

論文 拡張 BET 理論から得られる異なる温度における第一脱着性状

五十嵐 豪*1・丸山 一平*2・石田 哲也*3

要旨: 本検討では、研究用普通ポルトランドセメントを用いて作製した、一度も乾燥を生じないまま十分に水和したセメントペーストを対象に、異なる温度における第一脱着等温線を取得し、拡張 BET 法を適用し、水蒸気脱着性状について考察を行った。その結果、多分子吸着を生じていない領域の最大吸着水層数は、拡張 BET 理論におけるパラメーターに対して高湿域の回帰値を上限値にした場合、2~4 層であること、飽和度は、脱着線の始点付近では、温度によらずほぼ同じ値をとるが、乾燥につれて、高温ほど飽和度の減少が大きいたことが確認された。

キーワード: 第一脱着等温線, 水蒸気吸着, 拡張 BET 理論, スリット空隙, 吸着水層数, 飽和度, 比表面積

1. はじめに

コンクリートの諸性質は、結合材であるセメントペーストの主要生成物である C-(A)-S-H と水との相互作用により大きな影響を受けるため、セメントペーストや合成 C-S-H の水蒸気吸着等温線の測定およびその分析による微細構造のモデル化が行われている。Maruyama のセメントペーストの乾燥収縮挙動を分離圧の立場から検討した研究において、セメントペーストの収縮を支配するのは、水和生成物表面と水との相互間力（水和力）によって生じるものであるという結果が実験的に得られたり。この水和力による分離圧（水和圧）を駆動力としてとらえると、異なる鉱物組成のポルトランドセメント、水セメント比におけるセメント硬化体の乾燥収縮を、体積弾性率、比表面積、含水量によって評価できる。特に、脱着の後の再吸着プロセスに示される吸着等温線上のヒステリシスプロセスにおいても、乾燥以後に生じる非回復性の体積変化も回復性の体積変化も分け隔てなく評価が可能である。しかし、乾燥収縮を議論する上で、マスコンクリートの若材齢時の水和発熱による温度分布や、原子炉建屋にみられる外部からの加熱による温度分布など、湿度勾配だけでなく、温度勾配も考慮した初期乾燥プロセスにおける脱着線の性状について検討を行う必要がある。本検討では、任意の温度、湿度環境下における乾燥収縮予測を行うためのデータの蓄積を目的として、様々な温度環境下におけるセメントペーストの第一水蒸気脱

着等温線を測定し、等温線の全域を評価するために、拡張 BET 理論を適用し、第一脱着プロセス中に生じる水蒸気吸着性状の変化について分析を行い、第一乾燥時のセメントペーストの微細構造と水蒸気吸着性状について考察を試みた。

2. 実験概要

2.1 試料の作製²⁾

本実験で使用したセメントは、研究用普通ポルトランドセメントである。JIS R 5202, JIS R 5204 による化学分析の試験成績を表-1 に示す。このセメントを水セメント比 0.55 のセメントペーストとしてブリーディングがなくなるまで練り返しを行ってから、半径 5 cm×高さ 10 cm の円柱型枠に打ち込み、試験体を作製した。練混ぜにはホバートミキサーを使用し、注水後に 3 分、かき落しを行った後に更に 3 分練り混ぜた。試験体は、材齢 4 日で脱型を行い、その後は恒温室 (20±2°C) で飽和水酸化カルシウム溶液による水中養生を行った。材齢 1 年まで水中養生を行った試験体について、ダイヤモンドカッターにより、中心部を切り出し、ミキサーミルで微粉砕後、90~150µm の粉末に分級した粉末を第一脱着等温試験に供した。

2.2 第一脱着等温試験の概要²⁾

試験装置には、重量法水蒸気吸着装置(Aquadyne DVS, Quantachrome 社製)を用いた。測定対象は、材齢 1 年まで

表-1 セメントの試験成績

密度 (g/cm ³)	ブレーン比表面積 (cm ² /g)	化学組成 (mass%)										
		LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	合計
3.16	3110	0.64	21.8	4.49	2.90	63.9	1.84	2.26	0.20	0.38	0.007	98.4

*1 東京大学 大学院工学系研究科 特任講師 博士(工学) (正会員)

