

# 論文 多孔質材料のメソ細孔と水分由来の体積変化挙動との連関

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種の多孔体は, 飽水状態からの水分脱着と引き続き吸着時に, 体積変化の極小値とヒステリシスを示す。この主原因であるメソ領域の細孔の形状および分布状態を超高分解能 SEM 等により解析した。多孔質ガラスおよび稚内層珪藻頁岩焼成建材は, メソ領域の細孔が明瞭に観察され, これらが体積変化を支配するメソ領域の細孔であると推定された。一方, ALC についてはこれらの対応が困難であった。細孔分布関数と単純な力学モデルを用いて, ALC の相対湿度 90%付近の特異な収縮と膨張の挙動を説明できた。

**キーワード**：ALC, 多孔質ガラス, 珪藻頁岩, ケルビン式, メソ細孔, 体積変化

## 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<sup>1),2)</sup>。

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を持っている<sup>3)</sup>。セメント・コンクリートと同様に, 水分に起因する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, 構成相および化学組成の面で, 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。

著者らは前報<sup>4)</sup>において, ALC とその比較材料として多孔質ガラス, 珪藻頁岩焼成建材を用いて, 飽水状態からの各湿度における体積変化挙動を解析した。その結果, いずれの試料においても脱着時と吸着時では, 体積変化にヒステリシスが生じること, 相対湿度 60%以上の領域で極小値が見られることを報告した。さらにこの極小値

のピークを与える湿度は, メソ領域の細孔とケルビン式によって直接関係づけられることを明らかにした。しかしながら, 水銀圧入法の測定あるいはケルビン式を用いた解析では, 細孔を円管状と仮定したものであり, 実在の細孔形状およびその分布状態と体積変化挙動との関係については推定の領域を出ていない。これらを明確にすることで, 水分による体積変化のメカニズムを解明できると考えられる。

本研究では, 前報<sup>4)</sup>と同じ多孔質材料を用いて, メソ細孔の形状に代表される細孔構造を, SAXS および高分解能 SEM 等を用いて明らかにして, 水分による体積変化挙動との関連を解明することを目的とした。さらに, 細孔構造が複雑な ALC については, 高湿度領域の体積変化挙動を, 細孔分布関数と単純化した力学モデルにて記述することを試みた。

表-1 多孔体 A の比重と CaO/SiO<sub>2</sub> 比

試料番号	絶乾比重	CaO/SiO <sub>2</sub> モル比
No.1	0.50	0.62
No.2	0.48	0.63
No.3	0.49	0.51

注) CaO/SiO<sub>2</sub> 比は蛍光 X 線分析による。

## 2. 実験方法

### 2.1 使用材料

前報<sup>4)</sup>と同じ多孔体を用いた。すなわち, 多孔体 A は ALC, 多孔体 B は, 多孔質ガラス (CORNING 社 VYCOR #7930), 多孔体 C は, 珪藻頁岩焼成建材である。多孔体 A すなわち ALC についてのみ, さらに細孔構造と体積変化挙動を明らかにする目的で, わずかに細孔構造の異なる 2 種類の試料を追加の検討対象とした。これら多孔体 A の組成・物性を表-1 に示した。ここで試料 No.1 は前

\*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)

報と同一の試料である。

## 2.2 電子顕微鏡観察

多孔体 B についてのみ、STEM (走査型 TEM, 加速電圧 200kV) 観察と UHR-SEM (超高分解能 SEM, 加速電圧 30kV, 蒸着なし) 観察を行った。ここで STEM 観察においては、試料前処理として、 $\text{Ga}^+$ イオンを用いた FIB (加速電圧 30kV) による薄膜化処理を行った。他の 2 種の多孔体については、イオンシニング装置にて断面を作成した後、FE-SEM (加速電圧 1.0kV, Os 2nm 蒸着) にて観察した。

