

硬化セメントペーストの水和反応過程におけるエネルギー変化

千葉工業大学 正会員 内海秀幸

1. はじめに

本研究では硬化セメントペーストの練混ぜ直後からの生成過程における自由エネルギー変化を熱力学的な物理モデル（セメント粒子-水粒子モデル）を基に解析的に明らかにする。本解析では自由エネルギーの定式化に際して水-セメント比，結合水率ならびに水和度の実用的な工学パラメータを導入した。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自由エネルギー変化を示し，その特性を検討する。

2. セメント粒子 - 水粒子系モデル

セメントと水の水和反応のような自発的化学反应の過程は，すべて本質的には混合過程である。そこで，本解析ではセメントと水の水和反応過程におけるエネルギー変化を混合による概念に基づいて定式化した。混合によるエネルギー変化の現象論的解釈には二つの体系がある。先ず第一の体系は構成粒子が混じりあうことで微視的状態数を増すことによるエネルギーの変化である。第二の体系は化学反応過程において見られるような混合であり，反応により新たな物質が生成され，系内の構成粒子の配分が変化することに起因したエネルギー変化である。本解析では硬化セメントペーストの生成過程におけるエネルギー変化を，上記二つの体系のエネルギー変化の総和としてモデル化する。

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。基準状態として，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する。第一段階はセメント粒子と水粒子が混じりあい，系内の微視的状態数を増すことに起因したエネルギー変化を考える。ここでは便宜上，混合によりセメント粒子と水粒子が瞬時に相変化し，それぞれゲル粒子 N_g と蒸発可能水粒子 N_{we} に変化するものとする。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，反応によりゲル粒子が増加し，系内の構成粒子の配分が変化することに起因したエネルギー変化を考える。本解析における反応進行の物理的要因は，この第二段階におけるゲル粒子ならびに蒸発可能水粒子の体積分率の変化として取り扱う。また，粒子は結晶のようにある擬格子状に配列されるものと考え，粒子間の相互作用は配位数に基づく最接近粒子間のみあるものと仮定する。

3. 体積分率と工学パラメータ

各段階における物質の体積分率を次式のように定義する。

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

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

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。

$$\phi_w = \frac{N_w}{N_c + N_w} \quad \phi_c = \frac{N_c}{N_c + N_w} \quad (3)$$

$$\phi_{we} = \frac{N_{we}}{N_{we} + N_g} \quad \phi_g = \frac{N_g}{N_{we} + N_g}$$

結合水率 ϵ ，水和度 β ，水セメント比 α の工学パラメータ以下のように定義して本モデルの解析に導入する。

(結合水率) $\phi_c = \epsilon \phi_g \quad (4)$

(水和度) $\beta = \frac{\epsilon \phi_g}{\phi_c} \quad (5)$

(水セメント比) $\alpha = \frac{\phi_w}{\phi_c} \cdot d_{cw} \quad (6)$

式(6)における 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

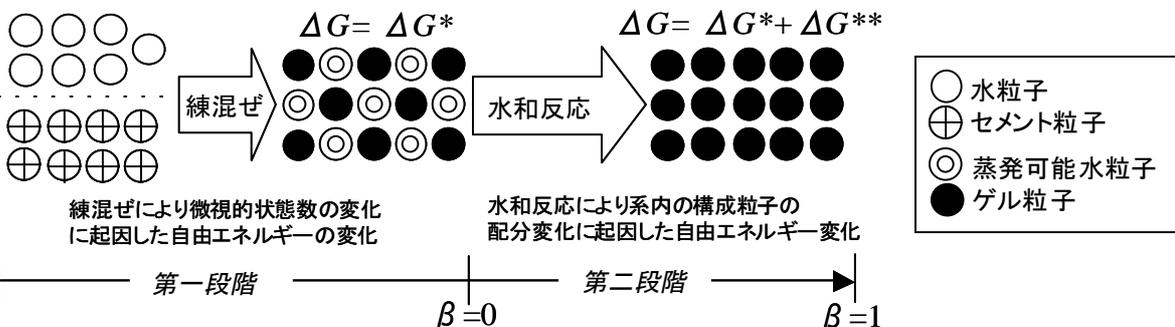


Fig.1 セメント粒子-水粒子系モデルによる水和反応過程の自由エネルギー変化

キーワード: 硬化セメントペースト, 統計熱力学, 自由エネルギー

〒275-0016 千葉県習志野市津田沼 2-17-1, fax 047-478-0474, tel 047-478-0440, e-mail p07utumi@pf.it-chiba.ac.jp

ある．式(1)から式(6)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．

$$\begin{aligned}\phi_w &= 1 - \phi_c \\ \phi_g &= \eta \phi_c \\ \phi_{we} &= 1 - \eta \phi_c\end{aligned}\quad (7)$$

式(7)における η は η である．

4. 自由エネルギー

自由エネルギー変化はエンタルピー変化 dH とエントロピー変化 dS に絶対温度 T を乗じたものの差として以下のように定義される．

$$dG = dH - TdS \quad (8)$$

式(8)の dG は Gibbs の自由エネルギーとして知られている．各段階の混合によるエンタルピー変化 (H^* : 第一段階, H^{**} : 第二段階)は次式のように表される．

$$\begin{aligned}\Delta H^* &= k_B T \chi N_w \phi_c \\ \Delta H^{**} &= k_B T \chi N_{we} \phi_g\end{aligned}\quad (9)$$

