非定常ガス拡散による多孔質体の有効空隙率 および迷宮度の測定法*

佐々木 久郎¹ 宮 腰 宏² 田 村 芳 樹³

[UDC 622.81; 543.27]

Transient Gas Diffusion Method for Measurement of Effective Porosity and Tortuosity of Porous Media

by Kyuro SASAKI¹, Hiroshi MIYAKOSHI² and Yoshiki TAMURA³

This paper describes a new and simple method for determination of effective porosity and tortuosity of porous media with transient gas diffusion flow through it.

The unsteady gas diffusion flow through porous media is influenced by the effective diffusivity and effective porosity void fraction. We proposed a method for measuring macropore structure by means of a numerical solution of the unsteady gas diffusion equation calculated with the finite difference method. The conditions of the numerical model, such as inlet and outlet gas concentrations at the end surfaces of the test piece, were matched with the experimental ones. The difference between the times required until the inlet concentration and outlet diffusion rates reach the halves of the steady state rates respectively was related to the macropore structures of porous media such as effective porosity, tortuosity and effective area fraction.

The present method was successfully applied to measure the diffusivity and macropore structure of fly ash-cement mortar specimens, whose composition of fly ash were varied from 0 to 40 weight %.

〔 1 ~ 2. Mining College, Akita University
1. Lecturer, Dr. 2. Prof., Dr. 3. Business Consultant Co., Ltd. 〕

1. 緒 言

セラミックスなどに代表される多孔質体は鉱工業分野の多方面で利用されており、多孔質体内を通過する流れあるいは熱・物質移動に関する研究も近年盛んになりつつある。しかし、多孔質体内の孔隙構造の直接的な測定が困難であるため、内部の移動現象と孔隙構造との関係には不確定な要素も多い。とくに多孔質体における貫通孔隙の空隙率は重要なパラメータとなるが、著者らの知見の限りでは完全な測定法はないようである^{3)~5)}。

著者ら¹⁾は、従来の定常ガス透過法¹⁴⁾による測定と非定常ガス透過実験による測定を組み合わせることにより、貫通孔隙のみの有効空隙率および迷宮度などの新たな測定法を提案している。ただし、この方法は、0.01~1 μm程度までの孔隙径を持つ多孔質体の測定法としては非常に簡便であったが、比較的孔隙径が大きい1 μm程度あるいはそれ以上の多孔質体の場合には、透過流が乱流に遷移し易くダルシーの法則を満足しないことやガス分子と孔隙壁とのすべり効果が小さくなることから孔隙径の測定がきわめて困難であった。

またDaimonら⁶⁾は、逆圧力勾配下でのガス拡散挙動から孔隙径および空隙率を測定する方法(逆拡散法)を提案しているが、彼らの方法は、孔隙径などの測定法としては有効であるが、彼らが定義する「空隙率」は、実際には試料断面に占める孔隙面積の

割合(断面積率)であり、孔隙の曲折を表わす迷宮度も考慮されていない。

本報告では、孔隙径1 μm程度以上の多孔質体にも適用可能である非定常ガス拡散を用いた簡便な測定法を提案する。また、それに基づく実際の測定例として、孔隙径が比較的大きいフライアッシュ・セメントモルタル試料の孔隙構造を測定した結果、孔隙径が比較的大きい試料の測定にも有効であることが明らかになった。

2. 非定常ガス拡散の数値解析および有効空隙率の測定方法

本論文では、多孔質体に占める貫通孔隙の体積の割合すなわち貫通孔隙のみの空隙率を「有効空隙率 ϵ 」および実際の拡散経路長を最短の試料長さで割った係数を「迷宮度 τ 」と定義する。 ϵ は、有効拡散係数 D_e とともに多孔質体内のガス濃度、温度あるいは流速などの物理量の非定常的な時間変化率を支配するパラメータである(2.2節式(6)~(7)参照)。

従来の等圧下での定常ガス拡散実験⁵⁾⁶⁾では、有効拡散係数および断面積率などが求められ、逆圧力勾配下での有効拡散係数の減少過程から孔隙径等を決定することができる。しかしながら、これらの定常拡散実験のみから ϵ および τ を測定することはできない。これは、定常のガス拡散挙動を表わす方程式には ϵ が原則的に含まれず、その効果が主に非定常的な移動現象に表われるためである。

