

遷移状態理論に基づくセメント系材料の反応速度に関する研究

Analytical study of reaction kinetics for cement materials based on the theory of rate processes

内海秀幸*, 紀伊國洋**, 多田眞作***

Hideyuki Utsumi, Hiroshi Kiikuni, Shinsaku Tada

*工博, 千葉工業大学講師, 工学部土木工学科 (〒275-0016 千葉県習志野市津田沼 2-17-1)

**工修, 千葉工業大学大学院 (〒275-0016 千葉県習志野市津田沼 2-17-1)

***工博, 株式会社テキスト代表 (〒191-0032 東京都日野市三沢 2-6-44-203)

The rate constant was formulated based on the theory of rate processes to show the theoretical relationship between reaction kinetics and reaction mechanics of cement-water system. The reaction mechanics was formulated by a system of the cement-water lattice model, which includes the engineering parameters such as water cement ratio, degree of hydration and water content. The method of solution was based on statistical thermodynamics and a general idea of mixing. The method of this study was able to calculate the rate constant under various cement properties, mix proportion and degree of hydration. Numerical examples of Gibbs' free energy and rate constant were shown during hydration process under various water cement ratio, and the characteristics of the rate constant were examined under different bond water ratio.

Key Words: Rate constant, theory of rate processes, Statistical thermodynamics

1. はじめに

セメントと水の反応(水和反応)の速度論的研究について、古くは反応を均一な系として反応次数を求める速度式を提案したものや¹⁾, また, 水和発熱の積算発熱量を基準とし, 各時刻での水和度(反応の進行率)を規定する手法^{2,3)}が報告されている. このような既往の反応の速度論的研究については現象論的・経験的側面に依存するところが大きく, 調合条件やセメント特性, 環境条件等の各種要因がその速度論的性質に与える影響についての統一的かつ理論的な解釈はいまだ示されていない.

しかし, 反応の速度定数については反応速度の温度依存性に基づいた考察から熱力学的な自由エネルギーとの関係について理論体系が整備されており, 反応の速度論的性質を理論的に解釈する上で極めて有用な知見を提供している. このような理論体系は遷移状態理論⁴⁾と呼ばれる.

そこで, 本研究では硬化セメントペーストを対象とし, コンクリート工学特有の水和度(反応の進行率), 水セメント比, 最終結合水率, 質量含水比等の工学パラメータを組み込んだ自由エネルギー式をセメント-水系の統計熱力学モデルにより定式化し, 遷移状態理論と組み合わせることで各種要因を考慮した速度定数を表現し得る理論体系の構築を目指した(図-1 参照).

本研究における一連の手法は全般にわたり演繹的であ

り, その特色は反応の速度論的現象を表す速度定数に着目した研究でありながらも, 反応系の状態に基づいて導出された自由エネルギー式をその出発点としたところにある.

解析例として, 水和にともなった自由エネルギー変化ならびに速度定数を水セメント比ごとに示す. また, 最終結合水率が反応進行にともなった速度定数に及ぼす影響を予測し, その結果を考察した. さらに, 本解析結果と既往の実験結果から得られた知見との整合性を検討し, 本研究における一連の手法が定性的に妥当であることを示した.

2. セメントと水の水和反応の現象解釈とセメント-水系の統計熱力学モデル

セメントは多数のクリンカ鉱物により構成されており, 各種の鉱物はそれぞれに特有の反応機構を有している. すなわち, セメントは反応速度の異なるクリンカ鉱物の混合体である. そのため, セメントを対象とした速度論的研究ではクリンカ鉱物に着目して行われる場合も多い^{5,6)}. しかし, 本研究で設定するセメント-水系の統計熱力学モデルにおいては, 個々のクリンカ鉱物を対象にモデル化するのではなく, 系全体のエネルギー収支に着目し, さらに, 工学パラメータ(水和度, 水セメント比, 最終結合水率, 質量含水比)を自由エネルギー式に導入する

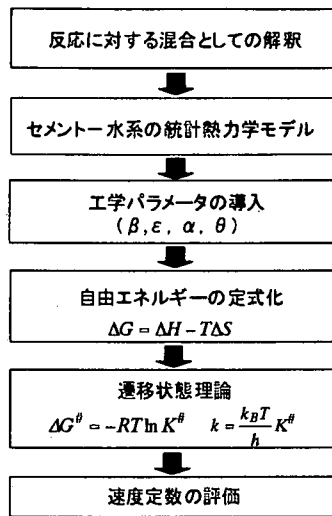


図-1 本研究における解析の流れ

ことで、混合体であるセメントペーストが有する巨視的な特徴を解析するものである。

物質が運動している微小な粒子から成ることを認めるのならば化学反応過程はすべて本質的に「混合過程」であるといえる⁷⁾。反応が進行する過程における混合とは反応により新たに物質が生成されることで反応系内物質の配分(組成)が変化する現象として理解される。

このような反応に対する混合としての現象解釈は前提としてセメントと水をそれぞれ粒子から構成される媒体と想定する分子論的立場に立脚しており、反応系の自由エネルギーの計算を可能とする。なぜなら、熱力学的に自由エネルギーは粒子間の相互作用と反応系内に存在する粒子どうしが取りうる状態(組み合わせ)の総数に基づいて定式化されるからである⁸⁾。

