

コンクリート中に存在するセメントの水和発熱過程の定量化

QUANTIFICATION OF HEAT EVOLUTION DURING HYDRATION PROCESS OF CEMENT IN CONCRETE

鈴木康範*・辻 幸和**・前川宏一***・岡村 甫****

By Yasunori SUZUKI, Yukikazu TSUJI, Koichi MAEKAWA and Hajime OKAMURA

This study was made to present a technique for quantification of the heat of hydration evolution process dependent on the temperature of cement in concrete and provides a general approach for deriving a heat of hydration evolution model capable of conforming with any temperature hysteresis.

The authors show that by using adiabatic temperature rise curves of concretes with different initial temperatures, a more generalized heat of hydration model could be given for cement in concrete even when a conduction type microcalori-meter is not used. For cements in paste and concrete, it is shown quantitatively that the rate of hydration reaction differs greatly at early age because of the difference in dispersion properties of cement particles.

Keywords: generalized hydration evolution model, adiabatic temperature rise, dispersion properties of cement particles

1. 序 論

コンクリート構造物の温度応力の解析精度を向上させることは、構造物の大型化と耐久性向上の観点から、ますますその重要度を増している。温度応力の解析結果に最も敏感に影響を及ぼす要因としては、セメントの水和発熱に伴う構造物内の温度上昇量と温度分布を第一に挙げることができる。

従来から行われてきたコンクリート構造物の温度解析では、断熱状態という特殊な環境におかれたコンクリートが発生する水和熱を、すべての構造部位で一様に発生すると仮定して、数値解析を実施してきた。しかし、このような温度解析手法に立脚すると、比較的断面が小さく、単位セメント量の多い構造物における温度の推定精度は、断面のきわめて大きいマスコンクリートと比較して、低下することが経験的に知られている¹⁾。コンクリートが現実に受ける温度履歴は、構造物の各位置に応じてさまざまである。比較的断面の小さい構造物では、放熱

等の影響によって、断熱状態と比較して水和発熱過程が大きく異なる部位が存在する。したがって、断熱温度上昇試験から得られた水和熱が全断面で同じように発生すると仮定すると、現実よりも高めの温度を見積もることになる。

これに対して、セメントの水和反応モデルからその発熱過程を予測しようとする研究が進められてきた。大門らは、セメント構成鉱物の水和反応モデルを化学反応論と拡散理論の組合せにより巧みに記述している²⁾。内田らは、化学反応速度論に立脚した、各種セメントの水和反応モデルを微分方程式の形で提唱している³⁾。セメントの水和反応モデルを出発点とするアプローチは、あらゆる温度履歴に対して水和発熱速度を予測し得る優れた手法であり、断熱温度上昇量は、あくまでも一般化された発熱支配方程式の特解として与えられるべき性格のものであり、しかも配合条件や打込み温度という諸要因が変化すれば、その都度実験的に求める必要がある。したがって、著者らは、セメントの水和反応モデルを出発点とするアプローチを応用することにより、断熱状態における水和発熱速度である断熱温度上昇から、種々な温度履歴を受けるコンクリート構造物の各部位における水和発熱速度について、統一的な手法により予想できると考えている。

* 正会員 住友セメント(株)技術開発センター
(〒274 船橋市豊富町585)

** 正会員 工博 群馬大学教授 工学部建設工学科
(〒376 桐生市天神町1-5-1)

*** 正会員 工博 東京大学助教授 工学部土木工学科
(〒113 文京区本郷7-3-1)

**** 正会員 工博 東京大学教授 工学部土木工学科(同上)

既往のセメントの水和反応モデルでは、たとえば伝導型微少熱量計を使用したセメントペーストによる試験をもとに、活性化エネルギーのような反応パラメーターが決定されている。これらは、セメントペーストの水和反応モデルとして使用することが可能である。次の段階として、セメントペーストの試験により得られた水和反応モデルをコンクリートへ適用することを検討しなければならない。たとえば、ペーストとコンクリートでは、粉体に対する練りませ効率等の違いにより、セメント粒子の分散状態が異なるものと想像される⁴⁾。すなわち、単位重量当たりのセメントの水和反応過程がペーストとコンクリート中において異なる可能性は否定できないのである。材料の投入順序や練りませ時間によって、同一配合のコンクリートの強度が変化する事実は⁵⁾、水和反応過程がセメントの分散状態に依存していることを、間接的に示唆しているとも解釈できる。また、単位セメント量や水セメント比といった配合の相違によって、セメントの分散状態が変化するとすれば、従来のセメント単体の水和反応モデルをそのままコンクリートの発熱モデルに適用できる保証はない。したがって、コンクリートの温度解析精度の向上には、練りませ効率等に依存するコンクリート中のセメントの水和発熱モデルを評価しなければならないのである。

本研究は、既往の水和反応モデルをコンクリートの水和発熱モデルとして適用することについてまず考察するとともに、温度履歴の依存性を考慮したコンクリート中の単位重量当たりのセメントの水和発熱過程を定量的に求める手法を提示するものである。したがって、本研究の目的は、骨材の存在によるセメント粒子の分散状態の相違を反映した水和発熱速度を評価することにある。水和発熱モデルの導出にあたり、コンクリートの断熱温度上昇試験を行うとともに、鉄筋の引抜き試験からコンクリートに埋め込まれた鉄筋の付着応力-すべり-ひずみ関係を導出したのと同じ方法論⁶⁾を採用する。さらに、コンクリートの配合の違いによって、単位重量当たりのセメントの水和反応過程が異なることを定量的に検討する。

