

論文 硬化セメントペーストの水蒸気吸着等温線と細孔構造

多田眞作^{*1}・渡辺一正^{*2}

要旨：硬化セメントペースト中の吸着水と気相水分の平衡条件から一般化されたKiselev方程式を導出した。これを用いて水蒸気吸着による比表面積と細孔径分布の計算法を再検討し、新しい細孔構造パラメータとして有効比表面積を提案した。有効比表面積は相対湿度の関数となり、単分子吸着時に最大値を示した。水セメント比が0.3, 0.4, 0.5の硬化セメントペーストについて有効比表面積と細孔径分布を測定し、従来法による結果と比較した。有効比表面積は水蒸気吸着等温線から容易に計算でき、吸着に伴い変化する固体-気体界面、気体-液体界面がもつ物理的な意味が従来法よりも明確である。

キーワード：水蒸気吸着、比表面積、ケルビン式、水理半径、細孔径分布、熱力学

1. はじめに

比表面積や細孔径分布などの細孔構造パラメータを、ガス吸着のデータから計算することは従来必ずしも容易ではなかった。多孔体の比表面積はそのフラクタル的な性質上、吸着ガスの種類に大きく依存する。また細孔径分布を得るためには吸着膜厚の補正に伴う複雑な計算が必要とされていた。殆どの場合、細孔形状に特定の幾何学モデルを仮定する必要がある、方法としての普遍性に乏しいと思われる。

水蒸気等温吸着のデータから細孔径分布を求める試みは過去に多くの研究があるが、水分子と親水性の材料表面との物理的な相互作用が大きく、水膜を形成するため、これを補正して真の細孔径を求めるための複雑な計算が行われてきた。また苦勞の結果、細孔径とその容積の関係が得られたにしても、細孔構造と性質との間に確立された知識が存在しなければ、測定の意義は希薄とならざるを得ない。

一方、コンクリートの物性とその経時的な変化に対して、含有水分が大きく影響することは良く知られている。そこで、水を用いてコンクリートをキャラクタライズする合理的な方法があれば、キャラクタライズの結果としての構造と、水分に依存した材料の性質とを直接的に關

連づけることができる。そこで本論では水蒸気等温吸着のデータを用いて細孔構造を記述する方法について検討する。水蒸気吸着から得られる細孔構造パラメータは従来の窒素吸着によるBET比表面積や細孔径分布よりも、有効比表面積と呼ばれる気-液、固-液界面の面積と水理半径との関係が合理的であることを示す。

2. 水蒸気吸着の熱力学

空隙形状に特定の幾何学モデルを仮定せず、ガスの吸着を一般的に定式化したモデルレス法はすでにBrunauerらによって示されている¹⁾。しかし、基礎式の検討が不十分で、細孔構造パラメータの計算は簡単ではない。筆者は同様に水理半径を用いて、より厳密に界面の状態方程式を導いている²⁾。しかし、その目的は水銀圧入法と水蒸気吸着のデータの連結を行うためであり、細孔構造パラメータの計算法は検討されていない。以下に文献2に従って水蒸気が吸着している硬化セメントペースト(HCP)表面のエネルギー変化の基礎式を導く。

水蒸気の等温吸着ではその温度における飽和水蒸気圧 P_s に対する実際の蒸気圧 P の比、つまり相対圧 p/P_s の変化に伴って試料に吸着された水分量が測定される。そのモデルが図-1に示され

*1 株式会社テクスト 代表 工博(正会員)

*2 鳥取環境大学 環境デザイン学科

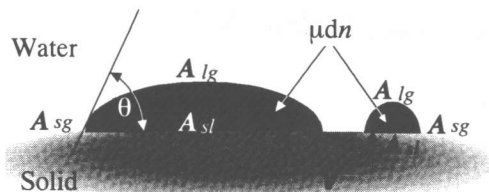


図-1 熱力学系の定義

ているが、ここで試料は常圧下（1 atm）に保たれ、試料内の水分（液相を l 、気相を g で表す）のみで構成される系を熱力学的系と考えている。絶対温度 T 、圧力 P が一定のもとで、この系には水蒸気分圧の変化（相対圧の変化）による水分の進入、吸着があり、これに伴って系の体積 V が増加し、吸着水と試料（固相 s ）の界面（ sl ）及び水蒸気と試料の界面（ sg ）、更に吸着水と水蒸気の界面（ lg ）の自由エネルギーが変化する。この系のギブス自由エネルギーの全微分は次式で与えられる。

$$dG = -SdT + VdP + A_{sg}d\Phi_{sg} + A_{sl}d\Phi_{sl} + A_{lg}d\Phi_{lg} + \mu_w dn \quad (1)$$

