

# 論文 水和反応過程におけるセメント硬化体の熱伝導率と相組成の関係

五十嵐 豪<sup>\*1</sup>・杉江 和<sup>\*2</sup>・丸山 一平<sup>\*3</sup>

**要旨:** セメント硬化体の熱伝導率は、水和反応の進行や含水率の変化によって変化する。マスコンクリートの温度ひび割れ予測の過程において部材内部の温度分布とその経時変化の数値解析をするためには、発熱量、比熱と同様に熱伝導率が必要となる。セメント硬化体の熱伝導率を汎用的に予測するには、セメントの水和反応、およびそれに伴う水和物の生成、水分の消費といったセメント硬化体の相組成と関連付けることが適切だと考えられる。本検討では、セメント硬化体の熱伝導率および相組成の経時変化を取得し、両者の関係性について各種複合則が適用できるか検討を行い、熱伝導率の経時変化の予測手法を提案した。

**キーワード:** 熱伝導率, 相組成, 複合則, 水和反応, セメント硬化体, XRD/リートベルト解析

## 1. はじめに

建築材料の熱伝導率は、近年の建築物内の温熱環境評価に必須な物性であるだけでなく、日変動・年変動する温度荷重の評価などにおいても重要な役割を果たす。また、コンクリートの熱伝導率は、上述の温度荷重の他に、マスコンクリート部材における初期のセメントの水和発熱に起因する温度ひび割れ発生評価にも不可欠な物性である。近年では、コンクリートの高強度化が進み、比較的寸法の小さい部材においても、セメントの水和発熱量が無視できない。このことは、温度応力・自己収縮応力解析を行う際に、セメントの水和反応をモデル化すると同時に、熱の移動や水の移動を同時に扱う必要が生じ、セメント硬化体の熱伝導率の経時変化の評価は、物質移動の観点からも重要であると考えられる。

コンクリートを構成する砂利、砂、セメント硬化体は、いずれも多孔な材料であり、かつ、練混ぜ時に水が利用されることからわかるように、一般的には、不飽和多孔体である。

湿った多孔体の熱伝導率の評価は、古くは Philip と de Vreis らの研究<sup>1)</sup>や Luikov の研究が挙げられ<sup>2)</sup>、本邦における建設材料および断熱材の分野においては、銚井や松本が<sup>3),4)</sup>、様々な多孔質の建築材料に対して熱伝導率評価と理論の体系化を試みている。

また、多相の熱伝導率の予測は、他分野においてもひろく必要とされている。土壌の分野においては、Woodside & Messmer が提案した直列・並列モデル<sup>5),6)</sup>を基にして、粕淵が三相系の熱伝導機構を求めようと試みている<sup>7)</sup>。岩石の分野においては、Woodside & Messmer が提案した二相状態の相乗平均モデル<sup>5), 6)</sup>を拡張させた、幾世橋と出口による三相系相乗平均モデルが提案されている<sup>8),9)</sup>。セメント化学の分野においては、坂井らが、練り混ぜ直後から、硬化過程中的セメントペーストの熱伝導率の測定および SEM による水和組織の観察を行っている<sup>10)</sup>。しかし、いずれも多相の熱伝導率機構を解明できてはいない。

著者らは、近年、粉末 X 線回折/リートベルト解析を用いて、セメントの各鉱物の反応とそこで生じる相組成を同定し、力学的性質の評価を試みている<sup>11)</sup>。

本検討では、この手法に倣い、若材齢時におけるセメント硬化体の熱伝導率および相組成の経時変化を取得し、得られた相組成からセメント硬化体の熱伝導率について各種複合則を用いて評価できるか検討を行い、簡易な予測手法の構築を試みた。

表-1 セメントの物性と化学成分

セメント種類	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	ブレン比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	ig.loss (%)	化学成分 (mass%)								
				SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cl <sup>-</sup>
N	3.16	3110	0.6	21.8	4.5	2.9	63.9	1.8	2.3	0.20	0.38	0.007
M	3.20	3210	0.8	23.3	3.8	3.9	63.3	0.9	2.4	0.30	0.35	0.000
L	3.22	3400	0.7	26.3	2.8	3.2	62.9	0.7	2.4	0.15	0.41	0.005

