

論文 硬化セメントペーストへの水銀圧入の熱力学

内海 秀幸*¹・多田眞作*²

要旨：従来の水銀圧入法の解析理論が立脚する円筒径モデルは、硬化セメントペーストの複雑な細孔形状を理想化したものであり、本来の細孔構造の形態的特長が十分に考慮されているか否かを定量的に議論する必要がある。円筒径モデルを定量的に評価するためには、より一般的な解析理論を構築してその方法と比較することが妥当であろう。そこで、本研究では、水銀圧入過程の状態方程式を熱力学より導き、細孔形状に特定の幾何学モデルを仮定しないモデルレス法を構築した。硬化セメントペーストを試料として水銀圧入試験を行い、その結果をモデルレス法と比較した。

キーワード：水銀圧入法, 熱力学, 有効比表面積, 有効空隙径, 硬化セメントペースト

1. はじめに

セメント硬化体において、細孔径分布や比表面積等の細孔構造パラメータを正しく測定することは、工学的に極めて重要である。なぜなら、自己収縮や乾燥収縮といった寸法変化のメカニズムは、細孔構造との対応で議論される場合が多く、また、その変化量の定量化には細孔構造パラメータが必要不可欠となる。

材料の細孔構造を評価する代表的な手法としては、水銀圧入法の他、気体吸着法や画像解析法がある。しかし、それぞれに測定対象とする細孔の範囲や測定原理が異なるため、各種の試験法に対応した、統一的な測定原理を適切な理論に基づいて構築することは、多孔性材料の細孔構造のキャラクタリゼーション手法を確立する上で重要な取り組みと考える。

水銀圧入法では、水銀に作用させる圧力とそれに応じて試料内部に滲入する水銀量より、細孔構造パラメータを評価する。現在、水銀圧入法の測定原理は Washburn により提案された式が一般的に用いられている¹⁾。Washburn の測定原理は、水銀に作用させる圧力と細孔径がラプラスの式に基づいて直接的に関係付けられている。しかし、細孔構造の幾何学的形状を円筒形状と仮定

して導かれているため、本来その試料の細孔構造が有する不規則な網目構造やフラクタル的性質である細孔の形態的特長が十分に考慮されているか否かを定量的に議論する必要がある。円筒径モデルを定量的に評価するためには、より一般的な解析理論を構築して、その方法と比較することが妥当であろう。

そこで、本論では水銀圧入過程の状態方程式を熱力学より導き、細孔構造に特定の幾何学モデルを仮定しないモデルレス法により水銀圧入法に対する測定原理を構築した。本手法では、水銀の圧力に平衡して細孔構造内に滲入する水銀の自由エネルギー変化を測定原理の出発点とし、有効比表面積、有効空隙径を定義した。硬化セメントペーストを試料として水銀圧入試験を行い、その結果をモデルレス法と比較した。

2. 水銀圧入の熱力学

2.1 水銀圧入の理論

(1) 力学モデル (Washburn の測定原理)

細孔の幾何学的形状を円筒径と仮定した場合、水銀に作用させる圧力 P に応じて定まる細孔の直径 d は次式のように表される¹⁾。

$$P = -\frac{4\Phi\cos\theta}{d} \quad (1)$$

*1 : 千葉工業大学 助手 工学部土木工学科 工博 (正会員)

*2 : 株式会社テキスト 代表 工博 (正会員)

ここで、 Φ は水銀の表面張力、 θ は水銀と固相界面（細孔構造本体）との接触角である。式(1)は水銀が形成するメニスカスの曲率($1/d$)に対して界面張力($4\Phi \cos \theta$)とメニスカスを形成する水銀の自由表面に作用する圧力 P の力学的釣り合いより定式化されており、一般的にはラプラスの式として知られている。

このような水銀圧入法に対する測定原理は Washburn により始まり、水銀に作用させる圧力と細孔径が直接的に関係付けられていることから、細孔構造の形態的特長を直感的に試験結果から推測出来るという点で便利である。しかし、このような細孔の幾何学形状を特定した測定原理には厳密な意味では測定原理の普遍性が乏しいと考えられる。

