# 論文 セメント系材料の自己収縮ひずみと水和生成物のエンタルピー変化 に関する研究

小澤 満津雄<sup>\*1</sup>·Daniel Cusson<sup>\*2</sup>·出雲 健司<sup>\*3</sup>·森本 博昭<sup>\*4</sup>

要旨:本研究では,熱力学理論に基づいたセメント系材料の収縮モデルの構築を目的として,セメント系材料の水和反応の進行に伴う自己収縮ひずみと水和生成物のエンタルピー変化の関係について検討を行った。 その結果,材齢1日から計測したセメントペーストの自己収縮ひずみと示差走査熱量測定(DSC)によるセメ ントペーストのエンタルピー変化に一定の相関性があることが明らかとなった。これは,セメント系材料の 収縮モデル構築に内部のエネルギー変化としてエンタルピー変化が関係していることを示すものであり,熱 力学モデルとして内部エネルギーを考慮した収縮モデルの構築の可能性が示された。 キーワード:セメントペースト,自己収縮ひずみ,熱分析,エンタルピー変化,水和生成物

# 1. はじめに

セメント系材料の体積変化に伴うひび割れ制御を行 うためには、収縮の予測が必要不可欠である。精度の良 い収縮予測モデルの構築には、収縮メカニズムの解明が 重要となる。既往の研究より、収縮予測モデルに関する 研究は、いくつか報告されているが<sup>1)2)3)</sup>、本研究では熱 力学理論<sup>4)</sup>から研究を進めている。熱力学理論によると 全ての物質は内部エネルギーUを有しており、一般的に は式(1)のように記述できる。物質にある変化が起きると、 その変化量 dU は式(2)として現すことができる。

U=H-pV	(1)
dU=dH-pdV-dpV	(2)

ここに, U: 内部エネルギー

H:エンタルピー

- dU: 内部エネルギーの変化
- dH:エンタルピーの変化
- p: 圧力変化
- V:体積変化

自己収縮に式(2)を適用すると、dU はセメントの水和 反応に伴い外部に逸散するエネルギー変化、dH は化学的 なエネルギー変化としてエンタルピーで考慮できる。自 己収縮は大気圧下(一定圧力下)での変化であるため、 dpV=0 となり、pdV が収縮による体積変化のエネルギー となる。熱力学理論は全てのエネルギー変化を簡単な合 算で計算できることが本研究の最大の利点である。エネ ルギー変化を考慮することで、相変化にも対応が可能で ある。エンタルピーH について、セメント系材料は複合 材料であり、本研究で対象としているセメントペースト においては、主に、水、セメント(未水和物)、セメント 水和物に分かれるので、エンタルピーもそれぞれに分け ることができる。エンタルピーの絶対量は絶対零度から の全物質の蒸発までを温度領域を測定すれば、計測が可 能であるが、現在の機器では測定が難しい。最終的には 熱力学理論の全ての項を測定することを目指している が、本研究では、第一段階として、自己収縮に最も関連 していると思われる水和生成物の dH の測定とひずみと の関係を検討したものである。

ここでは、封緘環境における材齢初期からの水和反応 に伴う自己収縮ひずみを主なターゲットとしている。自 己収縮ひずみと水和生成物の生成エネルギーをエンタ ルピー変化として捉え、水和反応のエネルギー変化と自 己収縮ひずみの関係に着目して検討を行った。

# 2. 実験概要

#### 2.1 実験計画

本研究の実験項目は、①供試体の自己収縮ひずみ計測 試験と②熱分析:示差走査熱量測定による水和生成物の エンタルピー変化の計測とした。材齢1日より各試験を 実施した。

# 2.2 供試体の作製

本研究ではセメントペーストを対象とし、水セメント 比は 35,45%の2種類とした。セメントは、普通ポルトラ ンドセメントとし、水は脱気水を使用した。セメントの 相組成変化を Table 1 に示す。セメントペーストは、セ メントと水を容器に装入し、2 分間手練りで攪拌し、所 定の型枠に打設した。

\*1 岐阜大学 工学部社会基盤工学科 助教 博士(工学) (正会員)

\*2 National Research Council Canada Institute for Research in Construction 上席研究員 Ph.D(非会員)

\*3 北海道大学 大学院工学研究科 環境社会工学専攻 資源循環システムコース 助教 博士(工学) (正会員)

\*4 岐阜大学 工学部社会基盤工学科科 教授 工博 (正会員)