\*1 名古屋大学 大学院環境学研究科都市環境学専攻 日本学術振興会特別研究員 DC (正会員)

\*2 名古屋大学 工学部社会環境工学科 (学生会員)

\*3 名古屋大学 大学院環境学研究科都市環境学専攻 准教授 博士(工学) (正会員)

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料および調合

本実験では、混合材を含まない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（記号：M）、および低熱ポルトランドセメント（記号：L）を使用した。JIS R 5202, JIS R 5204 による化学分析の試験成績を表-1 に示す。これらのセメントを水セメント比 0.40, 0.55（記号：40, 55）のセメントペーストとしてブリーディングがなくなるまで練り返しを行ってから、10×15×2cm の PP 製のディスプレイトレーに打設した。練混ぜにはオムニミキサを使用し、注水後に 3 分、掻き落しを行った後に更に 3 分練混ぜた。試験体は打設直後から、ポリ塩化ビニリデン製のラップフィルムで覆い、チャック付のアルミ袋に密閉することで、封緘を施し、20 ±1℃の恒温室に静置した。

### 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 Kemtherm QTM-D3（京都電子工業製）を用いた。熱伝導率は、式(1)により得られる。

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

ここで、 $\lambda$ ：セメント硬化体の熱伝導率 (W/(m・K))、 $K$ 、 $H$ ：プローブによって決まる定数、 $V_1$ 、 $V_2$ ：それぞれ、時刻  $T_1$ 、 $T_2$  における熱電対の起電力 (mV)、 $I$ ：加熱線に流す電流 (A) である。本実験では、 $I=2.00A$  とし、測定時間は 60 秒である。

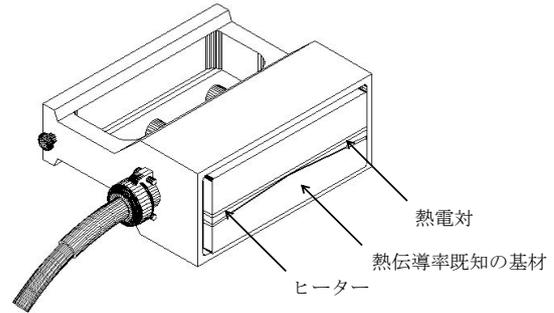


図-1 プローブの構造

前節における試験体を、測定時にトレイから取り出し、ポリ塩化ビニリデン製のフィルムで覆い、打設時における底面を上向きにし、プローブを載せて測定を行った。フィルムは、測定中の加熱による水分逸散を制御するためであり、測定値に影響を与えないことを予備実験により確認している。

なお、試験体の練り置き中は、測定時にトレイにセメントペーストを取り出し、フィルムで覆い、上面から測定を行った。

測定値は、5 体の平均値として整理した。

### 2.3 XRD/リートベルト解析

粉末 X 線回折の測定は、D8 ADVANCE (Bruker AXS 製) により、水和停止を行った 11%RH 乾燥状態の粉末試料に内部標準試料として  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を内割で 10mass% 混合して、X 線源 Cu-K $\alpha$ 、管電圧 40kV、管電流 40mA、走査範囲  $2\theta=5\text{-}65^\circ$ 、ステップ幅：0.02°、スキャンスピード：

