

論文 セメント硬化体の水蒸気吸脱着等温線測定に及ぼす試料粒径の影響

岸本 嘉彦^{*1}・高橋 力也^{*2}・濱 幸雄^{*3}・新 大軌^{*4}

要旨: 本研究は、水蒸気吸脱着等温線測定に及ぼす試料粒径の影響を明らかにすることを目的とし、マクロスケールのセメント硬化体の空隙構造評価の観点から検討をおこなった。その結果、粒径 80 μm 以下と 2.5~5mm の試料の吸脱着等温線の差異は全湿度領域において明確に見られた。試料を粒径 80 μm 以下に粉碎することにより、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、セメント硬化体の耐久性に関連する重要な情報が損失されることがわかった。マクロスケールのセメント硬化体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ことを明らかにした。

キーワード: 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

1. はじめに

コンクリートの空隙構造は、熱・水分・化学種の移動特性や劣化の進行による破壊性状などの情報を有するため、耐久性予測や耐久性診断において重要な要因となる。従来から、コンクリート工学の分野においては空隙構造評価手法として、水銀圧入法による空隙径分布測定が広く利用されている。しかし、水銀圧入法は測定対象とする空隙径が小さくなるほど水銀の圧力を増加させる必要があるため、試料に変形や破壊を生じさせる可能性が指摘されている¹⁾。また、測定可能な空隙径の最小値は装置固有の到達圧力により決定され、一般に最小空隙径は 10nm 程度である。すなわち、この空隙径以下の領域に関しては、別の測定方法が必要となる。既往の研究²⁾においては、デシケータ法により測定した水の等温脱着線と水銀圧入法の測定結果を組み合わせることにより、広範囲の空隙径に関する情報を構築する手法が提案されている。ただし、この方法では比表面積の計算に必要となる相対湿度 10%RH 程度近傍の吸着量は測定できない。

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³⁾⁴⁾。この装置は、試料雰囲気相の相対湿度を変化させ、平衡時の水蒸気吸着量を順次測定するものである。そのため、水銀圧入法のように試料を高圧に曝す必要が無い。また BET 理論や ESW 解析を利用することにより、試料の比表面積の算出および C-S-H の構造解析が可能である⁵⁾。さらに、等温吸着線から細孔径分布を求めることも可能であり、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碎した試料を用いるが、試料の粒径を小さくするほど、測定対象とするセメント硬化体の空隙構造性状の情報が損失すると考えられる。

そこで本研究は、マクロスケールのセメント硬化体の空隙構造評価の観点から、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を明らかにすることを目的とする。測定に際し、まずは、試料の乾燥方法の影響および測定可能な相対湿度範囲について検討し、その結果を踏まえ、試料粒径が水蒸気吸脱着等温線に及ぼす影響について検討する。

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¹⁾。

2.2 測定試料

測定試料粒径は、80 μm 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) を粉碎することにより作製した。作製したモルタル試料の調合を表-1に示す。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、それぞれ用いた。

表-1 作製したモルタル試験体の調合

水セメント比 [mass%]	単位重量[kg/m ³]				空気量 [vol.%]
	水	セメント	細骨材	混和剤	
50	256.0	512.1	1536.2	0.0	4.5

- *1 室蘭工業大学 大学院工学研究科くらし環境系領域 助教 博 (工) (正会員)
- *2 室蘭工業大学 大学院工学研究科くらし環境系領域 大学院生 (非会員)
- *3 室蘭工業大学 大学院工学研究科くらし環境系領域 教授 博 (工) (正会員)
- *4 室蘭工業大学 大学院工学研究科くらし環境系領域 助教 博 (工) (正会員)

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℃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80μm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碎して作製した。この際、ミル容器の温度が高温にならないように、5分ごとに容器の確認を行い、断続的に20分かけて粉碎した。全ての試料は、作製工程終了後、速やかにプラスチック製保存容器に封入し、常温(20℃)環境下に静置してあるポリカーボネート製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

水蒸気吸着等温線の測定では、測定開始時の乾燥状態を基準状態とするため、測定前に試料を相対湿度0%RHに対応する乾燥状態、すなわち絶乾状態に処理しておく必要がある。従来、セメント水和物の前処理には105℃乾燥処理が用いられるが、105℃まで温度を上昇させると水和物の分解が生じ、試料の空隙構造に変化が生じることが懸念される。しかし、乾燥処理方法がセメント水和物の水蒸気吸脱着等温線に及ぼす影響は明確になっていない。

また試料に高温を与えず、強い乾燥度を実現する方法のひとつにD-dry処理がある。本来ならば、D-dry処理終了直後に吸着等温線の測定を開始することが望ましいが、測定のタイムスケジュールにあわせて1試料ずつD-dry処理を順次行う方法は作業効率が悪く、実用的な手法ではないと判断した。そのため、複数の試料にD-dry処理をまとめて行い、測定開始までの保存状態の影響をキャンセルできる手法の確立が必要となる。

