

論文 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

多田 眞作*1・内海 秀幸*2

要旨：水セメント比の異なる硬化セメントペーストの水銀圧入データから有効比表面積を求め、水蒸気吸着から求めた有効比表面積と比較した。また水蒸気吸着と水銀圧入データから硬化体表面のフラクタル次元をもとめ、他の測定方法で得られた値と比較した。水蒸気吸着法は簡便で信頼性が高く、相対湿度35%までのデータは比表面積測定に、相対湿度35%以上のデータは表面のフラクタル次元の測定に利用できる。水蒸気吸着のデータから有効比表面積と有効細孔径の関係として求めたフラクタル次元は従来の方法による結果と良く一致した。

キーワード：比表面積，水蒸気吸着，水銀圧入法，フラクタル次元，硬化セメントペースト

1. はじめに

硬化セメントペーストの比表面積は水和の進行により大きく変化する。また成熟した後も炭酸化などによって更に変化を生じ、硬化体組織の経時変化を鋭敏に反映する指標となる。従って硬化体の比表面積の測定は、水和度の把握、品質の検査、炭酸化度の検討等にとって極めて重要である。

既存の比表面積測定法は幾つかあるが、測定理論の厳密さと測定手段の簡易さを同時に満足するものは多くない。また、各測定法が固有に持つ、測定の尺度（分子の直径、波長など）と測定された結果（比表面積）についての統一的な理論が無いため、各測定法による比表面積の大きな食い違いの理由は十分に考察されていない。

著者らは水蒸気吸着を用いて比表面積を測定する簡便な新しい手法を提案し、液体、気体、固体（試料）の各界面の面積の変化を含んだ有効比表面積の概念を定義した。有効比表面積は一般的な概念であるため、本研究では水銀圧入法によっても有効比表面積が求められることを示し、吸着によって求めた比表面積との比較が可能であることを示した。一方、表面のフラクタル次元は硬化セメントペーストの表面や空隙の複雑さを表す尺度として過去に測定されてきた経緯がある。そこで有効比表面積に基づいて

硬化セメントペーストのフラクタル次元を求め、これまで測定されてきたフラクタル次元の値と比較することにより、有効比表面積の適用性を検討した。

2. 有効比表面積

2.1 比表面積の測定法

現在、硬化セメントペーストの比表面積はBET法によるガス吸着、X線小角散乱法、中性子小角散乱法、ヘリウムピクノメトリ法、水銀圧入法等で測定されている。ガスの吸着によるBET法¹⁾は窒素を用いる場合がもっとも信頼性が高いといわれるが、液体窒素温度の中での微小圧力測定と真空中の質量測定が必要となり、装置と測定技術を同時に簡素化する事は難しい。X線小角散乱²⁾、中性子小角散乱法³⁾は試料の乾燥を必要としないが、装置は容易に利用できるとは言えない。ヘリウムピクノメトリ法は試料の基準乾燥状態の体積と単分子吸着時の体積をそれぞれ正確に測定し、その差から比表面積を計算する簡易な方法である。しかし単分子吸着時の相対圧の設定が曖昧である。水銀圧入法は装置の能力に由来する最大圧力の限界があり、細孔の全領域を水銀で濡らすことができない。この様に、現行の比表面積測定法には、測定理論の厳密さと測定手段の簡易さを兼備したものは見あたらない。

*1 株式会社テキスト 代表 工博（正会員）

*2 千葉工業大学 土木工学科 工博（正会員）

従来の比表面積は単分子吸着が生じている時の単位質量当たりの固体-吸着分子界面の面積 (m²/g) であるが、本研究では固体-気体、液体-気体の界面の面積も含んだ有効比表面積を定義し、測定の対象とした。