ここで、 S は系のエントロピー、 V は系の体積、 A_{ij} は界面の面積、 Φ_{ij} は界面張力をそれぞれ示す。また μ_w は気相水分の化学ポテンシャルで、等温で自由な水面をもつ純水を基準にして $RT\ln(p/p_s)$ で与えられる。 R は気体常数である。 n は系に進入した水分の物質質量であり、水分子の比容積を v とすれば $dn = dV/v$ である。系が大気圧に開放されたまま（ $dP=0$ ）等温条件で（ $dT=0$ ）吸着平衡に達すれば $dG=0$ であるから、可逆仕事の項だけが残り次式を得る。

$$A_{sg}d\Phi_{sg} + A_{sl}d\Phi_{sl} + A_{lg}d\Phi_{lg} + RT\ln(p/p_s) \cdot dV/v = 0 \quad (2)$$

ここで Φ_{lg} は吸着に伴って変化するが、 Φ_{sl} の変化は無視できるものと考え $d\Phi_{sl}=0$ とおく。さらに材料と吸着水の接触角を θ とすれば、

Youngの式 $\Phi_{sg} = \Phi_{sl} + \Phi_{lg}\cos\theta$ を微分して $d\Phi_{sg} = d\Phi_{lg}\cos\theta$ を得る。 $\cos\theta$ は変化しないものとした。従って(2)式は次のようになる。

$$(A_{sg}\cos\theta + A_{lg})d\Phi_{lg} + RT\ln(p/p_s) \cdot dV/v = 0 \quad (3)$$

ここで、 $A_{sg}\cos\theta + A_{lg} = A$ とおけば、 A の意味は吸着・凝縮相の進展により正味変化する界面の面積である。これは一般化されたKiselevの式である。初期条件として吸着開始時に $V=0$ 、 $\Phi_{lg}=0$ であり、また $V=V_w$ のとき $\Phi_{lg}=\Phi$ として(3)式を積分すれば次式が得られる。

$$RT\ln(p/p_s)/v = -\Phi/rH \quad (4)$$

ここで Φ は水の表面張力、水理半径 rH は V_w/A で定義されるもので、 V_w は吸着水の体積、 A は固相-気相界面の面積と気相-液相界面の面積を加えたものである。以上の導出の過程では、吸着相（水膜）と毛管凝縮相（メニスカス）の相対的な配置や形状を何ら仮定していない。吸着の初期には液膜を形成しない段階での孤立した単分子吸着以下の場合もあるから、このときは $\Phi_{lg}=0$ と考えるのが妥当であろう。その後の段階で、毛管凝縮が生じる領域にも水分が進入すると、 $A_{sg}=0$ 、 $dA_{lg}<0$ となり、 A_{lg} は最終的に試料の見かけの表面積に近づくことになる。この面積は内部比表面積に比べれば無視できるほどに小さいが有限の値であり、 $A (=A_{sg}\cos\theta + A_{lg})$ はゼロにはならず、従って $p/p_s \rightarrow 1$ のときでも rH は無限大にはならない。

3. 有効比表面積

3.1 有効比表面積の計算法

$A_{sg}\cos\theta + A_{lg}$ の意味は吸着が生じることで正味変化する界面の面積であり、水蒸気等温吸着のデータから、予め細孔構造に特定の形状を仮定することなく得られる細孔構造パラメータのひとつと考えられる。これはEverettとHaynes³⁾に

より有効比表面積と呼ばれたものであるが、導出の方法は本報とは異なっており、物理的な意味は考察されておらず、また実際の材料について測定されていない。

前節の式(4)によって基礎式は次式となる。

$$RT \ln(p/p_s)/v = \frac{\Phi}{V_w/(A_{sg} \cos \theta + A_{lg})} \quad (5)$$

ここでRは気体常数で461.5(J/kgK)、Tは絶対温度で293.15(K)、 v は水の比容積で $10^{-3}(\text{m}^3/\text{kg})$ 、 Φ は水の表面張力で、吸着の各段階で異なるものと思われるが、本計算では $72.75 \times 10^{-3}(\text{J}/\text{m}^2)$ とした。

