

論文 セメント系硬化体の水分拡散率の動的測定

孫 喜山^{*1}・多田眞作^{*2}・渡辺一正^{*3}

要旨: セメント系建設材料の水分拡散率, 湿気伝導率を, 簡易かつ自動的に測定できるシステムを開発した。平板および球状の試料を精密相対湿度発生装置内に設置し, 吸着量を連続的に測定し, 3種の動的方法に基づくカーブフィットによりセメント硬化体, モルタル及びALCの水分拡散率と湿気伝導率を推定した。測定結果を従来の2-BOX法やカップ法について測定された文献値と比較検討した。3種の動的測定法による測定値間には一桁程度の相違が見られた。

キーワード: 水分拡散率, 湿気伝導率, 吸着速度, 動的測定, セメントペースト, ALC

1. はじめに

コンクリートやモルタルなどのセメント系硬化体は一般に多孔質であり, その耐久性は水分の移動や相変化の影響を強く受ける。このため, 水分の移動現象を定量的に理解し, シミュレーションなどで経時的な含水量変化や寸法変化を予測することが重要な研究課題となっている。その作業の中でもっとも時間と労力を要するのが水分収支式の係数となる各種の水分特性値の実測であり, 迅速な測定法の開発が望まれている。

本研究では等温条件の水分移動の中で, 特に湿気拡散が支配的となる比較的低い含水領域を対象とし, 境界条件に湿度のステップ変化を与えた試料の吸着量の連続測定から, カーブフィットにより水分拡散率を早期に推定する手法について検討した。試料には水セメント比の異なる硬化セメントペースト(以下HCPと略記), モルタルおよびオートクレーブ軽量気泡コンクリート(以下ALCと略記)を用いた。

水分移動の駆動力は本来的に水分の化学ポテンシャルであるが, 水分特性値の測定においては含水量を見かけの駆動力とするのが便利である。含水量の表記はSI単位系では濃度と同じ表現で, $\text{kg-水分}/\text{m}^3$ -多孔質材料なので, 本研究では含水率と呼ばずに含水量と呼ぶことにする。

2. 測定原理

2.1 従来の方法(湿気伝導率)

カップ法はASTMなど各国の規格に定められている標準試験法¹⁾である。JISでは直径60mmφ, 深さ15mmの容器内の試料下面に吸湿材を入れ, 試料を通して外部の湿分が透過するようにし, 容器の全重量の定常的な増加を確認して湿気伝導率を求める。湿気伝導率は相対湿度の関数となるが, この方法は, 厚さが大きく, 吸放湿性のある試料では定常になるまでの時間が長くなる。また, 主要な誤差要因として, 試料が厚い場合にカップと接する周辺部の湿気の流れに1次元性が確保されない場合があること, 表面の湿気拡散抵抗の再現性の問題が指摘されており, 補正法も提案されている²⁾。この方法ではセメント系材料についての測定は多くない³⁾。

2-Box法は2種の調湿剤で水蒸気圧差を付けた2つの箱の境界に試料を設置し, 調湿剤の容器の重量を連続測定して定常状態を確認して湿気伝導率を求める。測定原理はカップ法と同じであるが, 大版の試料の測定が可能となり, 湿流の1次元性が向上する。また箱内の空気を攪拌できるので表面の湿気拡散抵抗の再現性も向上する。しかし装置の構成に標準が無く, 研究者により異なるため, 測定結果も一致を見ないことが多い。

*1 建設省建築研究所 工博(正会員)

*2 株式会社テキスト 代表 工博(正会員)

*3 建設省建築研究所 地震防災研究官

2.2 動的方法の測定原理

水分の保存の式は、液相水分の流れが無視でき、また含水量の変化も小さく水分拡散率 $D_{\theta v}$ が含水量に依存しないとき、等温条件で次のようになる。

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D_{\theta v} \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \quad (1)$$

半無限固体において、境界条件が $\theta = \theta_i$ ($x=0, t \geq 0$) であり、また初期条件が $\theta = 0$ ($x \geq 0, t=0$) であるとき、表面相対湿度の変化に対する全移動水分量 m_t (kg/m^2) は次式のようになる⁴⁾。 $D_{\theta v}$ は含水量が θ_i (kg/m^3) の時の水分拡散率である。

$$m_t = 2\theta_i \left(\frac{D_{\theta v} t}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

