

論文 水蒸気吸着等温線によるセメント系材料の細孔構造解析

松下文明^{*1}・青野義道^{*2}・柴田純夫^{*3}

要旨：ガス吸着における最新の理論の一つである ESW (Excess Surface Work) 理論を用い、ALC や硬化セメントペーストといったセメント系材料の細孔構造への適用を試みた。ESW 理論で求めた水蒸気吸着による比表面積は、BET 法の値と良く一致した。ESW 理論の積分プロットでは、微粒子分散系における表面吸着水による分離圧と、トバモライトの層状構造の存在が示唆された。硬化セメントペースト中の C-S-H ゲルはトバモライトと同様に層状構造を持つが、トバモライトほど結晶性の高くない構造が示唆された。

キーワード：水蒸気吸着, 細孔, 比表面積, 層状構造

1. はじめに

ALC (オートクレーブ養生軽量気泡コンクリート) や硬化セメントペーストなどのセメント系材料は幅広い細孔組織を持つために、その物性や耐久性は内部に存在する水分に大きく影響される。それゆえに、水分特性と物性や耐久性に関連付けた研究が多くなされてきた。また、水蒸気吸着等温線からは熱力学的な水蒸気特性だけでなく、細孔構造に関する情報も得ることができる。

今日、単分子吸着能もしくは比表面積を得ることが出来るガス吸着理論¹⁻⁵⁾が提案されている。比表面積はガス吸着における低相対圧領域から概算されており、相対圧全体にわたる説明がなされていない事がこれらの欠点である。

一方、吸着等温線からの物理的な解釈についての理論もいくつか提案されている。de Boer と Zwicker⁶⁾は極性吸着分子の吸着ポテンシャルの指数関数的上昇に関する理論を示した。Badmann ら⁷⁾は非孔性材料の水蒸気吸着等温線への適用式を示した。しかしながら、これらの理論では、単分子吸着能もしくは比表面積には触れられていない。

最新のガス吸着理論の一つである ESW 理論で

は、相対圧全体の吸着等温線への熱力学的解釈とともに単分子吸着能と比表面積の記述がなされている。本論文ではこの理論によってセメント系材料 (ALC 及び硬化セメントペースト) の細孔構造解析を試みた。

2. ESW 理論

Adolphs と Setzer⁸⁻¹⁰⁾はガス吸着全体を網羅すると共に複層分子吸着も含む吸着等温線を記述する、熱力学に基づいた ESW 理論を定義した。本理論の基礎式は ESW (Excess Surface Work; Φ) であり、次式で定義される。

$$\Phi = n_{\text{ads}} \cdot \Delta\mu \quad (1)$$

ここで n_{ads} は吸着量、 $\Delta\mu$ は化学ポテンシャル変化 ($\Delta\mu = RT \ln(p/p_s)$, T : 絶対温度(K), R : ガス定数, p/p_s : 吸着ガス相対圧) である。吸着量に対して ESW(Φ) をプロットすると、図-1(a) に示すような極小値を持つ曲線が得られる。この曲線の極小点は単分子吸着を示しており、この点から得られる n_{mono} , Φ_{mono} , $\Delta\mu_{\text{mono}}$ は全て単分子吸着における吸着パラメーターである。

式(1)の ESW(Φ) の全微分から次式が得られる。

$$d(\Phi) = dn_{\text{ads}} \Delta\mu + n_{\text{ads}} d(\Delta\mu) \quad (2)$$

単分子吸着量(n_{mono})において ESW(Φ) が最小にな

*1 住友金属鉱山シボレックス(株) 技術部三重分室 工修 (正会員)

*2 住友金属鉱山シボレックス(株) 技術部 工

*3 住友金属鉱山シボレックス(株) 技術部 工博

るとすると、このとき全微分はゼロとなる。次の(3)式は、式(1)及び(2)を満たす。

$$\Delta\mu = \Delta\mu_0 \exp(-n_{\text{ads}}/n_{\text{mono}}) \quad (3)$$

式(3)を積分して次の線形式を得る。

$$\ln|\Delta\mu| = -1/n_{\text{mono}} \cdot n_{\text{ads}} + \ln|\Delta\mu_0| \quad (4)$$

