

水分吸着等温関係に基づく水銀圧入データの検討

千葉工業大学 押尾 翔平
千葉工業大学 細江 慶彦
千葉工業大学 内海 秀幸

1 はじめに

水銀圧入法は細孔径分布や比表面積などの材料の微細構造パラメータを推定するための技術として知られているが、その方法から直接得られる結果は圧入圧力に応じた試料への水銀浸入量の関係である。水銀圧入法以外で比表面積や細孔径分布を推定する手法の代表として気体吸着法が挙げられるが、この手法においても実験から直接得られる結果は吸着等温関係といわれる相対湿度に対応した吸着量の関係である。各方法から得られた結果に基づいて比表面積や細孔径分布の違いは既往の研究で吟味され、それぞれの方法についての特性や問題点についての指摘がなされているが、それらを導出する際に適用されている理論は異なるため、各手法から直接得られるデータについての定量的な相関については吟味したとは言いがたい。そこで、本研究では水銀圧入法から直接得られる圧入圧力に応じた試料への水銀浸入量の関係に着目し、圧入圧力と水銀の試料への浸入プロセスが水吸着による吸着等温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 水吸着の熱力学

水分の吸着等温関係は湿度に応じて材料に吸着する水分量の関係である。水分が材料に吸着する物理現象は材料内水分と雰囲気の水分が熱力学平衡に至るプロセスにおいて生じる現象であり、その駆動力は次式の化学ポテンシャルにより定量化される。

$$\Delta\mu = -RT\ln(h) \quad (1)$$

ここで R は気体定数、 T は絶対温度、 h は相対湿度である。化学ポテンシャルを物質の比容積 ν_w で除することにより次式のように表される。

$$\Pi = \frac{\Delta\mu}{\nu_w} = -\frac{RT\ln(h)}{\nu_w} \quad (2)$$

上式の Π は Derjaguin が示した浸透圧^[1]であり、水銀圧入法の圧入圧力 p_c は上式の化学ポテンシャルに基づく浸透圧と

$$\Pi = p_c \quad (3)$$

のように等価な関係を有している。吸着等温関係として取得された湿度と吸着量の関係のうち、湿度を式(2)により

浸透圧として取り扱うことにより、吸着等温関係に基づいた細孔への吸着の駆動力を水銀圧入法における圧入圧力と等価な物理量として取り扱うことができる。

3 実験

3.1 実験結果

試料には普通ボルトランドセメントの硬化セメントペースト 3 調合 ($W/C=30\%, 40\%, 50\%$) を用いた。試料は 20°C の水中養生を 400 日施している。水銀圧入法における実験では 400MPa までの圧入を行う。また、吸着実験においては容量法による実験を実施した。吸着の平衡判定としては 2 分間の間に $0.007[\text{Tre.}]$ の変動がなければ次の吸着ステップに進むように設定した。なお、各分析に際し、試料は 4.00mm のふるいを通り 2.80mm のふるいに残ったものを使用した。

3.2 水銀圧入法と水吸着法の比較結果

図-1 に水銀圧入法の結果を、図-2 に水吸着による吸着等温関係を示す。各実験結果とも、その傾向は水セメント比に応じて高い水セメント比ほど浸入量ならびに吸着量ともに大きくなる傾向を示しており、調合に応じた細孔構造の特性を反映している。また、表-1 に水銀圧入法において 400MPa における水銀浸入量と飽和含水量の結果を示す。表-1 より水銀圧入 400MPa での水銀浸入量は飽和含水量と比較して極めて低い値となっており、 400MPa での水銀圧入量が自由水が満たされている細孔空隙を完全に反映しているものとは言いがたい。

3.3 浸透圧に基づいた比較

400MPa における水銀浸入量と飽和含水量との関係においては相関が見られなかったが、浸透圧を基準として各実験結果の相関を検討する上で、ともに 400MPa での吸着量と浸入量を基準とした飽和度を定義し、そのプロセスを検討した結果を図-3 に示す。図-3 より、初期状態から圧入とともになうプロセスにおいて各試験の結果は必ずしも一致しないが、定性的にその傾向は同様であり、 100MPa 以上の圧入過程では各試験結果はほぼ同様な結果を示している。

表 1: 細孔容量

W/C	30	40	50
飽和含水量(g/cm ³)	21.0	27.3	35.9
MIP(g/cm ³)	7.7	13.4	20.6

4まとめ

飽和含水量と400MPaでの水銀浸入量の関係については相関が見られなかったが、各試験のプロセスに着目し、浸透圧に基づいて400MPaまでの浸入量と吸着量を基準に比較した結果において、各試験の結果は定性的には同様な傾向を示した。

