

論文 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

深堀伸一*¹・氏家大介*²・大下英吉*³

要旨: コンクリート内部の水分移動現象に細孔壁面への水分の吸着・脱着現象を考慮するために質量法による吸脱着量測定試験装置を製作し、セメントペーストに吸着・脱着した水分量を実験的に求めた。この実験によって得られた測定結果をもとに時間-吸脱着速度の関係を導き、セメント系材料中の微細空隙壁面への水分の吸脱着性状を定量的に評価した。

キーワード: 吸着, 脱着, 水分移動, 吸脱着速度

1. はじめに

コンクリートは多孔質透水性材料であるため、長い年月が経つとひび割れやミクロの空隙より外部の物質が浸透する。こうした各種物質は、水を媒体としてコンクリート内部を移動すると考えられる。塩害といった劣化現象は、その移動物質が原因で引き起こるとされている。またコンクリート内部の水分移動は、乾燥収縮やひび割れを発生させる原因となる体積変化をもたらす要因の一つと考えられている。これらのことから、コンクリートの性質を低下させるあらゆる劣化現象に、水分の移動現象が関連していると言っても過言ではない。したがって、内部に有する水分量とその水分移動の挙動を知ることがコンクリートの応力特性を解明する上で非常に重要である。

セメントペーストは結合材としての重要な役割だけでなく、その保有する毛細管空隙が水分の移動経路の役割も果たしている。セメントペーストの有する空隙の毛管径は μm ~ nm と微小であるため、比表面積は非常に大きいにもかかわらず、従来のコンクリート内部における水分の移動現象に関する研究では、その空隙の面積の影響を無視して考えている。しかし、

比表面積の大きさを考えてみても、細孔内を移動する水分に細孔壁が、大きな影響を及ぼしていることは明らかである。したがって、細孔内の水分移動現象には、細孔壁による水分の吸着・脱着現象の影響が考慮されなければならない。しかしながら、吸着・脱着現象を水分移動に扱った研究は現在のところ少ない。このような現状を踏まえ、本研究ではコンクリート内部の水分移動現象に細孔壁面への水分の吸着・脱着現象を考慮するため、質量法による吸脱着量測定試験装置を開発し、セメントペーストに吸着・脱着した水分量を実験的に求めた。この実験によって得られた測定結果をもとに、時間-吸脱着速度の関係を導き、セメント系材料中の微細空隙壁面への水分の吸脱着性状を定量的に評価した。

2. 実験概要

2.1 吸脱着量測定試験機の開発

本研究で開発した吸脱着量測定試験機は、吸着・脱着する水分量の質量変化を、石英スプリングの伸縮に置き換えて測定する質量法吸脱着試験機である。この測定試験機の概略図を図-1に示す。

*1 中央大学学生 理工学部土木工学科 (正会員)

*2 中央大学大学院 理工学研究科 土木工学専攻 (正会員)

*3 中央大学助教授 理工学部土木工学科 工博 (正会員)

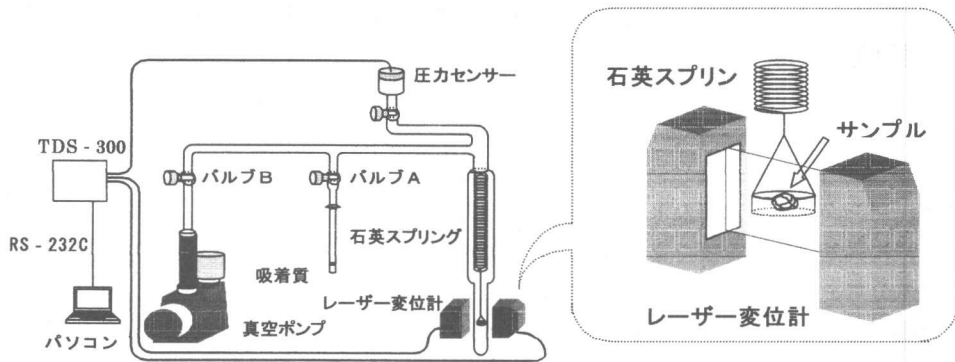


図-1 吸脱着量測定試験機

石英スプリングは極めて感度が良く、また繰り返し使用してもその信頼性が高いことから、本実験では感度 1mm/mg 、最大荷重 400mg の石英スプリングを使用した。石英スプリングの伸縮は、吊るされたバスケットの上下する距離をレーザー変位計で読取った。

