

論文 浸漬熱と吸着測定によるセメントペーストと軽量気泡コンクリートの細孔構造の比較

松井 久仁雄^{*1}・浅本 晋吾^{*2}

要旨：軽量気泡コンクリート(ALC)は、水分の吸脱着により特異な体積変化を示す。ALCとセメントペーストのミクロ領域での表面性状を、水およびアルコール類との浸漬熱と水蒸気、窒素、メタノール、エタノールガスを用いた吸着等温線の測定から明らかにすることを目的とした。比較として、珪藻頁岩を原料とする建材と合成トバモライト硬化体を用いた。ALCとセメントペーストでは、珪藻頁岩建材および酸化物などのこれまでの報告値と比べて、水との相互作用が著しく大きいことが判明した。BET比表面積の結果から、セメントペーストは、ALCに比べてより小さい細孔領域で、吸着分子がアクセス可能な空隙が存在することを示した。

キーワード：ALC、セメント、浸漬熱、吸着等温線、水蒸気、アルコール

1. はじめに

多孔質の材料は、その空隙構造に由来する特異な性質を有することから、様々な分野に利用されている。これら多孔質材料は、その細孔内に保持あるいは表面に吸着された水分が駆動力となり変形する。多孔質材料の1つであるセメント・コンクリートは、乾燥収縮挙動とそのメカニズムの解明が古くから行われている材料である。しかしながら、それらの持つきわめて複雑な構造のため、発生機構には種々の説が提示されており、現在も議論が続いている^{1),2)}。

著者らはこれまでに、軽量気泡コンクリート(ALC)、多孔質ガラス(パイコールガラス)、北海道産珪藻頁岩を原料とした建材を用いて、飽水状態からの各湿度における体積変化挙動を解析した^{3),4)}。その結果、いずれの試料においても、水分脱着時に膨張を伴う長さ変化の極小値が見られるという重要な結果を得た。ここでパイコールガラスの体積変化挙動は、Amberg and McIntosh⁵⁾の先駆的な研究をほぼ再現する結果であった。著者らはこれら極小値と乾燥過程での膨張の挙動は、毛管凝縮を想定した体積変化モデルで説明できること、および低湿度領域の可逆的な体積変化は、Gibbs-Bangham式に基づいたモデルで再現可能なことを示した⁶⁾。

Schillerら⁷⁾は、これら毛管張力と表面エネルギー変化を組み合わせたモデルについて、統計力学を用いて厳密に取り扱い、パイコールガラスの挙動は彼らのモデルで十分説明できるが、セメント硬化体の挙動は説明できないと述べている。Schillerら⁷⁾の結果から、微細空隙を多く含むセメント硬化体は毛管張力説で説明できる材料とは異なり、特殊な材料として考えるべきという意見もある⁸⁾。

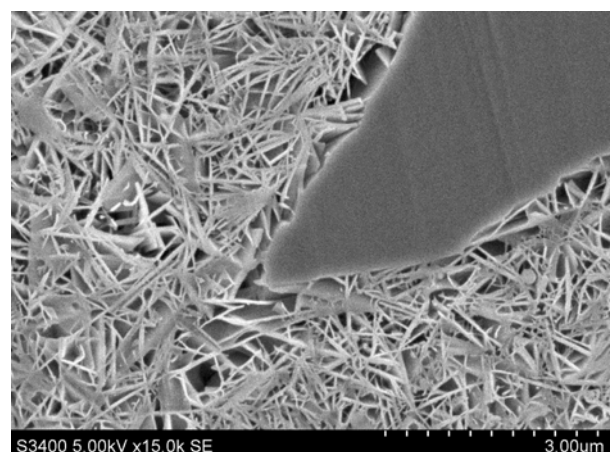
ALCは、セメント、粉碎珪石および石膏等の材料を、

スラリー状態で攪拌、予備硬化させた後、水熱養生して得られる建材である。その化学成分はコンクリートに近い。また、構成相として、トバモライトの板状結晶を主体とし低結晶質のC-S-Hを一定量含有する⁹⁾。ALCとセメント硬化体の表面性状と細孔構造の違いを明らかにしておくことは、これまでALCの体積変化で見られた知見をコンクリートの乾燥収縮機構の解明へ応用できる可能性が高く、重要と考えられる。以上の背景から、本研究では、静的熱量解析(浸漬熱)と吸着測定により、特に表面性状における両者の差異を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 使用材料

