

論文

[1142] 高炉スラグ系混合セメントの水和熱およびコンクリートの温度上昇の推定に関する研究

正会員 〇田中敏嗣 (日本セメント中央研究所)

正会員 下山善秀 (日本セメント中央研究所)

正会員 富田六郎 (日本セメント中央研究所)

1. はじめに

セメントの水和熱からコンクリートの温度上昇を推定する方法に関しては、これまでに幾つかの研究成果が報告されている[1][2][3][4]。筆者らはこの方法の1つとして、水和温度とセメント発熱特性の関係を求め、水和反応の温度依存性を考慮したコンクリートの断熱温度上昇を推定する実用的な方法を提案した[5]。しかし、セメントの量および種類の影響、実用的な入力データの設定に関する問題および推定精度の問題等があり、さらに種々のケースについて検討を行う余地が残されていた。

本研究は、この方法を高炉スラグ系混合セメントの水和熱特性の評価およびコンクリートの温度上昇の推定に応用し、前記問題点について検討を加えたものである。

また、セメントに混和するスラグ単体で発熱特性を評価できれば、任意のスラグ置換率のスラグ混合セメントの発熱特性を評価できると考えられる。そこで、スラグとポルトランドセメントのそれぞれの発熱特性から高炉スラグ系混合セメントの発熱特性を推定し、コンクリートの断熱温度上昇を推定する方法について検討した。

2. 解析方法

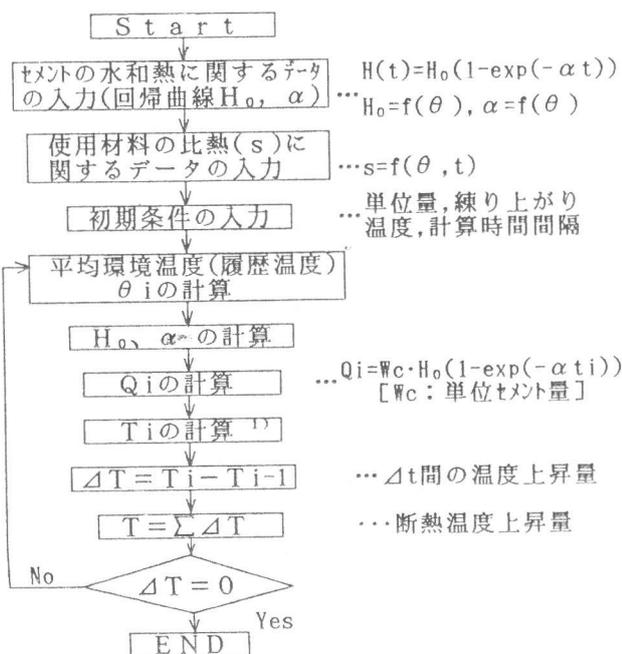
実験および解析の流れを図-1に示す[5]。

2.1 入力データ

コンクリートの断熱温度上昇の推定に必要な入力データは、①セメントの水和熱曲線の回帰式の定数 H_0 および α と測定温度 θ との関係式、②使用材料の比熱、③使用材料の単位量(kg/m^3)、④練り上がり温度、⑤計算時間間隔 Δt である。

2.2 履歴温度の設定方法

ある温度におけるコンクリート中のセメントの発熱を推定するために、過去にセメントが受けた平均的な水和環境温度を与える必要がある。このことを履歴温度の設定と呼ぶ。履歴温度の設定方法は、本推定法で推定精度に影響を与える重要な要因の1つであり、平均的な履歴温度を与えると考えられる①~④の方法を用いた。これらの方法の妥当性については、4.2(1)で検討する。



1) T_i の計算

$$T_i = \frac{Q_i}{s_w m_w + s_c m_c + s_{fa} m_{fa} + s_{ca} m_{ca}}$$

ここに s : 比熱量 fa : 細骨材
 m : 単位量 ca : 粗骨材
 w : 水 T_i : 温度上昇量
 c : セメント Q_i : セメント発熱量

