

論文 水和反応の進行に伴う水分の化学ポテンシャルの変動

内海 秀幸*1・多田眞作*2・足立一郎*3

要旨：硬化セメントペーストの生成過程における水分エネルギーの変動特性を解析的に明らかにした。生成に際して水分はセメントとの化学反応により結合水、蒸発可能水等の相が変化するため、水分の取り扱いには相変化によらない統一的な取り扱いができる化学ポテンシャルの概念を用いた。本解析では化学ポテンシャルの定式化に、水-セメント比、結合水率ならびに反応の進行に基づいた水湿度と質量含水比等の実用的なパラメータが導入されている。様々な材料条件かつ任意の反応状態における硬化セメントペーストの水分エネルギーが計算できることを示し、細骨材の表乾状態について考察した。

キーワード：化学ポテンシャル, 硬化セメントペースト, 水湿度, 水-セメント比

1. はじめに

本研究の目的は、硬化セメントペーストの練混ぜから水和反応終了に至る、全生成過程における水分エネルギーの変動特性を解析的に明らかにすることである。硬化セメントペーストの生成に際して水分は、練混ぜ時においては液体状態であるが、セメントと混合された後、セメントとの化学反応によりその相を変化させる。このような相変化を伴った水分のエネルギー変動特性を評価する場合、水分に対する取り扱いには化学ポテンシャルに基づいた考察が有効である。化学ポテンシャルは平衡状態において物質の相によらず一定であり、水分が水蒸気や液体状態であることを問わず、又どのような媒体に含まれようと統一的な取り扱いが可能となる。さらに、化学ポテンシャルは水分が有する潜在的な駆動力を表現した物理量であるため、雰囲気と材料間や異種材料間の水分移動の駆動力としても解析に直接反映させることが可能である。そのため、本研究における水分の取り扱いには、自由水を基準とした化学ポテンシャルを用いた。

さて、著者らの一人は硬化セメントペーストの物理モデルを統計熱力学に基づいてセメント粒子-水粒子系モデルとして取り扱い、主要

な工学パラメータを導入した上で、化学ポテンシャルを定式化している¹⁾。この統計熱力学モデルにより、硬化セメントペーストの水分の化学ポテンシャルを任意の材料条件下で解析的に評価する可能性が拓けた。しかし、上記の研究における化学ポテンシャルの定式化は硬化後の水分の挙動を目的に行われており、水和反応に伴った化学ポテンシャルの変動挙動は検討されていない。

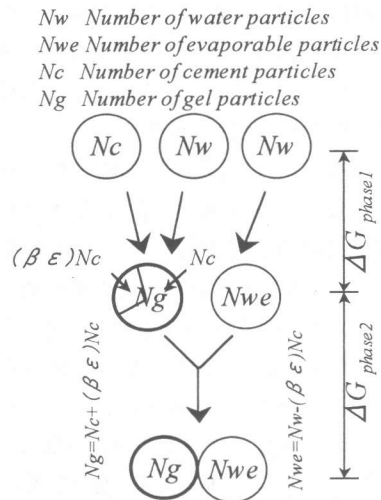


Fig. 1 Two stage free energy change in cement-water system

*1： 千葉工業大学 助手 工学部土木工学科 工博 (正会員)
 *2： (株) テクスト 代表 工博 (正会員)
 *3： 千葉工業大学 教授 工学部土木工学科 工博 (正会員)

そこで、本研究では前報により提案された硬化セメントペーストの化学ポテンシャルに対する定式化手法に対して、反応の進行に基づいた工学パラメータの導入方法を新たに提案し、硬化セメントペーストの練混ぜから水和反応終了に至る、全生成過程における化学ポテンシャルの変動特性を解析的に明らかにする。

2. セメント粒子-水粒子系モデル

解析モデルであるセメント粒子-水粒子系モデルを Fig. 1 に示す。本モデルでは、合金などの容体の統計熱力学²⁾に倣い初期状態において大きさが等しく、個数が異なるセメント粒子 N_c と水粒子 N_w が個々に独立して存在する系を想定しており、硬化セメントペーストの生成過程を二つの段階に区別している。