図-1 (b)は、式(4)に示す化学ポテンシャル変化の自然対数と吸着量の関係を示す。 $\Delta\mu_0$ は吸着開始時における化学ポテンシャル変化であり、“オンセットポテンシャル”と呼ばれる。 n_{ads} と $\ln|\Delta\mu|$ の直線関係において、直線の傾きの逆数から単分子吸着量 n_{mono} が、y軸の切片から $\Delta\mu_0$ が求められる。ESWプロットもしくは積分プロットで得られる単分子吸着量 n_{mono} から材料の比表面積 A は次式で求められる。

$$A = n_{\text{mono}} \cdot N_A \cdot A_{\text{mol}} \quad (5)$$

ここで、 N_A はアボガドロ数、 A_{mol} は分子占有面積で、水分子の A_{mol} は 0.125nm^2 である¹¹⁾。

ESW理論は多孔性材料や粒子分散組織へのガス吸着へも展開されている。微粒子分散系への窒素吸着の積分プロット(式(4))は、2つの領域でそれぞれ直線を示す¹⁰⁾。したがって、次に示すような2つ以上の式が与えられる。

(a) 1次効果(吸着)：

$$\ln|\Delta\mu| = -1/n_{\text{mono}} \cdot n_{\text{ads}} + \ln|\Delta\mu_1| \quad (6)$$

(b) N次効果(表面構造変化、毛細管凝縮など)：

$$\ln|\Delta\mu| = -1/n_N \cdot n_{\text{ads}} + \ln|\Delta\mu_N| \quad (7)$$

式(6)と(7)から、2組以上の吸着パラメーターが得られる。

3. 試験方法

3.1 試験体

鉱物結晶性が良好なオートクレーブ養生材料のALCとゲル質を主成分とする硬化セメントペースト(HCP)を用いた。HCPは普通ポルトランドセメントと蒸留水をW/C比0.3, 0.4, 0.5にて十分混合し20℃の一定温度下において28日間水中養生した。ALCは180℃、10気圧で6時間オートクレーブ養生されたブロックから切り出して使用した。微粒子分散系はセメント系材料と同様に細孔を持つものの、粒子同士が互いに

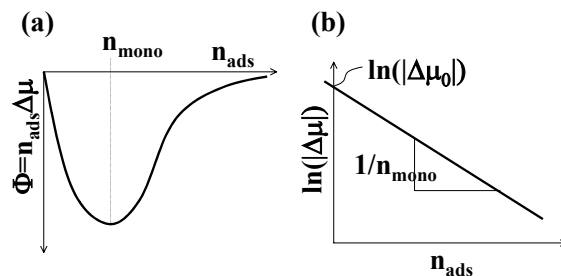


図-1 ESW理論による水蒸気吸着データの(a)ESWプロットと(b)積分プロット

結合していないために細孔構造解析の比較として興味深い。そこで、平均粒径 $25\mu\text{m}$ (FQ500)および $3.5\mu\text{m}$ (FQ3000)の石英粉をサンプルに用いた。