## 2.3 X 線小角散乱測定 (SAXS)

多孔体 B について、SAXS により細孔構造の解析を行った。超低角度領域の測定は、(財) 高輝度光科学研究センターの放射光施設 (SPring8:BL08B2 ビームライン, X 線波長 0.15nm カメラ長 6050mm) において行い、その他の測定は通常の小角 X 線回折装置 (X 線波長 0.154nm カメラ長 515mm) を用いて行った。得られた 2 つの散乱強度データについて規格化を行い両者を合成した。

## 2.4 飽水状態を出発点とした各湿度における平衡時寸法および細孔分布

幅 40mm, 長さ 80mm, 厚み (多孔体 A : 10mm, 多孔体 B : 1.1mm, 多孔体 C : 4mm) の短冊形状の各試料を飽水させ、ここを起点とした各湿度における平衡時長さ (歪みゲージ法), および重量変化 (天秤) を 20℃にて測定した。相対湿度 11%にて脱着過程の測定を終了した後、吸着過程の測定を行い、相対湿度 97%にて測定を終了した。詳細な実験条件は前報<sup>4)</sup>に記載の通りである。多孔体 A の追加測定は、いずれも  $N=2$  で測定を行い、長さ変化率および含水率ともに平均値とした。同試料について、水銀圧入法による細孔径分布を測定した。

## 3. 結果

### 3.1 電顕観察結果

多孔体 A の ALC は、発泡剤に由来する粗大気泡、未反応の珪石粒子、トバモライト ( $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) の板状結晶と細孔から形成されている。これに加え、準結晶物質である C-S-H をも一定量含有する<sup>5)</sup>。前報<sup>4)</sup>において、筆者らは、乾燥・湿潤過程における含水率の著しいヒステリシスから、メソ領域の細孔はインクボトル形状であることを明らかにした。これに加えて、これらインクボトル細孔の入口が体積変化を支配するメソ細孔として作用している可能性を指摘した。これらを明らかにすることを目的として、多孔体 A の SEM 観察結果を図-1 に示した。ここで、図-1 (a) はトバモライト板状結晶の代表的な領域を、図-1 (b) では、板状結晶領域に島状に分布する不定形な粒子についての観察結果である。Mitsuda ら<sup>5)</sup>も ALC 中に、トバモライト

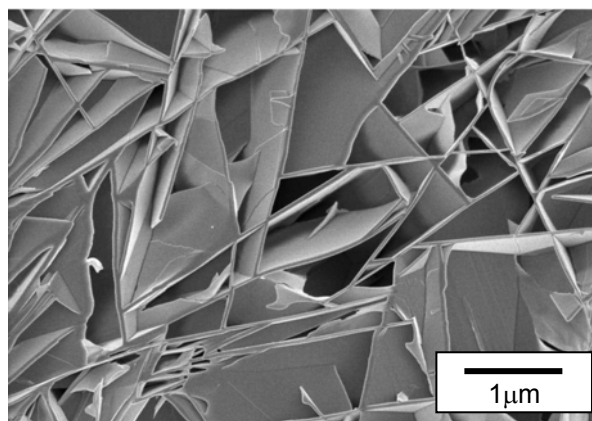


図-1 (a) SEM 観察結果 (多孔体 A)

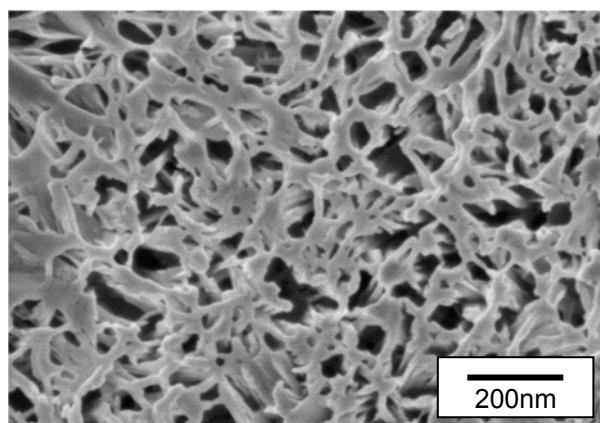


図-1 (b) SEM 観察結果 (多孔体 A)