2. 水和発熱速度と支配方程式

コンクリートの温度解析は、式(1)に示す熱伝導方程式を時間と空間に対して解くことに帰着する。このとき、コンクリート構造物のすべての点において、単位体積当たりの水和発熱速度 H を、材料特性として与えなければならない。

$$c\rho = \frac{dT}{dt} = k\nabla^2 T + H \dots \dots \dots (1)$$

ただし、 c 、 ρ 、 k はそれぞれコンクリートの比熱、

密度、熱伝導率であり、 T 、 t は温度と時間である。

従来の温度解析では、コンクリートの水和発熱速度 H を、断熱温度上昇量 $\Delta T_{ad}(t)$ を用いて、以下のように評価するのが一般的である。

$$H(t) = \frac{d[c\rho\Delta T_{ad}(t)]}{dt} \dots \dots \dots (2)$$

式(2)において、水和発熱速度 H は、時間 t のみの関数として解析される点に注意したい。すなわち、全解析領域において、断熱温度上昇量と同じ水和反応が進行することを暗黙に仮定しているのである。断面の大きな構造物の中心付近では、断熱状態に対応する水和発熱を期待することは可能であろう。しかし、構造物の表面近傍や冷却を受ける部位のコンクリートでは、セメントの水和が抑制され、式(2)に示される発熱を期待することはできない。逆に、熱を外的に受ける部位のコンクリートでは、セメントの水和は一層促進され、初期材令における水和発熱速度は式(2)を上回ることも想定される。したがって、水和反応過程を解析的にモデル化して、解析領域の各位置でそれぞれ異なる水和発熱速度 H を考慮するため、すべての点における水和反応過程を逐一追跡し、併せて式(1)の熱伝導方程式と連立して解くことが、温度解析の精度向上につながるものと著者らは確信している。

内田らは、単位重量当たりのセメントの水和発熱速度 \underline{H} が、反応工学で一般に用いられている自己依存型微分方程式⁷⁾の式(3)で記述できることを、一定温度下におけるセメントペーストの発熱量および断熱状態における発熱量の試験結果から実証している³⁾。

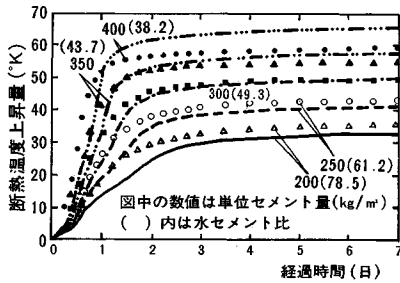
$$\left. \begin{aligned} H &= C^* \underline{H} \\ \underline{H} &= \underline{H}_\infty(Q) \exp\left(-\frac{E(Q)}{RT}\right) \\ Q &= \int \underline{H} dt \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 C^* は単位セメント量、 R は気体定数、 E は活性化エネルギー、 Q は単位重量当たりのセメントの積算発熱量であり、しかも E は Q の関数で与えられるとしている³⁾。なお、 \underline{H}_∞ は温度 T が無限大のときの水和発熱速度に相当する。

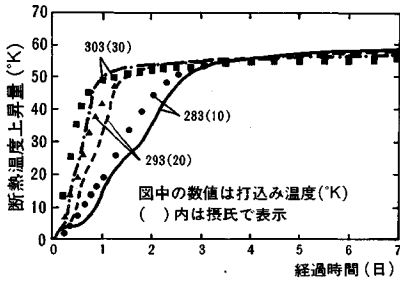
水和発熱速度が温度と水和の割合の2者で与えられることを、式(3)は意味している。内田らは、伝導型微少熱量計を用いてセメントペーストを一定温度に保持し、その温度状態で発生する熱量を測定することにより、積算発熱量 Q の関数である \underline{H}_∞ および E を定量化している³⁾。

3. セメントペーストに基づいた水和発熱モデルの適用性

過去に行われてきたセメントの水和反応に関する研究



(a) 打込み温度が 203°K (摂氏 20度) の場合



(b) 単位セメント量が 350 kg/m³ の場合

図一 セメントペーストに基づく水和発熱モデルによる断熱温度上昇量の推定結果

ならびに式(3)中の材料関数の H_{∞} および E の同定は、いずれもセメントペーストの実験に基づくものである。内田らの手法に従い、式(3)を数値積分して断熱温度上昇量を推定した一例が図一である。コンクリートの断熱温度上昇試験結果は、付録一に示す配合のもので、後述する水和発熱モデルの構築に用いたデータである。

セメントペーストの水和発熱速度に基づいたコンクリートの断熱温度上昇量の推定値は、実測値の経時変化の全体的傾向を比較的よくとらえている。また、例示した単位セメント量が 350 kg/m³ の場合のように、打込み温度の相違による水和発熱パターンの変化もおおむね反映されている。なお、断熱温度上昇量の終局値は、打込み温度にほとんど影響を受けていない。しかしながら、推定値は水セメント比が大きい場合に過小に、水セメント比が小さい場合に過大になっており、定量的な面からは工学上十分な精度を有しているとはいえない。

式(3)はセメントペーストにおいてその有効性が実証されており、しかも、これをそのままコンクリート中のセメントの材料関数として解析しても、定性的には妥当な推定値を与えている。したがって、式(3)自体に本質的な欠陥はなく、セメントペーストの試験から得られた材料関数が、コンクリート中のセメントの特性値と異なっており、そのために実測値と推定値に差が生じたものと考えられる。

また、同一のセメントを使用しても、配合の相違によって実測値と推定値の差は一樣でないことが、図一より

認められる。これは、式(3)の材料関数が配合によって異なることを示唆するものと思われる。セメント粒子の分散性は、コンクリートの配合の相違による練りませ効率の変化にも影響され、練りませ効率の相違がセメントの水和反応に深い関連がある強度特性に影響を及ぼすという事実⁸⁾が、上述の示唆を間接的に裏付けている。すなわち、セメント粒子の分散性や水との接触の機会によって、式(3)中の材料関数が変化すると仮定しても不自然ではない。そこで、各配合のコンクリート中のセメントがいかなる水和反応過程にあるかを定量的に評価することが、水和発熱モデルを適用する場合に重要となる。

4. コンクリート中のセメントが有する水和発熱過程

コンクリート中のセメントの水和発熱過程を代表する式(3)中の材料関数 H_{∞} および E を実験的に求めるには、以下の方法が考えられる。

① コンクリートからセメントペーストを取り出し、市販の伝導型微少熱量計によって式(3)の材料関数を決定する。

② コンクリート試料を一定温度に保持し得る伝導型微少熱量計を開発し、セメントペーストについての研究と同じ方法で水和発熱モデルを構築する。

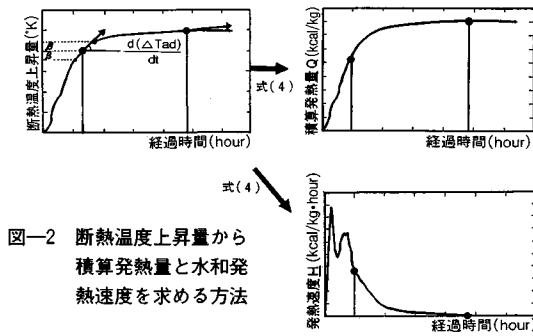
③ 既存の断熱温度上昇試験装置を応用して、コンクリート中のセメントの水和発熱モデルを同定する。