ALCについては、試料の再現性を考え、実験室合成品とした。配合条件は、粉碎珪砂56.5 wt%，早強セメント



図－1 ALCの断面SEM写真
未反応珪石周辺のトバモライト結晶

*1 旭化成建材(株) 建材研究所 主席研究員 工博 (正会員)

*2 埼玉大学大学院 理工学研究科助教 工博 (正会員)

35.5 wt%, 生石灰 6.0 wt%, 石膏 2.0 wt%, 発泡剤(金属 Al) 0.055 wt%とし、水／固体比は 0.75 とした。ここで粉砕珪砂は、純度 99.7%のオーストラリア産珪砂の粉砕粉(ブレン比表面積約 3000 cm²/g)を用いた。製造方法は通常の ALC 製造方法によった⁹⁾。オートクレーブ条件は、190℃、20 時間とした。ALC のイオンシニングにより生成させた断面の SEM 写真を図－1 に示した。

合成トバモライト硬化体は、純粋なトバモライトの挙動を明らかにするために用いた。ALC に用いたのと同じ粉砕珪砂と生石灰を、Ca/Si モル比=0.81, 水／固体比=15, でスラリーを調整、充分混合した後、60℃で予備硬化させた。これを、190℃で 20 時間オートクレーブ養生して、トバモライト硬化体とした。

セメントペーストについては、早強ポルトランドセメント(ブレン比表面積 4130 cm²/g)を用い、W/C=0.6 とし、打設 1 日後に脱型し、その後 20℃にて 7 日目まで水中養生、その後の気乾を 1 ヶ月行い解析試料とした。

ALC, セメントペースト, 合成トバモライト硬化体ともに、水和物が主構成物である。酸化物として比較材料として、既報^{3),4)}と同様に、珪藻頁岩焼成建材(以後、珪藻頁岩建材と表記)を使用した。この材料は、半径 3 nm 付近の単一の細孔を持つことを特徴とする。

2.2 浸漬熱の測定

粉体(固体)を液体に浸漬すると、粉体の溶解や液体との化学反応が起こらない時でも発熱する。これが浸漬熱である。固体を液体中に浸漬した際の固体表面の消失と、それと同時に起きる固－液界面の生成に伴うエネルギー変化であり、固体表面のエンタルピー h_s と固－液界面のエンタルピー h_{SL} の差として、

$$\Delta H_{imm} = h_{SL} - h_s \quad (1)$$

と表される¹⁰⁾。一定温度で化学反応を伴わない条件で測定できれば、 $-\Delta H = \Delta G$ として、自由エネルギーの変化と関係付けられる¹¹⁾。

測定はカルペ型熱量計 (SETARAM 社 C-80)⁶⁾を用いて行った。粉砕により新たな界面が発生することを低減

する目的で、測定粒度を 1.0～2.0mm とした。試料は粗粉砕され、これら粒度に分級した後、約 0.5g をガラスアンプルに入れ、105℃真空下で 10 時間加熱脱水した。加熱終了後の室温における最終的な真空度は約 0.1Pa であった。重量を正確に測定した後、この真空度の状態でアンプル口元をバーナーで加熱封入して試料とした。これらを熱量計セルに測定用液体 3ml とともにに入れて、熱的安定が実現された後に、アンプルを押し棒にて破壊して発熱量を計測した。測定はすべて 25℃にて行った。

2.3 吸着等温線

水蒸気、窒素、メタノール、エタノールを用いた 25℃における吸着等温線を、BEL Japan 社製 BELSORP 18 を用いて測定した。

3. 結果と考察

3.1 浸漬熱と表面の性状

表－1 に、ALC, セメントペースト硬化体, 珪藻頁岩建材, 合成トバモライトの各種媒液に対して測定した浸漬熱の値を示した。これらの値を、後に述べる窒素吸着による BET 比表面積あたりの値として、各溶媒の分子断面面積¹²⁾に対してプロットして、図－2(リニアプロット)、図－3(両対数プロット)にそれぞれ示した。