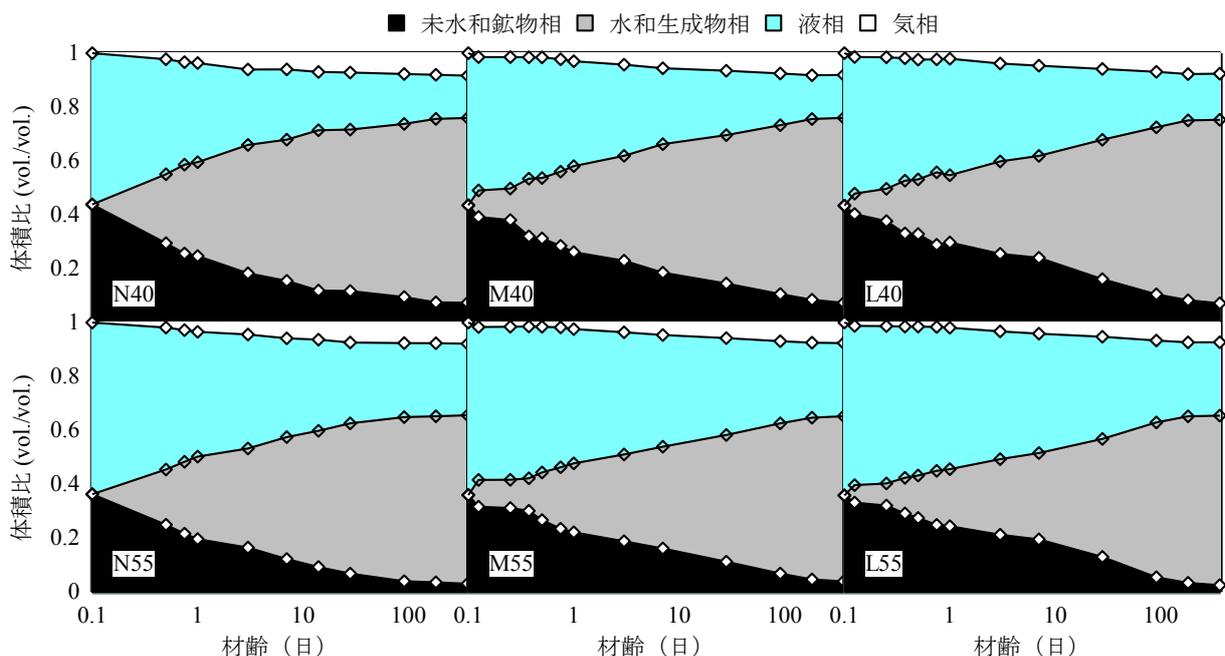


図-2 封かん状態のセメント硬化体の相組成の経時変化

0.5°/min.の条件で行い、ソフトウェア TOPAS ver.4.2 (BrukerAXS 製)によりリートベルト解析を行った。定量に際しては、 $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$ ,  $MgO$  (M), Free-Lime,  $CaCO_3$  ( $\bar{C}$ ),  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  ( $\bar{C}SH_2$ ),  $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$  ( $\bar{C}SH_{0.5}$ ),  $Ca(OH)_2$  (CH),  $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$  (AFt),  $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$  (AFm) の各セメント鉱物・水和生成物および内部標準試料として分析試料に混合した  $\alpha-Al_2O_3$  (10mass%混合)を定量対象とした。非晶質量は内部標準  $\alpha-Al_2O_3$  の定量値から式(2)に従い算出した。

$$A = \{100 \times (S_R - S)\} / \{S_R \times (100 - S) / 100\} \quad (2)$$

ここで、 $A$ : 非晶質量 (%),  $S$ :  $\alpha-Al_2O_3$  の混合率 (%),  $S_R$ :  $\alpha-Al_2O_3$  の定量値 (%)である。

セメントの各鉱物の反応率や相組成を評価するにあたり、既報と同様にして<sup>12)</sup>、各乾燥状態における  $H_2O/Ca$  モル比を考慮した上で評価した。得られた封かん状態におけるセメント硬化体中の相組成の経時変化について図-2に示す。なお、本検討では、得られた相組成について、未水和鉱物相、水和生成物相、液相、気相の四相に分類して表現した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 セメント硬化体の熱伝導率の経時変化

