

セメント系材料の水蒸気吸脱着等温線測定を利用した

空隙構造評価法に関する基礎的研究

第一報 水蒸気吸脱着等温線の測定結果に及ぼす試料粒径の影響

正会員 ○岸本 嘉彦*¹
同 濱 幸雄*²
同 新 大軌*¹
非会員 高橋 力也*³

1. 材料施工—2. モルタル・コンクリートの物性

吸脱着等温線、水蒸気吸着、細孔構造評価、比表面積、水銀圧入法、試料粒径

1. はじめに

近年、絶乾状態近傍の領域からの物質移動特性や細孔構造を評価する手法として、水蒸気吸着装置による等温吸着線測定が利用されている¹⁾²⁾。この装置は、水銀圧入法のように試料を高圧に曝す必要が無く、さらに水銀圧入法では測定が困難な10nm以下の細孔を精度良く測定することが可能である。このように、多孔体の細孔構造評価手法として水蒸気吸着装置の有用性は高い。

しかし、水蒸気吸脱着等温線の測定では、測定時間短縮のために測定対象を微粉末に粉砕した試料を用いるが、試料の粉砕度合いが空隙構造の測定結果に及ぼす影響について検討した例は少ない。

そこで本研究は、マクロスケールのセメント系材料の空隙構造評価の観点から、まずは基礎的研究として、連続体の空隙構造を解析するために最適となる粒度を把握するために、試料粒径が水蒸気吸脱着等温線の測定結果に及ぼす影響について検討を行った。はじめに、測定の再現性と測定相対湿度範囲の関係について検討し、次に、その結果を踏まえ、試料粒径の影響を検討した。

2. 測定方法と条件

2.1 測定方法

ここでは、全測定に共通な項目について述べる。水蒸気吸脱着等温線の測定は、定容法(Quantachrome Instruments社製Hydrosorb 1000)により吸着線、脱着線の両方について行なった³⁾。

2.2 測定試料

測定試料粒径は、80 μ m以下、0.6~1.2mm、2.5~5mmの3水準を用意した。これらの試料は、水セメント比50%のモルタル角柱試験体(40mm \times 40mm \times 160mm)を粉砕することにより作製した。セメントは普通ポルトランドセメント、細骨材はJIS標準砂を用い、モルタルの調合はJIS R 5201に準じた。

モルタル角柱試験体は、打設から2日後に脱型し、その後、20 $^{\circ}$ Cの水中養生を28日間行った。水中養生終了後、ハンマーを用いて試験体を粗砕し、JIS規格ふるいにかけて、粒径0.6~1.2mm、2.5~5mmの粉体を測定用試料として取り分けた。取り分けた試料は、直ちに24時間のアセトン置換処理を行い、続いて24時間のD-dry処理にかけた。粒径80 μ m以下の測定試料は、D-dry処理終了後に粒径2.5~5mmの粉体をミニボールミルにより粉砕して作製した。全ての試料は、作製工程終了後、速やかに保存容器に封入し、常温(20 $^{\circ}$ C)環境下に静置してある密閉箱内に保存した。

3. 乾燥条件が測定結果に及ぼす影響

3.1 測定方法と条件

乾燥条件として、前処理無し、20 $^{\circ}$ C真空乾燥24時間、105 $^{\circ}$ C乾燥24時間の3水準を用意した。前処理無しの条件では、試料を保存容器から取り出し、そのまま測定を開始する。20 $^{\circ}$ C真空乾燥24時間の条件では、保存容器から試料を取り出し、

Basic Study on Pore Structure Evaluation Method of Using Vapor Adsorption and Desorption Isotherm of Hardened Cementitious Materials

Part I Influence of Sample Size on Measured Result of Vapor Adsorption and Desorption Isotherm

