

# 論文 セメント硬化体の Isotherm-Isobar 関係

多田眞作<sup>\*1</sup>, 内海秀幸<sup>\*2</sup>

**要旨:**セメント硬化体について測定されている水蒸気等温吸着と定圧下で水分を加熱し離脱させる熱分析との関係を検討した。水分の化学ポテンシャルを媒介として等温吸着における相対湿度と、熱分析における温度との関係式を導き、熱分析データから吸着等温線を導いた。この様にして得られる吸着等温線は低湿度領域で測定点が多くなる結果となり、本来の吸着等温線を補完することができる。また、硬化体の含水率の基準となる乾燥状態（含水率ゼロと定義する水分状態）についても、従来、D乾燥、相対湿度 11%乾燥、105°C乾燥など乾燥手段によって定義されていたものが、共通の尺度によって定量的に比較することが可能となった。

**キーワード:**水蒸気等温吸着、熱分析、化学ポテンシャル、基準乾燥温度、有効比表面積

## 1. はじめに

セメント硬化体への水蒸気等温吸着は、温度一定 (Isotherm) で相対湿度を変化させた場合の硬化体の応答を示し、コンクリートの乾燥収縮、水分移動などの検討において重要な特性である。一方、熱重量分析は圧力一定 (Isobar) の元で温度変化を与え、各種の水分の脱着、水和物や炭酸塩の熱分解、結合水や結晶水の定量などに利用されている。両者は共に熱力学パラメータと硬化体の水分量の関係であるため、データの交換が可能になれば硬化体の水分量とエネルギーの関係が水分量の広い範囲で得られることになる。

本論では、熱重量分析において硬化体の水分が離脱する温度を、水分が有する一般的なエネルギー量である化学ポテンシャルに換算し、それを媒介として離脱温度と吸着における相対湿度との関係を定量的に導いた。その結果、これまで全く別個に取り扱われてきた 水蒸気等温吸着と熱重量分析とが本質的に関連づけられた。さらに、既報で検討した有効比表面積を熱重量分析データにも拡張することにより、微細構造分析の手段を拡張することが出来た。また、硬化体の含水率

の基準となる乾燥状態（含水率ゼロと定義する水分状態）についても、従来D乾燥、相対湿度 11%乾燥、105°C乾燥など、乾燥手段によって定義されていたものが、共通の尺度によって定量的に比較することが可能となった。

## 2. Isotherm-Isobar 関係の測定法

### 2.1 Isotherm

等温で圧力を変化させる環境条件が Isotherm である。しかし、ほとんどの水蒸気等温吸着の測定において変化しているのは相対湿度であり、通常全圧は変化しない。容量法<sup>1)</sup>だけは、真空系で水蒸気圧を変化させて相対湿度を得るため、全圧が変化しているが、これは相対湿度を手早く得るための手段であり、全圧を変化させることを意図したものではない。

そこで水蒸気等温吸着の測定において、塩の飽和溶液で相対湿度を変化させて平衡含水量を求める方法<sup>2)</sup>、分流法で相対湿度を発生させて平衡含水量を求める方法<sup>3)</sup>など全圧が一定の測定では、どのような意味で圧力が変化すると云えるのであろうか。これは相対湿度  $h$  の自然対数に比例し、

\*1 株式会社テクスト 代表 工博 (正会員)

\*2 千葉工業大学 工学部建築都市環境学科 講師 工博 (正会員)

$RT\ln(h)/v$  で与えられる浸透圧 $\Pi$ が変化すると考えることができる。ここでRは水の気体常数(質量基準), Tは絶対温度, vは水の比体積である。すなわち, Isotherm や Isobar と云つた環境条件は、多孔体中の水に対する温度、圧力の条件であり、多孔体中の水にとっての考慮すべき重要な圧力が浸透圧であると考えられる。

一般的に云われる浸透圧は、濃度の異なる溶液が半透膜を介して接するとき、低濃度側から高濃度側に溶媒が移動しない様に、高濃度側にかけて釣り合う圧力(静水圧)と説明されている。しかし浸透圧をより一般的に規定すれば、化学ポテンシャルの異なる溶液が接しても溶媒の移動を生じないように低化学ポテンシャル側にかけて釣り合う圧力であるから、ここで云う浸透圧は従来毛管圧、分離圧などと呼ばれてきたものとほぼ同じことになる。

