

論文

[1106] ALCの平衡含水率と凝固点降下

正会員○多田眞作 (テキスト)

1.はじめに

良く乾燥した材料でも、外気の相対湿度に応じて一定の水分を保持することができ、これが平衡含水率と呼ばれ相対湿度の関数となることは良く知られている。この事実は、材料中に保持される水分の化学ポテンシャルが何らかの理由で自由水よりも低下し、相対湿度が100%以下の空気と釣り合って蒸発しないことを示している。温度 T 、圧力 P 、体積 V の水蒸気1モルを、等温可逆的に圧縮し、その温度での飽和蒸気圧 P_s に到るまでの仕事 W は、 R をガス定数として次式で表される。

$$w = - \int_P^{P_s} V dp = RT \int_{P_s}^P \frac{dP}{P} = RT \ln(P/P_s) = \mu_g, \quad (1)$$

この仕事 W は気相水分の化学ポテンシャルを示すが、平衡状態では気相水分の化学ポテンシャル $\Delta\mu_g$ は平衡状態にある材料中の水分の化学ポテンシャル $\Delta\mu_l$ に等しいことから、 $RT \ln(P/P_s)$ は材料中の水の化学ポテンシャルをも表現する。ここで $P/P_s \times 100$ は相対湿度に等しい。

この場合、 $RT \ln(P/P_s)$ は負の値であり、等温の自由な水(バルクな水)からの低下量を示すことになる。つまり $\Delta\mu_l$ は、この様な材料中の水が、自由水に対して潜在的に可能な仕事量を表す。従って相対湿度によって変化する材料の含水率を求めること、つまり平衡含水率曲線を求めることにより、材料の含水率とその水分のもつエネルギーの関係を知らることができる。

昨年度はALCの凍結挙動を検討し、吸着水の凝固点降下を実測した[1]。そこで観察された吸着膜厚に応じた凝固点降下は、固体表面からの力によって水分子の化学ポテンシャルが低下しているためと考察されたが、立証するに到らなかった。本年度は平衡含水率曲線を利用してALC内の水分の凝固点降下を理論式を導き、昨年の実測値との対応について検討した。そして平衡含水率曲線の測定が、ALCの凍害をはじめコンクリートと水分に関わる諸問題に広く応用できることを示すことを目的とした。

2.平衡含水率曲線の測定結果と考察

2.1測定装置

従来より平衡含水率曲線の測定には長時間を要し、材料によっては数カ月にも及ぶこともあった。この間に材料側には材令や炭酸ガスによる細孔構造の変化があり、装置側でも長時間一定の相対湿度を保持することには困難が多かった。また測定者により、平衡状態の判断がまちまちになるという問題もあった。そこで相対湿度発生法として乾燥空気と飽和空気を任意に混合できる分流法を採用し、1~98%の広い範囲の相対湿度発生を可能にすると共に、常に10リットル/分の調和空気を流出させて材料の平衡時間を短縮を図った。材料の重量変化については電子天秤の出力をコンピュータで計測し重量変化速度から平衡を自動的に判定した。さらに平衡が確認された後、次の相対湿度のステップに自動

的に移行するために、コンピュータで流量比の補正計算を実行した後、D/Aコンバータを介して質量流量計を制御した。パソコンはアップル社MacintoshIIcxでグラフィック言語LabVIEW2.0によりプログラミングを行なった。この自動測定システムのダイアグラムを図1(A)に示す。

このシステムにより測定が自動化されたばかりでなく、吸着平衡にいたる時間が短縮され、平衡の判定も機械による一定のアルゴリズムに基づくため標準化が可能になった。またこの装置の相対湿度発生精度を、光学式精密露点計で較正したバイサラ相対湿度計を用いて調べたところ、図1(B)に示すように広範囲の相対湿度領域で±1%以内の良い一致を確認できた。

2.2測定結果と考察

上記のシステムを利用し、測定温度20°CでALCの測定を行なったところ、吸脱着で2週間を要した。エアドライヤにモレキュラーシーブを併用することにより、-70°C以下の露点温度の乾燥空気が得られるばかりでなく、導入空気中の炭酸ガスを除去できるので試験中の試料の炭酸化を防止することができる。その結果を図2に示す。

