

論文 セメント硬化体の含水率と自由エネルギー関係

内海秀幸*¹ ・ 多田眞作*²

要旨：硬化体中の水分の自由エネルギーは主に固体表面からの影響により低下し、その低下量は自由水を基準とした化学ポテンシャル差により定量化される。このような自由エネルギー変化と含水率の関係は水分特性曲線と呼ばれ、セメント硬化体の測定例はほとんどない。著者らは既報において水蒸気吸着法と水銀圧入法の測定プロセスに対応した自由エネルギー変化と界面仕事の関係を熱力学理論に基づいて定式化し、各手法から得られた結果の相互換算を可能とした。本論では硬化セメントペーストの水分特性曲線を水銀圧入データから推定し、従来法で測定された結果と比較しその有効性を検証した。

キーワード：水銀圧入法，水蒸気吸着法，毛管圧，有効比表面積

1. はじめに

細孔構造内部に存在する水分の自由エネルギーは自由水状態に比較し細孔壁面からの影響により低下し、その低下量は蒸気相平衡下での化学ポテンシャル差により定量化される。このような自由エネルギー変化と含水率の関係は水分特性曲線として知られており、乾燥収縮や水分移動の駆動力を評価する際に重要である。蒸気相平衡の尺度は一般に相対湿度が用いられ、相対湿度は単位物質あたり自由エネルギーと等価な化学ポテンシャルや毛管圧に換算することが可能である。吸着等温関係とよばれる相対湿度に平衡して定まる含水率の関係も水分特性曲に含まれ、一般に吸着等温関係を得るためには様々な相対湿度において水蒸気を吸着や脱着させその平衡含水量を計測（水蒸気吸着法¹⁾）する他、化学ポテンシャルと等価な気圧変化を作用させて毛管圧を相殺し材料から排水または吸水される水分量を計測する圧力排水法²⁾がある。著者らはこれら既往の水蒸気吸着法や圧力排水法に替わり、水銀圧入法による測定結果を用いて自由水基準の吸着等温関係ならびに水分特性曲線を得るための測定理論³⁾を構築した。

水銀圧入法⁴⁾は一般に多孔質体の細孔径分布評価を対象とした分析手法であり、測定より直接得られる結果は水銀に作用させる圧入圧力（毛管圧）とそれに依りて試料に浸入する水銀の量である。著者らの測定理論³⁾は水銀圧入法⁵⁾では圧入圧力にともなって細孔内に浸入する液相水銀ならびに蒸気相水銀が界面を濡らすことによる自由エネルギー変化を、水蒸気吸着法⁶⁾については細孔内吸着水とその蒸気相水分の平衡条件より界面仕事に基づいた自由エネルギー変化をそれぞれ統一的な熱力学理論に基づいて定式化することにより連成を図り、各々の測定手法から得られた結果の相互換算を可能としたものである。

本論では圧力排水法をレビューするとともに、既報³⁾で提案した水銀圧入法の試験結果より得られる吸着等温関係を水分特性曲線として評価する上で重要となる毛管圧の物理的解釈をLaplace式とWashburn式に基づいて検討した。また、実測例として硬化セメントペーストを対象とした水分特性曲線を水銀圧入データから推定し、従来法で測定されてきた結果と比較しその有効性を検証した。

