

論文 セメント硬化体の有効比表面積とケルビン式

多田眞作*1・内海秀幸*2

要旨：著者らが新しい比表面積の概念として提案している有効比表面積は界面の状態方程式を含んでいる。この界面の状態方程式は凝縮相の無い相対湿度領域でも適用可能であることを示した。また相対湿度と細孔径の関係として従来から用いられているケルビン式を拡張ケルビン式と呼び、それが前提としている蒸気圧低下の理由に関連した理論的な問題点を指摘した。有効比表面積を含む界面の状態方程式と拡張ケルビン式を比較し、拡張ケルビン式の利用上の問題点を明らかにするとともに、有効比表面積の概念を利用した硬化セメントペーストの比表面積、細孔径分布、表面のフラクタル次元等の測定例を示し、有効比表面積と提案する界面の状態方程式の合理性を示した。

キーワード：有効比表面積, ケルビン式, 硬化セメントペースト, 熱力学, 毛管凝縮, 吸着水

1. はじめに

ケルビン式は細孔に凝縮するガスの気液界面の曲率と蒸気圧の関係として知られている。セメント系材料においては凝縮性ガスとして水が対象となり、細孔構造の測定、水分移動解析、収縮応力の推定等に広く利用されている基本式である。しかし、ケルビン自身が導いた関係は閉じた液滴の蒸気圧に関するものであり、曲率が逆で閉じていないメニスカスにもその関係が適用できるとされたのは後世の研究によるものである。図-1 にその関係を示す。ケルビン式のメニスカスへの適用が仮に正しいとしても、その適用範囲の相対湿度(または細孔径)は凝縮相が生じる範囲に限定される。また相対湿度に応じたメニスカス形成の直接観察事例はFisher¹⁾などわずかであり、水の場合には相対湿度 90%以下では確認されていない。以上の様に、ケルビン式の適用範囲は曖昧であり、実験的な検証の対象となる物理量も相対湿度とメニスカスの曲率であるため、精度の良い実験は難

かしい。

筆者らは既報²⁾³⁾⁴⁾において細孔水の界面の状態方程式を導き、その中で新しい物理量である有効比表面積を提案した。しかし、その適用範囲、特に低湿度領域については未検討であった。本論文では、有効比表面積を媒介として界面の状態方程式の低湿度領域への適用について考察し、ケルビン式の適用範囲を検討した。また、界面の状態方程式がケルビン式に替わりうるものであることを示し、現状のケルビン式の問題点を指摘した。

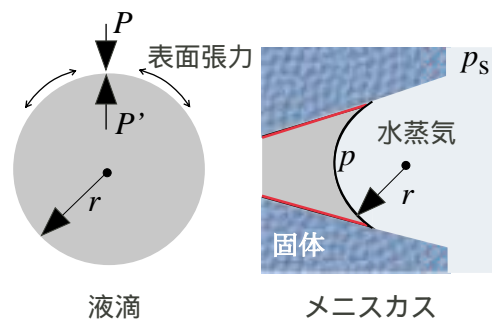


図-1 ケルビン式のモデル

*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)

2. 界面の状態方程式と適用範囲

2-1 界面の状態方程式

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。そのモデルを図-2 に示す。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。

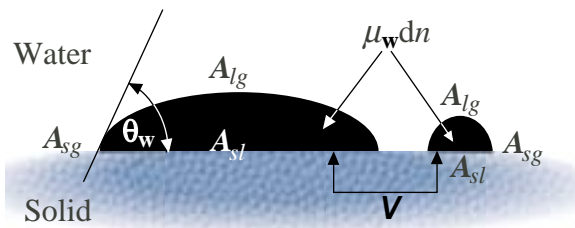


図-2 熱力学系の定義

$$A_{sg}d\phi_{sg} + A_{sl}d\phi_{sl} + A_{lg}d\phi_{lg} + RT \ln(h) \cdot \frac{dV_w}{v} = 0 \quad (2)$$