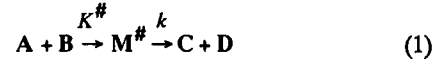
著者らは、既往の研究において Flory-Huggins theory⁹⁾ による統計熱力学モデルに倣い、上記のようにセメントの水和反応機構を巨視的な観点から考察するとともに、セメントと水の水和反応過程における自由エネルギー式を混合過程として定式化している¹⁰⁾¹¹⁾。この研究により、セメントと水の水和反応にともなった自由エネルギー変化を理論的に評価する可能性を見出した。本研究では速度定数を導出するため、混合過程の自由エネルギーと遷移状態理論とを組合わせた。

3. 遷移状態理論に基づいた速度定数

温度依存性に着目した反応の速度論的研究では、反応速度の温度依存性が反応系の分子運動に関係するため分子論的速度論と呼ばれている。このような分子論的速度論の立場から、反応の速度定数に関する理論的研究は分子同士の混合としての現象解釈を基に発展し、Eyring の遷移状態理論により速度定数に対して理論的計算が可能な手法が提案された⁴⁾。遷移状態理論の有効性は熱力学平衡に基づいて速度定数と自由エネルギーとの関係が明らかにされていること、また、反応の頻度因子に統計熱

力学的推定解釈が導入されている点である。

遷移状態理論では、反応の進行中には反応体粒子が活性化している状態を想定し、通常の粒子と活性化した粒子の間には一種の熱力学平衡を定義している。このように生成物を作るべく反応の真っ最中にあるときの反応体を活性錯体または活性中間体と呼び、反応を次のように考える。



式(1)において、 $M^\ddagger$ は活性錯体を意味する。反応物質 A と B は混合されることで反応し、活性錯体 $M^\ddagger$ を形成して生成物 C, D となる。また、 $A+B$ と活性錯体との間の平衡定数 $K^\ddagger$ と活性錯体 $M^\ddagger$ から生成物(C と D)への速度定数 k は、統計熱力学的な推定解釈に基づいて以下のような関係が示されている⁴⁾。

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger \quad (2)$$

式(2)において、 h はプランク定数、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度であり、右辺第一項 $k_B T/h$ は活性錯体が生成物質に変化する頻度を意味する。 $h=6.63 \times 10^{-27} \text{ erg/s}$, $k_B=1.38 \times 10^{-16} \text{ erg/s}$ であるため、 $k_B T/h$ は常温程度の 300K でおよそ $6.24 \times 10^{12} (1/s)$ 程度の値を有する定数である。

なお、活性錯体は遷移的(瞬時的)にしか存在しえず、活性錯体の形成とほぼ並行して反応が進行すると見なすことが出来るため、物質が生成される実質的な反応の進行については速度定数を支配的なパラメータとして考察することが出来る。

ここで、平衡定数 $K^\ddagger$ に通常の熱力学関係を導入すると次式のような関係が成立する。

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger \quad (3)$$

式(3)において R は気体常数であり、 $\Delta G^\ddagger$ は活性化 Gibbs 自由エネルギーと呼ばれ、活性錯体を形成するために必要な自由エネルギー変化を意味する。

一般的な Gibbs 自由エネルギー ΔG は定温定圧条件下における熱力学的系がなす仕事量に等しく、エンタルピー変化 ΔH にエントロピー変化 ΔS と絶対温度 T を乗じたものの差として次式のように定義される。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

式(4)を考慮し、式(2)に式(3)を代入することより速度定数は次式のように表すことができる。

$$\begin{aligned} k &= \frac{k_B T}{h} \exp[-\Delta G^\ddagger / RT] \\ &= \frac{k_B T}{h} \exp[\Delta S^\ddagger / R] \cdot \exp[-\Delta H^\ddagger / RT] \end{aligned} \quad (5)$$

4. 自由エネルギー式の定式化と遷移状態理論による速度定数の評価

4.1 セメント-水系の統計熱力学モデルの設定

硬化セメントペーストを対象とし、セメント-水系の統計熱力学モデルにより速度定数を評価するための自由エネルギー式を混合としての現象解釈に基づき定式化する。

図-2 にセメント-水系の統計熱力学モデルによる、反応にともなった自由エネルギーの変化を示す。本モデルでは個数 N_c のセメント粒子と個数 N_w の水粒子(自由水状態)が個々に独立して存在する系を原系とする。

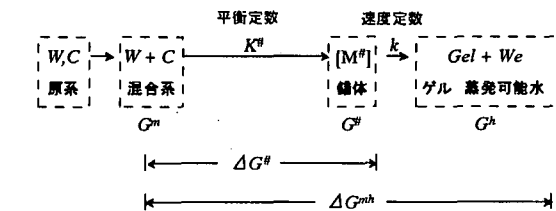
水和反応過程では混合直後に初期条件(調合条件である水セメント比)として設定されるセメント粒子、水粒子の体積分率と等価なゲル粒子と蒸発可能水が生成され、反応過程においては蒸発可能水がゲル粒子生成に消費されることによる系内の構成粒子の配分変化に起因したエネルギー変化を考える。なお、活性錯体は遷移的(瞬時)にしか存在しえず、活性錯体の形成とほぼ並行して反応が進行すると見なすことが出来ことから、活性錯体の形成とゲル粒子が生成される過程について本モデルでは包括的に一つの過程として取り扱う。