①の方法は、セメントペーストをコンクリートから取り出す方法およびセメントの計量精度に難点がある。また、現在市販されている一定温度下での水和発熱量を測定できる伝導型微少熱量計では、その測定原理からも測定可能な試料は少量であり、②の方法も現実的でない。

著者らは、コンクリートの断熱温度上昇試験の精度向上のための検討を重ねてきた^{9),10)}。そこで、セメントの水和発熱モデルの定量化を行うために、③のアプローチを採用することにした。すなわち、測定精度の検証を十分に行った断熱温度上昇試験装置を応用して、水和発熱速度 H を時間の関数としてのみとらえるのではなく、内田らの式(3)に立脚した、水和発熱速度 H 、積算発熱量 Q および絶対温度 T の三者間に成立する一般則を見出そうとするものである。なお、水和発熱モデルの構築に用いた実験データの詳細は、付録一に示す¹⁰⁾。

(1) 積算発熱量と水和発熱速度の算定

単位重量当たりのセメントの積算発熱量 Q および水和発熱速度 H の経時変化は、図二に示すように、それぞれ断熱温度上昇量 ΔT_{ad} および断熱温度上昇曲線を時間で微分した温度上昇速度に、コンクリートの平均熱容量を乗じて単位セメント量で除すことにより、基本的



図—2 断熱温度上昇量から積算発熱量と水和発熱速度を求める方法

には求めることができる。

測定された温度は、厳密にはコンクリートの平均温度を示しているものではなく、コンクリート中のセメントペーストの温度である。したがって、骨材の中心温度とセメントペーストに接触している部分の骨材の温度に差がある場合は、断熱温度上昇試験による温度上昇速度に単純に熱容量を乗じることで、水和発熱速度を求めることはできない。しかし、付録—2の解析に示すように、通常用いられる骨材の寸法、熱伝導率および単位量を勘案すると、セメントペーストと骨材間には大きな温度差は生じないと考えられる。したがって、測定された温度および温度上昇速度に、それぞれコンクリートの平均熱容量を乗じて単位セメント量で除することにより、単位重量当たりのセメントの積算発熱量 Q および水和発熱速度 H を求めることができる。

コンクリートの平均比熱 c も厳密には一定でない。水和の進行に伴って、自由水、未水和セメントおよび水和セメントゲルの量が増え、しかもそれぞれは異なった比熱を有するからである。しかし、一般に用いられる配合のモルタルおよびコンクリートの場合、その平均比熱は粗骨材に支配される¹¹⁾。また、付録—3に示すとおり、水和の進行に伴う比熱の変化を考慮した解析と、コンクリートの構成材料の比熱およびその構成比率から単純に求めた比熱を一定とした解析の間には、計算された水和発熱速度は最大で 0.1 kcal/kg·h 程度の差しか生じていない。そこで、骨材、セメント、水の単位量と、それぞれの比熱から、コンクリートの平均比熱 c を算出し、それに密度 ρ を乗じたものを、断熱温度上昇量およびその温度上昇速度に乗じて単位セメント量 C^* で除することにより、次式に示す単位重量当たりのセメントの積算発熱量 Q および水和発熱速度 H が求まる。

$$Q = c\rho\Delta T_{ad}/C^*$$

$$H = dQ/dt = \frac{c\rho}{C^*} \cdot \frac{d\Delta T_{ad}}{dt} \quad (4)$$

ただし、 $T = T_0 + \Delta T_{ad}$ 、 T_0 は打込み温度である。

図—2に示すとおり、断熱温度上昇量の速度

$d\Delta T_{ad}/dt$ は、得られた断熱温度上昇曲線の勾配として求められる。しかし、測定された曲線の傾きを求める場合には、一般に測定データのわずかなばらつきが傾きに敏感に影響することが多く、その処理には注意が必要である。

ここで、断熱温度上昇試験と鉄筋の引抜き試験との間に存在する測定値の処理方法における共通点について考察してみたい。温度上昇曲線が鉄筋のひずみ分布曲線に対応し、温度 T とひずみ、時間 t と位置パラメータを、それぞれ対応づけるとしよう。温度の勾配に熱容量を乗じ、単位セメント量で除したものが、単位重量当たりのセメントの水和発熱速度 H であるのに対して、ひずみの勾配に係数を乗じたものが付着応力に対応するため、水和発熱速度 H と付着応力も対応関係にある。同様に、積算発熱量 Q が鉄筋のすべりに対応するとみなすことができる。本研究の目的は、コンクリート中のセメントの水和発熱速度 H ・積算発熱量 Q ・温度 T の間に成立する一般則を見出すことである。一方、島・周・岡村は、コンクリート中の鉄筋の付着応力・すべり・ひずみの間に成立する一般化構成則を見出した⁶⁾。対象は異なるものの、見掛けの現象から知りたい情報を抽出し、かつその間に成立する一般則を見出そうとする点では、本研究の意図する目的と同じである。また、セメント単体としてではなく、コンクリート中のセメントの水和発熱過程の一般則を求めようとするのと同様に、付着の研究でも、鉄筋の節1個を取り出した状態での付着でなく、あくまでコンクリート中の連続した鉄筋における付着挙動を抽出しようとする点でも、同じアプローチにある。著者らは付着の研究上の戦略が本研究にもそのまま応用できると考えた。そこで、断熱温度上昇曲線の勾配を求めるにあたり、まず、島・周・岡村⁶⁾が鉄筋のひずみ分布の傾きから付着応力を算出した際に使用したデータ処理方法を採用した。

図—2に示すとおり、ある時間と温度 (t, T) における断熱温度上昇曲線の傾き $d\Delta T_{ad}/dt$ を求める場合には、温度が $T \pm \beta$ となる前後2点と対象点 (t, T) を通過する二次曲線を求め、温度 T における二次曲線の勾配をもって、水和発熱速度とした。 β の値は、小さすぎると測定誤差の影響を強く受け、大きすぎると精度が低下し、実験精度にも依存する。図—3は、 β の値を 0.1~3°K の範囲に変えて、断熱温度上昇試験におけるセメントの水和発熱速度を求めたものである。 β の値が 0.5~2°K の範囲であれば、水和発熱速度の計算値 H は最大±1%程度しか変動しないことが認められる。そこで、本研究では β の値を 1.5°K として水和発熱速度の計算を行った。

