

論文 硬化セメント細孔における水分移動と吸着熱の測定方法

余国雄^{*1}・田邊忠顕^{*2}

要旨：コンクリートの水分移動には細孔壁における水分の吸着・脱着が含まれる。コンクリートのような多孔体では細孔分布を正確に把握することは有用である。本研究では、多孔質材料、特にモルタル中の水分移動を正確に把握するために比表面積、表面への等温吸着量、吸着速度、吸着熱を測定する装置の開発のための基礎資料を得るために実験を行い、装置を新たに開発して、吸着とそれに伴う吸着熱測定の方法を確立するための、予備実験の結果を報告するものである。

キーワード：水分移動、吸着、脱着、細孔壁

1. 序論

1.1 本研究の背景

コンクリートはセメントと水の化学反応(水和反応)により生成されたセメント水和物が骨材間を埋めることによって固化するが、この時、水和物に埋められない微細な孔隙が内部に必ず発生する。クリープや乾燥収縮は、その孔隙内に残り残された水分が、応力や乾燥を受けて移動することにより発生するといわれている。コンクリート中の水分移動に関する研究は、クリープや乾燥収縮のメカニズムを解明する立場から、古くから数多く行われている。

近年の水分移動に関する研究からは、間隙水がコンクリートの変形や強度問題等に対し、非常に強い影響を与えていることが報告されている。Михайловらは、含水率を変数としたコンクリートの一軸圧縮強度試験を行った結果、含水率が増加するに従い強度が指数的に減少するという報告をしている。

また、放射性廃棄物を始めとして、コンクリ

ート内に有害物質を隔離し、長期にわたって保存する処分問題においては、コンクリート内の水分その他物質の長期間にわたる拡散量推定がその処分技術の基本となる。その他にも、将来数多く建設されることが予想される、大きな土圧や水圧が外力として作用する大深度地下構造物や海中構造物などの設計を行う上では、十分な安全性の確保のためにコンクリートの透水性状は明らかにしておかなければならない。

1.2 本研究の目的

前節で示したような理由から、コンクリートの水分移動についての研究は古くから行われてきた。

水分移動現象の把握は、解析のみならず、実験においても困難さを極めている。これまでも多くの実験が行われているが、1. 間隙中の含水量測定の高難度、2. コンクリート中の細孔組織の不均質性による測定結果のばらつき、3. 水分移動はミクロな現象であるにも関わらず、実

^{*1} 名古屋大学助手 工学部 土木工学科 工博 (正会員)

^{*2} 名古屋大学教授 工学部 土木工学科 工博 (正会員)

験的にはマクロな実験に終始している、というような理由から、実験からも決定的な報告はされていない。これらの現状を踏まえ、本研究では多孔質材料、特にモルタル中の水分移動を正確に把握するために比表面積、表面への等温吸着量、吸着速度、吸着熱を測定する装置の開発のための基礎資料を得るために行うものである。

2. 比表面積と細孔分布測定のための基礎理論

吸着(adsorption)とは、飽和蒸気圧より低い圧力にてガス分子の濃度が、気相と固体表面で異なることをいう。それは、物理吸着(可逆吸着)と化学吸着(不可逆吸着)とに分けられる。化学吸着は吸着分子と固体表面のインターラクションが大きく吸着状態は固体の表面特性に大きく左右される。一方、物理吸着は化学吸着に比べ吸着力が弱く、特定のガス・蒸気と固体表面の組み合わせに限っておこるということはなくあらゆる組み合わせに起こる。また、物理吸着による吸着等温線は比表面積が大きくなると吸着量が多くなり上昇し、細孔構造によりその等温線の形が変化することが知られている。そこで、本章では、比表面積と細孔分布について説明する。