本論文で提案する新たな測定法は、あるガス中に保存されている多孔質体試料の片側端面に異なったガスを非定常的に供給し、そのガスが反対側の端面から拡散流出するまでの時間遅れを測定

* 1988年2月23日受付 9月29日受理 昭和62年10月東北支部秋季大会にて一部講演

1. 正会員 工博 秋田大学講師 鉱山学部採鉱学科
2. 正会員 工博 秋田大学教授 鉱山学部採鉱学科
3. ビジネスコンサルタント(株)

することによって、数値解析結果との比較から ε および τ などを決定するものである。従って、従来の定常拡散実験（逆拡散実験など）と組み合わせることにより、比較的簡便に平均的な孔隙構造を測定できることになる。

2・1 孔隙構造と拡散係数との相互関係

一般に、比較的低い圧力および比較的大きい空間（ $\gg$ ガス分子の平均自由行程）におけるガスAとBの純粋な分子相互拡散係数 D_{AB} (cm²/s)は、それぞれのガスの分子量、ガス分子の極性、臨界温度および臨界圧力などの物性値から理論的に決定される¹²⁾¹³⁾。例として、1気圧、293Kにおけるメタンと空気相互拡散係数を計算すると $D_{AB}=0.212$ cm²/sとなる。

多孔質体の孔隙径とガス分子の平均自由行程のオーダーがほぼ等しい場合には、孔隙壁との衝突効果を考慮しなければならない。孔隙の両端にガスAおよびBがそれぞれ等圧で供給されるときについて説明する。Wakao & Smith²⁾、Scott & Dullien¹⁵⁾およびRothfeld¹⁵⁾は、孔隙内のガスAの拡散係数 D_A を次式で与えている。

$$D_A = \frac{D_{AB}}{\gamma(c_{i\infty} - c_{o\infty})} \cdot \ln \left(\frac{1 - \gamma c_{o\infty} + D_{AB}/D_{KA}}{1 - \gamma c_{i\infty} + D_{AB}/D_{KA}} \right) \quad \dots\dots (1)$$

ここで、 D_{KA} はガスAのクローゼン拡散係数、 $c_{i\infty}$ および $c_{o\infty}$ はそれぞれ定常拡散状態におけるガスAの供給側濃度および流出側濃度であり、 γ は定常状態におけるそれぞれのガスの単位時間当りの拡散流出量（以後、「流出量」と簡略的に表現する場合がある）を $Q_{A\infty}$ および $Q_{B\infty}$ （いずれも正の値）とするとき次式で定義される。

$$\gamma = 1 - Q_{A\infty}/Q_{B\infty} \quad \dots\dots (2)$$

なお、後述する本実験のフライアッシュセメントにおける空気(A)：メタン(B)相互拡散の $Q_{A\infty}/Q_{B\infty}$ の実測値は、約0.8～0.9の範囲であった。また、クローゼン拡散係数 D_{KA} は、孔隙径を d (cm)、ガスAの平均分子速度を u_A (cm/s)とするとき、次式で与えられる⁵⁾。

$$D_{KA} = u_A d / 3 \quad \dots\dots (3)$$

以上の式(1)～(3)に示す関係は、たとえ孔隙の両端面にかかるガス圧が等しい場合でも、結果的にそれぞれのガスの孔隙内の拡散係数 D_A および D_B が異なることを意味する。このとき、分子量が小さいガス側から大きいガス側へ、あるいは分子速度が大きいガス側から小さいガス側への平均的なガス流が発生する⁷⁾⁹⁾。