の板状結晶に加えて繊維状の同様な粒子の存在を報告している。板状結晶に囲まれた空間をインクボトル細孔の胴部と考えると、板状結晶の交差部にインクボトルの入口に相当する細孔が存在すると考えられるが、断面の観察からは明瞭でない。一方、図-1 (b) より、不定形粒子の隙間は最大 100nm 程度であり、10nm 近傍の孔が多数観察される。

次に、多孔体 B 薄片の走査型 TEM 観察の結果を、図-2 に、粗砕して粉末状として超高分解能 SEM (倍率 100 万倍) により観察した結果を、図-3 に示した。図-2 より、ほぼ均一な径の球状粒子の存在が明瞭である。この写真の濃淡から二次元フーリエ解析を行った結果、31nm の周期構造があることが判明した。これらの球状粒子は、図-3 の SEM 写真に見られる球状粒子と直接対応していると考えられる。さらに、これら球状粒子間に空隙が観察され、数 nm から 10nm 程度の大きさの空隙として観察される。多孔体 B の多孔質ガラスは、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、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<sup>6)</sup>。骨格は単相のガラス相から成り、直径約 4nm のシャープな分布を持つ細孔からなる<sup>7)</sup>。本研究における走査型 TEM および SEM 観察結果から考

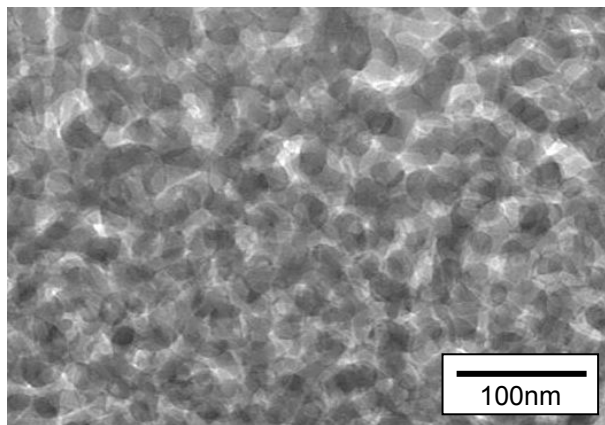


図-2 走査型 TEM 観察結果 (多孔体 B)

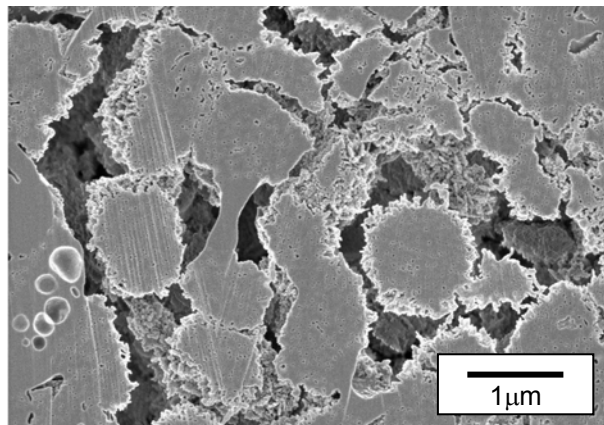


図-4 (a) SEM 観察結果 (多孔体 C)

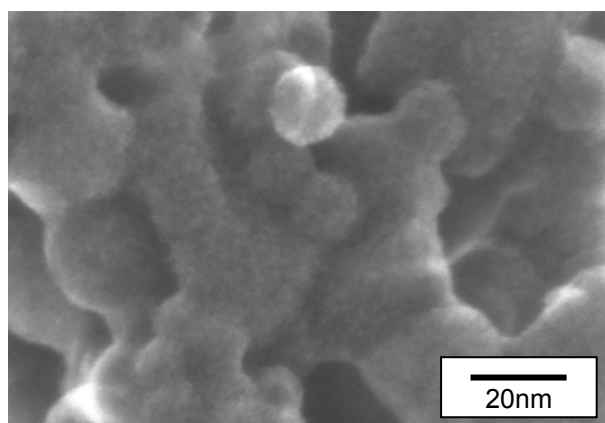


図-3 超高分解能 SEM 観察結果 (多孔体 B)