このような曲線は固体表面の親水性や比表面積、細孔分布などの要因で決まるものと思われるが、ここでは固体表面からの力を重視した、Frenkel-Halsey-Hillの理論式を基に検討を行なった[2]。吸着水の膜厚を t とすれば $\Delta\mu$ と t の関係は

$$\Delta\mu = RT \ln P/P_s = -A/t^n \quad (2)$$

と表すことができる。ここで A 、 n は定数、また吸着水膜の統計的厚み(Statistical thickness) t は、吸着量 V をBET比表面積 S で除して得られるものである。これは、水分子の化学ポテンシャルの低下の要因が、主として v an der Waals力であることを主張するものにほかならない。式(2)の対数を取ることでより次式が得られる。

$$\ln\{-\ln(P/P_s)\} = \ln(A/RT) - n \ln(V/S) \quad (3)$$

この式に基づき、別に求めておいたBET比表面積 S の値 (ALCの場合では $20\text{ m}^2/\text{g}$) を用い、平衡含水率の測定から得られる相対圧 P/P_s と吸着量 V の値をプロットすれば、図3示すように A と n をそれぞれ33.25、1.75と求めることができる。

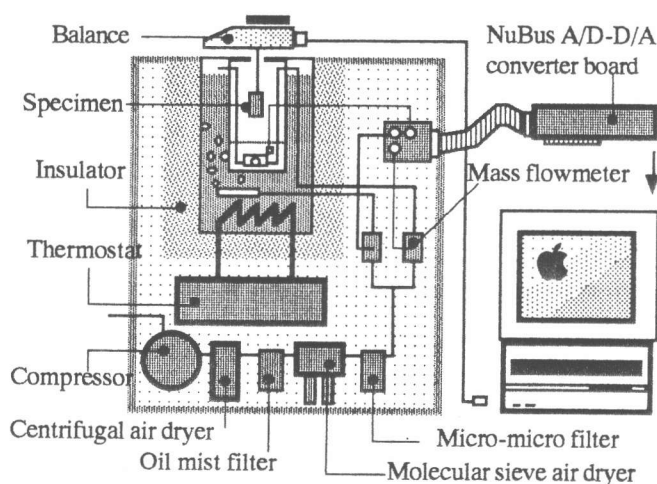


図-1(A) 平衡含水率自動測定システム

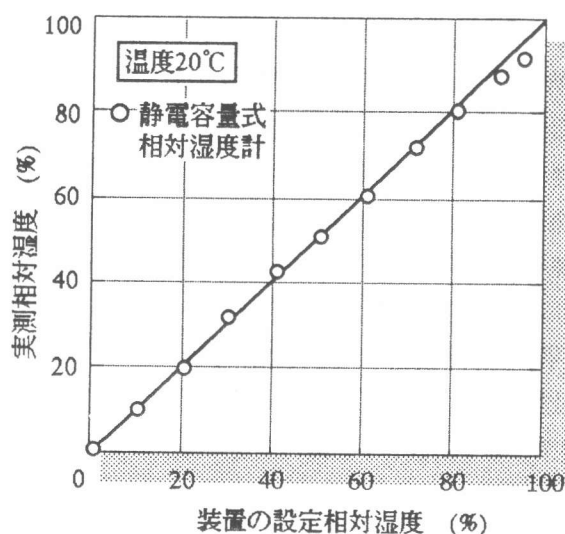


図-1(B) 相対湿度発生装置の精度の検証

3. 平衡含水率曲線の凍結現象への応用

3.1 凝固点降下の理論式

以上の検討は等温条件における化学ポテンシャルの変化に関するものであったが、温度変化によっても化学ポテンシャルは変化する。

自由な純水の凝固点の温度 T_0 を基準として、等圧条件で温度 T に変化するとき、化学ポテンシャルの変化量は

$$d\mu = -s dT \quad (4)$$

であたえられる。ここで s は部分モルエントロピーである。エンタルピー変化が温度に依存しないものと仮定し、(4)式を積分して次式を得る。

$$\Delta\mu = (T - T_0) \Delta H / T_0 \quad (5)$$

ここで ΔH は部分モルエンタルピーで、 $s = \Delta H / T_0$ の関係を用いた。従って(2)式と(5)式から統計的吸着膜圧に対応する凝固点降下を表す式が次のように得られる。

