

セメント系硬化体の水蒸気吸着等温線の動的測定

多田眞作^{*1}・孫喜山^{*2}・渡辺一正^{*3}

要旨：セメント系材料の水蒸気吸着等温線（平衡含水量）は重要な水分特性であるが、測定に長時間を要し、しかも平衡の判定基準は曖昧なままであった。一方、吸着速度のカーブフィットから平衡量を推定する動的方法は、迅速であるが精度の検証が不十分で、測定条件は未検討であった。本研究では、簡易な方法でしかも短時間で結果を得ることを目的とし、動的方法による推定式と測定条件を詳細に検討した。セメント硬化体とALCに適用した結果、従来の方法による測定結果との良い一致を確認した。

キーワード：水蒸気吸着等温線，吸着速度，動的測定，セメントペースト，ALC

1. はじめに

環境中の物質Aの濃度と、この環境と等温条件で平衡状態に到った多孔質材料内の物質Aの濃度の関係は吸着等温線と呼ばれている。その物質が水である場合、大気中の水分の相対湿度と材料の平衡含水量の関係は水蒸気吸着等温線であり、セメント系材料中の水分挙動を検討する際に不可欠の物性値である。特に水分移動解析では、水分の駆動力となる相対湿度勾配を含水量勾配に変換する係数（水分容量）が水蒸気吸着等温線から求められる¹⁾。平衡含水量と云う名の通り、その本来の平衡値を得るためには長時間を要するので、その間にも材齢が変化し、炭酸化を受けるなどの問題が伴う。本研究では、セメント系硬化体のうち硬化セメントペースト（以下HCPと略記）およびオートクレーブ軽量気泡コンクリート（以下ALCと略記）を試料とし、所定の相対湿度に平衡する過程の吸着速度から平衡量を早期に推定する手法を検討した。

2. 水蒸気吸着等温線測定の諸問題

平衡含水量を得るには正しい相対湿度の発生と水蒸気吸着量の継続的な測定が必要となる。相対湿度の発生法として、JIS Z 8806等々に示される塩類の飽和水溶液を用いる方法、同JISに示される、乾燥空気と飽和空気を混合する分流法、温度と圧力もしくはどちらか一方を変える方法

等が利用されている。また化学工学分野では真空系で水蒸気圧のみを変化させる容量法がしばしば用いられる。

塩類の飽和水溶液を利用した相対湿度は温度制御に注意し、容器内の攪拌を行なえば1 %RHの精度の調湿が可能なが検証されている²⁾。Haggymassy³⁾は真空下の塩類飽和水溶液+秤量びんによる方法で各種のHCPを測定した。真空下では水蒸気の平均自由行程が長くなり拡散係数が増大して平衡時間が短縮され、HCPにとっては炭酸化の防止効果もある。大川原ら⁴⁾はコンクリート試料を粉末化し、大気圧中の塩類飽和水溶液槽内に攪拌機構を設置した。これら方法は真空下で、精密な温度制御と攪拌を行ない、秤量びんに入れた重量測定を行なったとしても、測定できる相対湿度が限られるのが難点である。しかし、この方法は簡便さからも標準的な手法であり、その測定値を容量法と共に本研究の測定結果の比較対象として位置づけている。

分流法は手早く、広範囲の相対湿度が得られる方法である。調和空気は連続的に流出しているので試料槽は常に攪拌され、密閉系である必要がないため系外からの重量測定が市販の電子天秤等で連続的に可能になる。高橋らは分流式相対湿度発生装置の使用条件、精度等を検討し⁵⁾、相対湿度の精度は流量制御に使用する質量流量計の精度と経時変化でほぼ決まり、JIS Z 8806にあ