一方、セメント硬化体などの細孔溶液の成分を知る目的で、試料を3軸圧縮して水分を抽出する細孔水抽出法(Pore solution squeezing)では<sup>4)</sup>、全圧力の変化に対する含水多孔体の応答が測定される。この試験もひとつの Isotherm の測定といえるが、各圧力で抽出される各水分量が記録されることはなく、一気に最大圧力をかけて短時間で多くの細孔溶液を得ることが目的とされる。この試験の意味は、多孔体中に拘束され化学ポテンシャルが低下して存在する各種の水が、荷重により化学ポテンシャルが上昇して自由水に近いものとなり、その結果重力で系外に離脱することであるから、各圧力における離脱水分量を記録することは水蒸気等温吸着と同等の意味を持つと考えられる。

同様の試験に加圧排水法(Pressure plate method)がある<sup>5)</sup>。この試験は主に土壤の水分特性の測定に用いられてきたが、多孔質なセメント系材料でも測定例がある。主にガスボンベから取り出した気体の圧力を利用するため、微少な細孔の脱水が困難で、緻密なセメント硬化体などには適用例がない。また離脱した水分の系外への誘導方法にも問題が多い。

## 2.2 Isobar

セメント硬化体の水分を対象とした Isobar の測定法およびその測定データは多くない。熱分析の中でもっとも一般的に行なわれる熱重量分析(Thermogravimetric analysis)は、水分の離脱温度と逸散水量の関係として、一つの Isobar 測定と考えることができる。しかし、一般的に行われる測定方法は一定速度で昇温しながら逸散水量を連続的に記録するものであり、平衡状態を待たないため Isotherm の測定とは測定条件が異なっている。平衡を待って昇温する速度制御熱重量分析(dynamic TG)も存在するが、前述のように水にとっての圧力である浸透圧(実際問題では水蒸気圧)を一定に出来るかどうかは不明である。

Powers はセメント硬化体の Isobar 測定の例として Krauss らの結果を引用している<sup>6)</sup>。Krauss らは真空系で秤量瓶に入れた試料を加熱し水分を放出させ、真空ポンプで排出した。適宜ストップ弁を閉じて蒸気圧を測定し、7mmHg を超えたら再度弁を解放して排気する測定を繰り返した。7mmHg にいたるまでの離脱水分量は秤量瓶を真空系から切り離して質量測定している。試料は 28 日間湿空養生したセメントペーストであるが、水セメント比は不明である。

以上のように、セメント硬化体中の水分を対象とした Isotherm, Isobar 測定には様々な方法があり、それぞれの方法は特定の目的のために考案され利用してきた。このため、統一的な解釈が行われず、各測定法で得られたデータ間の関連は検討されていない。上記の各測定法において、前提とされている温度、圧力条件およびセメント硬化体中の水分の応答について表-1にまとめて示す。

## 3. 相対湿度と離脱温度の関係

### 3.1 熱力学

セメント硬化体中の水分が有する化学ポテンシャル $\mu$ の変化について考える。化学ポテンシャルは示強量なので、問題とする系の大きさを特に決めない。固体表面の影響が変わらず、物質移動

表-1 セメント硬化体中の水分を対象とした Isotherm, Isobar 測定法

測定法	温度	全圧	浸透圧	水分移動
水蒸気等温吸着 <sup>2)</sup>	一定	一定	相対湿度	吸脱着
同 容量法 <sup>1)</sup>	一定	蒸気圧	相対湿度	吸脱着
抽出法 <sup>4)</sup>	一定	荷重	一定	重力による系外への排出
加圧排水法 <sup>5)</sup>	一定	静水圧	一定	重力による系外への排出
熱重量分析	定速昇温	一定	不明	蒸発・熱分解
Kraussら <sup>6)</sup>	マニュアル制御昇温	一定	一定	蒸発・熱分解