第一段階では液体状態の水分と粉体であるセメントとの混合を考える。ここでは上記の初期状態を基準状態とし、混合により所定の割合でセメント粒子と水粒子が結合することでゲル粒子 N_g と蒸発可能水 N_{we} が生成される過程を考える。

第二段階としては、第一段階の最終状態（ゲル粒子と蒸発可能水が個々に存在する状態）を基準状態とし、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合が終了する過程を考える。

本解析モデルでは、第一段階終了時において、セメント粒子と結合水率で決まる量の水粒子とは早期に結合してゲル粒子を生成すると考える。一方、水和進行の程度を表すため、従来より結合水率の変化が利用されている。そのため本解析でも、反応の進行は結合水量の変化として表現している。その理由は、セメントと水の混合後の発熱量の経時変化（数時間）と、対照的にゆっくりした強度発現（数週）との差を考えると、セメントと結合水は比較的早期に混合を終えるものの、水がゲルの構造に取り込まれる過程はより長時間を必要とし、結合水率の変化として表現できると考えている。

3. 体積分率の定義

本解析では硬化セメントペーストの全化学ポテンシャル変動を、水粒子とセメント粒子の混合に起因する変動（第一段階）とゲル粒子と蒸発可能水の混合に起因する変動（第二段階）の総和としてモデル化する。各段階における物質の体積分率は次式のように定義される。

$$\phi_w + \phi_c = 1 \quad (1)$$

$$\phi_{we} + \phi_g = 1 \quad (2)$$

ここで、 ϕ_w は水粒子、 ϕ_c はセメント粒子、 ϕ_g はゲル粒子、 ϕ_{we} は蒸発可能水粒子の各体積分率であり、それぞれ以下のように表される。

$$\begin{aligned} \phi_w &= \frac{N_w}{N_c + N_w} & \phi_c &= \frac{N_c}{N_c + N_w} \\ \phi_{we} &= \frac{N_{we}}{N_{we} + N_g} & \phi_g &= \frac{N_g}{N_{we} + N_g} \end{aligned} \quad (3)$$

4. 工学パラメータ

4.1 結合水率

第一段階における水粒子の体積分率 ϕ_w から第二段階における蒸発可能水粒子 ϕ_{we} の体積分率を差し引いた値 ($\phi_w - \phi_{we}$) は結合水の体積分率を意味する。本研究では ε をセメントに対するゲル粒子生成時の水分の結合水率として、次式を定義する。

$$\phi_w - \phi_{we} = \varepsilon \phi_c \quad (4)$$

なお、結合水率 ε は用いたセメントの材料特性に応じて定まるパラメータであり、反応の進行に依存しない。

4.2 水和度

反応の進行を表す工学パラメータとして水和度を用いる。本研究における水和度 β は、式(4)の右辺の項と左辺の項の比として以下のように定義する。

$$\beta = \frac{\phi_w - \phi_{we}}{\varepsilon \phi_c} \quad (5)$$

上式(5)において、水粒子とセメント粒子は第一段階における物質である。第一段階では液体状態の水分と粉体であるセメントの混合をモデル化しているため、それらの体積分率は反応の進行にかかわらず一定である。したがって、本解析における反応の進行は、第二段階で定義される蒸発

可能水粒子の体積分率の減少, すなわちゲル粒子の体積分率の増加として取扱われる。

4.3 質量含水比

質量含水比 θ をゲル粒子と蒸発可能水粒子の重量比として以下のように定義する。

$$\theta = \frac{\phi_{we}}{\phi_g} \cdot d_{gwe} \quad (6)$$

ここで, d_{gwe} はゲル粒子と蒸発可能水粒子の密度比 $d_{gwe} = d_{we}/d_g$ (d_{we} : 蒸発可能水粒子の密度, d_g : ゲル粒子の密度) である。上式(6)におけるゲル粒子と蒸発可能水粒子の各体積分率は反応の進行に伴って変動するため, 質量含水比は水和度に伴って変化する。

4.4 水-セメント比

水-セメント比 α を水粒子とセメント粒子の重量比として以下のように定義する。

$$\alpha = \frac{\phi_w}{\phi_c} \cdot d_{cw} \quad (7)$$

ここで, d_{cw} はセメント粒子と水粒子の密度比 $d_{cw} = d_w/d_c$ (d_w : 水粒子の密度, d_c : セメント粒子の密度) である。なお, 水-セメント比は初期(設定)条件として決定され, 反応の進行に依存しないパラメータである。