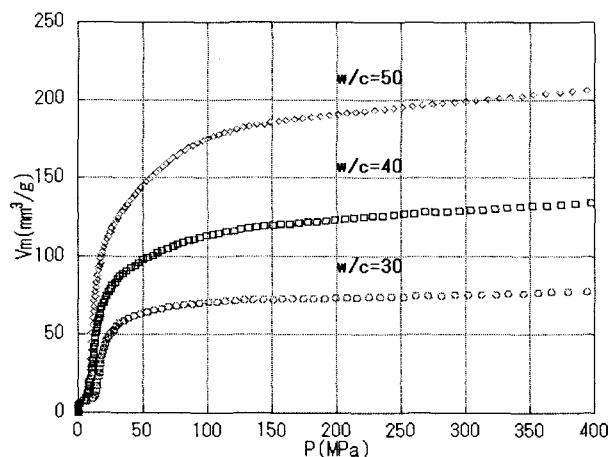


図 1: 水銀圧入法による結果

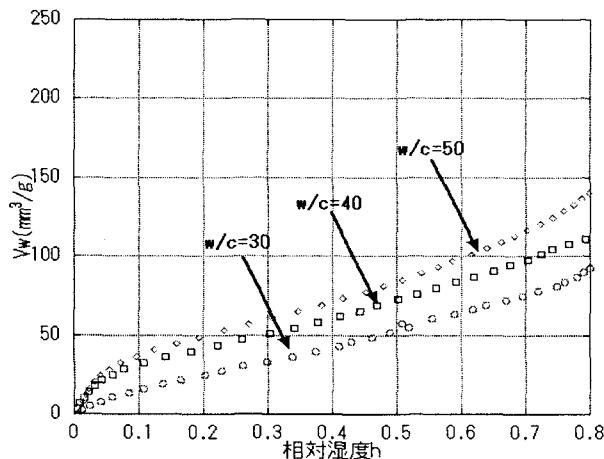


図 2: 水吸着法による結果

参考文献

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

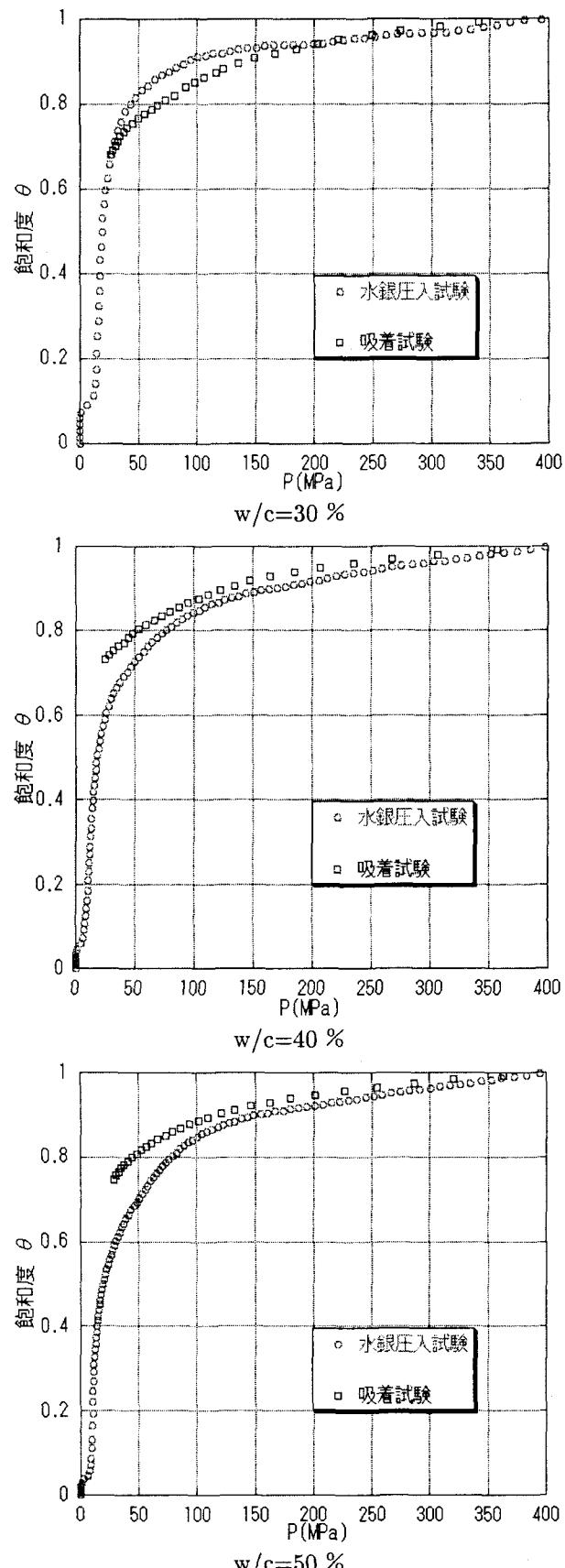


図 3: 吸着等温関係に基づいた圧入圧力と浸入量の関係