ここで h は相対圧 p/p_s である。一方, Young の式を微分すると次式が得られる。

$$d\phi_{sg} = d\phi_{sl} + d\phi_{lg} \cos \theta_w + \phi_{lg} d \cos \theta_w \quad (3)$$

θ_w は図-2 に示す接触角である。 ϕ_{sl} は吸着の進展により大きく変化しないと考えられるので $d\phi_{sl}=0$ とすれば

$$d\phi_{sg} = d\phi_{lg} \cos \theta_w + \phi_{lg} d \cos \theta_w \quad (4)$$

これを式(2)に入れ, 整理すれば次式を得る。

$$d\phi_{lg} (A_{lg} + A_{sg} \cos \theta_w) + A_{sg} \phi_{lg} d \cos \theta_w + RT \ln(h) \cdot \frac{dV_w}{v} = 0 \quad (5)$$

吸着開始時において $V_w=0$, $A_{lg}=0$, $\theta_w=\theta_0$ とする。積分して

$$\left(A_{lg} + A_{sg} \cos \theta_w \right) \int_0^{\phi_{lg}} d\phi_{lg} + A_{sg} \phi_{lg} \int_{\cos \theta_0}^{\cos \theta_w} d \cos \theta_w + \frac{RT \ln(h)}{v} \int_0^{V_w} dV_w = 0 \quad (6)$$

から, 次式を得る。

$$\phi_{lg} \left[A_{lg} + A_{sg} (2 \cos \theta_w - \cos \theta_0) \right] = - \frac{RT \ln(h)}{v} \cdot V_w \quad (7)$$

水蒸気吸着過程で $V_w=0$ のとき左辺が 0 となるために, $A_{lg}=0$, $A_{sg} \neq 0$ であるから $\theta_0=\pi/2$ でなければならない。

よって $\cos \theta_w$ が変化する場合, すなわち単分子吸着以下の場合も含んだ界面の状態方程式は次のようになる。

$$\phi_{lg} (A_{lg} + 2 \cos \theta_w) = - \frac{RT \ln(h)}{v} \cdot V_w \quad (8)$$

単分子吸着以下では $0 \leq \cos \theta_w \leq 1$ であり, 特に

吸着の開始時に $\theta_w = \pi/2$ であることが理論的に予想された。(8)式の両辺を単位質量で除し、有効比表面積 $A = A_{lg} + 2 A_{sg} \cos\theta_w$ (m^2/g)と含水量(m^3/g)の関係が得られる。

2-2 低湿度領域における挙動

気液界面の面積である A_{lg} は、吸着開始時には明らかに0であろう。これ以降の吸着においてはシラノール基などの吸着サイトに選択的に吸着し、吸着量は環境の相対湿度の増加に比例して増加すると考えられる。そしてクラスター状に吸着していた水分子が相転移を生じて水膜となり、単分子吸着の様な状態が生じると考えられる。それまで徐々に減少してきた A_{sg} はこのときに0となる。一方、 $\cos\theta_w$ は水膜が形成された完全に濡れた状態では1と考えられるが、相対湿度の減少に応じて θ_w が0から $\pi/2$ へと変化すると予想されるので、 $\cos\theta_w$ も相対湿度の減少に応じて1から0へと変化すると考えられる。この様子を模式的に図-3(a)(b)(c)に示す。図中の相対湿度 h' は単分子吸着が生じる相対湿度である。これらにより有効比表面積 A の全体の変化は図-3(d)の様になると予想される。

ここで既報²⁾において測定結果を報告した硬化セメントペーストの水蒸気吸着等温線の実験データを用い、式(8)における h と V_w に適用すると有効比表面積 A が計算される。図-4には、このようにして得られた硬化セメントペーストの有効比表面積の実測値を示した。実測値は図