2.2 水蒸気吸着による有効比表面積

我々は既報⁵⁾において、水蒸気吸着を用いて比表面積を測定する新しい手法について報告し、その中で上記の有効比表面積の概念を提示した。水蒸気吸着の基礎式は、単分子吸着完了後の吸着において、次式で与えられる。

$$A_{lg} + A_{sg} \cos \theta_w = -\frac{RT \ln(h)}{v} V_w \quad (1)$$

ここで、 h は相対圧、 A_{ij} は界面の面積、 θ_{ij} は界面張力をそれぞれ示す。サブスクリプト l, g, s はそれぞれ液相、気相、固相(試料)を示す。

θ_w は材料と吸着水の接触角である。また $RT \ln(h)$ 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いる。 R は気体定数、 T は絶対温度である。 V_w は系(吸着水)の体積、 v は水分子の比容積である。

式(1)の $A_{lg} + A_{sg} \cos \theta_w$ を単位質量で除したものを有効比表面積 A (m²/g) と定義した。水セメント比が0.3, 0.4, 0.5の硬化セメントペーストの吸着等温線の測定から h と V_w を決定し、 A を計算すると図-1に示す様に極大値を示した⁵⁾。水蒸気吸着に伴う有効比表面積の増加、極大、減少にはそれぞれ物理的な内容があり、既報では単分子吸着以前の有効比表面積の増加段階について詳細に検討した⁵⁾。本研究では、単分子吸着以後の有効比表面積の減少段階に着目した。

2.3 水銀圧入による有効比表面積

水銀圧入の基礎式は、圧入の各段階において平衡状態を仮定すると次式で与えられる⁶⁾。

$$A'_{lg} - A_{sl} \cos \theta_m = P V_m \quad (2)$$

ここで θ_m は材料と水銀の接触角、 P は系(試料内・外部の水銀)の圧力、 V_m は水銀の体積である。 $A' = A_{lg} - A_{sl} \cos \theta_m$ とにおいて有効細孔径

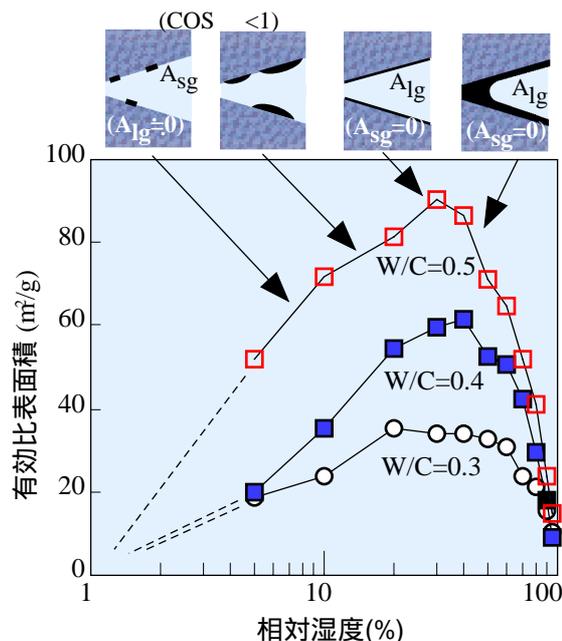


図-1 水蒸気吸着で求めた有効比表面積の定義から $Rh = V_m / A'$ を用いると次式を得る。

$$P = \frac{\gamma_m}{Rh} \quad (3)$$

ここで γ_m は水銀と水銀蒸気の界面張力、 γ_{lg} であるが計算では水銀の表面張力の値を使用している。以上の式は、Rootare-Plenzlow⁷⁾の式を一般的に導いたもので、モデルレス水銀圧入法と言えるものである。

水銀圧入実験に用いた試料は水セメント比が0.3, 0.4, 0.5の硬化セメントペーストで、混練後4週間水中養生した。約2g程度に粉碎、縮分後に42時間真空乾燥して水銀圧入試験に供した。試験機はCE Instruments社のPASCAL440で、最大圧力は400 MPa、容積分解能0.1 mm³、収録データ点数2500点である。データは付属のパソコンが従来の方で計算し出力するが、本研究の目的が計算法自体であるため、圧力(MPa)と累積侵入体積 (mm³/g)の生データを表計算ソフトに格納して使用した。計算手順は次の通りである。