従ってこの含水量における水分拡散率 $D_{\theta v}$ (m^2/s) 湿気伝導率 D_v (kg/msPa) は次のようになる。

$$D_{\theta v} = \frac{\pi}{4\theta_i^2} \left(\frac{m_t}{\sqrt{t}} \right)^2 \quad (3)$$

$$D_v = \frac{\pi}{4\theta_i^2 p_{VS}} \left(\frac{\partial \theta}{\partial h} \right) \left(\frac{m_t}{\sqrt{t}} \right)^2 \quad (4)$$

ここで p_{VS} は飽和蒸気圧である。試料を含水量がゼロの乾燥状態から相対湿度が一定の環境に置いて水分を吸着させ、時間の平方根に対する水分増加量の勾配を測定することにより $D_{\theta v}$ が求められ、吸着等温線の勾配である水分容量 $\partial \theta / \partial h$ が分かれば湿気伝導率も計算できる。

また、有限の厚さ $2l$ を有する平板において、境界条件が $\theta = \theta_i$ ($x=0, t \geq 0$) であり、また初期条件が $\theta = \theta_0$ ($l > x > -l, t=0$) であるときは次式が与えられている。

$$\frac{m_t}{m_{\infty}} = 1 - \sum_0^{\infty} \left\{ \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \right\} \exp \left\{ \frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2} \right\} \quad (5)$$

ここで D は拡散係数である。同様に形状が半径 R の球の場合についても次式が与えられている。

$$\frac{m_t}{m_{\infty}} = 1 - \sum_0^{\infty} \frac{6}{n^2 \pi^2} \exp \left\{ \frac{-Dn^2 \pi^2 t}{R^2} \right\} \quad (6)$$

特に t が十分大きいと式(5)で $n=0$ 、式(6)で $n=1$ とした式が良い近似となるので、吸脱着実験から次式のカーブフィットにより推定することができる。

$$m_t = a[1 - b \exp(-ct)] \quad (7)$$

ここで $a = m_{\infty}$ 、 b は試料の形状に関わる係数、 c は拡散係数を含む係数である。水分拡散係数は、試料が平板の場合と球の場合でそれぞれ次式で計算できる。

$$D_{\theta v} = \frac{4\ell^2}{\pi^2} c \quad (\text{plate}) \quad (8)$$

$$D_{\theta v} = \frac{R^2}{\pi^2} c \quad (\text{sphere})$$

以上の基礎式(2),(5),(6)による推定方式をそれぞれA, B, Cと呼び、その適用範囲、及び初期・境界条件に対応する測定条件を表-1に示す。

2.3 動的方法の測定手順

実験Aは、材料の環境の相対湿度を急激に変化させ、吸湿または放湿による質量(移動水分量)の変化を連続的に測定する。質量変化を時間の平方根に対してプロットするかカーブフィットによりその傾きを求める。湿気伝導率を算出する際の $\partial \theta / \partial h$ は吸着等温線の傾きで、別途測定しておく。この方法は表面の湿気伝達抵抗を考慮せず、試験体も実際には半無限ではないこと、水分拡散率の含水量への依存が小さいなどの仮定を含んでいるが、中尾ら⁵⁾はその誤差の評価を行い、必要な精度を得るための測定条件を検討した。半無限固体を有限の厚さの試料で測定することによる誤差を1%以下にするため必要な厚さと測定時間はコンクリートで1.5mm以上で45分以上、ALCで15mm以上150分以上としている。

実験BおよびCの測定手順も基本的に実験Aと同様で、試料の含水量が一定となるような初期条件を与えた後、試料の環境の相対湿度をステップ変化させて試料の質量変化を測定する。但し

