

論文 各種高ビーライト系セメントを用いたコンクリートの 水和発熱速度および温度上昇予測

朴起蓬*1・友澤史紀*2・野口貴文*3・村田芳樹*4

要旨：本研究では、セメントの水和反応モデルを利用し、ビーライト含有量が42%から70%の高ビーライト系セメントについて、セメントの水和発熱速度およびそれらを用いた高性能コンクリートの断熱温度上昇の予測を行った。その結果、セメントの水和反応モデルにより、各種高ビーライト系セメントの水和発熱速度及びコンクリートの断熱温度上昇をシミュレーションすることができた。

キーワード：ビーライト含有量、水和発熱速度、断熱温度上昇

1. はじめに

近年、鉄筋コンクリート構造物の大型化や高層化に伴い、コンクリートの高性能化が進められており、その要求に応える材料や施工法の研究が盛んに行われている。最近、セメント中の C_2S の比率を大きくした高ビーライト系セメントが注目され、マスコンクリート等の水和熱の抑制だけでなく、低水セメント比においても普通セメントより高い流動性が得られることから、低熱コンクリートや高流動・高強度コンクリートの実用化されてきている。

しかし、各種高ビーライト系セメントの水和反応特性及び水和反応モデルを利用してセメントの水和発熱速度やコンクリートの断熱温度上昇の予測については、まだ、十分に検討がなされていない。そこで、本研究では、ビーライト含有量が既往のセメントの水和反応モデル式 [1] の各係数に及ぼす影響を把握し、セメントの鉱物組成と水和発熱速度やコンクリートの断熱温度上昇との関係について検討した。また、水和反応モデルを利用してセメントの水和発熱速度やコンクリートの断熱温度上昇の予測を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本実験に使用したセメントは、高流動コンクリート用として開発された高ビーライト系セメント (HL)2 種類、低熱型の高ビーライト系セメント (L)3 種類である。セメントの鉱物組成を表-1 に、物理的性質を表-2 に示す。

細骨材は鬼怒川産川砂 (表乾比重 2.63、FM 2.42、吸水率 2.05 %) を、粗骨材は岩瀬産砕石 (表乾

表-1 セメントの鉱物組成

セメント 種類	比表面積 (cm^2/g)	鉱物組成 (%)				直径 (μm)
		C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	
HL1	3820	37	43	4	9	15.73
HL3	3810	34	48	4	7	14.38
L2	3150	29	49	5	10	17.56
L8	3120	22	58	3	10	17.97
L10	3440	17	70	2	6	16.05

* 1 東京大学大学院 工学系研究科建築学専攻 (正会員)

* 2 東京大学教授 工学部建築学科、工博 (正会員)

* 3 東京大学助手 工学部建築学科、博士 (工学) (正委員)

* 4 (社) セメント協会研究所コンクリート研究部 (正委員)

比重 2.65、FM 6.50、吸水率 0.54 %) を用いた。また、混和剤にはポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤および AE 減水剤を使用した。

表一 2 セメントの物理的性質と水和熱

セメント 種類	物 理 的 性 質							水和熱 (cal/g)		
	比重	凝 結		圧縮強さ (N/mm ²)						
		始発	終結							
		(h-m)	(h-m)	3 日	7 日	28 日	91 日	7 日	28 日	91 日
HL1	3.20	2-55	4-20	11.8	17.1	35.8	54.1	65.8	77.0	85.6
HL3	3.20	2-10	5-10	8.4	16.2	33.7	52.1	55.3	72.2	80.9
L2	3.22	3-55	5-25	7.6	11.2	27.7	54.9	53.1	67.9	81.8
L8	3.22	2-50	5-10	5.9	10.0	33.2	55.8	48.3	64.8	76.1
L10	3.22	4-50	6-40	3.7	6.0	17.1	41.1	36.8	47.8	62.9

2.2 コンクリートの調合

コンクリートの調合は、水セメント比を 25 % (単位セメント量 620kg/m³) および 40 % (単位セメント量 450 kg/m³)、目標スランプフローを 65 ± 5cm、目標空気量を 4.5 ± 0.5 % とした。