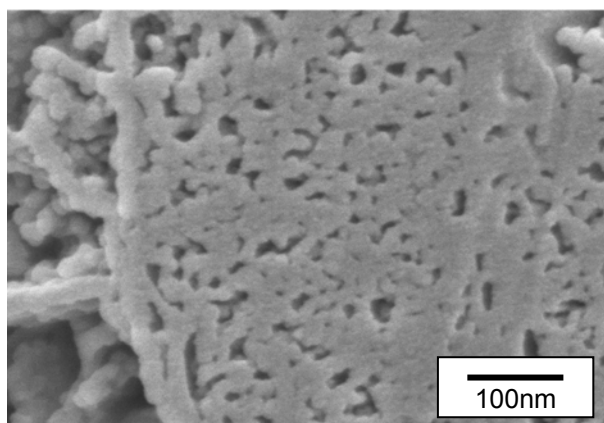


図-4 (b) SEM 観察結果 (多孔体 C)

えると、細孔の主体は球状粒子の粒子間空隙であると判断される。

次に、多孔体 C の SEM 観察結果を図-4 に示した。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、成形、焼成して得られる調湿性能を持つ建材である。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<sup>8)</sup>。ここで、図-4 (a) から、直径約 1 $\mu\text{m}$  の球状粒子とその凝集体が観察される。これら球状粒子の断面を高倍率で観察したのが、図-4 (b) である。これら球状粒子は直径約 20nm の小粒子が連結することにより構成され、その粒子間に比較的径の均一な不定形の細孔が存在している。その隙間は、数 nm から 10nm 付近と観察される。

### 3.2 SAXS

多孔体 B の SAXS 測定結果を図-5 に示した。 $q=0.18\text{nm}^{-1}$  に明瞭なピークと  $q=1\text{nm}^{-1}$  付近のブロードな肩の存在が明らかである。 $q=0.18\text{nm}^{-1}$  のピークは、36nm 周期の規則構造が存在することを示している。一方、 $q=1\text{nm}^{-1}$  付近のブロードな肩について、分布に周期性のない球状構造を仮定して、散乱強度の理論式<sup>9)</sup>を用いて構造径と径の分散を未知数としてフィッティングを行

い同時にプロットした。この時、球状構造の直径は 5.4nm、分散 50%と算出された。2つの曲線は良好なフィッティングを示しており、直径約 5.4nm に代表される何らかの構造が存在していることが推定された。前述の電子顕微鏡観察と考え合わせると、観察された 30nm の付近の球状粒子は、36nm の周期構造に、5.4nm の非周期構造はそれら球状粒子間の空隙に相当すると考えられる。

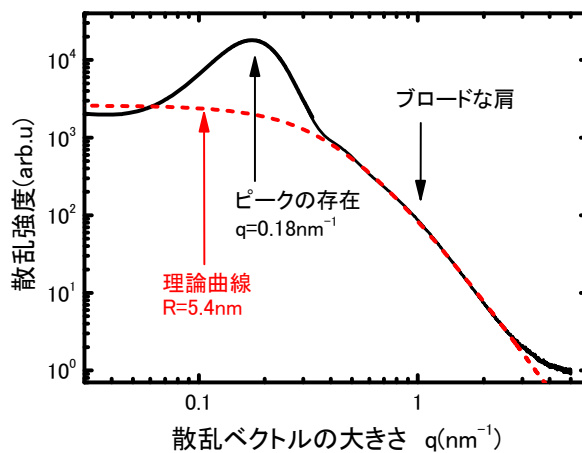


図-5 SAXS 測定結果 (多孔体 B)

