

論文 モルタル細孔における化学吸着と吸着速度に関する理論的研究

石樽豊康^{*1}・木全博聖^{*2}・田邊忠顕^{*3}

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。乾燥収縮などの原因となる水和物の表面エネルギー変化などは、この吸着拡散に依存するところが大きいと考えられる。そこで本研究では、ガス吸着法による実験を行ってモルタルの水蒸気等温吸着量を求めると同時に、平衡点間の圧力変化を測定することにより、非平衡状態における吸着の様子をとらえる。また2つの理論式を用い、実験値より得られた曲線とあわせることにより、速度定数、拡散係数を推定する。

キーワード: 水分移動, 吸着, 速度定数, 拡散係数

1. はじめに

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、その孔隙内に取り残された水分が、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。コンクリート特に硬化セメントペースト内の細孔分布は、数 nm(数十Å)のところにな大きなピークがあり、この部分だけの比表面積でも 10^2 (m^2/g)のオーダーとなる¹⁾。このような部分を物質が通過する現象を明らかにしたいと考えているのであるが、本研究ではその手始めとして、水分子の拡散移動について検討を加えた。しかし本研究の手法は水分子に限らず、他の多くの気体分子についても有用である。放射性廃棄物を始めと

する有害物質の長期間の隔離・保存におけるコンクリートの遮蔽性の検討や、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の安全性などの検討においては、水分のみならずその他の物質の長期間にわたるコンクリートの拡散量推定がその技術の基本となるであろう。本研究はこれらのような応用研究も視野に入れている。

2. 吸着拡散の理論

水分移動現象の把握は、1. 間隙中の含水量測定の困難さ、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. 水分移動はマイクロな現象であるにも関わらず、実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、吸着を考慮したマイクロな

^{*1} 名古屋大学大学院 工学研究科土木工学専攻 (正会員)

^{*2} 名古屋大学大学院助手 工学研究科土木工学専攻 工修 (正会員)

^{*3} 名古屋大学大学院教授 工学研究科土木工学専攻 工博 (正会員)

視点から細孔における吸着拡散について検証し、将来的には、本研究室で開発中の水分移動実験装置と組み合わせることにより、より正確な水分移動特性を捉えることを目的とする。まず、吸着科学分野で行われているガス吸着法に基づく実験では、ヘリウム粒子(ファンデルワールス半径 1.4 Å)を用いて吸着剤内の全ての空隙量を実測することから始まる。ヘリウム粒子が入り込める空隙は全て、初期空隙量として測定され、その後のデータ処理の基本となっている。

Crank はその著書²⁾の中で、種々の境界条件の下で拡散方程式を解き、その解を提示している。また、鈴木、川添は、従来線形を仮定していた等温線は、直角と仮定しその解を与えている³⁾。

本研究では吸着速度を評価するために、以下の2つの式を参考にしている。

一つめの式としては、吸着速度式として(1)式に示す微分方程式を、(2)、(3)式に示す条件のもとで解いた(4)式を用いた。

$$\frac{dq}{dt} = Ksap(q^* - q) \quad (1)$$

$$q^* = H \cdot P \quad (2)$$

$$(q - q_0) = A(P_0 - P) \quad (3)$$

$$\frac{P}{P_0} = 1 - \frac{1}{\alpha_1 + 1} \left[1 - \exp\left(-Ksap \frac{\alpha_1 + 1}{\alpha_1} t\right) \right] \quad (4)$$

ただし、 $\alpha_1 = \frac{A}{H}$

ここで、 q, q^* は吸着量(Nml/g)、 P は平衡圧間の圧力(atm)、 P_0 は導入圧力、 P_∞ は平衡圧(下添字 1, 2 は前回および今回の平衡圧を示す)、 H (Nml/g・atm)は各平衡圧間の変化を Henry 型と仮定した場合(経路①)の平衡定数、