1) 実験理論

吸脱着する水分量は与えられた蒸気により異なる。真空状態に蒸気圧を導入するとその水蒸気により湿度が上がるため、セメントペーストに水分が吸着し質量が増加する。一方、吸着している水分を真空排気し蒸気圧を下げると脱着現象が生じ、質量は減少する。本実験ではこの蒸気圧を試験装置に設けられたバルブA・Bでコントロールすることにより、吸脱着試験を行う。吸着量測定試験では、蒸気圧により上昇した湿度によって、水分がセメントペーストに吸着し始めて平衡状態に至るまでの過程における、水分の質量変化と所要時間との関係を求めた。脱着量測定試験では真空排気し、ある蒸気圧を設定したときから平衡状態になるまでの脱着量の質量変化と所要時間との関係を同様に求めた。

2) 実験方法

試験機内にサンプルであるセメントペーストを石英製のバスケットに入れ石英スプリングに吊るし、吸着した水分を取り除くため前処理として熱を加え真空排気する。試験機内は高真

空状態であるため、飽和蒸気圧 (25.5Torr , 25°C) の状態にある水蒸気は、バルブAを開放すると圧力差により試験機内に流れ込む。本実験の吸着量試験では、バルブAを開閉することで導入する水蒸気を調節して蒸気圧を変化させ、セメントペーストに水分を吸着させる。蒸気圧は飽和蒸気圧を5等分に分けた量を与え、その各段階について吸着量測定試験を行う。このとき5段階に分ける理由は、蒸気圧の違いによって吸着する水分量の変化を調べるためである。脱着量測定試験では、真空排気をバルブBで調節し、吸着試験同様、各蒸気圧における脱着する水分量の変化を測定する。

3) 実験パラメータ

前処理条件は、真空度を 10^{-3}Torr 、処理温度は 100°C とし、吸脱着量測定試験時の装置の環境温度は 25°C とした。また吸脱着量測定試験の各段階において与える蒸気圧はそれぞれ 5.1 、 10.2 、 15.3 、 20.4 、 25.5Torr である。

本実験のサンプルは、セメントペーストで作られた $\phi 5 \times 10\text{cm}$ の円柱供試体（普通ポルトランドセメント、材齢 28 日、水中養生）を割裂し、中心部より任意に選んだ破片を使用した。水セメント比の違いによって吸脱着する水分量は変化すると考え、本実験では水セメント比 30%、40%、50%、60% の 4 サンプルについて吸脱着量測定試験を行った。各サンプルの質量は $15\sim 20\text{mg}$ である。