2.1 比表面積

Brunauer, Emmett, Teller は、単分子吸着理論を多分子吸着理論に拡張した。表面には、分子が吸着するサイト(席)があり、それらのサイトに分子が多層に吸着するモデルが使われている。彼らは、等温吸着式として次式を提案した。

$$v = \frac{v_m C p}{(p_0 - p) \{1 + (C - 1)(p/p_0)\}} \quad (1)$$

ここで、 v は吸着量、 p は平衡圧、 p_0 は飽和蒸気圧、 v_m は単分子吸着量、 C は吸着熱を反映する係数である。上式は、II型の等温線を表すものであるが、以下のように変形することで比表面積を求めることが可能になる。

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C - 1}{v_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (2)$$

いま、式(2)を $p/v(p_0 - p)$ と p/p_0 の関数と見るとこれは直線となり、この直線の切片 $1/v_m C$ と傾き $(C - 1)/v_m C$ より、 v_m と C が求まる。 v_m は、前に述べたように単分子吸着量であり、固体表面の吸着サイトを完全に覆うに必要な気体分子の量である。この v_m を用いて比表面積 A_s (m^2/g) を次式により計算できる。

$$A_s = \frac{v_m}{22414 \times 10^{-18}} \times 6.02 \times 10^{23} \times N_2 \text{分子断面積} \quad (3)$$

ここで、 N_2 分子断面積 a_m は、吸着分子を球形とし、液体状態で分子が六方最密充填しているとして計算すると $a_m = 0.162 \text{nm}$ で得られる。

他の型の等温線も $p/\{v(p_0 - p)\}$ と p/p_0 のプロットをとることにより、比表面積を求めることができる。

2.2 細孔分布

表面にはいろいろの原因で凹凸が形成されるが、深さが凹部の直径よりも大きいものを細孔(pore)という。コンクリートというまでもなく多孔体である。(コンクリートに限らず自然産または合成された物質の中には多孔体が多い)。多孔体ではいろいろの直径、形、深さ、および細孔分布をもつ細孔へ気体分子が拡散し、凝縮吸着する。すなわち、多孔体では、表面吸着と吸着質分子の間の引力の両方が作用する毛細管凝縮が起きる。細孔への吸着の振る舞いはその直径によって違う。IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) は、もっとも頻繁に吸着等温線測定に利用される窒素分子の大きさを基準として、これらの孔を表1のように分類することを提案し、この分類を利用している人が多い。

また、細孔構造によりその吸着等温線の形が変化することが知られている。(図1)

表 1 細孔の分類 (IUPAC)

	幅 (直径) /nm
ウルトラマイクロポア	0.7 以下
スーパーマイクロポア	0.7~2
メソポア	2~50
マクロポア	50 以上

例えば, I 型の等温線は, 単分子以上の吸着が起こらないとき, 化学吸着などでみられる。また, IV 型の等温線は, メソポアを持つ固体への吸着でみられる。高压部で平らな部分が現れるが, これはメソポアへの吸着が終わり, 細孔表面と比較してずっと面積が小さい細孔以外の外部表面に吸着するようになるためである。また, I, II, III 型の等温線とは異なり吸着曲線と脱着曲線が一致しない吸着ヒステレシスが見られるのも IV 型の特徴である。吸着ヒステレシスが現れる理由としては, 例えば内部の径より出入り口の径が小さいインクボトル型細孔で, 吸着過程と脱着過程をみると, メニスカスのでき方が異なることが挙げられる。すなわち, Kelvin 式の θ が異なるためである。しかし, 細孔径が数分子の大きさであるマイクロポア内では, 下の (4) 式に示した Kelvin 式が成立するような毛細管凝縮が起こらなくなり, 吸着と脱着等温線が一致し, ヒステレシスが現れなくなる。

さて, IV 型のようなメソポアを持つ多孔体の解析理論としては, BJC, CI, DH 法がある。それらは, 吸着状態が液体状態として毛細管凝縮から Kelvin 式を用いて計算されている。球形のメニスカスの場合, Kelvin 式は以下のように表される。

$$r_k = \frac{2\gamma V_m}{RT \cdot \ln(P/P_0)} \quad (4.a)$$

ここで, r_k は Kelvin 半径 (曲率半径), γ は表面張力, V_m はモル体積である。細孔内のメニスカスの場合は

$$\frac{r}{\cos \theta} = -\frac{2\gamma V_m}{RT \cdot \ln(P/P_0)} \\ r_k = r / \cos \theta \quad (4.b)$$

