

# 論文 硬化セメントペーストの水分のエネルギーと吸着等温線

多田真作<sup>\*1</sup>

**要旨**：硬化セメントペースト—水系を統計熱力学によってモデル化し、水分の化学ポテンシャル低下の式を理論的に導いた。この式には水—セメント比、水和率、含水量等の主要な工学パラメータが組み込まれているため、様々な材料条件下で硬化セメントペースト中の水分のエネルギーが計算できる。その例として吸着等温線(gel-isotherm)を示した。

**キーワード**：硬化セメントペースト、吸着等温線、熱力学、化学ポテンシャル、状態方程式

## 1. はじめに

硬化セメントペーストの物理モデルを構築し、統計熱力学により硬化セメントペースト中の水分の化学ポテンシャルを計算した。特に水セメント比、水和度、含水量等の重要な工学パラメータを理論モデルに組込み、材料条件が任意に変化した場合の吸着等温線の計算が可能なことを特徴としている。

まず粉体のセメントと自由な水とが混合された以前の状態を基準状態と定め、この2者が混合した溶液状態の自由エネルギーを計算した。次いで硬化後のゲルと蒸発可能水から成る硬化体の系の自由エネルギーの変化を計算し、水分の化学ポテンシャルの変化から吸着等温線を求めた。

Fig.1に示す様に大きさが等しく個数の異なるセメント粒子 $N_c$ 、水粒子 $N_w$ からなる系を考える。硬化セメントペースト形成の第一段階として、当初粉体と自由な水であった原材料が混合され、状態が変ることによって自由エネルギーが $\Delta G'$ 変化する。第二段階として、Fig.2に示す様にゲル粒子 $N_g$ と蒸発可能水 $N_{we}$ から成る系を考える。求める自由エネルギーの差 $\Delta G''$ は、ゲル粒子が蒸発可能水と混合される直前の溶液状態を基準とし、ゲル粒子どうしが結合してクラスターが形成され、この重合している粒子と蒸発可能水の混練が終了した時点の状態との差である。ゲル粒子はセメント粒子およびセメント粒子と一定の割合 $\varepsilon$ で結合する水分から成るものとした。

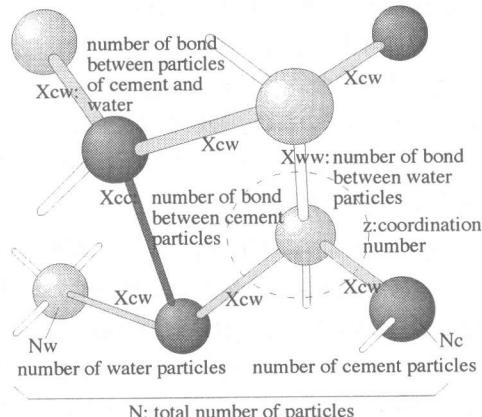


Fig.1 Quasi-chemical model of cement-water system

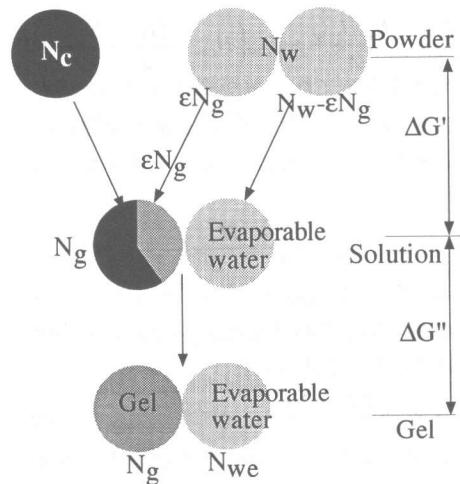


Fig.2 Two-stage free energy change in cement-water system

\*1 (株) テクスト 代表 工博 (正会員)

また、実際の粒子間の相互作用は機械的、電気的、化学的な効果が関与し合う複雑なものであるが、粒子が互いに一種の化学結合をしていると見なし（擬化学的方法）、さらに粒子は結晶のように規則的には配列しないが、それでもある擬格子上に配列し、粒子相互作用は最近接粒子間のみと仮定した。