3.2 分析方法

水蒸気吸着等温線はサンプルを常温にて一昼夜真空乾燥した後、全自動ガス吸着装置により測定した。窒素吸着BET比表面積はALCのみについて測定した。

4. 結果と考察

4.1 ALCの水蒸気吸着等温線

ALCの水蒸気吸着等温線を図-2に示す。

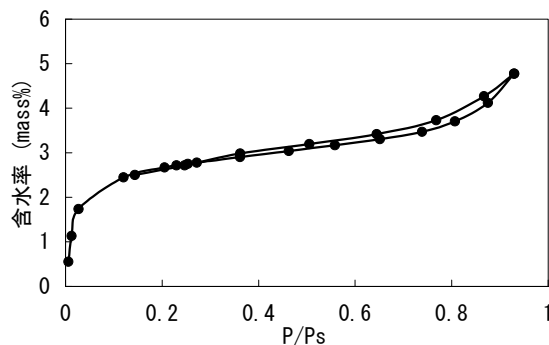


図-2 ALCの水蒸気吸着等温線

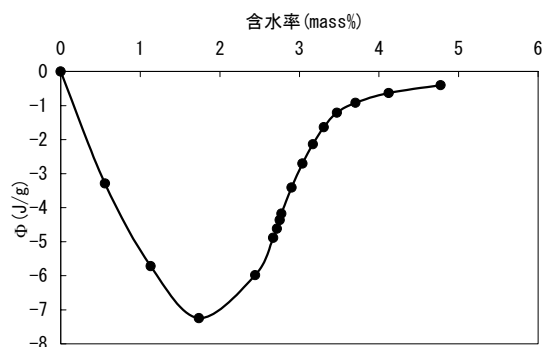


図-3 ALCのESW(Φ)プロット

表－１ ESW 理論の吸着ポテンシャルと比表面積及び BET 法の比表面積

	ESW理論			BET理論	
	Φ_{mono}	n_{mono}	$A_{\text{ESW}}(\text{H}_2\text{O})$	$A_{\text{BET}}(\text{H}_2\text{O})$	$A_{\text{BET}}(\text{N}_2)$
	(J/g)	(mass%)	(m^2/g)	(m^2/g)	(m^2/g)
ALC	-7.25	1.74	72.6	77.4	20.4

ESW(Φ , J/g)と含水率(mass%)の関係を図－３に示す。ESW(Φ)の極小値から Φ_{mono} と n_{mono} を決定し、式(5)を用いて比表面積を求めた。表－１に ESW 理論の吸着パラメーターである Φ_{mono} と n_{mono} 、ESW 理論と BET 理論のそれぞれによる水蒸気吸着での比表面積、窒素吸着 BET 比表面積をまとめて示す。水蒸気吸着での比表面積において、ESW 理論は BET 理論と良く一致した。

4.2 積分プロットによる細孔構造解析

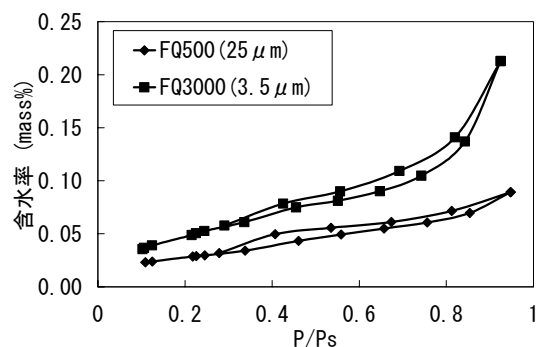
(1) 石英微粒子分散系

細孔材料に関する考察の参考のため、まず石英微粒子分散系について検討する。水蒸気吸着等温線を図－４に、ESW の積分プロットを図－５にそれぞれ示す。積分プロットによるオンセットポテンシャルと比表面積を表－２に示す。25 μm の 1 次効果のオンセットポテンシャルは分子間水素結合(18.8kJ/mol)と非常に良く一致しており、3.5 μm ではこれよりも僅かに大きかった。つまり、オンセットポテンシャルは、基本的に水素結合のポテンシャルを示していると考えられる。25 μm の積分プロットは全体が一本の直線で近似できるが、3.5 μm では 1 つの屈曲点を確認できた（屈曲点以降の 2 次効果ではデータが 2 点しかないため、表－２の 2 次効果のパラメーターは、この 2 点を結んだ直線から求めた）。このことから、25 μm の微粒子分散系の細孔構造は水蒸気吸着の過程において変化せず、一方の 3.5 μm では細孔構造が吸着水膜によって影響を受けて水蒸気吸着の過程において構造変化を起こしたと考えられる。3.5 μm では、1 次効果から 2 次効果に変化する際にオンセットポテンシャルが上昇し、比表面積は大きくなった。細孔をもつ固体表面に水分子が吸着しその吸着膜厚がある一定以上になると、吸着水膜よりも小さな細孔部分に向かって吸着水が移動しよう

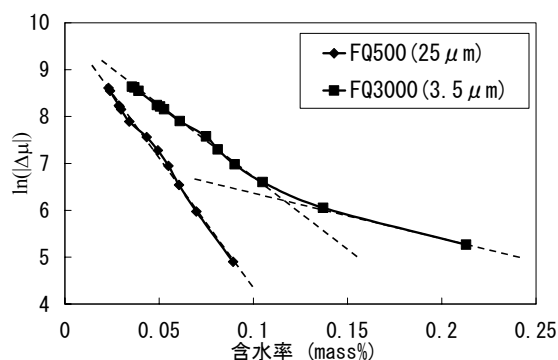
とする、一般に分離圧と呼ばれる浸透圧が発生する。したがって、3.5 μm の石英粒子分散系での 2 次効果は吸着水膜による分離圧のような効果であり、これが凝集している微粒子分散系を押し広げて細孔構造が変化したと解釈できる。