2.3 実験項目および方法

(1) セメントの水和発熱速度の測定

セメントの水和発熱速度の測定には、コンダクションカロリメータを使用した。水和環境温度は 10℃、20℃、40℃、60℃とし、水セメント比は 50 % とした。

(2) コンクリートの断熱温度上昇試験

コンクリートの断熱温度上昇試験は、空気循環式の断熱温度上昇試験装置によって行い、コンクリートの温度上昇を測定した。

2.4 水和反応モデル式

(1) 予測モデル

本研究では、セメントの水和反応モデルとして、未反応核モデルを応用した友澤モデル [1] を使用した。次のように表される。

$$-\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3C_w}{\nu\rho r_0^2} \frac{1}{\frac{1}{k_d r_0 \alpha^{2/3}} + \frac{\alpha^{-1/3} - (2-\alpha)^{-1/3}}{D_e} + \frac{1}{k_r r_0 \alpha^{2/3}}} \quad (1)$$

ここに、 α ：未反応率、 C_w ：水和生成物の外側の水の濃度、 ρ ：セメントの密度、

ν ：水とセメントの反応の化学量論比を質量基準で決定したもの、

D_e ：有効拡散係数、 k_r ：セメントの化学反応速度、 k_d ：初期皮膜内の拡散係数

ここで初期皮膜の物質移動係数は次の通り仮定した。

$$k_d = \frac{B}{(1-\alpha)^{1.5}} + C(1-\alpha)^3 \quad (2)$$

各係数は温度についてアレニウスの法則に従うとした。

$$B = B_{20} \cdot \exp[-\beta_1(1/T - 1/293)] \quad (3)$$

$$C = C_{20} \cdot \exp[-\beta_2(1/T - 1/293)] \quad (4)$$

$$D = D_{20} \cdot \exp[-\beta_3(1/T - 1/293)] \quad (5)$$

$$K = K_{20} \cdot \exp[-E/R(1/T - 1/293)] \quad (6)$$

ここに、 B_{20} 、 C_{20} 、 D_{20} 、 K_{20} ：20℃での各係数値、 β_1 、 β_2 、 β_3 、 E/R ：温度関係定数、
T：絶対温度 (K)

なお、有効拡散係数 D_e は、反応の進行に伴ってゲル中の細孔径が小さくなることにより (4) 式に従って小さくなるとした [1]。

$$D_e = D \left(\ln \frac{1}{1-\alpha} \right)^2, \quad D = \text{内部生成物内の拡散係数} \quad (7)$$

3. 実験結果および考察

3.1 セメントの水和発熱速度

各種高ビーライト系セメントの水和発熱速度の実測結果および予測結果を、水和环境温度ごとに図-1に示す。第一のピークは、注水直後、数分間に現れる非常に大きな発熱ピークで、主に、セメント中のカルシウムアルミネート系鉱物 C_3A 及び遊離石灰の水和によるものである。その後、停滞期が1～2時間続き、第二の大きなピークが現れる。

