

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2009～2011

課題番号：21686052

研究課題名（和文）

化学熱力学に立脚したセメント系材料の水和・硬化・体積変化の体系化

研究課題名（英文）

Systematization of hydration and resultant physical properties of hardened cement paste from a thermodynamic approach

研究代表者

丸山 一平 (Ippei MARUYAMA)

名古屋大学・環境学研究科・准教授

研究者番号：40363030

研究成果の概要（和文）：

本研究では、個別事象として捉えられてきたセメント系材料の水和、硬化（強度の増進・変化）、体積変化（ヤング率、線膨張率、収縮、クリープ）について、これらの現象を熱力学上の平衡論と速度論の立場から解釈し、熱力学的物性値に基づくセメント系材料の硬化・体積変化に関わる物性評価モデルを構築することを目指した。本研究では、XRD/Rietveld 解析を中心として、各種ポルトランドセメント、水セメント比、養生温度の異なるセメントの水和反応率と相組成に関するデータを整備した。それと同時に、ヤング率、ポアソン比、圧縮強度、水蒸気吸着等温線と比表面積、熱伝導率のデータを整備し、化学反応と物性値を関連づけるデータを整備した。これらを元に反応速度モデルを開発し、また、相組成、相組成から各種物性を予測するモデルを構築し、セメントの反応をベースとした物性予測モデルを提案した。

研究成果の概要（英文）：

In this research, cement hydration system, hardening process of hardened cement, and volume change phenomenon such as Young's modulus, Poisson's ratio, drying shrinkage thermal expansion coefficient, creep, are evaluated from a thermodynamic approach. For this purpose, degree of hydration of each minerals in cement, phase composition of cement paste with different cement, w/c ratio, and curing condition are collected experimentally and at the same time, compressive strength, Young's modulus, Poisson's ratio, vapor sorption isotherm, thermal expansion coefficient, autogenous shrinkage, drying shrinkage, tensile creep, and heat conduction are measured. As the rate problem, rate of hydration model for Portland cement is proposed based on the above mentioned experimental data, and phase composition model is also proposed. In addition, physical properties of hardened cement paste is evaluated from phase composition of hardened cement paste, life span simulation system based on cement hydration is developed. In future study, interaction between aggregate and cement paste is discussed and modeled for concrete engineering problem.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	11,100,000	3,330,000	14,430,000
2010年度	8,400,000	2,520,000	10,920,000
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
総計	20,800,000	6,240,000	27,040,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：建築構造・材料

キーワード：コンクリート工学，セメント化学

1. 研究開始当初の背景

近年、建築物の長期の構造挙動評価の目的で、セメントの水和反応から、コンクリートの物性評価を実施する数値解析モデル等が多々提案されつつある。また、セメント系材料分野では、地質学分野で広く利用されてきた熱力学平衡モデルを応用すべく、セメントに関連する鉱物についての熱力学平衡定数が整備する動きが欧州を中心として存在していた。

こうした動きが成熟期に向かうと、セメントの反応速度に関するデータの整備と、硬化したセメントペーストの物性を予測し、骨材との相互依存を考慮した形でコンクリートの物性やコンクリート構造物の力学的物性の経時変化を予測することで、ライフサイクルシミュレーションの予測がより、統合的で、かつ精緻なものになると発展すると期待される。しかしながら、こうした反応したセメント硬化体の物性とセメントの相組成の関係、速度論に関する検討は、多くの労を有するためにあまり行ってきていない。建築材料分野におけるコンクリート工学的観点からは、これらのデータを整備することで、より高精度な評価システムを構築することが可能となる。

2. 研究の目的

本研究では、背景を踏まえ、セメントの反応速度モデルを構築するのに資するデータの整備、セメントペーストの相組成と各種物性に関するデータを配備し、セメントの反応を核としたコンクリートの物性の経時変化を精緻に予測するシステムの骨格を作ることとを目的とした。

3. 研究の方法

研究の方法は、さまざまな水セメント比、養生温度、乾燥条件、を与えたセメント硬化体の物性（強度、ヤング率、ポアソン比、熱伝導率、線膨張係数、乾燥収縮、吸着等温線、水分移動係数等）がどのようになるか、およびそのときのセメントペーストの化学的状態がどのようになっているかを XRD/Rietveld 解析および TG-DTA を主として評価し、相組成と物性間の関連付けを行うこととした。