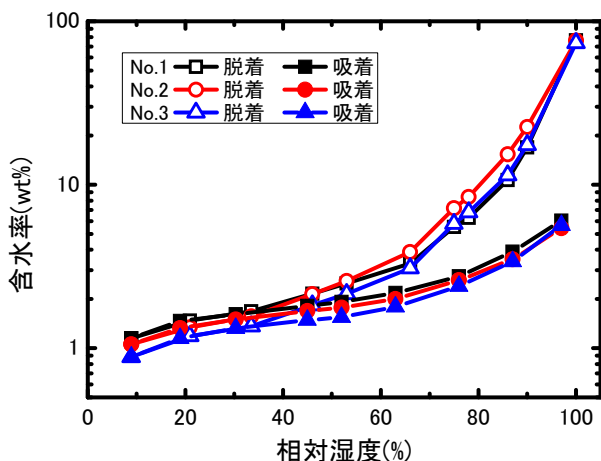


図-6 飽水開始平衡重量 (多孔体 A)

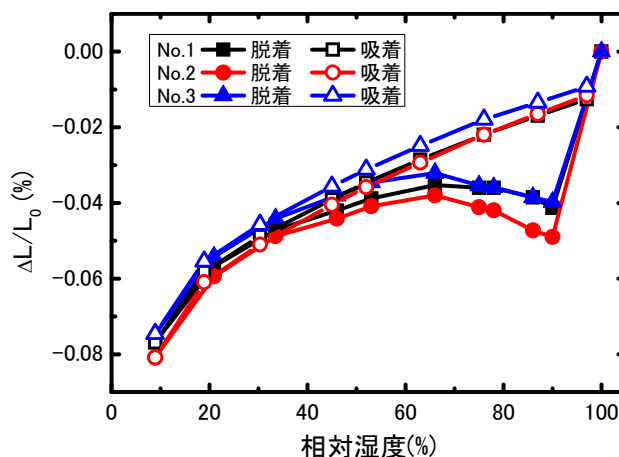


図-7 飽水開始平衡長さ (多孔体 A)

### 3.3 多孔体 A における飽水開始長さ変化

図-6, 7に, 多孔体 A の3種の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。なお, 試料 No.1 のデータは前報<sup>4)</sup>の再プロットである。なお, 図-6において, 低含水率領域での試料間の差異を明確にするために, 含水率は対数プロットとした。3種の試料において, 長さ変化, 重量変化ともに水分脱着過程と吸着過程で大きなヒステリシスを示している。試料ごとの差異を見ると, 試料 No.2 の相対湿度 90%での収縮量が大きいことが特徴である。

### 3.4 多孔体 A における水銀圧入法による細孔構造

図-8に多孔体 A の3種類の試料について, 水銀圧入法による細孔分布測定結果を示した。いずれの試料も2つのピークを持つ分布となった。試料 No.2 の  $10^{-8}$  m, すなわち 10nm 付近のピークが大きいことが特徴である。ここで観察された細孔構造の差異と, 図-7の長さ変化挙動の関係については次章にて考察する。なお, 試料 No.2 が試料 No.1 とほぼ同比重, 同組成でありながら, 細孔構造に差異が発生する理由については現時点で明確でなく, 今後の検討課題と言える。

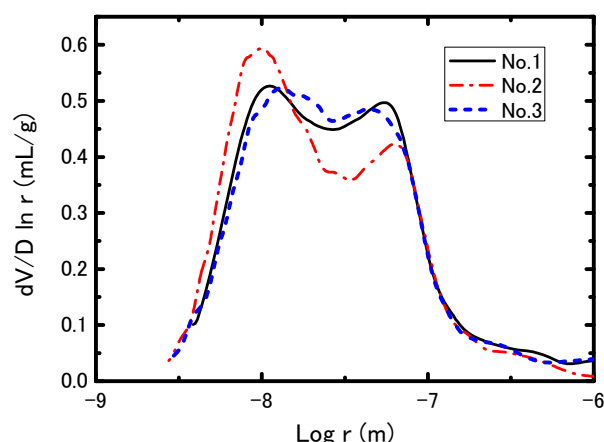


図-8 水銀圧入法による細孔径分布 (多孔体 A)

表-2 各多孔体のメソ領域の細孔半径 (モード径)

	多孔体 A (nm)	多孔体 B (nm)	多孔体 C (nm)
長さ変化極小値とケルビン式から算出 <sup>4)</sup>	10	2.6	4.8
機器測定細孔半径 <sup>*)</sup>	11	2.7	3.3