*1 株式会社テキスト 代表 工博（正会員）

*2 建設省建築研究所 工博（正会員）

*3 建設省建築研究所 地震防災研究官

る式を用いる場合の精度は $\pm 1 \sim 2\%$ 程度としている。本研究では市販の分流式相対湿度発生装置を精密露点計により校正して装置毎の流量比を決定し、精度を $\pm 1\%$ 以上とし、電子天秤を併用して平衡含水率測定を自動化した。この装置により、正確な相対湿度を長時間維持し、質量変化を継続的に測定しながら、十分長い測定時間の後に平衡状態に限りなく近い含水量を得ることができる。しかし、実用的な測定時間（8～24時間）で結果を得るためには、平衡状態の判定に一定のルールを決める一方、確からしい平衡含水量を推定できるモデルと、推定値を評価するための既存データの整備が必要となる。

3. 測定原理

等温条件で、液水の移動が無視できるような比較的乾燥した状態を考える。試料が半径 r の球形の場合、含水量 θ に関する物質収支式は式(1)のようになる。ここで $D_{\theta v}$ は試料の拡散係数であり、小さな湿度変化（含水量変化）では一定とする。

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D_{\theta v} \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) \quad (1)$$

$u = \theta r$ と置いて通常の質量保存式が得られる。初期条件と境界条件が半径 R の球の表面含水量（に対応する相対湿度）が常に一定で、吸脱着開始時の球内の含水量がゼロ、すなわち、

$$\begin{aligned} u=0, r=0, t=0 \\ u=R\theta_0, r=R, t>0 \\ u=0, 0<r<R, t=0 \end{aligned} \quad (2)$$

であるとき、変数分離法により次式が得られる⁶⁾。

$$m(t) = m_e \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 kt) \right] \quad (3)$$

ここで、 $m(t)$ は有限時間経過後に球状の試料の表面から流入した全水分量、 m_e は無限時間経過後の流入した全水分量、 $k=D_{\theta v} \pi^2 / R^2$ である。

これらの初期条件と境界条件は、実験条件として、(a)試料を測定開始までの間、相対湿度0%

に十分長時間保持する、(b)次いで試料を一定の相対湿度の空気が連続的に供給されている分流式相対湿度発生装置の試料槽に導入し、吸着による質量変化を与える、ことにより達成できる。式(3)は質量変化の初期には $n=5$ 程度の多項式が、質量変化の後期を含む全域では $n=1$ としたものが良い近似となるとされている。従って球状の試料に対して吸着実験を行い、次式における係数 a, b, c をカーブフィットにより十分な相関係数のもとで決定し、 a を基準乾燥質量で除することにより平衡含水量 θ_e が推定できる。

$$m(t) = a[1 - b \exp(-ct)] \quad (n=1) \quad (4a)$$

$$m(t) = a \begin{bmatrix} 1 - b \exp(-ct) - 0.25b \exp(-4ct) \\ -0.1b \exp(-9ct) - 0.0625b \exp(-16ct) \\ -0.04b \exp(-25ct) \end{bmatrix} \quad (n=5) \quad (4b)$$

ここで $a=m_e$ 、 b は試料の形状に関する係数、 $c=k$ である。使用したカーブフィットのプログラム⁷⁾は繰返し計算で最適値を得るための出発値として概略値を入力するが、 a には吸着曲線の延長から予想できるおよその収束値を、 b には $6/\pi^2$ に近い数を、 c には 10^{-3} 程度の値を与えた。

4. 実験

4.1 試料

HCP試料は普通ポルトランドセメントを水セメント比0.3, 0.4, 0.5にて脱泡しながら混練し、アクリル製の型枠（100×100×10 mm、厚さ5 mm、離型剤無し）で成形し、翌日脱型した後、8週間水中養生した。ALCはJIS A 5416に準拠した市販品（住友金属鉱山シボレックス社製）を用い、100×100×30 mmの形状で105 通風オープン内に保持した。これらをハンマーにて粉碎し、15mmのふるいを全通し、10mmのふるいに残ったものを試料とした。試料形状は基礎式(3)を適用する限り球状であることが望ましいが、簡便な実験を目指すため多角形で近似した。実験時にはステンレス製のかごに10～30gの試料を入れ、ステンレスワイヤにて電子天秤