Yoshihiko KISHIMOTO, Yukio HAMA, Daiki ATARASHI and Rikiya TAKAHASHI

20℃の真空乾燥を 24 時間行った直後に測定を開始する。105℃乾燥 24 時間の条件では、保存容器から試料を取り出し、105℃乾燥を 24 時間行った直後に測定を開始する。20℃真空乾燥および 105℃乾燥については、事前に重量の時間変化を測定し、24 時間の処理により試料重量がそれぞれの恒量に十分達することを確認した。

ここでは測定に要する時間を抑えるために、粒径 80 μm 以下の試料を用いて測定を行う。

測定点は吸脱着線共に 5%RH から 95%RH まで 5%RH ごと、これに最終点 (折り返し点) 98%RH を加えた計 39 点である。

3.2 結果及び考察

「前処理無し」、「20℃真空乾燥 24 時間」、「105℃乾燥 24 時間」の吸脱着等温線の測定結果を、それぞれ図 1、図 2、図 3 に示す。

図 1～図 3 より、吸着線をそれぞれ比較すると、24 時間の真空乾燥を加えた場合には、低湿度領域の吸着量が前処理無しの場合よりも増加していることがわかる。これは保存期間中に水分が試料に吸着しており、さらに 20℃の真空乾燥により吸着した水分を除去できたためと考えられる。105℃乾燥の場合には、低湿度領域の吸着量がさらに増加しており、常温の乾燥では除去されない水分までもが奪われていたことがわかる。

また脱着線を比較すると、前処理無し、20℃真空乾燥、105℃乾燥の順に、低湿度領域における吸着量が多く残っている。特に 105℃乾燥の条件においては著しい差異が見られる。これは層間水が乾燥により除去され、低圧ヒステリシスを生じやすくなったためと考えられる⁴⁾。

図 2 と図 3 を比較すると、105℃乾燥を与えた場合には、低相対湿度領域の吸着量が乾燥による増加を示しておらず、むしろ減少している。一方で高相対湿度領域の吸着量は増加していることがわかる。これは微小な空隙が破壊され、空隙が粗大化した可能性がある。

BET 理論により等温吸着線および脱着線から試料の比表面積を算定した結果を表 1 に示す。強い乾燥を与えるほど比表面積の算定結果の値が 2 倍程度増加していることがわかる。吸着等温線の差異が空隙構造の算定結果に大きな影響を与えていることがわかる。

105℃乾燥はセメント水和物の組織を破壊している可能性が考えられ、比表面積の算定にも大きな影響を及ぼすことがわかった。D-dry 処理後の

吸着水分量と 20℃真空乾燥による水分除去量の比較を十分に検討できていないが、ここでは、常温の真空乾燥は、常温の乾燥に関与する水分のみを除去できているとみなし、以降の測定の前処理は、全て測定直前に 20℃の真空乾燥を 24 時間与える方法を採用することとした。

4. 測定可能な湿度領域について

4.1 測定方法および条件

測定手順は、まず前処理として 20℃真空乾燥を

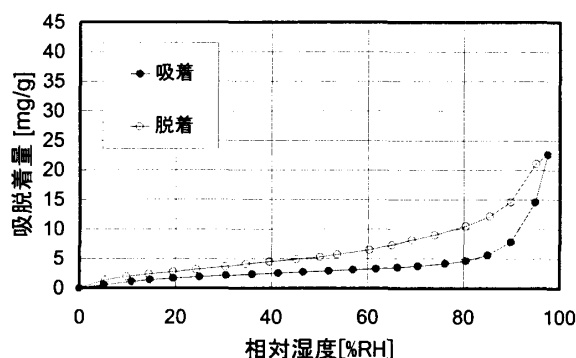


図 1 乾燥条件の影響 (前処理無し)