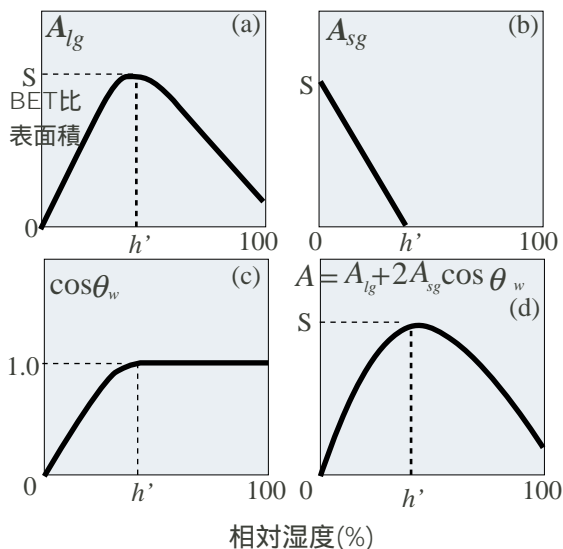


図-3 有効比表面積の低湿度領域での挙動

-3(d)に示した予測と同じ傾向を示している。このことから、界面の状態方程式は細孔中の水分の増加の各段階において、すなわち吸着初期、単分子層形成時、毛管凝縮相の形成に至る広い範囲で成立する考えられる。

3. ケルビン式

3.1 液滴

ケルビン式は前述のように当初は液滴について求められた。表面を小さくしようとする凝集力は半径方向では P' という内圧となり、これが液滴内の圧力を高める。この効果による化学ポテンシャルの上昇が体積仕事に等しいというのがケルビン式の意味である。その結果、蒸気圧は飽和蒸気圧よりも高くなり、液滴は自由水よりも早く蒸発する。図-1の液滴の表面積は $4\pi r^2$ であり、表面のエネルギーは $4\pi r^2 \Phi_{lg}$ (erg) となる。半径方向の力は r で微分することにより $8\pi r \Phi_{lg}$ (N) となる。よって力の釣り合いである $4\pi r^2 (P' - P) = 8\pi r \Phi_{lg}$ から $\Delta P = P' - P = 2\Phi_{lg}/r$ (Young-Laplace の式) が得られる⁵⁾。液滴が水の場合には水の比容積を v とすれば、等温の自由水を基準とする化学ポテンシャル μ_w の変化は $\Delta \mu_w = \Delta P \cdot v = 2\Phi_{lg} \cdot v/r$ となる。したがって液滴に関するケルビン式が得られる。

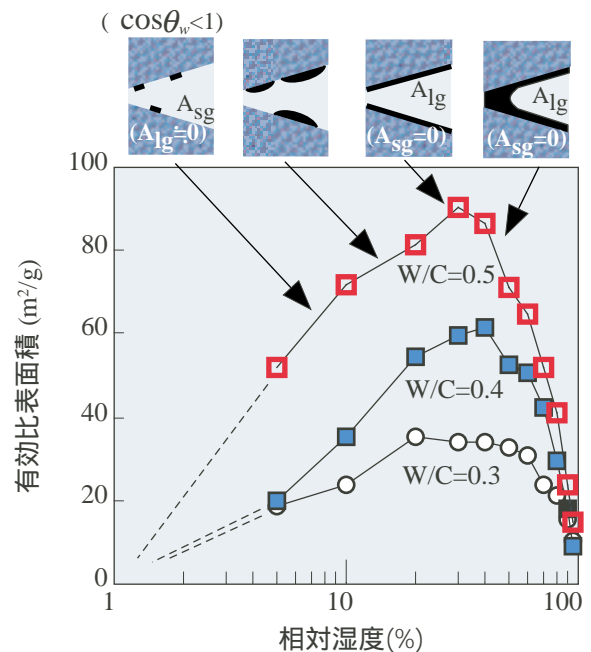


図-4 有効比表面積の実測値

$$RT \ln(h) = \frac{2\phi_{lg}}{r} \quad (9)$$

ここで $h=p/p_s$ で、 p は水蒸気圧、 p_s は飽和蒸気圧で $P>P_s$ である。表面張力に起因するこのような静水圧の変化とそれに伴う水蒸気圧の変化は、液体が閉じており、固体の影響を受けない系で成立することに注意する必要がある。