の床下計量用フックから試料槽内に吊り下げた。

含水量を計算するための基準乾燥状態としてHCPではD-dry, ALCでは105℃が一般的に用いられているが, 本研究では試料を20℃に保ったまま, 露点温度が-42℃の乾燥空気を毎分20ℓ流して乾燥させる方法を用いた。この乾燥方法は, D-dry(露点温度-76℃の乾燥空気で室温乾燥)に比べて甘い, 105℃通風オーブンの乾燥と同等の乾燥度が得られることを確認している。しかも相対湿度発生装置の試料槽の中で実施するため, その後の湿度の変化に連続的に移行できるメリットがある。これらの乾燥条件を試料の製造条件と共に表-1に示す。

4.2 実験システム

(1) 試験装置

実験装置は分流式相対湿度発生装置と質量測定用の電子天秤を1セットとし, これを3セット組合せ, パソコンにより一括して自動計測を行っている。装置の基本構成を図-1に示す。相対湿度発生装置は0~95%の範囲で任意の相対湿度を±1%以上の精度で毎分20ℓ発生させる。この場合の0%とは露点温度が-42℃の乾燥空気であり, 運転温度(試料槽内温度)が20℃であれば相対湿度0.27%になる。試料槽の寸法は直径200mm深さ250mmの円筒形で, 実験室外から導入される恒温水により±0.5℃以下に制御された恒温水槽内に設置されている。電子天秤は最大秤量310g, 分解能1mgでRS-232Cにより外部のノートパソコンから制御されている。

(2) 計測・解析プログラム

自動計測プログラムはRS-232Cマルチプレク

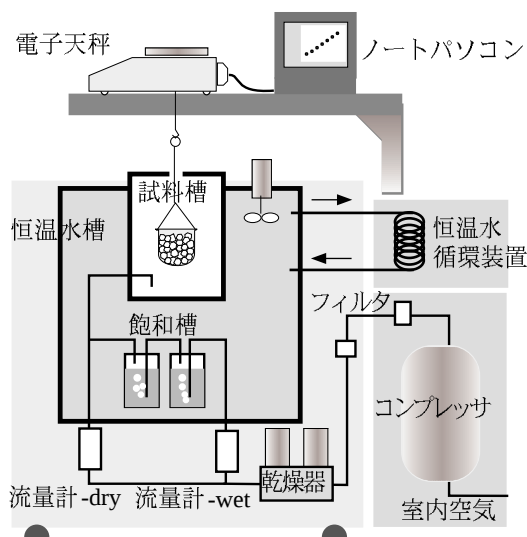


図-1 実験装置の構成

サを経由して3台の電子天秤を含む合計6台のRS-232C機器を制御する。ユーザはパソコンの画面から対話式に試料条件, 測定条件を入力して測定を開始できる。計測結果は画面上でトレンドグラフとしてモニタ出来るほか, tabで区切られたデータセットのテキストファイルが保存される。ファイル名は自動的に生成され, ファイル名のみから日付, 同日の測定番号, 使用装

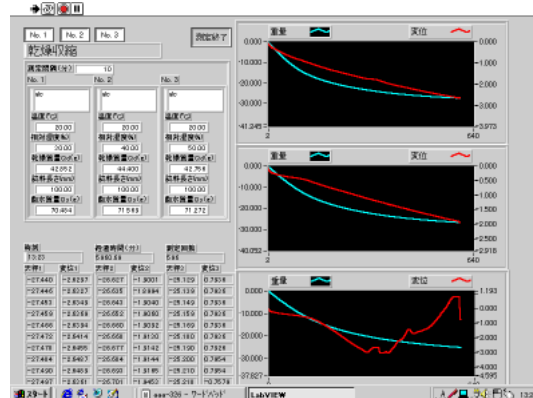


図-2 自動計測プログラム実行画面

表-1 試料の製造条件と基準乾燥状態

試料名 形状(mm)	かさ密度 (kg/m ³)	製造条件	基準乾燥状態
HCP 100x100x10 直径10~15	2200	W/C=0.3	20℃の容器中に 露点温度-42℃の 乾燥空気を毎分 20ℓ流し恒量まで
	2100	W/C=0.4	
	1800	W/C=0.5 水中養生	
ALC 100x100x30 直径10~15	480	JISA5410 準拠, オート クレープ養生	105℃の通風乾 燥炉で恒量まで

