

論文 任意の温度条件下における無機複合材料の水分平衡特性

磐田 吾郎^{*1}・石田 哲也^{*2}

要旨：コンクリートの劣化に大きく影響を与えるセメント硬化体中の水分平衡特性について研究を行った。20, 40, 60 におけるセメント硬化体の液状水量と層間水量を溶媒抽出を用いることにより測定し,それぞれの任意温度条件下における平衡特性について検討した。その結果,液状水については湿潤過程においては古典的熱力学理論が任意温度で適応できること,乾燥過程においては完全に平衡に至るまで時間を有することが分かった。層間水に関しては,その水量が,等温条件では乾燥履歴や相対湿度に関係なくほぼ一定値となるが,温度によって大きく変化することが明らかとなった。

キーワード：溶媒抽出, 液状水, 層間水, Kelvin 式, B.E.T.理論, インクボトル効果

1. はじめに

コンクリートの水分状態は劣化現象ならびに力学挙動に大きく影響を与えることが分かっている。そのため,劣化を予測するためにはコンクリートの水分平衡・移動の挙動を調べることが必要である。コンクリートの水分挙動については様々な研究が行われており,水分状態を追跡する解析モデルが考案されてきている。東京大学コンクリート研究室で開発されている熱力学連成解析システム(DuCOM)もその一つである。水和反応,空隙構造形成,水分保持・移動の3者の相互連関を考慮して連成解析することにより,任意の条件下(配合,環境,材齢等)におけるコンクリートの水分状態を熱力学的に求めることが出来る。これにより,室温条件下については良好に水分挙動を追跡出来ることが示されている¹⁾²⁾。しかし,現在のモデルでは高温下での水分挙動は精度良く追跡できていない。実際のコンクリート構造物が様々な温度履歴を受けることから,現在のモデルを任意の温度条件下に適応できるモデルに拡張する必要がある。

本研究ではモデルの任意温度条件下への拡張を行うために,セメント硬化体中の水分平衡特性を解明することを目的とした。

毛細管,ゲル中に存在する凝縮水,吸着水及びトバモライトシート中の層間水は水の存在する寸法が大きく異なるので,異なる温度感受性を有することが予想される。そこで,有機溶媒による溶媒抽出により,液状水(凝縮水+吸着水)量と層間水量を個別に計測することを試み,それぞれの特性について検討した。

なお,結晶水と層間水の厳密な区別は困難であるため,本研究では 105 以下で逸散する液状水以外の水分を層間水と定義した。

2. 実験方法

2.1 試料

(1) 配合

試料の示方配合は表-1 に示す通りである。

表-1 セメントペーストの配合 (kg/m³)

W/C	W	C	CaCO ₃	SP
65%	403	620	1080	7.44
50%	367	734	1080	11.7

【注】C: 普通ポルトランドセメント 密度 3.15(g/cm³)

ブレン比表面積 3450(cm²/g)

CaCO₃: 石灰石微粉末 密度 2.70(g/cm³)

ブレン比表面積 7400(cm²/g)

SP: ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤

*1 東京大学大学院 工学系研究科 社会基盤工学専攻 (正会員)

*2 東京大学大学院 講師 工学系研究科 社会基盤工学専攻 工博 (正会員)

2 種類の W/C65% , 50%のセメントペースト 試料を作成した。ブリージングを避けるために 体積率 40%の石灰石微粉末を混入した。

(2) 試料の作成及び養生条件

型枠には 10×20cm のモールド缶を用いた。 打設後封緘養生し , 一日後に脱型した。そして , 水和反応を十分に進行させるために 91 日間 20℃ 水中養生した。また , その際水和反応を一 様に進行させるため , 試料を約 1 cm の厚さに切 断後水中養生を開始した。

(3) 試料の乾燥

養生後 試料を以下に示す温度・湿度環境下で 平衡状態に達するまで (7 日間) 乾燥させた。

20℃ , 40℃ , 60℃ の 3 種類の温度について , 異 なる相対湿度で乾燥させた。

- ・ 温度 20℃
相対湿度 85% , 70% , 55% , 40%
- ・ 温度 40℃
相対湿度 85% , 70% , 55% , 40%
- ・ 温度 60℃
相対湿度 85% , 70% , 55% , 40% , 30% ,

相対湿度 0% は実験上困難なため , 105℃ 乾燥の 値を 0% とした。

それぞれの温度・湿度条件下において , 試料 中に水分が飽和した状態からの乾燥過程と 105℃ 乾燥により液状水・層間水が完全に存在し ない絶乾状態からの湿潤過程について行った。

