

論文 水蒸気吸着と水銀圧入データの統一理論による硬化セメントペーストの吸着等温線

内海 秀幸^{*1}・多田 眞作^{*2}

要旨：水銀圧入法ならびに水蒸気吸着法の測定理論を熱力学に基づいて定式化し、それぞれの測定データを統一的に扱う理論体系を構築した。本論における測定理論はそれぞれの試験法において試料固相に吸着または圧入されることで基準状態から変化する水、水銀の自由エネルギー変化に基づいている。本研究により各測定手法から得られた結果の相互換算が可能となった。解析例として水銀圧入法による試験結果から水蒸気吸着等温線を推定した。

キーワード：水銀圧入法, 水蒸気吸着法, 熱力学, 有効比表面積, 硬化セメントペースト

1. はじめに

水蒸気吸着等温線は相対湿度とこれに平衡して定まる材料の含水率との関係を示すものである。材料に吸着される水分の量とそのプロセスは、材料の幾何学的構造とその化学的性質により決定され、吸着等温線を測定することにより比表面積、細孔径分布等の固体性能を支配する性質が評価される。このような、水蒸気吸着による細孔構造測定理論の一つに BET 法による統計力学¹⁾に基づいた測定理論がある。

水蒸気吸着法その他、材料の細孔構造特性を評価する代表的手法の一つに水銀圧入法が挙げられる。水銀圧入法は水銀に作用させる圧力とそれに応じて試料内部に浸入する水銀量より細孔構造を評価する手法であり Washburn の測定理論²⁾において圧力と細孔径がラプラスの式に基づいて直接的に関係付けられている。

水蒸気吸着法と水銀圧入法では測定対象とする細孔径が部分的に重なる領域もあるが、幅広い細孔径分布を有するセメント系硬化体などにおいては、その細孔構造全体を評価する上で各測定手法が使い分けられる³⁾⁴⁾。

しかし、現状において各手法に適用される測定理論が異なるため、得られた測定結果を統一的に解釈することは困難となる場合が多い。測定手法の異なる各種の結果を統一化するためには各手法に対して基本的かつ厳密な理論に基づく統一的測定理論の定義が必要と考えられる。

そこで、本研究は水銀圧入法ならびに水蒸気吸着法より得られる結果に対して熱力学理論を導入することにより、それぞれの測定データを統一的に扱う理論体系の構築を目指した。

既往の研究において⁴⁾⁵⁾⁶⁾、著者らは新たな比表面積の概念を導入し(有効比表面積)、それに基づいて水蒸気吸着法、水銀圧入法の測定理論を提案した。本論では、それらの研究を発展させ各々の測定手法から得られた結果の相互換算が可能であることを示すとともに、解析例として硬化セメントペーストを対象とした水蒸気吸着等温線の水銀圧入データから推定した。

2. 水蒸気吸着法と水銀圧入法の関係

内川³⁾らは硬化セメントペースト、モルタル、コンクリート試料を窒素吸着法、水銀圧入法、X 線 CT

*1 : 千葉工業大学 講師 工学部建築都市環境学科 工博 (正会員)

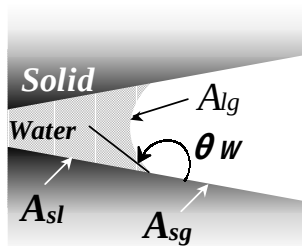
*2 : 株式会社テキスト 代表 工博 (正会員)

法により測定し、これらのデータを連結して広い範囲の細孔径分布を示した。同様に Wittmann ら⁷⁾は ALC を試料として水蒸気吸着法、水銀圧入法、画像解析によって広い範囲の細孔径分布を得ているが、いずれの研究でも異なる測定法によるデータを連結する際の理論的根拠については言及されていない。各手法において測定理論に応じた細孔径の測定範囲の重なる部分もあるが、Diamond⁸⁾らによる検討においては理論上測定範囲が重なる部分においてもその結果は一致しないことが指摘されており、既往の研究において測定理論統一の試みはいまだ示されていない。