セメント硬化体の熱伝導率の経時変化について図-3に示す。図に示されるようにセメント硬化体の熱伝導率は、すべてのパラメータについて、材齢7日付近まで増加を示したのち、停滞する傾向を示した。また、材齢28日以降は頭打ちとなり、一部は低下に転じることが確認できる。水セメント比の違いに着目すると、セメント硬化体の熱伝導率は、 $W/C=40\%$ のほうが、 $W/C=55\%$ よりも高い傾向が確認された。また、セメント種類の違いに着目すると、セメント硬化体の熱伝導率は、NとMがほぼ同じで、Lが低い傾向を示した。ここで、既報<sup>13)</sup>に示した同一調査における各種セメント鉱物の平均水和反応率(以下、水和率)と比較したものについて図-4に示す。図に示されるように、セメント硬化体の熱伝導率は、水和率に対して  $W/C=40\%$ のほうが  $W/C=55\%$ よりも大きい、セメント種類によって異なる曲線になることから、定性的な傾向が異なることが確認できる。このことから、水和反応過程における熱伝導率の増加傾向は、水和率だけで一意に決定されるものではなく、水和反応による固相の増加、液相の減少、気相の増加といった相組成の変化について着目する必要があるといえる。

#### 3.2 セメント硬化体の熱伝導率と相組成の関係

前節で得られたセメント硬化体の熱伝導率の経時変化について、相組成による既往の複合則によって評価できるか検討を行った。検討した複合則は、相加平均型であ

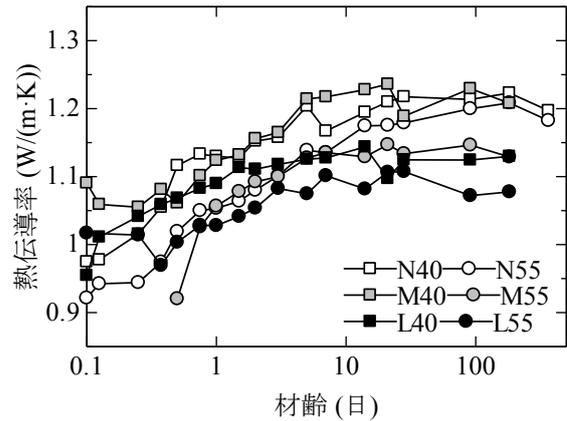


図-3 熱伝導率の経時変化

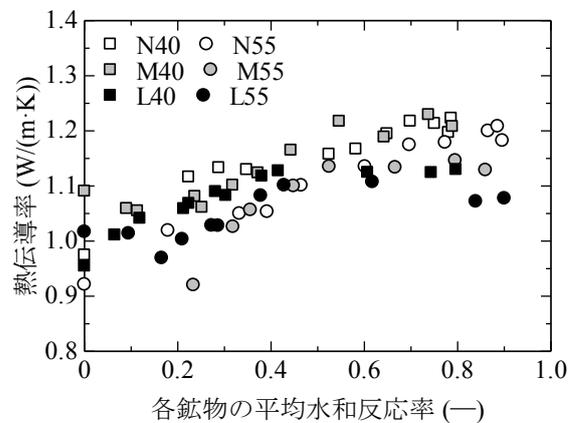


図-4 熱伝導率の経時変化

る並列モデル、調和平均型である直列モデル、Woodside & Messmer の提案した直列・並列モデル(以下、W&Mモデル)<sup>5)</sup>、出口らの提案した相乗平均モデル(出口モデル)<sup>9)</sup>の4つである。それぞれのモデルの方程式(3)~(6)を以下に示す。

$$\lambda = V_s \lambda_s + V_l \lambda_l + V_g \lambda_g \quad (3)$$

$$\lambda = \frac{1}{\frac{V_s}{\lambda_s} + \frac{(V_l + V_g)^2}{(V_l \lambda_l + V_g \lambda_g)}} \quad (4)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \lambda &= \frac{a}{\frac{d}{\lambda_s} + \frac{1-d}{\lambda_l}} + b \lambda_s + c \cdot \frac{(V_l \lambda_l + V_g \lambda_g)}{(V_l + V_g)} \\ a + b + c &= 1, \quad ad + b = V_s, \quad b \dots 0.97 \end{aligned} \right. \quad (5)$$

$$\lambda = \left( \frac{1}{V_s} \right)^{\frac{V_g}{V_s + V_l}} \cdot [V_s \lambda_s + (1 - V_s) \lambda_l]^{V_s} \cdot \lambda_l^{V_l} \cdot \lambda_g^{V_g} \quad (6)$$

