

# 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

岸 利治<sup>1</sup>・前川宏一<sup>2</sup>

<sup>1</sup>正会員 博士(工学) 東京大学講師 工学系研究科社会基盤工学専攻(〒113 東京都文京区本郷 7-3-1)

<sup>2</sup>正会員 工博 東京大学教授 工学系研究科社会基盤工学専攻(〒113 東京都文京区本郷 7-3-1)

マスコンクリート構造物の温度応力解析において効率的な材料設計を行うためには、種々のポルトランドセメントのみならず、高炉スラグやフライアッシュを含めた様々な粉体の組み合わせに対応可能なセメントの水和発熱モデルを与えることが求められる。本研究は、セメントの水和反応を構成鉱物ごとに記述する水和発熱モデルに、高炉スラグおよびフライアッシュに対応する要素を組み入れた混合セメントの水和発熱モデルを提案するものである。各鉱物反応の発熱速度は基準発熱速度と温度活性の2つの材料関数により表現され、クリンカー鉱物および混和材間の相互依存性は要因毎に考慮されている。構築した水和発熱モデルは、断熱温度上昇値及び擬似断熱試験体の温度計測結果によって検証された。

**Key Words :** clinker minerals, blast-furnace slag, fly ash, hydration heat, multi-component model

## 1. はじめに

現在、コンクリート用の混和材として、高炉スラグ、フライアッシュ、石灰石微粉末、膨張材などの多くの粉体が使用されている。特に、マスコンクリート構造物用の混和材としては、結合材としても機能する高炉スラグ及びフライアッシュが広く用いられている。低発熱型のポルトランドセメントを含めて、温度ひび割れ対策として使用される粉体は複数であり、粉体の置換割合まで考慮すると、温度ひび割れ照査において検討の対照となる組み合わせは広範にわたる。したがって、水和発熱モデルがマスコンクリート構造物の温度解析に資するためには、混和材を含めた系をも対象とすることが不可欠である。特に、自己充填性ハイパフォーマンスコンクリート<sup>1)</sup>では、自己充填性能を実現するために一定量以上の単位粉体量を確保する必要があり、その温度ひび割れ照査においては、実質上、使用粉体の種類及び置換割合の検討を行うこととなる<sup>2)</sup>。著者等はこれまでに、ポルトランドセメントを対象とした複合水和発熱モデルを提案している<sup>3)・4)</sup>。複合水和発熱モデルにおいては、セメント中の反応をクリンカー鉱物毎に記述しており、鉱物反応間の相互依存性は別途考慮している。すなわち、結合材内の反応を適切な反応単位毎に記述する構成になっており、混和材に相当する新たな要素の組み込みと、反応間の相互依存性の考慮が合理的に取り扱える形式となっている。本研究の目的は、ポルトランドセメントの複合水和発熱モデルに高炉スラグおよびフライアッシュ

の要素を組み込み、モデル全体の混合セメントへの適用範囲の拡張を図るものである。

各種の混和材が添加された混合セメントでは、全体を単一の反応系として取り扱うことは必ずしも合理的ではない。全体を単一の反応系としてマクロにモデル化する場合には、反応程度を表わす指標として水和率や積算発熱量などを全体系に対して定義することになる。しかし、温度依存性が異なる複数の鉱物反応の組み合わせにおいては、温度履歴が異なれば、系全体の反応程度を表わす指標に対して、各反応毎の反応率は一意には定まらない。混合セメントにおいては、ポルトランドセメント単体の場合に比べて反応間の相互依存性が一層複雑であるために、系全体としての反応程度を一つの指標のみで定義することの妥当性は保証されていないのである。仮に、同一系内で進行する反応間の相互依存性が複雑であるにもかかわらず、反応系全体を単一として扱うとすれば、見掛け上、複雑なモデル化が必要であると考えられる。そこで、複合水和発熱モデルでは、広範なポルトランドセメントの種類および任意の温度履歴に対応するために、クリンカー鉱物毎に反応を記述し、その上で鉱物反応間の相互依存性も考慮している。適切な反応単位毎に発熱速度を記述し、反応間の相互依存性を要因毎に評価する複合水和発熱モデルの構成<sup>4)</sup>は、セメントと混和材間の相互依存性が複雑な混合セメントにおいては、一層の合理性を有するものと言える。

実際、混合セメントにおける高炉スラグおよびフライアッシュの反応は、ポルトランドセメント中のエーライトお

よびピーライトより生成される水酸化カルシウムに依存している<sup>5)</sup>。水酸化カルシウムの供給が十分であれば混和材の反応は進行し、逆に供給量が不十分であれば反応は抑制されることになる。すなわち、混和材の反応発熱過程を適切に表わすためには、エーライトおよびピーライトからの水酸化カルシウムの生成量と混和材による消費量を定量的且つ時系列に算定する必要がある。このように、任意の温度履歴に対応し反応相互の依存性を適切に評価するためには、混合セメント中における反応群を反応単位毎に区分して記述することが不可欠である。言い換えれば、セメント中のクリンカー鉱物および各混和材ごとに水和発熱反応を記述するアプローチは、種々のセメント種類、混和材の置換率、温度履歴に対応して混合セメントの水和反応過程を適切に表現し得るものといえる。

そこで本研究では、高炉スラグ及びフライアッシュの発熱反応過程をセメント反応により生成される水酸化カルシウム量を用いて記述すると共に、フライアッシュによるセメント及び高炉スラグに対する反応遅延効果についても考慮することとした。これらは、混和材とポルトランドセメント間に起こる水和発熱反応に関する相互依存性であり、複合水和発熱モデルによって合理的に取り扱うことが可能となるのである。

## 2. 混合セメントの水和発熱過程のモデル化

### (1) 複合水和発熱モデルの基本概念と一般式<sup>4)</sup>

複合水和発熱モデルでは、セメントの反応を反応の基本単位と考えられるクリンカー鉱物ごとに分解して取り扱っている<sup>4)</sup>。すなわち、エーライト (C<sub>3</sub>S)、ピーライト (C<sub>2</sub>S)、アルミネート相 (C<sub>3</sub>A)、フェライト相 (C<sub>4</sub>AF) の各鉱物を反応単位として取り扱っている。複合水和発熱モデルの対象範囲を混合セメントにまで拡張するに当り、高炉スラグ及びフライアッシュをそれぞれ反応の基本単位として捉え、複合水和発熱モデルに構成要素として追加組み入れることとした。高炉スラグおよびフライアッシュを単一の反応単位として取り扱い、それぞれの反応をセメントの場合のように細分化していないのは、両者とも常温で反応に関与するのはガラス相であり、これらは、ほぼ均質な材料と見なすことができるので、単一の反応単位として取り扱っても差し支えないと判断したことによる。ただし、高炉スラグの反応は、石膏の存在により影響を受ける<sup>5)</sup>が、現段階では考慮していない。したがって、混合セメント総体の発熱速度は次式で表現される。

$$\begin{aligned} \bar{H} &= \sum p_i \bar{H}_i \\ &= p_{C_3A}(\bar{H}_{C_3AET} + \bar{H}_{C_3A}) + p_{C_4AF}(\bar{H}_{C_4AFET} + \bar{H}_{C_4AF}) \\ &\quad + p_{C_2S} \bar{H}_{C_2S} + p_{C_3S} \bar{H}_{C_3S} + p_{SG} \bar{H}_{SG} + p_{FA} \bar{H}_{FA} \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、 $i$  は各クリンカー鉱物、高炉スラグ(SG)もしくは

フライアッシュ(FA)を表わす。 $\bar{H}$  は混合セメント総体の水和発熱速度、 $\bar{H}_i$  は鉱物 $i$ の単位重量当りの発熱速度、 $p_i$  は鉱物 $i$ の組成重量比である。 $\bar{H}_{C_3AET}$  及び  $\bar{H}_{C_4AFET}$  は、C<sub>3</sub>A 及び C<sub>4</sub>AF と石膏の反応によるエトリンガイトの生成に伴う発熱速度を表わす。