\*) 多孔体 A,C :水銀圧入法<sup>4)</sup> 多孔体 B :SAXS

## 4. 考察

### 4.1 電子顕微鏡観察結果と体積変化の関係

表-2に, 各多孔体の脱着時の体積変化挙動における高湿度領域の極小値を毛管凝縮によるものと仮定して, ケルビン式を用いて算出した細孔半径<sup>4)</sup>と, 機器測定にて得られた細孔半径 (モード径) を併せて示した。両者の間に非常に良い一致が見られる。

さらに電子顕微鏡観察結果を考慮すると, 多孔体 B および C の観察結果と表-2の細孔径がほぼ対応できると言える。これは多孔体 B および C が, ほぼ単一の細孔から成ることにも由来している。一方, 多孔体 A については, 電子顕微鏡観察 (図-1 (b)) において, 不定形粒子の隙間に半径 10nm 近傍の細孔の存在が認められた。

しかしながら, その組織が複雑なこと, および不定形粒子の量と分布が明確でないため, これら細孔が高湿度領域における体積変化挙動を支配していると断定はできない。

前報<sup>4)</sup>において ALC の細孔モデルとして, トバモライト板状結晶に囲まれた空間がインクボトル細孔として働き, その入口径が体積変化を支配する細孔として作用するモデルを考えた。本研究において, これらモデルの妥当性の確証は得られていないことは前述した。さらに, 図-1 (b)に見られる 10~100nm 付近の細孔が, トバモライト板状結晶の集合体を囲む形で存在して, この細孔を経由して液体が出入りする, すなわちトバモライト

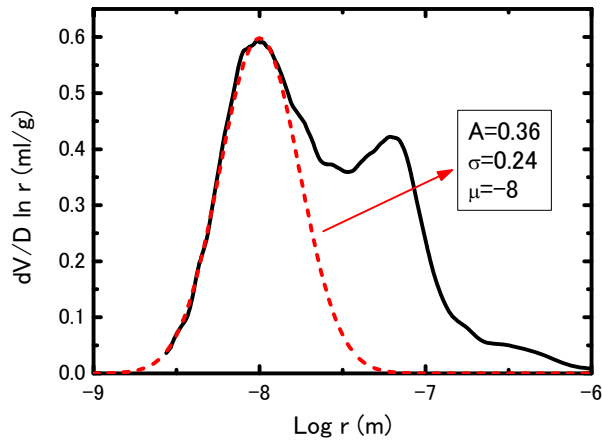


図-9 細孔径分布の対数正規分布関数による  
フィッティング (多孔体 A :No. 2)

板状結晶の大きな集合体が1つのインクボトル細孔として作用する、という考え方も可能である。この場合も体積変化挙動および水銀圧入法測定結果を説明できる可能性があるが、実証を含めてさらなる検討は必要と考えられる。

#### 4.2 メソ細孔と体積変化のシミュレーション

これまでの検討から、各多孔体におけるメソ細孔の存在が実際に確認できた。ただし、その量および分布と体積変化量の関係については明確でない。ここではその関係を明確にし、さらには体積変化挙動のメカニズムを解明することを目的として、簡単な細孔分布関数と力学モデルを用いて再現することを試みた。解析対象として、水銀圧入法の測定範囲に分布密度関数の明確なピークを持つ多孔体 A とした。

下村ら<sup>10)</sup>は、コンクリートの細孔構造をモデル化するにあたり、細孔容積の累積分布を表す関数  $V(r)$  を次のように仮定した。

$$V(r) = V_0 \{1 - \exp(-Br^C)\} \quad (1)$$

ここで、 $V_0$  は単位体積中の総細孔容積( $\text{m}^3/\text{m}^3$ )、 $B, C$  は分布形状を決定するパラメータ、である。この時、細孔容積分布密度関数は、次の(2)式となる。