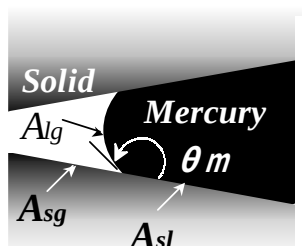
3. 測定理論

3.1 熱力学系の定義

水蒸気吸着法ならびに水銀圧入法に対する測定理論の解析モデルとして、各試験法に対して図-1 に示すような熱力学系を想定する。図-1 において、s は試料固相、l は固相に吸着した凝縮相水分または凝縮相水銀、g は蒸気相水分または蒸気相水銀を表す。A は固相界面の面積を表し、それぞれに対する添字 sg は固相と蒸気相の界面、lg は凝縮相と蒸気相の界面、sl は固相と凝縮相の界面を意味する。また、 θ は接触角である。



水蒸気吸着法の熱力学モデル



水銀圧入法の熱力学モデル

図-1 熱力学モデル

水と水銀の自由エネルギーは、平衡する相対湿度または圧力に応じて試料内に吸着または浸入することにより変化する。このような状態変化による水と水銀の自由エネルギー変化は基準状態にあって自由表面を形成しうる水や水銀が、まだ濡れていない試料の細孔内部に吸着または圧入され新たな界面を形成する面積仕事に起因する。

3.2 水蒸気吸着法と水銀圧入法の連結

従来、ガス吸着法において比表面積は単分子吸着が生じている時の単位質量あたりの固体-吸着分子界面の面積で評価され、水銀圧入法において比表面積は細孔を円筒形状と規定し、固相-凝縮相水銀との関係に基づいて評価されてきた。

著者らは既報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を提案し、試料内の界面と吸着水ならびに吸着水と蒸気相水分の平衡条件より一般化された Kiselev 式により固相-蒸気相の界面面積をも含んだ有効比表面積を提案している。水銀圧入法に対しても⁶⁾水銀の圧力に平衡して細孔構造内に浸入する水銀の自由エネルギー変化を表す熱力学状態方程式を測定理論の出発点とし、凝縮相水銀と蒸気相水銀が固相になす界面仕事に基づいた有効比表面積を提案した。

水蒸気吸着法ならびに水銀圧入法の基礎式は試験の各段階において平衡状態を仮定すると次式のように表される。

(水蒸気吸着法)

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

(水銀圧入法)

$$\Phi_m(A_{lg} - A_{sl} \cos \theta_m) = P \cdot V_m \quad (2)$$

式(1)(2)の導出過程において、吸着相と毛細管凝縮の相対的配置や形状については何ら仮定しておらず、モデルレス手法に基づいた測定理論の構築が成されている。なお、定式化の詳細は文献 5)

6)を参照されたい。ここで、添え字 w と m はそれぞれ水と水銀を表す。 Φ は界面張力、 θ は凝縮相と固相の接触角、 P は水銀の圧力、 h は相対湿度である。 $RT\ln(h)$ は蒸気相水分の化学ポテンシャルを表し、等温で自由な水面をもつ純水を基準にしている。また、 R は気体常数、 T は絶対温度、 V_m は水銀の浸入体積、 V_w は水(吸着水)の体積、 v_w は水分子の比容積である。

式(1)における右辺第一項は圧力の単位を有しており、分離圧 Π として次式のように表される。

$$\Pi = -\frac{RT\ln(h)}{v_w} \quad (3)$$

また、式(1)、(2)の左辺項($A_{lg}+A_{sg}\cos\theta_w$)と($A_{lg}-A_{sl}\cos\theta_m$)は既報において定義したそれぞれの試験法での有効比表面積であり、水分の吸着、水銀の浸入による凝縮相の進展により正味変化する界面の面積を意味している。

