

論文 セメント硬化体の熱伝導率に関する実験的研究

岸 直哉*1・丸山 一平*2

要旨: セメント硬化体中の熱伝導率は、水和や含水率の影響を受ける。本研究では、普通ポルトランドセメント、中庸熱ポルトランドセメント、低熱ポルトランドセメントを用いて、異なる水セメント比のセメント硬化体を作製し、封緘状態における熱伝導率の時間依存性について実験的に測定した。また、これらの結果が、内在する水分の影響を受けているものと考えられたので、3つの水準について含水率をパラメータとして熱伝導率を測定したところ、熱伝導率は固体および液体の熱伝導に加え、水分移動によって生じる熱伝導があることが実験的に示され、その項について考察を行った。

キーワード: セメントペースト、含水率、熱伝導率、水分移動

1. はじめに

本検討では、セメント硬化体の熱伝導率を対象に検討を行った。コンクリートの熱伝導率は、主としてマスコンクリートにおける温度応力解析時にその値が注目されてきた。これは、温度解析では、断熱温度上昇曲線にもとづく非定常熱伝導解析が行われており、そこにコンクリートの熱伝導率が必要となるからであるが、コンクリートにおけるセメントペーストの占める割合が少ないこともあって、水和による影響は軽微とされ、その絶対値のみが議論されてきた。

一方で、近年では、高強度コンクリートを用いた比較的寸法の小さい部材の温度応力・自己収縮応力解析を行う際には、断熱温度上昇曲線ではなく、セメントの水和反応をモデル化すると同時に、熱の移動と水の移動を動じに扱うことで精度が向上する点が指摘されており^{1),2)}、この文脈において、温度と水分の連成した結果を評価できる熱伝導率の評価は、物質移動の観点からも重要であると考えられることができる。

また、近年では、長期耐久性の適切な評価においては、

中性化や塩化物の移動は、水分の移動にともなう輸送の影響が大きいことが指摘されている。このことは、水分移動について高精度化が求められていることを表しており、それゆえ、水分移動問題については湿度あるいは含水率勾配による移動問題として捉えるだけでなく、温度勾配の影響を組み込む検討もされつつある。

しかしながら、セメント硬化体の熱伝導率に関しては、定量的議論に資する研究が少ないのが現状である^{3),4),5)}。

本研究では、これらの動向を踏まえ、コンクリートのマスコンクリートの問題、および長期耐久性における水・熱移動問題を鑑みて、封緘状態におけるセメント硬化体の熱伝導率の時間依存性問題と、熱伝導率の水分依存性について検討を行うこととした。

2. 実験概要

2.1 使用材料及び調査

本実験で使用したセメントは、研究用普通ポルトランドセメント(記号N)、中庸熱ポルトランドセメント(M)、低熱ポルトランドセメント(L)、およびシリカフェーム

表-1 セメントの物性

	密度 (g/cm ³)	ブレン (cm ² /g)	ig.loss (%)	化学成分 (%mass)								
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl
普通ポルトランドセメント(N)	3.16	3110	0.64	21.8	4.49	2.90	63.9	1.84	2.26	0.20	0.38	0.007
中庸熱ポルトランドセメント(M)	3.21	3240	0.51	23.5	3.67	4.17	63.5	1.05	2.40	0.28	0.60	0.008
低熱ポルトランドセメント(L)	3.22	3470	0.71	26.3	2.65	3.04	63.3	0.71	2.42	0.16	0.32	0.004
シリカフェームセメント(SFC)	3.08	6480	0.82	32.1	3.29	2.85	56.7	0.80	2.27	0.108	0.23	0.009

*1 名古屋大学大学院 環境学研究科 博士課程前期 (正会員)

*2 名古屋大学大学院 環境学研究科 准教授 博士(工学) (正会員)