図-1 実験および解析の流れ

①練り上がり温度(θ_0)と現時点の温度($T_i + \theta_0$)の平均値

$$[\theta_{i+1} = \{\theta_0 + (T_i + \theta_0)\} / 2]$$

②1ステップ前の平均環境温度($(\theta_i + \theta_{i-1}) / 2$)と現時点の温度($T_i + \theta_0$)の平均値

$$[\theta_{i+1} = \{(\theta_i + \theta_{i-1}) / 2 + (T_i + \theta_0)\} / 2]$$

③現時点の環境温度(θ_i)に $1/2 \Delta T$ を加えた温度

$$(\theta_{i+1} = \theta_i + 1/2 \Delta T)$$

④積算温度(S_i)を履歴時間で除した温度に θ_0 を加えた温度

$$\theta_{i+1} = \frac{\sum S_i}{i \times \Delta t} + \theta_0$$

[ここに、 $S_i = (T_i + T_{i-1}) \times \Delta t / 2$]

3. 実験概要

3.1 使用材料

表-1に示すようにセメントは普通ポルトランドセメントを、高炉スラグ(以下スラグ)は市販の高炉スラグ微粉末を用いた。高炉スラグ系混合セメントとしてはセメント

に対してスラグを50、60および80%置換したものをを用いた。スラグには刺激剤として SO_3 量がスラグ重量の2.5%になるように無水石膏を内割で添加した。細骨材は、富士川産川砂(70%)と木更津産山砂(30%)の混合砂(比重2.60, FM2.86, 吸水率1.66%)を、粗骨材は青梅産硬質砂岩系碎石(比重2.64, FM6.77, $G_{max}=20mm$, 吸水率0.87%)を用いた。混和剤は、遅延形AE減水剤(主成分：リグニンスルホン酸塩化合物)を用いた。

3.2 熱特性試験条件および方法

表-2に熱特性試験計画を示す。測定した熱特性は、セメントの水和熱およびコンクリートの断熱温度上昇である。以下にそれぞれの試験方法について記す。

(1)セメントの水和熱の測定方法

水和熱の測定には、コンダクションカロリメータ(伝導熱量計)を使用し、測定時間は144時間とした。

筆者らの研究によれば H_0 , α と θ との関係は20~50℃の範囲でほぼ直線関係になることが認められているため[5]、

測定温度 θ は本実験では20および50℃とした。また、混和剤の添加率は0および0.25%、試料ペ

表-1 セメントの物理化学的性質

セメントの種類	名称	スラグ置換率 (%)	粉末度 (cm ² /g)	比重	塩基度	灰化率 (%)	水和熱 (cal/g)	
							7日	28日
N	普通セメント	0	3260	3.13	—	—	77.1	90.4
N-S50	高炉スラグ系混合セメント	50	3540	3.03	—	—	67.0	83.1
N-S60		60	3570	3.01	—	—	62.5	76.4
N-S80		80	3720	2.97	—	—	46.6	53.8
S	高炉スラグ微粉末	—	3780	2.94	1.87	93.1	—	—

表-2 熱特性測定試験計画

セメント種類	混和剤 (%)	セメント水和熱試験		断熱温度上昇試験	
		測定温度(θ)		単位セメント量	
		20℃	50℃	250	350
N	0	○	○	○	○
N-S50	0	○	○	—	○
	0.25	○	○	—	○
N-S60	0	○	○	—	○
N-S80	0	○	○	○	—
Ca2.5	0	○	○	—	—
Ca10	0	○	○	—	—

注)Ca2.5およびCa10は、スラグに水酸化カルシウムをそれぞれ2.5および10%添加したものの(4.3参照)

表-3 コンクリートの配合

配合名	W/C (%)	s/a (%)	目標練り上り温度 (°C)	単位量 (kg/m ³)						練り上り温度 (°C)
				W	C	スラグ	S	G	混和剤 (C×%)	
N-250-0	60	48	20±1	150	250	0	961	1057	0	20.9
N-350-0	54	48		190	350	0	872	959	0	19.5
N-S50-350-0	54	48		190	175	175	867	954	0	19.4
N-S50-350-0.25	54	48		190	175	175	817	899	0.25	19.6
N-S60-350-0	54	48		190	140	210	866	953	0	19.2
N-S80-250-0	60	48		150	50	200	959	1050	0	20.8

ーストの水粉体比を50%とした。

(2)コンクリートの断熱温度上昇試験方法

断熱温度上昇量を変化させるために、単位セメント量を表-2に示すように250, 350kg/m³とした。また、その場合のコンクリートの配合および練り上がり温度を表-3に示す。

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を用いて行い、試料容量は43リットルとした。また、測定は1日あたりの昇温量が0.2℃以下となるまで行った。