ALC, セメントペースト, 合成トバモライトともに、水に対する浸漬熱が著しく高いことがわかる。これは、これら固体の水との相互作用が強いことを示している。この水に対する浸漬熱は、種々の炭酸塩および酸化物について報告されている値¹³⁾と比べて著しく大きい。つまり、水和物表面の－OH 基と水分子の間に水素結合が形成されたことが原因と推察される。一方、表面が酸化物イオンで構成された珪藻頁岩建材は、水やメタノールとの発熱が小さく、これら溶媒との相互作用が弱い。表－1 から明らかのように、使用した水およびアルコールの双極子モーメントは大きく変わらない。従って、図－2に見られる浸漬液体の吸着分子断面面積に対する傾向は、分子サイズに近い大きさの孔への溶媒分子の侵入しやすい

表－1 4 試料の種々の溶媒に対する浸漬熱

浸漬液【化学式】	分子断面面積 (nm ²)	双極子モーメント (Debye)	浸漬熱 (J/g)			
			ALC	セメントペースト	珪藻頁岩建材	合成トバモライト
蒸留水 [H ₂ O]	0.125	1.85	96.3	131.9	18.7	114.2
メタノール [CH ₃ OH]	0.219	1.70	58.4	9.04	16.2	31.4
エタノール [C ₂ H ₅ OH]	0.288	1.69	16.0	6.64	16.2	15.5
1-プロパノール [CH ₃ (CH ₂) ₂ OH]	0.328	1.58	14.9	5.18	14.3	13.4
2-プロパノール [CH ₃ CH(OH)CH ₃]	0.388	1.58	6.25	2.87	13.3	10.4
1-ブタノール [CH ₃ (CH ₂) ₃ OH]	0.354	1.66	9.21	5.48	13.8	14.4
2-ブタノール [CH ₃ CH(OH)C ₂ H ₅]	0.394	—	6.59	3.55	13.4	9.87

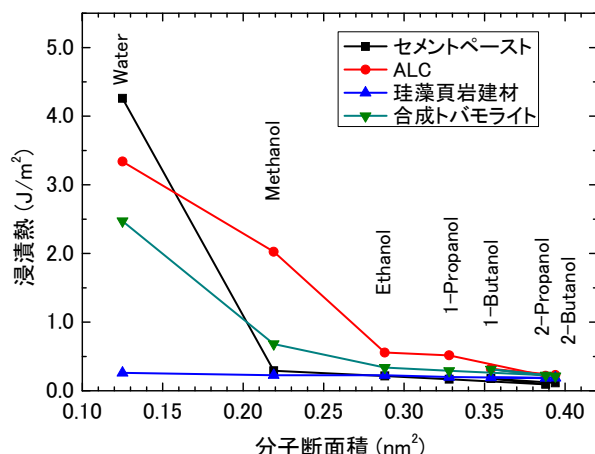


図-2 各種溶媒に対する浸漬熱と分子断面積の関係
(リニアプロット)

さとの相関性が考えられる。すなわち、ALCの各種アルコールとの浸漬熱は、セメントペーストに比べて高く、アルコールの分子断面積領域において、これらアルコールがアクセスできる細孔あるいは凹凸が存在することが推察される。この点については、吸着測定との結果と併せて詳しく考察する。なお、ALCの浸漬熱の値は、合成トバモライトに比べてわずかに高い傾向にあることがわかる。

なお、図-3の両対数プロットにおける直線性はフラクタル的な表面性状を示している可能性があるが、この点については次の吸着等温線の結果から考察する。

3.2 吸着等温線と BET 比表面積

ALC、セメントペースト、珪藻頁岩建材、合成トバモライトの4試料に対して、水蒸気、窒素、メタノール、エタノールに対する25℃における吸着等温線を、図-4(a)~(d)に示した。さらに、吸着等温線から算出した吸着質ごとのBET比表面積および比表面積あたりの浸漬熱を表-2に示した。これら比表面積と浸漬熱を、吸着質に対してプロットして図-5および図-6に示した。なお、図-5において、ALCと合成トバモライトの窒素吸着等温線から測定した比表面積の値は、分子断面積の傾向とは明らかに外れるため点線で結んでいる。この挙動については後述する。図-2、3は一律の比表面積(N_2 -BET)に対する浸漬熱をプロットしたのに対して、図-6は各吸着質で測定された比表面積あたりの熱量である点で異なることに注意が必要である。