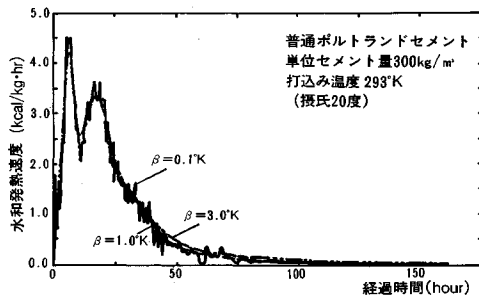


図-3 水和発熱速度の平滑化

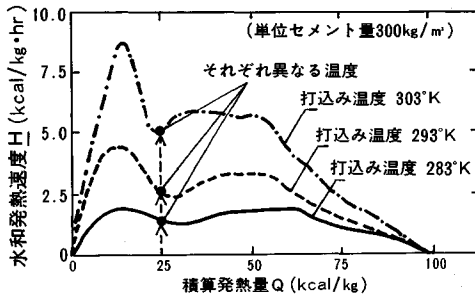


図-4 積算発熱量と水和発熱速度の関係

(2) 水和発熱速度の温度依存性

対象とするコンクリートについての1回の断熱温度上昇試験を実施することによって、各経過時間ごとに (H , Q , T) の多くのデータが収集される。しかし、水和発熱速度に及ぼす支配変数である積算発熱量 Q と絶対温度 T は独立ではなく、式(4)より、 $Q = cp(T - T_0) / C^*$ の一次結合の関係にある。したがって、同一の積算発熱量 Q (水和の度合を間接的に表わす) における、温度 T の発熱速度 H に及ぼす影響は単独に抽出することができない。内田らは、数レベルの温度 T を一定に設定し、そのときのセメントペーストの水和発熱速度 H と積算発熱量 Q との関係、伝導型微小熱量計によって直接測定し、温度依存性が式(3)を満足することを見出した³⁾。

しかしながら、コンクリート供試体を一定温度に保持して、積算発熱量 Q と水和発熱速度 H を測定することは難しく、現時点では工学的に適切な試験といえない。そこで、同一配合、同一の製造方法により練り上げたコンクリートに対し、打込み温度 T_0 を変化した断熱温度上昇量を用いることにした。その結果、図-4にも示すとおり、同一の水和レベルと考えられる同一の積算発熱量 Q に対して、異なる温度ごとの水和発熱速度が得られ、水和発熱速度 H の温度依存性をそれぞれの積算発熱量に対して検討することができるのである。打込み温度を変化させた断熱温度上昇試験のみを実施し、コンクリート中のセメントの水和発熱過程を定量化すること

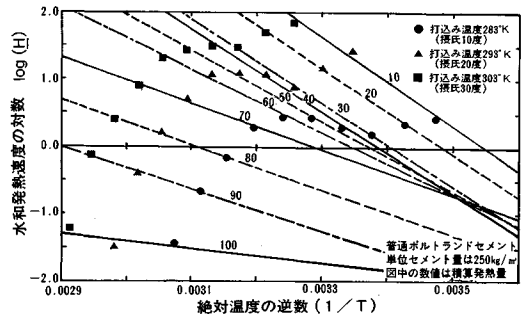


図-5 絶対温度とコンクリートの水和発熱速度の関係

は、現段階においても無理のない、現実的なコンクリートの試験方法であると考えられる。

図-5には、付表-1に示した、単位セメント量が 250 kg/m^3 のコンクリート中におけるセメントの水和発熱速度 H と絶対温度 T との関係、水和のレベルを代表する積算発熱量 Q ごとに示す。この関係は、打込み温度を 283°K , 293°K および 303°K としたコンクリートの断熱温度上昇試験から得たものである。なお、セメントペーストについては、水和発熱速度 H の対数と絶対温度の逆数が、式(5)で示される直線関係、すなわちアレーニウス則に従うことが明らかにされている³⁾。もちろん、本研究において基本とする式(3)の両辺の対数をとると、式(5)に書き直すことができる。そこで、図-5でも水和発熱速度の対数 $\log H$ と絶対温度の逆数 $1/T$ により測定データを整理した。

$$\log H = \log H_0(Q) - \frac{E(Q)}{R} \left[\frac{1}{T} \right] \dots \dots \dots (5)$$

図-5より、コンクリート中のセメントの場合にも、 $\log H$ と $1/T$ (アレーニウスプロット) は直線関係にあり、いずれの積算発熱量においてもアレーニウス則の成立していることが認められる。図-5の傾きは、式(5)の活性化エネルギー E を気体定数 R で除したものに対応するが、以後セメントの温度活性とよぶことにする。

コンクリート中のセメントの温度活性 $-E/R$ は一定値をとらず、積算発熱量 Q によって異なることが、図-5より認められる。セメントペーストについては、この現象が内田らによってすでに明らかにされている³⁾。ここで n 個の異なる打込み温度についての断熱温度上昇試験曲線を使用すれば、各積算発熱量 Q に対して n 点のアレーニウスプロットが得られる。セメントの温度活性 $-E/R$ は、最小二乗法を用いて求めることにした。

積算発熱量 Q とセメントの温度活性 $-E/R$ の関係を図-6に示す。セメントの温度活性 $-E/R$ は、温度の実測値の傾きから求められた H の、さらに温度に対する傾きをとったものである。したがって、実験における計測のわずかな誤差が大きく拡大されることを考慮する

と、図-6のデータの不規則な変動は許容できるものと考えられる。水和の各レベルにおいてセメントの温度活性が異なるのは、セメントが異種鉱物の集合体であることにも起因していると思われる。