もない条件で  $\mu$  の変化に及ぼす温度 T と圧力 P の影響は次式で与えられる。

$$d\mu = -sdT + vdP \quad (1)$$

ここで s は水のモル・エントロピー, v は水のモル比容積である。ここで、温度と圧力の基準値をそれぞれ  $T_0$ ,  $P_0$  とする。いま、全圧力が一定の条件で温度が  $T_0$  から T に変化した場合、式(1)で  $dP=0$  として次式が成り立つ。

$$d\mu = -sdT = -\frac{\Delta H}{T}dT \quad (2)$$

ここで、H は水のモル蒸発熱である。基準値からの化学ポテンシャルの変化  $\Delta\mu$  は式(2)を  $T_0$  から T の区間で積分して

$$\Delta\mu = -\Delta H \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \approx -\frac{(T-T_0)}{T_0} \Delta H \quad (3)$$

で表される。一方、温度  $T_0$  で、固体と接していない基準状態の水分がセメントと反応することにより、あるいはセメント硬化体の固体表面からの力によって低下した化学ポテンシャル差は、水蒸気圧を用いて

$$\Delta\mu = RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (4)$$

で与えられる。ここで p は水分がセメントとの反応や固体表面の影響で低下した蒸気圧,  $p_0$  は温度  $T_0$  における飽和蒸気圧である。基準状態では固体の影響が無いため、蒸気圧は飽和蒸気圧に等しい、すなわち  $p/p_0$  は相対圧  $h$  (相対湿度を 100 で除したもの) である。ここで、水蒸気等温吸着におけ

るヒステリシスを無視すれば、昇温によって基準状態から低下した水分の化学ポテンシャル差と固体表面からの力によって低下した化学ポテンシャルを等値でき、式(3)と式(4)から次式が得られる。

$$\Delta T = -17.54 \ln(h) \quad (5)$$

ここで、基準温度を 20°C, ガス常数, 蒸発熱をいずれも質量基準でそれぞれ 461.5 (J/kg K),  $2.257 \times 10^6$  (J/kg) とした。蒸発熱は 105°C, 1atm の値を用いた。この式は単位量のセメント硬化体から等しい量の水分を脱着させる相対圧 h と温度差  $\Delta T$  の関係を表している。この関係を相対圧湿度と温度差の関係として図-1に示す。

### 3.2 基準乾燥状態

セメント硬化体の含水量の基準となる乾燥状態（含水量ゼロと定義する水分状態）は従来、D 乾燥、相対湿度 11% 乾燥、105°C 乾燥など乾燥手段によって定義されているが<sup>7)</sup>、式(5)の関係を利用することにより、化学ポテンシャルという共通

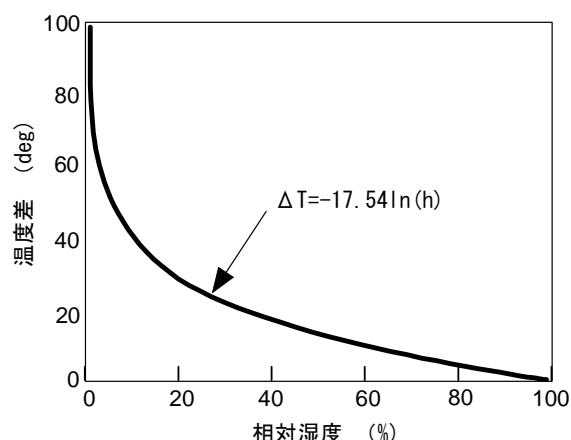


図-1 相対湿度と水分離脱温度の関係

表-1 セメント硬化体の含水率の基準となる各種乾燥条件の比較

乾燥方法	操作	水分の化学ポテンシャル $10^5 \text{J/kg}$	温度(°C)
D乾燥	露点温度-79°Cのトラップで恒量まで真空乾燥	-23.0	325
分子篩乾燥	露点温度-42°Cの乾燥空気で恒量まで乾燥	-7.81	121
105°C乾燥	105°C通風オーブンで恒量まで乾燥	-6.54	105
RH11%乾燥	塩化リチウム過飽和水溶液表面上の相対湿度で室温乾燥	-2.99	38.7