*1：千葉工業大学 工学部建築都市環境学科講師 工博（正会員）

*2：株式会社テクスト 代表 工博（正会員）

2. 既往の試験法と毛管圧の物理的解釈

2.1 毛管圧を利用した試験法

材料の細孔構造内に水分が存在する場合，その水分は自由な状態の水に対してエネルギーレベルが低下し，結果的に水理学的な圧力差を生じることとなる。この圧力差を一般的に毛管圧 (Capillary Pressure) と呼び，毛細管が静水面より高い位置に水頭を持ち上げるような毛細管現象の駆動力であると認識されている。水銀圧入法や圧力排水法はこのような毛管圧を利用した分析技術であり Washburn 式⁷⁾を基礎とした計測理論に立脚している。水銀圧入法は水銀で満たされたディラトメータ内の試料に対して水銀を圧入し，その圧入圧力 (毛管圧) と水銀の試料への浸入容積から細孔径分布や比表面積を分析する手法であり，本来，吸着等温関係や水分特性曲線を得るための手法としては位置付けられていない。一方，毛管圧の利用に基づく水分特性曲線の評価を主眼とした計測法は圧力排水法²⁾が挙げられる。この手法ではチャンバー内の気圧を変化させ，そこに設置された試料内水分の排水量または吸水量を計測することで毛管圧と含水率の関係を調べる手法であり，気圧と等価な毛管圧と含水率の関係 (水分特性曲線) を直接得ることができる。気圧を変化させる方法には吸引機を用いる他，水頭差を用いてコントロールする手法があり，その計測手法と測定理論については 1972 年の RELEM に掲載された Fagerlund⁸⁾のレビューに詳しい。

Krus²⁾らは吸引機を用いる手法で硬化セメントペーストとほぼ同等な間隙率 14%，24%の砂岩を対象に 0.1～10MPa までの気圧 (毛管圧) を作用させ，相対湿度 93%～100%に対応した相対湿度-含水率関係の実測例を示している。圧力排水法は完全飽和状態からの試験が可能であり高い相対湿度レンジでのデータを得ることが可能であるが計測に長時間を要する。圧力排水法において毛管圧と等価な蒸気圧やエネルギー，細孔径への換算には Washburn 式⁷⁾，Kelvin 式⁹⁾を用いることとなり，その際，細孔構造に対する幾何学モデルは円筒形と仮定される。

2.2 毛管圧の物理的解釈

毛細管現象は Washburn 式⁷⁾に集約され，細孔径に応じて定まる毛細管上昇による水頭ポテンシャルの水理学的釣り合いとして解釈される (図-1(B)参照)。しかし，毛細管現象は本来液滴の熱力学的凝縮理論を拡張したものであり，次式で示す Laplace 式を基礎としている。

$$p_a - p' = \frac{4\Phi}{d} \quad (1)$$

式(1)のラプラス式の物理的な意味は，他の界面からの影響を受けない理想的な空間において (図-1(A)参照)，直径 d の液滴が存在する雰囲気中の圧力 p' は凝縮した球形液滴の内圧 p_a に対して $4/d$ の差圧を与えることを示している (Φ : 界面エネルギー)。ここで，式(1)の $p_a - p'$ は毛細管現象におけるメニスカスとその接触角の

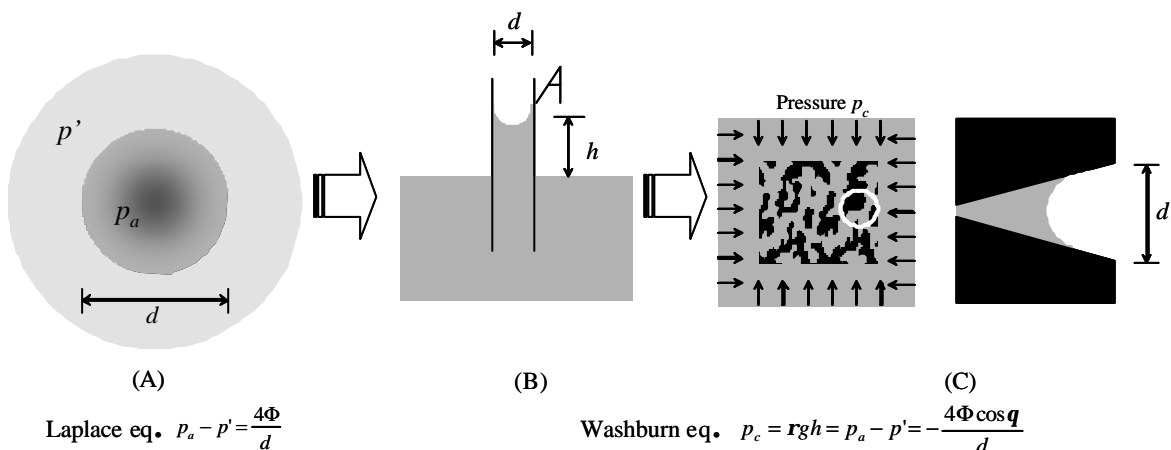


図-1 毛管圧の物理的解釈

概念の導入により水理学的な釣り合い式として

$$p_c = p_a - p' = rgh = \frac{4\Phi_w \cos\theta}{d} \quad (2)$$

と拡張され、差圧 $p_a - p'$ は水頭ポテンシャル gh と等価な毛管圧 p_c (Capillary pressure) を表現するものである。一般に式(2)が Washburn 式と呼ばれ、圧力排水法や水銀圧入法の細孔径分布評価に対する測定理論に適用される。