Composition (%)						
CaO	SiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	$SO_3$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Ig.loss
62.4	22.3	4.5	3.2	2.9	2.7	2.0

# Table 1 Chemical data of OPC (Blaine = $379 \text{ m}^2/\text{kg}$ )

# 2.3 自己収縮ひずみ計測試験

自己収縮ひずみ計測用供試体の寸法は 13×13× 83.5mmとした。供試体作製後,すぐに相対湿度が約100% のデシケータの中で,24hr.の養生を行った。24hr.経過後, 供試体は封緘処理を行い,高湿度の容器の中に保管した。 W/C45%の供試体は若干のブリーディング水が見られた。 収縮ひずみ計測は,材齢1,2,3,7,14,28 日とし,ダイヤル ゲージ(分解能:1/1000mm)により長手方向の変位を計測 し,供試体長さで除することで算出した。

### 2.4 熱分析 (示差走査熱量測定 DSC)

セメントの水和反応に伴う水和生成物の生成状況を エンタルピー変化として計測した。計測には、示差走査 熱量測定 5(以下, DSC とする)を用いた。使用する試料 は、長さ変化試験と同配合とした。セメントペーストを 練り混ぜ後、Φ10mm×50mmの容器の中に装入し、封緘 処理を行った。試料は自己収縮ひずみ供試体と同じ容器 の中で保管した。試験実施材齢は1,2,3,7,14,21,28日とし た。DSC により、水和生成物の熱量のピークを明確にす るためには、自由水の除去が必要である。そこで、本研 究では前処理として以下の処理を行った。所定材齢にお いて、試料を容器から取り出して、ハンマを用いて粉砕 した。その後、真空乾燥機(ltorr)を用いて、1~2日かけ て、自由水の除去を行った。自由水の除去方法について は、真空乾燥法と 105℃の強制乾燥法やアセトン浸漬に よる方法がある。本論文では真空乾燥により除去できる 水を自由水と定義し、DSCにより、80℃で1hr.保持した 際に除去できる水を吸着水と定義する。上記の前処理を 行った試料を用いて, DSC を行った。試料は 50mg とし た。熱分析によるエンタルピーの算出において、設定条 件が算出結果に影響を与えるが、本研究では以下の条件 でDSCを行った。温度設定は以下のとおりである。まず, 10℃/min.で80℃まで温度を上昇させ,1時間保持した。 その後、10℃/min.の昇温速度で、1000℃まで加熱を行 った。プラチナ(Pt.)50mg を基準物質として用いた時のベ ースラインを用いて、補正を行った。DSC の熱流束の結 果を用いて,積分をすることで,それぞれの領域のエン タルピーを算出することが可能である。セメントペース ト中の主な水和生成物のピーク温度付近でのエンタル ピーを材齢ごとに求めた。既往の研究<sup>5)</sup>において、セメ ントペースト中の主な水和生成物のピーク温度が明ら かとなっている。ここで着目した水和生成物は C-S-H+ minor hydrates と Ca(OH)<sub>2</sub>(以下, CH)とした。Minor hydrates はエトリンガイトやモノサルフェート水和物な どが含まれるが, C-S-H と分けて評価することが困難で あるため,ここではまとめて評価した。

# 実験結果および考察

#### 3.1 自己収縮ひずみの経時変化

Fig.1にW/C35%と45%における材齢1日からの自己収縮ひずみの経時変化を示す。図より,W/C35%における自己収縮ひずみは,計測初期から増加し7日目で580μ程度となった。その後はほぼ一定値に落ち着く傾向を示した。次に,W/C45%における自己収縮ひずみは,計測初期から増加し7日目で360μ程度となった。その後はほぼ一定値に落ち着く傾向を示した。今回の計測結果は,既往の研究結果に比べて大きめの値を示したが,これは,計測方法の影響を受けたものと考えられる。W/Cが大きくなると自己収縮ひずみは小さくなるというTazawa らの報告<sup>1)</sup>と一致する結果となった。



Fig.1 Autogenous shrinkage strain measured after 1 day



Fig.2 Free water-cement paste ratio measured over time

#### 3.2 熱分析結果

# (1) 真空乾燥処理による自由水重量比率の変化

Fig.2 に DSC 試料の真空乾燥による自由水の重量比率の変化を示す。ここでは、真空度は ltorr とした。材齢 7日のケースは試験器の不具合により、1日間のみの真空