*2 名古屋大学 大学院環境学系研究科 教授 兼 東京大学 大学院工学系研究科 教授 博士(工学) (正会員)

*3 東京大学 大学院工学系研究科 教授 博士(工学) (正会員)

水中養生を行い、一度も乾燥を生じないまま十分に水和した $W/C=0.55$ の研究用普通ポルトランドセメントペーストを粉碎、分級した粉末試料である。測定温度は 10°C 、 20°C 、 30°C 、 40°C 、 50°C 、 65°C の 6 水準とし、測定湿度の目標点は、 $100\%RH$ 、 $98\%RH$ 、 $95\%RH$ から $5\%RH$ ピッチで $0\%RH$ まで測定を行い、最終目標点は、 65°C 、 $0\%RH$ とした。測定条件は、恒量と判断するカットオフ値を装置限界精度の 0.001 wt\%/min として実施した。脱着等温線は、測定最終点である 65°C 、窒素ガスフロー条件下での恒量状態 (目標値: 65°C 、 $0\%RH$) を原点として整理を行った。

2.3 拡張 BET 理論によるキャラクタリゼーション概要³⁾

Anderson による拡張 BET 理論式は、式(1)で表される⁴⁾。ここで、 P/P_0 は相対圧、 v は圧力 P において吸着される気体量、 v_m は表面が完全に気体の単分子層で覆われたときの気体量 (単分子層形成吸着量、いわゆる BET 比表面積)、 c は吸着エネルギーに関する定数、 α は化学ポテンシャルに関する定数である。BET 式では、一般的に相対圧 0.40 までの低压域までしか回帰できないのに対して、拡張 BET 式では、相対圧全域まで拡張して回帰が可能となる。

$$\frac{v}{v_m} = \frac{c\alpha P}{(P_0 - \alpha P)[1 + \alpha(c-1)P/P_0]} \quad (1)$$

式(1)に対して、スリット空隙を仮定したとき、図-1 の概念図に示されるようなスリット空隙内での吸着層数 L 、最大吸着層数 (スリット幅) L_{\max} 、飽和度 D_s が、それぞれ式(2)、式(3)、式(4)で算出される。

$$L = 2 \times \frac{v}{v_m} = \frac{2c\alpha P}{(P_0 - \alpha P)[1 + \alpha(c-1)P/P_0]} \quad (2)$$

$$L_{\max} = 2 \times \frac{v_{\max}}{v_m} = \frac{2c\alpha}{(1-\alpha)[1 + \alpha(c-1)]} \quad (3)$$

$$D_s = \frac{v}{v_{\max}} = \frac{L}{L_{\max}} \quad (4)$$

上式を用いた回帰において検討すべき点は、得られた吸着等温線全域の測定点を用いるか、それとも吸着等温線の一部の測定点を用いるかということである。セメント硬化体もしくは合成 C-S-H の水蒸気吸着等温線は、ヒステリシス現象を示すことは広く知られている。つまり、吸着等温試験中に吸着 (凝縮) 性状が変化していることは自明である。著者らの既報^{5),6)}においては、吸・脱着過程および低・中・高湿度域の計 6 領域に分離して分析を行った。一方、本検討では領域を固定せず、図-2 の概念図に示すように、ある中央点に対して回帰範囲を限定し、測定点の一部を用いた回帰を、すべての測定点で実施することにより、脱着過程においてシームレスに吸着 (凝縮) 性状 (v_m 、 c 、 α) の変化を同定を試みた。吸着 (凝縮) 性状の変化を敏感にとらえるために