まず圧力 P と水銀の表面張力 γ_m を用い、式(3)から $Rh = \gamma_m / P = 480 \times 10^{-9} / P$ (m)として有効細孔径 Rh を求める。次に $A' = P V_m / \gamma_m = 2.0833 \times 10^{-3} \times P V_m$ (m²/g)として有効比表面積を求めた。この様にして得られた有効比表面積と有効細孔径の

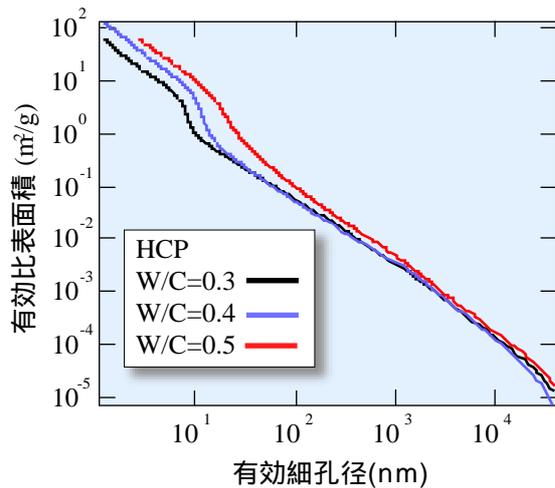


図2 水銀圧入による有効比表面積

関係を図-2に示す。

両対数でプロットすると、どの水セメント比の試料においても直線性が良く、後述のフラクタル次元の存在が予想される。

水蒸気等温吸着の過程で式(1)が成立し、吸着される水分はより微細な空隙から順に満ちていると考えられる。水銀圧入の過程では(2)式が成立し、圧力Pまでに圧入された水銀量 V_m が測定される。水銀は水蒸気吸着の場合とは逆に、より大きな空隙から順に満ちている。この関係を図-3に示す。どのRhでも V_w と V_m 、 w と m との間に次の関係を仮定する。

$$V_w + V_m = V_p, \quad w + m = , \quad (4)$$

ここで V_p は試料の全空隙量である。式(4)が成り立てば有効比表面積に関して $A=A'$ である。そこで水蒸気吸着と水銀圧入による有効比表面積がの測定値が重なる領域を拡大して図-4に示した。水蒸気吸着における有効空隙径は v を水分子の比容積として $Rh = -wv/RT \ln(h) = -153.77 \times 10^9 / \ln(h)$ から計算した。水蒸気吸着と水銀圧入による有効比表面積はかなり近い位置にあるが、水銀