高炉スラグ及びフライアッシュの発熱速度の記述も、クリンカー鉱物と同様に温度一定条件下での基準発熱速度と温度活性の2つの材料特性値を用いて定式化する<sup>4), 6)</sup>。ただし、高炉スラグ及びフライアッシュの反応は、セメントから生成される水酸化カルシウムの刺激を必要とし、且つ反応の進行に伴って水酸化カルシウムを消費するものと考え、水酸化カルシウム量に対する反応依存性を表現する係数 $\lambda$ を新たに導入する。3成分系混合セメントの水和発熱過程をモデル化するためには、各反応要素の相互依存性を適切に表現する必要がある。本研究においては、相互依存要因として、水和に要する自由水を各鉱物が共有すること、高炉スラグとフライアッシュの反応にエーライトおよびピーライトより生成される水酸化カルシウムが関係すること、フライアッシュおよび有機混和剤がポルトランドセメント及びスラグの反応に対して遅延効果があることを考慮するものとした。したがって、反応間の相互依存性を考慮した各要素の水和発熱速度は次式で一般的に表わされる。

$$\bar{H}_i = \gamma \cdot \beta_i \cdot \lambda \cdot \mu \cdot s_i \cdot \bar{H}_{i,T_0}(Q_i) \exp\left\{-\frac{E_i}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\} \quad (2)$$

$$\bar{Q}_i \equiv \int \bar{H}_i dt \quad (3)$$

ここで、 $E_i$  は鉱物 $i$ の活性化エネルギー、 $R$  は気体定数、 $\bar{H}_{i,T_0}$  は基準温度 $T_0$ における鉱物 $i$ の基準発熱速度であり、積算発熱量 $\bar{Q}_i$ の関数、 $\gamma$  は初期水和発熱過程におけるフライアッシュ及び有機混和剤による遅延効果を表わす係数、 $\beta_i$  は自由水 (析出空間)の減少による発熱速度の低減を表わす係数、 $\lambda$  は液相中の水酸化カルシウム量に依存した高炉スラグ及びフライアッシュの発熱速度の変化を表わす係数、 $\mu$  はポルトランドセメントの鉱物組成の相違による発熱速度の変化を表わす係数、 $s_i$  は粉末度の相違による基準発熱速度の変化を表わす係数である。ただし、 $\gamma$ 、 $\beta_i$ 、 $\lambda$ 、 $\mu$ の各係数は、それぞれ他の要因の影響による速度変化がない状態に対する変化率を与える係数と仮定し、複数の係数が1未満の低減率を与える場合には、最も小さい係数を以って発熱速度の低減率を与えるものとする。なお、既往の複合水和発熱モデル<sup>4)</sup>に、新たに追加されたパラメータは $\lambda$ 及び $s_i$ である。また、 $-E_i/R$ をもつて温度活性と定義する。

### (2) 構成要素の基準発熱速度

各クリンカー鉱物及び混和材の反応の材料特性値として設定した基準発熱速度 $\bar{H}_{i,T_0}$ を図-1に示す。クリンカー

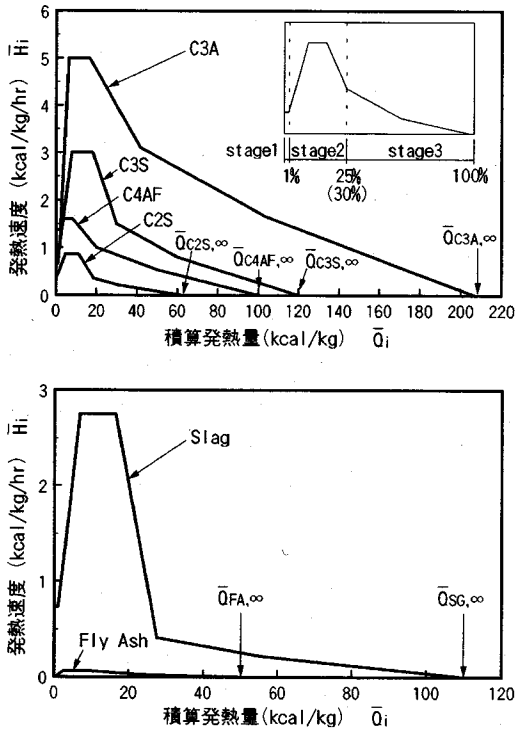


図-1 各鉱物反応に設定した基準発熱速度

鉱物の基準発熱速度は、普通ポルトランドセメントにおける発熱速度として設定しており、基準温度  $T_0$  は摂氏 20 度とした。図-1 に示した基準発熱速度は、基本的に既往の研究<sup>4)</sup> によって決定されたものであるが、水和発熱過程区分などについて若干の修正を行っている。すなわち、 $C_3S$  及び  $C_2S$  の水和発熱過程に対して、便宜上設定している領域の分割について、stage1 と stage2 の境界を最終発熱量の 3% から 1% に修正し、stage2 と stage3 の境界を 20% から、 $C_3S$  は 25% に、 $C_2S$  は 30% にそれぞれ修正した。本研究で新たに設定した高炉スラグ及びフライアッシュの基準発熱速度は、水和に必要な水が十分に練り混ぜ水として存在し、尚且つ、反応の刺激剤となる水酸化カルシウムがポルトランドセメントから十分に供給される場合における発熱速度とした。フライアッシュのポグラン反応の先駆けとなるフライアッシュ中のガラス相と  $Ca^{2+}$  イオンとの反応は一般に遅く、常温では 1~3 日より生起する<sup>5)</sup> と言われており、基準発熱量を最終発熱量で除した反応速度は、高炉スラグに比べフライアッシュの場合には著しく小さな値を設定している。

通常、混和材は単体では水和反応を起こさないため、混和材単体の水和発熱速度を実験的に同定することは困難である。また、試薬を加えた際に計測される発熱速度は、セメントと共存する混合セメント中の高炉スラグもしくはフライアッシュの発熱速度とは異なることが知られて

いる。このことは、添加する試薬の種類に応じて、混和材の反応性が異なることからもうかがえる<sup>5)</sup>。そこで、高炉スラグ及びフライアッシュの基準発熱速度の設定は、後述する鈴木が行った系統的な断熱温度上昇試験結果<sup>7)</sup> に対する解析を通して行った。この際に設定した混和材の単位重量当りの発熱量（最終発熱量  $\bar{Q}_{i,\infty}$ ）については、解析と実験結果との整合と合わせて定性的な知見からも推定することができる。高炉スラグの発熱性状としては、普通ポルトランドセメントに混入した場合でも、低い置換率においては断熱温度上昇量の終局値はほとんど変わらないことが知られている。一方、中庸熱ポルトランドセメントを高炉スラグによって置換した場合には、終局値が上昇してしまう<sup>8)</sup>。このことより、セメント中で反応する高炉スラグの単位重量当りの発熱量は、普通ポルトランドセメントと同程度であり、中庸熱ポルトランドセメントよりは大きいものと考えられる。そこで、本解析においては、高炉スラグの単位重量当りの発熱量を 110kcal/kg と仮定した。フライアッシュの場合には、スラグとは異なり、発熱量に関する定量的な情報が少ない。断熱温度上昇試験の測定期間内において、フライアッシュの反応が完全に終了しているかは不明であり、単位量当りの発熱量、言い換えれば基準発熱速度における最終発熱量の設定値は暫定的な値 (50kcal/kg) を本研究では設定している。

提案するモデルを様々な粉体に適用するためには、粉体粒子の粉末度にも対応する必要がある。一般に、同一の粉体であれば微粉砕されたものほど、見掛け上、単位量当りの反応速度が大きくなる。特に、早強セメントでは普通ポルトランドセメントに対して、鉱物組成を変化させると共に、粉末度も高くしている。また、高炉スラグも種々の粉末度のものが製品化されている。すなわち、モデルにおいて仮定した材料特性値は、材料特性値を同定するために採用した断熱温度上昇試験に用いられた材料の粉末度に対応する値といえる。そして、反応における粉末度の影響は、均質な粉体においては水などの反応対象との接触機会の大小にのみ表れると考え、本モデルでは粉末度に応じて基準発熱速度のみを変化させることとした。粉体の粉末度を表わす指標にはブレン比表面積を用い、粉末度の相違による基準発熱速度の変化率  $s_i$  を次式により表現する。

$$s_i = S_i / S_{i0} \quad (4)$$

ここで、 $S_i$  は鉱物  $i$  のブレン比表面積 ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )、 $S_{i0}$  は鉱物  $i$  の基準ブレン比表面積である。ポルトランドセメント、高炉スラグ、フライアッシュの基準ブレン比表面積は、材料関数の同定に用いた断熱温度上昇試験<sup>6), 7)</sup> に使用された粉体のブレン比表面積とし、それぞれ 3380, 4330, 3280 ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) とする。ただし、 $C_3S$ ,  $C_2S$  及び高炉スラグの stage2 においては、今回は粉末度の影響は考慮していない ( $s_i = 1$ )。

