

空隙構造に基づくセメント硬化体の吸脱着等温線のモデル化

(株)フジタ 正会員 ○藤倉 裕介
中央大学 正会員 大下 英吉

1. はじめに

水蒸気吸脱着等温線は等温環境下における相対湿度と吸着媒への水蒸気吸脱着量の平衡関係を示すものであり、硬化体内部の含水状態および移動・拡散現象の定量化、また空隙径分布や比表面積等の空隙構造の特徴を与える重要な情報として扱われる。特にセメント硬化体の実環境下での諸特性を考える場合、任意の温湿度下における硬化体内部の含水状態を評価することが求められる。セメント硬化体を対象とした吸脱着等温線のモデル化については、BET 理論に代表される分子論的検討ではなく、空隙構造との関係から吸脱着等温線を説明するケースが多い。そこで、本稿では著者らが提案しているセメント硬化体の空隙構造モデルに基づき、吸脱着等温線のモデル化を試み、水蒸気と窒素を吸着質とした測定例との比較結果について報告する。

2. 空隙構造に基づく吸脱着等温線のモデル化

著者らの提案する空隙構造モデル¹⁾の概要を示す。本モデルでは、セメントを球粒子として仮定し水和反応モデルにおいて粒度分布、4つの鉱物組成および水和反応式を与え、さらに水和生成物の粒度情報と水和による未水和セメントの粒度変化を考慮することで材齢 t における硬化体全体の粒度分布を式(1)で与える。

$$G(r, t) = \sum \gamma_j(t) \cdot G_j(r) + \gamma_c(t) \cdot G(r - x(t)) \quad (1)$$

ここで、 $\gamma(t)$ は構成物質の体積比率で、 $G(r)$ は粒度分布である。次に式(1)で示される粒度情報から各粒径ごとに粒子数を求め、粒子の充填を図-1のような構造とし空隙を粒子に内接する球として考え、全ての構成粒子の接触確率を考えることで空隙径分布を算定する。相組成から求まる空隙量を $V_p(t)$ (ml/g)とおくと空隙径分布は式(2)で示される。

$$V(\phi_r) = (V_p(t)/V_0) \cdot V_{\leq \phi_r} \quad (2)$$

V_0 (ml/g)は単位質量あたりの練混ぜ時の体積であり、水セメント比を w_0 とし、セメント密度を ρ_c (ml/g)とおくと、 $V_0 = (1 + \rho_c \cdot w_0) / \rho_c (1 + w_0)$ で示される。 $V_{\leq \phi_r}$ は空隙径 ϕ_r の体積割合 V_{ϕ_r} ($V_{\phi_r} = P_{\phi_r} \times (4\pi\phi_r^3/3)$)から求めた空隙径 ϕ_r 以下の割合である。 P_{ϕ_r} は空隙径 ϕ_r が発生する確率である。

次に、空隙を図-1(b)に示すように4つの空隙が連続した円筒型空隙として与え、図-2(a)に示すような内径 ϕ_r (m)、長さ l (m)の円筒型空隙の吸着過程を考える。ここで、水蒸気圧 P (MPa)において薄い吸着層(厚さ t_a (m))が生じているものとし、ここから温度を一定として水蒸気圧を dP (MPa)増加、吸着層が dt_a (m)増加した際の仕事を考える。温度一定条件より熱移動はゼロ、力学的仕事は吸着が均一な厚さで進むと仮定すると表面張力 γ (N/m)と表面積の変化 dA (m²)の積で示される。 dA は図-3より $r = \phi_r - t_a$ 、よって $dA = 2\pi r l - (2\pi(r - dt_a)l) = 2\pi l dt_a$ で表される。このときの体積変化 dv は $dv = 2\pi r l \cdot dt_a$ 、モル数 n はモル体積 V_m (m³/mol)を用いて $n = dv / V_m$ で表される。一方、化学的仕事は圧力 $P + dP$ から飽和蒸気圧 P_0 までになされる化学ポテンシャル変化であり、ギブス自由エネルギー G 、 $PV = nRT$ 、用いると $G_{P+dP} - G_{P_0} = nRT \cdot \ln((P_0 + dP) / P_0)$ で示される。 R は気体定数(J/mol・K)、 T は温度(K)である。以上より、力学的仕事と化学的仕事との関係および相対湿度 $h = P/P_0$ 、 $h + dh = (P + dP)/P_0$ 、