(2) ALC

ALC の ESW 積分プロットを図－６に示す。ALC の ESW 積分プロットでは明瞭な 2 ヶ所の屈曲点が見られ、その屈曲点ごとに 1, 2, 3 次効果と呼ぶ。1, 2, 3 次効果それぞれのオンセットポテンシャルと比表面積を表－２に示す。ALC の 1 次効果におけるオンセットポテンシャルは、石英粒子の分散系や分子間水素結合(18.8kJ/mol)よりも若干大きい程度であった。従って、水酸化物のトバモライトや酸化物の石英という相違に関わらず、固体表面と水分子の間



図－４ 石英粒子分散系の水蒸気吸着等温線



図－５ 石英粒子分散系の ESW 積分プロット

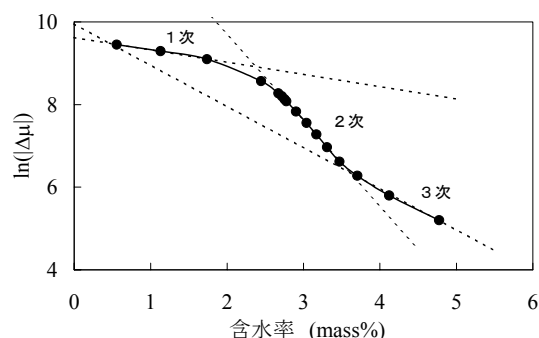
表－２ 各 ESW 積分プロットから求めた吸着パラメーター

	1次効果		2次効果		3次効果	
	$\Delta\mu_1$ (kJ/mol)	A_1 (m ² /g)	$\Delta\mu_2$ (kJ/mol)	A_2 (m ² /g)	$\Delta\mu_3$ (kJ/mol)	A_3 (m ² /g)
FQ500 (石英 25 μ m)	-19.0	0.76	－	－	－	－
FQ3000 (石英 3.5 μ m)	-16.5	1.41	-1.75	4.05	－	－
ALC	-15.1	141	-1026	20.2	-21.1	41.8
HCP W/C=0.3	-16.8	111	-51.7	52.9	-4.7	113
HCP W/C=0.4	-14.5	180	-35.9	70.0	-2.3	190
HCP W/C=0.5	-14.2	198	-35.6	69.9	-2.1	222

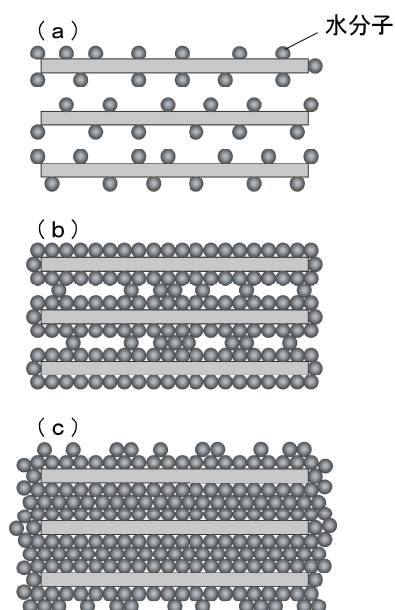
の相互作用はほぼ同等であると考えられる。

ALC における 1 ～ 3 次効果の変化を、図－ 7 に示す層状構造への水分子吸着の模式図に基づいて考察する。ALC の主要鉱物はシリカの 2 重鎖構造が Ca-O 層によってサンドイッチされた層状の結晶構造を持つトバモライト-1.1nm であるため、その層間には層間距離を変化させることなく水分子を吸着することができる。層状構造において、その層間がある程度のスペースを有している場合には図－ 7 (a) に示すように、通常の固体表面への吸着が起きるであろう。ALC では、1 次効果から 2 次効果に移した際にオンセットポテンシャルが著しく低下すると共に比表面積が低下した。単分子吸着の終了後、図－ 7 (b) に示すようにトバモライトの層間における気液界面へさらに水分子が吸着（毛細管凝縮）し、その際に複数の内部表面から影響されるとすれば、外部表面よりも吸着作用は非常に強くなり、主に吸着する部位は層間になることが予想される。この時、見かけ上は水分子が内部表面のみに吸着しているようにデータに現れるであろう。つまり、オンセットポテンシャルが極端に低下して比表面積が低下する 2 次効果は、単分子吸着以降のトバモライト層間への選択的な水分子吸着を示していると考えられる。一方、2 次効果から 3 次効果に移した際に、オンセットポテンシャルは 1 次効果のそれにほぼ戻ると共に、比表面積は増加して 1 次効果における比表面積の約 1 / 3 に戻った。これは図－ 7 (c) に示すように、内部表面への吸着が完了した後、