以上のとおり、少なくとも2種類の打込み温度の異なる断熱温度上昇曲線があれば、コンクリート中のセメントの温度活性 $-E/R$ を定量化することが可能である。

(3) 温度依存型の水和発熱速度の定量化

水和発熱速度の対数 $\log H$ と絶対温度の逆数 $1/T$ との傾きがセメントの温度活性 $-E/R$ に対応するのに対して、その切片は絶対温度が無限大における限界水和発熱速度の対数 $\log H_{\infty}$ に相当する。図-7に限界水和発熱速度の対数と積算発熱量の関係を示す。図-6と図-7にそれぞれ示したように、セメントの温度活性 $-E/R$ と限界水和発熱速度 H_{∞} が、任意の積算発熱量 Q に対して定量化されたことにより、式(3)を用いて、あらゆる履歴に対する水和発熱を予測することが可能となる。

温度を一定 ($T = T_s$) と仮定した場合、対応する水和発熱速度 $H(T_s, Q)$ は、式(3)ならびに図-6および図-7の材料関数から、式(6)の形で容易に算定することができる。

$$H(T_s, Q) = H_{\infty}(Q) \exp\left(-\frac{E(Q)}{RT_s}\right) \dots\dots\dots (6)$$

式(3)および図-7で定量化された限界水和発熱速

度 $H_{\infty}(Q)$ は、現実にはあり得ない温度 T が無限大における水和発熱速度に相当する。一方、現実のセメントの水和発熱速度の領域にある式(6)の算定式 $H(T_s, Q)$ を用いて、逆に式(3)を書き換えることも可能である。式(6)と式(3)から $H_{\infty}(Q)$ を消去すると、式(7)が得られる。

$$H = \underline{H}(T, S) = \underline{H}(T_s, Q) \exp\left[-\frac{E(Q)}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s}\right)\right] \dots\dots\dots (7)$$

ただし、 T_s は任意の温度である。当然のことながら、 T_s を無限大にとれば、式(7)は式(3)と一致する。すなわち、 $\underline{H}(\infty, Q) = H_{\infty}(Q)$ である。

数値計算において、2つの材料関数 $-E(Q)/R$ と $H(T_s, Q)$ を Q に対して規定すればよいが、それには二通りの方法がある。1つは、実験で得られたおのおのの Q に対して、材料関数 $-E(Q)/R$ と $H(T_s, Q)$ をデータセットとして保存し、計算時に必要な積算発熱量 Q ごとにデータセットを参照することで解析を実行する方法である。他の1つは、それぞれ関数で当てはめを行い、それらを数値解析に用いる方法である。前者は関数当てはめ時の誤差が入る余地は少ないものの、測定値およびデータ処理時に誤差が生じる。したがって、いずれの方法も解析精度と手間を考えれば、長短付けがたい。著者らは両方法を採用して水和発熱速度を計算してみたが、解析結果にはほとんど意味のある差は現われてこなかった。

関数の当てはめを行う場合、セメントの温度活性 $-E(Q)/R$ の関数形としては、内田らが提唱している積算発熱量 Q の3次曲線で³⁾近似表現することにした。基準水和発熱速度 $H(T_s, Q)$ の当てはめにおいて、基準温度 T_s のとり方に制約はなく、いずれの温度であってもできるだけ正確に $H(T_s, Q)$ を Q に対して与えさえすれば、式(7)の記述する現象は変わらない。したがって、定式化においては誤差が大きくなるように、 $H(T_s, Q)$ が簡単な関数で、しかも少ない誤差で置き換えることのできる温度に設定すればよい。式(6)で算出した、温度 T_s 一定下における水和発熱速度 $H(T_s, Q)$ を示したものが図-8である。本研究では、 $T_s = 293^{\circ}\text{K}$ とし、コンクリートの断熱温度上昇試験から定量化されたデータに対して、スプライン補間関数を当てはめて、式(7)の解析を実施した。

5. セメントの水和発熱過程に及ぼす配合・練りませの影響

(1) セメントペーストおよびコンクリート中におけるセメントの水和発熱速度

セメントの温度活性を示す図-6中には、伝導型微小

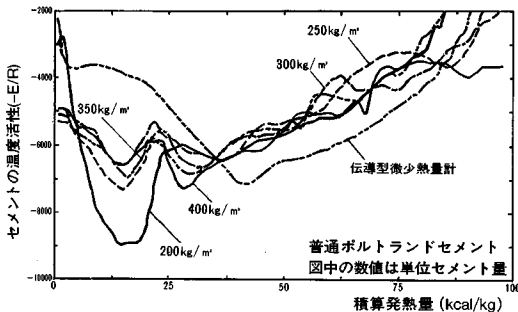


図-6 積算発熱量とセメントの温度活性 (-E/R) の関係

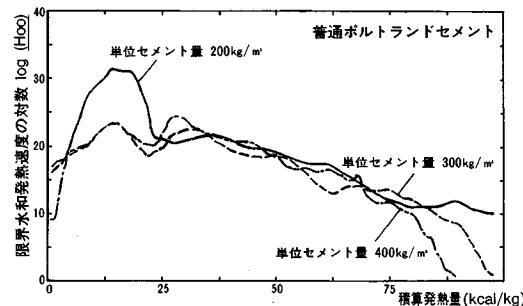


図-7 積算発熱量と限界水和発熱速度の対数の関係

熱量計によって測定したセメントペースト ($W/C=75\%$) の温度活性曲線も併せて示してある。両者とも、下に凸の曲線形は同じであるが、セメントペーストの温度活性曲線はコンクリート中のセメントのそれと比較して、水和の初期の積算発熱量が小さいレベルではかなり活性が小さく、水和の進行がかなり進んだ積算発熱量の大きいレベルでは逆に活性が大きくなっている。

コンクリート中のセメントおよびセメントペーストの、それぞれ 293°K 、 313°K および 333°K における積算発熱量と水和発熱速度の関係を求めた図-8より、コンクリートの状態で得られた単位重量当たりのセメントの水和発熱速度は、ペーストの状態で伝導型微小熱量計により実測されたものとは異なり、いずれの温度領域においても大きいことが認められる。また、温度が 313°K 、

333°K と高温になるほど、水和初期段階 ($Q < 30 \text{ kcal/g}$) における水和発熱速度が、セメントペーストによる試験値の数倍程度までに大きくなっている。ただし、全発熱量の $2/3$ 程度が反応した段階においては、両者の水和発熱速度の差は認められず、最終的な水和発熱量にはほとんど差がないのである。