毛管圧 p_c や水頭ポテンシャル gh の概念はある細孔径を有する円筒形毛管の存在をあらかじめ仮定する必要がある。一方、式(1)のラプラス式を熱力学的な自由エネルギーに基づいて記述した場合、左辺項の $p_a - p'$ は浸透圧として次式のように表される。

$$\Pi = p_a - p' = \frac{RT \ln(p_v / p_{sat})}{v_w} \quad (3)$$

ここで、 p_v は蒸気圧、 p_{sat} は飽和蒸気圧であり、 R は気体常数、 T は絶対温度、 v_w は水の比容積である。上式(3)の $RT \ln(p_v / p_{sat})$ は自由水を基準とした単位物質あたりの自由エネルギーを意味する化学ポテンシャル μ ($\mu = RT \ln(p_v / p_{sat})$) である。式(3)の浸透圧と式(2)の毛管圧は Kelvin⁹⁾ 式により統一化され、毛管圧に相当する相対湿度 (p_v / p_{sat}) は次式のように表される。

$$p_v / p_{sat} = \exp\left[-\frac{p_c v_w}{RT}\right] = \exp\left[-\frac{4v_w \Phi_w \cos\theta}{dRT}\right] \quad (4)$$

水分の存在する細孔の幾何学構造を仮定して圧力(毛管圧)が定まる式(2)に比較し、式(3)の浸透圧はその物理的解釈に幾何学モデルを必要とせず、熱力学平衡状態において半透膜を介して接する化学ポテンシャルの異なる溶液が釣り合うために必要な圧力差を意味するものである。例えば、純粋な自由水状態の水は蒸気圧 $p_v = p_{sat}$ として平衡するが ($RT \ln(p_v / p_{sat}) = 0$), 不純物が混濁した水の蒸気圧は $p_v < p_{sat}$ となり化学ポテンシャルの低下が生じる。浸透圧はこのような溶液の濃度の影響による自由水のエネ

ルギー低下を基準とした平衡蒸気圧の変化として解釈され、ある物質が溶解している水と純粋な自由水状態の水とが半透膜を介して釣り合うには、その化学ポテンシャル低下に相当する水頭差 (gh) が必要であることを意味する。

圧力排水法や水銀圧入法の圧力に相当する毛管圧 p_c は化学ポテンシャルに基づく式(3)の浸透圧としての解釈がより普遍的であろう。すなわち、毛細管における界面上昇の物理的な意味は毛細管内に存在する水分のエネルギーが毛細管壁面からの相互作用により、毛細管以外に存在する物質と平衡状態に至るために高さ h の界面上昇と等価な浸透圧を引き起こす必要があるというものである。

吸着等温関係や水分特性曲線はまさにこのような自由エネルギーの基準状態(自由水状態)からの低下量と含水率の関係を表したものであり、毛管圧 p_c は蒸気相の平衡圧に基づいた化学ポテンシャルに起因した駆動力としても同様に扱うことが可能である。

3. 水分特性曲線の利用

毛管圧 p_c に応じた毛管径 d ならびに毛細管上昇高さ h は式(2)より一価関係で定まる。さらに、毛管圧 p_c は式(3) (4)の関係から相対湿度 p_v / p_{sat} 、化学ポテンシャル $RT \ln(p_v / p_{sat})$ 、浸透圧、土壌分野で用いられる pF 値(自由水基準の化学ポテンシャルを水柱高 h に換算しその常用対数値)などに換算することができる。特に、水分特性曲線を「含水率-毛管径」で表した場合、その微分関係は細孔径分布を意味することとなり材料の幾何学構造を代表する物理関係であるといえる。また、材料内水分の移動現象を検討する場合、収支式は次式のように含水率を見かけの駆動力として記述する方法が用いられる。

$$\nabla(D_\Psi \nabla \Psi) = \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (5)$$