そこで、D-dry処理後の保存状態の影響をキャンセルする乾燥方法について検討する。

3.1 測定方法と条件

乾燥条件として、前処理無し、20℃真空乾燥24時間、105℃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℃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、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てある。

ここでは測定に要する時間を抑えるために、粒径80μm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

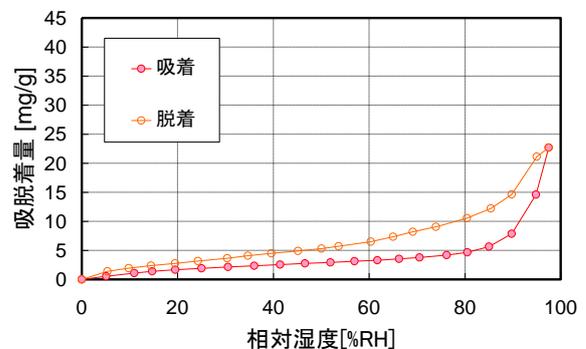


図-1 乾燥条件の影響 (前処理無し)

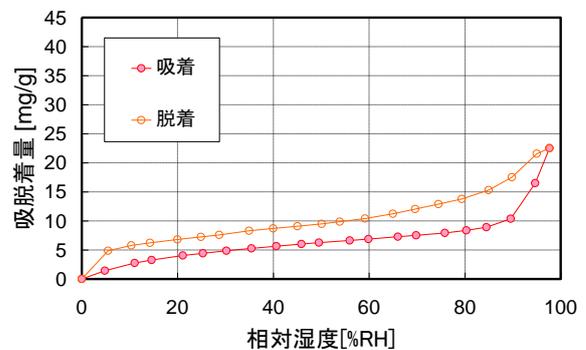


図-2 乾燥条件の影響 (20℃乾燥24時間)

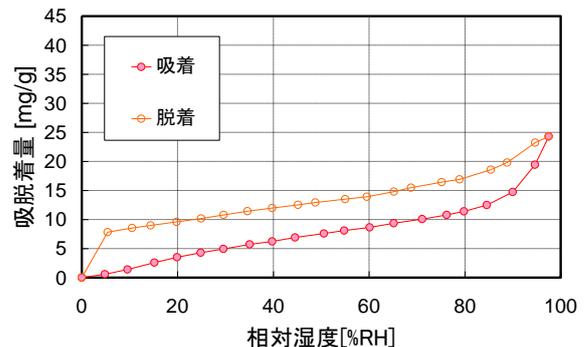


図-3 乾燥条件の影響 (105℃乾燥24時間)

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、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⁶⁾。

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-2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おり、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見なし、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

一般に、多孔体内に存在する空隙の形状は単調に変化しておらず、複雑な分布を構成している。そのため、測定対象とする湿度が高くなるほど、吸着量に確率的な要素が含まれ、吸脱着量の再現性が低下すると考えられる。測定の再現性についての検討は重要な課題であるが、統計的な検討のためには膨大な回数の測定を行わなければならない。

ここでは、測定値が不安定となる湿度領域を概ね把握することを目的とし、同一の試料を2回測定し、その結果の比較から簡易な検討を行う。

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 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 80μm 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

表-2 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

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ことがわかる。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、セメント硬化体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 80μm 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。

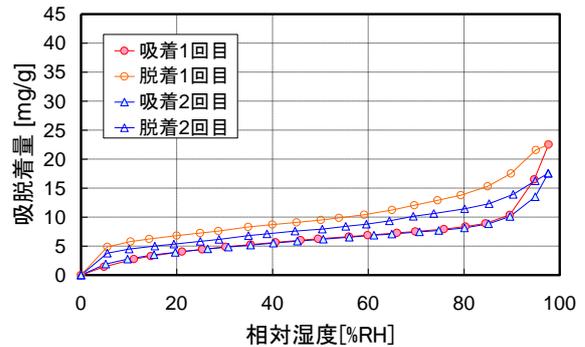


図-4 測定相対湿度範囲の影響 (98%RH まで)

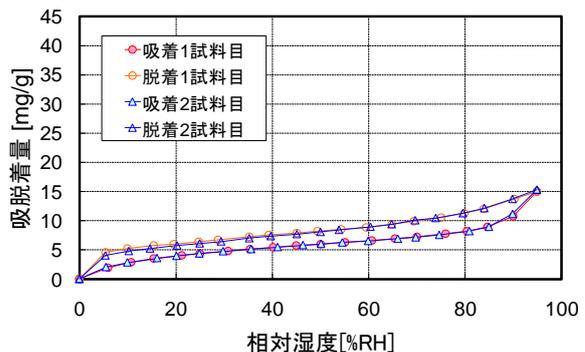


図-5 測定相対湿度範囲の影響 (95%RH まで)