セメント (SFC) の 4 種類であり、それらの物性を表-1 に示す。

シリーズ 1 の実験では、熱伝導率の時間依存性について検討を行った。表-1 にあるセメントを用いて、N, M, L については水セメント比 0.55, 0.40, 0.30 (記号それぞれ 55, 40, 30), また、シリカフェームセメントについては、水結合材比 0.15 のみで 10×15×2cm の PET 製トレーを型枠としたセメントペーストの試験体を作製した。水セメント比 0.55 および 0.40 の試験体に関しては、ブリージングの影響がなくなるまで、打ち込み後およそ 4~6 時間まで繰り返しを行った。

試験体は作製後、20±1℃の恒温室で静置し、試験体は材齢 1 日で脱型をした後、封緘養生を行った。封緘は熱伝導率の測定面については、ポリ塩化ビニリデン製のラップフィルムを一重に巻き、その他の面はアルミ粘着テープによって行った。1つの試験体につき 6 体作製し、値は平均によって評価した。測定材齢は原則として、1, 3, 7, 14, 28, 91 日であるが、一部の試験体については材齢 91 日の測定が行われていない。また材齢 91 日で飽水状態の試験体と封緘養生試験体の熱伝導率を比較するため、一部の試験体を材齢 28 日まで水中養生を行い、それ以後は水酸化カルシウムの溶脱を防ぐため湿布養生を行った。測定方法は同様である。

シリーズ 2 の試験は、熱伝導率の含水率依存性に関する検討である。試験体は N55, L55, L30 についてシリーズ 1 と同様の方法で作製した。脱型は材齢 1 日で行い、その後は、調湿開始となる材齢 91 日まで、水酸化カルシウムの溶脱を防ぐ目的で飽和水酸化カルシウム水溶液中での養生を行った。試験体はそれぞれの調湿状態で 4 体であり、飽和含水率に対して 80%, 60%, 40%, 20% および 0% を目標とし、40±1℃の恒温室中で乾燥させた。質量計測を経時的に行い、所定の含水率に達したのち、アルミ粘着テープで試験体をシールし、20±1℃の恒温室で 3 週間静置した。これは、試験体内部での含水率分布を平均化するための処置である。また、含水率 0% の場合は 105℃における乾燥で恒量になった時点と定めた。

2.2 熱伝導率試験

測定は図-1 に示すプローブを用いた非定常細線加熱法によるボックス式プローブ計を用いた。熱伝導率は次式で表される⁶⁾。

$$\lambda = K \cdot \frac{I^2 \ln(T_2/T_1)}{V_2 - V_1} - H \quad (1)$$

ここで K , H はプローブによって決まる定数、 V_1 , V_2 はそれぞれ時間 T_1 , T_2 における熱伝対の起電力 (mV)、 I は加熱線に流す電流 (A) である。本実験では $I = 2.00(A)$ とし、測定時間は 60 秒である。対象となる熱伝導率はい

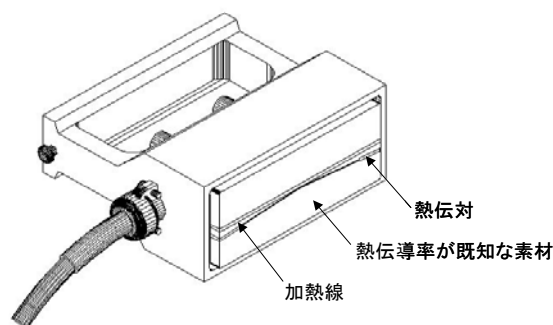


図-1 プローブの構造

ずれも 25~31℃の区間で計測したものである。

予備実験により、セメントペーストの熱伝導率はポリ塩化ビニリデン製のラップフィルムを一重に巻くことによる差異は無いことが確認されているため、試験中の過熱による水分逸散を制御する目的で、ラップフィルムを試験体とプローブの間に挟み、試験体を封緘した状態で測定を行った。

2.3 水蒸気吸着法による比表面積の測定

105℃で 24 時間乾燥させた試料をミキサーミルで微粉砕し、吸着等温線の測定を行い、BET 理論⁷⁾を用いたセメント硬化体の比表面積の測定を行った。吸着等温線は、定容法⁸⁾の蒸気吸着法 (Quantachrome 社製、Hydrosorb1000) により測定した。測定点は、5%RH から 35%RH まで 5%刻みで行った。