ここで、 D は物質移動の拡散係数を表し、液相水移動(キャピラリーフロー)による拡散係数

D_C とフィック則による蒸気相移動の拡散係数 D_v を考慮した場合 ($D = D_C + D_v$)、 D_C については毛管圧 p_c 基準で表した水分特性曲線の含水率に対する勾配の情報が必要であり、 D_v については吸着等温関係における含水率に対する相対湿度の勾配の情報が必要となる。すなわち水分移動解析の収支式には吸着等温関係と水分特性曲線の双方の情報が必要不可欠である。

4. 水蒸気吸着と水銀圧入法の連成

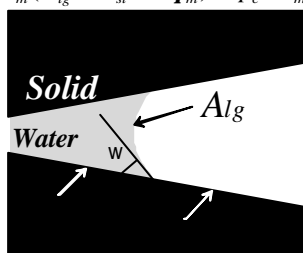
著者らの提案する水蒸気吸着法⁶⁾ならびに水銀圧入法⁵⁾の測定理論の解析モデルは各試験法に対して図-2に示すような熱力学系を想定している。図-2において s は試料固相、 l は固相に吸着した凝縮相水分または凝縮相水銀、 g は蒸気相水分または蒸気相水銀を表す。 A は固相界面の面積を表し、それぞれに対する添字 sg は固相と蒸気相の界面、 lg は凝縮相と蒸気相の界面、 sl は固相と凝縮相の界面を意味する。また θ は接触角である。水蒸気吸着法ならびに水銀圧入法の基礎式は試験のプロセスにおいて平衡状態を仮定すると次式のように表される。

(水蒸気吸着法)

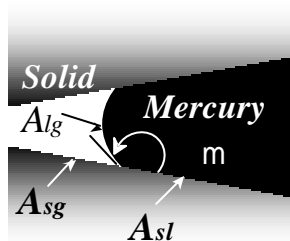
$$\Phi_w (A_{lg} + A_{sg} \cos \theta_w) = -\Pi V_w \quad (6)$$

(水銀圧入法)

$$\Phi_m (A_{lg} - A_{sl} \cos \theta_m) = p_c^m \cdot V_m \quad (7)$$



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-2 熱力学モデル

式(6)(7)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細孔構造の幾何学的特徴については特定の仮定を設けないモデルレス法を用いている。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。 θ は界面エネルギー、 θ は凝縮相と固相の接触角、 p_c^m は水銀の圧入圧力、 Π は式(3)で定義した浸透圧である。 V_m は水銀の浸入体積、 V_w は水(吸着水)の体積である。また、式(6)(7)の左辺項 ($A_{lg} + A_{sg} \cos \theta_w$) と ($A_{lg} - A_{sl} \cos \theta_m$) は既報⁵⁾⁶⁾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、水分の吸着と凝縮、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。

水蒸気吸着法で吸着過程の試験を実施した場合、一定の相対湿度と平衡した試料の質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細孔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_w と V_m 、接触角 θ_w と θ_m の間に $V_w + V_m = V_{por}$ と $\theta_w + \theta_m = \pi$ の関係を仮定する (V_{por} : 試料の全空隙の体積)。この仮定において式(6)と(7)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。

$$(A_{lg} - A_{sl} \cos \theta_m) = (A_{lg} + A_{sg} \cos \theta_w) \quad (8)$$

式(6)と式(7)を上式(8)の関係より連成すると相対湿度に基づいて評価される浸透圧 Π が水銀圧入法における圧力 p_c^m 、水銀の圧入量 V_m 、水と水銀の界面自由エネルギーの比 θ_w / θ_m より次式のように評価される。

$$\Pi = \left(\frac{\Phi_w}{\Phi_m} \cdot \frac{V_m}{V_w} \right) p_c^m = \left(\frac{\Phi_w}{\Phi_m} \cdot \frac{V_m}{V_{por} - V_w} \right) p_c^m \quad (9)$$

