縮が発生すると考えられる湿度を、(2)式において、 $r_1=r$, $r_2=\infty$ として計算した。計算結果を表－３に示した。

多孔体 A および C について、平均計算細孔半径と水銀圧入法から計算されたメソ領域における細孔のピーク値がほぼ一致した。多孔体 B に関する細孔径の報告値（窒素吸着から算出された半径 2nm）ともほぼ一致している。さらに、吸着時における計算湿度は、多孔体 B および C について、図－５、７の吸着時の相対湿度 80～90% における長さ変化率の変曲部にほぼ対応している。多孔体 A に吸着時の長さ変化率の変曲部が観察されていないことについては、次の細孔モデルを用いた検討で考察する。

以上より、ケルビン式を用いた古典的な毛管凝縮理論により、高湿度領域における特異な長さ変化挙動と水銀圧入、あるいは窒素吸着による細孔分布との対応が説明できる。このことは、(1)式右辺第２項の妥当性を示すひとつの事実と言える。

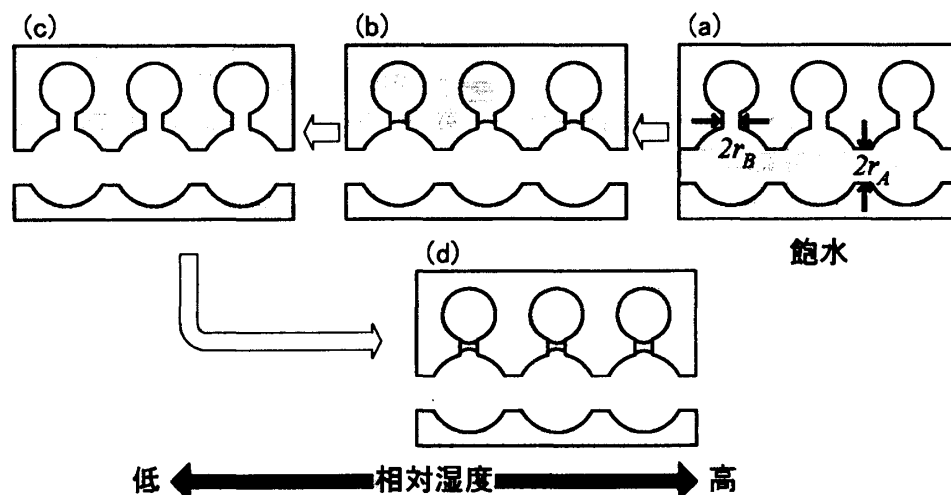
4.3 インクボトルモデル

多孔体 A および多孔体 C は、脱着時と吸着時では含水率に大きな差異が認められ、前述の円筒状の細孔モデルのみでは現象を説明できない。これは図－１１の様に、インクボトル細孔を想定すると説明が可能と考えられる。すなわち、これら多孔体が r_A および r_B の２種の細孔分布から成るとする。ここで、 r_B は毛管凝縮が起こる領域の細孔、 r_A はそれより大きく毛管凝縮が起こらない細孔である。前述のケルビン式による考察から、 r_B に相当する細孔は、多孔体 A が図－９の約 11nm のピーク、多孔体 C が図－９の約 3nm のピークに対応すると考えられる。一方、 r_A に相当する細孔の構造との対応については、本研究の結果のみでは明確なことは言えない。しかしながら、多孔体 A に見られる半径 55nm 付近のピーク、多孔体 C に見られる半径 30～200nm 付近のブロードなピークが r_A に対応している可能性が考えられる。以下、図－１１のインクボトルモデルを用いて、多孔体 A および C に見られた挙動の解明を試みた。

飽水状態の(a)ではメニスカスに気液界面が形成されておらず、収縮応力は発生していない。相対湿度 70～90% において、(b)の状態となり、インクボトル入口にメニスカスが形成され、気液界面に収縮応力が働く。さらに水分の脱着が進むと(c)の状態となり、インクボトル内部の液体およびメニスカスが同時に消失する。この時、次に述べる吸着水の体積変化への寄与が想定できるが、簡便のため、吸着水は図からは省略してある。

(c)の状態から湿度が高くなると(d)の状態となり、毛管凝縮によりインクボトル入口にメニスカスが形成され、収縮応力が発生する。(b)が安定となる湿度に比べて、(d)が安定となる湿度がより高くなることは、前述した様に、(2)式を用いて説明が可能である。

次に多孔体 A、すなわち ALC に関して、より現実的な



図－１１ インクボトルモデルにおける水の存在位置（多孔体 A, C）

細孔モデルを考察する。図-10の SEM 写真に見られる板状水和物結晶（トバモライト）により囲まれた空間は、サブミクロンから1ミクロン程度であり、吸水試験によりこの空間には水は充填されることから³⁾、この空間をインクボトルの胴部と考えることができる。これら空間は3次的に連結しており、その連結部にインクボトルの入口として作用する細孔が存在する、と考えることができる。