3. 実験結果と考察

3.1 シリーズ 1 : 熱伝導率の時間依存性

図-2, 図-3, 図-4 にセメント別の硬化過程の熱伝導率変化を示した。SFC は L のグラフに組み込んだ。

N30, SFC 以外の試験体に関しては、硬化過程の初期の段階に熱伝導率の上昇区間がある。短いもので材齢 3 日まで、長いものでは材齢 14 日までである。その後に熱伝導率は低下していく傾向にある。

特に L では W/C=0.40 が材齢 14 日から 28 日、W/C=0.30 では材齢 3 日から 7 日の間に熱伝導率の急激な低下がそれぞれ見られた。加えて、SFC は W/C=0.15 は、材齢 1 日から熱伝導率は低下している。

これらの現象から、熱伝導率の変化に及ぼす要因は 2 つ以上あるものと推察される。

固体の熱伝導率は一般に水の熱伝導率(0.59W/m/K)よりも大きいと、水和による単位体積中の固体量の増加が、熱伝導率の増加につながっているものと考えられる。特に固体の増加と含水率が多い場合は、面的に連続して熱の移動を可能とし、固体量が多いことがそれを大きくする。

しかし、水和の進行とともに内部水分が消費され、内

部に空隙が多くなると、固体・液体に占められる体積が減ることで熱伝導率が小さくなるものと推察される。さらに、固体量の増加と内部水分の減少は水の移動のしやすさを妨げる働きをするため、それらが水分移動による熱伝導率を低下させるとも考えられる。水分移動による熱伝導率については後述する。

これらの傾向によって、熱伝導率の時間的変化はある材齢で極大値をとる傾向が生ずるものと推察された。

図-2、図-3、図-4、に示すようにどのセメントにおいても材齢28日でW/C=0.30の熱伝導率が最も低くなる。これは、固体量の多いはずの低水セメント比の熱伝導率が小さいという点で、当初の予測と反したものであった。

先にも述べたように、同一のセメントペーストにおいては、水和による固体量の増大にともなう熱伝導率の上昇傾向と水和進行にともなう内部水分減少による固体・液体連続性の減少による熱伝導率減少、固体量の増加と内部水分の減少による水分移動の熱伝導率の減少という、相反する傾向によって、ピーク値を示す可能性について考察した。しかし、水セメント比の違いについて比較した場合には、固体量の多い低水セメント比において必ずしも熱伝導率が大きい傾向とはなっておらず、0.55、0.40、0.30を比較した場合にNとMの場合では、W/C=0.40でピーク値を示す結果となった。この傾向を確認するために、材齢28日における封緘試験体の熱伝導率の比較を図-5に示す。なお、このピークの傾向はLの場合は材齢14日まで継続したが、L40の14日以降に生じた減少傾向によって材齢28日ではL55を下回ってしまっている。

熱伝導率のピーク後の低下現象は、MやLの試験体に顕著に見られており、Nの試験体は比較的緩やかな低下傾向を示した。この差異を説明するメカニズムは現在のところ不明である。

参考までに図-2および図-3には、材齢91日以降における飽水試験体の熱伝導率の測定結果についても示した。ここに示されるようにいずれも封緘試験体の値よりも大きい結果となっており、含水量の違いが熱伝導率に影響を及ぼすことが定性的に確認できる。

3.2 シリーズ2：熱伝導率の含水率依存性

図-6に、熱伝導率の含水率依存性について示した。ここでは、データのばらつきも示すために平均を行わず、各調湿点毎にすべての計測値を示した。いずれの線も平行に近い形になっており、各点における絶対値は異なる値となっているものの、水分量の変化に対する熱伝導率の変化量は非常に近い。この傾向を抽出するために、図-7に質量減少量と熱伝導率の変化量の関係を示す。ここで質量減少量は質量含水率の減少量とする。ここに示