## 2. 粉体から溶液への自由エネルギー変化

### 2.1 エンタルピー変化

擬格子の隣接する席にある2つのセメント粒子同士、水粒子同士の結合エンタルピーをそれぞれ $H_{cc}$ 、 $H_{ww}$ とし、結合の個数を $X_{cc}$ 、 $X_{ww}$ とする。セメント粒子と水粒子の結合の個数を $X_{cw}$ 、その結合エンタルピーを $H_{cw}$ とする。この系のエンタルピーは次式で与えられる。

$$H' = X_{cc}H_{cc} + X_{ww}H_{ww} + X_{cw}H_{cw} \quad (1)$$

ある格子点の粒子の配位数を $z$ とすれば、同じ粒子同志の結合の数 $X_{cc}$ 、 $X_{ww}$ はそれぞれ $(zN_c - X_{cw})/2$ 、 $(zN_w - X_{cw})/2$ となる。2で割っているのは同じものを二度数えたからである。式(1)は次のようにになる。

$$\begin{aligned} H' &= \frac{H_{cc}(zN_c - X_{cw})}{2} + \frac{H_{ww}(zN_w - X_{cw})}{2} + X_{cw}H_{cw} \\ &= \frac{zN_c H_{cc}}{2} + \frac{zN_w H_{ww}}{2} + X_{cw} \left( H_{cw} - \frac{H_{cc}}{2} - \frac{H_{ww}}{2} \right) \end{aligned} \quad (2)$$

混合前と混合後で配位数が変化しないものとすれば、 $zN_c H_{cc}/2 + zN_w H_{ww}/2$ は混合前の状態のエンタルピーだから、混合によるエンタルピーの差は

$$\Delta H' = X_{cw} \left( H_{cw} - \frac{H_{cc}}{2} - \frac{H_{ww}}{2} \right) \quad (3)$$

混合エンタルピー $Q_{ij}$ を次のようにおく。セメントと水との混合における値 $Q_{cw}$ はセメントの種類により異なると考えられる。

$$Q_{ij} = H_{ij} - \frac{H_{ii}}{2} - \frac{H_{jj}}{2} \quad (4)$$

$Q_{ij}>0$ のとき吸熱、 $Q_{ij}<0$ なら混合物のエネルギーは元の各成分のエネルギーの和よりも小となり発熱を伴う。セメント粒子と水粒子の結合の個数 $X_{cw}$ の値はFloryの計算によればおよそ次式のようになる<sup>1)</sup>。

$$X_{cw} = zN_w \phi_c \quad (5)$$

ここで $\phi_c$ は $N_c/(N_c + N_w)$ であり、セメント粒子の体積分率である。ここでセメント-水の相互作用パラメータ $\chi_{cw}$ を次式で定義する。 $k_B$ はBolzmann定数である。

$$\chi_{cw} = \frac{zQ_{cw}}{k_B T} \quad (6)$$

従って、エンタルピー変化は次のようになる。

$$\Delta H' = k_B T \chi_{cw} N_w \phi_c \quad (7)$$

### 2.2 エントロピー変化

セメント粒子、水粒子の個数をそれぞれ $N_c$ 、 $N_w$ とし、粒子の総数を $N$ とする。これらの粒子が混合により取りうる並べ方の数の総数 $\Omega'_{mix}$ は

$$\Omega'_{mix} = \frac{N!}{N_c! N_w!} \quad (8)$$

である。一方、混合前の各粒子はそれぞれが区別できないので並べ方の総数 $\Omega_i$ はそれぞれ1でしかない。 $N$ が十分に大きいとStirlingの公式により式(8)は次の様になる。 $e$ は自然対数の底である。

$$\Omega_{mix} = \frac{(N/e)^N}{(N_c/e)^{N_c} (N_w/e)^{N_w}} \quad (9)$$

混合によるエントロピー変化はBolzmannの式によって次式で表される。 $N_i$ の体積分率 $\phi_i$ を $N_i/N$ とする。

$$\begin{aligned} \Delta S' &= S_{mix} - S_i = k_B \ln \Omega_{mix} - k_B \ln \Omega_i \\ &= -k_B \{ N_c \ln(N_c/N) + N_w \ln(N_w/N) \} \\ &= -k_B (N_c \ln \phi_c + N_w \ln \phi_w) \end{aligned} \quad (10)$$

以上により、粉体から溶液への状態の変化によるセメント-水系の自由エネルギーの変化 $dG'$ は次式となる。

$$\begin{aligned} dG' &= dH' - TdS' \\ &= k_B T (\chi_{cw} N_w \phi_c + N_c \ln \phi_c + N_w \ln \phi_w) \end{aligned} \quad (11)$$