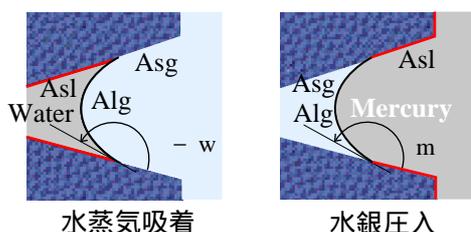


図-3 水蒸気吸着と水銀圧入のモデル

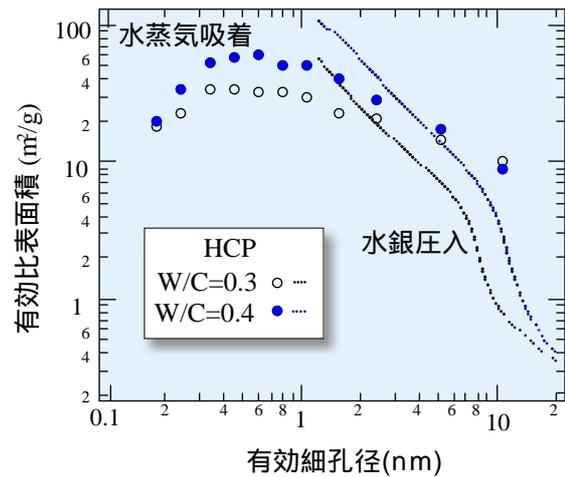


図-4 水蒸気吸着と水銀圧入による有効比表面積

圧入で最大圧となる領域では2倍程度の開きがある。この理由は特に高压では $w + m =$ という仮定が成り立たないためであろう。

3. 表面のフラクタル次元

3.1 硬化セメントペーストのフラクタル次元

PfieferとAvnir⁹⁾は材料科学の分野における比表面積とその測定手段との関係をフラクタル次元の導入により初めて統一的に取り扱った。Winslow⁹⁾は硬化セメントペーストの表面のフラクタル次元(2と3の間の非整数)をX線小角散乱法によって最初に測定した。水セメント比によらず3.0に近い値となり、セメント硬化体の表面は複雑さの程度が非常に大きいと結論した。

フラクタル次元Dは非整数で、ある尺度rで測定を行ったときの結果 $N(r)$ とrとの間に、次式が成り立つときに定義される。

$$N(r) \propto r^{-D} \quad (5)$$

フラクタル次元Dの測定法の中で最も基本的で直感的な手法はタイリングと呼ばれている。吸着する気体分子の断面積を尺度とし、異なる大きさの分子を試料に単分子吸着させて比表面積Sを求める場合がその一例である。この時に得られるDが、表面のフラクタル次元である。そこで、硬化セメントペーストの表面のフラクタル次元のおよその値を知るために、Mikhailと

Selim¹⁰⁾の実験結果を両対数にプロットし、図-5に示した。試料は水セメント比が0.4の硬化セメントペーストである。直線の勾配はおよそ-2.57となり、表面のフラクタル次元は2.6程度と想定された。

拡散律速で凝集した粒子(DLA)はフラクタルであると言われている¹¹⁾ので、硬化セメントペーストの表面のフラクタル次元を測定することは、水和反応過程における反応条件やDLAが支配的となった細孔領域などを相互に比較する際の尺度として利用できる可能性がある。

3.2 水蒸気吸着によるフラクタル次元

Niklasson¹²⁾は相対湿度35%以上の吸着を対象とし、吸着体積 V (m^3/g)と相対湿度 h によるフラクタル次元 D を次の様に導いた。

$$V \propto [\ln(1/h)]^{(D-3)} \quad (6)$$

ここで尺度として $\ln(1/h)$ が用いられているのは、いわゆるKelvin式によって $\ln(h) = -2v \cos \theta / RT - k/r$ となり、円筒形細孔モデルにおける半径 r に関係づけられるからである。ここで k は定数である。この方法はKelvin半径と吸着体積の関係なのでフラクタル次元の物理的な意味が分かりづらい。また、細孔形状に円筒形を仮定しているので、このこと自体でフラクタル性を否定していることにもなりかねない。相対湿度35%以上の吸着実測

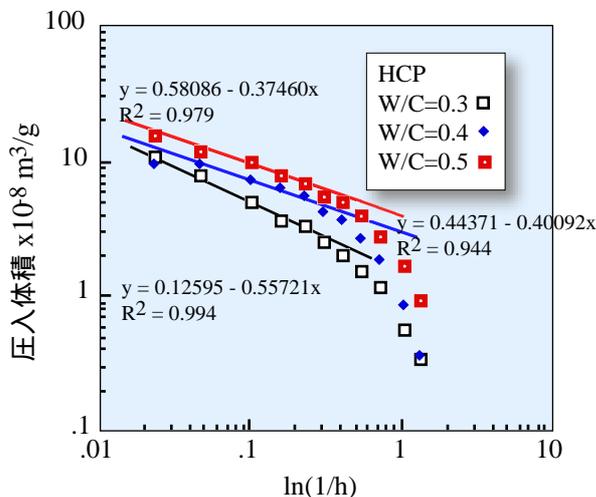


図-6 水蒸気吸着によるフラクタル次元 (従来法²⁾)