3.2 毛管凝縮相

20 世紀になってからケルビン式は、液体中のガス気泡や細孔水にも適用範囲を広げた。細孔水のメニスカスでは気液界面の凹凸が液滴とは逆になるので液体表面の蒸気圧は飽和蒸気圧より低下するとされている。このような細孔内の水分の化学ポテンシャルの低下の要因は、凹曲面上の表面張力がもたらす負の圧力によるものと説明されている。メニスカスを検討できるような適用範囲を拡大したケルビン式を、ここでは拡張ケルビン式と呼ぶ。この式はさまざまな形で記述されているが、式(9)との比較のため、次のように書くことができる。

$$RT \ln(h) = -\frac{2\phi_{lg}}{r} \quad (10)$$

ここで $h=p/p_s$ で、 $p<p_s$ であり、また式(9)とは右辺の負号だけが異なる。

拡張ケルビン式は多くの教科書⁶⁷⁾に取り上げられ、ほぼ定説となっている。しかし、負の圧力の意味に関しては解釈が分かれるであろう。メニスカスは片面が開放された気液界面であり、閉じた液体ではないため、液体内の圧力の変化を表面張力に帰することはできない。また系が微小であるため固体表面の影響を強く受けていることも重要である。土壌物理では土中に保持される水分の化学ポテンシャルの低下を固体表面の影響として早くから定式化した⁸⁹⁾。固体表面の拘束により吸着水の化学ポテンシャルは自由水に対して低下し、相対湿度が 100% 以下でも蒸発することなく存在できるのである。

吸着水の存在は拡張ケルビン式において、ただか吸着水の膜厚 t で式(10)の r を補正する程度にしか考慮されていない。しかし、吸着水が存在する理由は固体の表面力の影響で水分子が拘束されているためである。毛管凝縮相以前に吸着水が存在しているのだから、メニスカス上で蒸気圧が飽和蒸気圧より減少している原因はメニスカス自体にあるのではなく、平衡状態の毛管凝縮相が吸着水と等しいエネルギーを持っていたと考えるのが妥当であろう。

3.3 浸透圧

拡張ケルビン式では負の圧力が登場する。負号がついているためにそう考えられているが、実はこれは負の圧力ではなく、ある基準から低下しているために負と計算されるだけである。その基準とは等温で純粋な自由水であり、ここでは気液界面の曲率はゼロで相対湿度は 100% となる。一方、毛細管現象で水が毛細管を上昇する現象は、メニスカス上では圧力が減じており、それが毛細管の水を引き上げるという説明が多く教科書でなされている。しかし、井本⁹⁾が指摘するように、水を引き上げる力は毛細管の壁にすでに存在している吸着水である。このような駆動力となる圧力差は浸透圧と呼ぶのが妥当であろう。浸透圧を一般的に定義すると、化学ポテンシャル差がある溶媒が接しても移動を生じないために必要な圧力である。固体表面の影響は距離の関数となるので、吸着水の膜厚の差は浸透圧の差となって水分の移動を生じさせることになる。水分の毛細管上昇だけでなく、不飽和状態での水分移動のほとんどが浸透圧で検討できる。基準状態である自由水に対して固体表面の影響を受け化学ポテンシャルが低下した細孔水（吸着水および吸着水と平衡状態にある毛管凝縮水）の浸透圧は常に負の値をもつ。これは自由水から仕事をされることを意味しており、負号はその方向を示すもので負の圧力(張力)が働いているわけではない。

4. 拡張ケルビン式と界面の状態方程式

4-1 適用範囲と実験的検証可能性

拡張ケルビン式ではそれ自体で適用範囲を検討することは出来ず、実験的検証も技術的に困難が多い。界面の状態方程式ではそこに含まれる有効比表面積を、吸着等温線の実験値を利用して直接求めることができるので実験的検証が可能である。また、式自体で適用範囲を検討できる合理性を持っており、単分子吸着の湿度以下の領域でも成立することが検討できた。