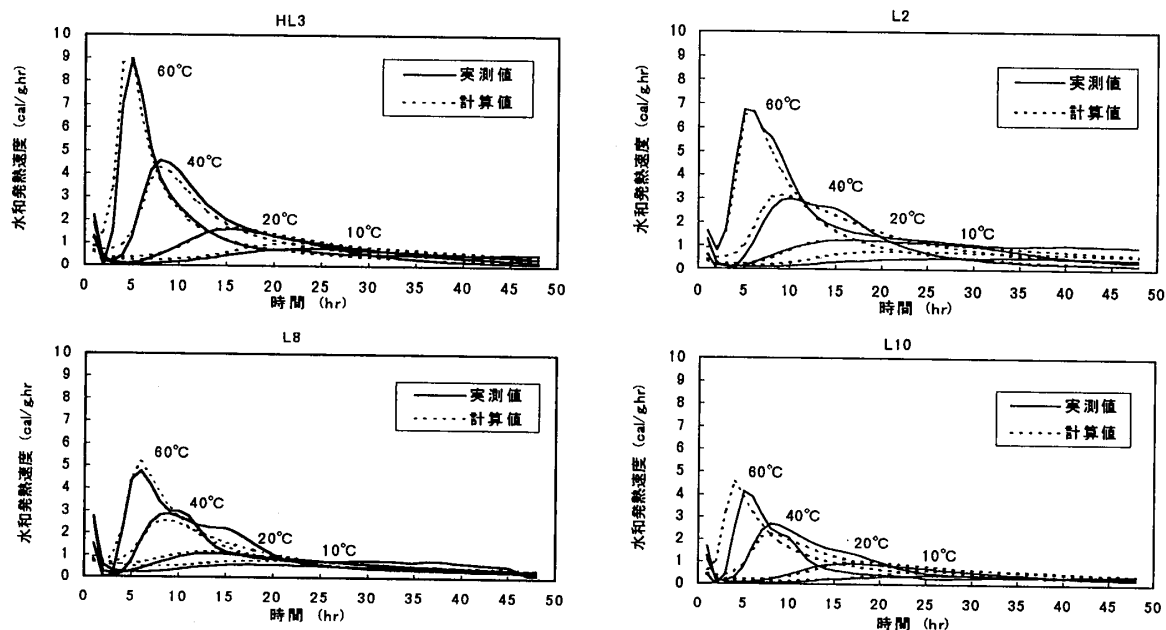


図-1 水和発熱速度曲線

これはセメント中の C_3S の水和によるもので、 C_2S の割合が少なく、 C_3S の割合の多いセメントほど高くなった。また、この発熱ピークは温度が高くなるほどピークが大きく、ピークの発現時間が早くなり、温度の影響が大きいことが分かった。なお、40℃で測定した一般低発熱形(L)のセメントでは、第三のピークが現れるのが認められた。このことは、各鉱物の水和反応速度の温度依存性が異なることから、10℃、20℃では明確には現れなかった複数の反応が、40℃で分離されたと考えられる。また、いずれの温度においても、 C_2S 量が高いほど最大発熱速度は小さくなる傾向を示した。

本研究で用いた高ビーライト系セメントの水和反応モデルの各係数は、コンダクションカロリメータにより得られた水和発熱速度曲線からもとめた [2]。水和反応モデルの各係数を表一3に示す。

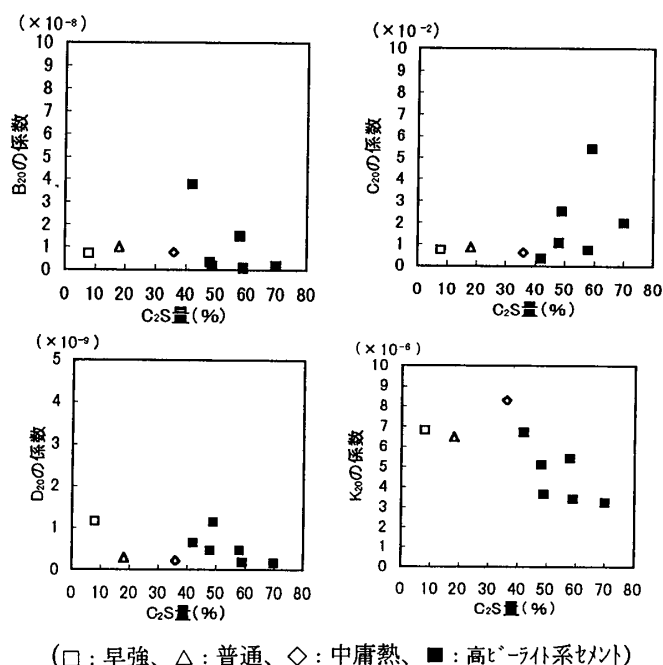
表一3 水和反応モデルの各係数

Cement	B20	C20	D20	K20	$\beta 1$	$\beta 2$	$\beta 3$	E/R
HL1	3.76E-08	3.42E-03	6.44E-10	6.70E-06	3162	1281	10511	4207
HL3	3.21E-09	1.07E-02	4.67E-10	5.11E-06	3289	2154	6145	4857
L2	1.52E-09	2.50E-02	1.14E-09	3.64E-06	4049	1946	6123	4756
L8	1.46E-08	7.34E-03	4.46E-10	5.42E-06	-2722	5195	5318	3346
L10	1.59E-09	1.97E-02	1.60E-10	3.22E-06	1473	4849	5646	4356