ここで、 $V_s$ : 固相の体積比 (vol./vol.),  $V_l$ : 液相の体積比 (vol./vol.),  $V_g$ : 気相の体積比 (vol./vol.),  $\lambda_s$ : 固相の熱伝導率 (W/(m·K)),  $\lambda_l$ : 液相の熱伝導率 (=0.6W/(m·K)),

$\lambda_g$ : 気相の熱伝導率 (=0.026W/(m·K)),  $a\sim d$ : 定数である。

固相, 液相, 気相の三相で上式に示された各モデルを用いて複合則評価を試みた。固相の熱伝導率を一定としたのは, 図-3 のセメント硬化体の熱伝導率の経時変化の範囲から, 未水和鉱物相, 水和生成物相を分離評価しなくても, モデルの適用性の大きな傾向については把握できると判断したためである。なお, 気相の熱伝導率は, 固相, 空隙相の二相の直列モデルと W&M モデルに対して, 空隙相を液相と気相の二相の並列モデルとして考慮した。これは, 気相を直列で考慮した場合, 断熱状態となり, 実現象とかけ離れた仮定となるためである。

評価の手順は, セメント硬化体の熱伝導率の実験値から, 液相および気相の寄与分を差し引く。得られた固相の熱伝導率の寄与分について, すべてのプロットにおける平均値を固相の熱伝導率とする。同定された固相の熱伝導率および, 液相, 気相の熱伝導率を用いて, セメント硬化体の熱伝導率の推定を行い, 実験値と比較する。

各複合則において同定された固相の熱伝導率を表-2 に示し, 得られた固相の熱伝導率を用いて推定されたセメント硬化体の熱伝導率と実験値との比較を図-5 に示す。図に示されるように, 並列モデルおよび W&M モデルは, 直列モデルおよび出口モデルと比べて, 決定係数が高いことから複合モデルとして適していることが確認できる。

この結果は, セメント硬化体の熱伝導が固相および液相それぞれを並列に伝わる(並列モデル)部分が主を占め, 固相と液相の両方を直列に伝わる(直列モデル)部分は, あまり生じないためだと考えられる。これは, セメント硬化体の骨格が固相によって形成されることから妥当だといえる。

また, 出口モデルで推定できなかった理由については, セメント硬化体中の水分が岩石と比較して大きいことから, 相乗平均式における寄与率が高くなり, 測定精度が影響してうまく回帰できなかつたと考えられる。

### 3.3 四相並列モデルによる熱伝導率予測

前節では, 各種複合則についてセメント硬化体の熱伝導率予測に適用可能性について検討を行った。本節では, 簡易かつある程度の精度が得られた並列モデルを用いて, より精度よく熱伝導率予測を行うことを目的として, 固相を未水和相と水和物相に分離し, 未水和鉱物相, 水和生成物相, 液相, 気相の四相でセメント硬化体の熱伝導率予測を試みた。検討したモデルの方程式を以下に示す。

$$\lambda = V_c \lambda_c + V_h \lambda_h + V_l \lambda_l + V_g \lambda_g \quad (7)$$

ここで,  $V_c$ : 未水和鉱物相の体積比 (vol./vol.),  $V_h$ : 水和生成物相の体積比 (vol./vol.),  $\lambda_c$ : 未水和鉱物相の熱伝導率 (W/(m·K)),  $\lambda_h$ : 水和生成物相の熱伝導率 (W/(m·K)) である。