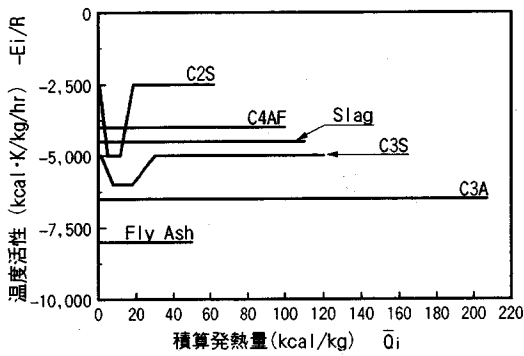


図-2 各鉱物反応に設定した温度活性

### (3) 各鉱物反応の温度活性

本研究では、各鉱物毎の温度依存性の表現には、鈴木らの手法<sup>6)</sup>を参考に、鉱物の積算発熱量に対する温度活性を設定している。ただし、本研究では、セメント総体としては見掛け上、複雑に変化する温度活性<sup>6)</sup>も、固有の温度活性を持った複数の反応の重ね合わせとして合理的に説明できるとするスタンスをとっている。そこで、鈴木らの同定したセメント総体の温度活性値を参考に、各クリンカー鉱物の温度活性値には、 $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$ の順に、 $-6500(\text{kcal} \cdot \text{K}/\text{kg}/\text{hr})$ から $-2500$ までの一定値を割り当てている。モデルにおいて設定した各鉱物の温度活性を図-2に示す。 $C_3S$ および $C_2S$ の水和発熱過程における stage2 では、イオンの溶出と連成して進行する析出反応よりも、stage1 において既に溶出し過飽和状態にあるイオンからの析出反応の影響が卓越していると考え、他の水和発熱反応区分における温度活性値とは異なる値を設定している。

高炉スラグの温度活性値としては、鈴木らの検討において同定された高炉スラグ40%置換の配合の温度活性値<sup>7)</sup>が、普通ポルトランドセメント単体のものよりも相対的に若干小さいことから、クリンカー中の主要鉱物である $C_3S$ の stage3 に設定した値よりも幾分小さい $-4500$ を与えた。なお、解析を通じた検討の結果、高炉スラグの stage2 と stage3 の温度活性値としては、同一の値を仮定した。一方、フライアッシュの反応に伴う発熱量は母材セメントの発熱量に対して微小であり、両反応間の相互作用も大きいことから、混合セメント総体の温度活性値からフライアッシュの温度活性値を推定することは困難である。そこで、フライアッシュの温度活性値は、解析を通して妥当と考えられる値を設定した。この際、常温におけるフライアッシュの反応速度がポルトランドセメントに比べて極めて遅いにもかかわらず、フライアッシュからの発熱を無視すると母材セメントからの発熱量だけでは混合セメントの断熱温度上昇量を再現することはできなかった。そこで、高温履歴においてはフライアッシュの反応は顕著に促進され

るものと考え、現在のところ暫定的に $-8000$ という比較的大きな温度活性値を与えている。

### (4) エトリンガイトの生成反応モデル

従来より、断熱温度上昇量の終局値は、打設温度の影響を受けることが知られており、鈴木らの行った実験においても、概して打設温度が低い場合の方が終局温度上昇量が大きくなっている<sup>9)</sup>。しかし、著者等の提案しているポルトランドセメントの複合水和発熱モデルでは、打設温度が低い場合ほど終局温度上昇が大きくなる現象を再現することができず、必ず打設温度の高い方が終局温度も高くなる結果となった。セメント硬化体の微細構造は、温度履歴に応じて変化すると指摘があり<sup>10)</sup>、打設温度が低い場合の終局温度上昇量が高くなる理由の一つには、拡散抵抗となる水和生成物の組織構造が、温度履歴に応じて変化することが考えられる。また、断熱温度上昇試験においては、セメントの水和が始まる練混ぜ開始から、温度計測の開始までには所要の時間を要するために、打設温度の上昇として取り込まれる水和開始以降の発熱量が、系の温度に応じて異なることも想像に難くない。鈴木による精密な断熱温度上昇試験結果の打設直後の温度履歴<sup>6)</sup>を詳細に観察すると、打設温度が $30^\circ\text{C}$ の場合には、計測開始直後にはほとんど温度が上昇しない期間が認められるのに対し、打設温度が $10^\circ\text{C}$ の場合には、計測開始直後から微少な温度上昇が認められ、その後に温度上昇が停滞する期間が現れる。このように、打設温度に応じて断熱温度上昇曲線の初期の挙動が微妙に異なるのは、反応の温度依存性を反映して、計測開始以前の発熱量が初期温度に応じて異なるためと考えられる。つまり、打設温度が高い場合には、注水直後の第1発熱ピーク<sup>11)</sup>に相当する初期反応の大部分が打設までの間に終了するために、初期反応に伴う発熱のほとんどは打設温度の上昇として表れるに対して、打設温度が低い場合には、第1発熱ピークに相当する発熱の一部が計測開始直後の微少な温度上昇として現れるものと考えられる。したがって、温度履歴の相違によって細孔組織構造が変化することに加えて、断熱温度上昇量の一部として計測される初期の発熱量が初期温度に応じて異なることも、打設温度が高いほど終局温度上昇量が低くなる一因と考えた。

そこで、打設温度の相違に応じて温度上昇量を適切に再現するためには、練り混ぜ開始直後より活発な発熱をもたらすエトリンガイトの生成発熱反応を的確にモデル化しなければならない。著者等が提案しているポルトランドセメントの水和発熱モデルにおいては、これまでもエトリンガイトの生成に伴う発熱モデルを組み入れてきたが、基準発熱速度の設定が不適切であったために練り混ぜ開始から打設までの発熱過程を適切に評価していなかった。そこで、モデルにおいて設定しているエトリンガイトの基準発熱速度を修正し、さらに、注水から温度計測開始までを約

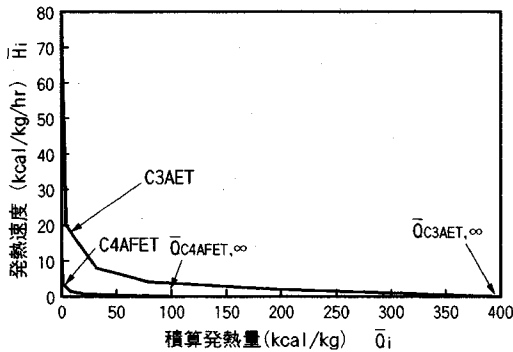


図-3 エトリンガイトの生成反応に設定した基準発熱速度

20分(0.015日)と仮定した上で、この間の発熱量および経過時間は解析結果に含めないこととした。これは、本研究において解析の原点としている計測開始時の打設温度には、既に練混ぜ開始以降の発熱量の一部が内包されているものと考えたことによる。すなわち、本研究で行っている全ての解析では、プログラムの開始から0.015日までの発熱量は温度上昇量には算入せず、断熱温度上昇の原点を水和開始0.015日後にとることとしている。修正したC<sub>3</sub>A、C<sub>4</sub>AFと二水石膏によるエトリンガイトの生成反応に伴う基準発熱速度を図-3に示す。 $\bar{H}_{C_3A}$ および $\bar{H}_{C_4AF}$ で表わされる間隙質の水和発熱は、未反応石膏の消失によるエトリンガイトの生成反応の終了と同時に直ちに開始するとモデル化している。

### (5) 構成要素間の反応相互依存性の評価

本研究では、各鉱物単位の反応を個々に記述しているため、各反応間の相互依存性は別途考慮する必要がある。ポルトランドセメントの複合水和発熱モデルでは、鉱物の反応が相互に影響を及ぼし合う要因として、まず水和に要する水を取り上げ、かつ水和生成物の析出空間である自由水を各構成鉱物が共有することを考慮している<sup>4)</sup>。さらに、鉱物組成の相違に応じてC<sub>3</sub>S及びC<sub>2</sub>Sの拡散律速過程(stage3)での発熱速度が変化すると考え、モデル化している。また、各反応の発熱量に応じて変化する系全体の温度も、それぞれの水和発熱過程を支配する共通環境として、相互依存性に関与する要因となっている。

本研究において、複合水和発熱モデルを混合セメントに拡張するに当たり、ポルトランドセメントおよび高炉スラグ、フライアッシュ間の相互依存性を新たに考慮する必要がある。高炉スラグとフライアッシュでは、反応形態がやや異なり、反応性は大きく異なるが、いずれも単独では水と継続的な反応は起こさず、Ca(OH)<sub>2</sub>の存在下において水硬性を発揮する。そして、混合セメント中においては、Ca(OH)<sub>2</sub>はC<sub>3</sub>S及びC<sub>2</sub>Sの水和反応により生成される。