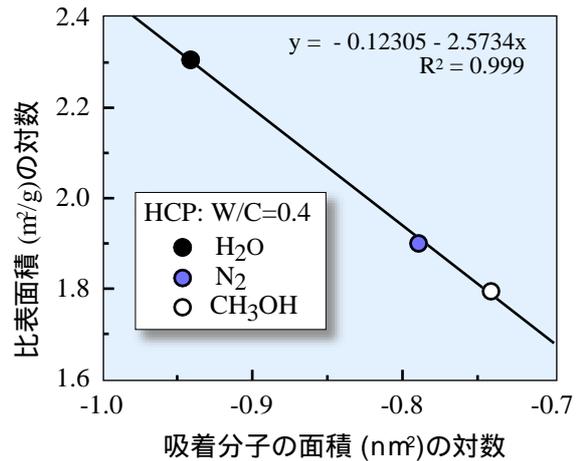


図-5 タイリングによるフラクタル次元

値に対し $\ln(1/h)$ を両対数にプロットし最小二乗法で傾きを求め、図-6に示した。式(6)から勾配は $D-3$ となるため、水セメント比が0.5, 0.4, 0.3の各資料のフラクタル次元 D はそれぞれ2.62, 2.60, 2.44と計算された。

一方、比表面積と細孔径による面積のフラクタル次元 D はPfeiferとAvnir⁸⁾により与えられている。本研究ではこれを有効比表面積 A と有効細孔径 R_h の関係に置き換え、次式で表す。

$$A \propto R_h^{(2-D)} \quad (7)$$

そこで相対湿度35%以上の吸着実測値に対して $\log(A) = \log(k) + (2-D)\log(R_h)$ のプロットから最小二乗法で傾きを求め、図-7に示した。勾配は $2-D$ となるため、水セメント比が0.5, 0.4, 0.3の各資料のフラクタル次元 D はそれ

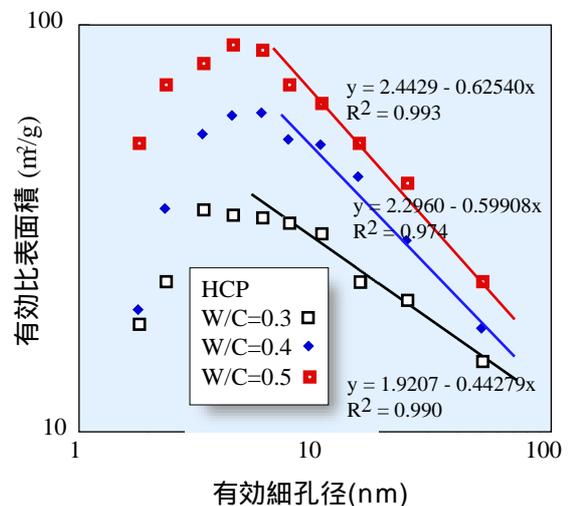


図-7 水蒸気吸着によるフラクタル次元 (本研究)