表-1 解析条件に対応する測定条件

実験	Fit式	適用範囲			測定条件			拡散係数 (m^2/s)
		形状	基礎式	初期条件・境界条件	時間	相対湿度(%)	試料	
A	$m_t = a + b\sqrt{t}$	半無限 固体	(2)	$t=0, x>0, \theta=0$ $t>0, x=0, \theta=\theta_i$ 一定	初期 70分	0→40 0→40, 60, 80	モルタル HCP ALC	$\frac{\pi}{4\theta_i^2} b^2$
B	$m_t = a[1 - b \exp(-ct)]$	平板 厚 2ℓ	(5)	$t=0, \ell > x > -\ell,$ $\theta=\theta_0$ 一定 $t>0, x=0, \theta=\theta_i$ 一定	後期 160 ~ 2500	100→20, 40, 60 30→50, 40→60 50→70, 60→80 70→90	HCP ALC	$\frac{4\ell^2}{\pi^2} c$
C	a, b, c: カーブ フィットにより 決定される係数 θ : 含水量(kg/m^3)	球 半径R	(6)	$t=0, R>r>0, \theta=0$ $t>0, r=0, \theta=0$ $r=R, \theta=\theta_i$ 一定	後期 480分	0→n n=5, 10, 20, 30 40, 50, 60, 70 80, 90, 95	HCP ALC	$\frac{R^2}{\pi^2} c$

実験Aとは異なり、測定時間はできるだけ長くする必要はある。

3. 実験

3.1 試料

セメントペースト及びモルタル (1 : 1) の試料は普通ポルトランドセメントを水セメント比 0.3, 0.4, 0.5 にて脱泡しながら混練し、アクリル製の型枠 (100 x 100 x 10 mm, 厚さ 5mm, 離型剤無し) で成形し、翌日脱型した後、8週間水中養生した。ALCはJIS A 5416に準拠した市販品 (住友金属鉱山シボレックス社製) を用い、100x100x30mmの形状で105℃通風オープン内に保持した。これらをサンドペーパーで表面を調整し付着物等を除去した。実験A, B用の試料形状は厚さ方向が半無限固体と見なせる平板であり、実験時には試料の吸放湿面以外の面をアルミテープで断湿処理した。試料をステンレスワイヤで電子天秤から吊り下げ、相対湿度発生装置の試料槽の中央に位置するようにした。実験C用の試料は平板試料をハンマーにて粉碎し、15mmのふるいを全通し、10mmのふるいに残ったものを用いた。試料形状は基礎式(6)を適用する限り球状であることが望ましいが、簡便な実験を目指すため多角形で近似した。実験時にはステンレス製のかごに10~30gの試料を入れ、ステンレスワイヤにて電子天秤の床下計量用フックから試料槽内に吊り下げた。

含水量を計算するための基準乾燥状態として

セメントペーストではD-dry, ALCでは105℃が一般的に用いられているが、本研究では試料を20℃に保ったまま、炭酸ガスを除去した露点温度が-42℃の乾燥空気を毎分20リットル流して乾燥させる方法を用いた。この乾燥方法は、D-dry (露点温度-76℃の乾燥空気で室温乾燥) に比べて甘いが、105℃通風オープンの乾燥と同等の乾燥度が得られることが確認されている。しかも相対湿度発生装置の試料槽の中で実施するため、その後の湿度の変化に連続的に移行できるメリットがある。これらの乾燥条件を試料の製造条件と共に表-2に示す。

3.2 試験装置

実験装置は分流式相対湿度発生装置と質量測定電子天秤を1セットとし、これを3セット組合せ、パソコンにより一括して自動計測を行っている。装置の構成を図-1に、その一部の写真を写真-1にそれぞれ示す。相対湿度発生装置は0

表-2 試料の製造条件と基準乾燥状態

試料名 形状(mm)	かさ密度 (kg/m^3)	製造条件	基準乾燥状態
HCP 100x100x10 直径10~15	2200	W/C=0.3	20℃の容器中に露点温度-42℃の乾燥空気を毎分20l流し恒量まで
	2100	W/C=0.4	
	1800	W/C=0.5	
モルタル(1:1) 100x100x10	2330	W/C=0.3	20℃の容器中に露点温度-42℃の乾燥空気を毎分20l流し恒量まで
	2210	W/C=0.4	
	2200	W/C=0.5	
ALC 100x100x30 直径10~15	480	JISA5410 準拠, オート クレープ養生	105℃の通風乾燥炉で恒量まで