4試料のうちで、セメントペースト硬化体と珪藻頁岩建材の水蒸気吸着等温線に顕著なヒステリシスが観察されている。特に、セメントペースト硬化体では、このヒステリシスは低湿度でも閉じていないことが、他の3試料とは異なる大きな特徴である。吸着質が水蒸気、窒

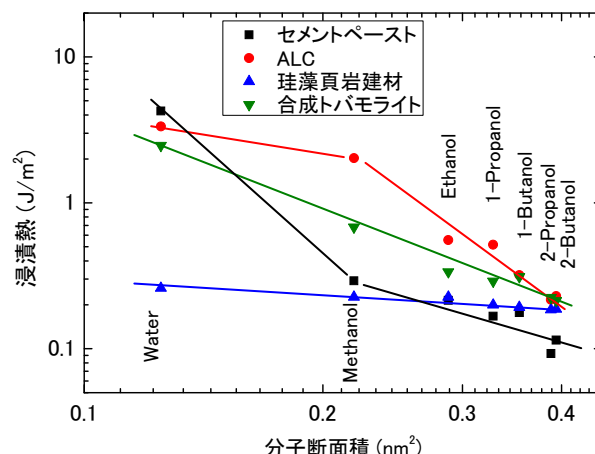


図-3 各種溶媒に対する浸漬熱と分子断面積の関係
(両対数プロット)

素、メタノール、エタノールと分子の大きさが大きくなるにつれて、吸着量とヒステリシスループの大きさが小さくなることは、4つの試料に共通する結果である。セメント硬化体の水蒸気吸着等温線に大きなヒステリシスが見られることは、これまでも数多く報告されている¹⁴⁾、本研究の結果もこれら過去の報告にほぼ一致している。C-S-H等の水和物ゲルと水分子の相互作用の強さが原因のひとつと考えられる。

Hagymassyら¹⁵⁾は、デシケター法で、半月から4ヶ月もの平衡時間を取り水蒸気吸着等温線を測定して、ヒステリシスループの小さい水蒸気吸着等温線を得ている。すなわち、セメント硬化体では、水蒸気の吸着には平衡に達するまでに著しく長い時間がかかり、このヒステリシスループの存在には、この非平衡が関係しているという見方もできる。しかしながら、平衡に達するまでの時間の遅れも、セメント硬化体に含まれるC-S-Hの分子構造と水分子との相互作用の結果として発生したと考えることもでき、C-S-Hから形成される材料に特異的な現象と言える。

Gimblettら¹⁶⁾は、合成C-S-Hの水熱養生によるトバモライトへの変化過程を窒素吸着と水蒸気吸着を用いて解析している。C-S-Hからトバモライトへ変化していくにつれて、硬化体の窒素および水蒸気吸着等温線のヒステリシスループが小さくなるとともに、メソ細孔が減少し、マクロ細孔が増加することを報告している。本研究のALCおよび合成トバモライトで得られた結果は、彼らの報告と一致する傾向である。Feldman¹⁷⁾は、セメント硬化体の水蒸気とメタノールの吸着等温線を測定して、水蒸気吸着では大きなヒステリシスを持つが、メタノールでは吸着量とヒステリシスともに小さいことを報告している。これについてもほぼ本研究と同様の傾向と言える。

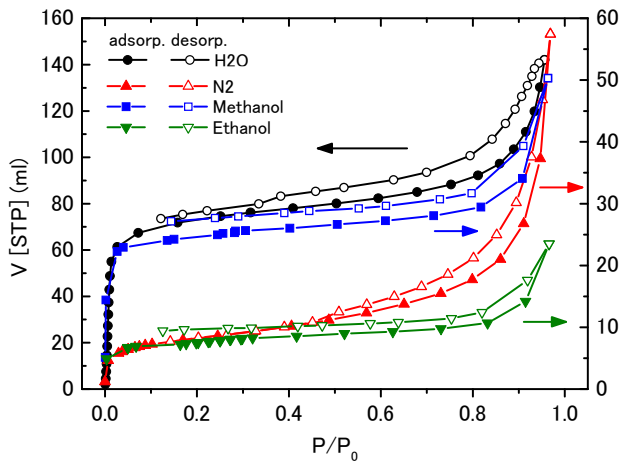


図-4(a) ALC の吸着等温線 (25°C)