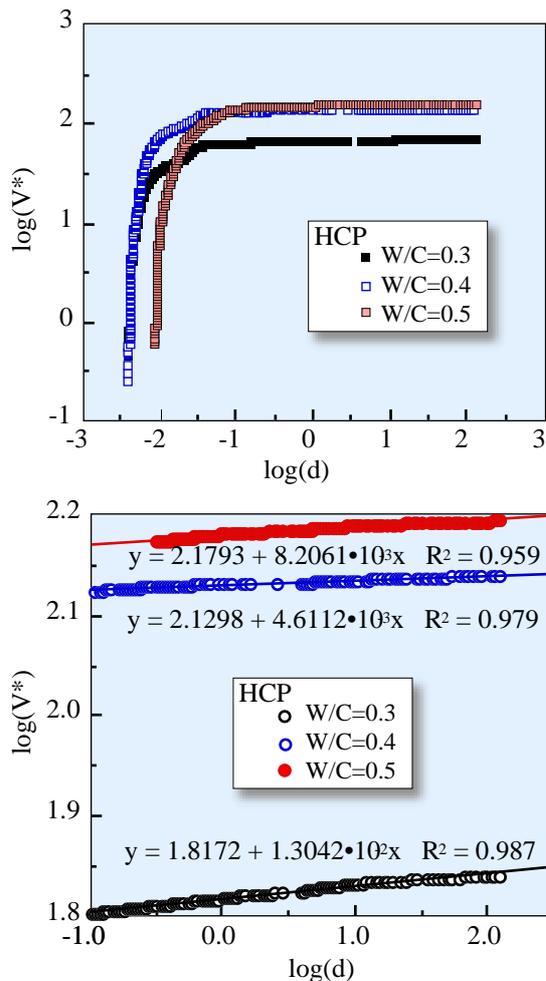


図-8 水銀圧入によるフラクタル次元 (従来法³⁾)

それぞれ2.62, 2.59, 2.44と計算された。本研究による方法は有効空隙径と有効比表面積の関係で面積のフラクタル次元である。

Niklasson¹²⁾の方法と本研究の結果を比較すると、同じ実測値を異なる計算方法で処理したものであるが、両者の結果は非常に良く一致している。これは式(6)を r で微分すれば明らか様に、本質的に同じ計算法であるためである。Niklassonが立脚する、円筒形モデルにおけるKelvin式は式(1)とは異なるが、 D を求める過程では問題となる部分は Y 切片となって計算の対象から外れるため、細孔形状に特定の幾何学形状を想定しない本方法とは同等の結果になったものと考えられる。

3.3 水銀圧入によるフラクタル次元

Ji, ChanおよびFeng¹³⁾は水銀圧入法でフラクタル次元 D を求めるための基礎式を検討した。

V^* を細孔の小さい方向から逆にもとめた累積値、 r を円筒形モデルにおける半径として次式を導いた。

$$V^* \propto r^{(3-D)} \quad (8)$$

Jiらの提案する方法は、通常の累積侵入量を逆方向に並べ替え、この体積と円筒形モデルの半径 r との関係からフラクタル次元を求める強引なものである。しかも直線領域は図-8上図に示す様に2つに分断し、どちらの直線を採用かについても物理的な意味は明確ではない。本研究で測定された水銀圧入のデータを式(8)によってプロットすると、図-8下図に示す様に非常に小さな勾配が得られた。フラクタル次元はどの水セメント比でもおよそ2.99となった。

本研究では、水蒸気吸着によるフラクタル次元の測定と同様に有効比表面積と有効細孔径との関係(図-2)から表面のフラクタル次元を求めた。各水セメント比の試料の勾配を図-9に示す様にもとめ、式(7)を用いてフラクタル次元を計算すると3.5から3.68の範囲となった。

有効比表面積を用いる方法では、直線性が良く、フラクタル次元の存在が明らかであるが、計算結果はフラクタル次元が3を越え、あり得ない結果となった。基礎式の検討が必要と考える。

これまでに測定または文献で調査した硬化セメントペーストのフラクタル次元の値を表-1にまとめた。試料は水セメント比0.4と共通であるが、計算のための基礎式はそれぞれ異なる。

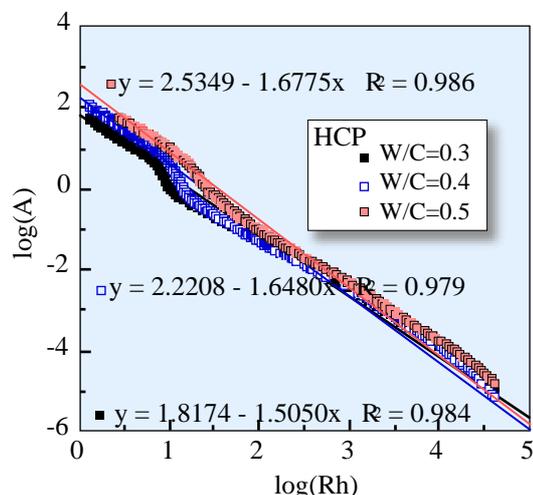


図-9 水銀圧入によるフラクタル次元

表-1 各種の方法によるフラクタル次元の比較 (硬化セメントペースト W/C=0.4)