以上の水和発熱速度の実験値を用いて、水和反応モデルによる各種高ビーライト系セメントの発熱速度をシミュレーションした結果、各温度における発熱速度とよい一致を見せた。

3.2 ビーライト含有量と水和反応モデルの各係数との関係

図一1は、水和反応モデルの各係数と C_2S 量の関係を示す。図中には、著者らが以前求めた他のセメントの係数の値 [2] も示してある。反応速度係数 (K_{20}) は C_2S 量が多くなると小さくなった。また、初期皮膜の拡散率増加係数 (C_{20}) は C_2S 量の増加に伴い大きくなったが、初期皮膜の拡散率減少係数 (B_{20}) はセメントの成分の影響をあまり受けなかった。これはセメント粒子が最初に接水するときの状態が微妙に違うことが影響したと考えられる。また、 C_2S 量と生成物内の拡散係数 (D_{20}) の関係は認められなかった。



図一2 C_2S 量と各係数の関係

3.3 各種高ビーライト系セメントを用いたコンクリートの断熱温度上昇予測

水セメント比 25 % 及び 45 % の高性能コンクリートの断熱温度上昇試験結果を表一4および図一3に示す。最終温度上昇値 (K 値) は一般に用いられている指数関数式、 $T = K(1 - e^{-\alpha t})$ を

最少二乗法により回帰して求めた。K 値は C_2S 量が増加するに伴い小さくなる。これはセメントの水和熱が小さくなるためである。また、温度上昇速度に関する定数 α は、 C_2S 量を増すほど小さくなった。これは発熱速度が遅くなるとともに温度の影響を受けにくくなるためと思われる。図-3 は各種高ビーライト系セメントを用いたコンクリートの断熱温度上昇をセメントの水和反応モデル及び反応水量減少モデルを利用して予測した結果である。セメントの種類によって材齢 6 日以後では実験結果とよい一致を示したが、初期材齢では合わなかった。従って、高ビーライト系セメントを用いたコンクリートの断熱温度上昇を精度よく予測するためには、水和反応モデルおよび反応水量減少モデルを改良する必要があると考えられる。

表-4 断熱温度上昇試験結果

セメント 種類	C ₂ S 量 (%)	単位セメント量 (kg/m ³)			
		620		450	
		K	α	K	α
HL1	42	65.8	0.778	58.5	0.673
HL3	48	59.3	0.926	53.0	0.680
L2	49	70.5	0.716	56.6	0.652
L8	58	60.6	0.650	53.0	0.432
L10	70	55.8	0.343	47.6	0.238