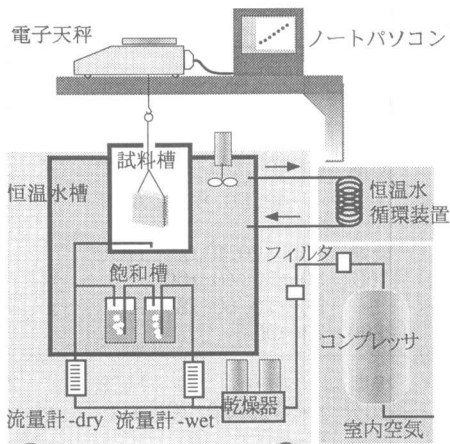


図-1 実験装置の基本構成

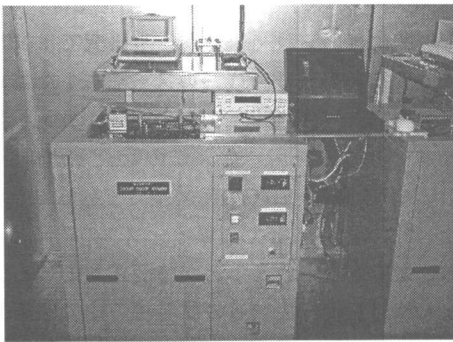


写真-1 実験装置の外観

～95%の範囲で任意の相対湿度を±1%以上の精度で毎分20リットル発生させる。この場合の0%とは露点温度が-42℃の乾燥空気であり、運転温度（試料槽内温度）が20℃の場合では相対湿度0.27%に相当する。試料槽の寸法は直径200mm深さ250mmの円筒形で、実験室外から導入される恒温水により±0.5℃以下に制御された恒温水槽内に設置されている。電子天秤は最大秤量310g、分解能1mgでRS-232Cにより外部のノートパソコンから制御されている。相対湿度発生装置と電子天秤を乗せる台とは相互の接触がなく、個別に床から支持されている。

3.3 計測・解析プログラム

自動計測プログラムはRS-232Cマルチプレクサを経由して3台の電子天秤を含む合計6台のRS-232C機器を制御する。ユーザはパソコンの画面から対話式に試料条件、測定条件を入力して測定を開始できる。計測結果は画面上でトレ

ンドグラフとしてモニタ出来るほか、tabで区切られたデータセットのテキストファイルが保存される。ファイル名は自動的に生成され、ファイル名のみから日付、同日の測定番号、使用装置番号、測定の種類が区別できるようにしてある。自動計測プログラムはLabVIEWで開発した。カーブフィットはシェアウェアのMacCurveFit 1.52を使用し、カーブフィットのスキームはQuasi-Newton法を用いた。

4. 測定結果と考察

4-1 ALC

ALCは工場生産品として品質が安定しており、材齢の影響がほとんど無い。また加工も容易なことから様々な初期・境界条件を与えて予備実験を行う対象とした。水分拡散率は含水量の関数となるが、特に15%以上の高含水域では3桁のオーダーで変化することが知られている。今回測定の対象としたのは水蒸気拡散支配の低含水領域であるが、図-2に示すように水分拡散率は全体として相対湿度50%付近を境に低下する傾向を見せた。低含水域では吸着が、高含水域では液相の水分の存在が気相の拡散を妨げる為と云われている。3種類の動的方法によって得られた測定値は必ずしも一致しなかったが、相対湿度（含水量）への依存性に関しては一定の傾向を示している。水分拡散率から湿気伝導率を計算した結果を図-3に示す。湿気伝導率は従来よりカップ法¹⁾や2 Box法⁶⁾により測定が行われているので、その文献値も併記した。各測定値は必ずしも一致しないが、相対湿度に対して