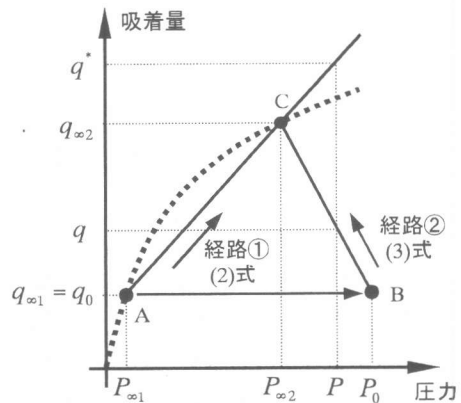


図-1 P-q 関係

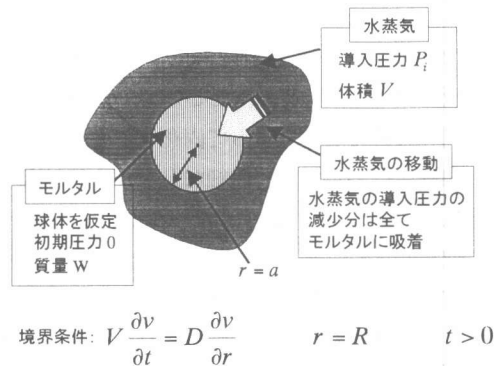


図-2 理論式のモデル

A (ml/atm)は経路②における吸着量と圧力を関係づける係数、 K_{sap} (sec⁻¹)は速度定数である。この関係を図-1に示す。これは、吸着量 q^* と q との差を駆動力として拡散が進むというモデルを表している。実際の実験では、圧力 P_0 が導入され、吸着が進むにつれて圧力が減少する。すなわち、 $A \rightarrow B \rightarrow C$ のように、平衡圧 $P_{\infty 1}$ から $P_{\infty 2}$ にたどり着く。ここでは、各点間の変化が直線的であることが特徴である。

一方、図-2に示すような吸着剤を球と仮定した場合について考える。この解は Crank^{2), 4)}

により与えられている。

一般に拡散方程式を球座標系で表すと(5)式のように表される。

$$D \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial q}{\partial r} \right) = \frac{\partial q}{\partial t} \quad (5)$$

ここで、 $v = q \cdot r$ とおくと(5)式は

$$\frac{\partial v}{\partial t} = D \frac{\partial^2 v}{\partial r^2} \quad (6)$$

となり、一次元の拡散方程式を解けばよいことになる。これを図-2 に示すモデルを表す条件の下で解くことにより(7)式が得られる。

$$\frac{P}{P_0} = 1 - \frac{1}{\alpha_2 + 1} \left\{ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha_2(\alpha_2 + 1) \exp(-q_n^2 \tau)}{9 + 9\alpha_2 + q_n^2 \alpha_2^2} \right\} \quad (7)$$

ここで、 q_n は

$$\tan q_n = \frac{3q_n}{3 + \alpha_2 q_n^2} \quad (8)$$

のゼロでない根であり、

$$\alpha_2 = \frac{3V}{4\pi R^3} \quad (9)$$

$$\tau = \frac{Dt}{R^2} \quad (10)$$

である。ただし、 V は吸着質の占める体積、 D は拡散係数、 R は吸着剤の半径である。

これは球を仮定した吸着剤が、体積 V が既知な所に置かれており、初期の状態では吸着剤は吸着質とは接触していない。吸着が進むにつれ吸着質の示す圧力の減少に相当する分が全て、

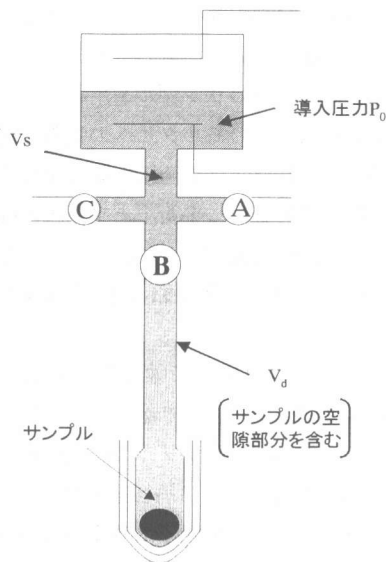


図-3 測定系

半径 $r=R$ の吸着剤表面に吸着した場合である。

この仮定は本実験の場合で考えると、図-3 に示したように体積が既知な試料管の中に、球を仮定したモルタルが入っており、導入された水蒸気圧の減少分が全てモルタルに吸着したということになる。