4. 結果および考察

4.1 セメントの水和熱曲線の回帰結果

実験で得られた水和熱曲線を最小2乗法で回帰し、回帰係数を表-4にまとめた。相関係数(R)は0.992~0.953の範囲にあり全体として良い相関を示した。また、図-2にH₀、αと温度θの関係を示す。これより、H₀(cal/g)およびαは、水和温度が高くなるほど大きくなる傾向(温度依存性)が認められる。H₀およびαをθの1次関数として係数を求めた結果を表-5に示す。

以下、表-5の結果と文献に示された比熱の値[5]を用いてコンクリートの断熱温度上昇の推定計算を行った。

表-4 セメントの水和熱曲線の回帰結果

水和温度	係数	N	N-S50	N-S60	N-S80	Ca2.5	Ca10
		0%	0%	0.25%	0%	0%	0%
20℃	H ₀	78.1	59.6	64.1	55.2	49.7	25.7
	α	0.599	0.445	0.384	0.404	0.357	0.510
	R	0.982	0.992	0.988	0.990	0.984	0.966
50℃	H ₀	83.5	72.5	72.3	61.2	56.8	28.1
	α	2.240	1.926	1.378	2.612	1.752	3.349
	R	0.953	0.955	0.982	0.986	0.964	0.972

$$\text{回帰式: } H(t) = H_0 (1 - \exp(-\alpha t))$$

表-5 H₀およびαとθの関係

セメント種類	混和剤 (%)	H ₀ (=Aθ + B)		α (=Cθ + D)	
		A	B	C	D
N	0	0.1800	74.50	0.05470	-0.4950
	0.25	0.4300	51.00	0.04937	-0.5423
N-S50	0	0.2767	58.57	0.03313	-0.2787
N-S60	0	0.2000	51.20	0.07360	-1.0680
N-S80	0	0.2367	44.97	0.04650	-0.5730
Ca2.5	0	0.0800	24.10	0.09463	-1.3827
Ca10	0	-0.0100	24.90	0.09240	-1.3710

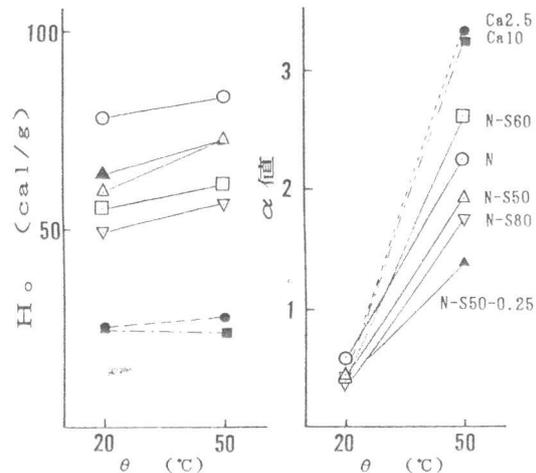


図-2 温度(θ)とH₀およびαの関係

4.2 コンクリートの断熱温度上昇推定結果

(1)履歴温度設定方法の検討結果

図-3に、2.2で述べた①~④の履歴温度設定方法を用いて、N-250-0の場合について計算を行った結果を示す。これより、②および④の方法による推定値が実測値の昇温傾向をよく表わしていることが認められる。④の方法は、積算温度を履歴時間で除す方法であるため、計算時間間隔の影響を受けにくいことから、以下④の方法を推定計算に用いた。

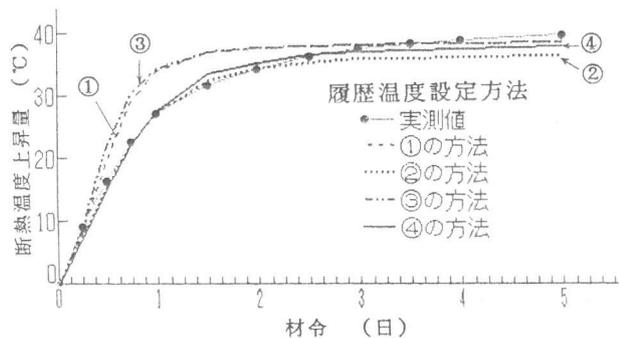


図-3 履歴温度設定方法の比較結果

(2) 使用材料の比熱に関する検討結果

使用材料の比熱は一般に温度と時間の関数になるが、この関数を求めることは非常に困難である。そこで、推定法の簡便化を図るため、使用材料の比熱について以下の2つの条件で検討した。