ガス拡散は貫通孔隙のみを通じて行なわれるが、多孔質体の非透過部分を含む全断面積に対する見掛け上の拡散係数を有効拡散係数(D_e)と呼ぶ。いま、空隙の占める断面積率 f および経路の曲折を表わす迷宮度 τ とするとき、有効拡散係数 D_e と孔隙内の拡散係数 D_A との関係は次式で与えられる⁷⁾。

$$D_e = (f/\tau) \cdot D_A \quad \dots\dots (4)$$

図1 主な記号および座標軸の定義

また、基準圧力 p_0 、基準温度 T_0 (K)における拡散係数が D_0 であるとき、任意の圧力 p 、温度 T における拡散係数を次式によって算定した¹²⁾。

$$D = D_0 (p_0/p) \cdot (T/T_0)^b \quad \dots\dots (5)$$

ここで、 b は分子の極性によって決定される指数である。

2・2 非定常拡散の基礎方程式

図1に、本論文で用いる主な記号および座標軸の定義等を示す。なお、以下特に二種のガスを添字AおよびBによって区別する必要がある以外は、ガス濃度 c などの変数は注目しているガスA（実際の実験では空気）のそれを表わすものとし、添字 ∞ は定常状態を意味する。 x (cm)および t (s)はそれぞれ座標軸および時間であり、多孔質体試料の左側にガスA、右側にガスBが供給されるものとする。ガス拡散方向の試料長 L (cm)とすると、 x 、 t およびガス濃度 $c(x, t)$ に対するそれぞれの無次元数を

$$x^* = \frac{x}{L}, \quad t^* = \frac{De}{\varepsilon L^2} t, \quad c^* = \frac{c}{c_{i\infty}} \quad \dots\dots (6)$$

で定義するとき、多孔質体内における一次元非定常ガス拡散方程式は、次式で表わされる¹⁰⁾。

$$\frac{\partial^2 c^*}{\partial x^{*2}} = \frac{\partial c^*}{\partial t^*} \quad \dots\dots (7)$$

上式については、厳密解を含めて過去数多くの数値解析がなされている¹⁰⁾が、実験装置の制約による端面条件（境界条件）を的確に想定した計算は、著者らの知見する限りなされていないようである。

2・3 初期条件および環境条件

本研究では、ある時刻 $t = -\Delta t_c$ (sec)まで多孔質体試料すべてがガスBで満たされた初期状態を想定する。すなわち、ガスAの初期濃度は0である。

$$c^*(x^*, -\Delta t_c^*) = 0; \quad t^* = -\Delta t_c^* \quad \dots\dots (8)$$

次に、時刻 $t = -\Delta t_c$ から多孔質体試料の一方の端面($x=0$)側にガスAの供給を開始し、ガスAの供給側の濃度 c_i が指数関数的に上昇するものとする。

$$c_i = [1 - \exp\{-\alpha(t + \Delta t_c)\}] \cdot c_{i\infty} \quad \dots\dots (9)$$

ここで、 $c_{i\infty}$ は、定常状態に達した時の最大ガス濃度であり、 α (sec⁻¹)は定数である。ただし、 α は $t=0$ （ガス供給から Δt_c 経過後）で $c_i/c_{i\infty}=0.5$ となるように次式によって与えられる（図1参照）。

$$\alpha = 0.6931/\Delta t_c \quad \dots\dots (10)$$

式(9)の供給ガス側の濃度上昇モデルは、後述する実際の拡散実験装置の特性を考慮し、最も近い関数形を採用したものである。ただし、この種の拡散実験装置では、ほぼ同一の濃度上昇過程をもつものと著者らは考えている。また、ガス拡散の進行にともなって、反対側端面($x=L$)からガスが流出し始める。そのときの流出量 Q (cm³/s)は、試料断面積を S (cm²)とすると

$$Q(t) = S \cdot De \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=L} \quad \dots\dots (11)$$

で与えられる。ただし、ガス供給量が有限な実験装置では、ガスAそれ自身が流出することによりガスB側のAの濃度 c_o は0にならない。いま、流出したガスAが、 $De/(\beta \cdot L)$ (β ; 無次元定数)で表わされる単位面積・単位時間当りのガス量までガスBによって希釈されるものと考え、流出側端面のガスAの平均的な濃度 c_o は次式となる。

$$c(L, t) = c_o(t) = \beta \frac{Q(t)}{SDe/L} \quad \dots\dots (12)$$

式(9)および(12)の境界条件の無次元表示は、それぞれ

$$c^*(0, t^*) = c_i^*(t^*) = 1 - \exp\{-\alpha^*(t^* + \Delta t_c^*)\}$$

図2 経過時間に対する濃度分布変化の計算例 ($\Delta t_c^* = 0$) 図3 経過時間に対する濃度分布変化の計算例 ($\Delta t_c^* = 0.06$)