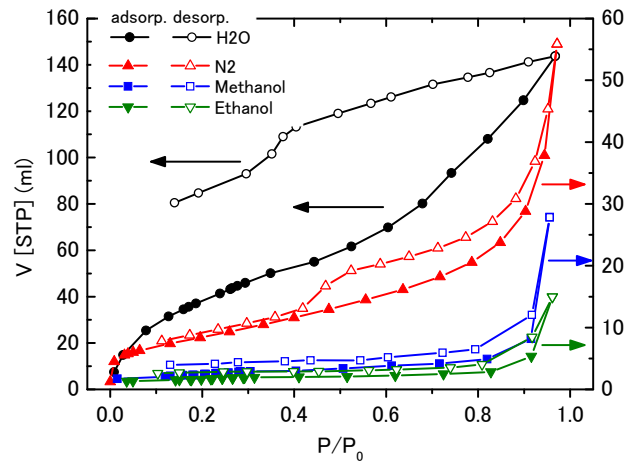


図-4(b) セメントペーストの吸着等温線 (25°C)

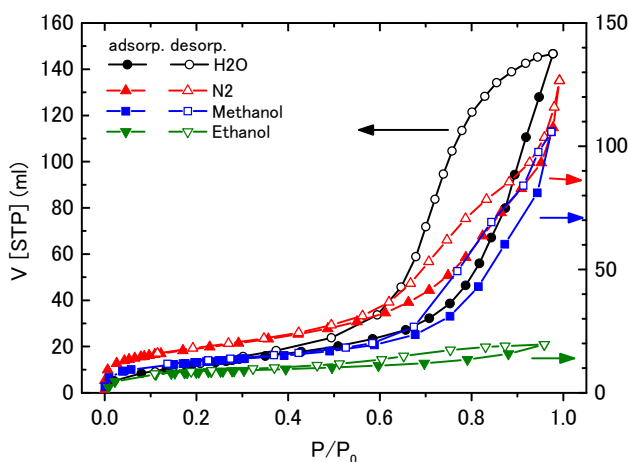


図-4(c) 珪藻頁岩建材の吸着等温線 (25°C)

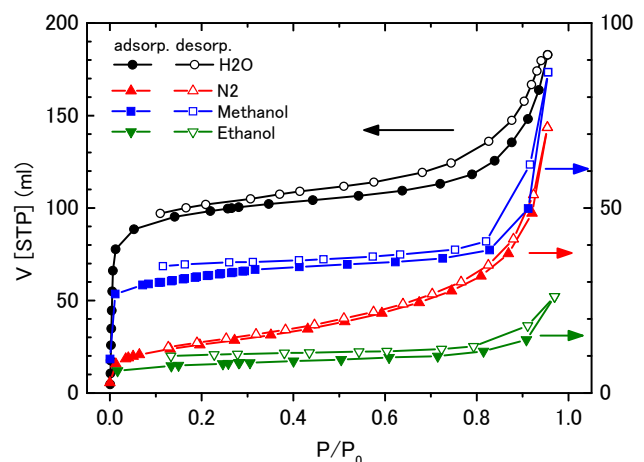


図-4(d) 合成トバモライトの吸着等温線 (25°C)

BET 法により算出された比表面積(表-2および図-5)を見ると、セメントペースト、ALC で窒素吸着から求めた比表面積に比べて、水蒸気吸着による比表面積が大きいことが分かる。セメント硬化体において両者に違いが生じる機構については、古くから議論されている^{14),18),19)}。窒素分子がアクセスできない C-S-H の層状構造を考えた説¹⁸⁾もあるが、最近では、窒素分子がアクセスできない入り口径の狭いインクボトル細孔の存在と、窒素吸着が低温での測定であるため、吸着平衡の遅いことが原因とする報告もある¹⁹⁾。