吸着サイトは外部表面外縁の気液界面となるために 1 次効果時よりも低い比表面積になる一方、吸着相互作用は固体表面と吸着分子の距離によって決定されるためにオンセットポテンシャルは 1 次効果と同等になると考えられた。これらのことから、ALC では水蒸気吸着によっても構



図－ 6 ALC の ESW 積分プロット



図－ 7 層状構造への水分子吸着模式図

造変化の小さい結晶性の高い層状構造を持ち、**図－6**のESW積分プロットはその層状構造への吸着過程が3つのプロセスを経ることを示したと考えた。これは、トバモライト-1.1nm がシリカ2重鎖構造を持つため、層間距離を変化させることなく層間に水分子を吸着することができることとよく一致すると考える。

(3) 硬化セメントペースト(HCP)

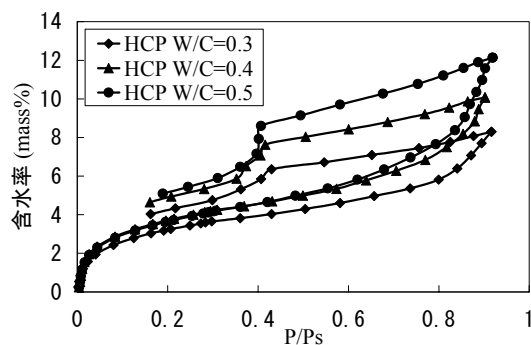
HCPの水蒸気吸着等温線とESW積分プロットを**図－8**、**9**に示す。全てのHCPサンプルの積分プロットから、ALCほど明瞭ではないが2箇所の屈曲点が確認された。1次～3次効果それぞれのオンセットポテンシャルと比表面積を**表－2**に示す。1次～3次効果へのオンセットポテンシャルと比表面積の推移は、ALCにおけるそれと非常に良く似ていた。すなわち、1次効果から2次効果に推移した際にオンセットポテンシャルが低下すると共に比表面積が低下し、2次効果から3次効果に推移した際に逆にオンセットポテンシャルが上昇すると共に比表面積が増加した。このことから、HCP中のCSHゲルは、基本的に**図－7**に示すようなトバモライトと同様の層状構造を有していると考えられる。

HCPの1次効果におけるオンセットポテンシャルと比表面積は、ALCと同程度であった。これは、ALCのトバモライトとHCPのCSHゲルとの鉱物結晶性の高低に関わらず、固体表面と水分子との吸着相互作用がほぼ同等であるとともに、固体表面における吸着サイトの密度が同程度であることを示していると考ええる。

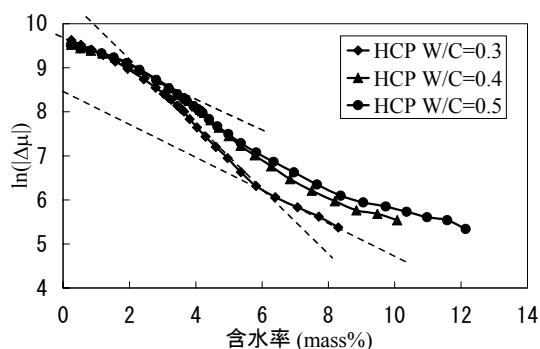
一方、2次効果においてはHCPのオンセットポテンシャルはALCほど極端に低下せず、比表面積もALCほど低下しなかった。ポテンシャルが低いほど分子は強く吸着されることから、**図－7 (b)**に示すような層間への吸着の場において、HCPでは固体表面からの吸着相互作用がALCよりも弱いと解釈できる。一つの固体表面からの吸着相互作用は石英、ALC、HCPの1次効果において大きな差が無かったことから、固体表面からの吸着相互作用が弱いことは影響す