以上の議論は良く知られた溶体の熱力学に基づくが、次にセメントベースト-水系の重要な組成パラメータである水セメント比、水和度との関連を検討する。

### 3. 工学パラメータ

#### 3.1 水—セメント比

水—セメント比  $\alpha$  は  $\phi_w$  と  $\phi_c$  の比に水粒子の密度  $d_w$  とセメント粒子の密度  $d_c$  の比を乗じたものである。

$$\alpha = \frac{\phi_w}{\phi_c} \frac{d_w}{d_c} \quad (12)$$

#### 3.2 水和率と重合度

セメントと水が所定の割合で結合した水和粒子をゲル粒子と呼ぶことにする。ゲル粒子は最初一個一個の粒子であるが、水和の進展と共に重合してゾルとなり、最終的にいわゆるゲルに転移してネットワーク構造が形成される。ゲル粒子の重合は、拡散律速で凝集した粒子の特徴としてDLAの性質を示すと考えるのが妥当である。すなわち、フラクタル構造を有し、一個の粒子が細長く重合するのではなく重合度  $x$  に応じて、 $x$  個のゲル粒子を持つクラスターが  $n_g$  個存在すると仮定した。この様子をFig.3に示す。

また水和率  $\beta$  をゲル—蒸発可能水系においてゲルの中に結合された水分量として次式で定義する。

$$\beta = \frac{N_w - N_{we}}{\varepsilon N_g} \quad (13)$$

水和率  $\beta$  と重合度  $x$  との間には何らかの関係があるはずであるがここでは検討しない。

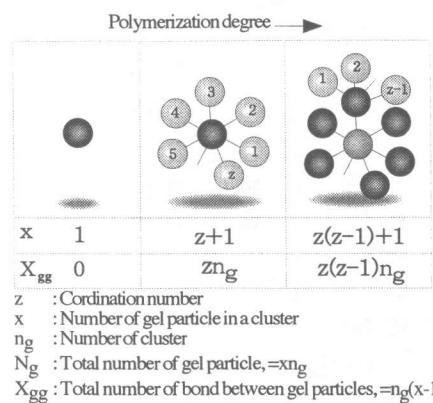


Fig.3 Formation of gel cluster

#### 3.3 含水量

質量含水比  $\varphi$  (kg-water/kg-dry material) はゲル粒子の体積分率と蒸発可能水粒子（4章参照）の体積分率の比にゲル粒子と蒸発可能水粒子の密度の比( $d_{we}/d_g$ )を乗じたものである。

$$\varphi = \frac{\phi_{we}}{\phi_g} \frac{d_{we}}{d_g} \quad (14)$$

#### 4. 溶液から硬化体への自由エネルギー変化

溶液の状態ができた時点では、セメント粒子と水粒子は新しいゲル粒子（サブスクリプト  $g$  で示す）という一つ粒子を生成する。このゲル粒子はすでに知られているセメントと水の割合  $\varepsilon$  で構成される。ゲル粒子は材齢と共に重合しながら残った水すなわち蒸発可能水（サブスクリプト  $we$  で示す）と混合されて硬化セメントペーストが形成されるものと考える。

粉体のセメントが水と混合される場合には、どこまでも溶媒である水に溶けてゆくことが出来るが、ゲルが形成された時点から以降は、ゲルのネットワーク構造により拘束される。この弾性による内部エネルギーの変化  $dG_e$  を新規に算入する。従って、硬化セメントペーストの系の自由エネルギーの変化  $dG'$  は次式となる<sup>2)</sup>。

$$dG' = dH'' + dG_e - TdS'' \quad (15)$$

#### 4.1 エンタルピー変化

前項と同様の方法で、混合のエンタルピーを一般的に書けば

$$H'' = \frac{z \sum N_i Q_{ij}}{2} \Big|_{i=j} + \sum X_{ij} Q_{ij} \Big|_{i \neq j}, \quad (16)$$