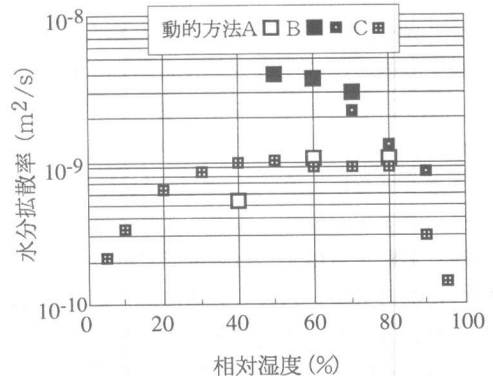


図-2 動的方法によるALCの水分拡散率

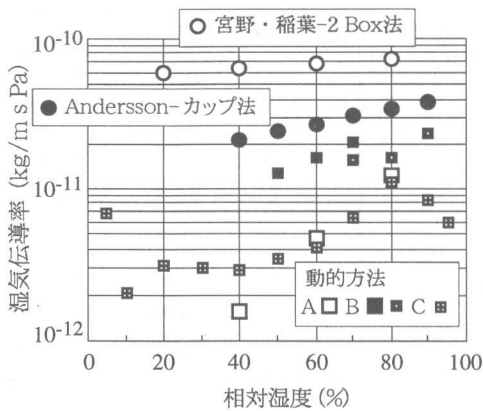


図-3 動的方法によるALCの湿気伝導率

等しく一定の傾向を示している。Anderssonの試料は低密度製品 (325kg/m^3) であり、 480kg/m^3 の本試料に比べ当然上に位置するであろう。またALCには発泡方向によって気泡の連続性に差があるがほとんどの文献では注意されていない(本試料は発泡方向に平行に切り出した試料に直角の水分移動方向を与た)。またALC試料の組成、乾燥条件、測定法も異なっていることを考えれば、満足すべき結果が得られた云える。ALCの発泡方向の異方性だけでなく、平板試料作成時における異方性要因(ブリージング、型枠に依る平滑面生成など)を回避するため、砕いて顆粒状とした試料を用いる動的方法Cのメリットが大きい。よってHCPは動的方法Cで測定した。

4.2 HCP

水セメント比が0.3, 0.4, 0.5の硬化セメントペーストを、動的方法Cで測定した。すなわち、実験開始から480分後まで連続的に吸着量を測定し、式(7)のカーブフィットにより係数cを求め、式(8)により水分拡散率を計算した。その結果を図-4に示す。また水分拡散率から計算で求めた湿気伝導率を図-5に示す。これらの水分特性値の相対湿度(含水量)への依存性は、ALCの場合と同様の傾向を示している。水分拡散率では相対湿度50%をピークとする山形が、湿気伝導率では測定環境湿度の増加に伴う緩やかな増加がみられる。特に中湿度域では、湿気伝導率はほとんど一定値と考えて良い。このことは、コンクリートの実使用環境下における水分収支の

シミュレーションを行う際の係数の扱いに重要な示唆を与える。水分の状態に応じて、係数を一定値と見なせるか、あるいは簡単な関係で近似できるか等を判断するために、広い相対湿度範囲で係数のおよその範囲を知ることがより重要である。

4.3 動的測定法の比較

3種の動的測定を比較するため、測定値の中から典型的なものを表-3に示す。相対湿度は40%の場合に限定した。同じ測定法の中で水セメント比と水分拡散率・湿気伝導率の関係をみると、HCPかモルタルかを問わず、動的試験方法の種類を問わず、一定の傾向が見られる。すなわち、水セメント比0.4と0.5はほぼ同じ値となり、り、0.3のみがこれらより2-3倍大きな値となることである。ただし動的方法Cだけは水セメント比による差がほとんどなかった。水セメン