の尺度によって定量的に比較することが可能となる。例えば、分子篩（ゼオライト）を通過させて得られる空気で室温乾燥する乾燥方法<sup>3)</sup>では、露点温度が-42°Cとなるので、20°Cにおいて相対湿度が0.31%となる。式(5)により、この乾燥条件は温度差を101°Cすなわち121°Cで乾燥させたものに等しいと計算される。表-2にセメント硬化体の含水率の基準となる乾燥状態を与える各種の乾燥条件を比較して示した。水分の化学ポテンシャルは20°Cの自由水の値を0としている。これによれば、乾燥の厳しさはD乾燥>分子篩乾燥>105°C乾燥>相対湿度11%乾燥の順となった。但し、化学ポテンシャルが同じでも乾燥が同じ意味を持つとは必ずしも言えない。105°C乾燥では、乾燥時間が長期に及ぶとシラノール基が可逆的に脱水されてシロキサン結合が一時的に復活し、表面は疎水性を呈することがある。室温以上の乾燥温度を使用する場合には注意が必要と思われる。

#### 4. IsobarからIsothermへ

##### 4.1 計算方法

セメント硬化体のIsobar測定は前述の様に全圧と浸透圧と共に一定とした実施例が極めて少ない。その中でKraussらの測定は浸透圧をほぼ一定に保つ工夫をしているのでこれを図-2に引用して示した<sup>6)</sup>。このデータを利用して、離脱温度とその温度における残留水分量の関係を相対湿度と吸着水分量の関係に変換し、図-3に示した。Kraussらの測定では、水セメント比が示され

ていないが、両者は比較的良く一致している。水蒸気等温吸着は吸湿過程での測定である。Isobar測定は脱着過程の測定で、必然的にヒステリシスが生じることを考えれば、かなり良好と言える。その理由の一つは、含水率の基準乾燥状態をほぼ共通にしているためである。即ち、Kraussらのデータの含水率は600°Cの乾燥質量を基準乾燥質量としているが、これを105°Cの乾燥質量が基準乾燥質量となる様に計算し直しているため、表2に示す様に基準乾燥質量は筆者らの Isotherm 実験