$$\Delta H'' = \sum X_{ij} Q_{ij} \Big|_{i \neq j}$$

蒸発や凍結がない場合を考えるとゲルと蒸発可能水の 2 成分であるから式(7)に倣って次のようになる。

$$\Delta H'' = k_B T \chi_{gwe} N_{we} \phi_g \quad (17)$$

ここで  $\phi_g = xn_g/(N_{we} + xn_g)$  で、また  $\chi_{gwe} = zQ_{gwe}/k_B T$  である。

$Q_{gwe}$ はゲルと蒸発可能水の混合エンタルピーで、 $Q_{cw}$ に比べて絶対値は小さいと思われる。

#### 4.2 ゲルの弾性による自由エネルギー変化

各粒子の混合によって変化する内部エネルギーには、硬化セメントペーストのマトリックス形成による弾性エネルギーが含まれる。

ポリマーなどでは外力のなす仕事は分子鎖の可能な配置の状態数を減少させ、エンタロピーの減少として系の自由エネルギー変化に寄与し、「エンタロピー弾性」と呼ばれる。硬化セメントペーストでは、外部がなす仕事は主として内部エネルギーの増加に寄与し、粒子間ポテンシャルとして蓄積され、「エネルギー弾性」と呼ばれる。金属やセラミックスでは通常エネルギー弾性のみが考慮される。

粒子間の単位体積弾性率を $k$ とすれば、単位ポテンシャルエネルギーは $k(\Delta V/V)^2/2$ である。その総和である系の弾性エネルギーは、ゲル粒子間の結合数 $X_{gg}$ のうち軸方向の結合の割合を $\nu_e$ とすれば $\nu_e X_{gg}(\Delta V/V)^2/2$ となる。どの粒子間でも一様な変形であると仮定し、粒子間弾性パラメータを次式で定義する。

$$\omega = \frac{\kappa \nu_e}{2k_B T} \quad (18)$$

$\omega$ は粒子間の単位結合強さをエネルギーに換算した量である。また、ゲルの混合前の体積を $V$ とすれば、体積増加分 $\Delta V$ は蒸発可能水の体積であるから、体積変化率 $\Delta V/V$ は $\phi_{we}$ に他ならない。

$$\frac{\Delta V}{V} = \phi_{we} \quad (19)$$

従って弾性による自由エネルギー変化は、ゲルと蒸発可能水の混合前の状態を基準とした場合次式となる。

$$\Delta G_{el} = \frac{k \nu_e X_{gg} \left( \frac{\Delta V}{V} \right)^2}{2} = k_B T \omega N_g \left( 1 - \frac{1}{x} \right) \phi_{we}^2 \quad (20)$$

#### 4.3 エントロピー変化

クラスター粒子は連結しているので、セメント粒子と水が混合される場合の様にバラバラに配置できずにFig.4の様に $x$ 個が繋がって1セットとして混合される。従って $xn_g = N_g$ である。ポリマーの場合にFloryが行った計算によれば、これらの粒子が混合によって取りうる並べ方の数の総数 $\Omega''_{mix}$ は次式の様になる。基準状態は $x=1$ の場合である。

$$\Omega''_{mix} = \frac{N!}{n_g! N_{we}!} \left( \frac{z-1}{N} \right)^{(x-1)n_g} \quad (21)$$

従って基準状態からのエンタロピー変化は

$$\begin{aligned} \Delta S'' &= -k_B \left\{ n_g \ln \left( \frac{N_g}{N} \right) + N_{we} \ln \left( \frac{N_{we}}{N} \right) \right\} \\ &= -k_B \left\{ \frac{N_g}{x} \ln \phi_g + N_{we} \ln \phi_{we} \right\} \end{aligned} \quad (22)$$

結局ゲルのクラスターが混合されたことによる自由エネルギーの変化は次の様になる。

$$\begin{aligned} dG'' &= k_B T \chi_{gwe} N_{we} \phi_g + k_B T \omega N_g \left( 1 - \frac{1}{x} \right) \phi_{we}^2 \\ &\quad + k_B T \left( \frac{N_g}{x} \ln \phi_g + N_{we} \ln \phi_{we} \right) \end{aligned} \quad (23)$$

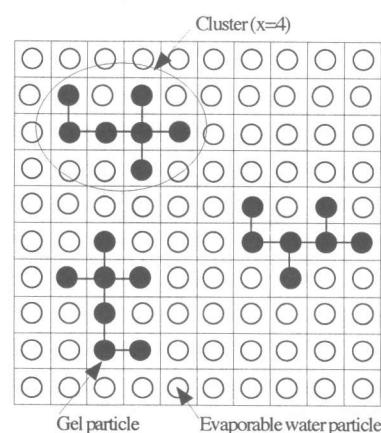


Fig.4 Clusters on the lattice

## 5. 硬化セメントペーストの吸着等温線

### 5.1 全自由エネルギー変化

これまでの全自由エネルギー変化 $dG$ は、粉体と自由な水の状態からの全変化として次式で与えられる。

$$dG = dG' + dG''$$

$$= k_B T \left( \chi_{cw} N_w \phi_c + \chi_{gwe} N_{we} \phi_g + \omega N_g \left( 1 - \frac{1}{x} \right) \phi_{we}^2 + N_c \ln \phi_c + N_w \ln \phi_w + \frac{N_g}{x} \ln \phi_g + N_{we} \ln \phi_{we} \right) \quad (24)$$