4. 研究成果

4. 1 乾燥収縮メカニズムの解明

セメント硬化体の体積変化メカニズムとして、新しく Hydration Pressure Theory を提

案し、従来モデルでは説明が困難であった、ヒステリシス上の体積変化についても、適切な評価ができるようになった。本モデルは、セメント硬化体の乾燥収縮が、水和生成物表面と水の相互作用力によって決定し、統計的吸着水厚さ、セメント硬化体の比表面積、体積弾性率によってセメント硬化体の収縮が一意に定まることを理論と実験の両者により示した（図1）。また、この理論にもとづき、経験工学的成果物である収縮低減剤の作用メカニズムについても明らかにした。また、高炉スラグ微粉末を用いた場合には、セメント硬化体の親水性が増加することで収縮しやすくなることも併せて示した（図2）。

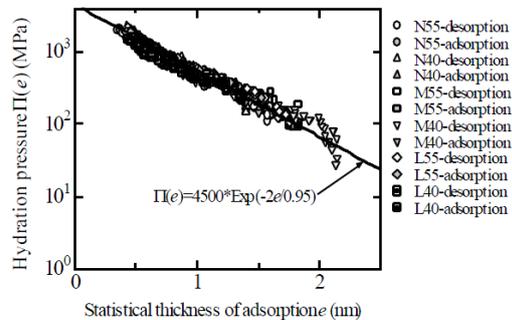


図1 セメント硬化体中の収縮駆動力 (Hydration pressure) と統計的吸着厚さ (Statistical thickness) の関係。収縮駆動力は、吸着・脱着プロセスにかかわらず、また、セメント種類は水セメント比にかかわらず、統計的吸着厚さで評価できる。

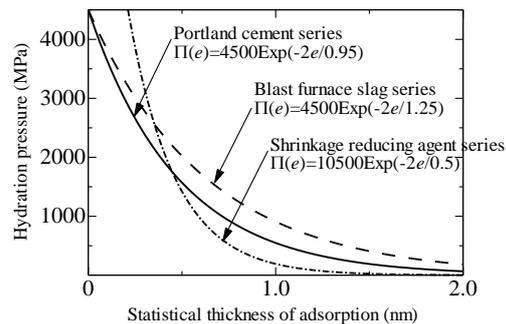


図2 普通ポルトランドセメントペースト、収縮低減剤を混和したペースト、および高炉スラグ微粉末を用いたペーストの水和圧曲線

4. 2 若材齢体積変化挙動

若材齢セメント硬化体の体積変化として、マスコンクリートに生じる温度履歴を模擬した温度履歴と、それに温度パルスを加算する

ことによって、温度ひずみと自己収縮の成分分離を行う実験を行った。その結果、高炉スラグ微粉末を用いた場合には、線膨張係数の経時変化によって生じる温度ひずみという新たな現象(図3)を発見し、この温度ひずみが自己収縮と同等以上に生じるために、ひび割れ危険性が大きくなることを実験的に示した。さらに、この線膨張係数の経時変化が含水率と大きな相関を有し、乾燥が大きくなると線膨張係数が大きくなることを実験により示した。このことに基づき、高炉スラグ微粉末のひび割れ危険性を制御する目的で、含水軽量骨材を用いることで、セメントの水和反応によって生じる自己乾燥を防止し、結果として線膨張係数の経時的な増加を抑制することも発見した(図3)。

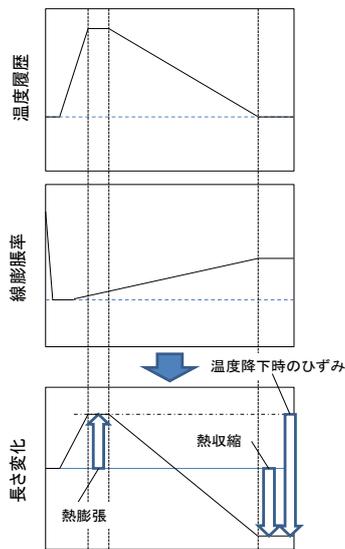


図3 温度履歴と線膨張係数の経時変化によって生じる収縮メカニズムの概念図

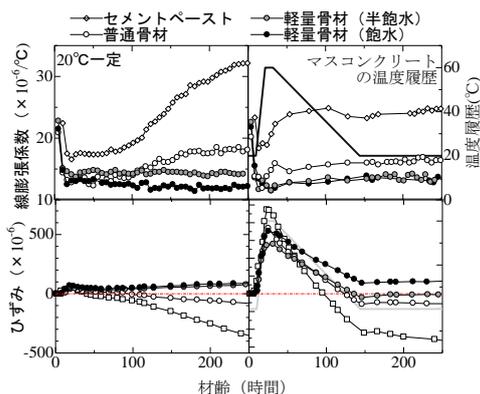


図4 含水軽量骨材による線膨張係数経時変化の制御結果

4.3 セメントの水和データの整備と水和反応モデルの開発

近年、セメントのような多相の結晶がある系に、結晶構造精密化の手法を応用して、相の定量評価を行う XRD/リートベルト法の適

用が一般化しつつある。本研究では、この手法を用いて、異なる鉱物組成のポルトランドセメントを用い、異なる養生条件、水セメント比に関するセメントの反応率の経時変化データを取得して、水和反応速度モデルを構築した(図5)。また、同時に定量した水和物相の状態を考慮して、相組成モデルもあわせて提案した(図6)。