3. 実験結果と考察

3. 1 吸着量測定試験結果

本実験により得られた各サンプルの吸着測定試験結果を図-2~5に示す。

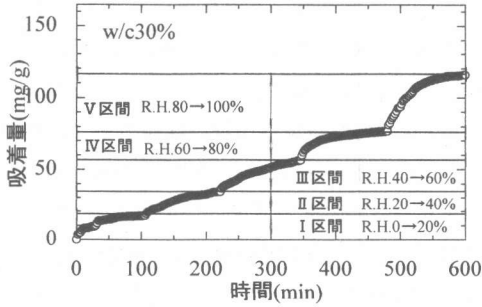


図-2 w/c30%単位質量あたりの吸着量

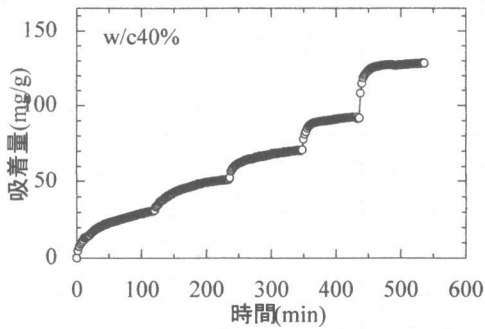


図-3 w/c40%単位質量あたりの吸着量

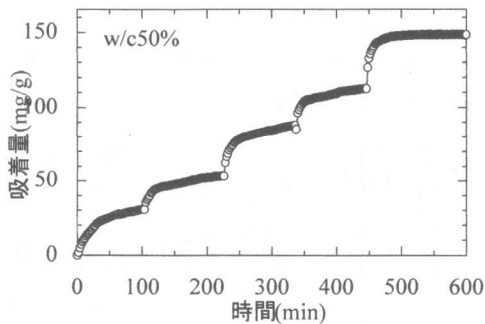


図-4 w/c50%単位質量あたりの吸着量

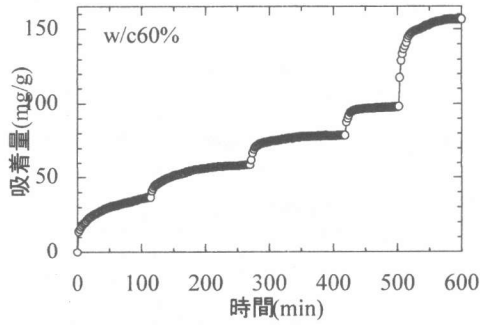


図-5 w/c60%単位質量あたりの吸着量

これらは単位質量当たりのセメントペーストに吸着する水分量の変化と所要時間の関係を、各水セメント比ごとに表したものである。どの図の吸着反応曲線も、類似した曲線カーブを描いていることがわかる。このとき水セメント比30%、40%、50%、60%における吸着した水分量はそれぞれ、118.45(mg/g)、128.51(mg/g)、148.56(mg/g)、156.61(mg/g)、となった。これら測定結果より、どの図の吸着反応曲線も、水セメント比が大きくなるのに伴って吸着する水分量も増加することがわかる。これには比表面積が大きく関係しており、比表面積は水セメント比が大きくなるにつれて、細孔量が増加しその比表面積は広くなるため、吸着できる水分量が増加するものと考えられる。

測定試験の手順から吸着反応曲線を図-2に示すようにI~V区間に分割し定義する。これらの区間において、吸着試験では相対湿度(R.H.)を20%づつ上がり、最終的にV区間では相対湿度100%まで到達する。これら5つの区間を比べると、吸着した水分の増加量に差が生じている。V区間での吸着量が最も多く、次いでI区間であるが、II、III、IV区間を比べると、増加量にあまり差がでていないことがわかる。

3. 2 脱着量測定試験結果

本実験により得られた各水セメント比における脱着量測定試験結果を、吸着量測定試験と同様、単位質量当たりのセメントペーストから脱着する水分量の変化と所要時間の関係を表した

ものを図-6~9に示す。

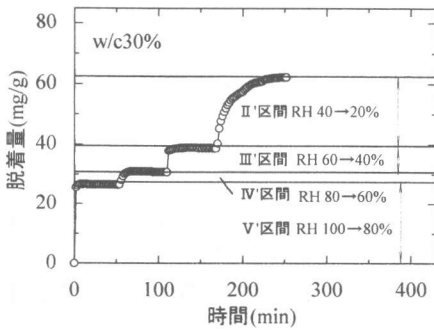


図-6 w/c 30%単位質量あたりの脱着量

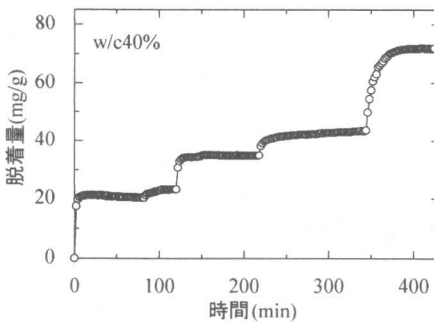


図-7 w/c 40%単位質量あたりの脱着量

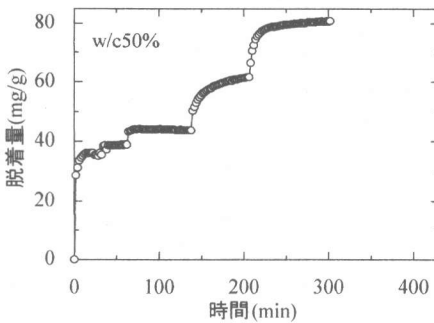


図-8 w/c 50%単位質量あたりの脱着量

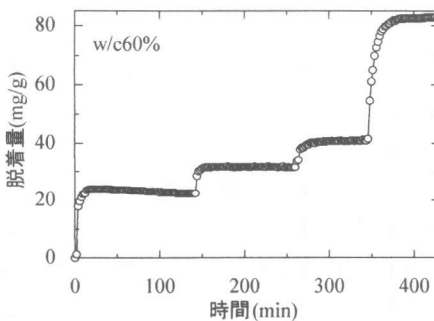


図-9 w/c 60%単位質量あたりの脱着量

脱着量測定試験におけるそれぞれの手順から、脱着反応曲線を図-6に示すようにV', IV', III', II'区間に定義する。これらの区間では吸着試験とは逆に、相対湿度100%の状態下にあるサンプルを、V'区間では100→80%, IV'区間80→60%というようにIII'・II'区間についても20%づつ減少させた。若干の測定時間に差が生じてしまっているが、各サンプルとも脱着反応曲線の曲線カーブは類似している。水セメント比30%, 40%, 50%, 60%における脱着する水分量はそれぞれ62.22(mg/g), 71.92(mg/g), 80.78(mg/g), 82.98(mg/g)となり、水セメント比が大きくなるのに伴い脱着する水分量は増加を示した。