ここで $N_g$ と $N_{we}$ について元の粒子である $N_c$ 、 $N_w$ との関係を考えると、Fig.2から分かるように $N_g = N_c + \beta \varepsilon N_g$ 、 $N_{we} = N_w - \beta \varepsilon N_g$ だからこれらを体積分率で表し、さらに $\delta = I/(1 - \beta \varepsilon)$ とおけば

$$\phi_w = 1 - \phi_c, \phi_g = \delta \phi_c, \phi_{we} = 1 - \delta \phi_c \quad (25)$$

となるので、式(24)の $dG$ は $\phi_c$ 、 $\delta$ で表せる。

### 5.2 化学ポテンシャル

自由水を基準とした水の化学ポテンシャル $\Delta\mu$ は自由エネルギー変化 $dG$ を $N_w$ で微分することにより求められる。式(25)を用いて式(24)を $\phi_c$ で表す。また吸着等温線を問題にする場合には、重合度 $x$ が十分大きいものとして式(24)において $1/x \rightarrow 0$ を考慮し、さらにゲル粒子と蒸発可能水の混合エンタルピーが無視できると考え $\chi_{gwe} \approx 0$ として計算すると次式となる。ここでアボガドロ数 $N$ 用いた。

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= N \left( \frac{\partial G}{\partial N_w} \right)_{T,P} = N \left( \frac{\partial G}{\partial \phi_c} \right)_{T,P} \left( \frac{\partial \phi_c}{\partial N_w} \right)_{T,P} \\ &= RT \left[ \delta \phi_c + \chi_{cw} \phi_c^2 + \omega \left( 1 - 2\delta \phi_c + 3\delta^2 \phi_c^2 - 2\delta^3 \phi_c^3 \right) + \ln \phi_c + \ln(1 - \phi_c) + \ln(1 - \delta \phi_c) \right] \end{aligned} \quad (26)$$

平衡状態において自由水基準の気相水分の化学ポテンシャル $RT \ln(p/p_s)$ は式(26)の硬化セメントペースト中の水分の化学ポテンシャル変化 $\Delta\mu$ に等しく、

$$\Delta\mu = RT \ln \left( \frac{p}{p_s} \right) \quad (27)$$

から、吸着等温線が求められる。相対圧 $p/p_s$ と質量含水比 $\varphi$  (kg-water/kg-dry material) の関係として求めるために、

$$\phi_c = \frac{d_{we}}{\delta(\phi d_g + d_{we})} \quad (28)$$

を用いれば、式(26)と式(27)から

$$\begin{aligned} \ln \left( \frac{p}{p_s} \right) &= \left( \frac{1}{(2.3\varphi + 1)} \right) + \chi_{cw} \left( \frac{1}{\delta(2.3\varphi + 1)} \right)^2 \\ &\quad + \omega \left[ 1 - 2 \left( \frac{1}{(2.3\varphi + 1)} \right) + 3 \left( \frac{1}{(2.3\varphi + 1)} \right)^2 \right. \\ &\quad \left. - 2 \left( \frac{1}{(2.3\varphi + 1)} \right)^3 \right] + \ln \left( \frac{1}{\delta(2.3\varphi + 1)} \right) \\ &\quad + \ln \left( 1 - \left( \frac{1}{\delta(2.3\varphi + 1)} \right) \right) + \ln \left( 1 - \left( \frac{1}{(2.3\varphi + 1)} \right) \right) \end{aligned} \quad (29)$$

が得られる。ここで $d_g/d_{we} = 2.3$ とした。計算のため各係数を推定すると、ゲル粒子中の水の体積分率 $\varepsilon = 0.5$ とすれば、水和率 $\beta$ が0と1との間の数であるから $1 < \delta < 2$ となる。また常温で $k_B T = 0.025$  eV程度であり、 $Q_{cw} = 0.2$  eV、 $z$ を6程度とすれば $\chi_{cw}$ は発熱を伴うので負であることに注意し-50程度、 $k = 2.0$  eV、 $\nu_e$ は水和の程度に依るが0.2-0.5とすれば $\omega = 8-20$ 程度と想定できる。これらの値を用いて式(26)、(29)を計算しFig.5-7を得た。

