フライアッシュ混合セメントに関する複合水和発熱モデルの高度化検討

大成建設㈱　正会員　○木ノ村幸士
東京大学大学院　フェロー会員　　石田　哲也

１．はじめに

これまで混合セメントの複合水和発熱モデルの検証は，材料総体の断熱温度上昇量を指標に検討が重ねられてきた[1),2)]．一方，近年では分析手法の発達により混和材反応率の定量評価が可能となってきた．本論では，フライアッシュ（FA）混合セメントを対象に FA の反応率を指標とした検証解析を実施し，現行モデルの課題を示すとともに，配合や物性の違いにより反応が緩慢に継続する FA の特徴を忠実に再現しうるモデルの高度化について検討した．

２．複合水和発熱モデルの概要[1),2)]

内部温度 T における FA の発熱速度 H_{fa} は式(1)で表される．同式より，FA の発熱速度 H_{fa} は，温度による反応の活性化影響を除けば β_{fa} および λ_{fa} が支配的な因子となる．β_{fa} は自由水の減少による発熱速度の低減を表す係数，λ_{fa} は液相中の $Ca(OH)_2$ 量に依存した発熱速度の変化を表す係数，$H_{fa,T0}$ は基準温度 T_0（=293K）における FA の基準発熱速度で積算発熱量 Q_{fa} の関数であり，正規化した FA の比表面積で補正した係数，E_{fa} は FA の活性化エネルギー，R は気体定数であり，$-E_{fa}/R$ をもって温度活性とする．なお，現行モデルの FA の温度活性の設定は，FA 混合セメントの断熱温度上昇試験結果に対し逆解析的に同定したものであり 12,000[K]である．

$$H_{fa}=\min(\beta_{fa},\lambda_{fa})\cdot H_{fa,T_0}(Q_{fa})\exp\left\{-\frac{E_{fa}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)\right\} \quad (1)$$

$$\beta_{fa}=1-\exp\left\{-r\left\{\left(\frac{w_{free}}{100\cdot\eta_{fa}}\right)\Big/S_{fa}^{\frac{1}{2}}\right\}^{s}\right\} \quad (2)$$

$$\lambda_{fa}=1-\exp\left\{-2.0\cdot\left(\frac{F_{CH}}{R_{FACH}}\right)^{1.5}\right\} \quad (3)$$

ここで，β_{fa} の評価式は式(2)で表される．w_{free} は正規化された自由水量であり，水和の継続に必要な水量であると同時に水和生成物の析出可能空間量を意味する．η_{fa} は正規化された FA の内部反応生成層厚，S_{fa} は正規化された FA の比表面積比，r，s は材料定数である．自由水量が減少しかつ未反応 FA が厚い内部生成層で覆われると著しく反応が停滞する．一方，λ_{fa} は式(3)で表される．F_{CH} は残存する $Ca(OH)_2$ 量，R_{FACH} は $Ca(OH)_2$ が十分に存在する場合に FA の反応に必要となる $Ca(OH)_2$ 量である．ポゾラン反応の進展に伴い $Ca(OH)_2$ が不足すると，FA の反応が著しく停滞する．

３．現行モデルを用いた FA 反応率の検証

現行モデルを用いて FA の反応率を検証指標とした比較解析を実施した．結果を図-1 に示す．[A]より，特に水結合材比 50%において，解析値は実測値に比べ反応が過大であることがわかる．一方，[B]の解析値では，FA 置換率 40%の方が置換率 20%よりも反応が進んでおり，実測値と逆の傾向を示している．また，置換率 60%では材齢 100 日程度で反応が完全に停滞しており，実測値が緩慢ながら継続的に増加する傾向とは異なっている．

ここで，[B]の解析ケースにおける支配パラメータ β_{fa} および λ_{fa} の経時変化を図-2 に示す．FA 置換率 20%，40%では λ_{fa} はいずれも 1.0 であるのに対し，β_{fa} は低下しており低下度は 20%の方が大きい．

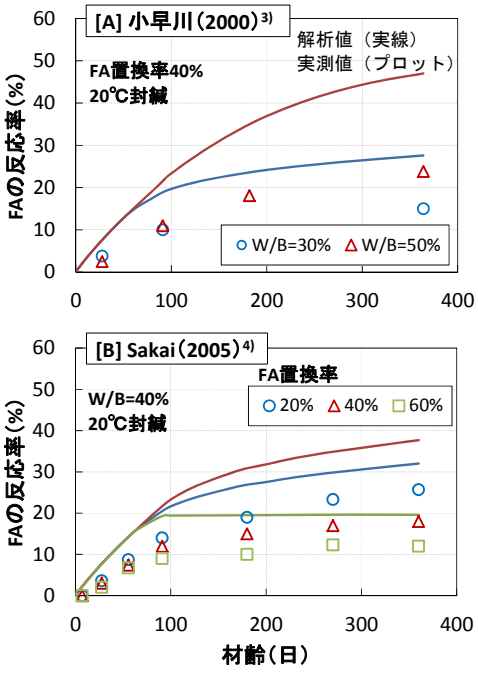

図-1　FA 反応率の解析値と実測値の比較（現行モデル）

キーワード　フライアッシュ，複合水和発熱モデル，反応率，水結合材比，置換率
連絡先　〒245-0051　横浜市戸塚区名瀬町 344-1　大成建設（株）技術センター　TEL 045-814-7228