遷移状態理論において実際に反応が進行してゲル粒子を生成するためには、反応系は先ず活性錯体を形成するために必要な自由エネルギーレベルに達する必要がある。本モデルにおいて活性錯体を形成するための活性化自由エネルギー変化は $\Delta G^\ddagger$ である。また、実質的な水和反応によるエネルギー変化は G^m から G^h への自由エネルギー変化 ΔG^{mh} である。

速度定数を評価するのに必要となる自由エネルギー変化は、上記のうち活性化自由エネルギー変化 $\Delta G^\ddagger$ であるが、活性化自由エネルギー変化 $\Delta G^\ddagger$ と自由エネルギー変化 ΔG^{mh} は次式のように γ を定数として線形関係(Hammet の関係)が成立することが知られている¹²⁾。

$$\Delta G^\ddagger = \gamma \Delta G^{mh} \quad (6)$$

γ は反応定数と呼ばれ、外的要因や反応の種類により異なる定数である。



G^m : セメント粒子と水粒子が練混ぜにより混合された状態での自由エネルギーレベル。

$G^\ddagger$: 活性錯体が形成されるための自由エネルギーレベル。

G^h : 反応により物質が生成されるための自由エネルギーレベル。

図-2 セメント-水系の統計熱力学モデルにおける反応過程の自由エネルギー変化

本解析では遷移状態理論に基づいて速度定数を評価するのに必要な活性化自由エネルギー $\Delta G^\ddagger$ を式(6)の Hammet の関係に基づいて自由エネルギー変化 ΔG^{mh} より評価する。

なお、反応進行にともなった混合過程において、実際の粒子間の相互作用は機械的、電氣的、化学的な効果が関与しあう複雑なものであるが、本モデルでは粒子間の結合は一種の化学結合をするものとみなし(擬化学的方法)、粒子は結晶のようにある擬格子状に無秩序に選択性なく配列されるものと考え、粒子間の相互作用は最接近粒子間にのみあるものと仮定する。

この種のモデルは、多成分の粒子においても理論上定式化が可能であり、固溶体の生成モデルにおいて多用されている¹³⁾。

4.2 反応系の粒子組成

本解析では各粒子の体積分率を次式のように定義する。

$$\begin{cases} \phi_w = \frac{N_w}{N_c + N_w} & \phi_c = \frac{N_c}{N_c + N_w} \\ \phi_{we} = \frac{N_{we}}{N_{we} + N_g} & \phi_g = \frac{N_g}{N_{we} + N_g} \end{cases} \quad (7)$$

式(7)において ϕ_w は水粒子、 ϕ_c はセメント粒子、 ϕ_g はゲル粒子、 ϕ_{we} は蒸発可能水粒子それぞれの体積分率であり、 N_i は単位物質質量あたりの粒子数である。 N に対する添え字は体積分率と同じ物質を意味する。各体積分率は反応の全過程において次式を満たすものとする。

$$\phi_w + \phi_c = 1 \quad (8)$$

$$\phi_{we} + \phi_g = 1 \quad (9)$$

コンクリート工学における工学パラメータ(水セメント比 α 、質量含水比 θ 、最終結合水率 ε 、水和度 β)を以下のように導入する。

$$\begin{cases} \alpha = \frac{\phi_w}{\phi_c} \cdot d_{cw} & \theta = \frac{\phi_{we}}{\phi_g} \cdot d_{gwe} \\ \varepsilon = \frac{\phi_w - \phi_{we}}{\phi_c} & \beta = \frac{\phi_w - \phi_{we}}{\varepsilon \phi_c} \end{cases} \quad (10)$$

ここで、水セメント比 α は水粒子とセメント粒子の重量比として定義されており、 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。また、質量含水比 θ は蒸発可能水粒子とゲル粒子の重量比として定義した。 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。

水粒子の体積分率 ϕ_w から蒸発可能水粒子 ϕ_{we} の体積分率を差し引いた値($\phi_w - \phi_{we}$)は反応による結合水の体

積分率を意味する。したがって、最終結合水率 ε はセメントが完全に水和するのに必要な水分の体積分率とセメントの体積分率の比として定義されている。

水和度 β は最終的な結合水量 $\phi_c \varepsilon$ に対するその時点での結合水量の比として定義した。したがって、反応の進行は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。式(8)、式(9)ならびに式(10)の工学パラメータより、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。

$$\begin{cases} \phi_w = 1 - \phi_c \\ \phi_g = \eta \phi_c \\ \phi_{we} = 1 - \eta \phi_c \end{cases} \quad (11)$$

ここで η は

$$\eta = 1 + \beta \varepsilon \quad (12)$$

である。また、工学パラメータの間の関係は

$$\theta = \frac{\frac{\alpha}{d_{cw}} - \beta \varepsilon}{1 + \beta \varepsilon} \cdot d_{gwe} \quad (13)$$

