

TG データの熱力学

千葉工業大学 入戸三喜
千葉工業大学 日高陽介
千葉工業大学 内海秀幸

1 はじめに

熱重量分析は温度上昇に対応した物質の質量変化から試料の化学的・物理的性質を評価するための手法である。従来、コンクリート工学における熱重量分析の運用は水和反応に基づく結合水率に関する情報の取得を目的とされる場合が多く、飽和状態の材料に対して試料空隙に存在する蒸発可能水を含む脱水プロセスに着目した研究はあまり実施されてこなかった。材料が内包する水分はその材料の空隙量を反映しているものと考えられることから、本研究では飽和試料を対象とした熱重量分析に基づいて得られる脱水プロセスを材料の微細構造特性を反映した情報と位置づけ、そのプロセスが水銀圧入法の実験により得られる圧入圧力と試料細孔への水銀の浸入量の関係とどのような相関にあるか熱力学理論に基づく浸透圧を基準として検討した。

2 TG データの熱力学

本研究における熱重量分析では水分を内包する飽和試料を加熱し、その温度上昇と脱水量の関係を計測する。この計測プロセスから得られる結果は水分の蒸発を含む複雑な現象であるが、ここでは材料内水分に着目し、その水分の温度上昇に応じたエネルギー流入を基準として浸透圧を算定するものとする。

温度上昇にともなった自由エネルギー変化は定圧の環境下においては次式のように表される。

$$dG = dH - TdS \quad (1)$$

ここで、 H はエンタルピー、 S はエントロピー、 T は絶対温度である。式 (1) の自由エネルギー変化 dG は自由水を基準とした単位物質質量あたりの物理量としては化学ポテンシャル $\Delta\mu = -RT\ln(h)$ より次式のように表される。

$$\Delta\mu = -RT\ln(h) = \left(\frac{\partial G}{\partial N_w} \right)_{T,P} \quad (2)$$

ここで、 R は気体定数、 h は相対湿度、 N_w は物質質量である。

温度 T_1 から T_2 の温度上昇プロセスにおいて、化学ポテンシャルに基づく式 (1) の表現は水の定圧比熱 $C_p = 77.54 \text{ [J/molK]}$ を用いて次式のように書ける。

$$\Delta\mu = - \left[C_p(T_2 - T_1) - C_p T_2 \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \right] \quad (3)$$

化学ポテンシャルを物質 (水) の比容積 v_w で除すことにより、Derjaguin^[1] らが示した浸透圧 Π と等価な物理量とし

て式 (3) は次式のように表される。

$$\Pi = - \frac{RT\ln(h)}{v_w} = - \frac{1}{v_w} \left[C_p(T_2 - T_1) - C_p T_2 \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \right] \quad (4)$$

上式は温度上昇に基づく熱量流入に対応したエネルギーを浸透圧 Π として表しており、浸透圧 Π は水銀圧入法における圧入圧力と等価である。

3 実験

3.1 実験条件

試料は普通ポルトランドセメントの硬化セメントペースト 4 調合 (W/C=30 %, 40 %, 50 %, 60 %) を用いることとした。試料は各分析ともに 20 °C の水中養生を 400 日施した同一材料を使用する。熱重量分析における実験では飽和状態の試料を用いることにより蒸発可能水 (物理的な吸着水) の離脱を含むデータを取得することとする。温度上昇は 1 分あたり 5 °C 上昇するように設定した。水銀圧入法による実験では圧入レンジ 0.1 ~ 400 kPa の低圧レンジ、0.1 ~ 400 MPa の高圧レンジでの実験を引き続き行う。なお、水銀圧入法における試料の前処理は 105 °C の炉内に 24 時間設置することにより乾燥を施した。

3.2 実験結果

図-1 に熱重量分析の結果の代表として W/C=30 % の結果を示す。なお、図中には標準試料のアルミナを用いた示差熱分析による結果も併せて示した。図-1 より、温度上昇にともなって材料内水分の蒸発による質量減少が生じていることが分かる。また、100 °C 以上の温度においても質量減少が継続している。450 °C 付近において顕著な脱水が見られるが、そこでの脱水は水酸化カルシウムの離脱である。

図-2, 3 に各水セメント比の水銀圧入試験と熱重量分析の結果を示す。図-3 における熱重量分析での質量減少 $V_w [\text{mm}^3/\text{g}]$ については水酸化カルシウムの離脱が顕著に見出せる 450 度付近での結果を基準として乾燥質量を定義した。各実験結果ともに、水セメント比に応じた圧入プロセスと脱水プロセスを示しており、熱重量分析においても水銀圧入法による結果と同様に、そのプロセスにおいて材料の微細構造を反映した結果を得ることが確認できる。

3.3 浸透圧に基づく検討

図-4に式(4)に基づいて算定される温度上昇と浸透圧の関係を示す。温度上昇にともない浸透圧は指数的に上昇する傾向にあり、水銀圧入法における400MPaに相当する温度上昇は約290℃であることが分かる。そこで、本研究における水銀圧入法における浸入量と熱重量分析における水分脱水量については、この400MPaまでの値を基準として比較することとする。図-5に横軸に浸透圧(圧入圧力)、縦軸に400MPaまでの浸入量ならびに脱水量を基準とした擬似的な飽和度に対して各実験での結果を示す。図-5より、各結果はほぼ同一な傾向を示していることが分かる。