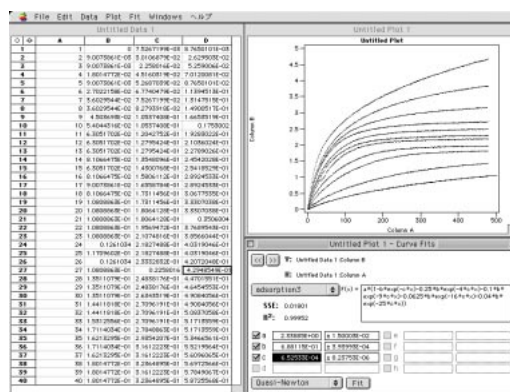


図-3 カーブフィットプログラムの実行画面

置番号，測定の種類が区別できるようにしてある。自動計測プログラムとカーブフィットプログラムの実行画面を図-2，図-3にそれぞれ示す。

4-3 測定条件，誤差発生要因と適用限界

予備実験には，加工が容易で材齢の影響がほとんどないALCを用い，測定時間，測定時間間隔，フィット式の適用範囲について検討した。式(4a) (4b)の適用に関わる吸着初期，後期の判定は試料の量や，相対湿度の変化の幅等に依存し，一律に決めることはできない。まず測定時間間隔を10秒，1分，10分とした吸着実験を長時間実施し，吸着曲線の折れ曲がりの形から，明らかに吸着後期と思われる所までデータを収録した。カーブフィットの式(4a) (4b)を適用し，相関係数および推定値と文献値との整合性により評価した結果，測定時間をALCで8時間，HCPで24時間，測定時間間隔を1分とした。

平衡含水率には測定法に関わらず平衡前に測定が打ち切られるので真値というものがない。そこで，平衡を判断するルールを定め，含水量算定の基準となる乾燥方式を明確にして追実験やデータの比較ができるようにすることが重量である。動的測定法の誤差の要因の一つに，基礎式の初期条件，境界条件が充足されていない，あるいは基礎式の導出過程での仮定が試料や実験条件において成り立たない場合がある。相対湿度が維持できない ($r=R$ で $\theta = \theta_0$ が維持できない)，試料槽内の風速が不足し境界層（境膜）の拡散が律速する，同じく風速の不足で吸着熱により蒸発が生じる（熱とのカップリングが無視できない）等は実験装置の問題として初期・境界条件に影響する。拡散係数が濃度に依存しない線形の仮定は，高い相対湿度または湿度変化幅が大きい場合に成立し難くなる。測定中の装置の経時変化も誤差の要因のひとつである。大気圧の変化に対応して流量比を自動補正していない（台風などの場合），電子天秤に異常な加速度が加わった際に測定値がシフトする（地震などの場合），塵埃等による質量流量計の劣化と相対湿度の精度低下（年オーダー），電子天秤の温度ドリフトと室内風速の影響等がある。

次に試料に自体に対する知識の不足が誤差の要因となる。セメント系の試料が水和，炭酸化等の経時変化を測定中に受けると水蒸気吸着等温線は大きく変化する。試料の種類に依らず，基準乾燥条件は室温乾燥とし，乾燥空気乾燥度は露点温度で規定することが望ましい。ALCでも105℃乾燥が長期に及ぶと表面のシラノール基が脱水されてシロキサン結合が復活し表面は撥水性となるので，本実験では実験前日から0%にしている。

動的測定法の適用限界は，通常の実験室にある汎用器具の組合せでは簡単に再現できない実験であることで，露点計による校正なども一般的とは云えない。また高い湿度の測定では拡散係数が湿度に依存しないと云う線形の仮定が成立し難い。この領域は液水を用いて測定した水分拡散係数のデータで補完すべきであろう。

5. 測定結果と考察

5-1 ALC

基準乾燥状態で試料槽内に保持していた試料に対し，試料槽を所定の相対湿度（5，10，20，30，40，50，60，70，80，90，95%）に短時間で切り替え，試料に水分を吸着させた。各相対湿度変化における吸着の状態を図-4に示す。各相対湿度に対応する1本の曲線のデータ点数は480点（1分毎8時間）である。このデータに対し式(4a)，式(4b)を適用して平衡含水量を推定し，水蒸気吸着等温線として図-5に示す。カーブフィットの相関係数は，両式とも，全ての測定において