どの水セメント比のセメントペーストについてもV', II'区間で非常に脱着量が多く、IV', III'区間で少ないことがわかる。さらに吸着過程と脱着過程の各区間における水分量の変化を比較する。同一区間において吸着する水分量と脱着する水分量の差が大きく開いているのは、II, II'区間およびV, V'区間で、それぞれ脱着過程および吸着過程の方が変化する水分量は大きい。これはV, V'区間では、水分子同士の化学吸着力が強く、水分子が脱着しにくいいため、吸着する水分量の方が大きくなると考えられる。II, II'区間では、脱着過程において細孔内で形成されていたメニスカスが消滅し、細孔壁の表面を水分が拡散し、脱着し易くなっているため脱着過程で水分量の変化が大きいと考えられる。ここで、II, II'区間について図-10を用いて考察する。

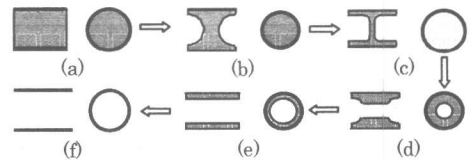


図-10 細孔内における脱着モデル

図-10は細孔内における水分の脱着モデルを示しており、(a)~(f)はメニスカスの変化を表している。各過程の左図が細孔の軸方向に

における細孔断面で、右図が軸方向と垂直方向における細孔断面である。(a)の湿潤状態からバルク水が減少し始め、(b)を経てメニスカス形成限界状態である(c)に至る。この状態から(d)になると細孔内では水分は表面拡散が生じ、水分移動量が増加する。したがって、II'区間におけるメニスカスは、図-10において(c)→(d)過程により表されるため脱着が起きやすいわけである。

4. 吸脱着速度について

3章の実験結果において、どの水セメント比のセメントペーストにおいても、試験開始30分前後までの曲線の傾きは、30分以降の傾きに比べて明らかに急激であり、その後、緩やかになっている。一方、脱着量測定試験の各グラフの曲線は、同様の傾向を示しているが、急激な変化率の違いは試験開始10分前後までと、吸着過程に比べ平衡状態になるのが早い。これは単位時間あたりの吸着量と脱着量の変化率が、時間が経つとともに異なることを意味している。

そこで本研究では、水分移動減少を詳細に捉えるため、吸脱着量測定試験により得られた結果から吸脱着速度を求める。図-11に吸脱着速度と時間の関係を示す。

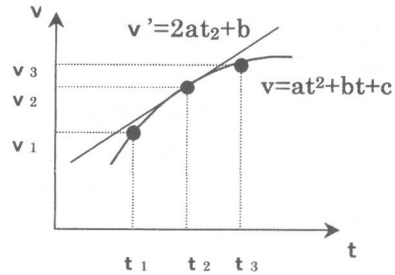


図-11 速度近似

図-11において、変化率は曲線の任意の点での傾きであると考え、連続する任意の3点を通る2次関数の曲線を、吸着量 v と時間 t で近似式に置き換え、この式を時間で微分し、吸脱着速度式が得られる。これに中点の時間を代入して得られる値が、中点における吸脱着速度である。