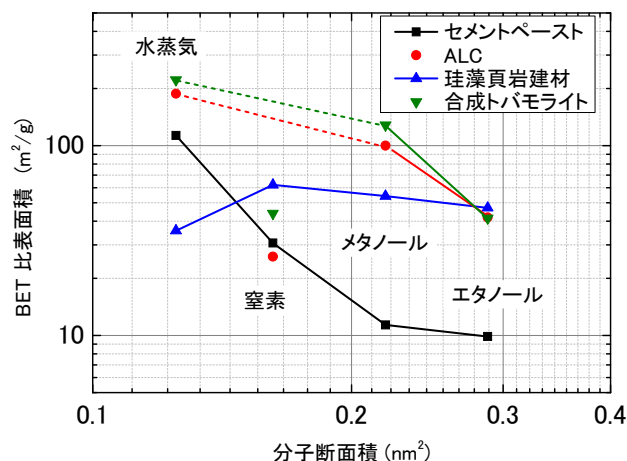
吸着質の分子断面積とその吸着質を用いて測定された表面積の両対数プロットから、フラクタル次元が算出できる²⁰⁾。図-5は両対数プロットであるが、ALC、セメントペーストおよび合成トバモライトにおいて、水蒸気からエタノールの範囲で明瞭な直線関係は得られていない。一方、珪藻頁岩建材の比表面積は吸着質によらずほぼ一定値であり、この分子断面積の領域ではフラットな表面構造をしていると結論できる。ALC と合成トバモライトでは、窒素吸着からの比表面積は、エタノール、メタノール、水蒸気にかけて、その比表面積増加する傾

向から明らかに外れる。セメントペーストでは、窒素吸着による比表面積は、メタノールと水蒸気吸着のほぼ中間に位置しており、一連の傾向が見られる。Mikhail ら²¹⁾も、水/セメント比を変えたセメントペーストの窒素吸着による比表面積は、いずれも水蒸気吸着とメタノール吸着の比表面積の間に位置することを報告しており、本研究と同様の傾向である。従って、図-5に見られる ALC と合成トバモライトの挙動は、セメントペーストとは明らかに異なると言える。前述した Gimblett ら¹⁶⁾は、水熱養生時間を長くするとともに硬化体の水蒸気吸着と窒素吸着から求めた BET 比表面積の差が大きくなることを報告している。この理由として、トバモライトの結晶性が上がるにつれて、表面の親水性が高くなることが原因ではないかと述べている。本研究の ALC を構成するトバモライトは、十分に結晶化している。Gimblett ら¹⁶⁾の考察に基づけば、本研究の窒素吸着の例外的な挙動は、表面の濡れ性の違いに基づくとも考えられる。

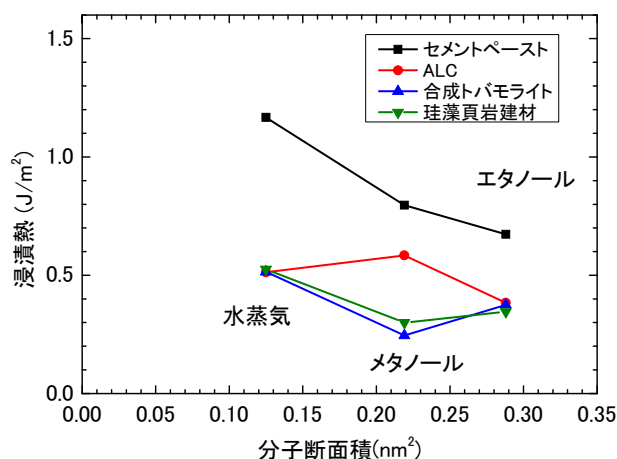
この窒素吸着の挙動を、これら表面の相互作用の違い、と前述した測定温度の違いとする議論¹⁹⁾に基づいて、特殊な挙動と考え、図-5の ALC および合成トバモ

表ー2 水蒸気、窒素、メタノール、エタノールガス吸着等温線から算出した BET 比表面積と表面積あたりの浸漬熱

吸着分子	セメントペースト		ALC		珪藻頁岩建材		合成トバモライト	
	表面積 (m ² /g)	浸漬熱 (J/m ²)	表面積 (m ² /g)	浸漬熱 (J/m ²)	表面積 (m ² /g)	浸漬熱 (J/m ²)	表面積 (m ² /g)	浸漬熱 (J/m ²)
H ₂ O	113.1	1.17	187.8	0.51	35.6	0.53	221.9	0.52
N ₂	31.0	—	28.8	—	62.1	—	46.2	—
CH ₃ OH	11.4	0.80	100.0	0.58	54.2	0.30	128.1	0.25
C ₂ H ₅ OH	9.9	0.67	41.8	0.34	47.0	0.35	41.5	0.38