; $\alpha^* = 0.6931 / \Delta t_c^*$ (13)

$$c^*(1, t^*) = c_o^*(t^*) = \beta \left(\frac{\partial c^*}{\partial x^*} \right)_{x^*=1} \quad (14)$$

と表わされる。比例定数 β は、 $(\partial c^* / \partial x^*)_{\infty} = 1 - c_{o\infty}^*$ であることを考慮すると、式(14)から次式によって求められる。

$$\beta = c_{o\infty}^* / (1 - c_{o\infty}^*) = c_{o\infty} / (c_{i\infty} - c_{o\infty}) \quad (15)$$

2・4 数値計算の結果

数値解析は、通常の中央差分の陽解法¹⁰⁾を用いて行なった。拡散方向の分割数を50 (分割間隔: $\delta x^* = 0.02$)、計算の無次元時間ステップ $\delta t^* = 0.1 \times (\delta x^*)^2$ とし¹⁰⁾、倍精度で計算を行なった。用いた計算機はパーソナルコンピュータ (NEC 9801 VM2) であり、BASIC および中間言語へ変換する BASIC コンパイラを用いた。1つのパラメータに対する計算時間には約30分要した。

$\Delta t_c^* = 0$ および 0.06 に対する経過時間ごとの x 方向濃度分布 $c^*(x^*)$ をそれぞれ図2および図3に示す。ただし、図中には $\beta = 0$ および 0.1 の計算結果を比較して示した。図からわかるように初期段階では β の影響はほとんどなく、時間進行とともに流出側に変化がみられる。反対に Δt_c^* の効果は初期段階に大きく、時間経過とともにその相違は小さくなっている。

図4および図5は、流出側における拡散ガスの流出量 Q/Q_∞ の時間変化曲線の計算結果であり、それぞれ Δt_c^* および β をパラメータとして示したものである。ガスAを供給し始めてから拡散によって反対側に流出するまでの時間的な遅れは、無次元時間で約0.13～0.18の範囲であることがわかる。また、 Δt_c^* および β のいずれも大きくなるに従い、 Q/Q_∞ が上昇するまでの遅れ時間が

図4 拡散ガス流出量の時間変化曲線の計算例 ($\beta = 0$) 図5 拡散ガス流出量の時間変化曲線の計算例 ($\Delta t_c^* = 0$) 図6 $\Delta t_c^* / t_{0.5}^*$ と $\xi = \Delta t_c^* / (1 + \beta)^2$ との関係の計算結果

大きくなる。

いま、ガスAの供給側端面におけるガス濃度が $c_i^* / c_{i\infty}^* = 0.5$ となる時刻 ($t^* = 0$) から $Q/Q_\infty = 0.5$ となる時刻までの遅れ時間を $t_{0.5}^*$ と定義する (図1参照)。図6は、 $\Delta t_c^* / t_{0.5}^*$ を横軸にとり縦軸に $\xi = [t_{0.5}^* / (1 + \beta)^2]$ をとってそれらの関係を示したものである。ただし、 $t_{0.5}^*$ を $(1 + \beta)^2$ で割った理由は、 β に対する $t_{0.5}^*$ の値を正確に読み取り易くするためである。また、 Δt_c^* と $t_{0.5}^*$ の比 $\Delta t_c^* / t_{0.5}^*$ をとる理由は、その値が対応する測定値の比 $\Delta t_c / t_{0.5}$ に等しいためである。したがって、この図より $\Delta t_c / t_{0.5}$ の測定値に対応する $t_{0.5}^*$ を得ることができる。

2・5 有効空隙率 ε および迷宮度 τ の測定法

以上の数値解析結果に基づき、 ε および τ などの測定法および

実験の手順を以下に述べる。

(a) まず、長さ L 、断面積 S の多孔質体試料をガス B で満たした状態にする。この状態から、多孔質体の片側にガス A を供給し始めてからの半増時間 Δt_0 を実験装置の特性として測定する。ただし、試料両端は等圧 (p)、等温 (T) に保つものとする。