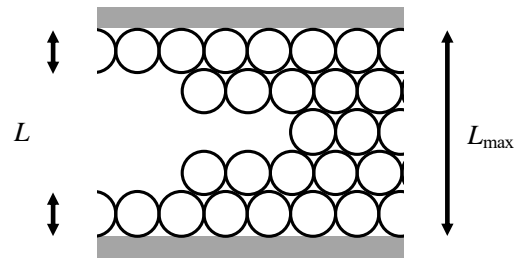


図-1 スリット空隙への吸着の概念図

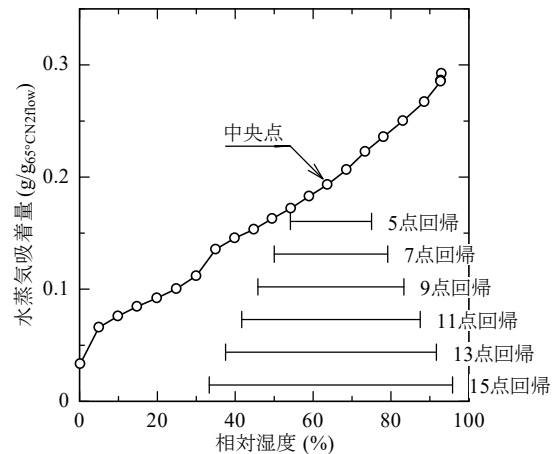


図-2 異なる回帰範囲を用いた解析の概念図

は、できる限り狭い範囲の圧力域で解析すべきである一方で、解析誤差が大きくなる。このことを踏まえて、3.1 節では 5 点 ($20\%RH$ の範囲に相当)、7 点 ($30\%RH$ の範囲に相当)、9 点 ($40\%RH$ の範囲に相当)、11 点 ($50\%RH$ の範囲に相当)、13 点 ($60\%RH$ の範囲に相当)、15 点 ($70\%RH$ の範囲に相当) と回帰領域を変えて考察を試みた。なお、回帰範囲が $0\%RH \sim 100\%RH$ の範囲を超える場合は、回帰点は不足したまま回帰を行った。回帰変数の境界値は、得られた等温線の数値を鑑みて、 $0 < v_m < 0.3$ 、 $0.1 < c < 1000$ 、 $0 < \alpha < 1$ を設定した。

3. 実験結果および考察

3.1 拡張 BET 法への回帰範囲に関する考察³⁾

図-3 に異なる温度における第一脱着等温線を示す。図に示されるように、温度の増加とともに第一脱着等温線は低下する傾向が得られた。この傾向は、Poyet の報告と一致した⁷⁾。また、温度の増加とともに $40\%RH$ 付近にみられるキックと呼ばれる等温線の傾きの急激な変化の発生源も増加している傾向が確認された。得られた等温線を対象に拡張 BET 法を用いた第一脱着性状の解釈を進める。まず、回帰の範囲による回帰結果について検討する目的で、 20°C の等温線を対象にしたときの回帰の範囲による単分子層形成吸着量 (いわゆる BET 比表面積と同等) の変化を図-4 に示す。図に示されるように、第

一脱着始点（目標点：100%RH）においては、0.12 (g/g)程度を示すが、終点においては、0.07 (g/g)程度まで減少していることが確認できる。これは、既報⁸⁾で示したように、長期間の乾燥によってセメント硬化体の比表面積が低下する傾向と一致する。既報で得られた知見は、長期間の乾燥による比表面積の低下であるが、今回の回帰結果は、短期間の第一乾燥過程においても比表面積が低下することを示すものである。一方で、脱着過程の75%RH, 35%RHにおいて値が急激に増加していることが確認できる。図-3に示した等温線を確認すると、この変化は、35%RHにおいてはキックに対応していると考えられ、75%RHにおいてもわずかに等温線の傾きが変化していると考えられた。このときの回帰値は、等温線の吸着量よりも大きくなっており、特に、5点で回帰を行った場合は、設定した v_m の上限値に到達しており、BET比表面積の値としては妥当とはいえない。つまり、値の急激な増加は、実際に吸着サイトが増加しているのではなく、急激な吸着性状の生じる前後での異なる吸着性状をもつデータ群を回帰したためと考えられる。