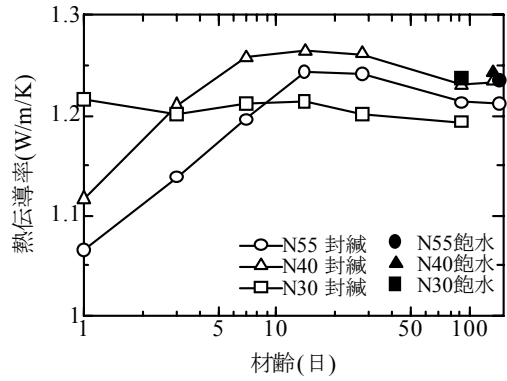


図-2 普通ポルトランドセメントの熱伝導率の時間依存性

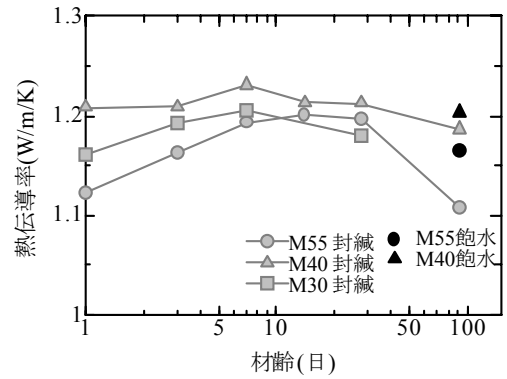


図-3 中庸熱ポルトランドセメントの熱伝導率の時間依存性

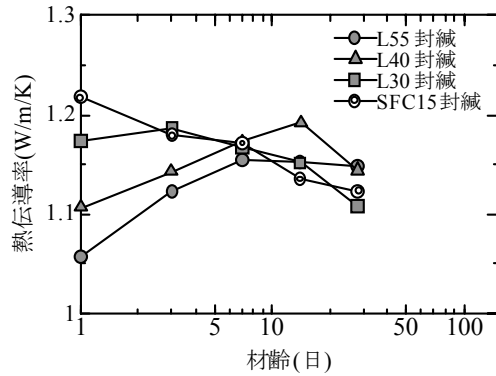


図-4 低熱ポルトランドセメントおよびシリカフェュームセメントの熱伝導率の時間依存性

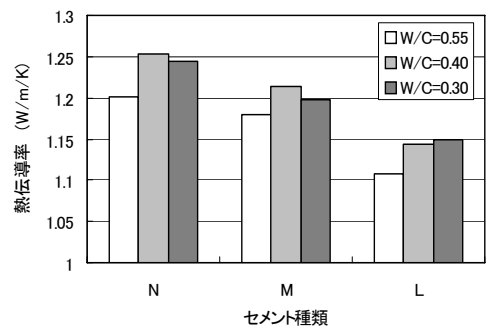


図-5 材齢28日における各セメント硬化体の熱伝導率

表-2 セメント硬化体の性質

	比表面積 (m ² /g)	密度 (g/cm ³)	質量含水率 (g/g)	体積含水率 (cm ³ /cm ³)	飽水時の熱伝導率 (W/m/K)	絶乾時の熱伝導率 (W/m/K)
N55	105	2.69	0.303	0.449	1.20	0.653
L55	156	2.73	0.309	0.458	1.04	0.511
L30	69.2	2.83	0.169	0.323	1.16	0.829