多孔体 A については、(d)の状態に基づく収縮応力が、相対湿度97%においても観察されていないことは前述した。 r_B に相当するメソ細孔が、他の2つの多孔体よりも大きいこと、あるいはインクボトル細孔が3次的に連結しているため、水蒸気の移動を支配する細孔、すなわち r_A との距離および連結の仕方が一様でないこと、などが影響していると推定される。ただし、ここで述べた ALC の細孔モデルの妥当性については、本研究の実験結果のみでは検証不十分であり、さらなる検討が必要と考えられる。

4.4 低湿度領域における体積変化について

本研究の多孔体は、いずれも相対湿度50%以下の低湿度領域において、水分の吸脱着に伴いヒステリシスを伴わない長さ変化を示している。この領域における含水率の変化（図-2, 4, 6）はわずかであることから、その機構は、(1)式の右辺第1項、すなわち、水分吸脱着による固体表面エネルギー変化で考えるのが妥当と考えられる。しかしながら、表面エネルギー説を直接支持するものではないため、これを立証するためには、表面エネルギー変化そのものを熱量変化などで測定する必要があると考えられる。

なお、凝縮水と吸着水のそれぞれの作用を重ね合わせた解析モデルが提示されており¹¹⁾、本研究の多孔体についても解析モデルとの関連により、さらに機構が明確になることが期待される。

まとめ

- 1) メソ細孔を有する、多孔質ガラス、珪藻頁岩焼成建材は、飽水状態からの水分の脱着および吸着過程において、脱着時の膨張を含む長さ変化率のヒステリシスが観察された。この挙動は、従来より報告のある、水分吸脱着に伴う固体表面エネルギー変化とメソ細孔への毛管凝縮（あるいは分離圧）を重ね合わせた機構により説明が可能であった。
- 2) 脱着時の長さ変化率の極小値から、ケルビン式を用いて算出される平均細孔径は、ALC および珪藻頁岩焼成建材については水銀圧入試験におけるメソ領域におけ

る平均細孔径、多孔質ガラスについてはこれまでの報告値、と一致した。

- 3) 吸着時の挙動については、多孔質ガラス、珪藻頁岩焼成建材の長さ変化率において、脱着時より高湿度側に変曲部が観察され、脱着時の長さ変化率の極小値を与える細孔の寄与と考えられた。一方、ALC では変曲部が観察されず、相対湿度97%において、体積変化挙動を支配する細孔への水分凝縮が発生していないためと考えられた。
- 4) ALC および珪藻頁岩焼成建材の飽水からの水分吸脱着時の含水率変化は、インクボトルモデルを用いて解釈が可能であった。

参考文献

- 1) 永松静也：セメント・コンクリートの乾燥収縮，コンクリート工学，Vol.32，No.9，pp.31-36，1994.9
- 2) 多田眞作：水分移動と乾燥収縮機構，コンクリート工学，Vol.43，No.5，pp.43-50，2005.5
- 3) 多田眞作：ALC の空隙構造と水分特性，コンクリート工学論文集，Vol.1，No.1，pp.155-164，1990.1
- 4) H. P. Hood and M. E. Nordberg，US Patent No. 2,106,744，1938
- 5) 成田英樹，今井正人：稚内珪藻頁岩を利用した調湿機能建材の開発，寒地技術論文・報告集，Vol.11，pp.716-720，1995
- 6) C. H. Amberg and R. McIntosh，:A Study of Adsorption Hysteresis by Means of Length Changes of a Rod of porous Glass，Can. J. Chem.，Vol.30，pp.1012-1032，1952
- 7) R. F. Feldman and P. J. Sereda，:A Model for Hydrated Portland Cement Paste as Deduced from Sorption - Length Change and Mechanical Properties，Materials and Structures，Vol.1，No.6，pp.509-520，1968
- 8) F. H. Wittmann，:Creep and Shrinkage in Concrete Structures，Creep and Shrinkage Mechanisms，John Wiley & Sons，pp.129-161，1982
- 9) Y. Houst，F. Alou，F. H. Wittmann，:Influence of Moisture Content on Mechanical Properties of Autoclaved Aerated Concrete，Autoclaved Aerated Concrete - Moisture and Properties，ed. F.H.Wittmann，Elsevier，pp.219-233，1983
- 10) 金子克美：13. 細孔構造と吸着，日本化学会編「コロイド科学1. 基礎および分散・吸着」，p.320-322，東京化学同人，1995
- 11) 朱銀邦，石田哲也，前川宏一：細孔内水分の熱力学状態量に基づくコンクリートの複合構成モデル，土木学会論文集，No.760/V-63，pp.241-260，2004.5