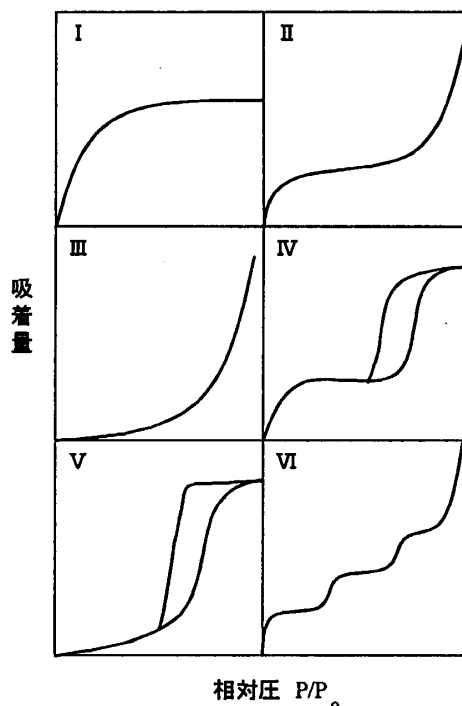


図 1 吸着等温線の種類

ここで, r は細孔の半径, θ は液体の細孔壁との接触角である。メニスカスの曲率半径は (4.a) 式の逆なのでマイナスがついている。窒素吸着の場合は,

$$\log(P/P_0) = -0.416/r_k \quad (5)$$

となる (ただし, r_k の単位は nm)。この式は, 相対圧 P/P_0 で凝縮が起こる Kelvin 半径 r_k を示す。しかし, 凝縮の前にすでに細孔表面には吸着が起こっているの, この半径は実際の細孔半径よりも小さい。ここで, 凝縮が起こるとき吸着層の厚さを t とすると, 実際の細孔半径 r_p は, 次式によって示される。

$$r_p = r_k + t \quad (6)$$

BJH, CI, DH 法の違いはこの t 曲線が微妙に違うだけである。

3. 吸着量測定の方法

本章では, 液体窒素 N_2 のモルタルへの吸着量測定の方法を説明する。モルタルのような不均質材料でまず問題となるのがサンプリングである。今回の実験では, 砕いたモルタルの 1mm 前後の粉体を任意に選択しこれをサンプルとし

た。また、正確な吸着等温線を得るためには、適切な前処理を行う必要がある。適切な前処理により、固体表面を変質させないで、サンプルに吸着している気体だけを完全に取り除かなければならない。今回の実験では、温度 100℃で真空排気を行った。吸着装置の測定系を図 2 に示す。

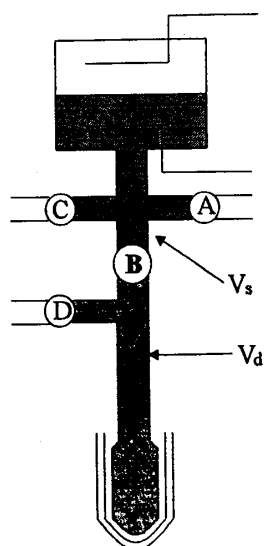


図 2 計測系

図 2 の試料管の容積を死容積 V_d と呼ぶ。試料管やサンプル量によって V_d の値も変わるので吸着測定ごとに測定しなければならない。 V_d は、通常サンプルに吸着しないガスとしてヘリウムを用い、以下のように求める。前処理が終了した試料管を吸着装置に取り付けた後、測定系を脱気し、試料管を定められた位置まで定温浴槽に浸す。既に容積が正確に測定されている基準容積 V_s に一定圧のヘリウムガスを注入し、その圧力 P_i を測定する。バルブ B を開き、ヘリウムガスを V_d 部へ注入し、平衡圧 P_e を測定する。このときヘリウムガスのサンプル及び壁面への吸着量は無視できると仮定し次式により V_d を求める。