されるように、ばらつきはあるものの、全体的にはほぼ同一の傾向を持つようであることが確認できる。

また、それぞれの値に関して線形回帰を行ったところ、必ずしも原点を通るものではない傾向が示された。絶乾状態として定めた 105°C 乾燥の場合には、セメントの水和生成物のうち、たとえば、エトリンガイトやモノサルフェート、あるいは C₄AH₁₃ などアルミネート系水化合物中の水分は脱水・分解してしまっている可能性がある。また、Young らや他の多くの研究者に指摘されるように、C-S-H 中の水は、飽水状態での C_xSH_{4.0} から C_xSH_{1.3} 程度まで強く乾燥・脱水し、シラノール基の脱水も場合によっては生じるとしている⁹⁾。このことから考えると回帰線が原点を通らず、それよりも多少の水分を含む時点で原点を持つということは、一定の合理性がある。つまり、105°C 環境下で脱水する水ではあるものの、常温環境（本検討範囲では 25~31°C）においてはそれらの水は強く結合しているため、熱伝導としては固体として生じるので熱伝導を大きくする方向に働くのであるが、105°C 乾燥後では分解してしまうので、その分の熱伝導率が示されない、ということである。

以上の議論に示されるように、非常に含水率の低い部分については、C-S-H やアルミネート系水化合物の結合水は脱水可能ではあるが固体として振る舞う問題から、熱伝導率の含水率依存性を議論する上での困難さがあると考えられる。しかし、本稿ではこれらは含水率が大きい場合には大きな影響を有しないものと判断して、固相の熱伝導率は、含水率 0% 時のもので代表されるものとして、議論を進めることとした。

なお、参考としてセメント硬化体の性状を示すためにアルキメデス法によって測定したセメント硬化体の見かけの密度、比表面積、質量含水率、体積含水率、飽水時の熱伝導率、絶乾状態の熱伝導率の結果をとりまとめた。

次に、熱伝導率の含水率依存性を議論するために、セメント硬化体中の相を、固相、液相、気相にわけ、体積率に応じた加算によって、それぞれの熱伝導率が評価できるかどうかについて検討を行った。

$$V = V_{sol} + V_{liq} + V_{gas} \quad (2)$$

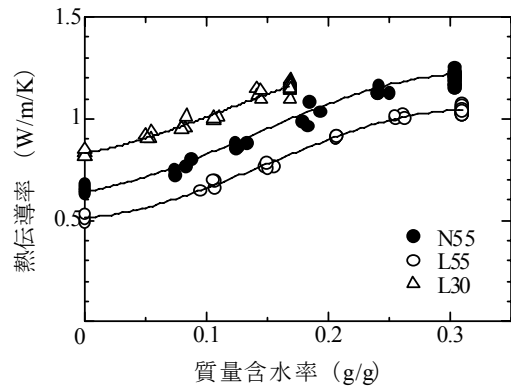


図-6 熱伝導率の含水率依存性

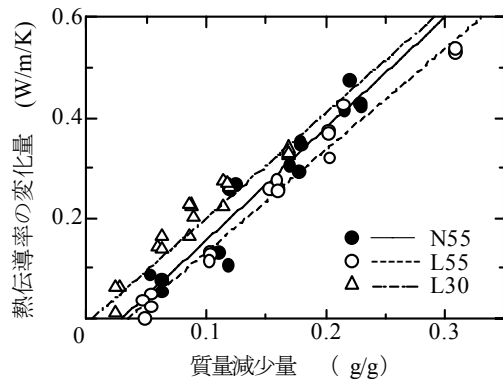


図-7 脱水量と熱伝導率の変化量の関係

$$\lambda = \frac{V_{sol}}{V} \lambda_{sol} + \frac{V_{liq}}{V} \lambda_{liq} + \frac{V_{gas}}{V} \lambda_{gas} \quad (3)$$

ここに、 V ：セメント硬化体の体積(m³)、 V_{sol} ：固相の体積(m³)、 V_{liq} ：液相の体積(m³)、 V_{gas} ：気相の体積(m³)、 λ ：セメント硬化体のみかけの熱伝導率(W/m/K)、 λ_{sol} ：固相の熱伝導率(W/m/K)、 λ_{liq} ：液相の熱伝導率(W/m/K)、 λ_{gas} ：気相の熱伝導率(W/m/K)である。

検討にあたり、飽水状態の体積含水率を空隙体積として取り扱った。また、任意の状態の含水率状態については、水以外の気相は空気に置換されているものとして取り扱い、水の密度は 1g/cm³、水の熱伝導率は 0.60W/m/K の値を採用した。空気の熱伝導率は、窒素の 0.026W/m/K の値を用いることとした。