(b) 再び試料をガス B で満たした状態にし、試料の一端にガス A を非定常的に供給する。このとき、反対側端面から流出するガス量 $Q_A(t)$ [ガス B のガスセル内への供給量 V (cm^3/s) が一定の場合、 V と流出濃度 c_0 の積 $c_0 \times V$ に等しい] の変化曲線を記録計で連続的に記録する。また、拡散流出量が一定になった後の定常状態で、 $c_{i\infty}$ 、 $c_{0\infty}$ 、 $Q_{A\infty}$ および $Q_{B\infty}$ を測定する。

(c) 有効拡散係数 De_A を次式から計算する。

$$De_A = (Q_{A\infty}/S) \cdot L / (c_{i\infty} - c_{0\infty}) \quad (16)$$

次に、 $Q_{A\infty}$ 、 $Q_{B\infty}$ 、 $c_{i\infty}$ 、 $c_{0\infty}$ を式(1)~(5)に代入することによって、 $D_A(p, T)$ を計算し、次式から f/τ の実測値を求める。

$$(f/\tau)_{\text{exp}} = De_A(p, T) / D_A(p, T) \quad (17)$$

(d) 入口側の濃度の $c_i/c_{i\infty} = 0.5$ となる時刻から $Q_A/Q_{A\infty} = 0.5$ (すなわち $c_0/c_{0\infty} = 0.5$) となるまでの時間 $t_{0.5}$ を測定する。また、式(15)から計算した β と $\Delta t_0/t_{0.5}$ に対する ξ を図 6 から読み取り、 $t_{0.5}^* = \xi \times (1 + \beta)^2$ を計算する。

(e) 以上の測定結果から、式(6)を変形した

$$\varepsilon = \frac{De_A}{L^2 t_{0.5}^*} \quad (18)$$

によって ε を計算する。 τ は、 $\varepsilon = f\tau^{12}$ であることを考慮すると次式から計算される。

$$\tau = \{\varepsilon / (f/\tau)_{\text{exp}}\}^{1/2} \quad (19)$$

3. 実験装置および測定例

3.1 実験装置

図 7 および図 8 に、それぞれ実験装置のブロック線図および拡散セル内部の構造図を示す。モデルを炭鉱におけるフライアッシュ・セメントによる坑道密閉層を想定したことから、試料両端に空気 (ガス A) およびメタン (ガス B) をそれぞれ供給した。2つのガスボンベ (50~150 気圧) にはそれぞれ圧力調整器および流量制御器 (F.C.) を直列に配設し、ガスセル内への供給ガス圧および流量を独立に制御した。また、供給側ラインには、空気を拡散セル内に非定常的に供給するため、電磁弁 (E.M.V.) 2個を配設し、任意の瞬間から空気流を拡散セルに導く経路に変更できるようにしている。一方、メタン供給側ラインには拡散型熱伝導度

図 7 実験装置のブロック線図

検出器 (T.C.D.) を組み込み、ブリッジ出力によってメタン中の空気濃度を連続的に検出した。両方のガスラインの最後には、それぞれのガス供給量を測定するために石鹸膜流量計を設け、大気圧下でのガス量 ($0.3 \sim 0.4 \text{ cm}^3 \text{ S.T.P./s}$ 程度) を測定した。また、水および水銀 U 字管でそれぞれ差圧および絶対圧を測定し、ライン途中には流量監視のために浮子式流量計 (F.M.) を設置した。

ガスクロマトグラフ用のガスサンプリング孔をラインの 3 カ所 (S1, S2, S3) に設け、定常状態におけるガス濃度 $c_{i\infty}$ 、 $c_{0\infty}$ および c_i の時間変化などを 0.01% の分解能で測定した。

ガスセルのカートリッジ内に円筒形 (外径 3 cm、長さ約 35~38 mm) のフライアッシュ・セメントのモルタル試料を固定した。漏洩による直接的なガスの混合を防止するため、試料とカートリッジ間の円筒状の空隙をエポキシ樹脂によって充填し、カートリッジの両端面には O-リングを配した (図 8 参照)。