(a) 骨材の比熱に岩種から求まる値[6](細骨材=0.18,粗骨材=0.17)を用い、さらに比熱の温度依存性を無視して計算する。

(b) (a)の条件に加え、さらにセメントペーストの比熱は20℃における水およびセメントの比熱を用い、材料の混合比から算出し、この値を一定として計算する。

(a)と(b)の計算結果はほぼ同一になったので、(b)の結果と温度と時間による比熱の変化を考慮した場合の結果をN-250-0およびN-S80-250-0の場合について図-4に示す。これより、条件(b)の計算結果は、温度と時間による比熱の変化を考慮した場合の結果とほぼ同一であることが認められた。したがって、骨材の比熱は一般的な値を、またセメントペーストの比熱は材料の混合比から求めた計算値を用いて計算しても、推定結果にはほとんど影響を与えないものと考えられる。そこで、以下条件(b)の条件で計算を行った。

(3) 高炉スラグ系混合セメントの推定結果

高炉スラグ系混合セメントを用いたコンクリートの断熱温度上昇を推定した結果を、図-5に示す。これらより、推定値は実測値の昇温傾向を全体的によく表現していることが認められる。

N-350-0のように発熱速度が比較的大きい配合の場合に、初期材令において推定値が実測値と比較してかなり大きくなっている。これは温度(θ)が50℃以上の外挿域に達した場合、履歴温度を高め推定しておりセメントの発熱量の推定値が実際の値より大きくなるためと考えられる。そこで、 H_0 および α の値がある温度以上で一定となるようにして計算を行った。これは、実際にはある温度で H_0 および α は収束すると考えられるからである。 θ が50℃以上で H_0 および α の値を一定として推定した結果を図-5中に示す。これより、 H_0 および α の値がある温度(50℃)以上で一定として計算を行えば、実測値と推定値は全体的によく一致することが認められる。

また、N-S50-350-0およびN-S80-250-0の場合等に、初期材令において推定値と実測値の間に差が若干認められる。これはセメントの水和状態が、混練性の差によりコンクリートの場合と水和