著者	手段	フラクタル次元 D	備考
Mikhail and Selim (10)	タイリング	2.57	
Häußler et. al. (3)	中性子小角散乱法	2.59	
Niklasson (12)	水蒸気吸着	2.50	W/C=0.465
Beddoe and Lang (14)	X線小角散乱法	2.52-2.62	セメント種の違いによる
本研究	水蒸気吸着	2.59	表面のフラクタル次元
本研究	水銀圧入	3.50-3.65	

BeddoeとLang¹⁴⁾によるX線小角散乱法を用いた測定では計算式が示されていない。ただ、硬化セメントペーストの表面のフラクタル次元はおよそ2.5から2.6であると言える。

4. まとめ

水蒸気吸着と水銀圧入の測定原理を再検討し、有効比表面積の概念により両者を関係づけた。水蒸気吸着と水銀圧入の実験値から硬化セメントペーストの表面のフラクタル次元を求めた結果、次の様な知見を得た。

(1) 水蒸気吸着によって有効比表面積と有効細孔径から求めたフラクタル次元は既往の測定値と良く一致した。有効比表面積の概念はフラクタル次元の測定においても有効である。

(2) フラクタル次元の測定法を各種比較した結果、水蒸気吸着法は簡便で信頼性が高い。相対湿度35%までのデータは比表面積測定に、相対湿度35%以上のデータは表面のフラクタル次元の測定に利用できる。

(3) 水銀圧入法によるフラクタル次元の測定にはさらに基礎式の検討が必要である。

参考文献

- 1) Kantro, D. L., Brunauer, S. and Copeland, L. E.: BET surface area - Methods and Interpretations, in The Solid-Gas Interface, Ed by Flood, E. A., Marcel Dekker, Inc. N.Y., pp.413-429, 1967
- 2) 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
- 3) F. Häußler, S. Palzer, A. Eckart: Nanostructural

Investigations on Carbonation of Hydrating Tricalcium Silicate by Small Angle Neutron Scattering, LACER No. 5, Universität Leipzig, 2000.

- 4) Ramachandran, V. S., Feldman, R.F., Beaudoin, J. J.: Concrete Science, Hyden, 427p, 1981
- 5) 多田眞作, 渡辺一正: 硬化セメントペーストの水蒸気吸着等温線と細孔構造, コンクリート工学年次報告集, Vol. 23, No. 2, pp. 805-810, 2001.7
- 6) 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
- 7) Rootare, H. M. and Prenzlou, C. F.: Surface Area from Mercury Prosimeter Measurements, J. Phys. Chem., vol. 71, pp.2733-2736, 1967
- 8) Pfeifer, P. and Avnir, D.: Chemistry of noninteger dimensions between two and three. 1. Fractal theory of heterogeneous surfaces, J. Chem. Phys. Vol. 79, No. 7, pp.3558-3565, 1983
- 9) Winslow, D. N. :The fractal nature of the surface of cement paste, Cement and Concrete Research, Vol.15, pp.817-824, 1985
- 10) Mikhail, R. Sh. and Selim, S. A.: Adsorption of organic vapors in relation to pore structure of hardened cement paste. Highway Research Board Special Report 98, pp. 123-134, 1966
- 11) Stanley, E. H. and Meakin, P.: Multifractal phenomena in physics and chemistry, Nature, Vol. 335, pp. 405-409, 1988
- 12) Niklasson, G. A.: Adsorption on fractal structures: Application to cement materials, Cement and Concrete Research, Vol.23, pp.1153-1158, 1993
- 13) Ji, X., Chan, S. Y. N. and Feng,: Fractal model for simulating the space-filling process of cement hydrates and fractal dimensions of pore structure of cement-based materials, Cement and Concrete Research, Vol. 27. No. 11, pp. 1691-1699, 1997
- 14) Beddoe, R. E. and Lang. K.: Effect of moisture on fractal dimension and specific surface of hardened cement paste by small-angle X-ray scattering, Cement and Concrete Research, Vol. 24, No. 4, pp. 605-612, 1994