ここで, k_B はボルツマン定数, χ は構成粒子間の相互作用パラメータを意味し, 以下のように定義する¹⁾．

$$\chi = \frac{zQ}{k_B T} \quad (10)$$

式(10)において Q は発熱量 ($Q < 0$), z は配位数である．混合によるエントロピー変化は, ボルツマンにより以下のように示された．

$$S = k_B \ln \Omega \quad (11)$$

ここで, Ω は系内における粒子のとり得る微視的状態の総数を意味する．本解析の各段階において, 構成粒子が混合により系内で無秩序に分布すると考えると, 擬格子に席する各粒子のとり得る微視的状態の総数は以下のように表される．

$$\Omega^* = \frac{(N_c + N_w)!}{N_c! N_w!} \quad \Omega^{**} = \frac{(N_g + N_{we})!}{N_g! N_{we}!} \quad (12)$$

式(11)と式(12)より, 各段階でのエントロピー変化は (S^* : 第一段階, S^{**} : 第二段階)は次式のように表される．

$$\begin{aligned}\Delta S^* &= -k_B (N_c \ln \phi_c + N_w \ln \phi_w) \\ \Delta S^{**} &= -k_B (N_g \ln \phi_g + N_{we} \ln \phi_{we})\end{aligned}\quad (13)$$

全自由エネルギー変化は以下のように表される．

$$\begin{aligned}\Delta G &= (H^* + S^* T) + (H^{**} + S^{**} T) \\ &= k_B T [\chi N_w \phi_c + N_c \ln \phi_c + N_w \ln \phi_w \\ &\quad + \chi N_{we} \phi_g + N_g \ln \phi_g + N_{we} \ln \phi_{we}]\end{aligned}\quad (14)$$

式(14)の自由エネルギーは配合条件としての水セメント比, 材料特性としての結合水率 η が定めれば, 水湿度を変数とした関数となる．

5. 解析結果

Fig. 2 に水セメント比 40% ~ 90% における反応の進行に伴った自由エネルギー変化を示す．一般的なセメントの密度は $d_c = 3.1 \text{ g/cm}^3$ 程度であるため, 解析には $d_{cv} = d_w d_c = 0.323$ を用いた．また, 本解析では水セメント比 40% が完全水和に必要な水量と仮定し, 式(5)(6)より結合水率 η を 0.447 とした．また, 相互作用パラメータは常温下で $z = 12$, $Q = -1.5 \times 10^3 \text{ eV}$ 程度と考え, $\eta = -0.7$ とした．

Fig. 2 より, 水湿度ゼロにおける自由エネルギーの変化量は第一段階の混合に起因した自由エネルギー変化である．自由エネルギー変化の傾向は反応の進行過程の, ある特定の水湿度において極小値を有している．このことは, 反応過程において系内の熱力学的状態が準平衡状態を有することを意味している．この自由エネルギーの極小値での変化量 (基準状態より) は水セメント比が大きいほど小さくなり, また極小値を示す水湿度は高くなる傾向を示している．

6. 今後の課題

硬化セメントペーストの生成過程における自己収縮や強度発現メカニズムは, 本研究で明らかにした自由エネルギーがその駆動力であるものと推察される．今後, 本手法に基づいて得られた自由エネルギーと変形や応力に対する支配方程式との連成を図り, 硬化セメントペーストの全生成過程における物理的挙動を明らかにするための定式化を目指す．

参考文献

- 1) P.J. Flory: Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, pp495-540, 1953.

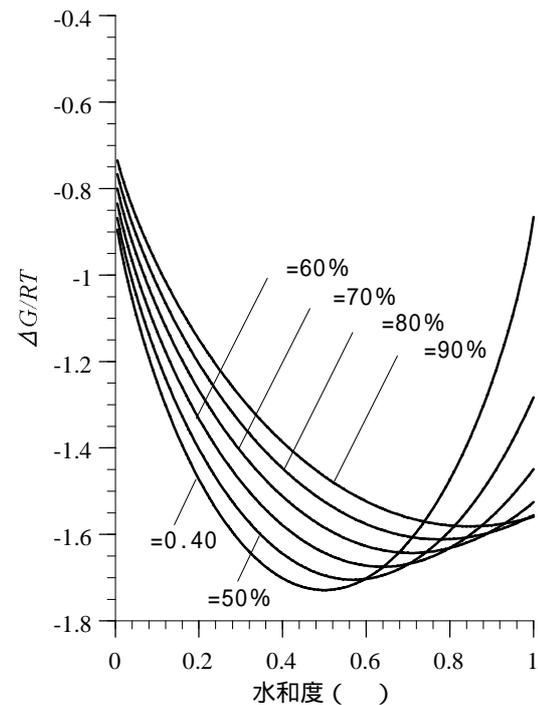


Fig.2 水和反応に伴った自由エネルギーの変化