ここで、回帰領域による影響について注目してみると、キック付近において、解析範囲を狭めたほうが、より敏感に吸着性状の変化をとらえられ、解析範囲を広めたほうが、等温線全体の平均的な吸着性状が得られていることが確認できる。図-5には、回帰例として、5点回帰から15点回帰までの中間的な回帰結果を示す9点回帰から得られた吸着水層数、最大吸着水層数、飽和度の関係を示す。最大吸着水層数に着目すると、乾燥につれて、6層程度から4層程度に減少、一旦6層程度に回復した後、2層程度に減少し、その後無限大に発散している傾向が確認された。この高湿域で6層程度、低湿域で2層程度に最大吸着水層数（スリット幅）が減少する傾向は既報⁵⁾⁶⁾と一致した。30%RH以下の低湿域に着目すると、最大吸着水層数および飽和度の回帰結果が発散していることが確認できる。これは、単分子層吸着に到達するまでの低圧部の等温吸着パターンでは、単分子層吸着等温パターンであるLangmuir型カーブも多分子層吸着等温パターンであるBET型カーブは一致するため、最大吸着層数（スリット幅）は同定できないことを確認できる回帰結果である。つまり、低圧部しか回帰できない通常のBET法では、多層吸着を生じている高圧部の吸着性状はまったく評価できていないといえる。これに対して、本検討で採用している拡張BET法による回帰は、単分子層吸着に到達するまでの圧力域の最大吸着層数（スリット幅）は、他の理論同様に同定することは困難であるが、多層吸着を生じている高圧部の吸着性状、特に最大吸着層数（スリット幅）を同定できる優位性が確認できる。

40%RH付近にみられる変曲点前後の吸着性状（凝縮性

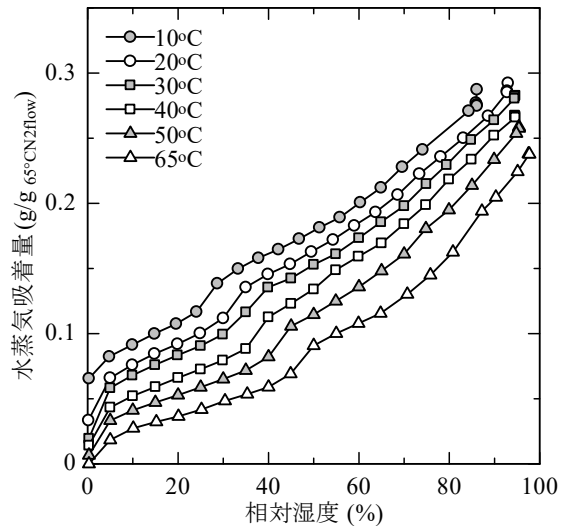


図-3 異なる温度の第一脱着等温線²⁾

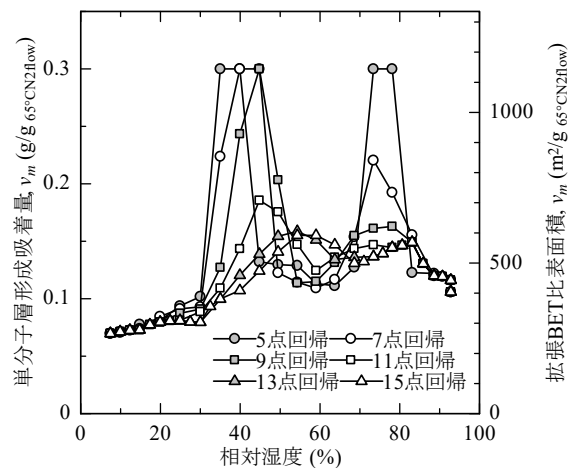


図-4 異なる回帰領域を用いた場合の20°Cにおける単分子層形成吸着量の変化³⁾

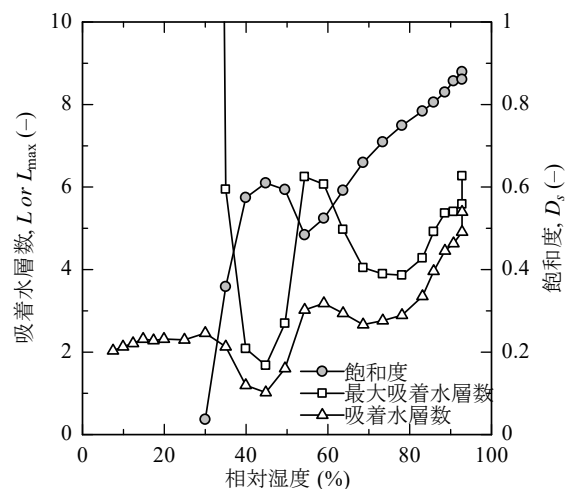


図-5 20°Cにおける吸着水層数の変化（9点回帰）³⁾

状)の変化に着目すると、吸着水層数、最大吸着水層数ともに変曲点直前では3層程度であり、変曲点直後では2層程度であることが確認できる。このことから、40%RHにみられるキंकは、単分子層吸着の水分子同士に挟まれた間の水分子が脱着し、単分子層吸着のみになるとともに、スリット空隙がつぶれることによって生じていることが推察される。これは、C-(A)-S-Hの層状構造が容易に変形する可能性を示唆する結果であり、引き続き、さまざまな分析手法から多角的に検証を進める予定である。