$$V_d = (P_i / P_e - 1) V_s \quad (7)$$

吸着量の測定は容量法を用いるため、測定系内での吸着質ガスの吸着前後の圧力差より吸着量

を求める。 V_s に注入した窒素の初圧を P_i^1 、バルブ B を開き吸着が平衡に達したときの圧力を P_e^1 とする。1 点目の吸着量 v^1 [標準状態(S.T.P)でのサンプル 1g あたりの吸着量] は、理想気体の法則を利用して次式で求めることができる。

$$v^1 = \frac{\{P_i^1 V_s - P_e^1 (V_s + V_d)\} \times 273.15}{760 \cdot W_s T} \quad (8)$$

ここで、 W_s はサンプルの質量、 T は V_s の絶対温度である。再び、バルブ B を閉め V_s に窒素を注入し、この圧力を P_i^2 とする。B を開き、今回の吸着平衡圧を P_e^2 とする。1 点目から 2 点目への吸着増加量 $\Delta v^{(2-1)}$ は、

$$\Delta v^{(2-1)} = \frac{\{P_i^2 V_s + P_e^1 V_d\} - P_e^2 (V_s + V_d) \times 273.15}{760 \cdot W_s T} \quad (9)$$

で表され、2 点目の吸着量は 1 点目の吸着量に吸着の増加量を加算したものになる。

$$v^2 = v^1 + \Delta v^{(2-1)} \quad (10)$$

以下、同様な測定を繰り返し行い、各平衡圧における吸着量を求める。N 点目の吸着量の一般式は、

$$v^n = \frac{\{\sum P_i^n V_s + \sum P_e^{n-1} V_d\} - \sum P_e^n (V_s + V_d) \times 273.15}{760 \cdot W_s T} \quad (11)$$

脱着過程も同様に、B を閉め V_s を減圧し、このときの圧力を P_i^1 、B を開いて脱着が平衡に達したときの圧力を P_e^1 、吸着の最終平衡圧力を P_e^0 として一般式を求めると、

$$v^n = \frac{\{\sum P_i^n V_s + \sum P_e^{n-1} V_d\} - \sum P_e^n (V_s + V_d) \times 273.15}{760 \cdot W_s T} \quad (12)$$

で表すことができる。

4. 実験結果と考察

表 2 に今回の実験で用いたモルタルの配合を示す。パラメータとして、水セメント比を 2 種類設定した。図 3 に実験より得られた両サンプルの吸着等温線を、図 4 に吸着等温線を変形して得た BET プロットを示す。図 3 を見ると、wc65

の方が吸着量が少ない傾向を示している。2.1 で示したように、最小二乗法によってこの直線の傾きと切片を求めることにより、単分子吸着量すなわち比表面積を求めることができる。これ