表-2 固相の熱伝導率の回帰結果

モデル	固相の熱伝導率 $\lambda_s$ (W/(m·K))
並列モデル	1.54
直列モデル	5.81
W&M モデル	1.58
出口モデル	3.04

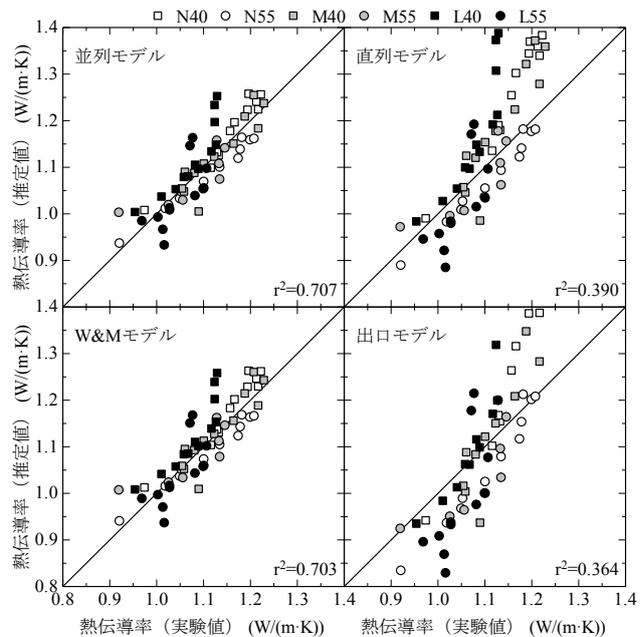


図-5 実験値と予測値の比較 (各種モデルの比較)

表-3 四相並列モデルの回帰結果

未水和鉱物相の熱伝導率 $\lambda_c$ (W/(m·K))	水和生成物相の熱伝導率 $\lambda_h$ (W/(m·K))
1.53	1.51

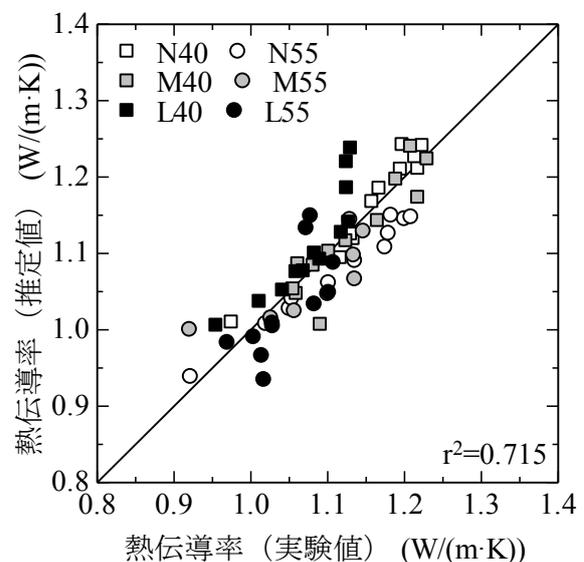


図-6 実験値と予測値の比較 (四相並列モデル)

前節と同様にして、固相の寄与分を算出して、重回帰分析を行い、未水和鉱物相と水和生成物相の熱伝導率を同定し、その結果を用いてセメント硬化体の熱伝導率を推定した。同定された未水和鉱物相と水和生成物相の熱伝導率を表-3 に示し、得られた熱伝導率を用いて推定されたセメント硬化体の熱伝導率と実験値との比較を図-6 に示す。表に示されるように、未水和鉱物相に比べて、水和生成物相のほうが、値が若干、小さい結果となった。これは、一般に固体が水の値よりも大きな値をとることから、水が結合水となった水和生成物は、もとの鉱物よりも熱伝導率が低下すると推察される。