水蒸気吸着では吸着過程の試験を実施した場合、一定の相対湿度 h と平衡した試料の重量変化より直ちに水分吸着量 V_w が測定される。そして、この吸着される水分は材料のより微細な部分から順に満ちてゆくものと考えられる。一方、水銀圧入法では圧力 P までに圧入された水銀量 V_m が測定され、この場合、圧入された水銀は水蒸気吸着と逆に大きな空隙から順に満ちてゆくものと考えられる。

ここで、任意の相対湿度における凝縮相と吸着相を区別することなく、細孔内の水と水銀の体積 V_m と V_w 、接触角 θ_w と θ_m の間に次の関係を仮定する。

$$V_w + V_m = V_{por} \quad (4)$$

$$\theta_w + \theta_m = \pi \quad (5)$$

ここで、 V_{por} は試料の全空隙の体積である。このような場合、理論上において基礎式(1)(2)の有効比表面積は次式のように等価であると考えられる。

$$(A_{lg} - A_{sl}\cos\theta_m) = (A_{lg} + A_{sg}\cos\theta_w) \quad (6)$$

式(1)と式(2)を式(6)の関係より統合し、式(4)と式

(5)の関係を考慮すると、相対湿度に基づいて評価される分離圧 Π が水銀圧入法における圧力 P 、水銀の圧入量 V_m 、水と水銀の表面張力の比より次式のように評価される。

$$\Pi = \frac{\Phi_w}{\Phi_m} \cdot \frac{V_m}{V_w} \cdot P = \frac{\Phi_w}{\Phi_m} \cdot \frac{V_m}{V_{por} - V_m} \cdot P \quad (7)$$

式(7)において吸着水の体積 V_w は水銀圧入法における $V_w = V_{por} - V_m$ で評価される吸着水の体積(等価吸着水体積)である。したがって、水銀圧入法の圧力 P に対応する相対湿度 h は式(3)、(7)より次式のように表される。

$$h = \exp\left[-\frac{v_w\Phi_w}{RT\Phi_m} \cdot \frac{V_m}{V_{por} - V_m} \cdot P\right] \quad (8)$$

4 測定理論の理論的検討

4.1 有効比表面積の評価について

現行の水銀圧入法の測定理論には細孔形状を円筒径と仮定した上で、圧力 P と細孔直径 d が直接的に次式のように関係付けられている Washburn²⁾の測定理論が適用される。

$$P = -\frac{4\Phi_m\cos\theta_m}{d} \quad (9)$$

また、水蒸気吸着法における凝縮領域での測定理論は式(9)の左辺項の圧力 P を式(3)の分離圧 Π として取り扱う。

このような現行の測定理論においては、細孔径評価において試料に浸入する水銀の体積は考慮されておらず、圧力 P が無限に大きくなっても細孔直径 d はゼロに近づくのみで圧入は終了せず、実際の有限な細孔径を規定することはできない。本論における水銀圧入法の基礎式(2)より有効比表面積($A_{lg} - A_{sl}\cos\theta_m$)に基づいて界面濡れの状況を考察すると、水銀が試料の全空隙に完全に圧入された場合、有効比表面積の項の内 $\theta_m \rightarrow \pi$ 、 $A_{lg} \rightarrow 0$ と解釈されるため

$$(A_{lg} - A_{sl}\cos\theta_m) = 0 - A_{sl}\cos(\pi) = A_{sl} \quad (10)$$

となる。 A_{sl} は凝縮相水銀が固相を濡らす界面面積であるから、基礎式(2)における有効比表面積は完全水銀圧入時において、まさに実質的な比表面積 S そのものを表現することとなる。このような完全に水銀が圧入された状態においては $V_m \rightarrow V_{por}$ となり式(2)から最大圧力 P^* を与える次式が成立する。

$$P^* = \frac{\Phi_m S}{V_{por}} \quad (P^*; V_m = V_{por}) \quad (11)$$

有効比表面積に基づいた考察は試料に応じて有限の最大圧力の予測が可能となる。

4.2 水銀の蒸気による移動

水銀が圧入される過程において、水銀の蒸気による移動を検討する。本論における解析モデルの設定は平衡状態を仮定し、圧力に応じた凝縮相水銀、蒸気相水銀に対する界面仕事の熱力学的釣り合いにおいて、その測定理論が構築されている。そのため、本解析モデルは前提として蒸気相水銀と凝縮相水銀の熱力学的平衡は式(3)より導出される次式に基づいている。