非定常実験時には、2つの電磁弁を「開」にした時点から空気が実際に拡散セル内に流入するまでの時間およびセルの反対側に拡散した時点から T.C.D. によって検出されるまでの移動に要する時間が数値解析では考慮されていない実験装置の遅れ時間となる。本実験では、この遅れ時間を極力小さくするため、電磁弁、拡散セルおよび T.C.D. を結ぶラインに内径 1 mm のステンレス管を用いた結果、時間遅れは 13~14 秒程度であった。なお、この遅れ時間は測定値の解析時点で差し引いて考慮した。

3.2 実験試料および使用ガス

実験試料として、普通ポルトランドセメント (重量 C) とフライアッシュ (重量 F) の重量比を変化させてモルタルを作製した。なお、フライアッシュは、北海道電力滝川発電所で得られたもので、遠心法によって調べた平均粒度は $13 \mu\text{m}$ であった。モルタル試料は、水の重量を W とするとき、水 : フライアッシュ・セメント比 $W/(C+F)$ を 0.5 一定に調合して、十分攪拌・混合した後、内径 30 mm の塩ビ管に打設した。その後 2 週間かたの養生をし、さらに 10 週間気中養生させた後ダイヤモンドカッターにより端面処理し、カートリッジに組込んだ。

3.3 ガス供給側のガス濃度 c_i の測定例

拡散セルのごく近傍に設けたガスサンプリング孔 (図 7 の S3) を用いて、試料の空気供給側における空気濃度 c_i の時間変化曲線の測定例を図 9 に示す。図中には解析で用いた時間変化曲線のモデル (式(15)) も比較のため示した。ただし、図の横軸 t' (sec) は、電磁弁のスイッチを切り替えて後、実際に空気が拡散セル

図 8 拡散セルの内部構造図

図9 空気供給側における空気濃度 c_i の時間変化曲線の測定例

図10 フライアッシュ・セメントモルタルにおける空気の拡散流出量の時間変化曲線

表1 フライアッシュ・セメントモルタル試料の有効拡散係数および孔隙構造の測定結果

$F/(C+F)$ (%)	L (cm)	$De_A \times 10^2$ (cm²/s)	β	Δt_c (sec)	$\Delta t_{0.5}$ (sec)	d (μ m)	$D_A \times 10^2$ (cm²/s)	f/τ	$\Delta t_{0.5}^*$	ϵ	τ	f	ϵ_w
0	3.8	0.592	0.029	8.1	144	1.37	19.3	0.0307	0.152	0.391	3.57	0.110	0.36
10	3.5	0.859	0.031	9.2	93	1.55	19.8	0.0434	0.153	0.418	3.10	0.135	0.38
20	3.8	1.22	0.081	9.5	74	1.70	20.0	0.0610	0.168	0.465	2.76	0.168	0.41
40	3.7	1.83	0.105	10.0	65	2.98	20.5	0.0893	0.178	0.515	2.40	0.214	0.43

注) De_A , Δt_c および $\Delta t_{0.5}$ は $p=102.2$ KPa, $T=298\sim 300$ K における実測値, D_A はその実験条件に対する式(1)の計算値

内へ入る時点からの時間を表す。 c_i の増加割合は、時間経過とともに減少している。 $c_i/c_{\infty}=0.5$ となる時間 Δt_c は、試料の有効拡散率によって多少影響を受けるものの、約8～10秒の範囲（図9の例では、8.1秒）であった。実測値と解析モデルの一致は比較的良好であるが、 $c_i/c_{\infty}=0.9$ 前後で誤差が大きくなる傾向がある。ただし、本実験における $t_{0.5}$ が Δt_c の8～16倍（60～150秒）程度あることから、 c_i の実測値とモデルの誤差によって生ずる $t_{0.5}$ の相違はほとんどないものと考えられる。

