

多孔材料の容積変化機構に関する一考察

岩手大学 学生員 ○ 小野寺 美佐雄
岩手大学 正 員 藤原 忠司

1. まえがき

科学・技術の進歩にともない、各種材料の特性を単に現象面から追求するにとどまらず、あるひとつの観角、手法のもとにその特性を浮き彫りにし、機構の解明、応用の拡大を目指す方向がとられてきている。たとえセメントコンクリートを例に挙げると、セメント、水および骨材等で構成される複合材料と考え、その諸特性を複合材料的観角からとらえようとする研究が盛んに行われ、その手法も次第に確立されてつづつある。セメントコンクリートは一面、吸水性の多孔材料でもある。セメント水和物をはじめ軽量骨材などは典型的な多孔性物質であり、普通骨材でさえもその内部の細孔を無視しては正しく把握できない特性が多数存在すると考えられる。したがって、複合材料的観角と同様に多孔材料的観角からもセメントコンクリートの特性を究明する必要があり、またそのような研究はセメントコンクリートの使用に有益な知見を与えてくれるものと期待される。本文ではセメントコンクリートの構成材料である骨材を多孔材料の一種と考え、この観角のもとにその吸水、乾燥にともなう容積変化の機構をとらえようとした。セメント水和物にくらべ骨材は比較的単純な細孔構造を有すると予想され、また骨材を対象として容積変化の機構をとらえておくことがセメントコンクリートのその機構を解明する第一歩であると考えられる。

2. 容積変化機構に関する理論

吸水性の多孔材料は、その内部の含水状態の変化に対応し、容積変化を生ずる。たとえ乾燥過程に着目すると多くの材料は収縮挙動を示すことがよく知られている。この収縮機構については種々の見解が存在し、現存でも決着のついていない問題も存在するが、常温のもとではR.H. 40%程度を境とし、それ以下の湿度領域では物理的吸着水の脱着による固相の表面張力の変化が、それ以上の湿度領域ではケル孔および毛細管中の凝縮水による表面張力が収縮の起因となると考えるのが一般的なようである。そして、現実の問題となるのはR.H. 40%以上の中高湿度領域であるため、後者の毛管張力を収縮の起因とする理論、すなわち毛管凝縮理論が有力な考え方として盛んに用いられている。

細孔に水分が凝縮してメニスカスが生ずると、液は気相に対して次のような負圧を受けることがLaplaceにより明らかにされている。

$$F = 2\sigma/r, \quad r: \text{表面張力}, \quad r: \text{細孔径} \quad (1)$$

この負圧による長さ変化はL'Hermiteによると、

$$\Delta l/l = F(e/\nabla)\chi, \quad e: \text{液量(容積)}, \quad \nabla: \text{固相の全容積}, \quad \chi: \text{固体の圧縮率} \quad (2)$$

固体の圧縮率とヤング係数との間には次式のような関係がある。

$$\chi = 3(1-2\mu)/E, \quad E: \text{ヤング係数}, \quad \mu: \text{ポアソン比} \quad (3)$$

また、液量 e と固相の全容積 ∇ との比は各種含水量 w_h に等しい。したがって式(2)を書き換えると、

$$\varepsilon_1 = \Delta l/l = \{3(1-2\mu)/E\} w_h F \quad (4)$$

岸谷らはこの毛管張力機構に基づき、厚肉球殻理論を用いてこの収縮ひずみに対し次式を力学的に導いている。

$$\varepsilon_2 = \{3(1-\mu)/2E\} w_h F \quad (5)$$

式(4)と(5)は形が類似しており、ヤング係数に相当する部分に若干違いが存在するという興味深い結果となっている。なお、毛管張力 F はKelvin式により次のようにも表示される。

$$F = (RT/MV_f) \ln(R/P/P_s), \quad R: \text{気体定数}, \quad T: \text{絶対温度}, \quad M: \text{分子量}, \quad V_f: \text{比容積} \quad (6)$$

したがって、乾燥条件 (T , P_0/P : 相対湿度) が同一であればこの F は一定となる。

一方、吸着水の脱吸着に関しては次の Gibbs の式が成立する。

$$F = \sigma \cdot \Delta\epsilon = RTn \int_0^P (1/P) dP, \quad \sigma: \text{表面積}, n: \text{モル数} \quad (7)$$

長さ変化は Bingham らの式を組み合わせると、

$$\epsilon_3 = (P_0/E) \Delta\epsilon, \quad P: \text{臭比重} \quad (8)$$

この式は Hook の法則を単純に適用した形になっているが、本問題を多孔材料の観点から解明するには、たとえば前述の厚肉球殻理論などのように力学的に厳密な考え方をする必要がある。この点は筆者らの今後の研究課題となっている。

以上、2つの理論について概説したが、これらを骨材の容積変化の実測値を用いて検討する前に若干の考察を述べておく。まず毛管凝縮理論によれば骨材は吸水および乾燥のいずれの過程においても可逆的な容積変化を生ずることになる。たとえば飽水していた骨材を中高湿度で乾燥させる条件を設定すると、乾燥初期に毛管凝縮水の負圧により骨材は収縮する。乾燥がさらに進行すれば骨材内部の含水量は、次第に周囲の湿度と平衡するようになる。この平衡に向う過程でも毛管凝縮水は次第に蒸発しそれにとり代り負圧も消滅しはじめる。したがって、負圧による容積変化が弾性挙動であるとすれば、乾燥後期において骨材は膨張し、含水量が周囲の湿度と完全に平衡に達する終局状態においては骨材の容積は乾燥前のそれに戻らなければならぬ。この点に関しての筆者らの実験では可逆性が見受けられず、この理論にたいして否定的な結果となっている。また、コンクリートに関してのもその乾燥過程における容積変化を中高湿度領域で測定した研究は、おびただしく存在するが、可逆性を報告している例は筆者らの知る範囲では皆無である。したがって毛管凝縮理論はこの現象との矛盾を説明できない点で疑問が残る。この点、吸着理論に従えば乾燥過程では単に収縮するのみであり、経験的に把握している現象とよく合致する。

上掲した諸理論式から明らかのように、容積変化は毛管理論では容積含水量 ω_v に、吸着理論では内部表面積 S_i に比例する形になっている。したがって、容積変化が骨材内部の細孔の容積および表面積のいずれにより深く関連するかを明らかにすれば、容積変化の機構に関して何らかの示唆が得られると期待される。そこで、この点に関する実験を行ってみた。

3. 実験概要

用いた骨材は火山岩 7 種、ホルンフェルス 4 種および人工軽集骨材 5 種の計 16 種類である。長さ変化はコンタクトタイプライマルゲージで、比表面積は BET-臭法で、細孔容積は見掛比重と臭比重の測定値により求めた。

4. 実験結果

絶乾状態から出発して完全飽水に近い状態まで吸水させたときの膨張ひずみとこの条件を前述の式 (5) および (8) に適用した計算値との比較を右図に示す。いずれの計算値も実測値との相関が良好とは言えないが、とくに毛管理論の場合 F を一定とすれば各試料の直線の傾きが同一であるはずなのに結果は全く異なっており、ここにも毛管理論に対する疑問点が現われている。