### 5.3 化学ポテンシャルの低下

硬化セメントペースト中の水分は自由水に対して化学ポテンシャルが低下する。その要因はセメントと水が混合することによるエンタルピーとエントロピー変化及び硬化体としての弾性エネルギーと考え、式(26)によりこれらの要因の寄与をFig.5に示した。含水量の

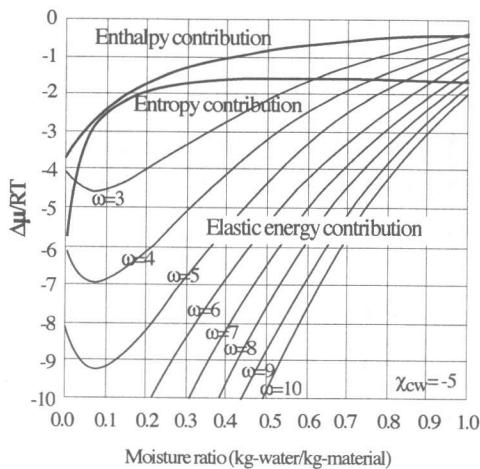


Fig.5 Chemical potential depression as a function of moisture content

減少に伴い、縦軸に表した水分の化学ポテンシャルが低下する様子が示されている。最も影響が大きいのは弾性エネルギーで、その係数 $\omega$ が小さいとき低い含水量で化学ポテンシャルが増加に転ずる現象が見られる。

#### 5.4 吸着等温線

吸着等温線に影響する要因のうち、エンタルピーと弾性エネルギーの寄与をFig.6-7に示す。この吸着等温線は、水セメント比に依存しないgel-isothermである。水和度は60%に固定した。エントロピーは水和度の影響がほとんど無かった。今回の計算では、化学ポテンシャルの低下と吸着等温線に対する寄与を要因別に調べるために留まったが、今後実測値と計算値の比較を行うため、ゲルと蒸発可能水の系に空隙粒子を導入し、3成分系として解く必要があると思われる。

## 6. まとめ

硬化セメントペースト中の水分の化学ポテンシャル変化を統計力学に基づいて計算し、理論的な吸着等温線を得た。また水-セメント比、水和率、含水率などの重要な工学パラメータを硬化セメントペースト-水系全体の工

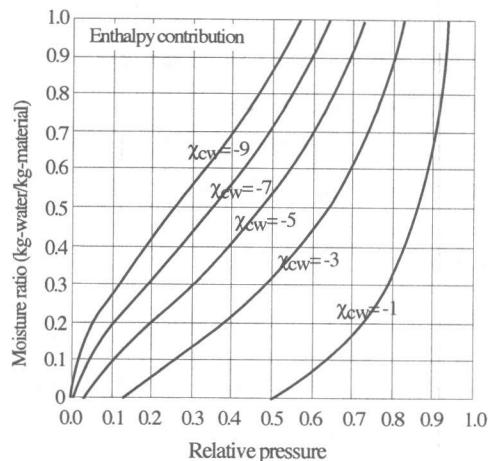


Fig.6 Enthalpy contribution to the sorption isotherm

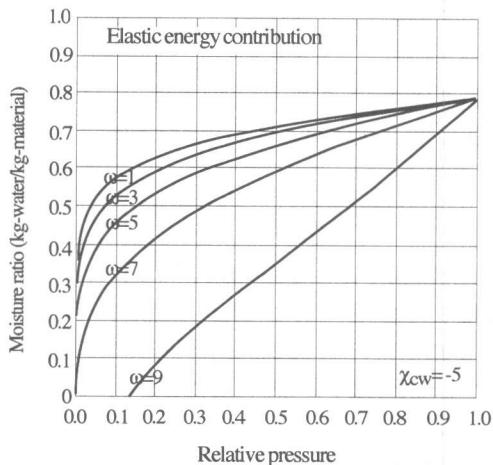


Fig.7 Elastic energy contribution to the sorption isotherm

ネルギー収支の中に組み込むことが出来た。この式を体積変化を一般的に表現する硬化セメントペーストの状態方程式へと発展させ、乾燥収縮、凍結、アルカリ骨材反応、ひび割れ発生など具体的な問題に適用するのが今後の課題である。

## 参考文献

- 1) Flory, P. J.: Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, p. 508, 1953
- 2) ibid., p. 577