5. 工学的パラメータを導入した体積分率

各物質の体積分率を前節 4 で定義した結合水率, 水和度, 質量含水比, 水-セメント比に基づいて表現する。先ず式(5)より ϕ_w は以下のように表される。

$$\phi_w = \phi_{we} + \beta\epsilon\phi_c \quad (8)$$

ここで, 上式(8)に対して式(1)で示された体積分率の基礎的な関係を考慮すれば

$$\phi_c = \phi_g - \beta\epsilon\phi_c \quad (9)$$

なる関係が成立する。式(8)(9)ならびに $\phi_w = 1 - \phi_c$ なる関係より, 各物質の体積分率はセメント粒子の体積分率を用いて次式のように表される。

$$\begin{cases} \phi_w = 1 - \phi_c \\ \phi_g = \eta\phi_c \\ \phi_{we} = 1 - \eta\phi_c \end{cases} \quad (10)$$

ここで η は次式のようにである。

$$\eta = 1 + \beta\epsilon \quad (11)$$

さらに, 式(10)の關係に, 水-セメント比ならびに質量含水比(式(6)(7))を導入することで, セメント粒子の体積分率は次式のように工学パラメータに基づいて解析的に表される。

$$\phi_c = \frac{1 - \frac{d_{gwe}}{\theta}}{1 + \frac{\alpha}{d_{cw}} - \frac{d_{gwe}}{\theta} \eta - \eta} \quad (12)$$

6. 自由エネルギーと化学ポテンシャル

化学ポテンシャルはギブスの自由エネルギーを構成する物質の量で偏微分することにより求められる。自由エネルギーはエンタルピー変化 dH とエントロピー変化 dS に温度 T を乗じたものの差として以下のように定義される。

$$dG = dH - TdS \quad (13)$$

第一段階 (*phase 1*) での自由エネルギー変動は上式(13)を用いて算定することが出来る。しかし, 第二段階においてはゲルが生成された後のエネルギー変動を評価する必要があるため, 生成されたゲルネットワーク構造に水粒子の挙動が拘束されることを考慮する必要がある。前報 1) では第二段階 (*phase 2*) における自由エネルギー変動を, ゲルネットワーク弾性による内部エネルギーの変化 dG_{gel} を考慮して, 以下のように定義している。

$$dG_{phase2} = dH - TdS + dG_{gel} \quad (14)$$

ここで, dG_{gel} は粒子間の弾性パラメータを ω , 重合度を x , k_B をボルツマン定数として次式で表される。

$$dG_{gel} = k_B T \omega N_g \left(1 - \frac{1}{x}\right) \phi_{we}^2 \quad (15)$$

第一段階 (*phase 1*), 第二段階 (*phase 2*) の各エンタルピー変化は χ_{cw} , χ_{gwe} をそれぞれセメント粒子と水粒子, ゲル粒子と蒸発可能水の粒子間の相互作用パラメータとして以下のように表される。

$$\begin{cases} \Delta H_{phase1} = k_B T \chi_{cw} N_w \phi_c \\ \Delta H_{phase2} = k_B T \chi_{gwe} N_{we} \phi_g \end{cases} \quad (16)$$

なお, χ_{cw} , χ_{gwe} は, 各々の粒子の結合時における発熱量, 温度, 粒子の配位数ならびにボルツマン定数により構成される相互作用パラメータである。また, エントロピーは統計熱力学に基づ

き各粒子が混合により取りうる並べかたの総数より, Boltzmann の式を用いて次式のようなものである。

$$\begin{cases} \Delta S_{phase1} = -k_B(N_c \ln \phi_c + N_w \ln \phi_w) \\ \Delta S_{phase2} = -k_B\left(\frac{N_g}{x} \ln \phi_g + N_{we} \ln \phi_{we}\right) \end{cases} \quad (17)$$