これらの仮定を用いて実験値を整理したものが、図-

8~10である。ここに示されるように、セメント硬化体の熱伝導率は、各相の総和だけでは表現することができない。これは実験で得られた熱伝導率の中には、温度勾配によって生じる水分の移動に伴うエネルギー移動が含まれていると考えられる。そこで水分移動分の熱伝導率 λ_{trans} を次式で算出した。

$$\lambda_{trans} = \lambda - \left(\frac{V_{sol}}{V} \lambda_{sol} + \frac{V_{liq}}{V} \lambda_{liq} + \frac{V_{gas}}{V} \lambda_{gas} \right) \quad (4)$$

その寄与度は飽和状態においてもっとも大きく、L30で12.5%、N55で24.5%、L55で25.5%にも達することがわかる。これはシリーズ1で指摘した固体量の増加による水分移動の熱伝導率減少が低水セメント比で大きくなることを示唆している。

そこで、これらの温度勾配による水分移動について考察することにする。セメント硬化体中には多くの空隙があることが知られており、その中の水分について考察する場合、管束の形でモデル化する場合が多い。しかし、単位体積あたりの含水率を水蒸気吸着によって測定される比表面積で除すると平均的な吸着厚さは、飽水状態であっても $20 \sim 30 \times 10^{-10} \text{m}$ 程度である。このことを考えると、セメント硬化体中の水分は、固体表面との相互作用力を大きく受けているものと考えられ、多くが固相表面における熱毛管層流と考えても良さそうである。

そこで、式(5)をもとに水の平均吸着厚さの粘性の関係を導出することで熱による水分移動の定式化を検討する¹⁰⁾。

$$J_T = \tau \left(\frac{\rho h}{\eta} \right) \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right) \left(\frac{dT}{dx} \right) w \quad (5)$$

ここに、 J_T ：熱勾配による水分移動量($\text{g}/\text{cm}^2/\text{s}$)、 ρ ：水の密度(g/cm^3)、 h ：水膜厚さ(m)、 η ：層流における水の粘性($\text{Pa}\cdot\text{s}$)、 γ ：表面張力(N/m)、 T ：温度(K)、 w ：体積含水率(m^3/m^3)、 τ ：屈曲度である。この中の式(5)右辺の第2括弧内については、文献11)より、 $0.000157(\text{N}/\text{m}/\text{K})$ として評価した。

一方、実験結果の評価としては、式(6)の関係式を用いた。

$$q_{w,dif} = \lambda_{Dw} \cdot w \cdot \frac{dT}{dx} = J_T \cdot c \cdot T \quad (6)$$

ここで、 $q_{w,dif}$ ：熱流速($\text{J}/\text{cm}^2/\text{s}$)、 λ_{Dw} ：水分の移動に伴う見かけの熱伝導率、 c ：比熱($\text{J}/\text{g}/\text{K}$)である。

一般に、層流の粘性は層流厚さと相関がある¹²⁾。そこで、同様な観点から、今回の実験結果を平均吸着厚さと $(\eta/\tau)/\eta_0$ (η_0 ： 25°C の水の粘性で $0.00089\text{Pa}\cdot\text{s}$ とする) について整理したのが、図-11である。ここに示されるように、多少ばらつきのあるものの、水の粘性抵抗はほぼ一定で、硬化体に依存する結果となった。この実験結果は、平均吸着厚さに関する依存性が無いことから、粘