3. 実験概要

今回の実験に用いたモルタル供試体の配合は表-1 の通りである。使用したセメントは早強ポルトランドセメントで比重は 3.15、細骨材は愛知県豊田市産で比重は 2.55、吸水率は 1.6% である。5×10cm の円柱供試体を作成し、

表-1 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 W/C	単位水量 (kg)
sample1	5	0.65	250
sample2	5	0.30	250

25°Cで28日間水中養生した後に割裂し、中心部分から任意に選択したものをサンプルとした。

本実験では上記のサンプルを用いて、ガス吸着法により水蒸気のもルタルへの吸着速度を求めた。吸着量測定では平衡圧と吸着量の関係が求まるわけであるが、平衡圧と平衡圧の間の圧力と時間の関係を測定し、理論式とあわせることにより理論的な吸着速度に関する諸量を求めた。

サンプルの空隙表面に吸着している水や二酸化炭素などを十分に取り除く前処理を行わなければならないが、サンプルの組成を変質させないように、圧力が 10^{-3} Torr以下になるまで真空排気を行った。前処理には多くの時間を必要とするするために、圧力が 10^{-2} Torrまで低下した時に、試料を 150°C に熱した。

図-3に示すような測定系において、バルブBを閉じた状態である圧力の水蒸気を導入し、これを導入圧 P_0 とする。このときサンプルは温度を一定に保つために恒温水槽に浸してある。バルブBを開け、サンプルへの水蒸気の吸着が進むにつれ、水蒸気の導入圧 P_0 は減少する。この減少分はサンプルへ吸着した量と考えられる。測定系が平衡に達したときの圧力を P_{∞} とし、圧力が P_0 から P_{∞} へと変化する間の圧力と時間の関係を測定した。

4. 実験結果

本節では、吸着速度測定の実験結果を示す。

図-4に温度 25°C での吸着等温線を示す。これより、W/Cが小さいsample2の吸着量の方が多いことが分かる。このことは、表1の配合条件において、sample2の方がセメントゲルがより多く生成され、比表面積が大きくなったことが原因と考えられる。次に2章で述べたように、実験より得られた圧力(P)-時間(t)の関係を図-5及び図-6に示す。sample2の方が吸着量が多いため、sample1と比べ実験が終了するまでにより多くの時間を要していることが分かる。また、図-5,6において横軸を対数

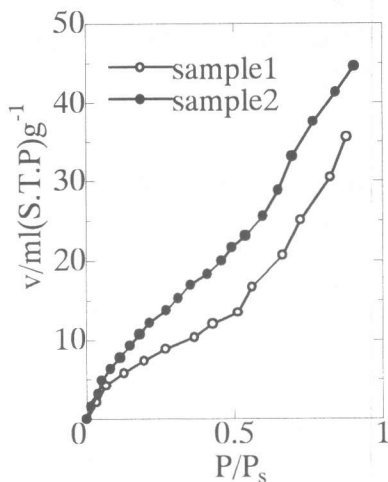


図-4 吸着等温線

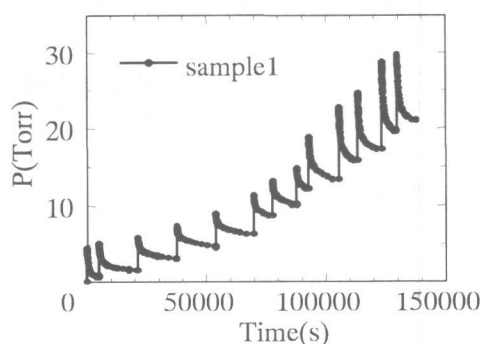


図-5 P-t 関係(sample1)

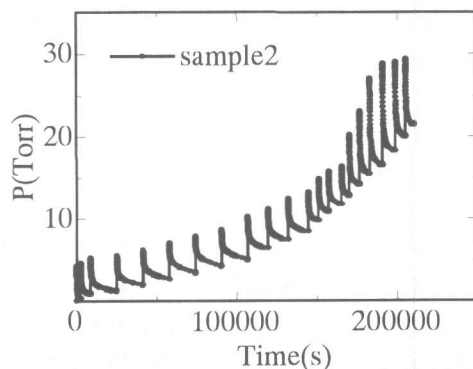


図-6 P-t 関係(sample2)