$$P_v = P_{sat} \exp\left(\frac{P v_m}{RT}\right) \quad (12)$$

ここで、 P_v は蒸気相水銀の蒸気分圧、 v_m は水銀の比容積、 P_{sat} は水銀の飽和蒸気圧であり常温 25℃ で $P_{sat} = 0.24 \text{ Pa}$ である。 P は全圧を意味し、水銀圧入法における圧力に相当する。水銀圧入法における圧力は 0～400MPa まで作用させることから、試験のほとんどの水銀圧入過程において水銀の蒸気分圧は飽和蒸気圧以上となる。このような実験系において、細孔内は蒸気相水銀で飽和されており、インクボトルのような細孔形状においても、その空隙

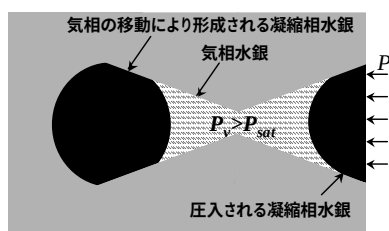


図-2 水銀の蒸気による移動

の奥においては蒸気相となった水銀が到達し凝縮して存在し得ることが理論上予想される(図-2 参照)。

本論における、測定理論は細孔構造に特定の幾何学形状を限定しておらず、このような熱力学的考察と本論での水銀圧入法の測定理論は矛盾することなく整合性を有している。

5 試験結果への適用

5.1 水銀圧入法における圧力の相対湿度への換算

図-3 に式(8)に基づいて計算される、水銀圧入法の試験結果より得られる圧力と相対湿度との関係を示す。試料には4週間標準養生した水セメント比 30%と 40%の硬化セメントペーストを用いた。計算に際して、界面張力は $\Phi_m = 480 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ 、 $\Phi_w = 72.75 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ 、 $RT = 135288.73 \text{ J/kg}$ とした。また、全空隙量 V_{por} は水銀圧入試験の 400MPa における圧入量より得られた結果(W/C=30%では $69.30 \text{ mm}^3/\text{g}$ 、W/C=40%では $137.59 \text{ mm}^3/\text{g}$)を用いた。図-3 より水銀圧入法の圧力より計算される相対湿度 h は 0%～100%の全範囲において評価されることが分かる。したがって、本手法の適用により、一般に水蒸気吸着法ではカバーしにくい高い湿度領域においても計測結果を連続的に評価することが可能となる。なお、高い圧力ほど低い相対湿度に対応することとなり、これは、より加圧された水銀により成される界面仕事、水蒸気吸着において低い相対湿度で成される界面仕事に対応していることを意味している。

5.2 有効比表面積に基づいた理論の適用範囲に関わる考察

本論における水蒸気吸着法と水銀圧入法の統一評価の適用範囲を考察するため図-4 に相対湿度と有効比表面積との関係を示す。水蒸気吸着法における有効比表面積が最大を示す相対湿度 40%程度以上においては、各手法の変化傾向とその値はほぼ同様な結果を示しているが、相対湿度がそれ以下では異なり、その変化傾向は水蒸気

吸着法では減少し、水銀圧入法では増加する傾向を示す。水蒸気吸着法においては文献 4) で検討したように単分子吸着が生じる相対湿度以上では凝縮相が生じるが、それ以下の低湿度では主に親水基に選択的に吸着したクラスター状の吸着相が想定され、必ずしも凝縮相の存在を規定できない。より湿度が低くなる過程において有効比表面積($A_{lg}+A_{sg}\cos\theta_w$)が 0 に近づくことを考慮すると、その項である $A_{lg}\rightarrow 0$ となるが、 A_{sg} は気相が存在する限り有限な値をとることとなるから、理論上 ($A_{lg}+A_{sg}\cos\theta_w$) $\rightarrow 0$ を満たす上で接触角 θ_w は $\theta_w\rightarrow \pi/2$ と変化するものと考えられる。一方、水銀の接触角 θ_m は 4.2 節で検討したように実験過程のほぼ全域で凝縮相の存在が保証されるため変化しないものと推測される。