すなわち、高炉スラグおよびフライアッシュの反応はポルトランドセメントの反応に依存しており、3成分系の混合セメントにおいては高炉スラグとフライアッシュはCa(OH)<sub>2</sub>を共有する関係にある。したがって、混合セメント中における各構成鉱物の反応過程を混和材まで含めて適切に評価するためには、Ca(OH)<sub>2</sub>によって媒介される相互依存性の評価をモデルに導入する必要がある。また、フライアッシュによってもたらされるポルトランドセメント及び高炉スラグに対する遅延効果もモデルにおいて考慮しなければならない。

#### a) 自由水の減少による水和発熱速度の低減

自由水量は、水和の継続に対して供給可能な水量であると同時に水和生成物の析出可能空間量をも意味している。複合水和発熱モデルでは基準発熱速度を、粒子周辺に自由水が十分に存在する場合の水和発熱速度として想定している。しかし、水セメント比が低い配合においては、水和の進行と共に粒子近傍に十分水が存在するとの仮定は成り立たなくなるため、設定している基準発熱速度に対して実際の反応速度は低下する。複合水和発熱モデルでは、自由水の減少による発熱速度の低減は、粒子中の反応面と自由水との接触機会の減少により生じるものとし、発熱速度の減少程度を表わす係数 $\beta_i$ を自由水量及び内部生成層厚を用いて簡略に定式化している<sup>4)</sup>。採用している関数形は、0から1の値をとるものであり、自由水が十分存在し、かつ水和生成層が薄い段階ではほとんど低減がかからず、逆に系に残存する自由水量が減少し、かつ未反応部分が厚い生成層に覆われた段階では、著しい低減がかかるものとなっている。本研究では、粉体の粉末度を取り扱うことにしたのに伴い、粉末度の相違による基準発熱速度の変化を表わす係数 $s_i$ を用いて、 $\beta_i$ を式(5)のように修正した。これは、粉末度が変化した際に、基準発熱速度が変化すると同時に各鉱物単位量当りの自由水との接触面積も変化することを考慮したものである。

$$\beta_i = 1 - \exp \left\{ -r \left\{ \left( \frac{\omega_{free}}{100 \cdot \eta_i^v} \right) / s_i^{1/2} \right\}^2 \right\} \quad (5)$$

ここで、 $r$ 、 $s$ 、 $v$ は全ての鉱物に対して共通の材料定数であり、実験結果と解析結果の対応から、 $r = 5.0$ 、 $s = 2.4$ 、 $v = 1.0$ と決定した。 $\omega_{free}$ は正規化された自由水量、 $\eta_i$ は正規化された鉱物 $i$ の内部反応生成層厚であり、それぞれ次式により与えられる。

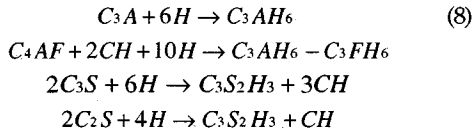
$$\omega_{free} = \frac{W_{total} - \sum W_i}{C} \quad (6)$$

$$\eta_i = 1 - \left( 1 - \frac{\bar{Q}_i}{\bar{Q}_{i,\infty}} \right)^{1/3} \quad (7)$$

ここで、 $W_{total}$ は単位水量、 $W_i$ は各鉱物の反応により消

費・固定された水量、 $C$ は単位セメント量、 $\bar{Q}_i$ は鉱物 $i$ の積算発熱量、 $\bar{Q}_{i\infty}$ は鉱物 $i$ の最終発熱量である(図-1参照)。

各反応に消費される結合水量は、各鉱物毎の反応式から求まる結合水率とモデルにより算出される反応率( $\bar{Q}_i / \bar{Q}_{i\infty}$ )を乗ずることにより求めることができる。モデルで採用している反応式を以下に示す<sup>11)</sup>。



ここで、 $C \equiv CaO$ ,  $S \equiv SiO_2$ ,  $A \equiv Al_2O_3$ ,  $F \equiv Fe_2O_3$ ,  $H \equiv H_2O$ ,  $CH \equiv Ca(OH)_2$ である。また、式(8)で規定される化学的に結合される水の他に、生成された組織表面に物理的に拘束される水として、反応する全鉱物に対して一律に15%の拘束水率を仮定し、式(6)で用いている。

ポルトランドセメントの水和発熱モデルにおいては、クリンカー鉱物の反応は、反応率が100%に達するか、もしくは自由水の減少による発熱速度の低減によってのみ終了する。しかし、混合セメントの場合には、水酸化カルシウムの不足によって、自由水量は十分であるにもかかわらず、高炉スラグやフライアッシュの反応速度が減少することがある。仮に、水酸化カルシウムが不足することで、混和材の反応が停滞したとすると、残存している自由水量はポルトランドセメントの水和反応に対して、反応を起こす対象もしくは水和生成物の析出空間として有効に機能するものと考えられる。そこで、混和材の反応が水酸化カルシウムの不足により停滞した場合の、ポルトランドセメントに対する自由水の減少の影響を、式(6)を修正して次式により評価することとした。

$$\omega_{free} = \frac{W_{total} - \sum W_i}{C \cdot (p_{PC} + m_{SG} \cdot p_{SG} + m_{FA} \cdot p_{FA})} \quad (9)$$

$$m_i = \lambda / \beta_i \quad (10)$$

#### b) 鉱物組成の相違による発熱速度の変化

複合水和発熱モデルでは、鉱物反応同士は顕著な相互依存の関係にあり、ポルトランドセメント中の構成鉱物の比率が変われば各鉱物の発熱速度は変化すると考え、係数 $\mu$ を導入している。構成鉱物組成の相違に応じて各鉱物の発熱速度が変化する理由については現在のところ定かではない。鉱物組成の変化が発熱速度に影響を及ぼす一因として、 $Ca(OH)_2$ 濃度の変化に伴うpHの変化や粒子近傍における他のイオン濃度の相違などが考えられる。特に粒子近傍の液相に着目すれば、ポルトランドセメントの鉱物組成が変化すると、あるセメント粒子に隣接する $C_3S$ と $C_2S$ の存在確率は相対的に変化し、pHもしくは種々のイオン濃度に代表される粒子近傍の反応環境が変化する。しかし、

クリンカー-鉱物相互の反応依存性については未だ不明な部分が多く、また現段階では、考え得る要因と影響の程度との定量的な評価も困難である。そこで当面は、ポルトランドセメントの鉱物組成並びに発熱特性を代表すると考えられる $C_3S/C_2S$ 比を用いて単純に表わすこととし、 $C_2S$ の組成比率が高いものほど低減程度が大きくなり、逆に $C_3S/C_2S$ 比が普通ポルトランドセメントにおける値よりも大きければ速度が割り増される関数形を採用した<sup>4)</sup>。これまで、係数 $\mu$ は全てのクリンカー-鉱物に対して考慮したが、ここでは $C_3S$ 及び $C_2S$ による相互依存性と考えることとし、 $C_3A$ 及び $C_4AF$ には考慮しないこととする。また、モデルの適用範囲を早強から超低発熱ポルトランドセメントまで拡張するのに伴い、 $\mu$ を次式のように修正した。

$$\mu = 1.4 \cdot \left\{ 1 - \exp \left[ -0.48 \cdot \left( \frac{p_{C_3S}}{p_{C_2S}} \right)^{1.4} \right] \right\} + 0.1 \quad (11)$$

一方、 $C_3S$ および $C_2S$ のstage3以外における基準発熱速度は、セメントの鉱物組成が変化しても、一定であると仮定している( $\mu=1$ )。これは、stage2における発熱速度を組成に応じて変化させなくとも、本検討の範囲内においては、初期の断熱温度履歴を比較的精度良く再現できること、およびstage2では、誘導期において既に溶出しているイオンからの析出反応の影響が卓越すると仮定したことによる。現在のところ、鉱物組成の変化に起因する鉱物反応間の相互依存性については、式(11)で簡単に扱っているが、今後検討を深めていく必要があると認識している。