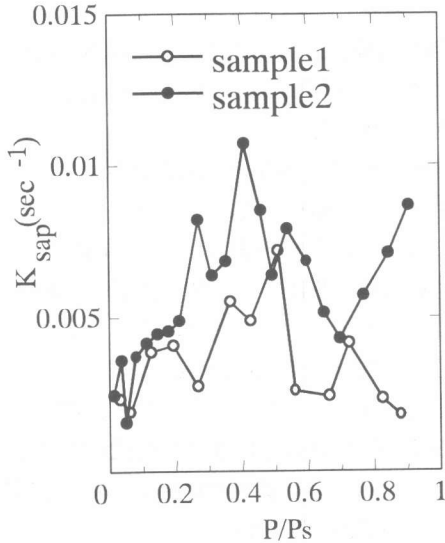


図-7 速度定数 Ksap

表示したものと、3章で示した理論式(4)、(7)を未知数 K_{sap} 、 D を変化させフィッティングさせることにより、これらが求まるわけであるが、(4)式の方が(7)式と比較して実験値によりフィットしたために(4)式を採用した。また、この式より求めた K_{sap} の値を図-7に示す。この図より、両サンプルともに相対圧 P/P_s が0.5付近において K_{sap} がもっとも高い値をとることが分かる。また、sample2の方がsample1に比べ、高い値をとることが分かる。

しかし、(4)式で求められるのは速度定数 K_{sap} であるため一般的な拡散係数 D と関連づける必要がある。

5. 考察

前章で速度定数 K_{sap} が実験的に求まったわけであるが、本章では、速度定数から拡散係数を求めてみる。3章で示したように(4)、(7)式は左辺が P/P_0 と同じであることが分かる。そこで、実験値に近い(4)式より、 K_{sap} を求め、以下のようにして D/R^2 を求めた。

まず、左辺が等しいことより、両式を同じ時間 t に対して等しいと仮定した。

$$1 - \frac{1}{\alpha_2 + 1} \left\{ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha_2(\alpha_2 + 1) \exp(-q_n^2 \tau)}{9 + 9\alpha_2 + q_n^2 \alpha_2^2} \right\} = 1 - \frac{1}{\alpha_1 + 1} \left\{ 1 - \exp\left(-K_{sap} \frac{\alpha_1 + 1}{\alpha_1} t\right) \right\} \quad (11)$$

が得られる⁵⁾。また、(7)式において、 q_n は(8)式のゼロでない解であるが、 $n=1000$ で近似する事により求めた。(4)式において K_{sap} が求まることにより、任意の時間 t における左辺の値が決定されるので、これを(11)式に代入することにより、 D/R^2 の値を求めた。図-8,9に時間 t が100秒の時、300秒の時の D/R^2 の値を示す。図-7に示したように、速度定数 K_{sap} の値は sample2の方が高い値をとっていたが、 D/R^2 の値は sample1の方が高い値をとることが分かる。すなわち、 W/C が大きいサンプルの方が高い値をとるということになる。また、速度定数 K_{sap} と同様に相対圧 P/P_s が0.5付近において、もっとも高い値をとることが分かる。ここで、拡散係数 D はサンプルに水蒸気が吸着する際の係数であり、相対圧が0.5付近においてもっとも吸着しやすいと考えられる。また、 R はモルタル粒子の半径で、単位は cm である。実験に用いたサンプルは半径が電子顕微鏡による観察によると $0.1mm$ 前後であったので、この値を用いると本実験で得られた拡散係数の最大値は $t=100$ 、 $W/C=0.65$ において、およそ $4.0 \times 10^{-7} (cm^2/sec)$ となる。過去の研究より求められた拡散係数とオーダー的には近い値を取る場合もあるが、拡散係数は材料の種類や同定方法により大きなばらつきがあるため、水分拡散のうち、吸着拡散の占める割合は明確ではない。しかし、拡散係数と相対圧の関係の、両者のグラフの形状ははっきりと異なる。一般に拡散係数は高相対圧部で大きく、低相対圧部では極端に小さくなる。それに対して吸着拡散係数は中相対圧部が最も大きな値を取る。