3.2 異なる温度における脱着性状に関する考察

湿度変化に伴う吸着性状の細かな変化および平均的な挙動をそれぞれ確認するために、本節においては、5点を用いた解析結果と15点を用いた解析結果をそれぞれ示して考察を進める。図-6～図-11に拡張BET法から得られた水蒸気吸着性状をそれぞれ示す。まず、図-6、図-7に示した拡張BET比表面積と等価である単分子層形成吸着量（比表面積は、吸着量を吸着分子の断面積に換算した値）に着目すると、すべての温度水準において、

前節で考察したのと同様に、乾燥につれて単分子層形成吸着量は低下する傾向と2か所でキंकが存在することが確認された。ここで、両図において着目すべき点は、温度の増加につれて単分子層形成吸着量が低下している点である。本検討においては、すべての等温線を同一の乾燥状態（65°C窒素ガスフロー）での質量を原点として整理しているが、それぞれの等温線を異なる乾燥状態、例えば各温度での窒素ガスフローでの質量を原点として整理した場合、異なる値、傾向となるため、異なる研究データを比較する場合には、原点とした乾燥状態に留意する必要がある。

次に、図-8、図-9に示した吸着水層数に着目すると、すべての温度水準において、前節で考察したのと同様に、乾燥につれて吸着水層数は低下する傾向が得られた。なお、図-8において40%RH、80%RH付近で1層に低下する傾向がみられるが、これは前述のキंकの影響で比表面積の値が異常値を示していることに由来する。このことを鑑みると、大まかな傾向としては、すべての温度