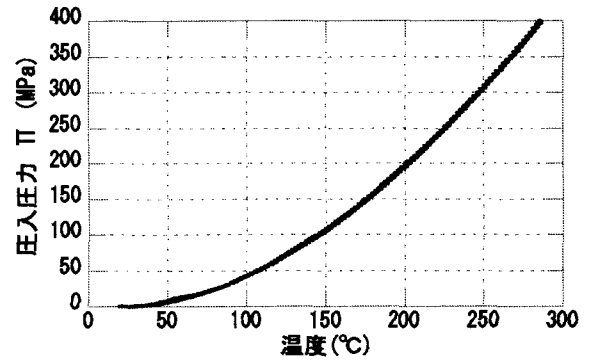


図 4: 温度と浸透圧の関係

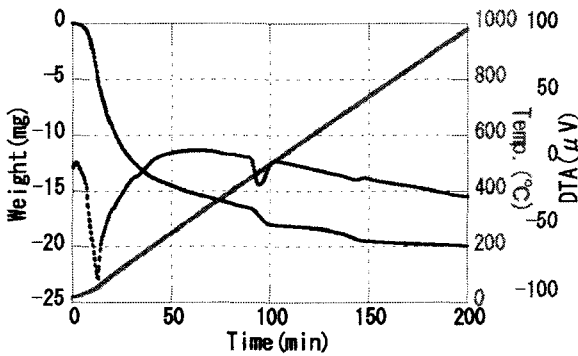


図 1: W/C=30 % TG データ

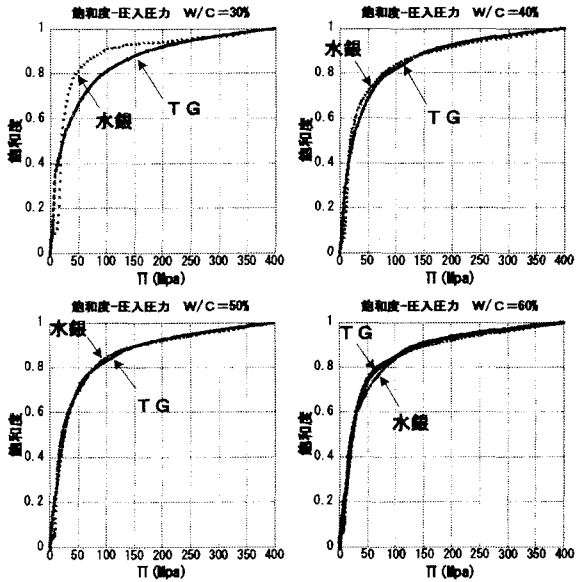


図 5: TG データと水銀データの比較

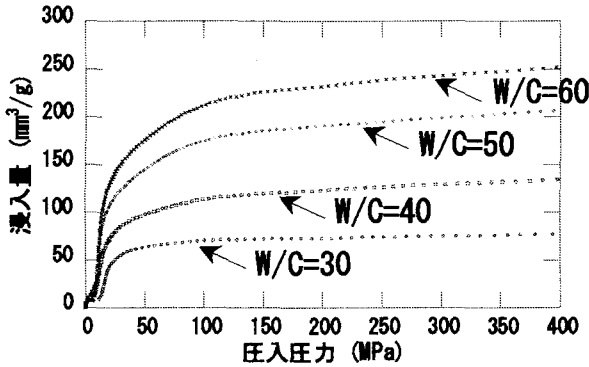


図 2: 水銀圧入試験の結果

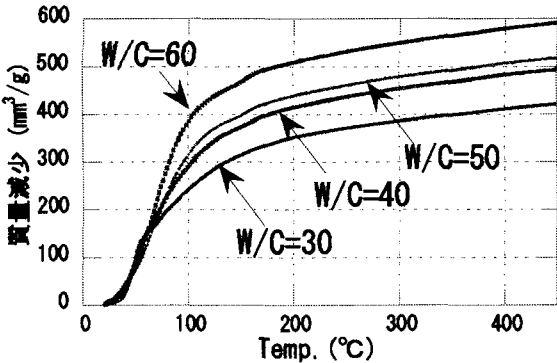


図 3: 熱重量分析の結果

4 まとめ

熱重量分析におけるデータから水銀圧入法と同様な関係を得るための手法を示し実験的に検証した。本研究の取り組みにおいては、浸透圧を尺度として400MPaまでの脱水プロセスを基準として水銀圧入法と熱重量分析の結果を比較したが、熱重量分析における400MPaの浸透圧は約290℃の温度上昇に対応しているため、脱水の絶対量を基準とした場合において、水銀圧入試験と熱重量分析の結果は必ずしも一致しない。今後の課題として、飽和含水量を基準とした場合の検証を行う予定である。

参考文献

- [1] B.V.Derjaguin, N.V.Churaew : Polymolecular adsorption and capillary condensation in narrow slitpors, J. of colloid and Interface science, Vol.54, No.2,Feb. pp.157-175,1976.