#### c) ポルトランドセメントより生成される水酸化カルシウム量に依存する混和材の反応速度の評価

Santhikumarは、コンダクションカロリメータを用いて、高炉スラグの置換率を種々に変化した混合セメントの水和発熱速度を測定し、ポルトランドセメントとスラグの反応の相互依存性について詳細に検討している<sup>12)</sup>。すなわち、混合セメント中のポルトランドセメントの反応が高炉スラグの影響を受けないと仮定した上で、ポルトランドセメント単体の発熱速度をもとに、混合セメントの水和発熱速度から構成比率に応じたポルトランドセメント分の発熱速度を差し引き、各置換率におけるスラグの発熱速度を抽出し検討を行った。その結果、 $Ca(OH)_2$ の供給が十分であると考えられる反応過程前期においては、スラグの反応が様々な置換率においても安定しているのに対して、反応後期においては、ポルトランドセメント含有率の相違に応じて、供給される $Ca(OH)_2$ 量が少ないスラグ高置換のものほど、スラグの発熱量が低減することを明らかにしている。反応性に乏しいフライアッシュの発熱量については、定量的な検討は困難であるが、定性的には $Ca(OH)_2$ 量に関して高炉スラグと同様のメカニズムが存在するものと考えられる。したがって、混合セメント中の高炉スラ

グ及びフライアッシュの発熱反応過程を適切に評価するためには、Ca(OH)<sub>2</sub>量に着目した相互依存性の評価が不可欠である<sup>13)</sup>。

3成分系の混合セメントにおいては、高炉スラグとフライアッシュの両者によりCa(OH)<sub>2</sub>が消費されていくため、ポルトランドセメントからの生成量と併せて、スラグおよびフライアッシュによる消費を経時的に算定する必要がある。そして、本研究では、水酸化カルシウムが不足することによる混和材の反応速度の低減程度は、系に残存する水酸化カルシウム量と当該時点にスラグとフライアッシュが十分に反応するために必要とする水酸化カルシウム量との比によって表現できるものと仮定し、式(12)により簡便に表現している。

$$\lambda = 1 - \exp \left\{ -2.0 \cdot \left( \frac{F_{CH}}{R_{SGCH} + R_{FACH}} \right)^{5.0} \right\} \quad (12)$$

ここで、 $F_{CH}$ はC<sub>3</sub>S及びC<sub>2</sub>Sの水和反応により生成され、未だポゾランもしくはC<sub>4</sub>AFの反応に消費されていないCa(OH)<sub>2</sub>量、 $R_{SGCH}$ および $R_{FACH}$ はCa(OH)<sub>2</sub>が十分に存在する場合に、高炉スラグ及びフライアッシュの反応に必要なCa(OH)<sub>2</sub>量である。高炉スラグ及びフライアッシュの単位反応量当りのCa(OH)<sub>2</sub>の消費率を仮定すれば、 $F_{CH}$ は本モデルにおいて採用した化学反応式により決まるCa(OH)<sub>2</sub>の生成及び消費率と各鉱物の反応率から求められる。一方、 $R_{SGCH}$ および $R_{FACH}$ は、高炉スラグ及びフライアッシュによるCa(OH)<sub>2</sub>消費率とCa(OH)<sub>2</sub>が十分に存在する場合におけるそれぞれの反応速度によって求められる。

高炉スラグ及びフライアッシュが単位反応量当りどれだけのCa(OH)<sub>2</sub>を消費するかについては定かではなく、供給されるCa(OH)<sub>2</sub>量や混和材自体のキャラクターにより、生成物のCa/Si比も変化するといわれている<sup>5)</sup>。しかしここでは、Ca(OH)<sub>2</sub>消費率は、混和材のキャラクターによらず、且つ全反応過程を通して一定値をとるものと仮定し、それぞれの値は定性的な知見を基に解析を通して決定した。高炉スラグは、注水直後に粒子表面に不透過膜を形成するために、以後の反応は抑制されると説明される<sup>5)</sup>。そして、スラグが活発な水和を持続するためには、スラグ自身から溶離するOH<sup>-</sup>イオンだけでは不足であり、外部からの供給が必要である。しかし一般に、普通ポルトランドセメントに対して、高炉スラグを60~70%程度まで置換しても、断熱温度上昇試験における最終の温度上昇量はほとんど変化しないことから、60~70%程度の置換率であれば高炉スラグにとって十分な水酸化カルシウムの供給があるものと考えられる。一方、フライアッシュでは、ガラス中のシリケートイオンの縮合度は大きく、外部からのOH<sup>-</sup>イオンの活発な刺激がなければ、反応は進行しない<sup>5)</sup>。したがって、フライアッシュが単位量反応した際のCa(OH)<sub>2</sub>

の消費量は、スラグに比べて著しく多いものと考えられる。実際に、高炉スラグの場合にはポルトランドセメントに対する置換率が、60%から70%程度までは頻繁に使われるのに対して、フライアッシュの場合にはせいぜい30%程度までである。そこで、高炉スラグ及びフライアッシュによるCa(OH)<sub>2</sub>消費率は、解析における検討と併せて、それぞれ反応量に対して22%及び100%と仮定した。ただし、3成分系の混合セメントにおいては、高炉スラグの反応がフライアッシュに比べて格段に早いために、液相中のCa(OH)<sub>2</sub>は、ほとんど高炉スラグの反応によって優先的に消費されるものと考えられる。

#### d) フライアッシュおよび有機混和剤による反応遅延効果の表現

有機混和剤を添加したセメントの水和反応では、活発な反応の開始時期が遅延されることが知られている<sup>14)</sup>。これは、有機混和剤とセメントの水和により生成するCa<sup>2+</sup>イオンが反応して、液相中のCa<sup>2+</sup>イオンが消費されることにより、活発な水和発熱の開始となるCa(OH)<sub>2</sub>の結晶核の生成が遅れたり、結晶の生成速度が遅れるためと説明される<sup>15)</sup>。ポルトランドセメントの複合水和発熱モデルでは、有機混和剤による反応の遅延効果を一次近似として簡略にモデル化している。また、ポルトランドセメントにフライアッシュを添加した場合にも反応が遅延することが知られている<sup>5)</sup>。

Santhikumar は、フライアッシュの置換率を様々に変化させた2成分系の混合セメントの水和発熱速度の測定を行い、セメントの活発な水和による発熱ピークが、フライアッシュの置換率の増加に応じて遅延することを示している<sup>12)</sup>。また、試薬を用いた高炉スラグとフライアッシュによる2成分系の発熱速度の検討より、フライアッシュは高炉スラグの反応に対してもセメントと同様に遅延効果があることを明らかにしている<sup>12)</sup>。フライアッシュがセメントの初期の反応を遅延させるのは、接水と同時に液相中に溶出したAl<sup>3+</sup>イオンのあとに、液相中のCa<sup>2+</sup>イオンが吸着されるために、液相中のCa<sup>2+</sup>イオン濃度が低く保たれるためと指摘されている<sup>5)</sup>。したがって、フライアッシュの添加による反応遅延も有機混和剤の場合と同様のメカニズムであるといえる。そこで本研究においては、フライアッシュによるポルトランドセメント及び高炉スラグに対する遅延効果も有機混和剤による遅延モデルと同様に取り扱うこととする。

これまで複合水和発熱モデルでは、遅延と無関係に消費される有機混和剤<sup>15)</sup>はエトリンガイトに取り込まれるものと考え、C<sub>3</sub>A、C<sub>4</sub>AF量および二水石膏量を用いて表現してきた。しかし、同時添加と後添加では著しく遅延効果が異なる<sup>14)</sup>ことから、実際には注水直後に瞬時に粒子表面に吸着する量に相当するものと考えることとした。そこで、

有機混和剤の一部は Al 分を有する C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF, 高炉スラグ及びフライアッシュの粒子表面に吸着されると考え、遅延と無関係に消費される有機混和剤の量を次式のように表現することとした。

$$\vartheta_{waste} = \frac{1}{200} \cdot (16p_{C_3A} \cdot s_{C_3A} + 4p_{C_4AF} \cdot s_{C_4AF} + p_{SG} \cdot s_{SG} + 5p_{FA} \cdot s_{FA}) \quad (13)$$