相対圧 h と吸着量 $\text{mass}(\%)$ が得られているとき、有効比表面積 A の計算法は次の通りである。まず気相水分の化学ポテンシャルを次式により計算する。

$$RT \ln(p/p_s) = 461.5 \times 293.15 \times \ln(h) \quad (6)$$

水理半径 rH は相対圧 h から次式で与えられる。

$$rH = (-72.75 \times 10^{-3} \times 10^{-3}) / RT \ln(h) \quad (7)$$

従って 有効比表面積 A' は、次式によって計算される $A_{sg} \cos \theta + A_{lg}$ を試料量(g)で除することにより得られることになる。

$$A_{sg} \cos \theta + A_{lg} = V_w / rH \quad (8)$$

その計算結果を表-1に示す。また 有効比表面積と相対湿度の関係を硬化セメントペースト(HCP)について図-2に示す。水蒸気吸着の実測値は前報⁴⁾に示した硬化セメントペーストのデータを使用した。試料の乾燥条件は、室温で露点温度が -42°C の乾燥空気を毎分20リットル流して恒量までとした。

相対湿度が増加し、水蒸気の吸着が進展するに従って、有効比表面積すなわち固体-気体界面

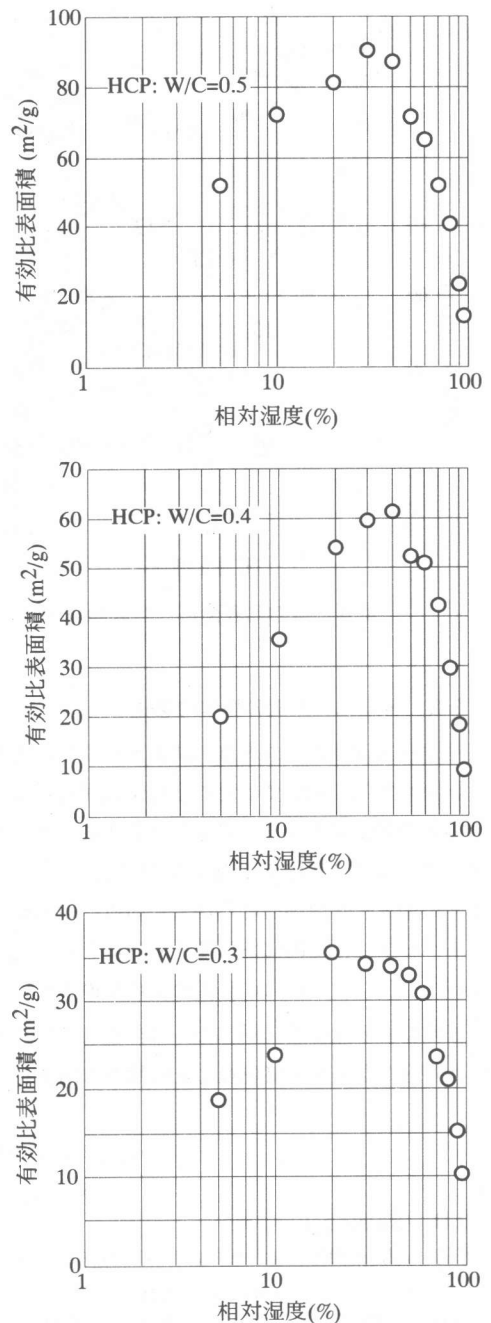


図-2 HCPの有効比表面積

の面積と、液体-気体界面の面積を加えたものは最初相対湿度30%までは増加し、最大値をとり、それ以降は減少する。これは水セメント比によらない傾向であるが、最大値は水セメント比が大きいほど大きくなっている。