のようであり、 $\beta=0$ において水粒子と蒸発可能水粒子ならびにセメント粒子とゲル粒子はそれぞれ次式のように等価である。

$$\begin{cases} \phi_w = \phi_{we} \\ \phi_c = \phi_g \end{cases} \quad (14)$$

4.3 自由エネルギーに基づいて評価される速度定数

遷移状態理論に基づいて速度定数を評価するのに必要な活性化自由エネルギー ΔG^{mh} は式(6)のHammetの関係に基づいて ΔG^{mh} より評価する。

まず、水和反応過程($1 \geq \beta > 0$)における自由エネルギー変化 ΔG^{mh} ($\Delta G^{mh} = \Delta H^{mh} - \Delta S^{mh} T$)を導く。セメント-水系の統計熱力学モデルによるエンタルピー変化 ΔH^{mh} は次式のように表される⁹⁾。

$$\Delta H^{mh} = k_B T \chi_{gwe} N_{we} \phi_g \cdots (1 \geq \beta > 0) \quad (15)$$

ここで、 χ_{gwe} はゲル粒子と蒸発可能水粒子の混合に起因した相互作用パラメータであり以下のように定義した。

$$\chi_{gwe} = \frac{z Q_{gwe}}{k_B T} \quad (16)$$

上式はフローリーの相互作用定数⁹⁾と呼ばれ、 z は配位数(6~12)、 Q_{gwe} はゲル粒子と蒸発可能水粒子の結合エンタルピーを表し $Q_{gwe} > 0$ の時吸熱、 $Q_{gwe} < 0$ なら発熱を伴う反応を意味する。

一方、エントロピーはボルツマンにより次式のように示されている。

$$S = k_B \ln \Omega \quad (17)$$

ここで、 Ω は反応系内において粒子どうしが取りうる状態(組み合わせ)の総数を意味する¹⁴⁾。ゲル粒子と蒸発可能水粒子が混合する場合、ゲル粒子は凝集し x 個(x : 重合度)が繋がって1セットとして混合するものと想定される。このような粒子同士が繋がった集団をクラスター粒子と呼び、ゲル粒子の集団から形成されるクラスター粒子の数を n_g とすると $x n_g = N_g$ となる。このようなクラスター粒子が混合により取りうる組み合わせの総数 Ω は次式のように表される⁹⁾。

$$\Omega = \frac{(N_g + N_{we})!}{n_g! N_{we}!} \left(\frac{z-1}{N_g + N_{we}} \right)^{(x-1)n_g} \quad (18)$$

原系において粒子はある特定の配置状態にあるため $x=1$ であることに注意すると、混合によるエントロピー変化は式(17)、式(18)ならびにStirlingの公式($\ln N \sim N \ln N$)により次式のように表される。

$$\Delta S^{mh} = -k_B \left(\frac{N_g}{x} \ln \phi_g + N_{we} \ln \phi_{we} \right) \cdots (1 \geq \beta > 0) \quad (19)$$

エントロピー変化はゲル粒子にクラスター単位の混合を想定しているが、その混合は「完全に無秩序で結合に選択性がない」といった仮定が含まれ、粒子の基本的な熱運動を表現している。一方、エンタルピー変化は、その熱運動を抑制する方向に作用する分子間の相互作用による結合エネルギーを評価している。したがって、自由エネルギーの変化はエントロピー変化で考慮した粒子の熱運動に対して、その運動を抑制する方向に作用するエンタルピー変化との相互関係に基づいて導かれる。

式(15)、式(19)より、水和反応過程を混合過程と見なしセメント-水系の統計熱力学モデルにより定式化されたGibbs自由エネルギー式は $k_B = R/N$ (N : アボガドロ数)なる関係を考慮すれば次式のように表される。

$$\Delta G^{mh} = RT (\chi_{gwe} \phi_{we} \phi_g + \frac{\phi_g}{x} \ln \phi_g + \phi_{we} \ln \phi_{we}) \cdots (1 \geq \beta > 0) \quad (20)$$

さらに、式(6)のHammetの関係ならびに遷移状態理論により、速度定数は式(5)に式(20)を代入することにより以下のように表される。

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp \left\{ -\gamma (\chi_{gwe} \phi_{we} \phi_g + \frac{\phi_g}{x} \ln \phi_g + \phi_{we} \ln \phi_{we}) \right\} \cdots (1 \geq \beta > 0) \quad (21)$$

5. 解析例

5.1 物性値の設定

一般に粒子同士が凝縮するか否かの臨界エネルギーは運動エネルギーの平均値である $1.5 k_B T$ 程度である。そこ

で、ゲル粒子と蒸発可能水の相互作用は $300\text{K}(k_B T = 0.025\text{eV})$ 程度で Van der Waals 力程度と考え $Q_{gwc} = -0.01\text{eV}$ 、配位数は $z=6$ として式(16)より相互作用係数は $\chi_{gwc} = -2.4$ とした。 χ_{gwc} の値は上記の凝縮作用の臨界エネルギーに対して 1.5 倍程度である。また、重合度は $x=50$ とした。さらに、完全水和時($\beta=1.0$)に反応系内の水分(蒸発可能水)が水和反応により完全に消費されている場合、質量含水比 θ は 0 となるため、式(13)の右辺第一項の分子部分は

$$\frac{\alpha}{d_{cw}} - 1 \cdot \varepsilon = 0 \cdots (\beta = 1) \quad (22)$$