ここで、 $\vartheta_{waste}$  は有機混和剤の内、各鉱物の表面に吸着され、遅延作用を発揮しない成分を表わす。したがって、有機混和剤による有効遅延能力  $\vartheta_{SPef}$  は、 $\vartheta_{waste}$  を用いて次式で表わされる。

$$\vartheta_{SPef} = p_{SP} \cdot \chi_{SP} - \vartheta_{waste} \quad (14)$$

ここで、 $p_{SP}$  はセメントに対する添加率 (C×%) として表記した混和剤添加量、 $\chi_{SP}$  は有機混和剤単位量当たりの遅延能力を表わす係数である。したがって、 $p_{SP} \cdot \chi_{SP}$  は、添加された混和剤による総遅延能力を表わす。ここで、有機混和剤による総遅延能力を各鉱物による吸着能力が上回る場合には、 $\vartheta_{SPef}$  は 0 とする。また、フライアッシュによる遅延効果は、フライアッシュの置換率に比例するとして次式により表わすこととする。

$$\vartheta_{FAef} = 0.02p_{FA} \cdot s_{FA} \quad (15)$$

一方、有機混和剤とフライアッシュに対して Ca<sup>2+</sup>を提供する鉱物として、本研究では C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S 及び高炉スラグを取り上げた。そして、フライアッシュ及び有機混和剤による発熱速度の低減を表わす係数  $\gamma$  を、フライアッシュ及び有機混和剤による有効遅延能力と、これを相殺する Ca<sup>2+</sup>供給鉱物の組成量を用いて、次式のように表現した。

$$\gamma = \exp \left\{ - \frac{1000(\vartheta_{SPef} + \vartheta_{FAef})}{10p_{C_3S} \cdot s_{C_3S} + 5p_{C_2S} \cdot s_{C_2S} + 2.5p_{SG} \cdot s_{SG}} \right\} \quad (16)$$

提案する複合水和発熱モデルでは、遅延効果を誘導期の長期化として取り扱い、誘導期に相当する stage1 における発熱速度を  $\gamma$  によって低減させることにより、反応の遅延を表現する。従来のモデルにおいては、各鉱物の stage1 において、それぞれ異なる反応速度 (発熱速度/最終発熱量) を仮定していたために、感度解析を行い鉱物ごとの低減率に適当な重み付けを行っていた<sup>4)</sup>。しかし、遅延が著しい場合には、各鉱物の活発な反応の開始時期が大きすぎることから、各鉱物の stage1 の反応速度を同一とし、遅延効果に応じて同一の低減率を与えるように修正した。

### 3. 2 成分型混合セメントの断熱温度上昇履歴に対する検討

鈴木は、普通ポルトランドセメントを母材とし、高炉スラグもしくはフライアッシュによりセメントの一部を置換した 2 成分系混合セメントの系統的な断熱温度上昇試

表-1 断熱温度上昇試験におけるセメントの鉱物組成

	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	CS2H
OPC	10.4	9.4	47.2	27.0	3.9

注) CS2H:二水石膏

表-2 断熱温度上昇試験におけるコンクリートの配合

	W/C	W	C	S	G	AE 減水剤
SG400	39.2	157	400	658	1129	0.25
SG300	49.3	148	300	765	1129	0.25
SG200	78.5	157	200	862	1089	0.25
FA400	39.2	157	400	663	1129	0.25
FA300	49.3	148	300	770	1129	0.25
FA200	78.5	157	200	865	1089	0.25

単位) W/C:%, W,C,S,G:kg/m<sup>3</sup>, AE 減水剤:C×%

験を実施している<sup>7)</sup>。実験では、高炉スラグ混合セメント、フライアッシュ混合セメントそれぞれについて、打込み温度を 10℃, 20℃, 30℃, 単位セメント量を 200kg/m<sup>3</sup>, 300kg/m<sup>3</sup>, 400kg/m<sup>3</sup> の 3 段階に変化させている (SG200, SG300, SG400, FA200, FA300, FA400)。使用された母材セメントの鉱物組成を表-1 に、コンクリートの配合を表-2 に示す。混和剤による遅延モデルの修正に伴い、遅延型の AE 減水剤の単位量当たりの遅延能力を、 $\chi_{SP} = 5.0$  として解析を行った。なお、全ての解析における時間差時間隔は、水和開始後 0.3 日までは 0.01 日であり、以降は 0.05 日としている。複合水和発熱モデルの普通ポルトランドセメント及び中庸熱ポルトランドセメントに対する適用性については既に検証済みであり、早強ポルトランドセメントについても適用できることを確認している (図-7 参照)。実験結果および解析結果を図-4 および図-5 に示す。

本研究で仮定した高炉スラグおよびフライアッシュの発熱特性値は、この実験結果を再現するように設定した。各打込み温度において反応の温度依存性を反映して、ほぼ断熱温度上昇履歴を再現している。ただし、フライアッシュ混合セメントにおいて、打設温度が 10℃ の場合の適合性が悪く、現状のモデル化では stage2 の後半以降の著しい遅延が再現できていない。解析によれば、この部分の温度上昇は、主としてポルトランドセメントの発熱によってもたらされており、フライアッシュの基準発熱速度の設定とは関係がないものと考えられる。本モデルにおいては、stage1 以外における有機混和剤およびフライアッシュの影響を考慮していないことや混和剤による遅延効果とフライアッシュによる遅延効果との相乗作用等が原因として考えられるが、併せて遅延効果の温度依存性についても検討を行う必要があると考えられる。また、実験で使用さ



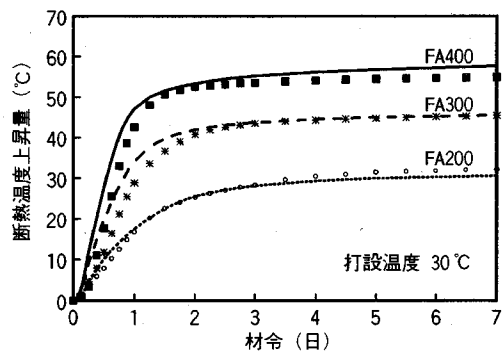
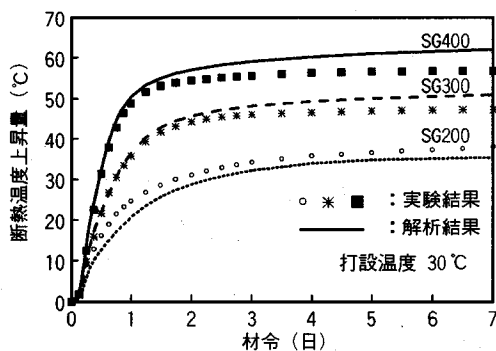
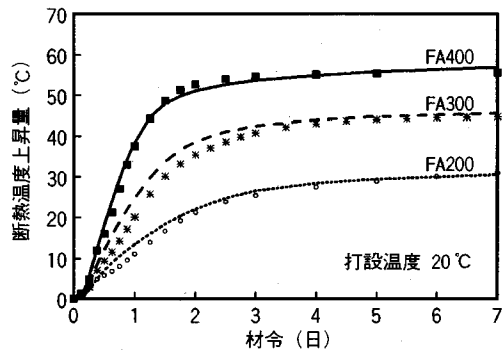
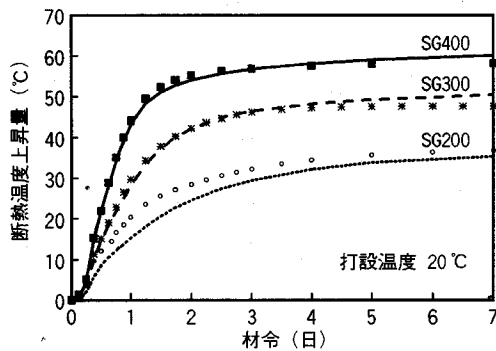
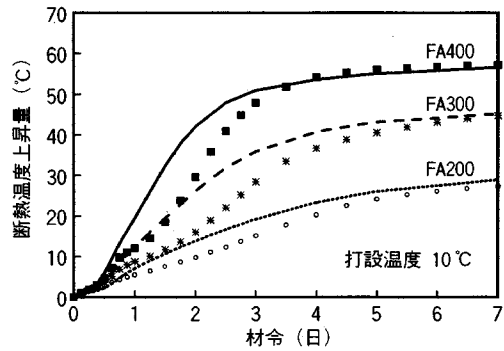
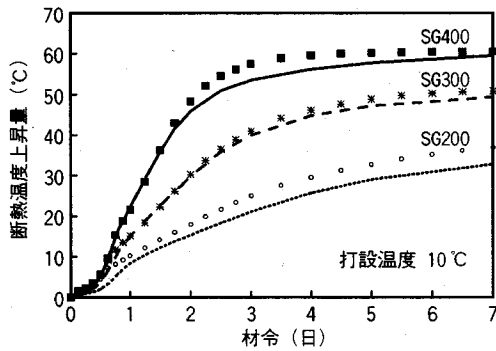


図-4 断熱温度上昇履歴に対する解析結果  
(高炉スラグ40%置換)

図-5 断熱温度上昇履歴に対する解析結果  
(フライアッシュ20%置換)