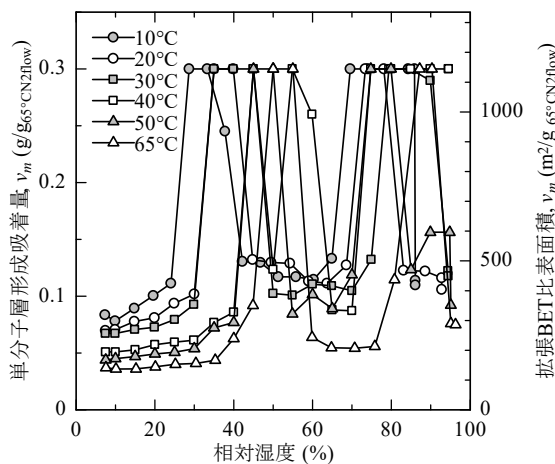


図-6 単分子層形成吸着量の変化（5点回帰）

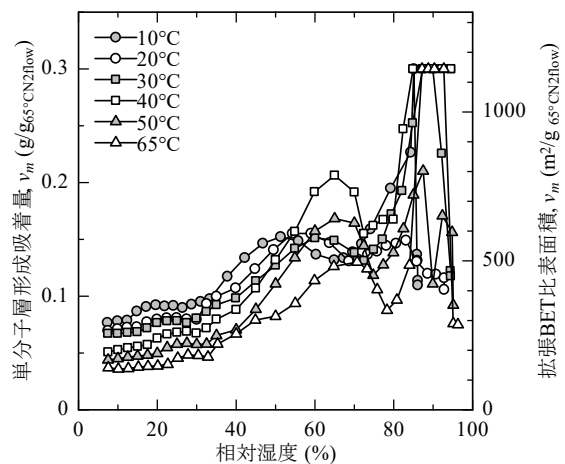


図-7 単分子層形成吸着量の変化（15点回帰）

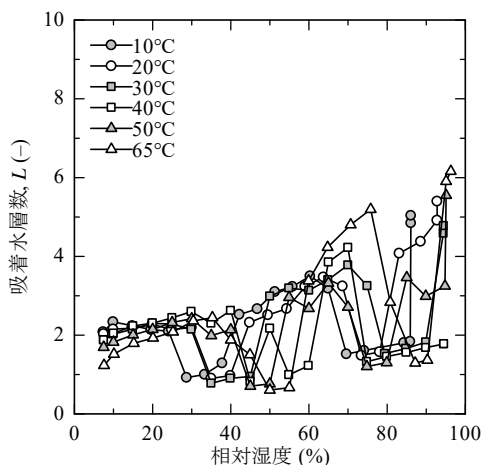


図-8 吸着水層数の変化（5点回帰）

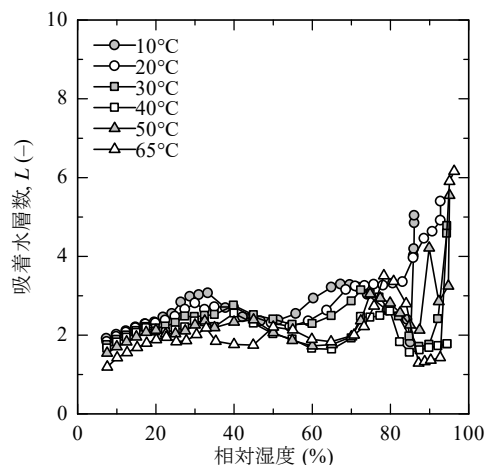


図-9 吸着水層数の変化（15点回帰）

水準において、5~6層から乾燥につれて2層に低下しているのとらえることができる。

次に、図-10、図-11に示した最大吸着水層数に着目すると、80%RH付近までは、湿度の低下とともに最大吸着水層数は低下しているとみられるが、80%RHよりも低い湿度域においては、両図において共通点を見出すことは難しく、回帰領域によって傾向が異なるように見受けられる。このことから、解析が発散した領域において、追加の解析的検討を試みる。式(1)、(3)に示されるように、 $\alpha=1$ のとき、式(1)に示されるように、拡張 BET 式は BET 式と一致し、式(3)に示されるように $L_{max}=\infty$ に発散する。ここでは、発散した原因の α の上限値を1から、回帰が発散していない高湿度での回帰値に変更した。結果を図-12に示すが、発散していた領域の最大吸着水層数は、2~4層となり、吸着水層数は、1.5~2層となった。微細な構造ほど吸着エネルギーは増加することを鑑みると、図-11のよう乾燥するほどスリット幅が増加することは考えにくく、図-10、図-12に示されるように、乾燥するにつれてスリット幅は減少すると考えられた。

最後に、図-12、図-13、図-14に示した飽和度に着目すると、飽水時の実験値が存在しなくとも、有限値が算出されることが確認できる。なお、上記の最大吸着水層数での考察に触れたように、低湿度部ではスリット幅が減少すると考えられるため、図-12に示されるように、0.5~0.8の飽和度が保たれていることが考えられた。粉末試料の飽水質量を実験から決定することは極めて困難であるため、本手法は極めて有用な手段といえる。傾向に着目すると、第一脱着開始側の測定点においては、温度によらずほぼ同じ値をとるのに対して、相対湿度が低下していくにつれて、高温ほど飽和度の減少が大きいことが確認できる。これは、飽和度が乾燥収縮の駆動力であった場合、異なる温度環境における乾燥収縮挙動の理解に役立つ可能性があるがたとえ、今後の検討としたい。

4. まとめ

本検討では、研究用普通ポルトランドセメントを用いて十分に水和したセメントペーストを対象に、異なる温度における第一脱着等温線を取得し、拡張 BET 法を適用し、初めての乾燥を受けたときの水蒸気脱着性状について考察を行った。得られた結論を以下に示す。

- (1) 温度の増加とともに第一脱着等温線は低下する傾向が得られた。また、温度の増加とともに40%RH付近にみられるキックと呼ばれる等温線の傾きの急激な変化の発生湿度も上昇している傾向が確認された。
- (2) 単分子層吸着量(拡張 BET 比表面積と等価)は、乾燥とともに減少する傾向が確認された。また、異な