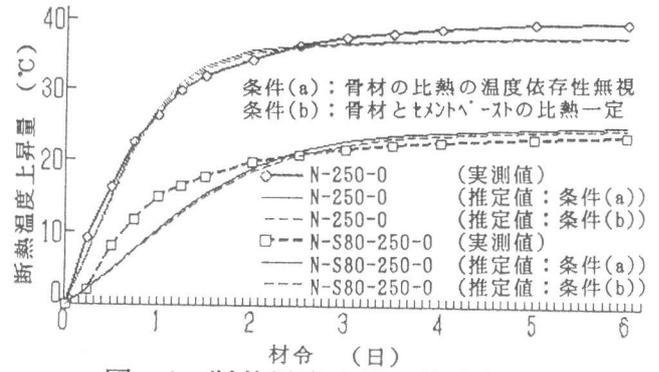


図-4 断熱温度上昇の推定結果

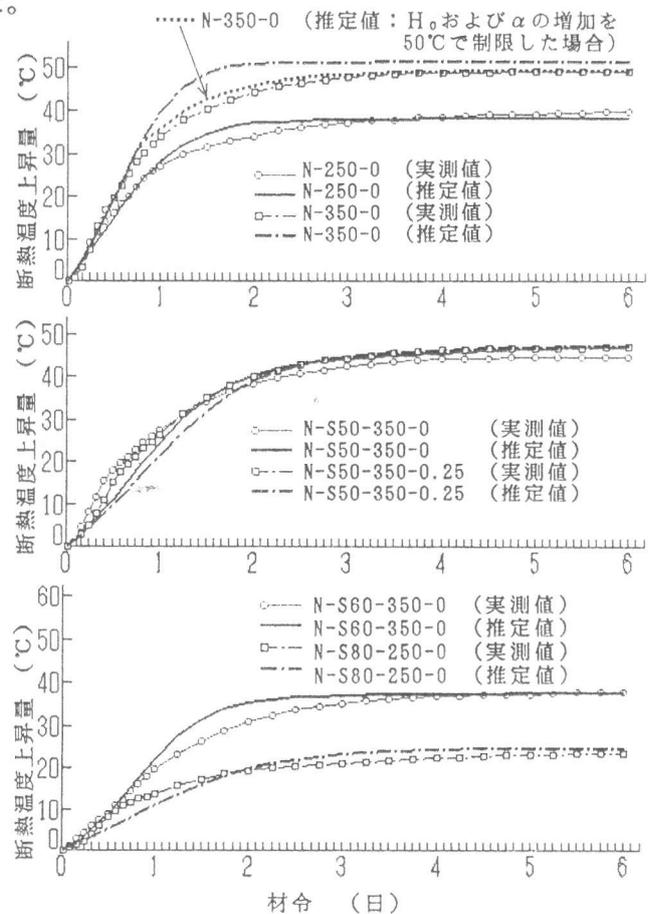


図-5 断熱温度上昇の推定結果

熱を測定したペーストの場合とでは若干異なるため、初期の発熱性状に相違のあることが一因と考えられるが、この点については今後検討する必要があると考えられる。

4.3 高炉スラグ系混合セメントの発熱特性の推定に関する考察

本推定法におけるセメントの水和熱の測定は、既にスラグが混合されたスラグ混合セメントを用いて、水和温度20および50℃で行っている。もし、セメントに混和するスラグ単体の発熱特性を評価できれば、スラグ置換率を考慮しさえすれば種々の置換率のスラグ混合セメントの発熱特性を評価できると考えられる。そこで、潜在水硬性が生じるようにスラグ単体に刺激剤として石膏(SO₃量でスラグ重量の2.5%を内割で添加)および水酸化カルシウムを(スラグ+石膏)重量の外割で2.5%(記号Ca2.5、スラグ置換率90%程度のクリンカ不足の状態を想定)および10%(記号Ca10、スラグ置換率70%以下のクリンカが十分な状態を想定)混和して[7]、これの20℃および50℃における発熱量を測定した。

結果を4.1の表-4および図-2に示す。これより、水酸化カルシウムの添加率による発熱特性(H₀、α)の差、および20℃および50℃の発熱量(H₀)の差はほとんど認められない。また、Ca2.5とCa10の間には発熱特性の大きな相違は見られなかったので、次に述べるスラグ混合セメントの発熱の推定に必要なスラグ単体の発熱特性値として便宜上Ca2.5のデータを用いた。

つぎに、スラグ単体とポルトランドセメントの発熱特性からスラグ混合セメントの発熱特性を推定し、断熱温度上昇の推定の検討を行った。すなわち、Ca2.5およびNの場合の発熱特性値(H₀、α)を材料の混合比で計算した値(以下、合成値)と温度の関係を求め、コンクリートの断熱温度上昇を推定した。