(2) 熱力学モデル（モデルレス法）

H.M.Rootare²⁾らは、モデルレス法により導出される比表面積 $A(\text{m}^2/\text{g})$ は m を試料質量、累積水銀量圧入量を V^m として

$$A = -\frac{1}{m\Phi \cos \theta} P dV^m \quad (2)$$

のように提案している。モデルレス法の測定原理の特徴は、熱力学に基づいた状態方程式の定式化をその出発点とすることであり、式(2)もその導出過程において界面張力に基づいた熱力学仕事をその基礎としている。しかし、式(2)で表されている比表面積 A は水銀の界面に対する仕事のうち、液相水銀の固相界面に対する濡れ(仕事)のみしか考慮されていない。本来、水銀により濡れる実質的な界面(有効比表面積)は液相水銀と蒸気相水銀、また、固相と蒸気相水銀の界面にも影響されるものであり、式(2)においては、そのような項が導入されておらず、基礎式の検討が不十分であるといえる。

また、J.Mittledr³⁾らは、蒸気相水銀の影響を考慮した状態方程式をヘルムホルツの自由エネルギー式により記述し、それを測定原理の基礎としている。しかし、試験結果と細孔構造パラメータを関係付ける式の導出過程での、仮定に対する

議論が不十分であり、明確な熱力学系も設定されていない。このように、細孔構造に特定の幾何学モデルを仮定しないモデルレス法を適用した水銀圧入法の測定原理について示した研究はすでにいくつか報告されているが、導出過程における適切な仮定でのアプローチのもと、より厳密な状態方程式の構築が必要であろう。

一方、著者らの一人は水蒸気吸着法に対してであるが、明確な熱力学系を設定した上で、試料内の吸着水と試料外部での蒸気相水分の平衡条件より、厳密な状態方程式（吸着水の自由エネルギー式）を定式化し、それを水蒸気吸着法の測定原理の基礎としている⁴⁾。

そこで、本論においても、試料内外において水銀の相ならびに圧力に平衡して細孔構造内に滲入する水銀の自由エネルギー変化を水銀圧入法に対する測定原理の出発点とした手法を構築することを旨とした。本モデルレス法において、試料内部に滲入する水銀の界面仕事には、固相と蒸気相水銀、液相水銀と蒸気相水銀、液相水銀と固相の界面仕事の影響を考慮する。また、細孔構造パラメータとして、試験結果より得られる圧力と累積圧入量より直接的に有効空隙径、有効比表面積を定義した。

2.2 熱力学系の定義

本論では、水銀圧入法に対する測定原理の解析モデルとして、Fig.1 に示されるような試料の内外の水銀のみで構成される熱力学的系を想定する。水銀の自由エネルギーは、圧力に応じて試料内に滲入することにより変化する。このような水銀の自由エネルギー変化は、自由表面を形成しうる基準状態にある水銀が、水銀で濡れていない試料の細孔内部に圧入され、新たな界面を形成することによる、水銀の試料に対する面積仕事に起因する。

2.3 モデルレス法による有効空隙径、有効比表面積の定式化

Fig.1 のような系のヘルムホルツ自由エネルギー

$-dF$ (全微分表示)は次式で与えられる。

$$dF = -SdT + P_l^o dV_l^o + P_l^i dV_l^i + P_g^i dV_g^i + \Phi_{sg} dA_{sg} + \Phi_{sl} dA_{sl} + \Phi_{lg} dA_{lg} + \mu dn \quad (3)$$

ここで、 S は系のエントロピー、 T は絶対温度である。式(3)における添え字 i は試料内部、 o は試料外部を表し、 l は液相水銀、 g は蒸気相水銀を表している。さらに、 A は水銀の界面の面積、 Φ は界面張力を表しており、それぞれに対する添字 sg は固相と蒸気相水銀の界面、 lg は液相水銀と蒸気相水銀の界面、 sl は固相と液相水銀の界面を意味する。

等温状態 $dT=0$ で、圧入される水銀量が平衡状態にいたった場合(可逆仕事の場合) $dF=0$ となる。また、この系に新たに入出入りする物質はないので $\mu dn=0$ である。したがって式(3)より、水銀圧入法に対する一般的な熱力学状態方程式として次式を得る。

$$P_l^o dV_l^o + P_l^i dV_l^i + P_g^i dV_g^i + \Phi_{sg} dA_{sg} + \Phi_{sl} dA_{sl} + \Phi_{lg} dA_{lg} = 0 \quad (4)$$