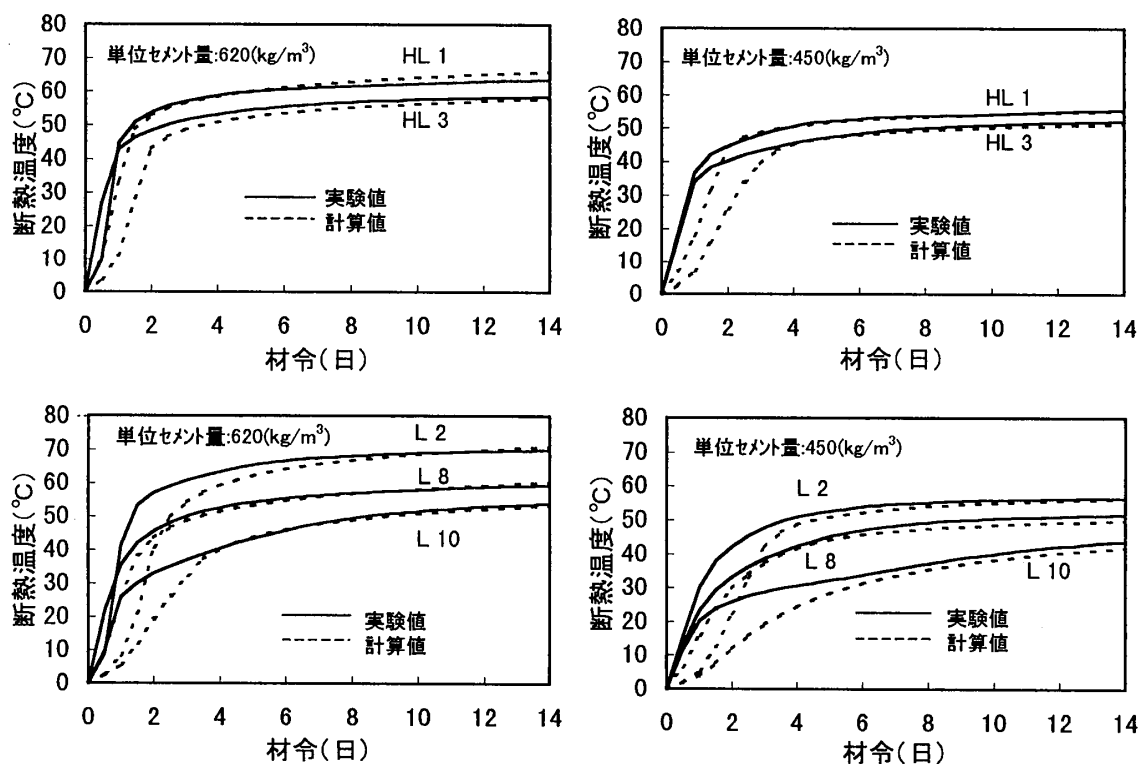


図-3 断熱温度上昇曲線

表-5 は反応水量減少モデルの係数を示す。これはセメント粒子周りの反応水量がある反応率以後は反応の進行に伴って 1 より小さくなると仮定し [2]、これを利用してコンクリートの温度上昇予測を行った。

$$\alpha^* \leq m \quad C_w = 1 \quad (8)$$

$$\alpha^* > m \quad C_w = \exp[-n(\alpha^* - m)] \quad (9)$$

ここに、 C_w ：水の濃度、 n 、 p ：定数、 α^* ：反応率、

$$m = p \cdot (W/C)^{1/3}, \quad W/C : \text{水セメント比}$$

水量の減少時期を示す係数 p は水セメント比が高いほど大きい。反応水量の減少速度を決める係数 n は C_2S 量が多いと小さくなる傾向が見られた。

表一 5 反応水量減少モデルの係数の定量化

Cement (W/C%)	HL1		HL3		L2		L8		L10	
	25 (%)	40 (%)	25 (%)	40 (%)	25 (%)	40 (%)	25 (%)	40 (%)	25 (%)	40 (%)
p	0.65	0.85	0.65	0.90	0.60	0.90	0.65	1.00	0.75	1.10
n	17	17	17	17	8	8	8	8	8	8

4. まとめ

本研究で得られた結果を以下に示す。

- (1) ビーライト含有量を増すと、いずれの温度において最大発熱速度は小さく、また、水和熱も低くなる傾向が認められた。
- (2) セメントの水和反応速度係数 (K_{20}) は C_2S 量が多くなると小さく、逆に、初期皮膜の拡散率増加係数 (C_{20}) は大きくなる結果が認められた。
- (3) 本研究で用いた水和反応モデルを利用し、各種高ビーライト系セメントの水和発熱速度および断熱温度上昇を予測することができたが、その精度を上げるためにはより多い実験および解析に関するデータの蓄積が必要である。

「謝辞」 本研究は、(社)セメント協会に設置された建築用高性能コンクリート専門委員会(委員長：友澤史紀教授)の研究の一環として行ったものであり、東京大学の大村陳庭氏からご助言を頂きました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1] 友澤史紀：セメントの水和反応モデル、セメント技術年報、28、pp.53-57、1974
- [2] 玄哲、野口貴文、友澤史紀：セメントの水和反応モデルに関する研究、セメントコンクリートの反応モデル解析に関するシンポジウム論文集、pp.13-20、1996