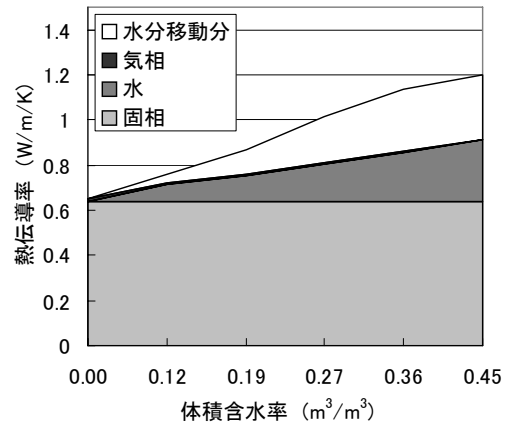


図-8 N55の熱伝導率における各相の寄与

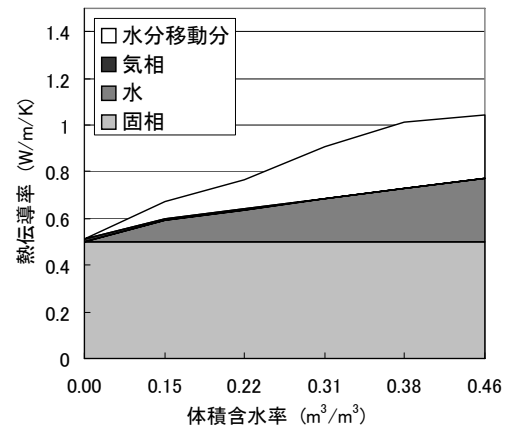


図-9 L55の熱伝導率における各相の寄与

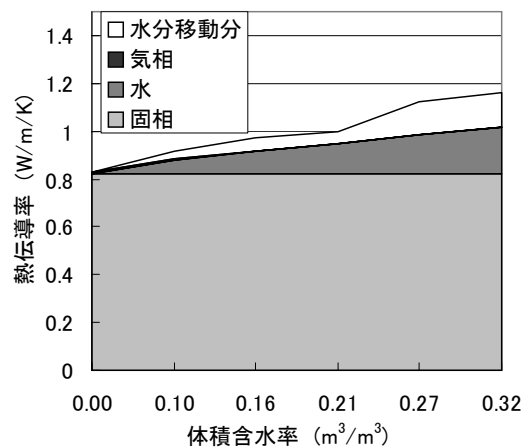


図-10 L30の熱伝導率における各相の寄与

性は一律にバルクの水の粘性と同等であると考え、屈曲度がその水の移動しやすさを支配していると考えられる。ここでいう屈曲度は、固相表面における層流の円滑さの尺度と解釈でき、表面の微細な凹凸や連続度によって決定される物理定数で $0 \sim 1$ の値を取る。今回の対象はあくまでも固相表面の層流であるので、地盤や従来の多孔物質における空隙量の関数として評価されることの多い屈曲度とは定義が異なることに注意が必要である。この屈曲度 τ は、セメント硬化体における固相の物

理的な指標との関連が期待される。そこで、今回得られた比表面積によってその相関を評価したものが図-12である。

ここに示されるように、セメント硬化体の比表面積と屈曲度は高い相関があり、比表面積が大きいほど、屈曲度は1に近づく結果になった。

以上の整理によれば、セメント硬化体中の熱勾配による水分移動は、水の表面張力の温度依存性を駆動力とし、固体表面の層流と考え、その層流における屈曲度を比表面積の関数で評価することで定量的に評価することが可能である、といえる。

本検討はわずか3例での検討であるので、今後、異なる比表面積を有する固体についても同様の検討を進めて、本仮説の妥当性を検証していきたい。

4. まとめ

セメント硬化体の熱伝導率について検討を行った。封緘状態にした若材齢からの熱伝導率は、水和の進行とともに上昇し、ピークを迎えたあとと低下する傾向を持つことがわかった。また、このピーク後の挙動は低熱セメントなどでより減少が大きくなる傾向が確認された。

これらの挙動は、セメント硬化体中の固体が連続になるにつれて熱伝導率が増加する過程と、固相間を連絡する水分量やその移動量が減少することで熱伝導率が減少する過程によって定性的に説明が可能である。