試料内部に圧入された水銀の概念図を Fig.2 に示す。界面に存在する液滴の釣り合いには次式の Young の式を用いる。

$$\Phi_{lg} \cos \theta + \Phi_{sl} = \Phi_{sg} \quad (5)$$

Fig.2 より、水銀の接触角を θ として、式(5)を式

(4)に代入すると次式のようにになる

$$(P_l^i dV_l^i + P_l^o dV_l^o + P_g^i dV_g^i) + (dA_{lg} - dA_{sl} \cos \theta) \Phi_{lg} + \Phi_{sl} (dA_{sg} + dA_{sl}) = 0 \quad (6)$$

ここで、試料内部の空隙が一定であることから

$$dV_l^i + dV_g^i = 0 \quad (7)$$

が成立する。

水銀が試料内に滲入することによる、試料の界面面積の変化と各相の体積の変化は同一であるため次式の関係を導入する。

$$dA_{sg} + dA_{sl} = 0 \quad (8)$$

$$dV_l^i + dV_l^o = 0 \quad (9)$$

式(6)に式(7)～(9)を代入することにより次式を得る。

$$(P_l^i - P_l^o - P_g^i) dV_l^i + (dA_{lg} - dA_{sl} \cos \theta) \Phi_{lg} = 0 \quad (10)$$

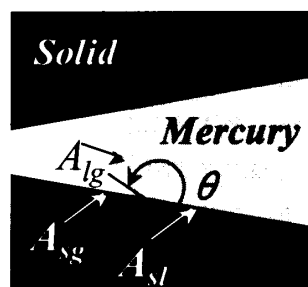


Fig. 2 Mercury Intrusion

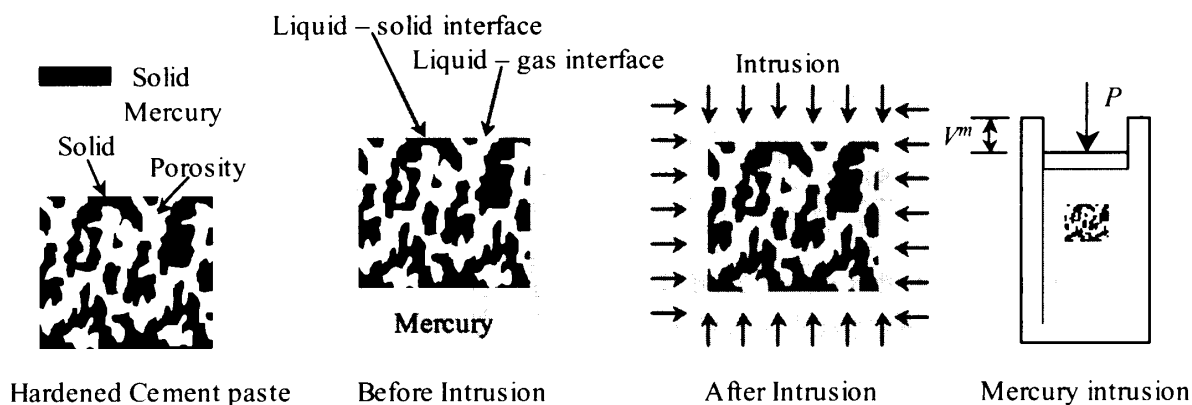


Fig. 1 Analysis Model for Mercury Porosimetry

ここで、平衡条件より $P'_l = P^0_l = P'_g$ が成立し、水銀に作用させる圧力(圧入圧力)を P とすると式(10)の左辺第一項の括弧内は $P'_l - P^0_l - P'_g = P$ として考えられる。

圧入される水銀の体積の変化量 dV'_l を初期条件 $V'_l=0$ から $V'_l=V^m$ 、また、この水銀の体積に対応して界面 A_{lg} は初期値 a から A_{lg} へ、界面 A_{sl} は初期値 b から A_{sl} に変化すると考え、定積分を実施すると式(10)は次式のように表される。

$$P \int_0^{V^m} dV^m + \left(\int_a^{A_{lg}} -\cos\theta \left[\int_b^{A_{sl}} dA_{sl} \right) \Phi_{lg} \right. \\ \left. = PV^m + (A_{lg} - a - A_{sl} \cos\theta + b \cos\theta) \Phi_{lg} = 0 \right. \quad (11)$$