したがって、式(5)の関係 ($\theta_w + \theta_m = \pi$) が、有効比表面積が最大値となる相対湿度以下の低湿度では成立することが困難であり、現段階における本理論の適用範囲は水蒸気吸着法において単分子吸着となる、すなわち有効比表面積が最大値を示す相対湿度以上と考えるのが妥当であろう。

なお、その他、水蒸気吸着法と水銀圧入法の結果が一致しない理由としては、水銀圧入法における高圧力レベルにおいての微細組織の破壊、界面張力の圧力依存性や全空隙量の評価に対する問題が挙げられる。また、圧入過程と吸着過程の実験を連成させる上でのヒステリシスが考慮されていないことも推察される。

5.3 水蒸気吸着等温線

図-5 に水銀圧入法の試験より得られた水蒸気吸着等温線を示す。縦軸の含水率は $V_w=V_{por}-V_m$ で評価された V_w を等価吸着水量とし試料重量で除すことにより評価している。また、図中には直接的に水蒸気吸着法より得られた結果を併せて示した。なお、5.2 節で考察したように、現段階において本理論の適用範囲は水蒸気吸着法において単分子吸着となる有効比表面積が最大値を示す相対湿度以上が妥当であるものと考えられるため、相対湿度 40% 以下の水銀圧入法の結果は点線で示