速やかに平衡状態に達するように , 試料を約 1cm 角の大きさに破碎した。

(4) 液状水量・層間水量の測定

本研究では , 試料中の液状水と層間水を分離 するために溶媒抽出を用いた。有機溶媒により 液状水のみを溶出させる方法である。本研究で は有機溶媒としてエタノールを用いた。溶媒抽 出では層間水の一部を溶解する可能性があるた め , この点については検討が必要である。

乾燥終了後直ちに試料を有機溶媒中の水分濃 度が平衡状態に達するまで (40 日間) 浸漬した。 そして , エタノール中の水分濃度を測定し , エ タノール中に溶解された水分を液状水量とした。

水分濃度測定にはガスクロマトグラフ GC-8A (島津製作所) を用いた。検出器は熱伝導検出 器 (Thermal Conductivity Detector, TCD) , 電流 は 80mA で行った。キャリアガスにはヘリウム を用い , 圧力は約 50Pa で行った。カラムには液 相がポリエチレングリコール 6000 , 液相量 10% , 担体が Shimalite TPA (テレフタル酸担体) , メ ッシュ 60~80 , カラム長さ 2.1m , 内径 3.2mm のカラム (島津ジーエルシー) を用いた。カラム 槽温度は 100℃ で行った。

水分濃度より液状水量を求め , 総水分保持量 より減じることにより , 層間水量を求めた。

3. 結果と考察

3.1 液状水量

溶媒抽出された液状水の測定結果を図-1~6 に示す。実験と同一の配合および養生条件で行 った DuCOM による解析結果も同時に示す。

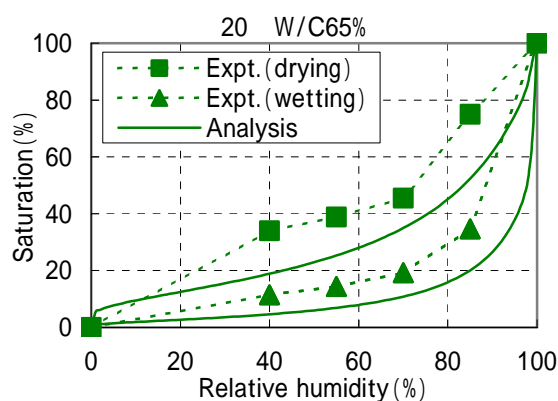


図-1 液状水量 (20 W/C65%)

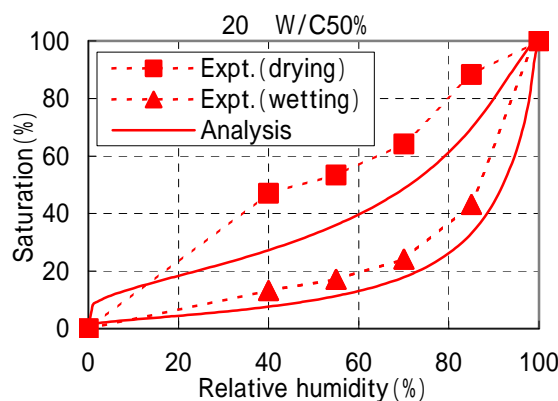


図-2 液状水量 (20 W/C50%)

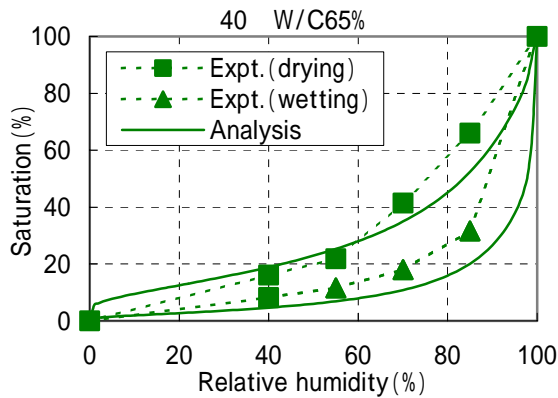


図-3 液状水量 (40 W/C65%)