乾燥となったが、2 日間実施したものと大きな差はなかったため、そのまま用いた。その他の材齢では2日間の 真空乾燥を行った。真空乾燥前後の重量比から真空乾燥 処理による自由水の重量比率を求めた。図より、材齢1 日の自由水の重量比率はW/Cが35,45%でそれぞれ19%、 25%である。材齢3日以降は、W/C35,45%それぞれにおいて17%,20%程度となっていることが分かる。これは、 水和反応が進行し、自由水が使用されたことを示すもの と考えられる。

# (2) DSC 試験結果

Fig.3,4 に W/C35,45%における材齢 1,7,28 日の DSC 計 測結果を示す。図中には、各温度における熱流量を示す。 加熱温度は 23℃から 1000℃である。上方向は吸熱反応 を示している。ここで熱流量から求めたエンタルピー変 化に注目した。着目するピーク水和生成物は、C-S-H+ minor hydrates と CH および CaCO<sub>3</sub> とした。図より、それ ぞれの供試体において、セメントペーストの反応生成物 および物質が確認できる。すなわち、i)吸着水の脱水、 ii)C-S-H+ minor hydrates の脱水分解、iii)Ca(OH)<sub>2</sub>の脱水 分解, iv)CaCO<sub>3</sub> の脱炭分解である。

分解時の温度は、文献<sup>5)</sup>を参考にした。材齢の経過と ともに、C-S-H+ minor hydrates と CH のピーク温度時の 熱流量が上昇していることが分かる。これは、水和反応 の進行により、水和生成物が増加していることを示すも のと考えられる。W/C45%においても同様な傾向を示し た。Sha らの報告<sup>677</sup>でも同様な報告がなされている。

Fig.3.4 の結果よりピーク温度付近の熱流量から水和 生成物のエンタルピーを求めた。Fig.5 に C-S-H+ minor hydrates と CH のピーク温度と材齢の関係を示す。図よ り, W/C35,45%とも同様な結果を示した。C-S-H+ minor hydrates のピーク温度は 150℃程度を示したが, これは 既報の 115-120℃よりも高い結果となった。これは, C-S-H 以外の水和生成物のピーク温度領域も含んで評価 しているためであり, 今後この温度領域のエンタルピー の評価を行う際に検討が必要であると考える。CH は 450℃程度であり, 既報のピーク温度の範囲 450-550℃ の間にあり, CH を評価するには妥当であると考える。

# (3) 水和生成物の DSC ピーク温度におけるエンタルピ 一変化の経時変化

Fig.6 に DSC の結果を用いてエンタルピー変化を計算 する方法について示す。図より,セメントペーストの材 齢に伴う水和生成物の上昇は,ピーク温度の差として現 れる。この時のエンタルピー変化を計算することで,各 水和生成物のエネルギー変化を算出が可能である。

**Fig.7,8**に W/C35,45%の水和生成物の DSC ピーク温度 におけるエンタルピーの経時変化を示す。図より, C-S-H + minor hydrates のエンタルピー変化は材齢初期において 急激に増加している。特に,W/C35%において顕著であ る。材齢3日以降,エンタルピー変化の増加は緩やかと なっているが,これは水和反応の反応速度が緩やかとな ったものと考えられる。また,エンタルピー変化は水セ メント比の影響を受けていることが観察できる。



Fig.3 DSC thermograms for 0.35 w/c paste



Fig.4 DSC thermograms for 0.45 w/c paste



# Fig.5 Peak temperatures of major hydration products 3.3 自己収縮ひずみとエンタルピー変化の関係

Fig.9 に W/C35,45%の自己収縮ひずみおよび水和生成 物エンタルピーの経時変化を示す。自己収縮ひずみとエ ンタルピー変化は材齢 24hr.の値を初期値として増分を 示している。図より, W/C35,45%ともに水和反応の進行 に伴い,自己収縮ひずみが増加し材齢7日で一定値に落



Fig.6 Procedure used to determine enthalpy change ( $\Delta H$ ) from heat flow ( $\Delta H/\Delta t$ )



Fig.7 Enthalpy change for 0.35 w/c paste



Fig.8 Enthalpy change for 0.45 w/c paste

ち着く傾向を示した。一方,水和生成物のエンタルピー 変化も材齢の進行とともに増加し,W/C35%で材齢2日, W/C45%において材齢7日で一定値に落ち着く傾向を示 した。自己収縮ひずみ(駆動力として,化学収縮と自己乾 燥)とエンタルピー変化(熱分解による2つの主な水和生 成物の変化)は材齢に伴い増加していることが分かる。ま た,W/Cが小さくなるとそれぞれの変化は大きくなるこ とも確認された。このことはセメント水和生成物の量的 な変化によるものと考えられる。