れた遅延型のAE減水剤の特性についても適切なモデル化を行う必要がある。高炉スラグ及びフライアッシュの消費水率は、2成分系における本解析を通して、それぞれ30%、10%と仮定した。単位セメント量が400kgの場合には、水セメント比が40%と低いことによる水和発熱速度への影響を考慮したことにより、反応末期の速度低減及び断熱温度上昇量の低下が再現されている。また、練り混ぜ開始から打設までの主としてエトリンガイトの生成反応に伴う発熱量の逸散を考慮したことにより、異なる打設温度における最終温度上昇量が同程度となっているが、打設温度が高い場合ほど最終温度上昇量が小さくなるという実験

結果を完全に再現するまでには至っていない。

#### 4. 擬似断熱温度上昇実験による検証

##### (1) 実験の概要

提案する水和発熱モデルの適用性、およびモデルにおいて設定している各材料特性値の検証を行うために、既往の研究<sup>4)</sup>において、厚さ8cmの発泡スチロールで全面を被覆したコンクリートブロックの中心部分における温度計測実験を行っている。ここでは、モデルの広範な適用性を確認するために早強および超低発熱ポルトランドセメン

表-3 擬似断熱温度上昇試験に用いた母材セメントの鉱物組成

	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	CS <sub>2</sub> H	ブレン値
EPC	9.1	7.9	61.5	13.0	6.5	(4210)
OPC	10.4	7.9	49.9	24.7	4.5	(3380)
MC	2.9	12.5	49.5	28.7	4.1	3240
BC	2.5	13.1	26.3	52.8	4.5	3040
SBC	2	6	16	71	4.3	3480

注) EPC: 早強ポルトランドセメント, OPC: 普通ポルトランドセメント, MC: 中庸熱ポルトランドセメント, BC: 低発熱ポルトランドセメント, SBC: 超低発熱ポルトランドセメント, CS<sub>2</sub>H: 二水石膏, ブレン値: ブレン比表面積 (cm<sup>2</sup>/g), ただし( )内の数値は解析において仮定した値

表-4 擬似断熱温度上昇試験に用いたコンクリートの配合

	W/C	W	C	S	G	SP	打設温度
EPC	31.9	174	545	857	827	1.5* <sup>1)</sup>	23.5℃
OPC	31.6	174	550	857	827	1.5* <sup>1)</sup>	23.5℃
MC	31.5	182	577	828	827	1.0* <sup>1)</sup>	19.5℃
BC	24.3	185	761	722	798	0.9* <sup>2)</sup>	17.5℃
SBC	25.0	187	749	722	798	0.9* <sup>2)</sup>	13.1℃

単位) W/C:%, W,C,S,G:kg/m<sup>3</sup>, 高性能 AE 減水剤:C×%

注) SP: 高性能 AE 減水剤, \*1): βナフタレンスルホン酸系, \*2): ポリカルボン酸系

表-5 温度解析に用いた熱定数

熱伝導率	41 kcal / m · day · °C
熱伝達率	18 kcal / m <sup>2</sup> · day · °C

トの実験を追加した。実験は、室温がほぼ一定温度に保たれた実験室内で行った。供試体の概略を図-6に示す。コンクリートの配合は、いずれのセメントにおいても自己充填性コンクリートである。使用したセメントの鉱物組成を表-3に、コンクリートの配合を表-4に示す。

## (2) 水和発熱モデルによる温度解析

### a) 各種ポルトランドセメントに対する検討

温度解析は、原田らによる水和発熱過程と熱伝導の連成を考慮した非線形有限要素解析<sup>16)</sup>に、提案する水和発熱モデルを組み込むことにより行った。温度解析に用いた熱定数を表-5に示す。高性能減水剤は、早強(EPC)、普通(OPC)および中庸熱セメント(MC)においては、βナフタレンスルホン酸塩縮合物系のものを、また低発熱(BC)及び超低発熱セメント(SBC)においては、ポリカルボン酸塩を主成分とするものを使用しているが、高性能減水剤の遅延

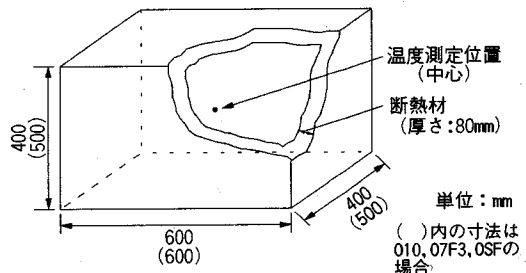


図-6 擬似断熱温度上昇供試体

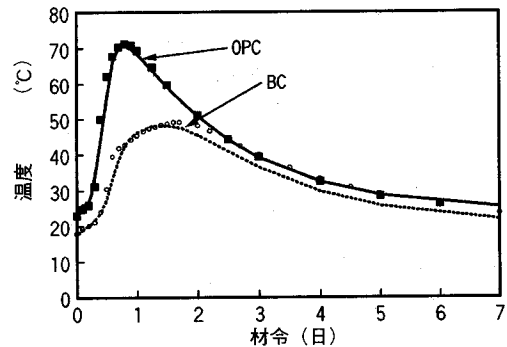
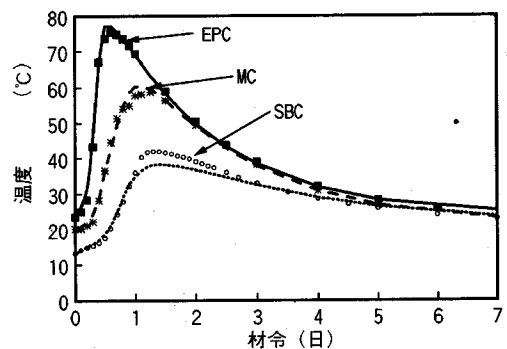


図-7 擬似断熱温度上昇試験に対する解析結果 (各種ポルトランドセメント)

能力を表わす係数 $\chi_{SP}$ には、実験結果における急激な温度の上昇開始時期を再現するように、それぞれ1.2を与えた。実験および解析結果を図-7に示す。早強ポルトランドセメント(EPC)から超低発熱ポルトランドセメント(SBC)に至る5種類の各種セメントに対して、提案する水和発熱モデルにより、概して実験結果を適切に再現しているといえる。ただし、低発熱および超低発熱ポルトランドセメントにおいては、ピーク温度およびピーク以降の温度降下状況を十分には再現しておらず、主としてstage3に大きく影響す

表-6 擬似断熱温度上昇試験に用いたセメントの鉱物組成

	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	CS2H	ブレン値
O5S5	10.4	7.9	49.9	24.7	4.5	(3380)
M6S4	2.9	12.5	49.5	28.7	4.1	3240
O10	10.3	8.2	53.7	19.8	4.3	(3380)
O7F3	10.3	8.2	53.7	19.8	4.3	(3380)
OSF	10.3	8.2	53.7	19.8	4.3	(3380)

注) ブレン値: ブレン比表面積 (cm<sup>2</sup>/g), ただし ( ) 内の数値は解析において仮定した値

表-7 擬似断熱温度上昇試験に用いたコンクリートの配合

	W/C	W	C	S	G	SP	打設温度
O5S5	32.9	182	553	828	827	1.1 <sup>*1)</sup>	20.0℃
M6S4	31.3	180	576	803	827	1.5 <sup>*2)</sup>	16.5℃
O10	36.0	180	500	757	902	0.25 <sup>*3)</sup>	25.5℃
O7F3	36.0	180	500	731	873	0.25 <sup>*3)</sup>	25.5℃
OSF	30.1	160	531	765	879	1.2 <sup>*1)</sup>	25.0℃

注) O5S5: OPC50%+slag50%, M6S4: MC60%+slag40%,

O10: OPC100%, O7F3: OPC70%+fly ash30%,

OSF: OPC30%+slag28%+fly ash42%

\*1): βナフタレンスルホン酸系, \*2): ポリカルボン酸系,

\*3): AE 減水剤

単位) W/C:%, W,C,S,G:kg/m<sup>3</sup>, 高性能 AE 減水剤:C×%

る鉱物組成の相違による発熱速度の変化を適切に評価することが今後の検討課題として上げられる。

### b) 2成分系混合セメント

2成分系混合セメントに対するモデルの適用性を確認するために、高炉スラグ混合セメントとして普通ポルトランドセメントに高炉スラグを50%置換したもの(O5S5)および中庸熱ポルトランドセメントに高炉スラグを40%置換したもの(M6S4)の2種類の擬似断熱温度上昇実験を行った。またフライアッシュ混合セメントとして、普通ポルトランドセメントにフライアッシュを30%置換したもの(O7F3)の擬似断熱温度上昇実験を行った。比較のために、フライアッシュ混合セメントの母材として用いた普通ポルトランドセメント100%(O10)についても実験を行った。供試体の概略は図-6と同様であるが、O7F3およびO10については供試体が若干大きく、図中の( )内の寸法で行った。使用した母材セメントの鉱物組成を表-6に、コンクリートの配合を表-7に示す。