$$T - T_0 = -AT_0 / t^n \Delta H \quad (6)$$

この式は凍上モデルにおけるKurodaの式と同系のものである[3]。ここで用いた定数は、20°Cで測定された平衡含水率曲線から得られたものであり、本来0°Cで測定された平衡含水率曲線の結果を使用すべきところである。しかし平衡含水率曲線の温度依存性は小さいので、定数の値の違いは無視できると考えている。

3.2 測定結果と考察

既報において、相対湿度66%から98%の範囲で試料を平衡状態にし、吸着水膜の厚さを変化させたALCの低温示差走査熱量分析(DSC)の結果を報告し、図4に示す結果を得ている。また図3から求めた定数を(6)式に使用し計算を行なうと図5のようになる。この理論式は、DSCの測定で得られた第二ピークの凝固点の測定値に良く一致している。

統計的吸着膜厚 t は、2分子層の厚みに近づくに従い急激に凝固点を降下させる。そのため図4の第二ピークのようなステップ的な変化が生じるのであろう。

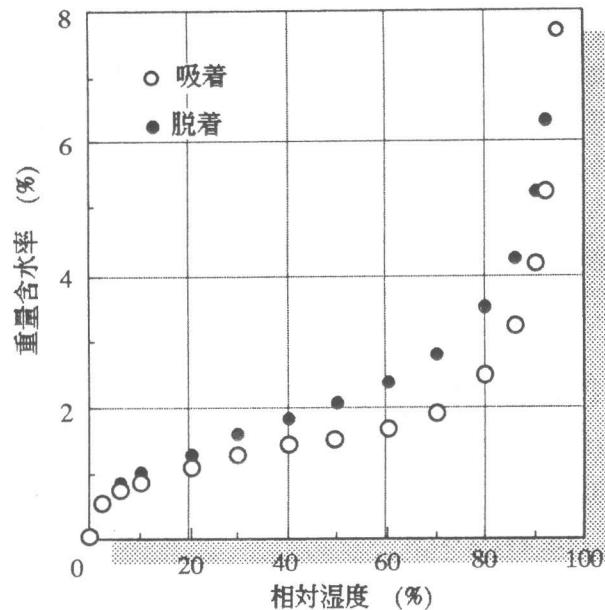


図-2 ALCの平衡含水率測定結果

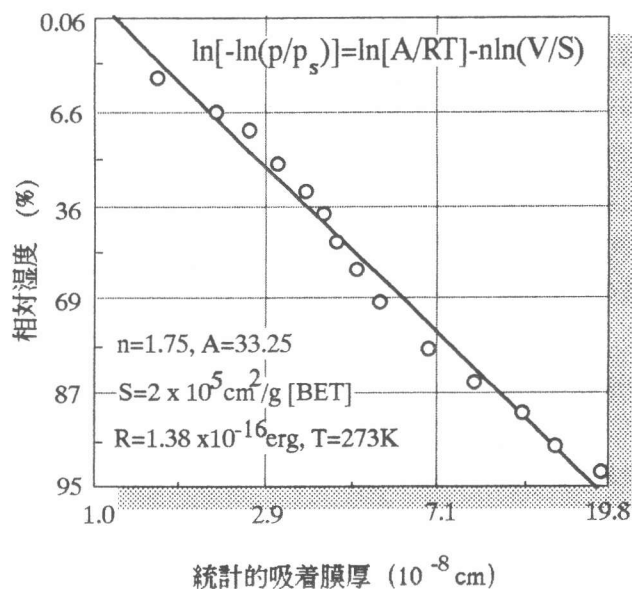


図-3 相対湿度と統計的吸着膜厚の関係

第一ピークのみかけの凝固点降下の測定値は理論値とは明らかに一致しない。その理由は、この温度域では、核生成に関わる要因、温度降下速度に関わる要因等が過冷却をもたらしているためであろう。逆に、-35°C以下の過冷却が生じないといわれる温度域では[4]、固体表面の影響による凝固点降下が支配的であることが示されたと思われる。