5. 試料粒径の影響について

検討対象とするセメント硬化体を粉砕し、試料の粒径を減少させるほど、セメント硬化体が有する大きい空隙径の情報が損失されると考えられる。つまり、微粉末試料を用い、再現性のある結果が得られたとしても、その情報は、必要とするセメント硬化体の情報とは異なる可能性がある。ここでは同一試験体から作製した粒度の異なる試料を用い、同一の測定条件により測定した吸脱着等温線を比較することにより、粒度の影響について検討する。

測定に用いた試料粒径は 80 μ m 以下、0.6~1.2mm、2.5~5mm の 3 水準、全ての試料は、測定直前に 20 $^{\circ}$ C の真空乾燥を 24 時間行っている。測定相対湿度の範囲は 95% RH までとし、測定点は 5%RH~95RH の範囲を 5% ごと、さらに低圧ヒステリシスの影響を確認するために 1% RH の点を吸脱着共に加えた。

5.1 測定結果及び考察

試料粒径 80 μ m 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 μ m 以下の吸着量の 2 倍以上となった。これは試料作製の粉砕により、本来の測定対象であるセメント硬化体が有している空隙を損失しているといえる。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異なることになる。測定対象とするセメント硬化体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-3 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

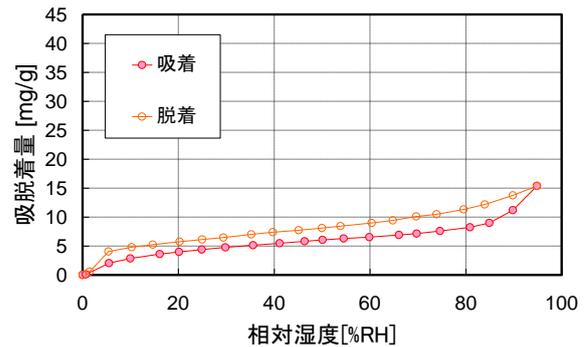


図-6 試料粒径の影響 (粒径 80 μ m)

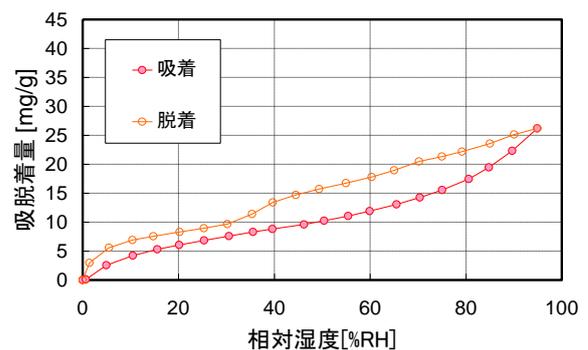


図-7 試料粒径の影響 (粒径 0.6~1.2mm)

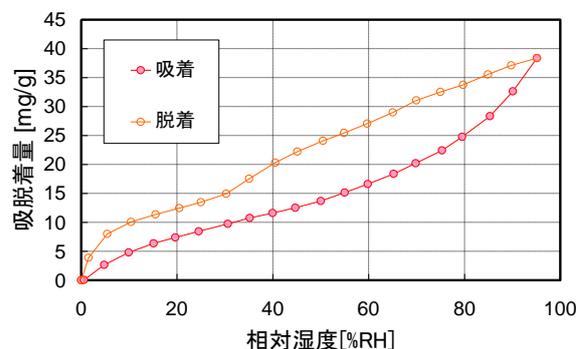


図-8 試料粒径の影響 (粒径 2.5~5mm)

表-3 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

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、セメント硬化体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、水蒸気吸脱着等温線測定に及ぼす試料粒径の影響を明らかにすることを目的とし、マクロスケールのセメント硬化体の空隙構造評価の観点から検討をおこなった。

1. 試料に 105°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 μm 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、セメント硬化体の耐久性に関連する重要な要素の情報が損失されることがわかった。
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硬化体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ことを明らかにした。

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) 近藤精一ほか:吸着の化学 第2版,丸善株式会社, 2001.
- 2) 桂修ほか:水銀圧入法によるセメント硬化体の細孔径分布と水の脱着平衡,コンクリート工学論文集,第10巻,第1号, pp.65-76, 1999.1.
- 3) 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.
- 4) 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.
- 5) 松下文明ほか:水蒸気吸着等温線によるセメント系材料の細孔構造解析,コンクリート工学年次論文集, Vol. 26, No. 1, pp.573-578, 2004.
- 6) S. J. Gregg and K. S. W. Sing: Adsorption, Surface Area and Porosity, SECOND EDITION, Academic Press, pp.233-239,1982.