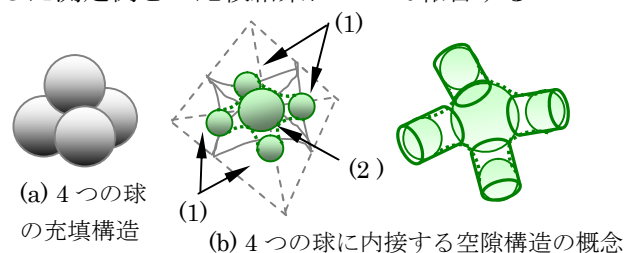


図-1 球粒子の充填と空隙構造の概念

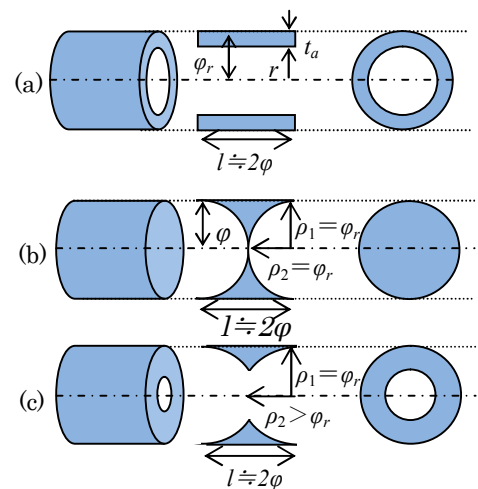


図-2 吸脱着過程の概念

キーワード 水蒸気吸脱着等温線、窒素吸脱着等温線、空隙構造、セメント硬化体

連絡先 〒243-0125 神奈川県厚木市小野 2025-1 (株)フジタ技術センター TEL 046-250-7095

$r = \phi_r - t_a$ を代入して整理すると式(3)を得る.

$$t_a = \phi_r + \gamma V_m / RT \ln(h + dh) \quad (3)$$

式(3)は任意の空隙径 ϕ_r を有する空隙について、相対湿度の増加に伴って吸着水が空隙を充填する過程を示す式であり、これを $t_a = 0$ から $t_a = \phi_r$ まで積分すると ϕ_r の空隙が凝縮水で満たされる時の相対湿度が得られ、曲率半径を $2\phi_r$ とした場合のケルビン式 ($\ln(h_d) = \gamma V_m / RT\phi_r$) となる.

次に、飽和度は空隙径 ϕ_r の空隙の液状水で満たされている程度として考えると空隙径 ϕ_r の体積 $V_{\phi_r}(\text{ml/ml})$ は空隙径分布を示す式(2)より $V_{\phi_r} = dV(\phi_r)/dV$ で求められる. よって、吸着量 $V_t(\text{ml/ml})$ は $V_t = V_{\phi_r} \times (\pi\phi_r^2 - \pi(\phi_r - t_a)^2)$ で求められる. よって、空隙構造全体の飽和度 S_r は全ての空隙における吸着量を全空隙量 $V_p(t)$ で除した値であるので式(4)で表される.

$$S_r = \sum V_t / V_p(t) \quad (4)$$

以上より、ある空隙径 ϕ_r を有する空隙に対して式(3)において $dh = 0.01$ (1%) ごとに飽和度を求め、式(4)で与えられる全体の飽和度とそのときの相対湿度の関係として示すことにより吸着等温線を表現した.