ここで、吸着水の体積 V_w は $V_w = V_{por} - V_m$ より評価した。式(9)より水銀圧入法の圧入圧力 p_c^m に

対応する水蒸気吸着における相対湿度 p_v/p_{sat} は次式のように表される。

$$p_v / p_{sat} = \exp\left[-\frac{v_w}{RT} \cdot \frac{\Phi_w}{\Phi_m} \cdot \frac{V_m}{V_{por} - V_w} \cdot p_c^m\right] \quad (10)$$

なお、式(10)の適用範囲は $w + m =$ が成立する範囲、すなわち凝縮相水分の存在が保証される相対湿度が 40%以上であるものと考えられる。

5. 水銀圧入法に基づいた吸着等温関係、水分特性曲線評価の利点

表-1 に圧力排水法と水銀圧入法の各試験の特徴を示す。毛管圧を相殺するように気体圧力を作用させる圧力排水法において毛管圧の作用レベルは 0.1~10MPa 程度であり、その範囲に相当する相対湿度は式(4)に基づいて計算すると 93%~100%となる。一方、水銀圧入法では最大 400MPa の毛管圧が作用可能な機器も存在し、水セメント比 30%の試料(間隙率 14.13%)で相対湿度 40%の平衡吸着量に相当する水銀の圧入圧力は 260MPa、水セメント比 40%(間隙率 24.02%)では 220MPa であることから、より幅広い相対湿度レンジでの吸着等温関係の評価が可能となる。また、圧力排水法では作用圧力と排水量が平衡にいたるまでの時間が長く、上記の砂岩を対象とした一連の試験結果を得るには 4 週間程度必要であることが指摘されている²⁾。水銀圧入法では 400MPa までの加圧を約 3 時間程度で実施することが可能であり、相対湿度 1%は約 1MPa の圧入圧力により制御できることから、一般的な水蒸気吸着に比較しても連続的なデータを得ることが可能である。さらに、水銀圧入法試験におけるほとんどの水銀圧入過程において水銀の蒸気分圧は細孔内において飽和蒸気圧以上となり³⁾、インクボトルのような細孔形状においてもその空隙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。

6. 実験結果

図-3 に式(10)を用いて水銀圧入法のデータより計算した化学ポテンシャルと含水率の関係(水分特性曲線)を示す。縦軸の含水率は $V_w = V_{por} - V_m$ で評価された V_w を試料質量で除すことにより評価している。また、図中には水蒸気吸着法より得られた結果を併せて示した。試料は 4 週間標準養生した水セメント比 30%、40%の硬化セメントペーストを用いた。計算に際して界面エネルギーは $\gamma_m = 480 \times 10^{-3} \text{J/m}^2$ 、 $\gamma_w = 72.75 \times 10^{-3} \text{J/m}^2$ 、 $RT = 135288.73 \text{J/kg}$ とした。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を用いている。

図-3 より水銀圧入法の結果は水蒸気吸着法による結果とほぼ同様な傾向を示しており本研究における一連の理論構築が大筋で妥当であると考えられるが、W/C=40%において良好な一致は見られない。完全な一致見ない主因は $V_w + V_m = V_{por}$ と $w + m =$ の仮定が近似的にのみ成立するためであろう。

表-1 圧力排水法と本論での水銀圧入法による吸着等温関係(水分特性曲線)の評価の比較

	圧力排水法	式(10)に基づく 水銀圧入法の運用
使用媒体	水	水銀
圧力	0.1~10MPa	0~400MPa
相対湿度	93~100%	適応範囲 40~100% 理論上 0~100%
細孔構造	円筒形	規定せず
計測時間	約 4 週間	約 3 時間
インクボトル問題	不明	理論上考慮

表-2 ポテンシャルの各種表現

p_v/p_{sat}	μ [J/kg]	p_c [MPa](bar)	h cmH ₂ O	ρF
0.9	14206	89(890)	907800	5.96
0.8	30091	136(1360)	1387200	6.14
0.7	48119	178(1780)	1815600	6.25
0.6	68975	211(2110)	2152200	6.33
0.5	93810	239(2390)	2437800	6.39