当初の仮説どおり、コンクリート中のセメントとペースト中のセメントでは、水和反応過程が定量的に異なるのである。この原因として、セメント粒子の分散状態の相違が考えられる。骨材の存在、あるいは練りませ方法の相違により、コンクリート中のセメント粒子は、ペースト中のそれと比較して良好に分散し、水と接触する機会が多くなると思われる。水和初期では、アルミネートやシリケートなどのセメント鉱物が十分に水和できるため、初期の水和発熱速度が大きくなると考えられる。一方、水和が十分進んだ段階では、両者ともセメント鉱物の周囲が水和物で覆われるため、コンクリートとペースト中における粉体の練りませ効率によるセメントの分散状態の差が見掛け上薄まってくると思える。

(2) コンクリートの配合の影響

セメントの温度活性を示す図-6中には、付表-1に示すように、単位セメント量を変えた配合のコンクリートから得られた温度活性曲線も示してある。単位セメント量が 200 kg/m^3 で、水セメント比が 80% と大きい場合には、水和初期におけるセメントの温度活性が、他の配合と比較してかなり大きいことが認められる。これは、水セメント比が大きく、水和に必要なのに十分な水が存在するために、高温となっても速やかに水和が進行するためと思われる。しかし、水セメント比が 60% 以下の他の配合では、セメントの温度活性に顕著な差は認められない。

積算発熱量と水和発熱速度の関係を求めた図-8より、コンクリートであっても、配合の違いによりセメントの水和発熱速度が変化することが認められる。すなわち、温度活性と同様に、単位セメント量が少なく、水セメント比が 80% と大きい場合には、他の配合と比較して水和初期における水和発熱速度がかなり大きいことが認められる。また、単位セメント量が多く、水セメント比が小さいコンクリートでは、反応の後期に相当する積算発熱量 Q の大きい領域で、他の配合と比較して水和発熱速度が小さくなり、水和終了時の総発熱量も小さくなっていることが認められたのである。これは、単位セメント量が多く、水セメント比が小さいコンクリート配合では、セメント粒子の分散状態が悪くなっていることを示しているものと解釈される。ペーストほど差はないが、コンクリートにおいてもセメントの水和反応過程は一定でなく、配合に左右されることが定量的に確認され

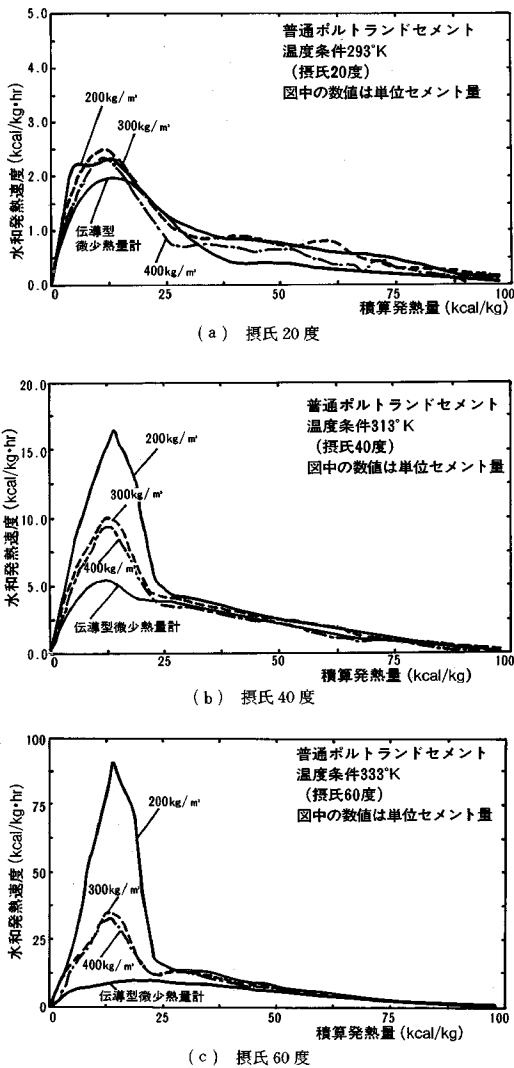


図-8 温度一定条件下の積算発熱量と水和発熱速度の関係

た。

6. コンクリートの水和発熱モデルの精度

式(3)あるいは式(7)は、あらゆる温度履歴に対する一般化された水和反応式である。したがって、任意の打込み温度 T_0 に対応する断熱温度上昇量 $\Delta T_{ad}(t)$ は、水和発熱速度の支配方程式である式(3)あるいは変換された式(7)と、断熱条件を表わす式(4)の両者に支配される。そこで、式(7)と式(4)からパラメーター Q を消去すると、断熱温度上昇量 $\Delta T_{ad}(t)$ に関する一階微分方程式が得られるのである。すなわち、式(8)は、任意の打込み温度 T_0 に対するコンクリートの断熱温度上昇量 ΔT_{ad} に関する一般化された支配方程式である。

$$c\rho \frac{d(\Delta T_{ad})}{dt} = C^* \times F(\Delta T_{ad}, T_0)$$

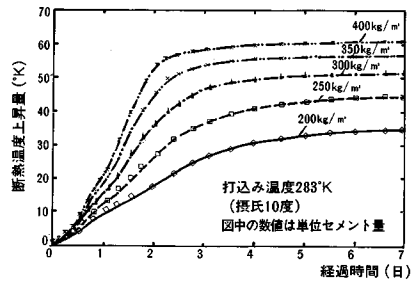
$$F(\Delta T_{ad}, T_0) = \underline{H}(T_s, c\rho\Delta T_{ad}/C^*) \times \exp \left[-\frac{E(c\rho\Delta T_{ad}/C^*)}{R} \left(\frac{1}{T_0 + \Delta T_{ad}} - \frac{1}{T_s} \right) \right]$$

.....(8)