脱着過程では空隙径 ϕ_r 、長さ $l \approx 2 \times \phi_r$ の円筒型空隙に対しては図-2(b)に示すようなメニスカスが生じたときに脱着が開始するものと考えられる. このときの曲率半径の平均値は接触角を 0° とすると空隙径 ϕ_r と一致する. すなわち、空隙径 ϕ_r の空隙から脱着が始まる相対湿度 h_d は式(5)で表される.

$$\ln(h_d) = 2\gamma V_m / RT\phi_r \quad (5)$$

次に図-3 には吸着過程と脱着過程、空隙径 ϕ_r の空隙における相対湿度と飽和度の関係に関する概念図を示すが、脱着過程では h_d に達するまで飽和状態が保たれ、 h_d を過ぎ図-2 中の(b)から(c)の状態になると、この時点での熱力学的な平衡関係は吸着過程で示した関係と同様になると考えられ、飽和度は低下し(a)の状態と同様な状態に移行するものと考えられる. また、図-1 に示す本空隙構造モデルでは図-4 に示すように粒子の組み合わせにより X 型と O 型の空隙が存在するものと考えられ、特に中心の空隙が大きな O 型空隙の脱着過程では上下の空隙径に左右されることになる. すなわち、脱着過程では式(5)に加え、図-3、図-4 の概念および相対湿度 40% 以下のケルビン半径に相当する 2nm 以下の空隙²⁾ について考慮して計算を行った.

3. 本モデルの適用性の検討

普通ポルトランドセメントを用い2年間水中養生した硬化ペースト試験体 (W/C=50%) について、D-Dry 処理後に水蒸気 (20, 30, 40℃) および窒素による吸脱着等温線を自動試験装置 (日本ベル社製 BELSORP-max, aqua) により測定した. 図-5 および図-6 に本モデルによる算定結果の比較として測定結果を示す. 水蒸気および窒素による吸脱着等温線ともに測定結果と算定結果の一致がみられ空隙構造モデルに基づいたモデル化が可能となるものと考えられる.

4. まとめ

空隙構造モデルに基づき、吸脱着等温線のモデル化を試みた. 今後は吸脱着過程における硬化体の体積変化を考慮するとともに低相対湿度における吸脱着過程の検討を行い、本モデルの精度向上を行う予定である.

参考文献 1) 藤倉裕介, 大下英吉: セメント硬化体の相組成と構成相の粒度変化に着目したセメント硬化体の空隙構造モデル, 土木学会論文集 E, Vol.66, pp.38-52, 2010. 2) 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫: 吸着の科学, 丸善株式会社, 平成13年.

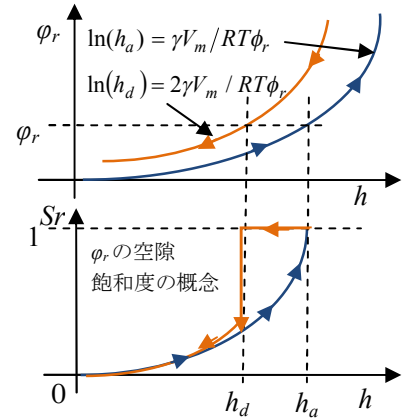


図-3 吸着過程と脱着過程における含水状態の概念図

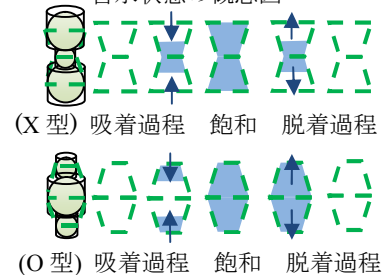


図-4 空隙の構造形状と吸着脱着過程

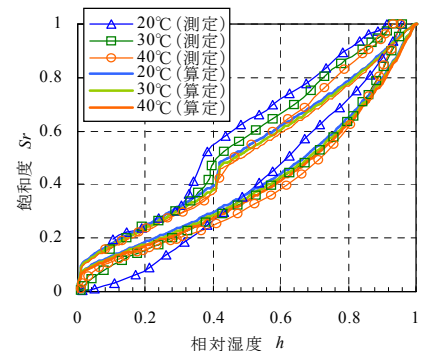


図-5 測定および算定結果 (水蒸気)

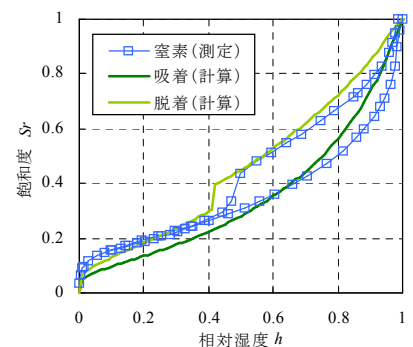


図-6 測定および算定結果 (窒素)