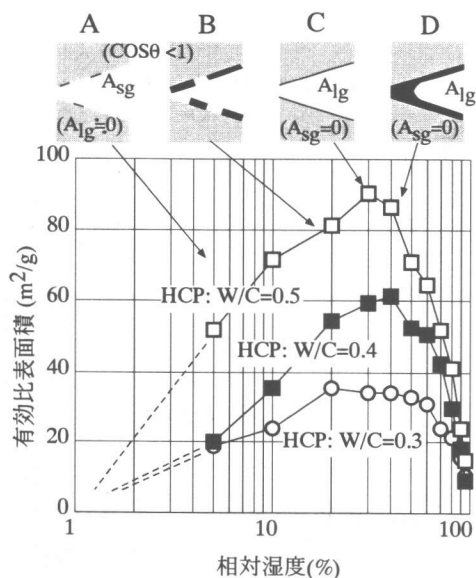


図-3 有効比表面積とその物理内容

3.2 有効比表面積の物理的意味

有効比表面積と相対湿度の関係が示す物理内容は、熱力学的な観点ではどの空隙領域が最も多く面積仕事ができるかを示すものと言える。また吸着の進展により変化する固体-気体界面、気体-液体界面の変化が直感的に示されている。硬化セメントペースト(HCP)における相対湿度と有効比表面積の関係に、これらの界面の変化を模式的に対応させたものを図-3に示した。固体表面に全く水分が存在しない極めて乾燥した状態から出発し、

わずかに水分が吸着した状態が図-3Aである。この時水分は液膜を形成するほど十分な量がなく、シラノール基などの吸着サイトに選択的に吸着してブドウの房の様なクラスター状の形態をとるものと考えられる。 A_{lg} はほとんどゼロに近く、この状態でのAの値は、ほとんど $A_{sg}\cos\theta$ であろう。更に吸着が進んだ図-3Bの状態でも A_{lg} は増加している。そして相対湿度が30%付近の図-3Cの状態では、クラスター状の吸着水が転移を起こして液膜となり、いわゆる単分子吸着に相当する状態が現れる。このとき $\cos\theta=1$ であるがすでに $A_{sg}=0$ であるため、 $A_{sg}\cos\theta$ の寄与はなく、 A_{lg} が最大となってA'全体も最大値を示す。更に相対湿度が増加して吸着が進展し、凝縮層が現れるのが図-3Dの状態である。このとき明らかに A_{lg} は減少の傾向をみせる。このまま水分が増加すれば、 A_{lg} は減少を続けるがゼロにはならず、有限の値に、おそらく前述のように試料の見かけの表面積に近づくのであろう。

いま、 $A_{sl}+A_{sg}=S$ で定義される一定の比表面積Sを考える。 A' を微分すると $dA'=dA_{lg}+dA_{sg}\cos\theta$ となるが、一方明らかに $dA_{sg}+dA_{sl}=0$ だから $dA'=dA_{lg}-dA_{sl}\cos\theta$ と書ける。従ってA'が極大となるときの $dA'=0$ だから $dA_{lg}=dA_{sl}\cos\theta$ のときであり、 $\cos\theta=1$ なら $dA_{lg}=dA_{sl}$ の場合である。この解のひとつである $A_{lg}=A_{sl}$ が図3-Cの状態で

表-1 HCPの有効比表面積計算結果

R.H. (%)	$-RT\ln(p/p_s)$ (J/kg 10 ⁴)	rH (m 10 ⁻¹⁰)	W/C=0.3			W/C=0.4			W/C=0.5		
			V_w (m ³ 10 ⁻⁸)	A (m ² 10 ²)	A' (m ² /g)	V_w (m ³ 10 ⁻⁸)	A (m ² 10 ²)	A' (m ² /g)	V_w (m ³ 10 ⁻⁸)	A (m ² 10 ²)	A' (m ² /g)
0.0		0.0000	0.0000								
5.0	40.528	1.7950	8.4041	4.682	18.607	16.617	9.257	19.944	28.684	15.980	51.922
10.0	31.151	2.3354	19.653	8.415	23.722	32.023	13.712	35.455	51.673	22.126	71.937
20.0	21.773	3.3412	33.688	10.083	35.287	52.720	15.779	54.263	72.017	21.555	81.140
30.0	16.288	4.4664	52.357	11.722	34.122	88.198	19.747	59.668	99.535	22.286	90.566
40.0	12.396	5.8686	84.202	14.348	33.756	113.55	19.349	61.309	127.79	21.776	86.766
50.0	9.3774	7.7579	106.69	13.753	32.818	95.39	12.296	52.488	147.82	19.054	71.295
60.0	6.9108	10.526	90.01	8.551	30.740	149.97	14.247	50.946	147.26	13.989	65.034
70.0	4.8254	15.076	125.08	8.297	23.560	150.44	9.979	42.218	143.38	9.510	51.803
80.0	3.0188	24.098	190.94	7.924	21.134	225.56	9.360	29.438	216.50	8.984	41.024
90.0	1.4254	51.038	273.97	5.368	15.104	390.46	7.650	18.034	384.13	7.526	23.535
95.0	0.6939	104.83	339.86	3.242	10.302	532.07	5.075	9.174	428.07	4.083	14.560