推定計算の結果を図-6~8に示す。

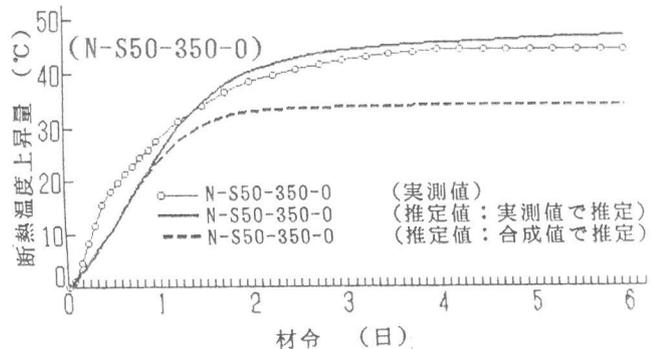


図-6 断熱温度上昇の推定結果

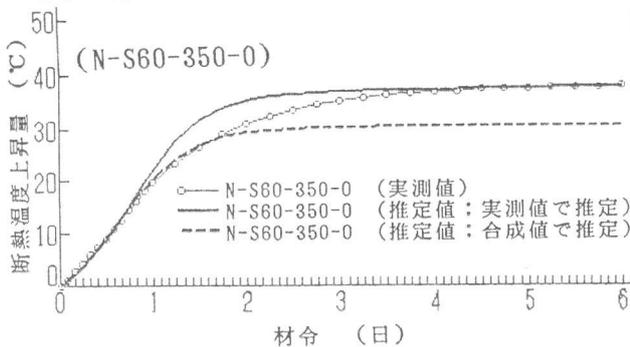


図-7 断熱温度上昇の推定結果

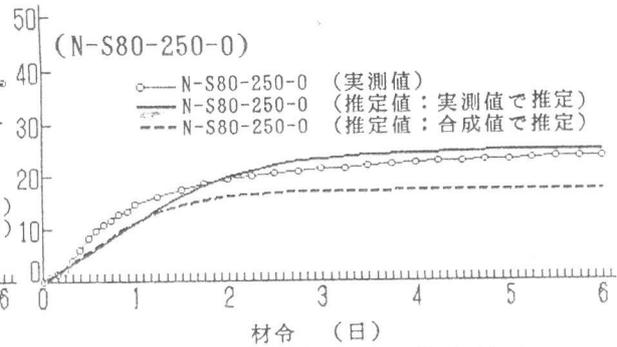


図-8 断熱温度上昇の推定結果

これらより、材令1日程度までは合成値から求めた水和熱の入力データを用いて推定した場合は、実測値から求めた水和熱の入力データを用いて推定した場合と良く一致しており、全体の断熱温度上昇の実測値の昇温傾向も比較的よく表現している。しかし、材令1日以降は合成値から求めた水和熱の入力データを用いて推定した場合の方が、実測値から求めた水和熱の入力データを用いて推定した場合より、約6~10℃低めの値となる。この理由としては、前述のようにスラグ単体の発熱量が高温域で小さかったことが考えられる。すなわち、スラグ単体の発熱量が小さかった理由として①スラグ単体に石膏および水酸化カルシウムを混合した系でスラグ混和セメン

トにおけるスラグの潜在水硬性反応が再現できているとは必ずしもいえないこと、②発熱特性にポルトランドセメント成分とスラグの混和の相乗効果などがあること、などが考えられる。

スラグ単体による高炉スラグ系混合セメントの発熱特性の推定方法については、今後さらにこれらの点について研究する必要があると考えられる。

5. 結論

本研究は、セメントの水和熱からコンクリートの断熱温度上昇を推定する方法を、高炉スラグ系混合セメントの水和熱特性の評価およびコンクリートの断熱温度上昇の推定に応用し、セメント量、セメントの種類の影響および実用的な入力データに関する検討、推定精度の向上について検討を行った。また、ポルトランドセメントとスラグのそれぞれの水和熱から高炉スラグ系混合セメントの水和熱を推定し、コンクリートの断熱温度上昇を推定する方法の検討を行った。本研究の範囲内で次の結論が得られた。

- (1)本推定法により、高炉スラグ系混合セメントを用いたコンクリートの断熱温度上昇の推定は可能である。
- (2)本推定法で履歴温度の設定方法が重要な要因であることが確認された。
- (3)計算に用いる使用材料の比熱に、骨材の場合一般的な値を、またセメントペーストの場合20℃における水とセメントの混合比から求まる計算値を用いて計算した場合、推定精度にはほとんど影響を与えない。したがって、実用的にはこれらの値を入力データとして用いることができる。
- (4)セメント量が多く反応系の温度が高くなる場合には、 H_0 および α の値をある温度(50℃)以上で一定として計算を行えば推定値が実測値とよく一致した。これより、今後20~50℃以上の範囲における H_0 および α と温度 θ の関係を把握する必要があると考えられる。
- (5)初期材令において推定値と実測値の間に若干の差が認められる場合があった。これは、セメントの混練状態がセメントの水和熱を測定する場合とコンクリートの場合では異なり、初期の発熱性状に相違のあることが原因と考えられる。今後、この点について検討が必要と思われる。
- (6)スラグ単体の発熱特性から高炉スラグ系混合セメントの発熱特性を推定し、コンクリートの断熱温度上昇を推定する方法は、全体の昇温傾向は比較的よく表現しているが、まだ推定精度にはいくつかの問題がある。今後さらに種々の条件でのスラグ単体の発熱特性の測定を行ない、推定精度を向上させる検討等が必要である。

参考文献

- 1) 塚山隆一ほか：各種セメントを用いたコンクリートの温度上昇、第25回セメント技術年報、p220~224、1971
- 2) 斎藤豊ほか：セメントの水和熱と温度上昇、第38回セメント技術大会 p66~69、1984
- 3) 長瀧重義ほか：セメントの水和熱に起因するマコンクリートの温度上昇の予測、第14回セメント・コンクリート研究討論会講演概要集、P47~50
- 4) 鈴木康範ほか：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、P155~164、1990.2
- 5) 田中敏嗣ほか：水和熱による温度上昇の推定に関する基礎的研究、コンクリート工学年次講演会、Vol.12、No.1、pp.913~918、1990
- 6) 岡田清・六車熙編：コンクリート工学ハンドブック、朝倉書店、p558、1981
- 7) R.Kondo et al : Effect of Lime on the Hydration of Supersulfated Slag Cement, American Ceramic Society Bulletin, Vol.59, No.8, pp.848~851, 1980