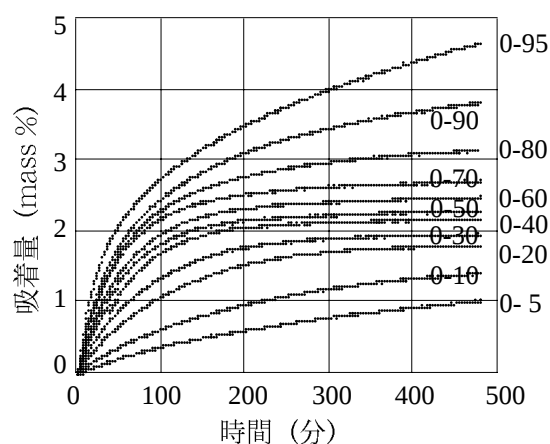


図-4 各湿度におけるALCの水蒸気吸着曲線

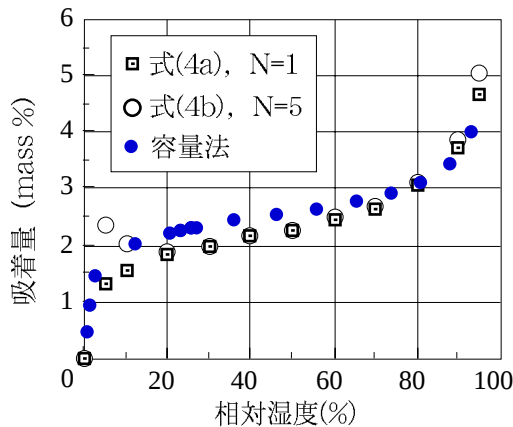


図-5 ALCの水蒸気吸着等温線

0.994以上であった。式(4a)と式(4b)による推定値は、中湿度域では一致するが低湿度、高湿度域では相違し、特に低湿度における式(4b)の推定値は常識的にあり得ない結果となった。容量法のデータは同じ銘柄のALCを市販の装置(日本ベル社製)で測定したものであるが、高湿度域を除いて式(4a)による推定値よりも0.3%程度大きい値となった。空隙率が80%に及ぶALCは吸着が短時間に進行し、8時間程度で吸着の後期に到る様であり、そのため式(4a)の適用が良い結果となったと考えられる。

5.2 HCP (セメントペースト)

上記のALCと同じ実験条件で、水セメント比0.3, 0.4, 0.5のそれぞれに11段階の相対湿度変化を与えた。各相対湿度変化における吸着の状態を図-6に示した。各相対湿度に対応する1本の曲線のデータ点数は1000点(1分毎約17時間)である。このデータに対し式(4b)を適用して平衡含水量を推定し、水蒸気吸着等温線として図-7に示した。水セメント比0.4の相対湿度95%のデータは期待される値よりも小さかったが、再実験した結果も同様であった。水セメント比0.3のコンクリートの硬化ペースト部分を粉末化し、塩の飽和溶液で調湿して得られた大川原らのデータと本実験結果とは、図-8に示す様に良く一致している。空隙率が小さく吸着の終了までに長時間を要するHCPでは、実用的な測定時間(丸1日)では吸着の初期段階にある模様で、そのため式(4b)が良く適合したものと考えられる。