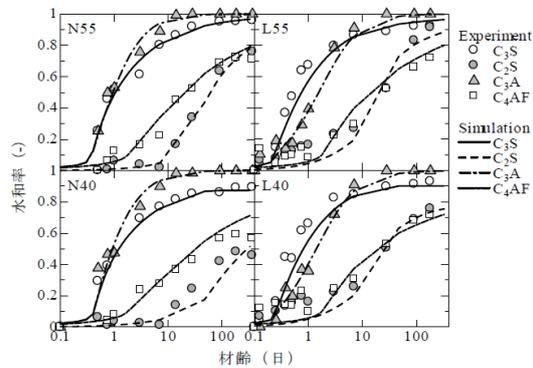


図5 W/C=0.55 および 0.40 の異なるポルトランドセメントの各鉱物の反応率と提案した水和反応速度モデルによる反応率予測結果

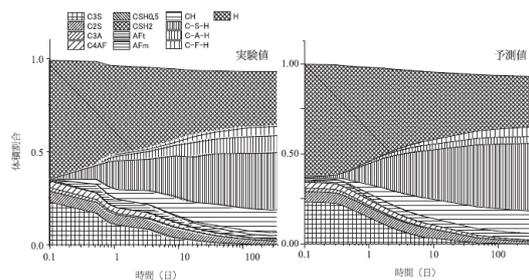


図6 セメント硬化体の相組成の経時変化の実験値(左)と解析による予測値(右)の比較

4.4 相組成と各種物性の関係

セメント硬化体の反応および相組成を同定するとともに、各種物性値を取得し、Powersの提案したゲルスペース比をベースとして、各種物性の予測が可能かどうかを検討した。その結果として、強度(図7)、ヤング率(図8)、ポアソン比(図9)、水蒸気 BET 比表面積(図10)、任意材齢(図11)・温度(図12)に対応した吸着等温線を評価可能な枠組みを構築した。