4.まとめ

(1)建築材料の平衡含水率曲線を高精度自動測定する装置を開発し、ALCについて測定を行なった。

(2)平衡含水率曲線の測定結果をFrenkel-Halsey-Hillの理論式にあてはめ、定数を求めた。

(3)化学ポテンシャルの温度による低下と、平衡状態を保つことのできる水膜の厚みとの関係から凝固点降下の理論式を導いた。DSCによる実測値との対応は、DSCの第二発熱ピークに対応する-35度付近で非常に良かった。

(4)ALCの平衡含水率曲線の測定は、凍害等の水分特性の検討に有効に利用できる。

[謝辞]

日本大学生産工学部笠井芳夫教授には貴重な助言を賜った。記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 多田眞作、ALCの空隙構造と凍結挙動、コンクリート工学論文集、Vol.2、No.5、PP95-103、1991
- 2) Badman, R.: Stockhausen, N., Setzer, M. J.: The statistical thickness and the chemical potential of adsorbed water films, J. Colloid Interface Sci., Vol.82, No. 2, PP534-42, 1981
- 3) Kuroda, T.: Theoretical study of frost heaving - Kinetic process at water layer between ice lens and soil particles, Proc. 4th Int. Symp. Ground Freezing, Vo.1.1, PP. 39-45, 1985
- 4) Angell, C. A., : Water: A Comprehensive Treatise, Edited by F. Franks, Plenum, New York, Vo.7, PP. 1 - 81, 1982

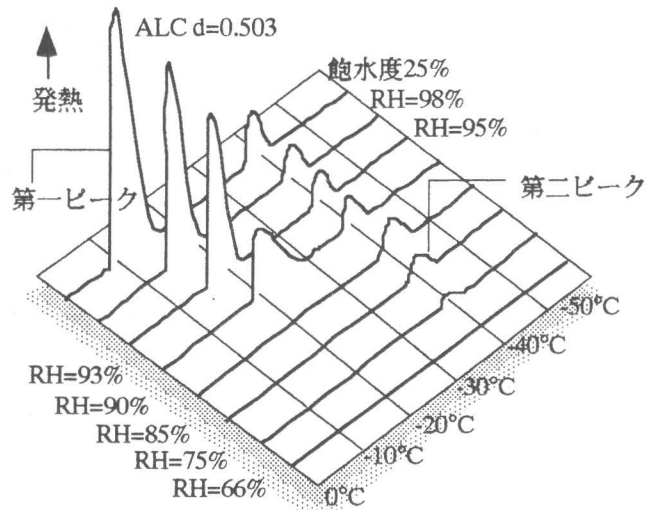


図4 低温DSCによるALCの凝固点測定

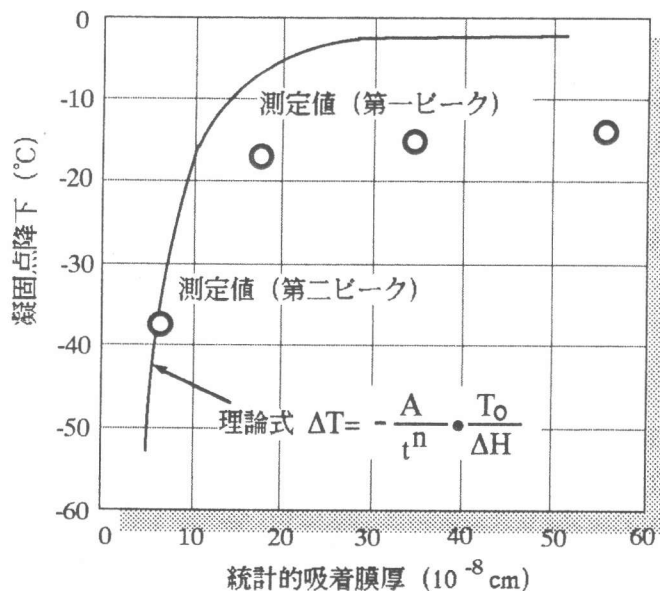


図5 凝固点降下の理論式と実測値の関係