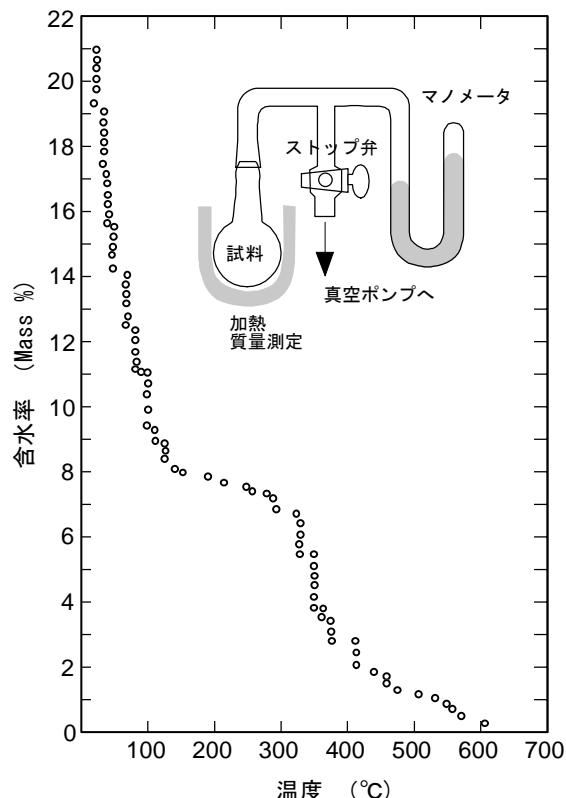


図-2 セメント硬化体のIsobar測定例

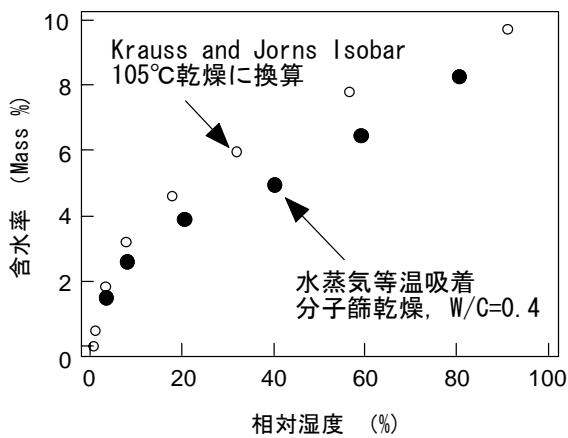


図-3 セメント硬化体の Isotherm-Isotherm 関係

(分子篩乾燥) とはほぼ同等になっている。図-3 から分かる様に、Isobar から求められる Isotherm は低湿度領域で測定点が多くなる。すなわち相対湿度 50%以下の領域を詳しく調べるために特に有効であろう。また、測定の迅速化が期待出来るので、若材齢の試料の水蒸気等温吸着のデータが必要な場合に利用できる。

Isobar 測定では、測定の最大温度で水分量をゼロとみなし、この乾燥質量を基準として含水率が計算されることが多い。図-2 に引用した Krauss らの測定結果でも、縦軸の含水率はこの測定の最大温度である 600°Cにおける試料の乾燥質量が基準となっている。そこで、次の様にして 600°C以下の任意の温度 n を基準とした補正含水率  $\theta_{mn}$  を計算した。

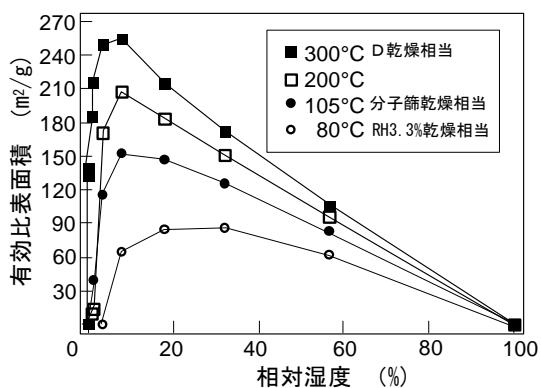


図-4 離脱温度が有効比表面積に及ぼす影響

$$\theta_{mn} = \frac{\theta_m - \theta_n}{100 + \theta_n} \cdot 100 \quad (6)$$

ここで  $\theta_n$  は 600°Cの乾燥質量を基準にした場合の温度 n における含水率、 $\theta_m$  は温度 m における温度 n を基準とした含水率である。この様にして一回の Isobar 測定 から含水率の基準乾燥状態が異なる多数の吸着等温線が取り出される。

#### 4.2 熱分析と有効比表面積

次に、既報<sup>3)</sup>に示した様に、これらの計算された吸着等温線から筆者らの提案する有効比表面積を計算した。

有効比表面積 A ( $m^2/g$ ) は次式で定義される。

$$A = \frac{RT \ln(h)}{v \cdot \phi} \cdot \bar{\theta}_{mn} \quad (7)$$

ここで R は質量基準のガス常数 461.5 (J/kg K),  $\bar{\theta}_{mn}$  は含水量( $m^3\text{water}/g$  乾燥質量), v は水の比容積で  $10^{-3} (m^3/kg)$ ,  $\phi$  は水の界面自由エネルギー(いわゆる表面張力)で 72.75 ( $J/m^2$ ) とした。その結果を図-4 に示す。

ここに示す温度 80°C, 105°C, 200°C, 300°C は、600°Cまでの熱分析において、それぞれの温度で含水率をゼロと見なしているもので、含水率の基準となる乾燥質量を与える温度である。有効比表面積は既報<sup>3)</sup>の結果と同様に相対湿度の関数となり、またある相対湿度で極大値を示した。この傾向はどの乾燥温度でも同じである。乾燥温度 300°C は D 乾燥と同等の乾燥状態であるが、この時の有効比表面積は約  $250 m^2/g$  となり、D 乾燥してから水蒸気吸着を行い、BET 法で計算されたセメント硬化体 (W/C=0.4) の文献値<sup>8)</sup> に近いものとなった。