次に、Fig.10 に、セメントペーストの自己収縮ひずみ とエンタルピー変化(C-S-H+ minor hydrates とCHの熱分 解による)との関係を示す。図より、エンタルピー変化 は、水和反応度に類似して自己収縮ひずみの評価指標と して用いることができるように思われる。また、自己収 縮ひずみのメカニズムの説明にも利用できると考えら れる。既報<sup>80</sup>においても、DSCを用いてセメントペース トの水和反応度を評価したものがある。

以上より,水和反応に伴う自己収縮ひずみの増加と水 和生成物のエンタルピー変化に一定の相関性が確認で きた。このことは,セメント系材料の内部エネルギー変 化に基づく収縮モデル構築について,エンタルピーが有 効な指標になることを示すものと考えられる。



Fig.9 Average autogenous shrinkage strain and total enthalpy change measured after 1 day





# 4. まとめ

本研究の範囲内で得られた知見を以下に示す。

- 自己収縮ひずみは材齢3日まで急激に増加し,終局値 まで達した。材齢7日までにほとんどの自己収縮が 生じた。W/C35%は45%に比べて、自己乾燥の影響 を大きく受けると考えられる。
- 2) セメントペースト中の自由水の重量比率は, 材齢1日 において, W/C が35,45%でそれぞれ19%, 25%であ った。材齢3日以降は, W/C35,45%それぞれにおいて 17%,20%程度となり, 水和反応の進行により, 自由水 が消費されていることが確認できた。
- 水和生成物のエンタルピー変化(C-S-H+ minor hydrates と CH の熱分解による)の累積値は、材齢3 日まで大きく変化した。W/C35%は45%に比べて、エ ンタルピー変化は大きくなった。ほとんどのエンタ ルピー変化は材齢7日までに生じることが明らかと なった。
- 4)水和反応に伴う自己収縮ひずみの増加と水和生成物のエンタルピー変化に一定の相関性が確認できた。

このことは、セメント系材料の内部エネルギー変化に 基づく収縮モデル構築について、エンタルピーが有効 な指標になることを示すものと考えられる。

今後の課題として、W/C35%以下と45%以上について、 同様な実験を行い、結果を検討する必要がある。そして、 収縮・クリープを統一的に取り扱うことのできるモデル の検討を行う予定である。

謝辞:本研究は,筆頭著者が National Research Council Canada Institute for Research in Construction (NRC-IRC)に 特別研究員として滞在した期間(2008 年 4 月より 1 年間) に実施した研究である。ここに謝意を表する。併せて NRC-IRC 技術官 Jim Margeson 氏には実験の実施に際し, 多大なご援助を頂いた。ここに謝意を表する。

# 参考文献

- Tazawa, E. Miyazawa, S.: Influence of Cement and Admixture on Autogenous shrinkage of Cement Paste, Cement and Concrete Research, Vol.25, No.2, pp.281-287.1995
- CONCREEP-8: 8th Intl. Conference on Creep, Shrinkage and Durability of Concrete and Concrete Structures, Sept.30-Oct.2, 2008, Ise-Shima, Japan, T. Tanabe, K. Sakata, H. Mihashi, R. Sato, K. Maekawa, H. Nakamura (eds), Taylor & Francis Group, London,p.1494. 2009
- Bazant, Z.P., Li, G.-H.: Unbiased statistical comparison of shrinkage and creep prediction models, ACI Materials Journal, V. 105, No.6, pp. 610-621, Nov.-Dec. 2008
- Barrow, G.M., Physical Chemistry, 6th Edition, WCB McGraw-Hill, Boston, 910 p, 1996
- Samachandran, V.S., Paroli, R.M., Beaudoin, J.J., Delgado, A.H., Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials, William Andrew Publishing, 680 p, 2003
- Sha, W., O'Neill, E.A., Guo, Z., Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement, Cement and Concrete Research, Vol.29, pp.1487-1489, 1999
- Sha, W., Pereira, G.B., Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement paste containing metakaolin and theoretical approach of metakaolin activity, Cement and Concrete Composites, Vol.23, No. 6, pp.455-461, 2001
- Sui, T., Zeng, X., Xie, Y., Li, Z., Wei, X., Fan, L., Wen, Z., Early age cement hydration behavior by resistivity method, Journal of the Chinese Ceramic Society, V.36, No.4, pp. 431-435, April 2008

-612-