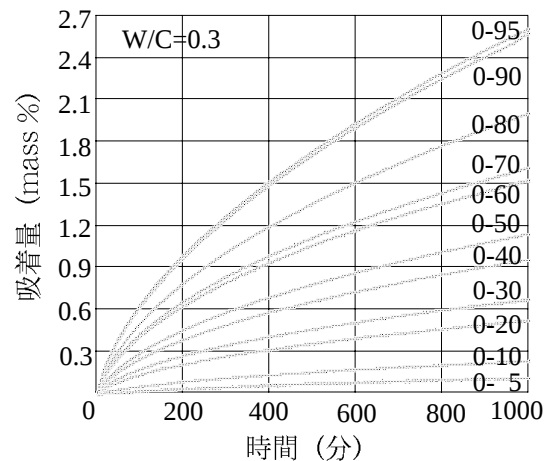


図-6 各湿度における硬化セメントペーストの水蒸気吸着曲線

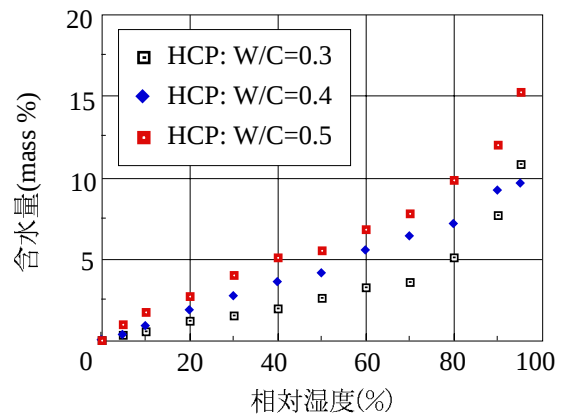


図-7 硬化セメントペーストの水蒸気吸着等温線

5.3 モルタル

本実験ではモルタルの測定は実施しなかったが、HCPの結果に基づき、細骨材率からモルタルの水蒸気吸着等温線を推定した。その結果を水セメント比0.5について図-9に示した。細骨材比が1:3のモルタルを、塩の飽和溶液を用いる方法で実測したDaian⁸⁾の結果は、本推定法により得られた同じ水セメント比のHCPに基づいて計

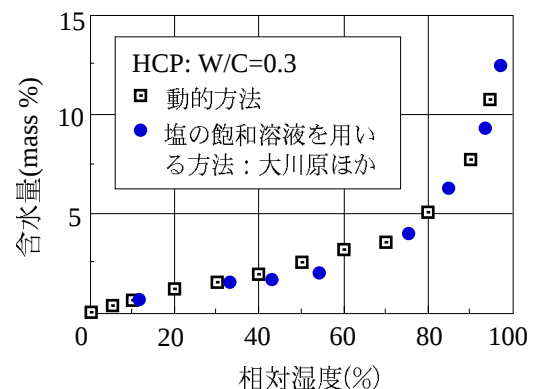


図-8 硬化セメントペーストの水蒸気吸着等温線の比較

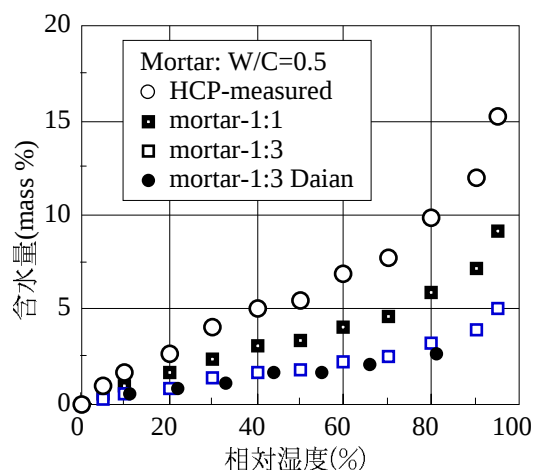


図-9 モルタルの水蒸気吸着等温線

算されたデータと良く一致している。以上の結果を数値データとしてまとめ、表-2 に示した。

水蒸気等温吸着の測定に関しては所期の結果が得られたが、測定時間そのものは既存の方法よりも格段に短縮されたわけではない。本測定から得られるデータには水分拡散率に関する情報も内包されていることから、一つの測定から複数の水分特性値を得るための検討を進め、実験の効率を上げることが必要と考えている。