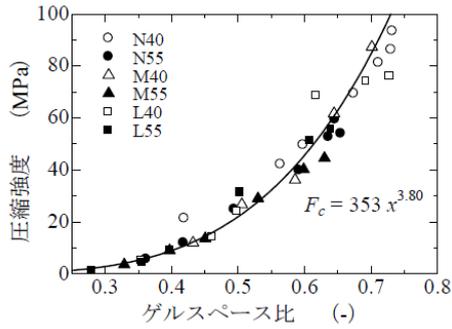


図7 ゲルスペース比とさまざまなセメントペーストの圧縮強度の関係

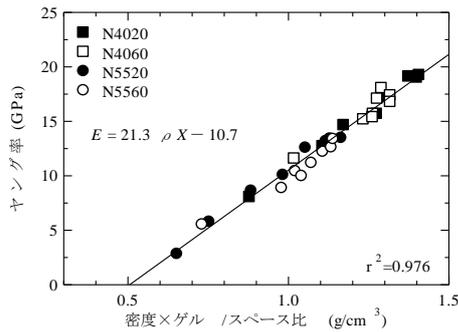


図8 ゲルスペース比×密度とさまざまなセメントペーストのヤング率の関係

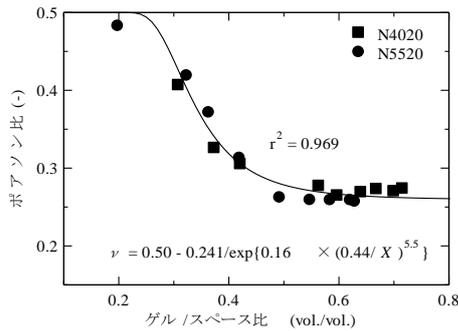


図9 ゲルスペース比とポアソン比の関係

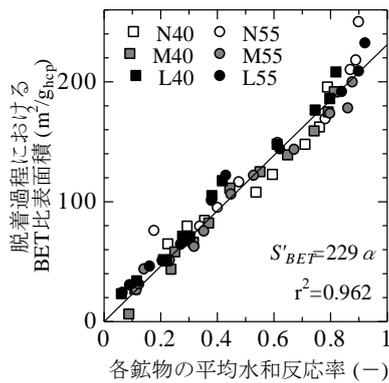


図10 平均水和反応率と水蒸気BET比表面積の関係

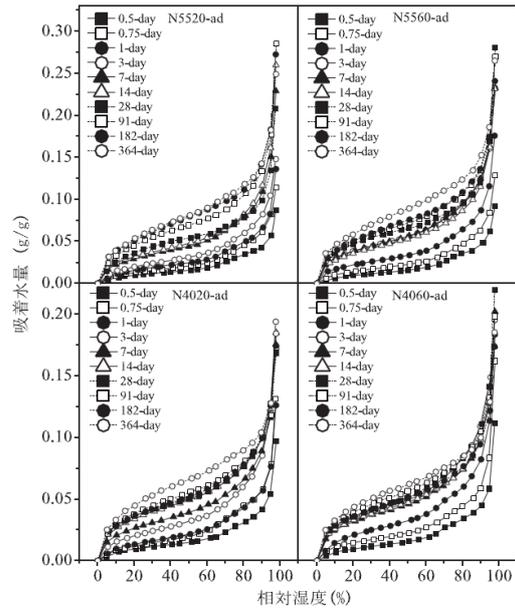


図11 各材齢におけるセメント硬化体の吸着等温線

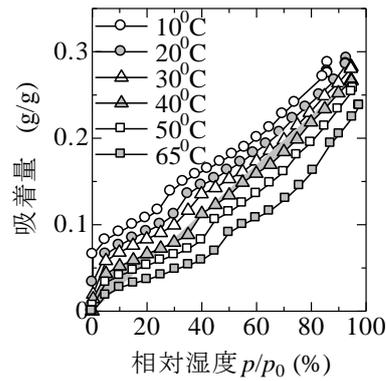


図12 セメント硬化体の脱着線の温度依存性

4. 5 長期物性評価システムの構築

セメントの水和モデル, 相組成に基づく物性予測モデル, 骨材との相互作用に関する工学的モデルを水熱連成解析システム内に実装することで, 部材内の時間・空間的なコンクリート強度の変化を予測可能とした。今後、骨材との相互作用問題について、体積変化および強度・剛性評価について精査することで、鉄筋コンクリート構造物のライフスパンシミュレーションに資する材料モデルが構築できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 39 件)