4-2 細孔構造検証手段

細孔構造測定においても、界面の状態方程式では既報²⁾で報告したように、比表面積と細孔径分布がともに水蒸気吸着等温線から容易に計算される。窒素吸着による BET 法で測定された硬化セメントペーストの文献値と、水蒸気吸着で測定された有効比表面積を比較して図-5 に示す。両者は良く一致しており有効比表面積の普遍性と界面の状態方程式の妥当性が確認で

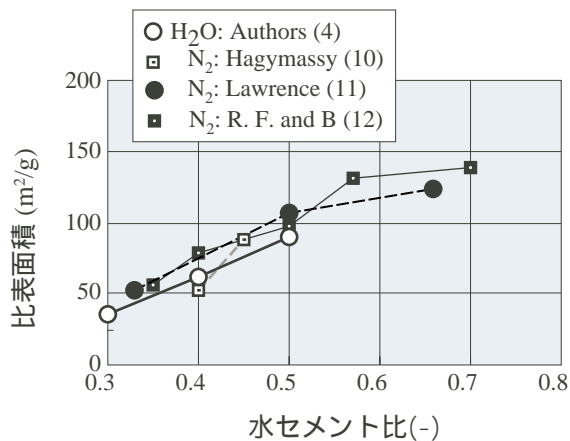


図-5 有効比表面積とBET比表面積

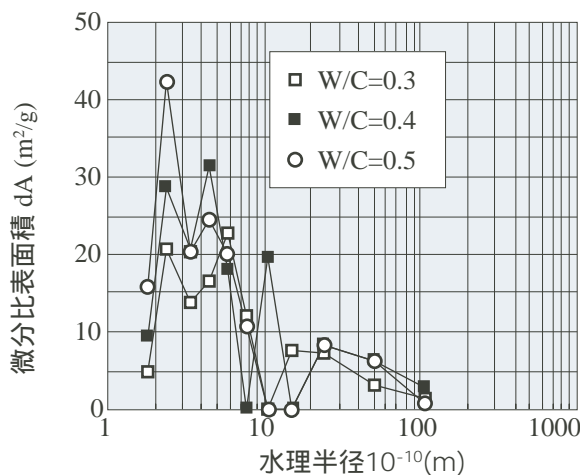


図-6 硬化セメントペーストの細孔径分布

きる。また図-6 には硬化セメントペーストの細孔径分布の計算例を示した。従来から用いられているパラメータである微分細孔量を微分有効表面積に、細孔径を水理半径 ($R_p=V_w/A$) に置き換えているため、従来の測定例との直接の比較は難しいが妥当な結果が簡単な計算により得られている。

水蒸気吸着等温線の実測データをもちい、表面積のフラクタル次元をを Pfeifer ら¹³⁾の提案する式によって求めると、水セメント比 0.3, 0.4, 0.5 の硬化セメントペーストではそれぞれ 2.44, 2.59, 2.62 であった。中性子散乱法¹⁴⁾や X 線小角散乱法¹⁵⁾によって測定された水セタル次元はそれぞれ 2.59, 2.52-2.62 であり、非常に良く一致した。一方、拡張ケルビン式に基づくフラクタル次元は Niklasson¹⁶⁾の提案する式により吸着水の体積とケルビン半径の関係として求められる。計算結果は有効比表面積を用いる本方法と良く一致した。また有効比表面積と界面の状態方程式は水銀圧入法にも適用可能で、有効比表面積を媒介として両者のデータとの連結が可能になっている³⁾。これらの比較結果を表-1 にまとめた。

以上のことから、細孔水の状態式として、ケルビン式の適用範囲を拡大するのではなく、筆者らの提案する界面の状態方程式を用いることが合理的であると判断される。

5. まとめ

(1)有効比表面積を含む界面の状態方程式が凝縮相の無い相対湿度領域でも適用可能であることを示した。

(2)細孔水に適用されたケルビン式を拡張ケルビン式と呼び、それが前提としている蒸気圧低下の理由に関連した問題点を指摘した。

(3)有効比表面積を含む界面の状態方程式と拡張ケルビン式を比較し前者の合理性を示した。

参考文献

- 1) Fisher, L. R.:Direct Measurement of the Effect of Meniscus Forces on Adhesion-A Study of the