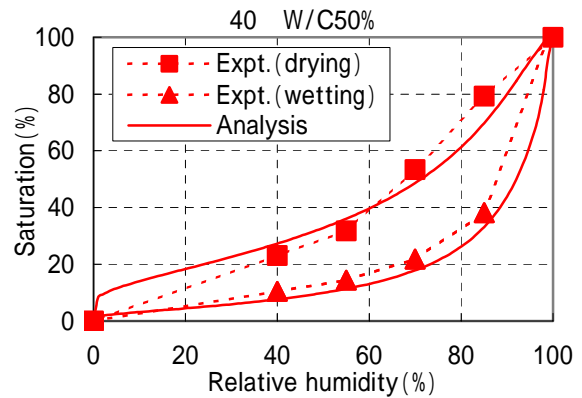


図-4 液状水量 (40 W/C50%)

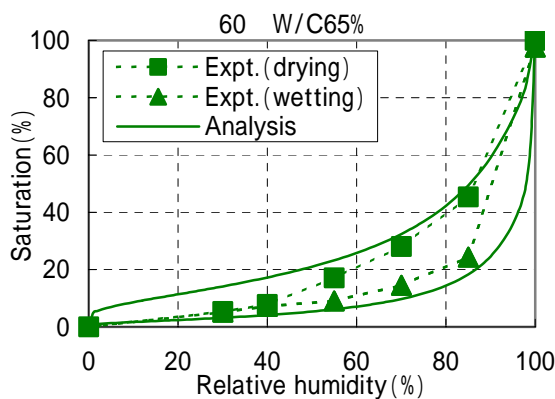


図-5 液状水量 (60 W/C65%)

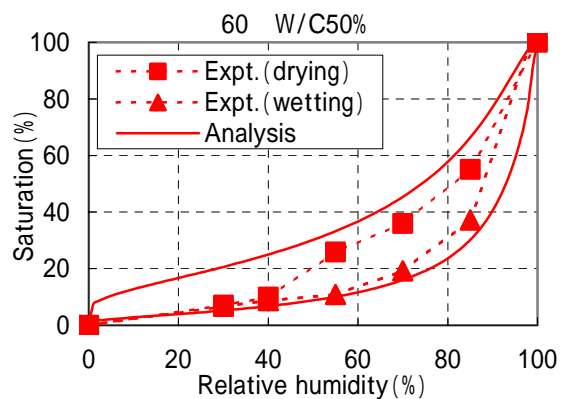


図-6 液状水量 (60 W/C50%)

縦軸の飽和度は水中養生(20)直後の供試体を溶媒抽出した時の液状水量を100%とした時の水量である。

20 に関しては、実験値が乾燥・湿潤過程共に解析値を上回る結果となった。これまでの研究で、20 に関しては現在の古典的熱力学モデルにより良好に水分挙動を追跡できている。湿潤過程を基準に考えると40, 60 に関してはこのような傾向が見られないため、40 や60 では逸散してしまうような弱い結合状態の層間水の一部がエタノールにより液状水として溶解されたと考えられる。表-2 は有機溶媒により液状水を除去することにより求められたC-S-Hゲルの結合水量を計測したものである³⁾。有機溶媒の種類により、抽出する水分量が異なることが分かる。よって、結合水量の異なる有機溶媒を用いることにより解析値と実験値の差がどう変化するかを確かめることにより、検討する必要がある。

表-2 溶媒の違いによる結合水量の違い³⁾

有機溶媒の種類	水の溶解度	結合水量
エタノール		23.5±0.1
メタノール		16.3±1.5
iso-プロパノール		25.8±0.1
n-ブタノール	19.8	25.15±0.15
ピリジン		27.05±0.05
ジオキサン		27.6±1.0
メチルエチルケトン	9.9	29.3±0.1
真空凍結乾燥		21.0

【注】水の溶解度：wt% of solution

結合水量：wt% of C₃S

40, 60 に関しては、湿潤過程については実験値と解析値は近い値となっている。乾燥過程については相対湿度が高い部分では比較的近い値となっているが、湿度が低くなるにつれて実験値は解析値を下回っており、湿潤過程の値に漸近している。この現象について検討するために、本研究で用いた液状水モデルについて先に

簡単に説明する。

本モデルにおいては液状水を熱力学的水分平衡により凝縮している凝縮水と空隙壁面に吸着している吸着水に分けてモデル化を行っている²⁾⁴⁾⁵⁾。

まず凝縮水については空隙を円形毛管と仮定し、熱力学的に求められた Kelvin 式(1)

$$\ln h = -\frac{2\gamma M_w}{RT\rho_l r_s} \quad (1)$$

により算出する。 h :相対湿度, γ :液体の表面張力[N/m], M_w :水の分子量[kg/mol], R :気体定数[J/mol・K], T :絶対温度[K], ρ_l :液状水密度[kg/m³], r_s :毛管半径である。相対湿度から水分が凝縮する最大空隙半径が求まり、空隙分布より半径 r_s 以下の空隙体積から凝縮水量を求める。