したがって, 全自由エネルギーの変動は次式のように表される。

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G_{phase1} + \Delta G_{phase2} \\ &= k_B T [\chi_{cw} N_w \phi_c + N_c \ln \phi_c + N_w \ln \phi_w \\ &\quad + \chi_{gwe} N_{we} \phi_g + \omega N_g (1-1/x) \phi_{we}^2 \\ &\quad + (N_g/x) \ln \phi_g + N_{we} \ln \phi_{we}] \end{aligned} \quad (18)$$

自由水基準の全化学ポテンシャル変動 $\Delta \mu$ は式(18)を水粒子数 N_w により偏微分することで以下のように表される。

$$\begin{aligned} \Delta \mu &= N_0 \left(\frac{\partial G}{\partial N_w} \right) = N_0 \left(\frac{\partial G}{\partial \phi_c} \right)_{T,P} \cdot \left(\frac{\partial \phi_c}{\partial N_w} \right)_{T,P} \\ &= RT [\chi_{cw} \phi_c^2 + \ln \phi_c - \phi_c + \ln(1-\phi_c) + \phi_c \\ &\quad + \chi_{gwe} (\eta \phi_c - (1-\eta \phi_c) \eta \phi_c) \\ &\quad + \omega (1-1/x) (1-2\eta \phi_c + 3\eta^2 \phi_c^2 - 2\eta^3 \phi_c^3) \\ &\quad + (1/x) (\ln(\eta \phi_c) - \eta \phi) \\ &\quad + \ln(1-\eta \phi_c) + \eta \phi_c] \end{aligned} \quad (19)$$

ここで, N_0 はボルツマン定数, R はガス定数, η は式(11)で定義された β と ε に基づくパラメータである。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 $RT \ln(P/P_{sat})$ は式(19)の化学ポテンシャル変動と等しく

$$\Delta \mu = RT \ln(P/P_{sat}) \quad (20)$$

なる関係が成立する。上式(19)と(20)の関係より, 材料内部の相対圧を求めることができる。

7. 解析結果と考察

7.1 水和度と質量含水比の構成関係

質量含水比は水和度に伴って変化するパラメータである。式(6)で定義された質量含水比に対

して, 式(8)と水-セメント比の定義(式(7))を導入することにより, 水和度と質量含水比の構成関係は次式のように工学パラメータを用いて解析的に表現することが出来る。

$$\theta = \frac{\alpha}{d_{cw}} - \beta \varepsilon \cdot d_{gwe} \quad (21)$$

Fig. 2 に式(21)により計算された, 水-セメント比 0.25~0.55 における水和度と質量含水比の関係を示す。ここで, 一般的なセメントとゲルの密度はそれぞれ $d_c = 3.1 \text{ g/cm}^3$, $d_g = 2.5 \text{ g/cm}^3$ 程度であるため, 解析には $d_{cw} = d_w/d_c = 0.323$, $d_{gwe} = d_{we}/d_g = 0.4$ を用いた。

Fig. 2 より, 質量含水比は水-セメント比により, 変動傾向ならびに変動範囲が大きく異なる。水-セメント比が大きいほど, 未水和状態 ($\beta=0$) において質量含水比は高い値を示し, 水和度の増加に伴って減少する傾向を示している。なお, ここでの質量含水比の変動は反応の進行により消費される水分重量減少に基づいた変動であり, 雰囲気中への水分の逸散等が考慮されたものではない。

7.2 体積分率の変動

Fig. 3, 4 に式(10)に基づいて計算されたゲル粒子と蒸発可能水粒子の反応の進行に伴った体積分率の変動を示す。各体積分率は前節で示した水和度と質量含水比に関する構成関係(式(21))に基づいて計算されており, パラメータも前節と同様に $d_{cw} = d_w/d_c = 0.323$, $d_{gwe} = d_{we}/d_g = 0.4$, $\varepsilon = 0.775$ を用いた。Fig. 3, 4 より, ゲル粒子の体積分率は反応の進行に伴って増加し, 蒸発可能水粒子の体積分率は水和の進行に伴って減少する傾向を示している。水-セメント比 0.25 における蒸発可能水粒子の体積分率は完全水和状態では 0 を示しており, これは水和度と質量含水比の構成関係に起因した結果である。

7.3 化学ポテンシャルと相対圧

Fig. 2~4 で示された水和度と質量含水比の関係と体積分率の変動に基づいて, 式(19)(20)より硬化セメントペーストの練混ぜ時から水和反応終了に至る, すべての生成過程にお

ける化学ポテンシャルと相対圧の変動を Fig. 5, 6 に示す. ここでの解析における各パラメータは $x_{cw} = -0.7$, $x_{gwe} = -1.0$, $x = 100000$ とした. また, 弾性パラメータ ω は常温条件下 ($k_B T = 0.025$ eV) において, $k = 2.0$ eV (イオン結合と共有結合の中間程度の値), $v_e = 0.075$ 程度と考慮して参考文献 1) の式(18)より $\omega = 3.0$ とした.