以上のことから、II、III、V区間について導いた吸脱着速度を図-12~14に示す。

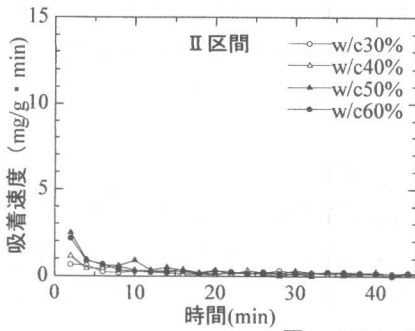


図-12 II、II'区間の吸脱着速度

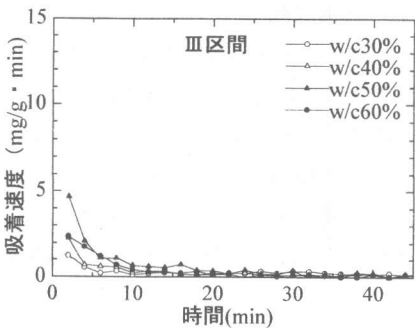
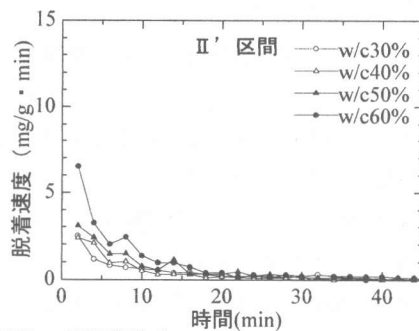
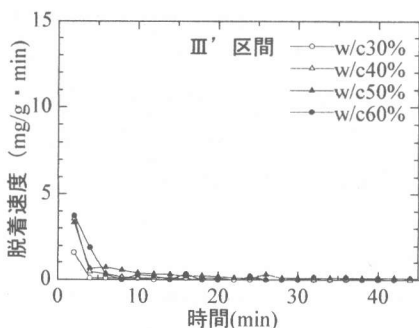


図-13 III、III'区間の吸脱着速度



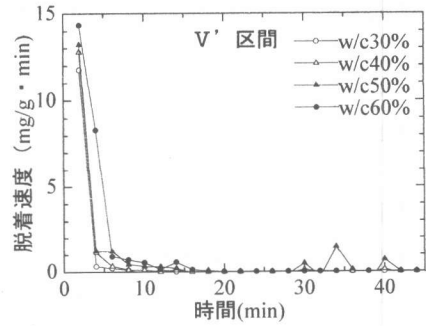
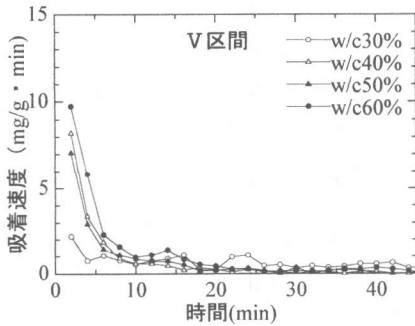


図-14 V, V'区間の吸脱着速度

選んだ3つの区間はそれぞれ特徴のあるものとした。

図-12において、II, II'区間の最大吸脱着速度を比較すると、どの水セメント比においても脱着速度の方が速いことがわかる。これは、II, II'区間では細孔壁面の表面で水分拡散が生じているためであると考えられる。また、速度変化が0に近い状態に至るまでの時間が脱着過程のほうが遅いことがわかる。これは、脱着現象が長く続いていることを表しており、V, IV, III区間では吸着水が脱着しにくい状態にあったためであると考えられる。

図-13において、III, III'区間では最大吸脱着速度に大きな違いはみられなかった。これは、吸着過程と脱着過程において、反応する水分子の状態が同じであるためと思われる。

図-14においてV, V'区間を比較すると、最大吸脱着速度は、どの水セメント比においてもV'区間の脱着速度の方が速いことがわかる。これは、サンプルの表面に吸着している水分が脱着しやすい状態にあるためと考えられる。また、速度変化が0に近い状態に至るまでの時間は、脱着過程の方が速いことがわかる。これは、表面の水分が脱着した後は、細孔内の水分は細孔壁と強く吸着しているため、非常に脱着しにくい状態になることを表している。

5. まとめ

質量法による吸脱着量測定試験装置を開発し、セメントペーストに吸着・脱着した水分量を実

験的に求め、吸脱着速度を導いた。それにより得られた結果を以下に示す。

- ①セメントペーストは、水セメント比が大きくなるに伴ない、吸脱着する水分量が増加する。
- ②相対湿度 20~40%の区間では、最大吸着速度より最大脱着速度が速く、速度変化が0に近づく時間が脱着過程の方が長い。
- ③相対湿度 40~60%の区間では、吸脱着する水分の変化量も脱着過程の方が大きく、最大吸着速度と最大脱着速度の差は少ないが、吸着する水分量は脱着する水分量より大きい。
- ④相対湿度 80~100%の区間では、最大吸着速度より最大脱着速度が速く、速度変化が0に近づく時間が吸着の方が長い。

6. 謝辞

本吸脱着量測定試験機を開発するにあたり、大阪教育大学、石川達雄教授ならびに神鳥和彦助教授から貴重なご意見とご指導を戴きました。深く感謝致します。

7. 参考文献

- (1)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）
- (2)氏家大介、中本敦、大下英吉：セメントペーストの微細空隙内における水の吸脱着に関する研究、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.21, No.21, pp.817-822,1999