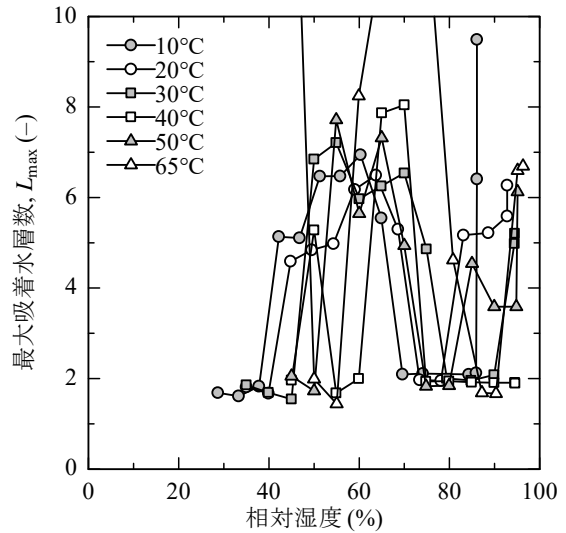


図-10 最大吸着水層数の変化 (5点回帰)

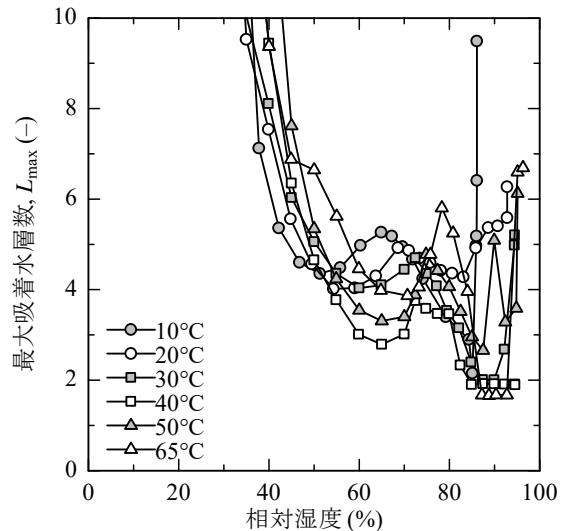


図-11 最大吸着水層数の変化 (15点回帰)

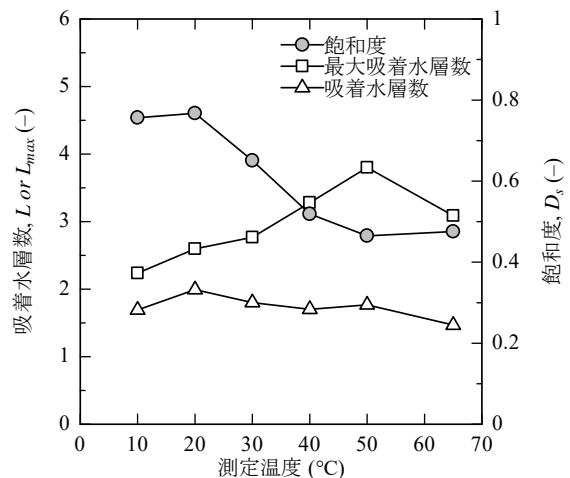


図-12 α の条件を変えたときの吸着水層数の変化 (5点回帰)

る温度の脱着等温線を同一の乾燥状態での質量を基準に整理した場合、温度の増加とともに単分子層吸着量は低下する傾向が確認された。

- (3) 吸着水層数は、乾燥とともに減少する傾向が確認された。
- (4) 拡張 BET 法による最大吸着水層数の乾燥に対する変化は、回帰領域の大きさによって傾向が変わることが確認された。
- (5) 低湿部の分析において、パラメーター α の上限値を、回帰が発散していない高湿域での回帰値に修正することにより、有限の最大吸着水層数(スリット幅)が同定された。その値は、2~4 層であり、高湿部に比べて減少していることが確認された。
- (6) 拡張 BET 法から粉末の飽和度を推定できる可能性が示された。拡張 BET 法から同定される飽和度は、脱着線の始点付近では、温度によらずほぼ同じ値をとるが、乾燥につれて、高温ほど飽和度の減少が大きいことが確認された。