Fig. 5 より, 化学ポテンシャルは反応の進行に伴って減少する傾向を示している. 本解析では自由水を基準とした化学ポテンシャルを計算しているため, 一般に未水和状態における水分の

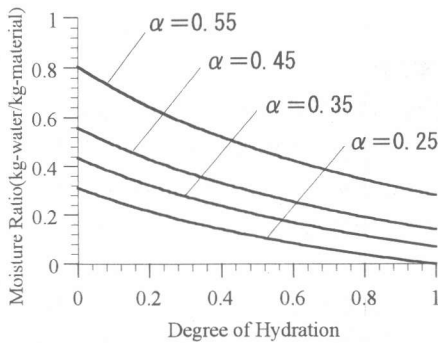


Fig. 2 Relationship between degree of hydration and moisture ratio

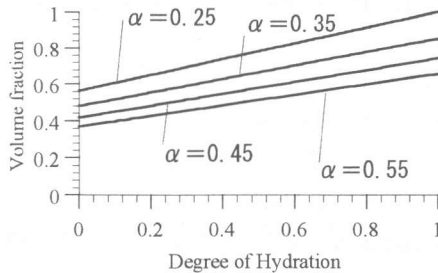


Fig. 3 Volume fraction for gel as a function of degree of hydration

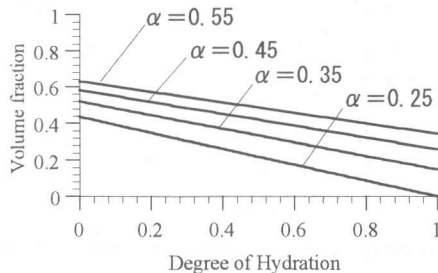


Fig. 4 Volume fraction for evaporable water as a function of degree of hydration

化学ポテンシャルはその基準量であるゼロを示すはずであるが, 本結果においては未水和状態においてすでに化学ポテンシャルは低下している. この化学ポテンシャルの低下は第一段階の水粒子とセメント粒子の混合に起因した変動である. Fig. 6 の相対圧は水-セメント比が大きいほど, 未水和状態 ($\beta = 0$) において高い値を示し, その変動傾向は反応の進行に伴って減少する傾向を示している. 水-セメント比 0.25 における相対圧は完全水和時で 0 を示しており, これは水湿度と質量含水比の構成関係に起因した結果である. また, 化学ポテンシャルと相対圧の変動傾向ならびにその変動範囲は水-セメント比により大きく異なっており, 初期条件である水-セメント比が反応の進行に伴う水分のエネルギー変動に大きく影響することが分かる.

7.4 細骨材の表乾状態との関係

本解析結果より化学ポテンシャルならびに相対圧の変動傾向は水-セメント比に大きく影響を受けることが明らかとなった. このことは, 細骨材の表乾状態を考慮する上で重要な示唆を与えている. 砂の表乾状態はセメントペーストの水セメント比に影響を及ぼさない砂の含水状態と定義されている. すなわち, セメントペーストから水和に必要な水を奪うほど乾燥してお