試料の乾燥の程度が大きいほど、水を吸着質として測定した 比表面積が大きくなる理由は、次のように考えられる。熱重量分析から計算で水蒸気等温吸着を求める場合には、水分が離脱して失われる直前の状態が測定される。このため、まず乾燥してから水分を吸着させる場合に比較して、水分が出た後の空隙・層間の閉鎖などの不可逆な変化を受けにくく、吸着・脱着の脱着側に対応していることが挙げられる。また試料の水分量を飽

和から乾燥状態まで変化させてX線小角散乱法で比表面積を測定すると、分離圧によって空隙が拡張されるため、水分量の多い方が比表面積が大きく測定されるが<sup>8)</sup>、これと同様な状況であると考えられる。

以上のことから、比表面積の違いは吸着ガスの種類や計算方法による違いよりも、基準乾燥状態の違いが大きく影響していると思われる。セメント硬化体にとって最適の乾燥の程度は一概に言えないが、D乾燥は温度を上げないもののかなり強い乾燥である。室温なら分子篩乾燥法を、温度を上げるなら105°C乾燥を、やや緩やかで乾燥程度も同等、かつ一般に利用しやすい乾燥方法として選択するのが良いと思われる。

## 5. おわりに

- (1) セメント硬化体について行われている Isotherm-Isobar 条件下の各種試験方法を比較し、試験条件の充足の程度を検討した。圧力一定の条件は全圧だけでなく、水にとって重要な圧力である浸透圧も一定とする必要があることを示した。
- (2) 水蒸気等温吸着と熱重量分析は試験条件や手順は全く異なっているが、水分のエネルギーを媒介としてこれらのデータの交換を可能とする基本式を導いた。
- (3) 含水率を規定する各種基準乾燥状態を水分の化学ポテンシャルを媒介に比較し、乾燥の厳しさはD乾燥>分子篩乾燥>105°C乾燥>相対湿度11%乾燥の順となることを示した。  
Isotherm-Isobar の様々な試験のデータを相互に比較するために、乾燥方法は手順で規定するのではなく、温度または相対湿度（露点温度）で規定することが望まれる。
- (4) 熱重量分析データから水蒸気吸着等温線を導いた。測定の難しい初期材齢の吸着等温線の測定を、熱分析で補う可能性を見いだした。
- (5) 熱重量分析データから各乾燥温度における

有効比表面積を求めた。その結果を従来の乾燥条件（D乾燥など）、吸着ガス種（水、窒素）、計算方法（BET法など）と比較し、研究者による比表面積の違いには基準乾燥状態の違いの影響が大きいことを示した。

今回は既存の実験データを借用したため、速度制御熱重量分析による実測が必要であるが、高価な専用の分析機器によらなくとも装置の自作は可能と思われる。今後の課題としたい。

## 参考文献

- 1) 直野博光(他)、：微粒子表面と細孔構造の評価、表面、Vol. 29, No. 5, pp. 364-375, 1991
- 2) Haggymassy, Jr., J.: Pore Structure Analysis by Water Vapor Adsorption, Ph.D. Thesis, Department of Chemistry, Clarkson College of Technology, 1970
- 3) 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
- 4) Barneyback, R. S. Jr. and Diamond, S.: Expression and analysis of pore fluids from hardened cement pastes and mortars, Cem. Concr. Res., Vol. 11, pp. 279-285, 1981
- 5) Krus, M. and Kissel, K.: Determination of the Moisture Storage Characteristics of Porous Capillary Active Materials, Materials and Structures, Vol. 31, pp. 522-529, 1998
- 6) Powers, T. C. and Brownard, T. L.: Studies of the Physical Properties of Hardened Cement Paste, Bulletin 22, Research Laboratories of Portland Cement Association, 356p., 1947
- 7) 高橋茂：試料の乾燥方法と細孔量の測定方法、セメント硬化体研究委員会報告書、セメント協会、pp. 273-290, 2001
- 8) Ramachandran, V. S., Feldman, R. F. and Beaudoin, J. J.: Concrete Science, Hyden, p. 76, 1981