表2 モルタルの配合

サンプル名	最大 骨材 寸法 (mm)	水セ メント 比	砂セメント 比
wc65	5	0.65	4
wc32	5	0.32	4

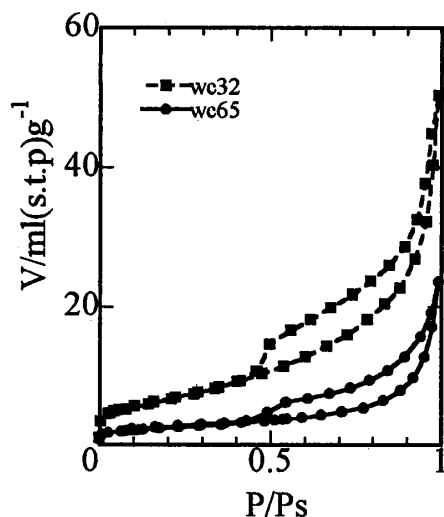


図3 吸着等温線

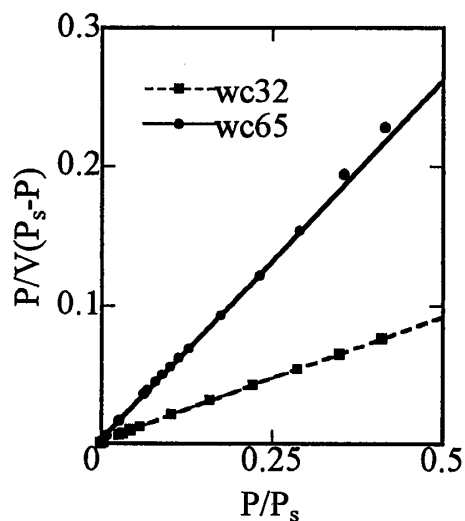


図4 BETプロット

によって求めた比表面積 A_s は、水セメント比 0.65 のとき $A_s=8.35(\text{m}^2/\text{g})$ 、0.32 のとき $A_s=24.01(\text{m}^2/\text{g})$ となった。今回の結果のような水セメント比が小さいサンプルの方が大きな比表面積を持つ理由としては、以下のようなことが考えられる。セメントが水と反応してできるカルシウムシリケートのような生成物からできるトベルモライトのようなコロイド状の粒子が、水セメント比が小さいサンプルにおいて、多く生成することにより、そのコロイド状の粒子への吸着によって、比表面積が大きくなったのではなかろうか。次に、図3の吸着等温線を用いて得た細孔分布について、吸着側の等温線から得たものを図5、6に、脱着側の等温線から得たものを図7、8に示す。ここで、縦軸が $\Delta V_p/\Delta R_p$ のものは面積分布を表し、 $\Delta V_p/\Delta \log(R_p)$ のものは、体積分布を表している。これらは、着目する点が吸着表面なのか、吸着容量なのかで使い分ける必要がある。これを見ると、曲線の形はほぼ同じであるが、どの図も wc32 のサンプルの方が吸着量が多い（図中の波線）。ただ、吸着側から得た体積分布（図6）と脱着側から得た体積分布と（図8）を比較すると、図6では、細孔径が大きくなるにつれて、体積率も大きくなる傾向が見られるのに対し、図8では、細孔径が 2nm の細孔が体積率では最も高くなるという傾向がでていいる。吸着側、脱着側から求めた細孔分布が異なる原因としては 2.2 で述べたように細孔内でのメニスカスのでき方が異なるからではないかと考えられる。一般に、吸着側から求めたものは、細孔全体の分布を、脱着側から求めたものは、インクボトル型細孔の径の分布を表すといわれている。

5. 今後の課題

本研究では、木全らの行ったコンクリート中の水分拡散実験の、より正確な値を求めることが今後の課題である。コンクリート中の水分の浸透率は間隙中の湿度状態によって変化する

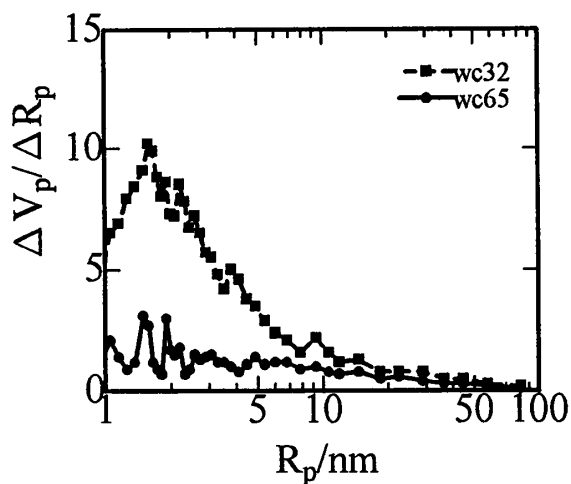


図5 吸着側から得られた細孔分布
(面積分布)