となる必要がある。このことより最終結合水率を 25% ($\alpha=0.25$) と考え¹⁵⁾、式(22)より $\varepsilon=0.775$ とした。ここで、式(22)中の密度比 d_{cw} はセメントの密度が 3.1g/cm^3 程度であることから $d_{cw}=0.323$ とし計算している。反応定数 γ は各種の物質について調べられているが、ほぼ 1~3 程度の値であるため $\gamma=1$ とした。したがって、速度定数は

$$k = f(\alpha, \beta, \varepsilon, Q_{gwc}, T, d_{cw}, z, x, \gamma) \quad (23)$$

のように物性値と工学パラメータを関数とした式となり、式(21)より以下のように計算される。

$$k = 6.24 \times 10^{12} \exp \left[- \left\{ -2.4(1 + \beta\varepsilon) \left(\frac{\alpha}{0.323} - 0.775\beta \right) \phi_c^2 + \frac{(\phi_c + \beta\varepsilon\phi_c)}{50} \ln(\phi_c + \beta\varepsilon\phi_c) + \left(\frac{\alpha\phi_c}{0.323} - 0.775\beta\phi_c \right) \ln \left(\frac{\alpha\phi_c}{0.323} - 0.775\beta\phi_c \right) \right\} \right] \cdots (1 \geq \beta > 0) \quad (24)$$

5.2 Gibbs 自由エネルギー、速度定数

図-3 に式(20)に基づいて計算された水合度と Gibbs 自由エネルギー変化 ΔG^{mh} の関係を示す。自由エネルギー変化 ΔG^{mh} は反応の進行に伴って蒸発可能水粒子がゲル粒子生成に消費され、系内の構成粒子の配分が変化することに起因した(混合による)エネルギー変化である。

図-3 より、水セメント比 $\alpha=0.25$ 以外の自由エネルギーの変化傾向は水合度の増加にともなって一度減少し、特定の水合度において極小値を示した後増加する傾向を示している。熱力学的に自由エネルギーの減少過程では系内粒子はより凝縮される過程にあり、増加過程ではより分散される過程にあるといえる。また、自由エネルギーの極小値は系内における構成粒子間の親和効果が最も活性化した状態であり、その時、反応系は熱力学的に平衡状態にある。すなわち図-3 より、水セメント比 $\alpha=0.25$ 以外における調合では最も安定した構成物質の組成と反応の活性化状態が反応過程に存在し、その平衡を示す水合度は調合条件である水セメント比により影響を受けることが分かる。

しかし、いかなる場合においても自由エネルギーの極

小値(平衡状態)がそれ以上反応が進行しない反応停止を意味するものではない。本解析では自発的な化学反応過程をモデル化しており、その過程は不可逆であることに間違いはないが、反応の進行に対して適用する「不可逆」とは反応が進行して反応物質の量がほとんど測定できない程度に小さくなってしまふことを意味している。

なお、水セメント比 $\alpha=0.25$ での自由エネルギーの変化傾向は増加の一途を示しており、 $\beta=1$ においてその値は 0 である。これは、混合直後の自由エネルギーが反応過程における極小値であることを意味しており、完全水和時において反応系内の反応物質が過不足なく消費される調合であることに起因している。

次に、図-4 に式(21)に基づいて計算された水合度と速度定数の関係を示す。本解析における速度定数は与えた物性値ならびに工学パラメータ間相互において反応過程全般に渡り定量的な結果を示している。

図-4 より、速度定数の変化傾向において工学上興味深いことは、高い水セメント比($\alpha=0.55, \alpha=0.65$)に比較し低い水セメント比では速度定数の変化範囲が大きいことである。つまり、水セメント比に依存して水合度に対する速度定数の変化範囲に開きがあり、調合条件が反応の速度論的現象に及ぼす影響が大きいことが推測される。

既往のセメントと水の反応速度に関する研究では、このように調合条件である水セメント比や水合度に対する速度定数の変化傾向を示したものは見当たらない。本解析例より硬化セメントペーストに対して、水合度、水セメント比の工学パラメータに対する速度定数の変化傾向の一知見が得られたと考える。

5.3 最終結合水率が速度定数に及ぼす影響

水合度は一般にある材齢における使用セメント量当たりの結合水量との比として定義される場合が多く(本研究でもそのようである)、セメント特性としての最終結合水率は水合度そのものを定義する上で極めて重要なパラメータである。しかし、実際の現象において最終結合水率はセメント特性としてだけではなく調合や養生条件に影響を受けるため特定な値として定めることは出来ない場合が多い¹⁶⁾。この原因は水和とともに反応系内の組織が緻密化し、水和に必要な自由水とセメントとの混合が困難となり、未水和セメントの粒子が残存しているにも関わらずあたかも水和反応の進行が終了したような現象が見られるためである。一般に、最終結合水率は 25% ($\alpha=0.25$) と云われ¹⁵⁾、前節の解析例においても式(22)より $\alpha=0.25$ を基準として最終結合水率 ε を定めたが、最終結合水率 ε が速度定数に与える影響を明らかにすることは工学上重要な課題であると考えられる。