また、(7)式が実験値に対して適用性が良くない理由として $t=const.$ と仮定していることが

考えられる。そこで、時間の影響についてみると、 t の値が大きくなるほど、 D/R^2 を大きくとることで実験値にフィットする結果となった。

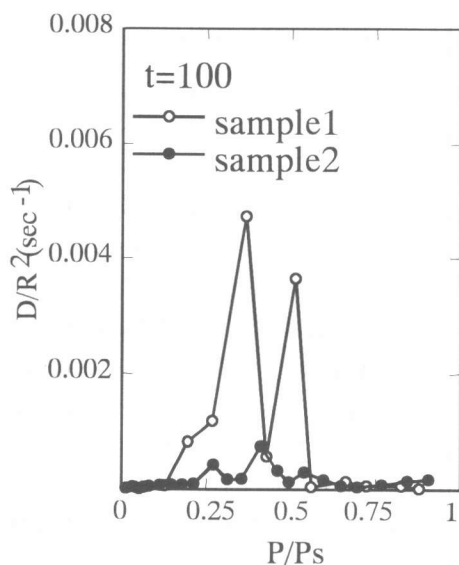


図-8 拡散係数を含む項 $D/a^2(t=100)$

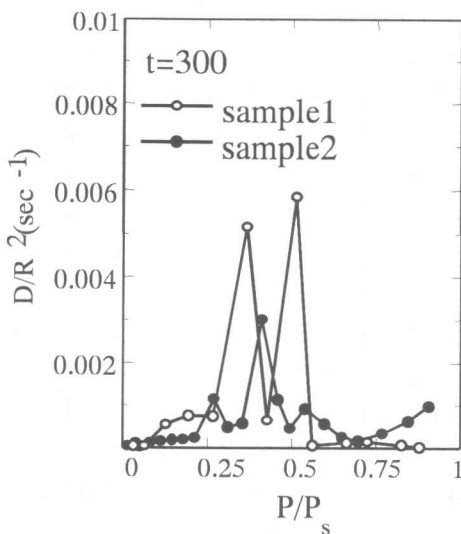


図-9 拡散係数を含む項 $D/a^2(t=300)$

6. 結論

- (1) 吸着実験により求めた圧力と時間の関係よりモルタルの水分吸着に関する速度定数 K_{sap} を求めた。
- (2) 速度定数 K_{sap} は相対圧 0.5 付近においてもっとも高い値をとることが分かった。
- (3) 二つの理論式を結びつけ、速度定数 K_{sap} より拡散係数を含む項 D/R^2 を求め、試料の径を 0.1mm として D を求めた。しかし、より正確な径の測定を行う必要がある。
- (4) 前処理温度を 150°C としたため、常温では離脱しない結合水が抜けた可能性が考えられる。前処理温度が吸着性状に与える影響について調べる必要がある。
- (5) 今回は吸着について行ったが、乾燥収縮などに対する基礎データを得るためには脱着過程についての調査も行う必要がある。

謝辞 本研究は文部省化学研究費補助金（基盤研究(A)(1)、課題番号 09305031、研究代表者：田辺忠顕 名古屋大学教授）の一部として実施されたことを付記します。

参考文献

- 1) 余国雄・田邊忠顕：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，日本コンクリート工学論文集，Vol.20, No.2, pp.619-624, 1998
- 2) J.Crank : The Mathematics of Diffusion second edition, Oxford Univ. Press, 1975
- 3) Motoyuki Suzuki, Kunitaro Kawazoe : Batch measurement of Adsorption rate in an agitated tank, Journal of chemical engineering of Japan, Vol.7, No.5, pp.346-350, 1974
- 4) H.S.Carslaw, J.C.Jaeger : Conduction of Heat in Solid second edition, Oxford at the Clarendon Press, 1959
- 5) 石樽豊康：モルタル細孔における化学を考慮した水分拡散に関する研究，名古屋大学修士論文，1999