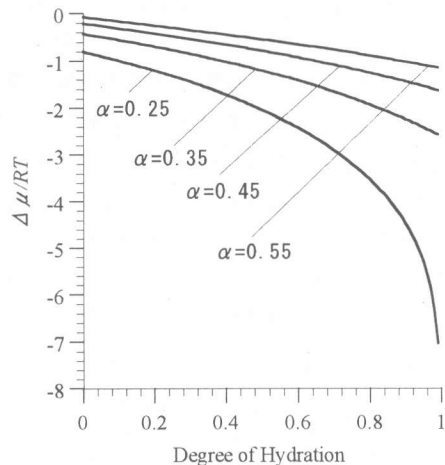


Fig. 5 Chemical potential depression as a function of degree of hydration

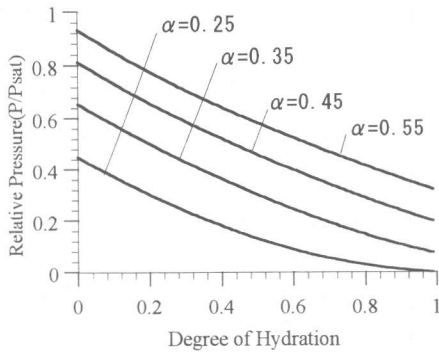


Fig. 6 Relative pressure depression as a function of degree of hydration

らず、また逆に水を供給して水-セメント比を大きくするほど湿潤していない、理想的な砂の含水量が存在し、実際の混練ではそれを知る必要がある。その確認方法は JIS によりフローコーン等で行われてきたが、本質的な水分の駆動力である水の化学ポテンシャルの概念に基づき、セメントペーストと砂に含まれる水分の化学ポテンシャルを比較してどちらに水分が移動するのかを決定する必要がある。例えば、ソイルセメントの調合設計を目的として川村³⁾らが導入した、土の水分の pF 測定に基づく表乾状態の評価手法はその一例である。pF は自由水基準の水の化学ポテンシャルを圧力水頭に換算したものの常用対数であるから、本解析で計算しようとする水分の化学ポテンシャルと同じ意味を持っている。本解析結果では水和の進行に伴う水分の化学ポテンシャルの変化を相対圧の低下として計算した結果(Fig.6 参照)において、水和度がゼロの混練直後にも、相対圧の低下、即ち水分の化学ポテンシャルの低下が見られ、それは水セメント比により異なることが示されている。その理由は、反応による発熱に起因する系の内部エネルギー(エンタルピー)の変化、および構成粒子が混じりあうことで微視的状态数を増すことにより系のエントロピーが変化するためであるが、その結果は、調合設計において、水セメント比に応じて砂の表乾状態の含水量を変えるべきことを示唆している。川村⁴⁾はセメントペーストの混練後の pF の変化を 200 日追跡した結果、水セメ

ント比 0.25 も 0.6 も共に pF5.3~5.5 程度に、即ち相対圧 0.63 程度に収束する傾向を報告している。この場合の水和度は測定されていないが、本解析では水セメント比が 0.55 の場合に完全に水和すると相対圧 0.4 になると云う結果であり、両者は異なっている。今後更に検討を要する部分と考えられる。また、表乾状態の水分の化学ポテンシャルについては、上記のような水和の進んだ状態のもではなく、セメントと水の混練直後の情報が必要となるが、化学ポテンシャルの測定が非常に難しいことから⁵⁾、計算で予測することの必要性は高いと考えている。

8. まとめ

本解析では練混ぜから、全反応過程における硬化セメントペーストの水分エネルギー特性を明らかにする必要から、水の相変化によらず統一的な取り扱いが可能である化学ポテンシャルに基づいたアプローチにより、その変動特性を明らかにした。本研究で得られた結果を元に、任意の材令・調合ならびに任意の環境条件下における打継ぎ問題等の異種硬化セメントペースト間の水分移動特性に対する検討を行うことが今後の課題である。

参考文献

- 1) 多田眞作：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、コンクリート工学年次論文報告集, Vol.21, No.2, pp.823-828, 1999.
- 2) Swalin, R.A.: 固体の熱力学, コロナ社, 1965.
- 3) 川村政史, 笠井芳夫：新しい土の見かけの表乾状態判定試験法の提案-乾燥加速度法, シリカゲル散布法, 比誘電法, pF法の比較, コンクリート工学論文報告集, Vol.7, No.2, pp.167-177, 1996.
- 4) 川村政史：土の種類とソイルセメントコンクリートの強度発現, 笠井芳夫(編)コンクリート総覧, p658, 技術書院, 1998.
- 5) Mustafin, Y. I.: Termodinamiueskie aspekty gidratatsii i structuroobrazovaniya mineralnyh vjazhuikh veshstv, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 289(1), pp168-172, 1986.