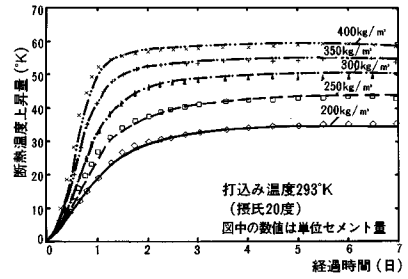
ここで、初期条件 $\Delta T_{ad}(0)=0$

水和発熱モデルの材料特性値はコンクリートの断熱温度上昇試験より得られたものである。したがって、式(8)を時間 t に対して解くことで、任意の打込み温度に対する断熱温度上昇量が、正確に予想されなければならない。そこで、コンクリート中のセメントの一般化された水和発熱予測式の精度を検証するために、式(8)を数値積分して断熱温度上昇量を求めた。実際の温度上昇曲線と併せて図-9に結果を示す。なお、各配合ごとにセメントの水和反応過程が異なるので、解析に当たり、それぞれの配合に適合するセメントの温度活性 $-E/R$ と基準水和発熱速度 \underline{H} を材料特性値として与えた。実験結果と解析結果の誤差は、配合ならびに打込み温度を変化したコンクリートすべてに対して、水和初期から反応の後期に至る全領域にわたり、 $1\sim 2^\circ\text{K}$ 以下となっていることが認められる。したがって、支配方程式の精度は断熱状態において十分に確保されていることが検証された。

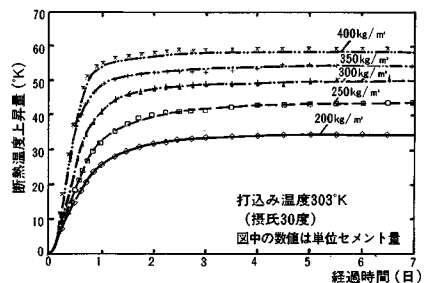
一般化された水和発熱速度式の適用性の検証には、断熱状態以外の温度履歴を対象とした検討を加えねばならない。たとえば、温度一定にした場合の発熱量がコンクリートのレベルで実験的に測定できれば、それは良い検証方法となる。残念なことに、コンクリート温度を均一に制御して、それに対応するコンクリートの発熱量を測定する試験方法がないのが現状である。したがって、コンクリート構造物のレベルで検証せざるを得ない。この場合、コンクリートの各部位において温度が異なるため、



(a) 打込み温度摂氏 10 度



(b) 打込み温度摂氏 20 度



(c) 打込み温度摂氏 30 度

図-9 コンクリートの断熱温度上昇量の推定値

すべての位置における水和発熱過程を追跡し、式(1)の熱拡散方程式と連立して解く必要がある。今後、構造物レベルにおける本モデルの適用性の研究を進めていきたい。

7. 結 論

本研究は、コンクリートの断熱温度上昇量を用いることにより、コンクリート中のセメントが有する活性化エネルギーおよび限界水和発熱速度を定量化するとともに、任意の温度履歴を受けるコンクリート構造物の温度解析に対応できる水和発熱モデルを提示したものである。本研究の範囲から、以下の知見が得られた。

(1) コンクリートの断熱温度上昇量 $\Delta T_{ad}(t)$ および断熱温度上昇曲線を時間で微分した温度上昇速度に、それぞれコンクリートの平均熱容量を乗じて単位セメント量で除して求めた、単位重量当たりのセメントの積算

発熱量 Q および水和発熱速度 H は、絶対温度 T の間には、式 (3) で示される関係が成立する。なお、この関係は一定温度下におけるセメントペーストで成立することは知られているが³⁾、コンクリート中のセメントについても成立することが認められた。

$$H = H_{\infty}(Q) \exp \left[-\frac{E(Q)}{RT} \right] \dots\dots\dots (3)$$

(2) 式 (3) 中の材料関数である限界水和発熱速度 H_{∞} およびセメントの温度活性 $-E/R$ を、同一の配合、同一の製造方法により練り上げたコンクリートに対して、打込み温度 T_0 を 2 水準以上に変化させた断熱温度上昇量より算定する方法を提示できた。

(3) セメントペーストとコンクリートでは、セメントの単位重量当たりの水和発熱支配方程式中の材料関数である、セメントの温度活性 $-E/R$ および限界水和発熱速度 H_{∞} が大きく異なる。したがって、コンクリート中のセメントの水和発熱モデルには、(2) で提示した手法により定量化される材料関数を用いる必要がある。

(4) 式 (3) 中の材料関数は、セメントペーストとコンクリートでは大きく異なるが、コンクリート中においても、配合や練りませ効率等により変化することが定量的に認められた。これは、セメント粒子の分散状態がセメントペーストとコンクリートでは異なり、コンクリート中でも配合や練りませ方法によって変化することを示唆するものと解釈できる。

(5) 式 (8) で示されるコンクリートの断熱温度上昇量の一般化された方程式を、各配合ごとに数値積分して求めた断熱温度上昇曲線は、実測値とほぼ一致した。したがって、式 (8) の精度は断熱状態においては十分確保されているといえる。なお、本研究の範囲では、コンクリートの配合とそれに対応する水和発熱モデルの材料関数とを結びつけるまでには至らなかった。

謝 辞：本研究を取りまとめるにあたり、住友セメント (株) 横田紀男氏、内田清彦氏、原田修輔氏、佐藤利幸氏、榑原弘幸氏、堀口浩司氏、長曾我部徹氏には、多大なご支援、ご助力を頂きました。ここに深く感謝の意を表します。

付録 1

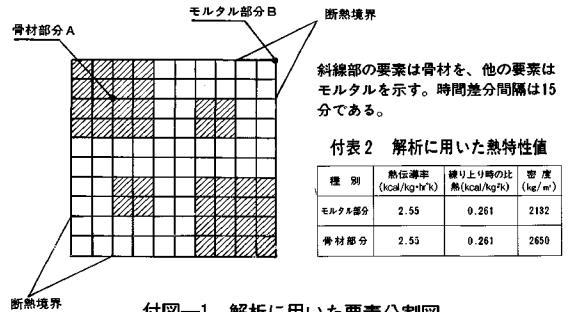
本研究において、セメントの水和発熱過程を定量化する際に用いたコンクリートの断熱温度上昇量のデータは、参考文献 10) に示す普通ポルトランドセメントに関するものである。打込み温度は 283°K、293°K および 303°K の 3 水準、単位セメント量は 200~400 kg/m³ の範囲で 50 kg/m³ ごとに 5 水準に変化させてある。なお、コンクリートの配合は付表-1 に示すとおりである。