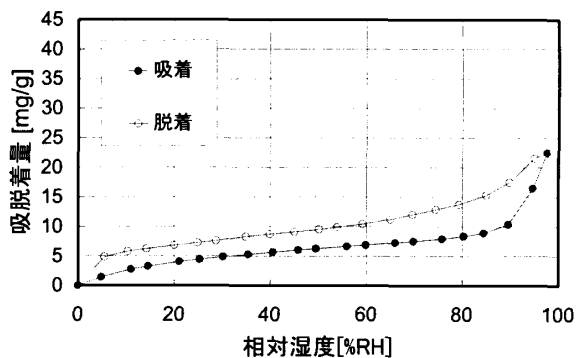


図 2 乾燥条件の影響 (20℃乾燥 24 時間)

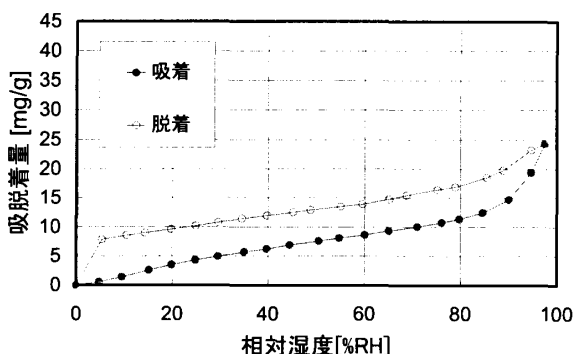


図 3 乾燥条件の影響 (105℃乾燥 24 時間)

表 1 乾燥条件と BET 比表面積

		比表面積[m ² /g]	
		吸着	脱着
乾燥条件	前処理無し	7.8	12.4
	20℃真空乾燥24時間	16.9	23.1
	105℃乾燥24時間	34.5	31.6

24時間行い、1回目の測定を実行する。測定を終えた試料に再度20℃真空乾燥を24時間行ない、続けて2回目の測定を行う。

測定に用いた試料粒径は80 μm 以下を用いた。測定点は吸脱着線共に5%RHから95%RHまで5%RHごと、これに最終点(折り返し点)98%RHを加えた計39点である。

4.2 測定結果及び考察

図4に同一試験体を2回測定した結果を示す。95%RH以上の高湿度領域以外の吸着線は比較的一致しているが、90%RH~95%RH以上になると、測定値がばらつくことがわかる。測定の折り返し点である98%RHの測定値が一致しないことにより、脱着線が全領域においてほぼ平行にずれている。つまり脱着線の絶対値に配慮した測定を行う場合には、測定値のばらつきを抑えるために測定する相対湿度の上限を90~95%RH程度以下にすることが望ましいと言える。

そこで、セメント系材料の空隙構造評価の観点に立てば、高相対湿度領域については水銀圧入法による測定結果により補完する、水蒸気吸着法では十分な再現性を保持できる相対湿度領域までの測定に留めるとの判断が可能である。よって、折り返し点の相対湿度を95%RHとし、粒度80 μm 以下の試料を2試料測定した結果を図5に示す。

図5より、測定相対湿度範囲の上限を95%RHにすれば、測定結果が安定することがわかる。

よって、以降の測定においては測定相対湿度範囲の上限を95%RHまでとする。

5. 試料粒径の影響について

5.1 測定結果及び考察

試料粒径80 μm 以下、0.6~1.2mm、2.5~5mmの3水準の吸脱着等温線の測定結果を、それぞれ図6、図7、図8に示す。

図6~図8より、吸着線に着目すると、全湿度領域において、粒径が増加するほど吸着線の勾配も増加していることがわかる。折り返し点である95%RHの吸着量は、試料粒径の小さい順に15.3mg/g、26.2mg/g、38.3mg/gとなり、粒径2.5~5mmの吸着量は80 μm 以下の吸着量の2倍以上となった。これは試料作製の粉碎により、本来の測定対象であるセメント系材料が有している空隙を損失している可能性が考えられる。飽和域に近い領域の測定を水銀圧入法により行い、吸着等温線の80%RH~95%RHの範囲で組み合わせる際には、試料粒径を統一しなければ測定試料の空隙構造が