6. まとめ

相対湿度の変化による吸着量の変化を測定し、カーブフィットから平衡含水量を推定した。

(1)試料に応じて適宜、式(3)の n を1または5として適用することにより、従来の方法と同等の水蒸気吸着等温線を短時間で得ることができる。

(2)測定時間間隔を60秒、測定時間をALCで3時間、セメントペーストで8時間とすることにより一つの相対湿度での平衡含水量が推定できる。

(3)本試験装置を用いて、水蒸気吸着等温線とそれ以外の水分特性の同時測定を可能にし、実験の効率をさらに向上させる必要がある。

参考文献

- 1) Watanabe, K. and Tada, S.: Rapid Measurement Methods for Moisture Transfer Properties, Proc. Int. Conf. COST Action E8 Wood Mechanics, Copenhagen, 1997
- 2) 北野 寛, 高橋千晴, 稲松照子: 塩類の飽和水溶液による湿度定点の実現方法, 計測自動制御学会論文集, Vol. 23, No. 12, pp.1246-1253, 1987
- 3) Haggymass, Jr., J.: Pore Structure Analysis by Water Vapor Adsorption, Ph.D. Thesis, Department of Chemistry, Clarkson College of Technology, 1970
- 4) 大川原修ほか: 表層コンクリートの品質-その11 吸湿性-, 第30回日本大学生産工学部学術講演会論文集, pp.69-72, 1997
- 5) 高橋千晴, 稲松照子, 北野寛: 分流式恒湿発生装置の試作, 計測自動制御学会論文集, Vol. 24, No.6, pp.557-562, 1988
- 6) Crank, J. : The Mathematics of Diffusion, 2nd Ed., Oxford Science Publications, 1975
- 7) Raner, K.: MacCurveFit 1.52, (Windows版あり) <http://www.home.aone.net.au/krs>, 1999
- 8) Daian, J-F.: Condensation and isothermal water transfer in cement mortar, Transport in Porous Media, Vol. 3, pp. 563-589, 1988

表-2 推定平衡含水量と水分容量の計算結果

h (-)	硬化セメントペースト						モルタル						ALC	
	0.3		0.4		0.5		0.3		0.4		0.5		-	
	θ_e	$d\theta/dh$	θ_e	$d\theta/dh$	θ_e	$d\theta/dh$	θ_e	$d\theta/dh$	θ_e	$d\theta/dh$	θ_e	$d\theta/dh$	θ_e	$d\theta/dh$
0.00	0.000	146.96	0.000	150.36	0.000	328.06	0.000	8.230	0.000	87.20	0.000	196.8	0.000	135.5
0.05	0.334	121.88	0.358	173.88	0.932	229.86	0.187	17.67	0.208	72.23	0.559	137.9	1.303	74.64
0.10	0.554	117.15	0.828	202.13	1.680	156.56	0.310	52.05	0.480	88.61	1.008	93.93	1.569	13.98
0.20	1.179	106.70	1.813	192.88	2.711	208.12	0.660	59.76	1.052	111.9	1.627	124.9	1.842	11.32
0.30	1.524	88.22	2.665	187.43	4.045	209.53	0.853	49.41	1.546	108.7	2.427	125.7	2.004	8.530
0.40	1.981	112.69	3.598	147.74	5.092	130.86	1.109	62.96	2.087	85.69	3.055	78.46	2.170	6.835
0.50	2.546	138.32	4.072	185.33	5.531	154.46	1.426	77.31	2.362	107.5	3.319	92.61	2.267	7.940
0.60	3.236	110.35	5.363	240.77	6.846	200.55	1.812	61.97	3.111	139.7	4.108	120.3	2.458	10.38
0.70	3.552	204.27	6.365	181.76	7.810	267.52	1.989	114.4	3.692	105.4	4.686	160.5	2.666	16.04
0.80	5.093	457.27	7.094	298.10	9.886	369.76	2.852	256.1	4.115	172.9	5.932	221.9	3.075	28.21
0.90	7.709	967.78	9.204	308.49	12.01	759.44	4.317	542.0	5.338	153.7	7.207	284.0	3.751	65.84
0.95	10.80	1360.0	9.618	173.88	15.26	1144.7	6.048	761.6	5.578	50.42	9.158	343.4	4.679	96.52

h:相対圧, θ_e :推定含水量 (mass %), $d\theta/dh$: 水分容量 (相対圧の変化による含水量の変化) (kg/m^3)