推定結果の精度について考察するために、推定値の経時変化を実験値と比較したものをセメント種類別にそれぞれ、図-7、図-8、図-9 に示す。

図に示されるように、水セメント比の違いに着目すると、W/C=40%のほうが、推定精度が高く、W/C=55%は、実験値よりも低めに見積もる傾向が確認された。これは、空隙水の状態について詳細な検討を行う必要がある可能性を示唆する。C-S-H 表面は親水性を有していることから、セメント硬化体中の空隙水の一部は C-S-H 表面に吸着されているが、この吸着水がセメント硬化体中の熱の伝導においてどのようにふるまうかは現在のところ不明である。熱伝導は電子の移動や格子振動の伝達により生じることから考えると、C-S-H 表面で強い吸着を受けている吸着水のほうがエネルギー的に安定であり、結合水と同様に、熱の伝導性が上がると考えられる。このことから、内部相対湿度の予測を含めてセメント硬化体の脱着等温線から空隙水を吸着水と自由水に分離評価することで推定精度が向上する可能性が推察されるが、今後の課題としたい。

セメント種類の違いに着目すると、L の材齢 28 日以降の熱伝導率の増加の停滞および低下をうまく再現できずに、高めに見積もる傾向が確認された。これは、水和反応が進行しているにも関わらず、熱伝導率の増加が頭打ちになっているためである。このことは、材齢後期において活発化してくるピーライトの反応による相組成の変化は、反応前後で熱伝導率においてはバランスしており、見かけ上、熱伝導率の変化には寄与していない可能性を示唆する。

#### 4. 結論

本検討では、各種ポルトランドセメントを用いたセメント硬化体の熱伝導率と相組成の経時変化を取得し、セメント硬化体の相組成から熱伝導率を簡易に予測する複合則の構築を試みた。得られた知見を以下に示す。

1) セメント硬化体の熱伝導率は、材齢初期において増加傾向を示し、材齢 28 日以降は頭打ちとなり、一

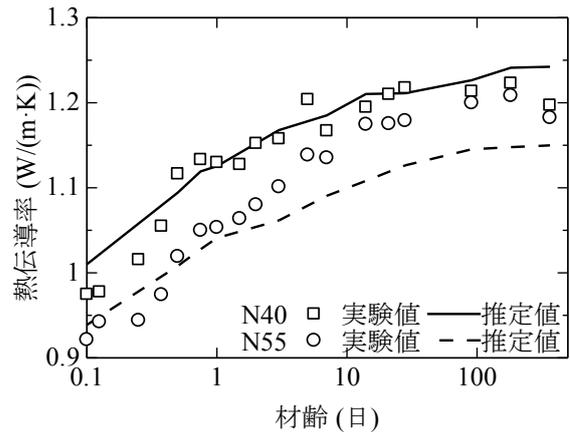


図-7 熱伝導率の経時変化 (N)

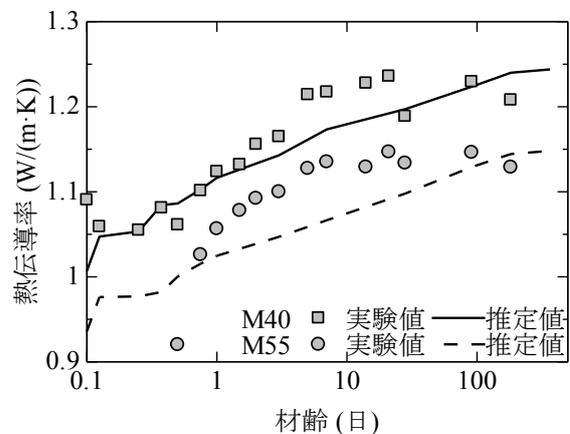


図-8 熱伝導率の経時変化 (M)