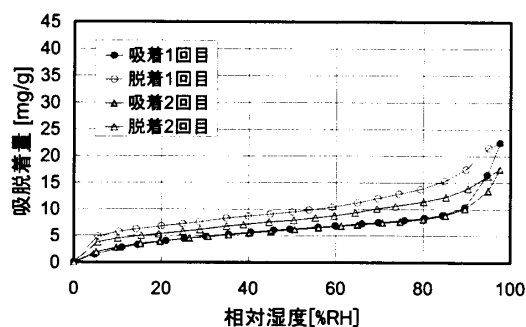


図4 測定相対湿度範囲の影響 (98%RHまで)

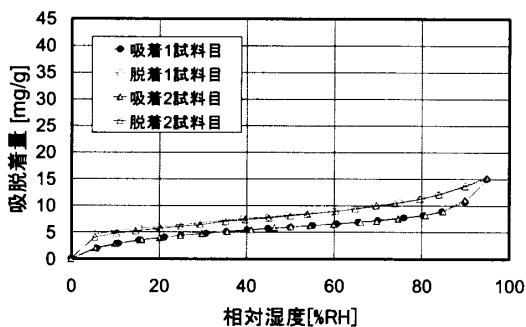


図5 測定相対湿度範囲の影響 (95%RHまで)

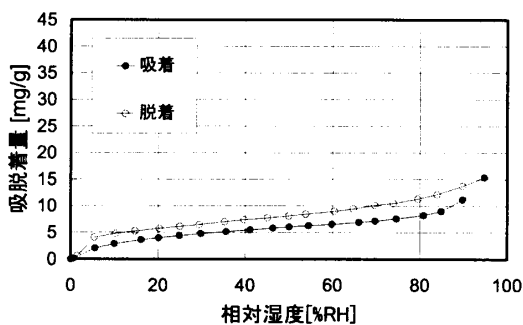


図6 試料粒径の影響 (粒径80 μm)

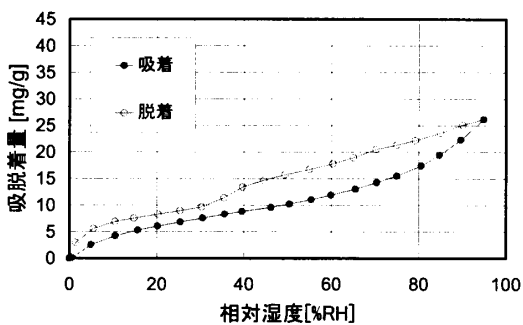


図7 試料粒径の影響 (粒径0.6~1.2mm)

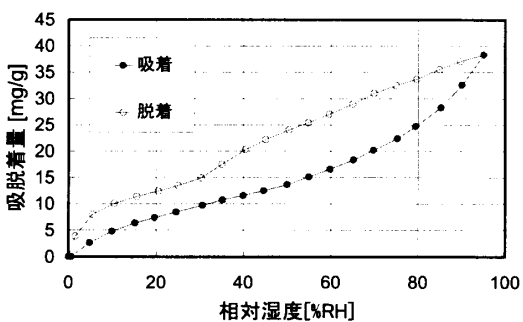


図8 試料粒径の影響 (粒径2.5~5mm)

異なることになる。測定対象とするセメント系材料の全湿度領域に対する空隙構造を評価する際に、水銀圧入法により測定可能な空隙径の最小値と吸着平衡に達する相対湿度を Kelvin 式より算出すると 80%RH 程度である。

BET 理論に基づく比表面積の算定に用いる低湿度範囲においても、粒径が増加するほど吸着量が増加していることがわかる。30%RH の測定値から BET 理論に基づき算出した比表面積を脱着線から求めた値と共に表 2 に示す。最大吸着量と同様に比表面積においても粒径 2.5~5mm の比表面積は粒径 80 μ m 以下の比表面積の 2 倍以上となった。粒径が大きいほど、比表面積の測定結果が大きくなる結果を得た。しかし、同重量においては、一般に粒径が小さくなるほど、粉体の総表面積は増加する。ここで粒径が大きくなるほど BET 比表面積が増加した理由は、マイクロ孔総量の変化などが考えられるが、粉砕による表面積増加量との相殺効果が現時点では明確ではない。