なお、ここで接触角 θ 一定と考えた。また、 a と $b \cos \theta$ の値は $A_{lg} - A_{sl} \cos \theta$ に対して微小であるので無視し、圧力 P についてまとめると、式(11)は次式のように表される。

$$P = \frac{\Phi_{lg}}{V^m / (A_{lg} - A_{sl} \cos \theta)} \quad (12)$$

式(12)の右辺 $A_{lg} - A_{sl} \cos \theta$ は水銀が圧力に応じて試料内部に滲入することで、正味変化する界面の面積を意味しており、本論では水蒸気吸着を熱力学的に扱った既報(4)に倣い、 $A' = A_{lg} - A_{sl} \cos \theta$ を有効比表面積と定義する。また、有効空隙径 R_h を

$$R_h = \frac{V^m}{(A_{lg} - A_{sl} \cos \theta)} \quad (13)$$

のように定義すると、水銀圧入の基礎式は以下のように表される。

$$P = \frac{\Phi_{lg}}{R_h} \quad (14)$$

有効空隙径 R_h は有効水理半径とも呼ばれ、特定な幾何学形状が限定されていないため、細孔径そのものを直接評価するものではないが、幾何学形状を最も適切に特徴づける物理量である。

3. 実験

3.1 試料と実験条件

試料として水セメント比 30%, 40%, 50% の硬化セメントペーストを作成した。セメントは普通ポルトランドセメントを使用し、4 週間 20℃ の水中養生を施した。その後、真空乾燥を施し水銀圧入試験を実施した。

試験は水銀の圧入レンジ 0.1~400kPa の低圧レンジ、0.1~400MPa の高圧レンジで引き続き行い、それぞれのデータを連結させ一つのファイルとして表計算ソフトに収録した。

3.2 実験結果

Fig. 3 に圧入圧力 P と累積圧入量 V^m の関係を示す。Fig. 3 より、圧入圧力 P と累積圧入量 V^m の関係には、水セメント比による違いが明瞭に現れており、水セメント比が高いほど空隙量が大きいことが分かる(Table 1 参照)。また、累積圧入量は水銀の全圧入過程において、その変化傾向は一定ではない。このことから、硬化セメントペーストの全細孔分布を特徴付ける特定の空隙形状が存在するとは考えにくい。したがって、硬化セメントペーストのフラクタル次元を評価する場合には、X. Ji らの取り組みのように³⁾、累積圧入量の区間ごとの値を検討する必要があるものと推測される。

Table 1 Experimental Results

α	W/C=30%	W/C=40%	W/C=50%
Total V^m $m^3/g (10^{-9})$	69.296	137.589	159.071
Total Porosity (%)	14.128	24.017	25.593

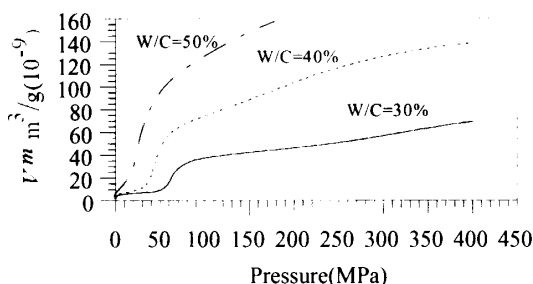


Fig. 3 Relationship between intrusion pressure and cumulative volume

4. 従来の測定原理との比較

4.1 累積圧入量と有効空隙径の関係

円筒径モデルでは、式(1)より得られる細孔径 d より累積圧入量と比表面積は次式のような関係が成立する。

$$\frac{V^m}{A} = \frac{\pi(\frac{d}{2})^2 L}{\pi d L} = \frac{d}{4} \quad (15)$$

ここで L は円筒の長さである。このように、細孔構造の幾何学形状を仮定する従来の空隙形状モデルでは、(1)直径 d の球形、(2)直径 d の円筒形、(3)距離 d の平行平板に対応した有効空隙径は式(15)より、 $R_h = d/6$ 、 $R_h = d/4$ 、 $R_h = d/2$ と仮定できる。