吸着水については B.E.T.理論により求める。円形毛管の空隙壁面への吸着層の厚さ t_a [m]は式(2)により表される。

$$t_a = \frac{0.525 \times 10^{-8} h}{(1-h/h_m)(1-h/h_m+15h)} \quad (2)$$

h_m は空隙を液状水で完全に満たすのに必要な相対湿度であり、式(1)よりもとめられる。

以上より、半径 r_s 以下の空隙は凝縮水、半径 r_s 以上の空隙は吸着水が存在する。そして、空隙構造形成モデルから算出した空隙分布より液状水量が求められる。

この場合相対湿度により水分量は一意に定まることになる。しかし実際に一般的な多孔質材料において、乾燥・湿潤の過程によって水分保持量が異なる履歴現象が知られている。熱力学システム内のモデルにおいては、履歴挙動を引き起こす説として有力な空隙の幾何学的構造に起因するインクボトル効果に着目して乾燥・湿潤の不可逆的挙動を追跡している⁶⁾(図-7)。

以上が、モデルの概要である。これらをもとに 40, 60 における液状水の挙動について検

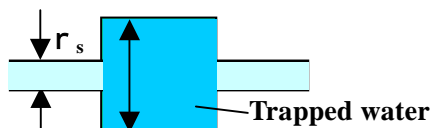


図-7 インクボトルの概念図

討する。まず、湿潤過程において実験結果と解析結果が一致した点について考える。湿潤過程の解析値はインクボトルがない場合、つまり Kelvin 式および B.E.T.理論より求められる凝縮水と吸着水の和である。これより、Kelvin 式および B.E.T.理論を用いたモデルは高温条件下に適用可能といえる。20 に関しても、やや実験値が大きい傾向としては一致しており、任意温度条件下で適用できるといえる。

次に、乾燥過程の値が湿潤過程の値に漸近した点について考える。これに関連する既往の実験結果を図-8 に示す⁷⁾。厚さ 1mm のセメントペーストを 25 で乾燥させ、総水分保持量を計測して、等温線の経時変化を示したものである。乾燥過程では 7 日から 170 日に至るまで水分量が大きく変化し、平衡に達するまで長期間を要する。この挙動を引き起こす一つの機構に、前述したインクボトル効果が考えられる。熱力学安定性の要件から、インクボトル中の水分は閉じた空間にのみ存在し得る。ここで実際の乱雑な微細構造を考えると、完全に密閉された空間の実現は困難であり、閉じ込められた水分は徐々に逸散する可能性がある。水の移動速度は強い温度依存性を有することを考えると、40, 60 と温度の上昇につれ、不安定なインクボトル水の逸散量が大きくなると予想され、乾燥時の平衡曲線が湿潤時のものに漸近することと矛盾しない。しかし、本実験のみではそのメカニズムを解明するに至らなかったため、今後の課題とする。

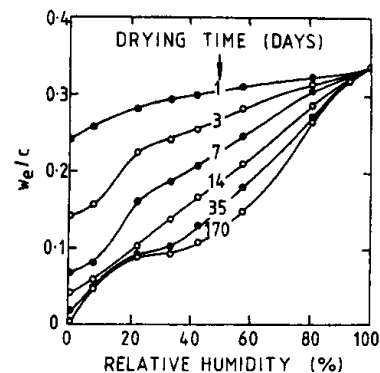


図-8 等温線の経時変化⁷⁾

3.2 層間水量

層間水量の実験結果を図-9～14に示す。実線で示すのは DuCOM における解析モデルである。層間水の挙動は解明できていないため、実験的(20のみ)に判明している挙動に即し、かつ数値計算に適した形で便宜上導入している⁶⁾。以下の式(3),(4)でモデル化を行っている。 S_{lr} は層間水の飽和度、 h は相対湿度である。

$$S_{lr} = h \quad \dots \text{乾燥過程} \quad (3)$$

$$S_{lr} = h^{0.05} \quad \dots \text{湿潤過程} \quad (4)$$

結果を見ると、20を除いて層間水量は乾燥過程・湿潤過程の履歴性は無く同一の値となっている。また、相対湿度によらずほぼ一定の値である。ただし、20に関しては低湿度の湿潤過程や高湿度の乾燥過程において一定となっていない。これは、まだ平衡に達していなかったためと考えられる。