次に脱着線に着目すると、吸着線と同様に全湿度領域において、試料粒径が増加するほど吸着量は増加している。特に、粒径が増加するほど 30%RH~95%RH の領域に明確なヒステリシスループが現れる。このループは、30%RH においては閉じず、1%RH において閉じることが確認できた。つまり、30RH%以下の領域にも低圧ヒステリシスが存在していることがわかった。このようなヒステリシスループの存在は、インクボトル型空隙の存在を意味しており、コンクリートの耐久性に関する研究において重要な役割を担う要素である。試料を微粉末に粉砕することで、この情報を損失していることがわかった。

以上の結果から、試料粒径が水蒸気吸着等温線の測定結果に及ぼす影響は全湿度領域にわたって大きく、試料を微粉末に粉砕すると、セメント系材料の耐久性評価に関わる重要な情報が欠落する可能性が高い。

6. まとめ

本研究は、セメント系材料の水蒸気等温線測定を利用した空隙構造評価法に関する基礎的研究として、水蒸気吸着等温線測定に及ぼす試料粒径

表 2 試料粒径と BET 比表面積

		比表面積 [m ² /g]	
		吸着	脱着
粒径	80 μ m 以下	15.7	19.6
	0.6mm~1.2mm	25.7	29.2
	2.5mm~5.0mm	34.6	45.8

の影響について、マクロスケールのセメント系材料の空隙構造評価の観点から検討をおこなった。

得られた知見を以下に示す。

1. 試料に 105 $^{\circ}$ C 乾燥を与えた際に生じる空隙構造変化は絶乾に近い領域の空隙径にも生じ、常温の真空乾燥を行った場合と比較すると、最大吸着量は 1.07 倍程度しか増加しないが、BET の比表面積が 2 倍近くにもなる。
2. 粒径が水蒸気吸脱着等温線に与える影響は全湿度領域において明確に見られた。
3. 試料を粒径 80 μ m 以下の微粉末に粉砕することにより、最大吸着量は 1/2 以下となり、さらにはインクボトル空隙の存在などの空隙構造に関連する重要な情報が失われている可能性のあることが明らかとなった。
4. 30%RH 以下の領域における等温吸脱着線を用いた比表面積の測定においては、粒径が大きいほど測定値が大きくなる結果を得た。この原因についてはさらなる検討が必要である。
5. 30%RH 以上の領域における等温吸脱着線を用いてマクロスケールのセメント系材料の細孔構造評価のためには、少なくとも粒径 5mm 以上の試料を用いる必要があると考えられる。

謝辞

本研究は、科学研究費補助金（基盤研究（B）、No.21360259）により行ったものである。記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 内海秀幸：新たな水蒸気吸着塔温式に基づくセメント硬化体内水分の拡散係数に対する数理表現式、コンクリート工学論文集、第 20 巻、第 2 号、pp. 39-49, 2009,5.
- 2) 丸山一平ほか：セメント硬化体の収縮理論、日本建築学会構造系論文集、第 74 巻、第 642 号、pp.1395-1303, 2009.8.
- 3) 近藤精一ほか：吸着の化学 第 2 版、丸善株式会社、2001.
- 4) S. J. Gregg and K. S. W. Sing: Adsorption, Surface Area and Porosity, SECOND EDITION, Academic Press, pp.233-239,1982.

*1 室蘭工業大学大学院 助教 博 (工)

Assist. Professor, Muroran Institute of Technology, Dr. Eng.

*2 室蘭工業大学大学院 教授 博 (工)

Professor, Muroran Institute of Technology, Dr. Eng.

*3 室蘭工業大学大学院 博士前期課程

Graduate Student, Muroran Institute of Technology.