$$\frac{dV(r)}{dr} = V_0 B C r^{C-1} \exp(-Br^C) \quad (2)$$

さらに、毛管力に起因する応力と実際のコンクリートの収縮歪みを次の単純な式で表現した。

$$\sigma_s = A_s \frac{2\gamma}{r_s} \quad (3)$$

$$\varepsilon = \frac{\sigma_s}{E_s} \quad (4)$$

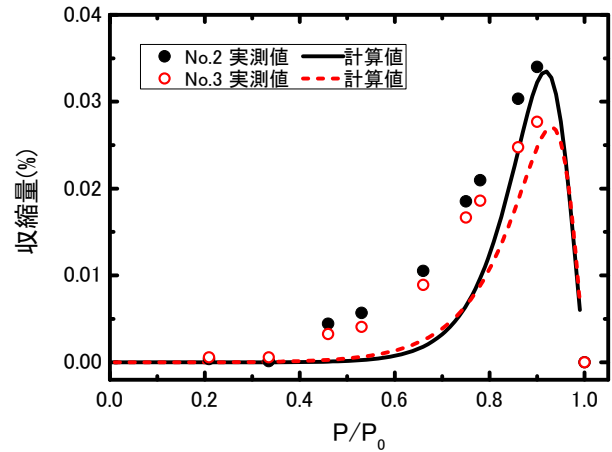


図-10 飽水開始平衡長さ (多孔体 A)

$r_s$  は毛管力に起因する応力、 $E_s$  は毛管力に対する弾性係数、 $A_s$  は毛管力の影響を表す係数であり、最も単純な表現として、単位体積中に存在する液状水の体積  $V_L$  ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ )を用いて、 $A_s = V_L$  としている。水銀ポロシメータにより測定した細孔径分布と(2)式から、 $B, C$  のパラメータを決定し、さらに毛管内の液状水について、ラプラス式、ケルビン式と(3)および(4)式を組み合わせることにより、コンクリートの乾燥収縮量のシミュレーションを行っている。

本報においては、(1)および(2)式の細孔分布関数では、図-8に見られる ALC の細孔径分布形状のうち、特に小さい細孔の領域がうまく表現できない。従って、新たに次の対数正規分布関数を導入した。

$$\frac{dV}{d \log r} = \frac{A}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{(\log r - \mu)^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (5)$$

(5)式は、対数空間において正規分布を仮定した関数である。これを用いて、多孔体 A の細孔分布曲線のうち、相対湿度 90%付近の体積変化を左右する半径 10nm 近傍の細孔ピークについてフィッティングを行った。試料 No.2 の回帰結果を図-9 に示した。細孔分布曲線のピーク周辺および左側部分が良く再現されている。

前報<sup>4)</sup>において著者らは、3つの多孔体に見られた特異な長さ変化挙動を、低湿度領域を吸着水による固体表面エネルギーの作用、高湿度領域を毛管凝縮による液体水の表面張力による作用と考え、長さ変化挙動全般を両者の和として表現できると報告した。この考え方は、古くから多孔質ガラス<sup>11)</sup>、およびコンクリート材料<sup>12)</sup>において用いられた考え方であり、最近もこの考え方を採用してコンクリート材料の収縮挙動を解析している報告<sup>13)</sup>は多い。ここでは、図-7の脱着過程における相対湿度 90%付近の収縮を毛管凝縮による作用、吸着時の緩やかな傾きは毛管凝縮の作用がなく、表面エネルギーによ

る作用のみと仮定する。すなわち、脱着時の曲線は吸着時の曲線に毛管凝縮の作用が加わったものとする。吸着時の重量変化が脱着時に比べてわずかであることから、妥当な仮定と考えられる。この仮定に基づき、吸着時の曲線を3次関数でフィッティングし、脱着時の長さ変化から差し引き、これを収縮量として図-10にプロットした。ここでは、細孔構造に差異の見られる試料 No.2 と No.3 についてのみ計算を行った。ここで、先に得られた細孔分布の関数から収縮量を算出するにあたり、外力に対する弾性係数  $E$  と  $E_S$  の関係を、 $E=kE_S$  とおいた。すなわち、(3)式と合わせて下記(6)式を用いた。

$$\varepsilon = kV_{(r)} \frac{2\gamma}{r_s E} \quad (6)$$

ここで、 $V_{(r)}$  は(5)式を数値積分して算出した。 $E$  は ALC の代表的な値である 2.0 GPa を用いた。(6)式において、 $k=0.48$  とおくと、収縮量最大の値が計算値と実測値でほぼ一致した。この時の結果を、図-10に計算値として示した。