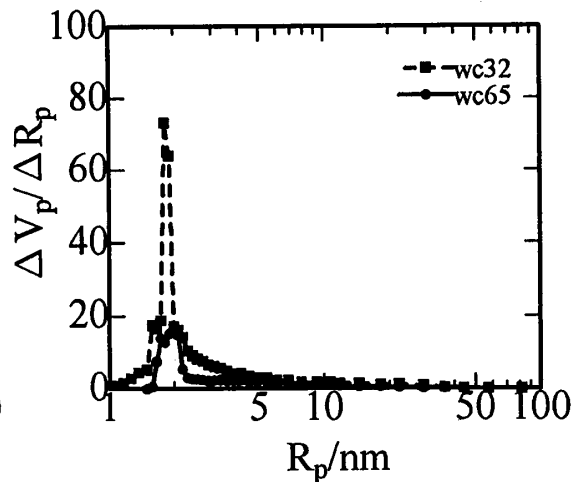


図7 脱着側から得られた細孔分布
(体積分布)

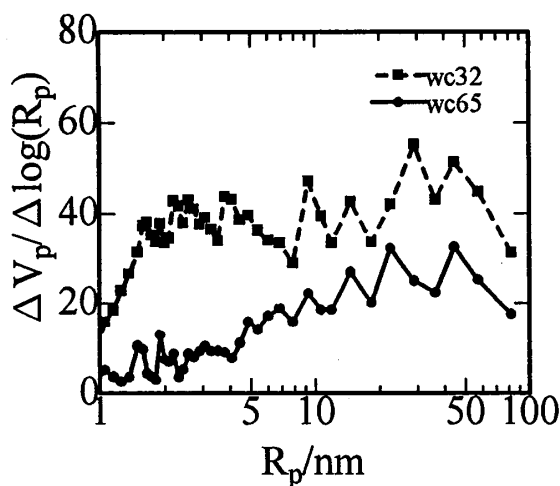


図6 吸着側から得られた細孔分布
(面積分布)

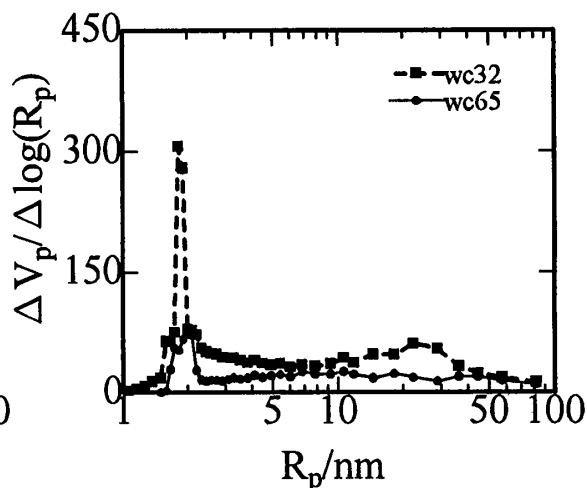


図8 脱着側から得られた細孔分布
(体積分布)

間隙が低含水状態の時ほど水分が流れにくくなる理由として、間隙中に流れ込む水分が固体表面に吸着してしまうために、見かけ上、水分が流れにくくなるためであると考えられる。このような理由からも、吸着量の測定方法及びその実験の有効性を検討する必要がある。また、吸着に伴う吸着熱の測定、インクボトルのような吸着メカニズムのモルタルへの応用、吸着水の考慮した透気係数と相対湿度の関係を求めることを目標としている。

6. 参考文献

- 1) 木全博聖：不飽和コンクリート中の水分移動に関する研究，名古屋大学修士論文
- 2) 近藤精一，石川達雄，安部郁夫共著：吸着の科学，丸善株式会社，1991
- 3) 仲井和之：ガス吸着法による細孔分布測定，JOURNAL OF the Japan Society of Colour Material, pp708-712, 1997.8
- 4) W. チェルニン著，徳根吉郎訳：建設技術者のためのコンクリート化学，技報堂，1964