高炉スラグ混合セメントにおいては、O5S5およびM6S4いずれの配合においても、温度履歴及び最高温度とも適切に再現している。ただしO5S5においては、全体的に0.25日程度早めの解析結果を与えている。これは、実験において、高性能減水剤の一部を後添加したにもかかわらず、

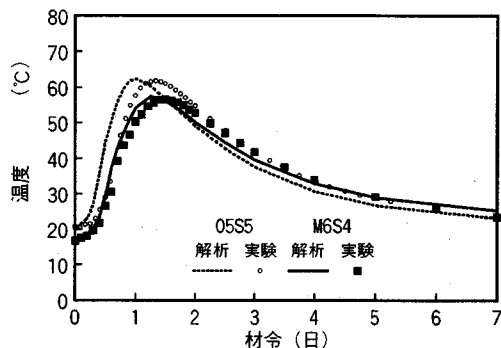


図-8 擬似断熱温度上昇試験に対する解析結果 (高炉スラグ混入2成分系混合セメント)

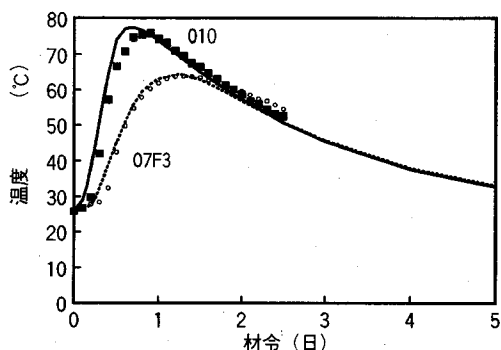


図-9 擬似断熱温度上昇試験に対する解析結果 (フライアッシュ混入2成分系混合セメント)

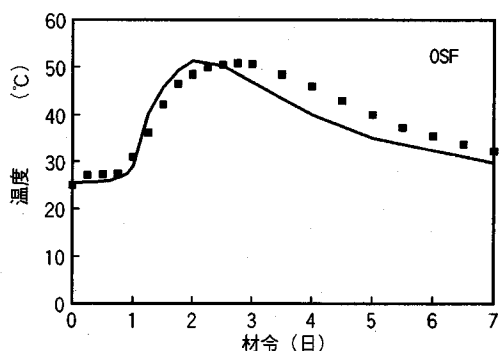


図-10 擬似断熱温度上昇試験に対する解析結果 (3成分系混合セメント)

ならず、モデルにおいては後添加の影響を適切に考慮していないことによると考えられる。また、フライアッシュ混合セメントであるO7F3においても、母材セメント100%であるO10と共に、ほぼ実験結果を再現している。O7F3においては、フライアッシュの遅延効果を評価したことにより温度の上昇開始時期をおおむね再現しているが、温度の降下程度は実験結果に対して若干大きくなっている。

### C) 3成分系混合セメント

高炉スラグおよびフライアッシュを含む3成分系混合セメント(OSF)を用いた擬似断熱温度上昇実験を行った。供試体の大きさは、図-6の( )内に示した寸法である。使用した母材セメントの鉱物組成およびコンクリートの配合は、それぞれ表-6、表-7に併せて示してある。

有機混和剤およびフライアッシュによる遅延効果をモデル化したことにより、温度上昇の開始時期はほぼ適切に再現しているが、温度上昇以降の適合性が十分とは言えない。配合は、母材セメントの含有率が30%以下であり、解析においては、高炉スラグおよびフライアッシュの反応が水酸化カルシウムの不足により、著しく低減されている。一方、低水結合材比の配合であるが、高炉スラグとフライアッシュの反応が低減したことにより、自由水はクリンカー鉱物に対して優先的に割り当てられることになり、クリンカー鉱物に対する $\beta_i$ による低減程度は緩和されている。しかし、ピーク温度以降の緩やかな温度降下を精度良く再現するまでには至っていない。

### 5. まとめ

ポルトランドセメント中の反応群を反応単位であるクリンカー鉱物毎に分解し、それぞれの反応について水和発熱過程を記述したポルトランドセメントの複合水和発熱モデル<sup>4)</sup>に、高炉スラグおよびフライアッシュの要素を組み入れ、反応間の相互依存性を考慮した混合セメントの水和発熱モデルを提案した。打設以前の反応相当分の発熱量を考慮することにより、打ち込み温度の相違による終局温度への影響を考慮している。また、高炉スラグおよびフライアッシュの反応は、ポルトランドセメントの水和により生成する水酸化カルシウム量に依存するものとなっている。提案した水和発熱モデルの適用性は、断熱温度上昇試験結果および小型の擬似断熱供試体の温度計測結果に対する解析を通して検証され、工学的な応用に耐え得る適用範囲の広さと精度が確認された。今後は、モデルの精度向上を更に図ると共に、仮定した各パラメータの値の妥当性を検証する必要があるものと認識している。

### 参考文献

- 1) 岡村 甫, 前川宏一, 小沢一雅: ハイパフォーマンスコンクリート, 技報堂出版, 1993.
- 2) Kishi, T., Shimomura, T. and Maekawa, K.: Thermal crack control design of high performance concrete, *Proc. of Concrete 2000*, pp.447-456, Dundee, UK., 1993.
- 3) Kishi, T., Ozawa, K. and Maekawa, K.: Multi-component model for hydration heat of concrete

based on cement mineral compounds, *Proceedings of JCI*, Vol.15, No.1, pp.1211-1216, 1993.

- 4) 岸 利治, 前川宏一: ポルトランドセメントの複合水和発熱モデル, 土木学会論文集, No.526/V-29, pp.97-109, 1995.
- 5) 内川 浩: 混合セメントの水和および構造形成に及ぼす混合材の効果<その2>, セメント・コンクリート No.484, pp.81-93, 1987.
- 6) 鈴木康範, 辻 幸和, 前川宏一, 岡村 甫: 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, 土木学会論文集, No.414/V-12, pp.155-164, 1990.
- 7) 鈴木康範: コンクリート中のセメントの水和発熱過程と定量化に関する研究, 東京大学学位論文, 1990.
- 8) 伊藤秀敏, 藤木洋一: 高炉スラグ微粉末を混入したコンクリートについて, 高炉スラグ微粉末のコンクリートへの適用に関するシンポジウム論文集(土木学会), pp.37-42, 1987.
- 9) 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, No.396/V-9, pp.109-117, 1988.
- 10) 守分敦郎, 福手 勤, 堀口浩司: マスコンクリートの耐久性に関する検討, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.15, No.1, pp.859-864, 1993.
- 11) 荒井康夫: セメントの材料化学, 大日本図書, 1984.
- 12) Santhikumar, S.: Temperature dependent Heat generation model for mixed cement concrete with mutual interactions among constituent minerals, The master thesis submitted to the university of Tokyo, 1993.
- 13) Kishi, T., and Maekawa, K.: Thermal and Mechanical Modelling of Young Concrete Based on Hydration Process of Multi-Component Cement Minerals, *Proceedings of the international RILEM symposium on Thermal Cracking in Concrete at Early Ages*, pp.11-18, Munich, Germany, 1994.
- 14) 内川 浩, 沢木大介, 羽原俊祐: フレッシュセメントペーストの流動性に及ぼす有機混和剤の種類と添加方法の影響, 超流動コンクリートに関するシンポジウム論文報告集(JCI), pp.55-62, 1993.
- 15) 魚本健人, 大下健二: 高性能減水剤によるコンクリートの凝結遅延に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.5/No.1, pp.119-129, 1994.
- 16) 原田修輔, 前川宏一, 辻 幸和, 岡村 甫: 温度依存性を有するセメントの水和発熱過程と熱伝導との連成を考慮した非線形温度解析, 土木学会論文集, No.426/V-14, pp.167-176, 1991.

(1995.12.19 受付)

# MULTI-COMPONENT MODEL FOR HYDRATION HEAT OF BLENDED CEMENT WITH BLAST SLAG AND FLY ASH

Toshiharu KISHI and Koichi MAEKAWA

This study is to propose the multi-component model for hydration heat of blended cement. The hydration degree of each mineral compound of Portland cement as well as the pozzolans is computed step by step with modified Arrhenius's law of chemical reaction. The chemical interactions among mineral compounds of Portland cement and pozzolans are taken into account in terms of the specific free water and the amount of calcium hydroxide assigned as state variables representing chemical environment of pore solution. The proposed model was verified through the analyses of the adiabatic and semi-adiabatic temperature rises.