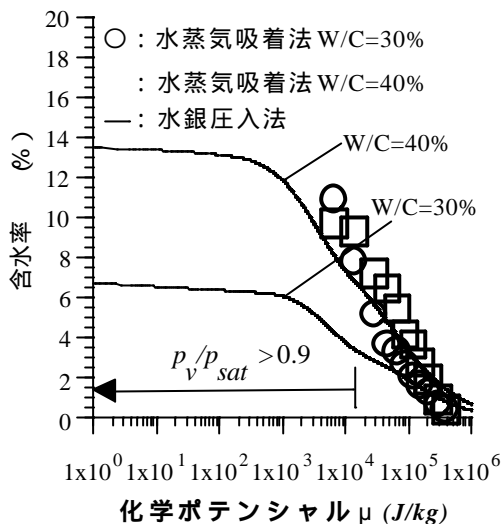


図-3 化学ポテンシャルと含水率の関係
(水分特性曲線)

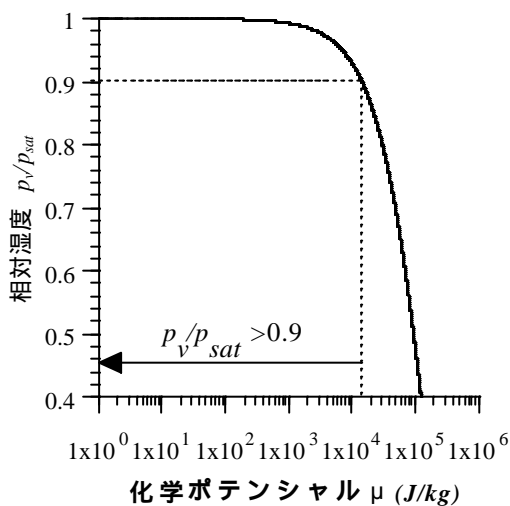


図-4 化学ポテンシャルと相対湿度の関係

また、図-4に化学ポテンシャルに対応した相対湿度を示す。図-4より、発生が難しい相対湿度90%以上での化学ポテンシャルは14206(J/kg)以下に相当しており、水銀圧入法に基づいた手法は相対湿度90%以上の高い湿度領域での評価においても有効であることが分かる。なお、表-2に相対湿度を各種のポテンシャルに換算した値を示した。

7. まとめ

水銀圧入法による試験は主に多孔質体の細孔径分布や比表面積を評価するための手法であり、建設材料の他、触媒、紙、粉体にいたる様々な材料に適用されているが、現状において吸着等

温関係や水分特性曲線を得るための手法としては認識されていない。しかし、本論における手法を用いることにより水銀圧入法のデータ(圧入圧力と水銀浸入量)より同時に自由水基準の吸着等温関係や水分特性曲線をも評価することが可能となる。水銀圧入法による吸着等関係ならびに水分特性曲線の評価は吸着等温関係の評価を主眼とした水蒸気吸着法や圧力排水法に比較し試験を迅速化し、より連続的データの評価が可能となる。本研究における成果は水銀圧入法の運用に新たな可能性を示したものと考えられる。

参考文献

- 1) Gregg S. J.: Sixty years in the physical adsorption of Gases, Colloid and Surfaces, Vol.21, pp.109-124, 1986.12
- 2) Krus M, Kiehl K.: Determination of the moisture storage characteristics of porous capillary active materials, Material and structures, Vol.31, pp522-529, 1998.10
- 3) 内海秀幸, 多田眞作 : 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.25, No.1, pp. 521-526, 2003.7
- 4) Brakel J. V. et. al.: Mercury porosimetry : State of art, Powder Technology, Vol.29, pp.1-12, 1981.
- 5) 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.24, No.1, pp.501-506, 2002.7
- 6) 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, Vol.24, pp.115-120, 2002.7
- 7) Washburn E. W.: The dynamic of capillary flow, The physical review, Vol.17, No.3, pp.273-283, 1921.3
- 8) Fagerlund G.: Determination of pore-size distribution by suction porosimetry, RELM, pp.1-27, 1972.9
- 9) Skinner L. M., Sambles J. R.: The Kelvin equation-A REVIEW, Aerosol Science, Vol.3, pp.199-210, 1972.11