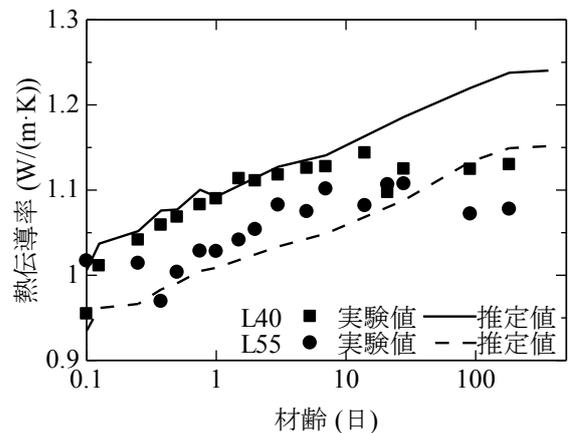


図-9 熱伝導率の経時変化 (L)

部は低下に転じる。

- 2) セメント硬化体の熱伝導率は、W/C=55%に比べて、W/C=40%のほうが大きい。
- 3) 並列モデルを基礎とした複合則を用いると、水和反応の進行によるセメント硬化体の熱伝導率の増加および水セメント比の違いをおおむね再現できる。
- 4) セメント硬化体の熱伝導率の複合則による評価は、

空隙水を自由水と吸着水に分離することで精度が向上する可能性を示した。

- 5) ビーライトの反応による相組成の変化は見かけ上、セメント硬化体の熱伝導率の変化に寄与しない可能性を示した。

#### 参考文献

- 1) Philip, J. R., and De Vries, D. A.: Moisture Movement in Porous Materials under Temperature Gradient, Trans. Amer. Geophys. Union, Vol.38, pp. 222-232, 1957
- 2) Luikov, A. V. and Mikhailov, Yu. A.: Theory of Energy and Mass Transfer, Prentic Hall, Englewood Cliffs, 1961
- 3) 堀江悟郎, 池田哲郎, 銚井修一: 湿り材料の熱伝導率とその測定法について, 日本建築学会近畿支部研究報告集. 計画系, Vo.18, pp.73-76, 1978.5
- 4) 松本衛, 銚井修一, 山本雅洋: 定常法による湿潤壁体の熱伝導率測定について, 日本建築学会近畿支部研究報告集. 計画系, Vol.24, pp.161-164, 1984.6
- 5) Woodside, W., Messmer, J.H.: Thermal conductivity of porous media. I. Unconsolidated sands, Journal of Applied Physics, Vol.32, No.9, pp.1688-1699, 1961.9
- 6) Woodside, W., Messmer, J.H.: Thermal conductivity of porous media. II. Consolidated Rocks, Journal of Applied Physics, Vol.32, No.9, pp.1699-1706, 1961.9
- 7) 粕淵辰昭: 土壌の熱伝導機構に関する諸問題, 農業気象, Vol.29, No.3, pp.201-207, 1973.12
- 8) 幾世橋広: 三相系物体の有効熱伝導率, 熱物性, Vol.8, No.1, pp.17-24, 1994.1
- 9) 出口衛, 幾世橋広, 榎本兵治: 三相系相乗平均モデルに基づいた相関式の導出と多孔質岩石の有効熱伝導率の解析-多孔質岩石の熱伝導率に関する研究(第2報)-, 資源と素材, Vol.111, No.14, pp.1007-1013, 1995.12
- 10) 蓑巖, 坂井悦郎, 伏井康人: 低水分体比における水硬性物質の熱伝導率と水和組織の変化, セメント技術年報, Vol.40, pp.43-46, 1986
- 11) 五十嵐豪, 丸山一平, 普通ポルトランドセメントを用いたセメント硬化体の相組成と力学的性質の関係, 日本建築学会構造系論文集, Vol.76, No.660, pp.213-222, 2011.2
- 12) 丸山一平, 松下哲郎, 野口貴文, 細川佳史, 山田一夫: エーライトおよびビーライトの水和反応速度に関する研究—ポルトランドセメントの水和機構に関する研究 その1—, 日本建築学会構造系論文集, Vol.75, No.650, pp.681-688, 2010.4
- 13) 五十嵐豪, 丸山一平, 各種ポルトランドセメント硬化体の比表面積と水和反応との関係, セメント技術大会講演要旨, Vol.65, pp.20-21, 2011.5