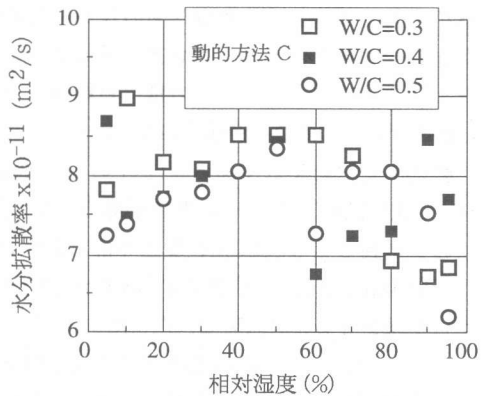


図-4 動的方法CによるHCPの水分拡散率

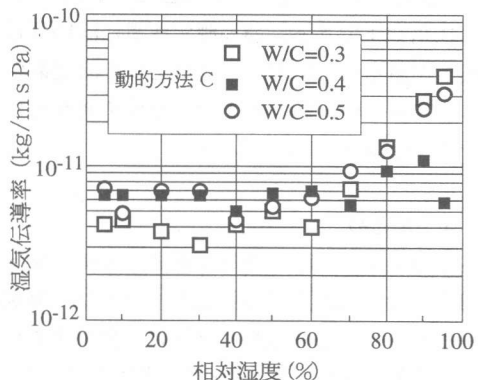


図-5 動的方法CによるHCPの湿気伝導率

表-3 3種の動的測定法による水分拡散率・湿気伝導率の比較

	推定式	硬化セメントペースト			モルタル			ALC	備考
		0.3	0.4	0.5	0.3	0.4	0.5	-	
水分拡散率 (m ² /s) 10 ⁻¹²	A	9.99	3.75	3.79	4.92	2.02	1.64	540	RH=40, 吸着
	B	8500	2940	1900	-	-	-	3668*	RH=40, 脱着
	C	85.2	80.5	80.5	-	-	-	984	RH=40, 吸着
湿気伝導率 (kg/msPa) 10 ⁻¹³	A	4.81	2.37	2.12	1.32	0.74	0.55	15.86*	RH=40, 吸着
	B	4100	1860	1060	-	-	-	162.8	RH=40, 脱着
	C	41.5	50.9	45.0	-	-	-	28.8	RH=40, 吸着

*ALCのみRH=60%での吸着

ト比の小さいものは緻密であるため気相水分については確かに拡散しにくい。しかし、この水分拡散率は気相水分の拡散と液水の粒子表面の拡散の両方の係数が含まれており、どちらが律速するかは環境の相対湿度に主に依存し、材料の構造や表面性状等も関連する。水セメント比の小さいものは表面拡散係数も大きいと思われるが、水セメント比の大きなものは気相の拡散が大きくなるため、どの水セメント比でミニマムとなるかは興味深い。この様な材料構造と水分移動係数との関係は今後の課題である。

動的測定法を比較すると、HCPの測定ではA法とC法では約10~20倍の開きがある。A法とB法の差に到っては1000倍程度と非常に大きい。これは相対湿度100%に相当する水中浸漬の状態から乾燥させる脱着試験を、たまたまB法で実施したたことによる。この場合は水蒸気拡散支配の仮定が成り立たず大量の液水の移動があったものと考えられる。同じB法を中湿度域で実施したALCの場合にはその開きは図-2, 3に示すように10倍以下である。結局測定法間には10倍近い開きがあることになる。見落としした測定条件や計算法の不備があるはずで、今後実験を重ねてその差を縮めることにしたい。

5. まとめ

水蒸気拡散支配の条件で水分拡散率と湿気伝導率を動的に測定する手法を検討した。実験の簡便性を考慮し、試料を球状に近似できる程度に破碎し、吸着速度を約8時間連続測定してカーブフィットする単純な方法を採用した。相対湿度

度が20~80%の範囲では水分拡散率はほぼ一定と見なせることが分かった。しかし、試料に任意の境界条件を与え、かつ水分拡散率あるいは湿気伝導率の広い範囲での相対湿度への依存性を調べるためには相対湿度発生装置を使用しないと実験は困難であろう。今後、汎用性を考慮した簡便な装置の考案も必要と考えられる。

参考文献

- 1) Joy, F. A. and Wilson, A. G.: Standardization of the dish method for measuring water vapor transmission, Int. Symp. Humidity and Moisture, Washington DC. Vol. 4, pp.259-270, 1963
- 2) Andersson, A-C.: Verification of calculation methods for moisture transport in porous building materials, Document D6, Swedish Council for Building Research, 223P.,1985
- 3) Kari, B., Perrin, B. and Foures, J. C.: Perméabilité à la Vapeur d'eau de Matériaux de Construction: Calcul Numerique, Materials and Constructions, Vo. 24, pp.227-233, 1991
- 4) Crank, J. : The Mathematics of Diffusion, 2nd Ed., Oxford Science Publications, 1975
- 5) 中尾正喜: 建築材料の吸湿特性の動的測定法, 日本建築学会論文報告集, (315) pp.76-82, 1982, (341) pp.83-90, 1984, (348) pp.1-9, 1985
- 6) 宮野秋彦: 透湿特性値一覧, 日本建築学会熱分科会第6回熱シンポジウム「湿気」, pp.47-54, 1976