Fig.4 に、このような仮定に基づいて円筒径モデルと本モデルレス法の有効空隙径 R_h と累積圧

入量 V^m の関係を示す。なお、接触角 $\theta = 141.3^\circ$ 、界面張力 $\Phi_{lg} = 48.0 \text{ dyn/mm}$ として計算した。

Fig.4 より、有効空隙径 R_h と累積圧入量 V^m の関係においては、モデルレス法の結果は各水セメント比とも、空隙形状モデルとしては、(2)の円筒形と(3)平行平板の間に位置しており、実際の空隙形状は(2)と(3)の間の形状であると考えられるが、円筒形モデルはモデルレス法にかなり近い結果を示しており、 $R_h = d/4$ と仮定した場合、円筒形状は、硬化セメントペーストの細孔の空隙形状としてはほぼ妥当な仮定であると考えられる。

なお、Fig.4 で見られる、モデルレス法と細孔構造の幾何学形状を限定した場合に得られる結果との相違は、本来その試料の細孔構造が有する不規則な網目構造やフラクタル的性質であり、有効空隙径が小さい部分において、特にモデルレス法と円筒径モデルでの結果の違いが大きい。

4.2 有効空隙径と有効比表面積の関係

有効空隙径 R_h と比表面積 A 、有効比表面積 A' の関係を Fig.5 に示す。ここで、円筒径モデルでの結果では有効空隙径を $R_h = d/4$ と評価している。

従来の円筒径モデルの測定原理では特定の空隙径に対する比表面積を求める際には累積圧入量データの増分値を用いることから、空隙径に直接対応した比表面積の関係が必ずしも明確でなかった。本モデルレス法において、有効比表面積は、式(12)に基づいて実測データより「累積の有効比表面積」として明確に表現されることから、実測データの変化傾向が直接的に有効比表面積の値に反映され、合理的に有効空隙径と有効比表面積の関係を描画できる。

Fig.5 より、各水セメント比とも比表面積ならびに有効比表面積は有効空隙径が増加するにともなって減少する傾向を示している。また、本モデルレス法で算定された有効比表面積 A' は、円筒径モデルで算定される比表面積 A に比較し、同一の有効空隙径においては大きな値を示す。この、有効比表面積と比表面積の値の差は有効

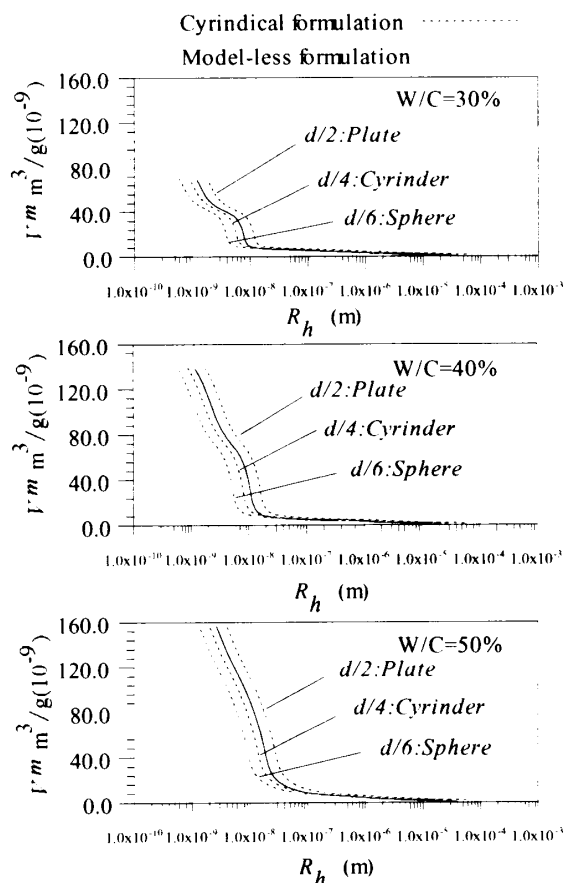


Fig.4 Relationship between effective pore diameter and cumulative volume

比表面積 $A_{lg} - A_{sl} \cos \theta$ において考慮されている液相水銀と蒸気相水銀との界面 A_{lg} の面積仕事と接触角に対する項 $\cos \theta$ の影響である。