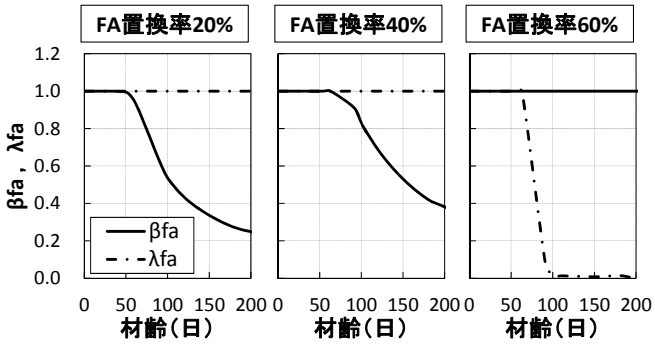

図-2 支配パラメータ β_{fa} と λ_{fa} の経時変化

$$\beta_{fa} = \left\{1 - \exp\left\{-r\left\{\left(\frac{w_{free}}{10}\right) \Big/ S_{fa}^{\frac{1}{2}}\right\}^{s}\right\}\right\} \cdot x \qquad (4)$$

$$x = \exp\left(-a \cdot \eta_{fa}^{b}\right) \qquad (5)$$

これは置換率 20%の方が単位セメント量が多いため水和が速く，自由水の消費が進むことを意味しており，実測値の傾向と逆転が生じる要因となっている．一方，置換率 60%では，λ_{fa} が材齢 70 日あたりから急減しており，やがて $Ca(OH)_2$ が完全に消費されて 0 となる．

現行モデルの課題としては，FA 置換率の違いを自由水の消費や鉱物組成変化による反応速度の違いとして間接的に水和過程に反映するため，FA の反応の進展・停滞性状を的確に表現しきれないこと，また $Ca(OH)_2$ を完全に消費するまで反応が継続するため，特に自由水が多く存在する配合で FA の反応が過大になることがある．このことから λ_{fa} 以外の要因で反応の停滞を考慮する必要があると考えられた．

4．高度化モデルの提案と検証

上記の課題点を踏まえ，FA 置換率の違いをより直接的に FA の反応過程に反映した新たなパラメータを導入した．高度化モデルの提案式を式(4),(5)に示す．ここでは Luan ら [5]のモデルを参考に，混和材置換率により異なる反応の進展・停滞に影響する Ca^{2+} や SiO_4^{2-} イオンのイオン移動抵抗性の大小を，FA 置換率の違いを考慮した内部生成層厚 η_{fa} に依存する低減関数 x で代替表現し，さらに η_{fa} を含む項を w_{free} と分離することで内部生成層厚の増加に伴い直接的に水和速度が低減する評価式に修正した．a，b は FA 置換率 p_{fa} に依存する固有定数である．本論に用いた η_{fa} と x の関係を図-3 に示す．式(5)の関数の導入により，FA 置換率が小さい場合ほど，x の低下が著しく遅延し，長期に渡り反応が継続する特徴を表現することが可能となった．

提案したモデルによる FA 反応率の解析値と実測値の比較を図-4 に示す．同図において解析精度が大幅に向上したことが確認できる．

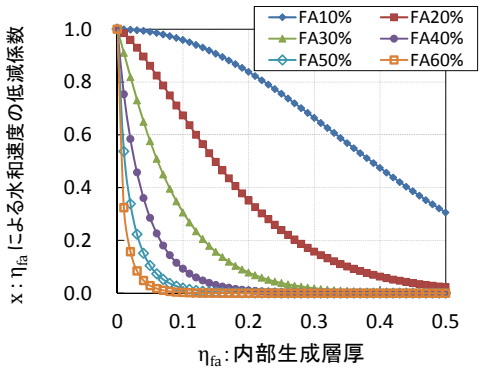

図-3 η_{fa} と x の関係

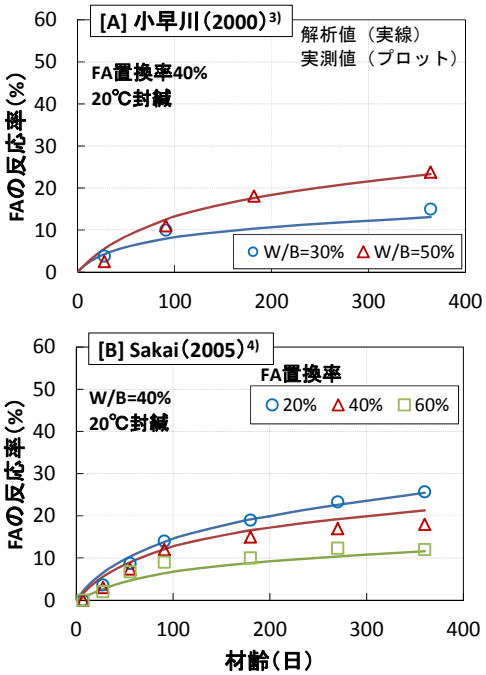

図-4 FA 反応率の解析値と実測値の比較（提案したモデル）

5．今後の課題

本論では 20℃環境を対象に提案したモデルの提案と検証を行った．今後，異なる温度環境に対しても本モデルの適用妥当性を検証し，適用範囲の拡大を図る必要がある．

参考文献

1) 岸利治，前川宏一：高炉スラグおよびフライアッシュを用いた混合セメントの複合水和発熱モデル，土木学会論文集，No.550，V-33，pp.131-143，1996.11
2) K. Maekawa, T. Ishida, T. Kishi : Multi-scale modeling of structural concrete, Taylor & Francis, 2009
3) 小早川真，黄光律，羽原俊祐，友澤史紀：セメント硬化体中のフライアッシュのポゾラン反応率と各種要因の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.22, No.2, 2000.7
4) E. Sakai et al.: Hydration of fly ash cement, Cement and Concrete Research, Vol.35, pp.1135-1140, 2005
5) Yao Luan et al.: Enhanced model and simulation of hydration process of blast furnace slag in blended cement, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.10, pp.1-13, 2012