る固体表面の数が少ないと推察できる。CSHゲルではトバモライトの様な層間を連結するシリカ2重鎖構造が十分に成長しておらず、シリカ単鎖構造を主体とすることが知られている。従って、HCPの2次効果におけるALCとの相違は、HCP中のCSHゲルの層構造がトバモライトほど揃っておらず、層間距離が大きいためと考えられる。

もう一つのALCとの特徴的な相違点は、HCPでは3次効果におけるオンセットポテンシャルが1次効果のそれよりも大きく、比表面積も1次効果と同等もしくは1次効果よりも大きかったことである。**図－7 (c)**に示すように内部表面が水分子で満たされていると考えれば、3次効果における比表面積は1次効果における比表面積よりも小さいはずである。オンセットポテンシャルが上昇して比表面積が大きくなる変化は、微粒子分散系である平均粒径 $3.5\mu\text{m}$ の石英粒子の2次効果において考察した、分離圧による構造変化と同様である。このことから、高湿度側においてHCPでは分離圧のような効果が現れていると考えられる。



図－8 HCPの水蒸気吸着等温線



図－9 HCPのESW積分プロット

以上のことから、HCP 中の C-S-H ゲルはトバモライトと同様に層状構造を持つものの、その構造はトバモライトほど結晶性が高くなく、水分子の吸着に伴って分離圧のような効果により構造が押し広げられたと考えた。

5. まとめ

(1) ESW 理論による比表面積は BET 法とよく一致した。

(2) ESW の積分プロットから、以下の知見が示唆された。

(a) 微粒子分散系において、吸着水膜によって分離圧のような効果が現れ、微細構造が変化する。

(b) ALC のトバモライトでは結晶性の高い層状構造が存在する。

(c) HCP の C-S-H ゲルはトバモライトと同様の層状構造を持つが、トバモライトほど結晶性が高くない構造である。

謝辞

水蒸気吸着等温線を測定して頂いた東京工業大学の岡田清教授、亀島欣一助手に感謝いたします。

参考文献

- 1) Brunauer, S., Emmet, P. H., and Teller, E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, Journal of the American Chemical Society, Vol. 60, pp. 309-319, 1938.
- 2) Langmuir, I.: The Adsorption of Gases on Plane Surface of Glass, Mica and Platinum, Journal of the American Chemical Society, Vol. 40, pp. 1361-1403, 1918.
- 3) Aranovich, G. L.: Correction of the Multimolecular Adsorption Isotherm, Russian Journal of Physical Chemistry, Vol. 62, pp. 1561-1566, Nov.1988.
- 4) Kaganer, M. G.: New Method for Determining the Specific Surface of Adsorbents and Other Finely Divided Substances, Russian Journal of Physical Chemistry, Vol. 33, pp. 352-356, Oct.1959.
- 5) Jura, G. and Harkins, W. D.: A New Adsorption Isotherm Which is Valid Over a Very Wide Range of Pressure, Journal of Chemical Physics, Vol. 11, pp. 430-431, Sep.1943.
- 6) De Boer, J. H. and Zwicker, C.: Adsorption als Folge von Polarisation Die Adsorptionsisotherme, Z. Phys. Chem., Vol. 3, pp. 407-418, 1929 (in German).
- 7) Badmann, R., Stockhausen, N. and Setzer, M. J.: The Statistical Thickness and the Chemical Potential of Adsorbed Water Films, J. Colloid Interface Sci., Vol. 82, p.534, Aug.1981.
- 8) Adolphs, J. and Setzer, M. J.: A Model to Describe Adsorption Isotherms, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 180, pp.70-76, 1996.
- 9) Adolphs, J. and Setzer, M. J.: Energetic Classification of Adsorption Isotherms, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 184, pp.443-448, 1996.
- 10) Adolphs, J. and Setzer, M. J.: Description of Gas Adsorption Isotherms on Porous and Dispersed Systems with the Excess Surface Work Model, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 207, pp.349-354, 1998.
- 11) McClellan, A. L., and Harnsberger, H. F.: Cross-sectional Areas of Molecules Adsorbed on Solid Surfaces, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 23, pp. 577-599, 1967.