有効比表面積 $A' = A_{lg} - A_{sl} \cos \theta$ のうち水銀が圧入されることにより変化する A_{lg} と A_{sl} の具体的な値は未知である。しかし、累積圧入量が増加するにともなう、試料内部のより小さい空隙領域に水銀が凝縮して滲入し吸着することから推測すると、水銀と界面の接する界面 A_{sl} の値は水銀の累積圧入量が増加するにともなう大きくなる。また、水銀は滲入しやすい試料表面の大きな細孔径から充填されこととなるが、試料内部のより複雑な網目構造に分歧して滲入してゆくため、自由表面により形成される A_{lg} については、その値は当初、累積圧入量に伴って増加する傾向にあるものの、最終には水銀が細孔内に満たされることにより $A_{lg} = 0$ となるものと考えられる。

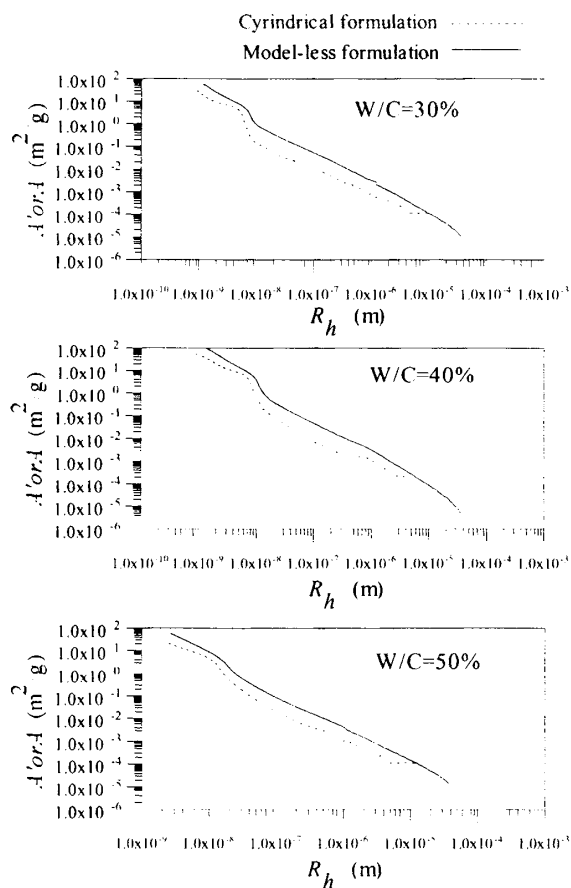


Fig. 5 Relationship between effective pore diameter and effective specific surface area

5. 結論

水銀の圧入圧力に平衡して細孔構造内に滲入する水銀の自由エネルギーを水銀圧入法に対する測定原理の出発点とし、有効比表面積、有効空隙径を定義した。本解析法は細孔形状に特定の幾何学形状を仮定しないモデルレス法であり、従来の円筒形モデルによる解析法を評価することができる。

硬化セメントペーストを試料として水銀圧入試験を行い、円筒径モデルとモデルレス法と比較した結果、有効空隙径 R_h と累積圧入量 V^m の関係において、 $R_h = d/4$ と仮定した場合、円筒形モデルはモデルレス法にかなり近い結果を示しており、硬化セメントペーストの細孔の空隙形状として円筒形状はほぼ妥当な仮定であると考えられる。また、有効比表面積 A' は円筒径モデルで算定される比表面積 A に比較し、同一の有効空隙径においては大きな値を示すことが明らかとなった。

参考文献

- 1) 朝木美保ら: 水銀圧入法 (ポロシメトリー) による多孔性材料の特性評価, J. Soc. Powder Technol., Japan, **35**, pp.566-572, 1998.
- 2) H. M. Rootare, C. F. Prenzlow: Surface areas from mercury, The J. of Physical Chemistry, Vol.71, No.8, pp.2733-2736, 1967.
- 3) J. Mitteldorf, G. Wilemski: Film thickness and distribution of electrolyte in porous fuel cell components, J. Electrochem. Soc. **131**(8), pp.1784-1788, 1984.
- 4) 多田眞作, 渡辺一正: 硬化セメントペーストの水蒸気等温線と細孔構造, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No2, pp. 805-810, 2001.
- 5) X. Ji, et.al: Fractal model for simulating the space-filling process of cement hydrates and fractal dimensions of pore structure of Cement-based materials, Cement and Concrete Research, Vol.27, No.11, pp. 1691-1699.