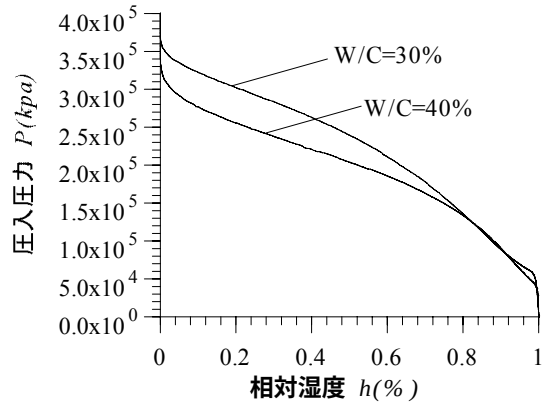


図-3 相対湿度への換算

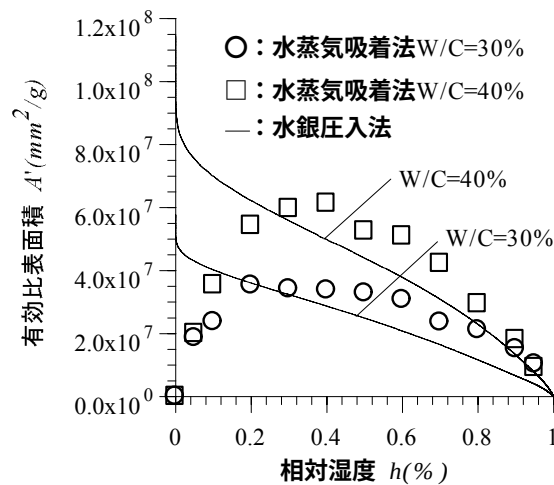


図-4 有効比表面積

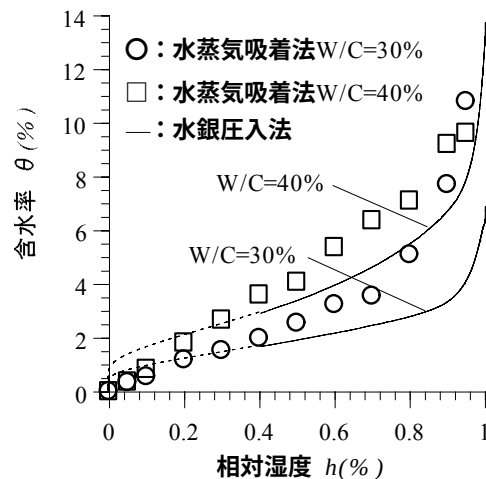


図-5 水蒸気吸着等温線

すこととした。

図-5 より水銀圧入法の結果は水蒸気吸着法に

よる結果に比較し、全体的に低く推定される傾向にあるが、その傾向は直接的に水蒸気吸着法から得られた結果と定性的に同様な傾向を示していることから、本研究における一連の理論構築が妥当であることが分かる。

6. まとめ

本研究は水銀圧入法ならびに水蒸気吸着法より得られる結果に対して熱力学理論を導入することにより、それぞれの測定データを統一的に扱う理論体系の構築を目指した。解析例として硬化セメントペーストを対象とした水蒸気吸着等温線を水銀圧入データから推定した。現段階では、本論における水蒸気吸着法と水銀圧入法の統一化理論を運用する上での適用範囲は、水蒸気吸着法において単分子吸着となる有効比表面積が最大値を示す相対湿度以上であると推測されるが、水銀圧入法による水蒸気吸着等温線の評価は水蒸気吸着法に比較し試験を迅速化し、また、より連続的データの評価が可能となることから、本研究における一連の成果は水銀圧入データの解釈に新たな可能性を示したものと考えられる。以下に、本研究を要約しまとめとする。

- (1) 水銀圧入法において、全ての細孔を水銀で濡らすことのできる最大圧力が存在することを示した。また、蒸気相水銀の移動と蒸気相からの凝縮により、インクボトル細孔の存在に影響されることなく水銀の侵入が行われている可能性を示した。
- (2) 筆者らが定義する有効比用面積の概念を用い、水銀圧入における有効比表面積の収束値の考察から、水銀圧入法から水蒸気吸着等温線を推定する方法の適用範囲が水蒸気吸着法において単分子吸着となる有効比表面積が最大値を示す相対湿度以上と推定した。
- (3) 水銀圧入データを水蒸気吸着データに換算する式を誘導し、水銀圧入実験データから水蒸

気吸着等温線を推定した。本手法の適用により、一般に水蒸気吸着法ではカバーしにくい高い湿度領域においても計測結果を連続的に評価することが可能となる。

参考文献

- 1) Kantro, D. L. Bruner, S. and Copeland, L. E. : BET surface area-Method and Interpretations, in the Solid-Gas Interface, Ed. by Food, E. A., Marcel Dekker, Inc. N.Y., pp.566-572.1998.
- 2) Raymond A. Cook, Kenneth C. Hover: Mercury porosimetry of hardened cement pasts, Cement and Concrete Research, 29, pp.933-943, 1999.
- 3) 内川浩,宇智田俊一郎,羽原俊祐 : X線CT, 水銀圧入法及び気体吸着法によるコンクリート硬化体中の空隙径分布の測定, セメント技術年報 42, pp.208-211, 1988.
- 4) 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, コンクリート工学協会, コンクリート工学年次論文集, Vol.24, CD-ROM1077, 2002.
- 5) 多田眞作, 渡辺一正 : 硬化セメントペーストの水蒸気等温線と細孔構造, コンクリート工学年次論文集, Vol. 23, No2, pp.805-810, 2001.
- 6) 内海秀幸, 多田眞作 : 硬化セメントペーストへの水銀圧入の熱力学, コンクリート工学協会, コンクリート工学年次論文集, Vol.24, CD-ROM1076, 2002.
- 7) PRIM, P., Wittmann, F. H.: Structure and water absorption of aerated concrete, Autoclaved Aerated Concr.-Moisture Prop., ed. F.H. Wittmann, Elsevier, pp. 55-69, 1983.
- 8) S. Diamond : A critical comparison of mercury porosimetry and capillary condensation pore size distribution of portland cement pastes, Cement and Concrete research, 1, pp. 531-545, 1971.