ここでは任意の最終結合水率 ε が反応進行にともなった速度定数の変化傾向に与える影響を検討する。図-5 に式(22)に基づき完全水和に必要な水セメント比(5.1 節参照)を $\alpha=0.10 \sim \alpha=0.25$ と設定した場合の最終結合水率 ε ($\varepsilon=0.775 \sim \varepsilon=0.310$) における反応進行にともなった速度定数の変化を示す。

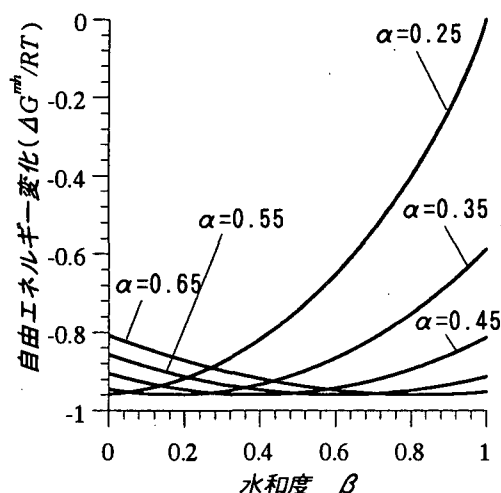


図3 水饱和度とGibbs 自由エネルギー変化の関係

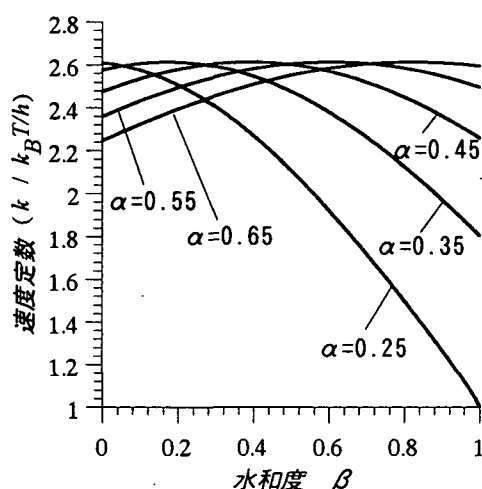


図-4 水饱和度と速度定数の関係

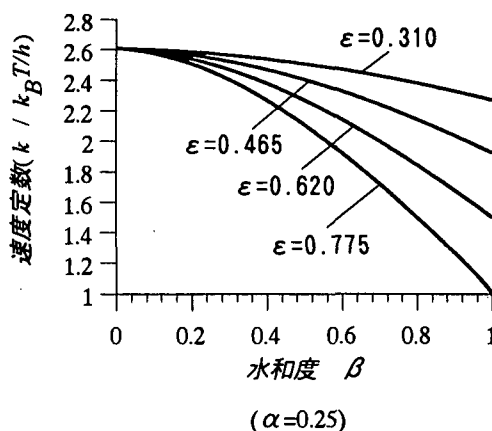
図-5 より，速度定数の変化傾向ならびに変化範囲は各水セメント比とも最終結合水率 ε に応じて大きく異なる。水セメント比 $\alpha=0.25$ では速度定数は水饱和度にともなって各最終結合水率とも減少する傾向を示しているが，水セメント比 $\alpha=0.65$ においては各最終結合水率とも速度定数は水饱和度の増加にともなってほぼ増加する傾向を示している。このことより，最終結合水率が反応進行にともなった速度定数に与える影響は調査条件である水セメント比ごとに異なることが分かる。

6 本手法の妥当性に関する検討

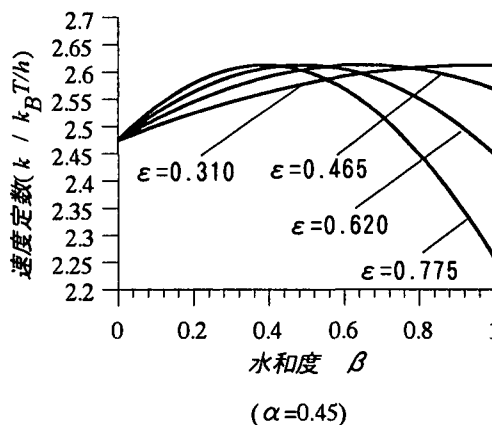
6.1 調査条件が速度定数の変化傾向に及ぼす影響

既往の研究より，水セメント比 $\alpha=0.3 \sim 0.7$ の範囲において，反応初期では水セメント比ごとの反応速度の差は見られないが反応後期においては高い水セメントほど反応速度が早くなることが知られている¹⁾。