2つの ALC の収縮量の大きさの違い、収縮量のピーク位置が良く表現できている。すなわち、水分脱着時に見られる相対湿度 90% 付近の大きな収縮とその後の膨張挙動は、本モデルによって細孔径分布と直接関係づけられたものと判断できる。一方、相対湿度 40~80% の領域における計算曲線は、実測値より小さいという結果である。ここで、相対湿度 70% 以下は、水銀圧入法の測定限界（細孔半径 3nm）以下の領域に相当する。実際の細孔量が少なく見積もられている可能性も考えられる。この領域における細孔の存在を示唆する結果とも言える。

次に、ここでは  $k$  という定数を導入したため、収縮量の絶対値の議論は不明確である。石田ら<sup>13)</sup>は、コンクリートについて、 $E_S$  は  $E$  の 1/4、すなわち  $k=4$  として解析を行っている。一方、ALC の全空隙率は約 0.8 であり、そのうち約半分が発泡剤由来の気泡である。ここで導入した定数  $k$  が 0.48 であることは、毛管力に対応する弾性係数が、外力に対する弾性係数の約 2 倍であることを意味する。毛細管の作用が、空隙部分である気泡を除いた骨格部分のみに作用していると考えれば、妥当な数値とも考えられる。今後、より高度な細孔モデルや力学モデルを導入することで、さらにこれらメカニズムが明確になることが期待される。

## 5. まとめ

- (1) 多孔質ガラスは、直径約 30nm の球状粒子とそれら粒子の隙間に存在する数 nm の細孔からなる。
- (2) 珪藻頁岩焼成建材は、直径約 20nm の小粒子が連結した直径約 1 $\mu$ m の球状粒子からなり、小粒子間の隙間に

数 nm から 10nm の空隙が観察された。

- (3) 多孔質ガラス、珪藻頁岩焼成建材とともに、これら細孔が水分由来の体積変化を支配する細孔と考えられた。
- (4) ALC の空隙構造は他の多孔体と比較して複雑であり、細孔径分布と電子顕微鏡観察との対応は不明確であった。この ALC を対象として、体積変化を支配するメソ領域の細孔分布を対数正規分布関数で代表させ、単純化した力学モデルを用いて体積変化挙動を解析した。その結果、飽水からの収縮と膨張挙動、および細孔量の差異に基づく体積変化量の大きさを再現可能であった。

## 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) 松井久仁雄，小川晃博：多孔質材料の空隙構造と体積変化挙動の連関，コンクリート工学年次論文集，Vol.30，No.1，pp.495-500，2008
- 5) T. Mitsuda, K. Sasaki, H. Ishida, :Phase Evolution during Autoclaving process of Aerated Concrete, J. Am. Ceram. Soc., Vol.75, No.7, pp.1858-63, 1992
- 6) H. P. Hood and M. E. Nordberg, US Patent No. 2,106,744, 1938
- 7) CORNING 社 VYCOR grass code 7930 カタログ
- 8) 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
- 9) O. Glatter, O. Kratky, :Small Angle X-ray Scattering, Academic Press, London, pp.22-23, 1982
- 10) 下村匠，前川宏一：微視的機構に基づくコンクリートの乾燥収縮モデル，土木学会論文集，No.520/V-28，pp.35-45，1995.8
- 11) 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
- 12) F. H. Wittmann, :Creep and Shrinkage in Concrete Structures, Creep and Shrinkage Mechanisms, John Wiley & Sons, pp.129-161, 1982
- 13) 石田哲也，R. P. Chaube，岸利治，前川宏一：微視的機構に基づくコンクリートの自己収縮，乾燥収縮及びその複合に関する解析的研究，土木学会論文集，No.578/V-37，pp.111-121，1997.11