図ー5 各種吸着質の吸着測定から算出した BET 比表面積とその分子断面積との関係



図ー6 各種吸着質の吸着測定から算出した 浸漬熱とその分子断面積との関係

ライトの、エタノール、メタノール、水蒸気吸着における比表面積は、分子断面積が小さくなるにつれて増大している。これら分子の断面積に相当するスケールに何らかの構造が推定できる。一方、セメントペーストは、エタノールからメタノールにかけてはその比表面積はほとんど変化せずに、メタノールから水蒸気の間の比表面積の増加割合が大きい。すなわち、メタノールより小さい分子断面積領域に、吸着分子がアクセスできる細孔が存在していると解釈できる。この結果は、前述の浸漬熱測定結果の傾向と対応するものである。

各吸着質の BET 解析から算出した比表面積あたりの浸漬熱を計算した図ー6について見ると、ALC のメタノールに対する値がやや高いが、セメント硬化体以外の試料の浸漬熱はほぼ一定の範囲にあり、吸着質の種類によって大きく変化しない。すなわち、吸着分子数あたりの発熱量は吸着質によって大きく変わらない。これは細孔へアクセスできた分子は、細孔内の表面との相互作用による発熱量が一定であったと解釈できる。

一方、セメントペーストは、他の試料と比べて全ての吸着質で大きな値を示す。特に、メタノール、エタノールの値と比べて特に水の浸漬熱が高い。すなわち、吸着した分子数あたりの熱量が大きいことを意味する。これらの事実は、狭い細孔空間に侵入した分子が向き合う 2

つの固体表面の両方から相互作用を受け、発熱量が増大したと解釈もできる。たとえば、セメントペースト硬化体中の C-S-H の分子層間などがこの原因として想定できる。最も分子断面積の小さい H₂O で値が大きくなることも重要である。ただし本研究では、試料の前処理として真空中で 105℃の加熱を行っており、これにより脱水した水和物が再水和した影響も考えられる。乾燥条件の違いにより、C-S-H はナノレベルで構造が変化していくことも報告されており²²⁾、表面性状の比較をする上で考慮すべき重要な要因である。試料の前処理条件を系統的に変えた実験により検証していく必要がある。

なお、本研究で用いた ALC と合成トバモライト硬化体は、浸漬熱、吸着等温線および BET 比表面積ともに、良く似た傾向を示した。ALC のミクロ領域の表面性状は、トバモライト結晶表面によって支配されていると結論できる。

4. まとめ

(1) セメントペースト、ALC の水に対する浸漬熱は、珪藻頁岩建材および従来酸化物などで報告されている値に比べて著しく高い値を示した。これは、これら固体に含まれる水和物(C-S-H あるいはトバモライト)と水との強い相互作用が関係していると考えられた。しかしな

がら、セメントペーストの水との浸漬熱については、加熱前処理により脱水した水和物が再水和している可能性も示唆された。

(2) ALCの低級アルコールとの浸漬熱は、セメントペーストに比べて高い値を示した。セメントペースト中には低級アルコール分子が吸着できないような細孔が存在している可能性が考えられた。一方、酸化物イオンにより構成された表面を持つ珪藻頁岩建材の浸漬熱は、吸着質によらずほぼ一定の値を示した。

(3) セメントペースト、ALC、珪藻頁岩建材、合成トバモライトに対して、水蒸気、窒素ガス、メタノール、エタノールの吸着等温線において、窒素ガスを除くと、吸着質の分子断面積が小さくなるほど比表面積が大きくなる傾向を示した。ただし、セメントペースト(W/C=0.60)は、ALCに比べて、より小さい分子断面積の領域で比表面積の増大が見られたことから、たとえば水分子のみが侵入できる空隙の存在が推察された。珪藻頁岩建材では、吸着分子サイズによって比表面積は変化せず、分子レベルの大きさで見てフラットな構造をしていると考えられた。