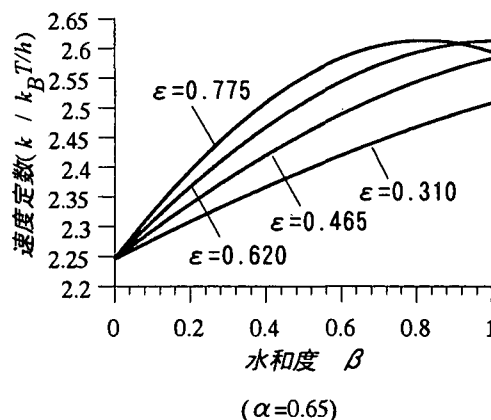
図-6 に本解析による水セメント比($\alpha=0.25 \sim 0.65$)に対する各水饱和度での速度定数を示す。パラメータについては5.1節で設定した物性値を用いた。



($\alpha=0.25$)



($\alpha=0.45$)



($\alpha=0.65$)

図-5 最終結合水率が速度定数に与える影響

図-6 より，反応の極めて初期に当たる水饱和度 $\beta=0.0025$ から $\beta=0.5$ までの水セメント比に対する速度定数の変化範囲はそれ以降の水饱和度に比較して小さく，水饱和度が増加するにしたがって水セメント比に対する速度定数の変化範囲が大きくなる傾向を示している。このような本解析結果より見られる速度定数の変化傾向は上記した実際の現象から得られる知見と一致しており，定性的には本研究における一連の手法は実際の現象と対応している。

6.2 経験的速度式から得られる結果との比較

永松ら¹⁰⁾により提案された実験結果に基づいた経験的な反応進行の式を基準として，本研究から解析的に得られた速度定数により計算される時間と水饱和度の関係を比較検討する。

反応の速度式について、反応速度はセメント濃度あるいは水の濃度に比例するとして擬一次反応を導入した報告がある¹⁾。本研究より定式化された速度定数 k を用いた水和反応速度式としても擬一次反応を想定して速度式を次式のように仮定する。

$$-\frac{d\phi_{we}}{dt} = k\phi_{we} \quad (25)$$

上式(25)を初期条件 $\phi_w = \phi_{we} : t=0, \beta=0$ のもと積分することにより、体積分率に対する時間の関係は次式のように表される。

$$t = -\frac{1}{k}(\ln\phi_{we} + \phi_w) \quad (26)$$

図-7に式(25)、式(26)に基づいて得られた時間と水和度の関係と永松ら¹⁶⁾の実験結果に基づいて提案された経験的な反応進行式から得られた結果を併せて示す。比較に際して文献16)において最終的な結合水率は水セメント比の関数として実験結果より定義されていることから、本解析における最終結合水率 ε にも文献16)から得られた値を使用した。また、完全水和に必要な時間についても文献での実験結果を参考に100日とした。なお、その他のパラメータについては5.1節で設定した物性値を用いた。

図-7より、各水セメント比ともに、本解析結果は経験的な反応進行式の結果を妥当に捉えている。式(25)の速度式の形式や完全水和に必要な日数についての理論的背景については経験に基づいたものであり理論的厳密性には欠けるが、本解析における水和反応の現象解釈と遷移状態理論に基づいた一連の手法は定性的には実験結果を表現できるものと考えられる。

7. 本モデルの適用範囲と運用

6.1節、6.2節において、本研究における一連の手法と既往の実験結果から得られた知見との整合性を検討するとともに経験的な反応進行式を基準として時間と水和度の関係を比較した。これらの結果より、定性的には本研究における一連の手法は実際の現象での反応の速度論的現象を表現できるものと考えられるが、現状において、時間と水和度の関係を規定する上では用いる速度式の形式や最終的に完全水和するのに必要な時間の設定についての理論的厳密性に欠けることから、今後、より実現象との対応に関しては検討が必要である。

しかし、本研究で示した一連の手法で得られる速度定数の結果は全てにおいて工学パラメータ間相互において定量的な結果を示すことが可能であり、その工学的価値は調査条件やセメント特性、環境条件等の各種要因が反応の速度論的性質に与える影響について統一的な解釈を得られることにある。