- 1) I. Maruyama, A. Teramoto: Impact of time-dependant thermal expansion coefficient on the early-age volume change in cement pastes, *Cement and Concrete Research*, Vol. 41, pp. 380-391, 2011
 - 2) I. Maruyama, Origin of Drying Shrinkage of Hardened Cement Paste: Hydration pressure, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol. 8, No. 2, pp.187-200, 2010.6
 - 3) 丸山一平, 五十嵐豪: 高経年化した部材中のコンクリート強度予測手法の提案, *日本建築学会構造系論文集*, No. 673, pp. 323-332, 2012.3
 - 4) 寺本篤史, 五十嵐豪, 丸山一平: 温度履歴を受ける各種ポルトランドセメントペーストの若材齢体積変化, *日本建築学会構造系論文集*, No. 672, pp. 153-159, 2012.2
 - 5) 丸山一平, 高松伸之, 堀口直也: セメント系サイディングの湿度に依存する面内ひずみ予測, *日本建築学会構造系論文集*, No. 669, pp. 1891-1896, 2011.11
 - 6) 丸山一平, 五十嵐豪, 岸直哉: セメント硬化体中の水分移動に関する基礎研究, *日本建築学会構造系論文集*, No. 668, pp. 1737-1744, 2011.10
 - 7) 丸山一平, 五十嵐豪: セメント硬化体の水蒸気吸着等温線モデル, *日本建築学会構造系論文集*, No. 664, pp. 1033-1042, 2011.6
 - 8) 丸山一平, 五十嵐豪: ポルトランドセメントの水和反応と水蒸気吸着試験による硬化体の比表面積, *日本建築学会構造系論文集*, No. 663, pp. 865-873, 2011.5
 - 9) 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*, No. 660, pp. 213-222, 2011.2
 - 10) 堀口直也, 五十嵐豪, 丸山一平: セメント硬化体のヤング率およびポアソン比の相対湿度依存性, *日本建築学会構造系論文集*, No. 660, pp. 231-236, 2011.2
 - 11) 丸山一平, 松下哲郎, 五十嵐豪, 野口貴文, 細川佳史, 山田一夫: アルミネート相およびフェライト相の水和反応に関する研究—ポルトランドセメントの水和機構に関する研究 その2—, *日本建築学会構造系論文集*, No. 659, pp. 1-8, 2011.1
 - 12) 丸山一平, 岸直哉: 異なる温度におけるセメント硬化体の乾燥収縮挙動, *日本建築学会構造系論文集*, No. 659, pp. 31-36, 2011.1
 - 13) 丸山一平, 岸直哉, 川瀬晃道: テラヘルツ波を用いたセメント硬化体の含水率測定に関する基礎研究, *日本建築学会構造系論文集*, Vol.75, No. 652, pp. 1073-1079, 2010.6
 - 14) 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反応機構に関する研究 その1—, *日本建築学会構造系論文集*, Vol.75, No. 650, pp. 681-688, 2010.4
 - 15) 丸山一平, 岸直哉: 収縮低減剤の作用機構, *日本建築学会構造系論文集*, Vol. 74, No. 645, pp. 1895-1903, 2009.11
 - 16) 丸山一平, 岸直哉: セメント硬化体の収縮理論, *日本建築学会構造系論文集*, Vol. 74, No. 642, pp. 1395-1403, 2009.8
- [学会発表] (計 36 件)
- 1) 寺本篤史, 丸山一平: 線膨張係数の測定方法に関する検討, *日本建築学会学術講演梗概集 (東北)*, pp. 335-336, 2009.8.26
 - 2) 五十嵐豪, 丸山一平, 松下哲郎, 野口貴文: 各種セメント硬化体中のアルミネートの反応に及ぼす養生温度の影響に関する検討, *日本建築学会学術講演梗概集 (東北)*, pp. 787-788, 2009.8.26
 - 3) 丸山一平, 岸直哉: 高炉スラグを用いたセメント硬化体の分離圧曲線, *日本建築学会東海支部研究報告集*, No. 48, pp. 41-44, 2010.2.20
 - 4) 五十嵐豪, 丸山一平: 若材齢セメント硬化体中の水和反応と力学的物性に関する検討, *日本材料学会東海支部第4回学術講演会講演論文集*, pp. 41-42, 2010.3.5
 - 5) 堀口直也, 五十嵐豪, 丸山一平: セメント硬化体のヤング率およびポアソン比の含水率依存性, *日本材料学会東海支部第4回学術講演会講演論文集*, pp. 45-46, 2010.3.5
 - 6) 五十嵐豪, 堀口直也, 丸山一平: セメント硬化体における体積弾性率の平衡相対湿度依存性, *第64回セメント技術大会講演要旨*, Vol. 64, pp. 126-127, 2010.5
 - 7) 丸山一平, 五十嵐豪, 谷口貴士: 異なる乾燥条件におけるC-S-Hの赤外吸収スペクトル, *第64回セメント技術大会講演要旨*, Vol. 64, pp. 132-133, 2010.5
 - 8) 高松伸之, 丸山一平: 異なる含水状態を有するセメント硬化体の爆裂挙動, *日本建築学会大会学術講演梗概集 (北陸)*, pp. 1331-1332, 2010.9
 - 9) 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

の関係，第 65 回セメント技術大会講演要旨，pp. 20-21，2011. 5. 19

- 10) 丸山一平，堀口直也：セメントペーストの引張クリープについて，第 65 回セメント技術大会講演要旨，pp. 268-269，2011. 5. 19 東京メトロポリタンホテル
- 11) 藤森繁，丸山一平：セメントペーストの曲げ強度の相対湿度依存性に関する基礎的検討，日本建築学会大会学術講演梗概集（関東），pp. 509-510，2011
- 12) 五十嵐豪，丸山一平：熱力学平衡モデルによる C-S-H の吸着性状に及ぼす温度の影響に関する考察，日本建築学会大会学術講演梗概集（関東），pp. 623-624，2011

〔産業財産権〕

○出願状況（計 2 件）

名称：多孔材料体積変化特性評価装置、多孔材料体積変化特性評価方法

発明者：丸山一平

権利者：丸山一平，名古屋大学

種類：

番号：2010-266328

出願年月日：平成22年11月25日

国内外の別：国内

名称：セメント硬化体の体積含水率測定方法

発明者：丸山一平，川瀬晃道，太平洋セメント，名古屋大学

権利者：丸山一平，川瀬晃道，太平洋セメント

種類：

番号：2010-125396

出願年月日：平成22年5月31日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ：

<http://www.degas.nuac.nagoya-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

丸山一平 (Ippei MARUYAMA)

研究者番号：40363030