謝辞

本検討の一部は、2018 年度一般社団法人セメント協会研究奨励金または 2016 年度 JSPS 科研費若手研究 A (16H06105) の助成を受けたものです。ここに記して、深甚なる謝意を示します。

参考文献

- 1) Maruyama, I.: Origin of Drying Shrinkage of Hardened Cement Paste: Hydration pressure, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol. 8, No.2, pp.187-200, 2010
- 2) 五十嵐豪, 丸山一平: セメント硬化体の処女脱着等温線および BET 比表面積の温度依存性のモデル化, 日本建築学会東海支部研究報告集, No.50, pp.81-84, 2012
- 3) 五十嵐豪, 丸山一平: 拡張 BET 理論から得られる処女脱着性状に関する一考察, セメント技術大会講演要旨, Vol.73, 28-29, 2019
- 4) Anderson, R. B. and Hall, W. K.: Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller Equation II, Journal of the American Chemical Society, Vol.70, No.5, pp.1727-1734, 1948
- 5) 五十嵐豪, 丸山一平: 拡張 BET 理論に基づくセメントペーストの水蒸気吸着等温モデルの提案, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.622-627, 2014
- 6) 五十嵐豪, 丸山一平: 拡張 BET 理論による Ca/Si 比の異なる合成 C-S-H の水蒸気吸着性状の分析, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp.499-504,

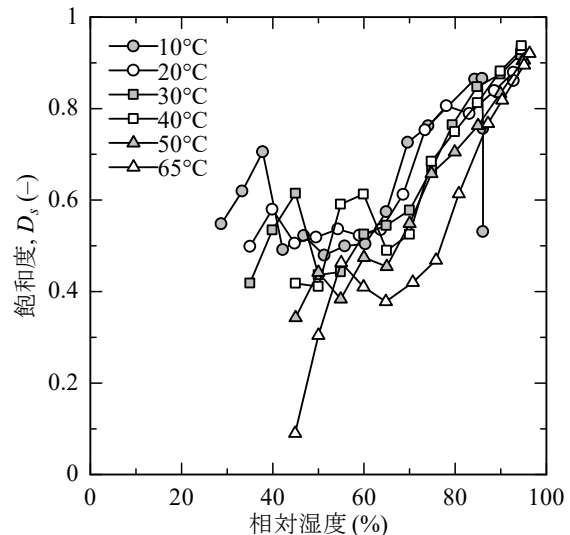


図-13 飽和度の変化 (5点回帰)

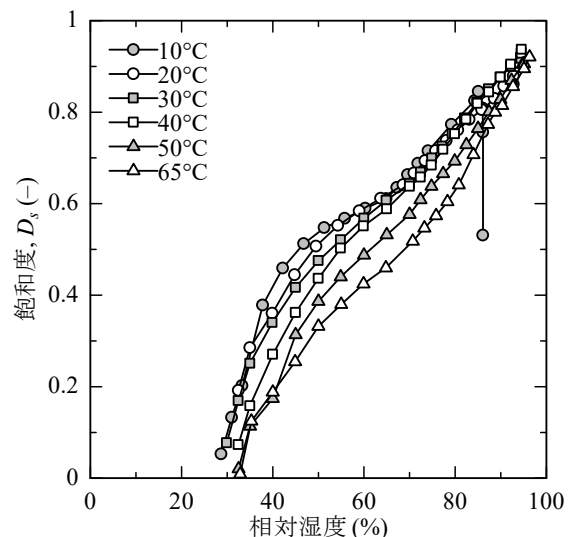


図-14 飽和度の変化 (15点回帰)

- 2015
- 7) Poyet S.: Experimental investigation of the effect of temperature on the first desorption isotherm of concrete, Cement and Concrete Research, Vol.39, No.11, pp.1052-1059, 2009
- 8) Maruyama, I., Sakamoto, N., Matsui, K., Igarashi, G.: Microstructural changes in white Portland cement paste under the first drying process evaluated by WAXS, SAXS, and USAXS, Cement and Concrete Research, Vol.91, pp.24-32, 2017
- 9) Maruyama, I. and Ryměš, J.: Temperature Dependency of Short-Term Length-Change and Desorption Isotherms of Matured Hardened Cement, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.17, No.5, pp.188-194, 2019