付表-1 断熱温度上昇試験に用いたコンクリートの配合

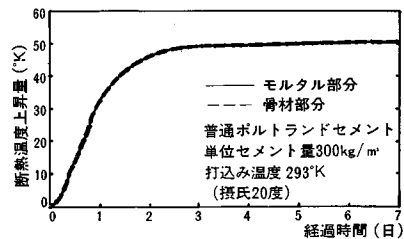
打込み温度 (°K) ()内摄氏	粗骨材の最大寸法 (mm)	スランパの範囲 (cm)	空気量 (%)	水セメント比 w/c (%)	細骨材率 S/a (%)	単 位 量 (kg/m ³)					
						水 w	セメント C	細骨材 S	粗骨材 G	A E 減水剤	空気量調整剤
283 (10)	"	8 ± 1	4 ± 1	78.5	44.5	157	200	862	1089	0.500	—
				60.8	42.4	152	250	810	1117	0.625	—
				49.3	40.7	148	300	765	1129	0.750	0.6
				43.4	39.0	152	350	713	1129	0.875	0.7
293 (20)	"	"	"	78.5	44.5	157	200	862	1089	0.500	0.2
				61.2	42.8	153	250	807	1117	0.625	0.25
				49.3	40.7	148	300	765	1129	0.750	0.30
				43.7	38.9	153	350	710	1129	0.875	0.35
303 (30)	"	"	"	81.0	44.1	162	200	849	1089	0.500	—
				60.0	40.6	150	250	815	1117	0.625	0.5
				42.9	39.2	150	300	760	1129	0.750	0.6
				41.0	36.5	164	400	689	1129	1.000	0.8

付録 2

付図-1 に示すように、コンクリートを骨材部分とモルタル部分にモデル化して要素分割を行い、モルタル部分に本文中の式 (7) で示される一般化した水和発熱速度式により発熱量を与え、FEM により解析を行った。境界条件としては全面を断熱境界としており、解析結果は断熱温度上昇量に対応する。その他の解析条件は、付表-2 に示すとおりである。付図-2 は、骨材部分とモルタル部分の温度解析結果を示す。打込み後数時間は約 0.1°K の温度差が認められたが、それ以降は骨材部分とモルタル部分の温度の解析結果は一致した。



付図-1 解析に用いた要素分割図



付図-2 骨材部分とモルタル部分の温度解析結果の差

付録 3

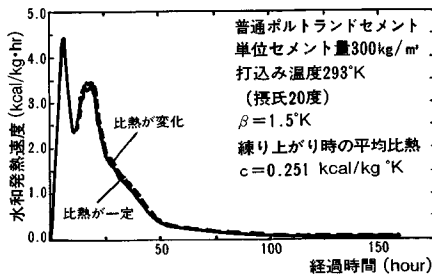
水和の進行に伴うセメントペーストの比熱 c_p の変化を、内田らが提案している実験式 (A・1) で考慮した場合³⁾と、セメントペーストの比熱 c_p が一定であるとした場合のコンクリート中のセメントの水和発熱速度を

算定した例を付図-3に示す。なお、セメントペーストの比熱 c_p の変化を考慮する場合には、同じく内田らの提案に従い、温度変化に伴う比熱の変化率を $\Delta c = 0.0005/^{\circ}\text{K}$ として、水和発熱速度を算定した。

$$c_p = \frac{1}{1+W/C} [w/c - 3.47 \times 10^{-3} \times Q + (1 + 3.47 \times 10^{-3} \times Q) \times (1 + 5.32 \times 10^{-3} \times Q) c_p^*] \dots\dots\dots (A \cdot 1)$$

ここで、 w/c は水セメント比、 Q は積算発熱量、 c_p^* は未水和セメントの比熱である。

付図-3より、水和の進行に伴うセメントペーストの比熱 c_p の変化は、算定されるコンクリート中のセメントの水和発熱速度にほとんど影響を及ぼさないことが認められる。



付図-3 比熱の変化がセメントの水和発熱速度に及ぼす影響

参 考 文 献

- 1) 鈴木康範・原田修輔・前川宏一・辻 幸和：温度解析における断熱温度上昇試験結果の適用性，第7回コンクリート工学年次講演会論文集，pp. 25～28，1985。
- 2) 近藤連一・大門正機・秋葉徳二：コンダクションカロリメータによるセメントの水和に関する研究，セメント技

術年報 22, pp. 73～78, 1968.

- 3) 内田清彦・榑原弘幸・斎藤 豊：積算発熱量に基づくセメントの水和発熱速度の定式化と温度上昇の予測，コンクリート工学，Vol. 24, No. 4, pp. 105～113, 1986. 4.
- 4) 遠藤裕悦・前川宏一・小沢一雅：粉体の保水性におよぼす分散構造の影響，コンクリート工学年次論文報告集，第10巻，第2号，pp. 315～320, 1988.
- 5) 宮沢伸吾・田澤栄一・丹 義幸・江川貴志：練り混ぜ方法がコンクリートの圧縮強度におよぼす影響，第39回土木学会年次学術講演会講演概要集，pp. 183～184, 1984.
- 6) 島 弘・周 礼良・岡村 甫：マッシュパコンクリートに埋め込まれた異形鉄筋の付着応力-すべり-ひずみ関係，土木学会論文集，第378号/V-6, pp. 165～174, 1987. 2.
- 7) 耐久性設計研究委員会（前川宏一）：コンクリート構造物の寿命予測と耐久性設計に関する技術の現状，コンクリート構造物の寿命予測と耐久性設計に関するシンポジウム論文集，pp. 102～105, 1988. 4.
- 8) 笠井哲郎・田澤栄一：三成分系のダブルミキシング効果，土木学会論文集，第402号/V-10, pp. 43～51, 1989. 2.
- 9) 鈴木康範・原田修輔・前川宏一・辻 幸和：コンクリートの断熱温度上昇試験装置に関する性能試験について，土木学会論文集，第402号/V-10, pp. 81～86, 1989. 2.
- 10) 鈴木康範・原田修輔・前川宏一・辻 幸和：新試験装置によるコンクリートの断熱温度上昇量の定量化，土木学会論文集，第396号/V-9, pp. 109～117, 1988. 8.
- 11) 川口 徹・樹田佳寛：コンクリートの熱伝導率，熱拡散率，比熱の測定方法とその応用，マスコンクリートの温度応力発生メカニズムに関するコロキウム論文集，pp. 11～14, 1982. 9.

(1989. 5. 26・受付)