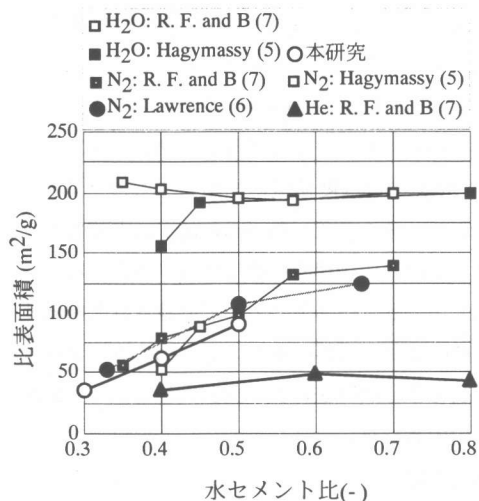


図-4 各種の吸着質によるHCPの比表面積

あることが分かる。一方、曲線A'を相対湿度0%に外挿すると、有効比表面積もゼロとなりそうである。 $A' = A_{lg} - A_{sl} \cos \theta + S \cos \theta$ と書けるから、水分が減少する状態では明らかに A_{lg} , $A_{sl} \rightarrow 0$ となり、 A' は $S \cos \theta$ に近づく。水分のほとんどない状態で θ は定義できないから、 $S \cos \theta$ の持つ意味は不明であるが、実験値はかなり小さい。

以上の様に、吸着初期のクラスター状の吸着から、単分子吸着をへて、細孔が飽和する状態に至る全吸着過程において物理的な内容を表現できることが有効比表面積の特徴である。

3.3 有効比表面積とBET比表面積

有効比表面積の最大値（図中のピーク値）をとり、各種のガスを用いて硬化セメントペースト(HCP)の比表面積を測定した文献値^{5), 6), 7)}と比較して図-4に示す。

吸着質に水を用いた場合は、水セメント比によらず、比表面積は $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度となる。これは水分子のみが吸脱着可能なゲルの層間領域の面積がカウントされる為と言われる。一方ヘリウムビクノメトリによる測定においても比表面積は水セメント比によらず、ほぼ $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 付近にある。これは相対湿度11%で単分子液膜が

形成されるという無理な仮定のためであろう。これらは特定のガス種が比表面積の測定に不適当と言うことではなく、硬化セメントペースト表面のフラクタル的な性格から当然の結果といえる。試料の乾燥を必要としないX線や中性子線の小角散乱法、NMR法により真の比表面積が得られると言われるが⁸⁾、目的によっては、水セメント比などの製造条件の違いが明確に反映される様な比表面積測定法を利用する意味がある。窒素吸着による比表面積の値は、水セメント比の違いを表現しており、この意味では適当な手段と言える。有効比表面積は、BET法で計算された比表面積とほぼ一致した。従って、水蒸気吸着データから有効比表面積を計算することは、スタンダードなBET比表面積測定法に準じる測定手法となりうる可能性がある。

4. 細孔径分布

水蒸気も含めて凝縮性のガス吸着から細孔分布を求める方法は、吸着水膜の厚さを補正してケルビン式を用いるものを中心に多数の研究がある。しかし、片面が開放された系にケルビンの式をそのまま適用することはできないので、基礎式の見直しが必要となる。Kiselevの式に基づくBrunauerのグループが提案したモデルレス法は、水理半径の分母となる表面積の意味が本論