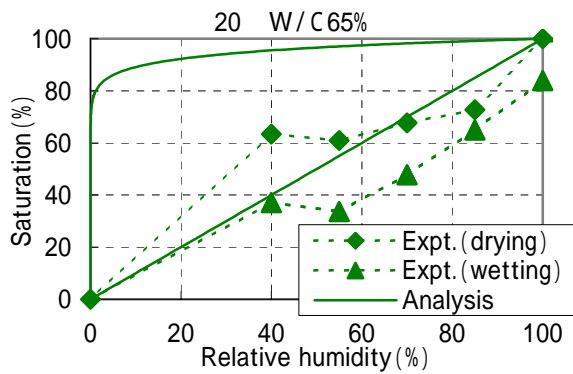


図-9 層間水量 (20 W/C65%)

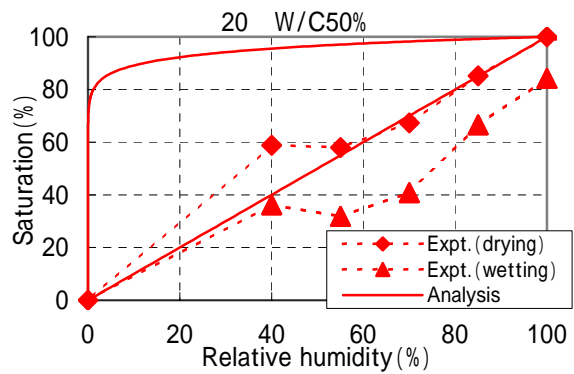


図-10 層間水量 (20 W/C50%)

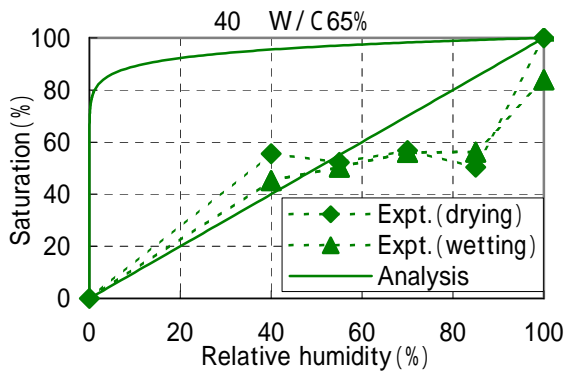


図-11 層間水量 (40 W/C65%)

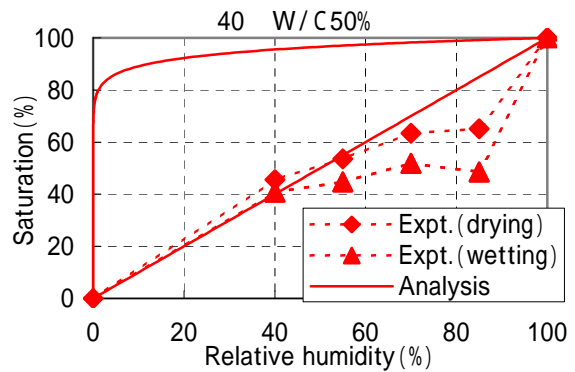


図-12 層間水量 (40 W/C50%)

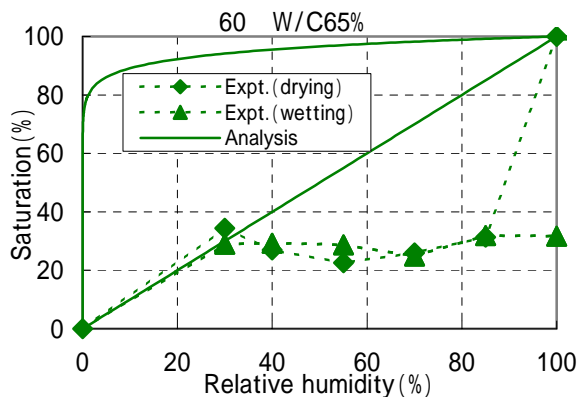


図-13 層間水量 (60 W/C65%)