3・4 有効空隙率 ϵ および迷宮度 τ の測定例

横軸に $\epsilon \cdot t^* (=De \cdot t/L^2)$ 、縦軸に $Q/Q_{\infty} (=c_i/c_{\infty})$ をとって、非定常ガス拡散による流出ガス量の時間変化曲線の実測結果を図10に示す。フライアッシュの混合比が増すにつれ Q/Q_{∞} の上昇時間が遅れることがわかる。

4種のフライアッシュとセメントの混合比に対する L , De_A (Air $\rightarrow$ CH₄), β , Δt_c および $t_{0.5}$ の測定値、並びに逆拡散法⁶⁾によって測定した平均孔隙径 d 、式(3)で定義した D_A (Air $\rightarrow$ CH₄), f/τ , $t_{0.5}^*$, ϵ , τ および f を求めた結果を表1に示す。また同表には、参考のため水置換法¹¹⁾によって求めた空隙率の測定値 ϵ_w も参考のため示した。これらの測定結果から、フライアッシュの混合比が大きいほど De , f および ϵ が大きく、 τ は小さくなっていることがわかる。すなわち、フライアッシュの含有率が高いほど、より大きく直線的なマクロ孔隙が多くなることを示す。また、有効空隙率 ϵ は水置換法による測定値 ϵ_w より10～20%ほど大きい値を示しているが、これは毛管水が入り込むことが困難な孔隙であってもガス拡散がなされるためと推測される。

4. 結 言

本研究では、従来のガス透過法では測定が極めて困難なおよそ1 μ m以上の比較的大きい孔隙径の大きい多孔質体の有効空隙率および迷宮度を測定するため、新たに非定常ガス拡散を用いた簡便な測定法を提案した。測定法の原理は、試料の片側端面へのガス供給時刻から他端へのガス拡散による流出がなされるまでの時間遅れ

に基づくものであり、数値計算による解析結果のグラフから係数を読み取り、簡単な計算によって有効空隙率および迷宮度を求めるものである。さらに、液体に溶けたり化学反応をおこすような試料についても、ガス拡散による測定法であるため適用可能である。この方法によって、実際にフライアッシュ・セメントモルタル試料の有効空隙率および迷宮度などを測定し、本測定法が孔隙径が比較的大きい多孔質体の平均的孔隙構造およびガス拡散特性を測定する場合に有効な測定法であることがわかった。

参 考 文 献

- 1) 佐々木・宮腰：日鉱誌, Vol. 104 No. 1200, 57～62, (1988)
- 2) Wakao, N. and Smith, J. M.: J. Chem. Eng., Vol. 17, 825～834 (1962)
- 3) Zagar, L.: Archiv für das Eisenhüttenwesen, Vol. 27-10, 657～663, (1956)
- 4) Smith, D. M. & Williams, F. L.: FUEL, Vol. 63-2, 256～261, (1984)
- 5) 後藤・ほか2名：近藤連一編 多孔材料, 45～74, (1973), 技報堂
- 6) Daimon, M., ほか2名：J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 54-9, 423～428, (1971)
- 7) Evans, R. B., ほか2名：J. Chem. Phys., Vol. 35-6, 2076～2083, (1961)
- 8) Slattey, J. C. and Bird, R. B.: A. I. Ch. E. J., Vol. 4, 137～142, (1958)
- 9) Hoogschagen, J.: Industrial & Engineering Chem. Vol. 47-5, 906～913, (1955)
- 10) Crank, J.: The Mathematics of Diffusion, 186～218, (1970), OXFORD AT THE CLARENDON PRESS
- 11) 川北・ほか2名：粉体工学 (基礎編), 93～94, (1984), 槇書店
- 12) Bird, R. B., ほか2名：Transport Phenomena, 495～598, (1960), John Wiley & Sons
- 13) Kennard, E. H.: KINETIC THEORY OF GASES, 184～205, (1954), McGraw-Hill, New York
- 14) 若尾・他2名：化学工学, Vol. 30-2, 159～164, (1966)
- 15) Scott, D. S. and Dullien, F. A. L.: A. I. Ch. E. J., Vol. 8-1, 113～117, (1962)
- 16) Rothfeld, L. B.: A. I. Ch. E. J., Vol. 9-1, 19～24, (1963)