一般にセメント硬化体に対する反応進行にともなった反応系の状態についての情報は個々に構築された反応速

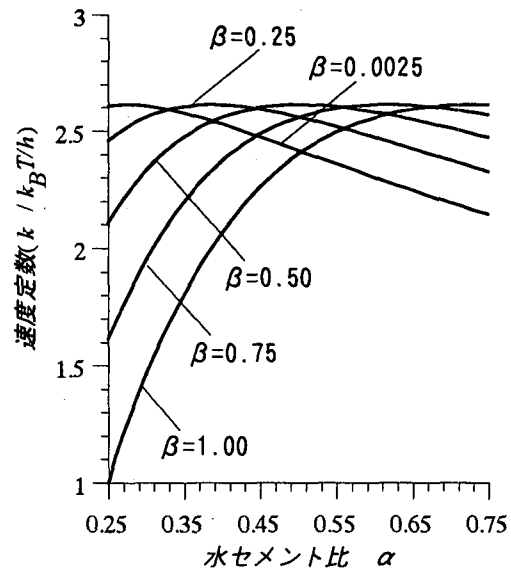


図-6 水セメント比と速度定数の関係

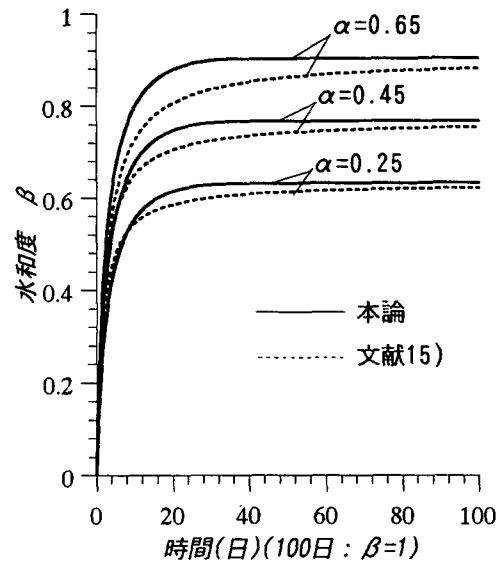


図-7 解析結果と実験結果との比較

度に関するモデルと組織構造モデルとの連成解析を必要とするが、実際の材料設計においては多数の検討項目が存在し、特に設計の初期段階では配合や材料特性等の基礎的な条件を入力項目とした簡易な手法において水和反応の進行にともなったセメント硬化体の物性変化の変遷とその速度論的性質を明らかにするような証査システムも必要である。

本研究における一連の手法は反応の速度論的現象を表す速度定数に着目した研究でありながらも反応系の状態に基づいて評価された自由エネルギー式をその出発点としているため、簡易な解析において反応の進行にともなった系の状態を合理的に評価することが可能であり、材料設計の初期段階においての運用に有効であると考えられる。

8. まとめ

反応の進行にともなった自由エネルギー式を定式化し、遷移状態理論と組み合わせることにより速度定数を理論的に導いた。自由エネルギー式は水和反応をセメントと水の混合過程と見なし、セメント-水系の統計熱力学モデルにより粒子組成に基づいた定式化となっている。また、水と度、水セメント比、最終結合水率、質量含水比等の工学パラメータが組み込まれていることから様々な材料条件かつ任意の水と度における速度定数を理論的に計算が可能である。

解析例として水と度にともなった自由エネルギー変化、速度定数を水セメント比ごとに示し、最終結合水率が速度定数の変化に及ぼす影響を検討した。また、本研究における一連の手法に対し、既往の実験結果から得られた知見との整合性を検討するとともに経験的な反応進行式を基準として時間と水と度の関係を比較した。これらの結果より、定性的には本研究における一連の手法は実現象での反応の速度論的現象を表現できるものと考えられ、本研究により硬化セメントペーストに対して各種要因の影響を考慮した速度定数を表現し得る理論体系を構築することが出来たといえる。

参考文献

- 1) 近藤連一, 植田俊朗: セメントの水和反応の機構と速度 (その2・完), セメント・コンクリート, No.269, pp.15-27, 1969.
- 2) 内田清彦, 榊原弘幸, 斎藤豊: 積算発熱量に基づくセメントの水和反応熱速度の定式化と温度上昇の予測, コンクリート工学, Vol.24, No.4, pp.105-113, 1986.
- 3) 岸利治, 前川宏一: ポルトランドセメントの複合水和発熱モデル, 土木学会論文集, No.526/V-29, pp.97-103, 1995.
- 4) アイリング著, 長谷川繁夫訳: 絶対反応速度論(第5版), 吉岡書店, 1971.
- 5) 後藤孝治, 魚本健人: エーライトの水和反応, セメント・コンクリート論文集, No.47, pp.40-45, 1993.
- 6) A. Bezjak, I. Jelenic: On the determination of rate constants for hydration processes in cement pastes, Cement and Concrete Research, Vol.10, pp.553-563, 1980.
- 7) Kenneth Denbigh: The principals of Chemical Equilibrium(Fourth Edition), Cambridge University Press, pp.48-56, 1997.
- 8) David V. Ragone 著, 寺尾光身訳: 材料の物理化学II, 丸善株式会社, pp.277-331, 1995.
- 9) P. J. Flory: Principal of polymer chemistry, Cornell University Press, 1953.
- 10) 多田眞作: 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.
- 11) 内海秀幸, 多田眞作, 足立一郎: 水和反応の進行に伴う水分の化学ポテンシャルの変動, コンクリート工学年次論文集, Vol.22, No.2, pp.721-726, 2000.
- 12) Keth J. Laidler 著, 高石哲男 訳: 化学反応速度論II (第25版), 産業図書株式会社, pp.75~80, 1997.
- 13) 榎本正人 著: 金属の相変態, 内田老鶴圃, pp.13-46, 2000.
- 14) 渡辺啓 著: エントロピーから化学ポテンシャルまで, 裳華房, pp.76-79, 1997.
- 15) 小林一輔 著: セメント工学(第4版), 森北出版, pp.10-11, 1997.
- 16) 永松静也, 竹田吉紹, 佐藤嘉昭: セメント硬化体の水和の進行を表す式, 日本建築学会構造系論文集, 第361, pp.21-30, 1986.

(2002年4月19日 受付)