セメント硬化体の熱伝導率の含水率依存性を評価したところ、温度勾配にもとづく水分移動によってもたらされる熱伝導率の寄与が10~25%と比較的大きいことが確認された。この温度勾配による水分移動については、水の表面張力の温度依存性を駆動力とし、固体表面の層流と考え、その層流における屈曲度を比表面積の関数で評価することで定量的に評価することができるとの仮説を提案した。

参考文献

- 1) Ippei Maruyama, Masahiro Suzuki, Ryoichi Sato: Prediction of Temperature in Ultra High-Strength Concrete Based on Temperature Dependent Hydration Model, ACI SP-228, Proc. of 7th International Symposium on the Utilization of High-Strength/High-Performance Concrete, pp.1175-1186, Jun.2005
- 2) 丸山一平, ほか: 水熱連成解析にもとづく高強度マスコンクリート中の温度及び湿度分布の予測, 日本建築学会構造系論文集, No.71, Vol. 609, pp. 1-8, 2006.11
- 3) D. Campbell-Allen, and C. P. Thorne: The Thermal Conductivity of Concrete, Magazine of Concrete Research, Vol.15, No.43, pp.39-48, May.1963

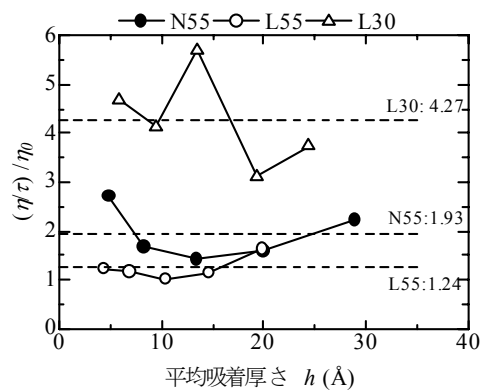


図-11 水の平均吸着厚さと $(\eta\tau)/\eta_0$ の関係

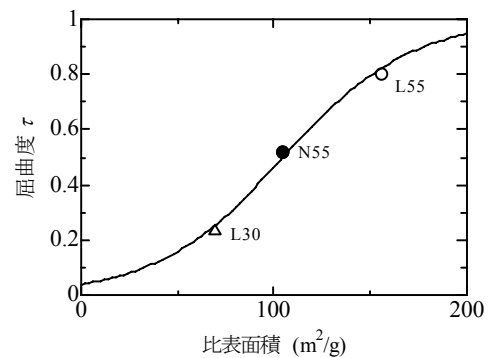


図-12 セメント硬化体の比表面積と屈曲度の関係

- 4) 徳田弘, 庄谷征実: コンクリートの熱特性値の測定と二、三の考察, 土木学会論文報告集, No.212, pp. 89-98, 1973.4
- 5) 銚井修一, 池田哲郎, 堀江悟郎: 多孔質建築材料の湿潤時熱伝導率について, 日本建築学会計画系論文報告集, 第354号, pp.11-21, 1985.8
- 6) Heally, J. J., de Grood, J. J., Kestin, J.: The Theory of the Transient Hot-Wire Method for Measuring Thermal Conductivity, Physica, 82, pp. 392-408, 1976
- 7) S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, Journal of American Ceramic Society, Vol. 60, pp. 309-319, 1938
- 8) 小野嘉夫, 鈴木勲: 吸着の化学と応用, 講談社サイエンティフィック, pp.42-46, 2003
- 9) Young, J. F., W. Hansen, Volume Relationships for C-S-H Formation Based on Hydration Stoichiometries, MMaterials Research Society Symposium Proceedings, Vol.85, pp.313-322, 1987
- 10) Derjaguin B. V., Mel'nikova M. K., in Agrophysical Problems, Leningrad: Sel'hozgiz, 1957, p.30 cited in N. V. Churaev, Liquid and Vapor Flows in Porous Bodies, Gordon and Breach Science Publishers, 1990
- 11) <http://www.iapws.org/>
- 12) Churaev N. V., Sobolev V. D., Zorin Z. M., in: Thin Liquid Films and Boundary Layers, N. Y., London, Avad Press, p. 213, 1971