参考文献

- 1) 多田眞作：水分移動と乾燥収縮機構，コンクリート工学，Vol.43，No.5，pp.43-50，2005.5
- 2) 永松静也：セメント・コンクリートの乾燥収縮，コンクリート工学，Vol.32，No.9，pp.31-36，1994.9
- 3) 松井久仁雄，小川晃博：多孔質材料の空隙構造と体積変化挙動の連関，コンクリート工学年次論文集，Vol.30，No.1，pp.495-500，2008
- 4) 松井久仁雄，小川晃博：多孔質材料のメソ細孔と水分由来の体積変化挙動との連関，コンクリート工学年次論文集，Vol.31，No.1，pp.703-708，2009
- 5) C. H. Amberg and R. McIntosh，：A Study of Adsorption Hysteresis by Means of Length Changes of a Rod of porous Glass，Can. J. Chem.，Vol.30，pp.1012-1032，1952
- 6) 松井久仁雄，荒木徹：熱量測定による軽量気泡コンクリートの表面性状と水分由来の体積変化に関する考察，コンクリート工学年次論文集，Vol.32，No.1，pp.587-592，2010
- 7) P. Schiller, Th. Bier, M. Wahab, H. -J. Mögel, :Mesoscopic Model of Volume Changes due to Moisture Variations in Porous Materials, Colloids and Surfaces A, Vol.327, pp.34-43, 2008
- 8) F. H. Wittmann, :Heresies on Shrinkage and Creep Mechanisms, Proc. 8th Int. Conf. Creep, Shrinkage & Durability of Concrete and Concrete Structure, pp.3-9, 2008
- 9) T. Mitsuda, K. Sasaki, H. Ishida, :Phase Evolution during Autoclaving Process of Aerated Concrete, J. Am. Ceram. Soc., Vol.75, No.7, pp.1858-63, 1992
- 10) 新実験化学講座 18.界面とコロイド，丸善，pp.106-117，1975
- 11) H. M. Jennings, Refinements to Colloid Model of C-S-H in Cement: CM-II, Cement and Concrete Research, Vol.38, pp.275-289, 2008
- 12) A. L. McClellan, H. F. Harnsberger :Cross-sectional Areas of Molecules Adsorbed on Solid Surfaces, J. Colloid Int. Sci., Vol.23, pp.577-599, 1967
- 13) J. M. Douillard, :Immersion Phenomena, Interfacial Dynamics, Marcel Dekker, pp.313-349, 1999
- 14) K. K. Aligizaki :Pore Structure of Cement-Based Materials, Taylor & Francis, New York, pp.146-151, 2006
- 15) J. Hagymassy Jr., I. Odler, M. Yudenfreund, J. Skalny, S. Brunauer :Pore Structure Analysis by Water Vapor Adsorption, J. Colloid Int. Sci., Vol.38, pp.20-34, 1972
- 16) F. G. R. Gimblett, M. U. Z. Qazi :Factors Influencing the Porosity and Surface Characteristics of Anomalous Synthetic Tobermorites, I. Curing Conditions, J. Colloid Int. Sci., Vol.123, pp.148-160, 1988
- 17) R. F. Feldman, :Sorption and Length-change Scanning Isotherms of Methanol and Water on Hydrated Portland Cement, Proc. 5th Int. Symp. Chemistry of Cement, pp.53-66, 1968
- 18) R. F. Feldman, P. J. Sereda :A Model for Hydrated Portland Cement Paste as Deduced from Sorption – Length Change and Mechanical Properties, Materials and Structures, Vol.1, pp.509-520, 1968
- 19) I. Odler, The BET-Specific Surface Area of Hydrated Portland Cement and Related Materials, Cement and Concrete Research, Vol. 33, pp.2049-2056, 2003
- 20) 多田眞作，内海秀幸：硬化セメントペーストの有効比表面積とフラクタル次元，コンクリート工学年次論文集，Vol.24，No.1，pp.507-512，2002
- 21) R. Sh. Mikhail, S. A. Selim, :Adsorption of Organic Vapors in Relation to the Pore Structure of Hardened Portland Cement Pastes, Highway Res. Board Spec. Rep. No.90, pp.123-134, 1966
- 22) 青野義道：コンクリートのナノ構造変化がおよぼす耐凍害性への影響に関する研究，室蘭工業大学博士論文，2006.