表-1 ケルビン式と界面の状態方程式の比較

比較項目	拡張ケルビン式 $\frac{2\phi_{lg}}{r} = -\frac{RT\ln(h)}{v}$	界面の状態方程式 $\phi_{lg}\left[A_{lg} + 2A_{sg}\cos\theta_w\right] = -\frac{RT\ln(h)}{v}\cdot V_w$
適用範囲	$h \geq 0.45$ 以上	相対湿度全範囲
実験的検証	$h \geq 0.90$ 以上を直接観察	水蒸気吸着等温線の測定で検証可能
蒸気圧低下の要因	毛管張力	固体の表面力
比表面積	式に面積項が含まれない	有効比表面積A (文献3, 4)
細孔径分布	吸着膜厚の補正等が複雑	微分有効比表面積A'と水理半径R _h (文献2)
フラクタル次元	$V \propto [\ln(1/h)]^{(D-3)}$ (文献3)	$A \propto R_h^{(2-D)}$ (文献3)
$h \rightarrow 0$	rが有限にならない	$V_w \rightarrow 0, \cos\theta_w \rightarrow 0$
$h \rightarrow 1$	試料は有限だがrは無量大	A _{lg} は試料の表面積に収束

Applicability of Macroscopic Thermodynamics to Microscopic Liquid Interfaces, Colloids and Surfaces, Vol.3, No. 4, pp.303-319, 1981

- 2) 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論文集, Vol. 23, No. 2, pp. 805-810, 2001
- 3) 多田眞作, 内海秀幸: 硬化セメントペースト有効比表面積とフラクタル次元, コンクリート工学年次論文集, Vol. 24, No. 1, 2002
- 4) 多田眞作, 内海秀幸: セメント系材料の有効比表面積, セメント・コンクリート論文集, No.56, pp. 115-120, 2002
- 5) 井本 稔 : 毛管現象の理論的考察, 日本接着学会誌, Vo. 23, N0. 8, pp. 318-325, 1987
- 6) 近藤連一 :1. 概論, 近藤連一編著「多孔材料-性質と利用」, 技報堂, p12, 1973
- 7) 金子克実 : 13. 細孔構造と吸着, 日本化学会編「コロイド科学 1.基礎および分散・吸着」, 東京化学同人, p. 321, 1995
- 8) Edlfsen, N. E. and Anderson, B. C.: Thermodynamics of Soil Moisture, HILGARDIA, Vol. 15, No. 2, pp. 31-298, 1943
- 9) 三野 徹: 8. 土の保水, 土壌物理研究会編「土の物理学」, 森北出版, p. 199, 1979
- 10) Hagymassy, Jr., J.: Pore Structure Analysis by Water Vapor Adsorption, Department of Chemistry, Ph.D. Thesis of Clarkson College of

Technology, 1970

- 11) 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
- 12) Ramachandran, V. S., Feldman, R.F., Beaudoin, J. J.: Concrete Science, Hyden, 427p, 1981
- 13) 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
- 14) Häußler, F., Palzer, S. and Eckart, A.: Nanostructural Investigations on Carbonation of Hydrating Tricalcium Silicate by Small Angle Neutron Scattering, LACER No. 5, Universität Leipzig, 2000.
- 15) Beddoe, R. E. and Lang. K.: Effect of moisture on fractal dimension and specific surface of ardened cement paste by small-angle X-ray scattering, Cement and Concrete Research, Vol. 24, No. 4, pp. 605-612, 1994
- 16) Niklasson, G. A.: Adsorption on fractal structures: Application to cement materilas, Cement and Concrcte Research, VOI.23, pp.1153-1158, 1993