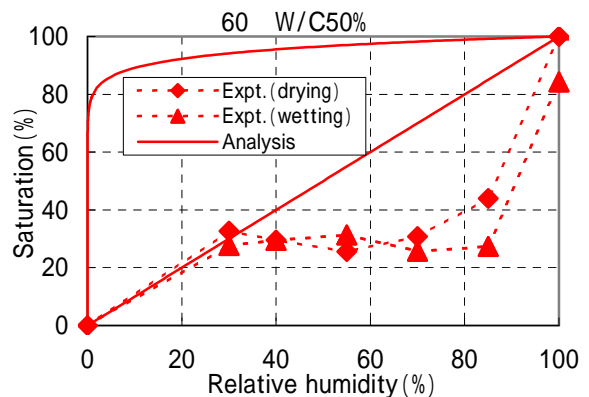


図-14 層間水量 (60 W/C50%)

また，平衡時の飽和度を見ると，20，40 に関しては，W/C65%，50%ともに約 60%である。60 に関しては W/C65%，50%ともに約 30%である。

層間水量は温度依存性が高く，相対湿度や乾燥履歴の影響をほとんど受けないといえる。また 特定は出来ないが温度 40 と 60 の間で層間水量が変化する。図-15 は層間水の逸散・滲入を模式的に表した図である⁸⁾。乾燥履歴の影響をほとんど受けないことを考えると乾燥・湿潤での C-S-H ゲルと水分子の結合状態に図のような差は無いと思われる。相対湿度の影響をほとんど受けずに，温度の影響を強く受けることから考えると，層間水は物理的な拘束よりも化学的な力で C-S-H ゲルと結合しているのではないかと考えられる。

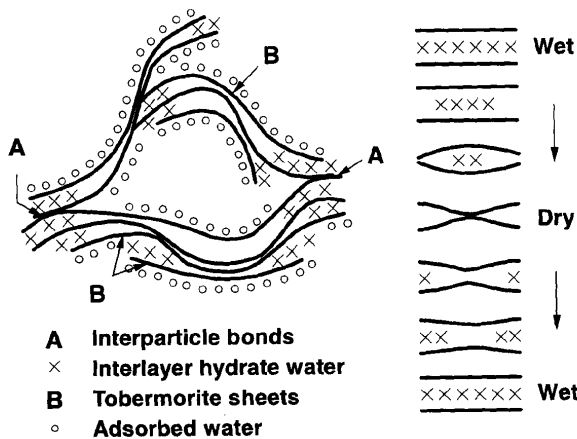


図-15 層間水の逸散・滲入模式図⁸⁾

4. まとめ

(1) 液状水量に関して，40，60 の湿潤過程においては DuCOM を用いた解析により，実験結果を良好に追跡することが出来た。これにより，Kelvin 式を用いて熱力学的水分平衡より求める凝縮水モデル，および B.E.T.理論を用いて分子の吸着を考慮する吸着水モデルが高温条件下において適用可能であることが分かった。

(2) 液状水量に関して，40，60 の乾燥過程においては低湿度域において解析値と実験値に差が見られた。インクボトル効果により，過剰に含まれている不安定さを有する水分の逸散が

高温条件により促進されて結果として表れた。インクボトル部分に含まれる水分の逸散メカニズムについては本研究のみで説明することは出来ないため，今後の課題である。

(3) 層間水量に関して，乾燥過程・湿潤過程によらず同じ値になった。また，相対湿度の影響はほとんど受けずに一定となることが分かった。その飽和度の値を 20，40，60 で比較すると，20 と 40 は約 60%，60 は約 30%となった。このことから，層間水量は温度の影響を強く受けることが分かった。

謝辞

本研究を進めるにあたり，貴重なご意見を頂いた岸利治助教授（東京大学生産技術研究所）に深謝の意を表します。

参考文献

- 1) 石田哲也：微細空隙を有する固体の変形・損傷と物質・エネルギーの生成・移動に関する連成解析システム，東京大学学位論文，1999
- 2) Koichi Maekawa, R. P. Chaube, Toshiharu Kishi : Modeling of concrete performance, pp.86, 1998.
- 3) K.Fujii, W. Kondo, J. Am. Ceram. Soc. 57, pp. 492 ~ 497
- 4) 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.
- 5) Hillerborg, A. : A modified absorption theory, Cement and Concrete Research., 15, pp.809-816, 1985.
- 6) 石田哲也，R. P. Chaube，岸利治，前川宏一：任意の乾湿繰り返しを受けるコンクリートの含水状態予測モデル，土木学会論文集，No.564/V-35, pp.199-209, 1997.
- 7) H.F.W. Taylor : Cement Chemistry, 2nd Edition, pp.245, 1997.
- 8) R.F. Feldman and P.J. Sereda, Materials and Structures, 1(6) pp. 509-520