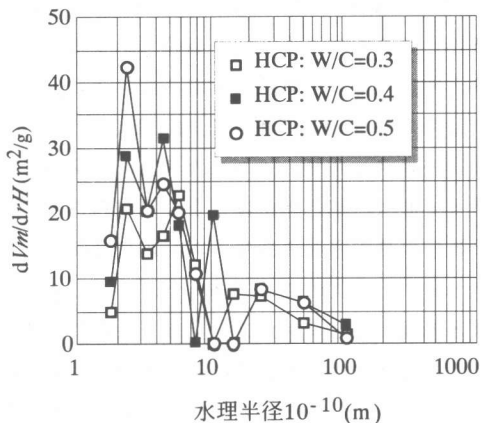


図-5 HCPの細孔径分布

文の A_{lg} に等しく、従って適用範囲は凝縮相の生じる相対湿度30%以上に限定される。

本研究では、一般化されたKiselevの式と水理半径を用いることにより、吸着水膜や凝縮相を特に区別する必要がないため、細孔径分布についても計算が簡単になる。水セメント比が0.3, 0.4, 0.5の硬化セメントペーストについて細孔径分布計算結果を図-5に示した。従来の、細孔形状に円筒形を仮定した場合の細孔半径に代わるものとして水理半径を用い、微分細孔容積に代えて吸着水分の含水量を水理半径で微分したものを用いた。すなわち、縦軸の物理的な意味は微分比表面積であり、この細孔径分布は、水蒸気吸着がどの細孔領域でどれだけの面積仕事ができるかを示す。

しかし、本方法は硬化セメントペーストへの水蒸気の吸着に適用することを目的に検討しているため、任意のガス種、材料に適用できるかは未検討である。特に容積充満の生じる細孔をもつ材料には適用できない。また本研究では細孔内の水の表面張力と $\cos \theta$ を一定として計算したが、Setzer⁹⁾が指摘するように、吸脱着の進行において、液膜の厚さが変化することに伴う界面張力の変化を考慮する必要がある。

5. おわりに

Thomsonが約130年前に導出したケルビン式は液滴に関するもので、液体内部の圧力が閉じた表面の表面張力の影響で基準（表面が平面である液体）よりも高まるというものであった。それは液体内部のガス気泡にも適用されたが、この場合でも表面張力の働く表面は閉じている。この式の適用範囲が、メニスカス上の蒸気圧にも誤って拡大された理由は、多孔質材料における平衡含水量の存在であり、細孔内の蒸気圧が低下している事実のためであろう。しかし蒸気圧低下の理由はメニスカスの存在ではなく、固体表面の影響により水分子の化学ポテンシャルが低下するためと思われる。細孔内の水分の基礎式はKiselevの式であるが、それはケルビンの

式とは基本的に異なる。本論文は一般化されたKiselevの式を導出し、ケルビン式にとらわれるあまり、適用範囲が凝縮相に限定されていたKiselevの式（あるいはモデルレス法）を相対湿度が0~30%の低湿度領域に拡張したものと位置づけられる。その結果、EverettとHaynesが提唱した有効比表面積に物理的な意味づけが可能となり、硬化セメントペーストについて計算された有効比表面積の値は、試料の水セメント比の違いを明瞭に区別でき、BET法による比表面積と良く一致するものであった。

参考文献

- 1) Brunauer, S., Skalny, J., Odler, I.: Complete Pore Structure Analysis, Proc. Int. Symp. Pore Struct. Prop. Mater., 6Vols, Academia, Prague, C3-C26, 1973
- 2) 多田眞作: ALCの空隙構造と水分特性, コンクリート工学論文集, Vol.1, No.1, pp. 155-164, 1990.1
- 3) 多田眞作, 孫 喜山, 渡辺一正: セメント系硬化体の水蒸気吸着等温線の動的測定, コンクリート工学年次報告集, Vol. 22, No. 2, pp. 775-780, 2000.6
- 4) Everett, D. H. and Haynes, J. M.: The Thermodynamics of Fluid Interfaces in a Porous Medium, Part I. General Thermodynamic Consideration. Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Vol. 82, pp. 36-48, 1972
- 5) Hagymassy, Jr., J.: Pore Structure Analysis by Water Vapor Adsorption, Department of Chemistry, Ph.D. Thesis of Clarkson College of Technology, 1970
- 6) Lawrence, C. D.: Hardened Cement Paste Pore Structures from Nitrogen and Butane Adsorption Isotherms. Principles and Applications of Pore Structural Characterization, Proc. RILEM/CNR Int. Symp., Milan, pp.339-363, 1983
- 7) Ramachandran, V. S., Feldman, R.F., Beaudoin, J. J.: Concrete Science, Hyden, 427p, 1981
- 8) Thomas, J. J., Jennings, H. M. and Allen, A. J.: The Surface Area of Hardened Cement Paste as Measured by Various Techniques, Concrete Science and Engineering, Vol. 1, pp. 45-64, 1999.3
- 9) Setzer, M. J: Method for Description of Mechanical Behavior of Hardened Cement Paste by Evaluating Adsorption Data, Cement and Concrete Research, Vol. 6, pp. 37-48, 1976