

論文 シリカフューム混合セメントの水和発熱過程のモデル化

小田部裕一*¹・岸利治*²

要旨：複合水和発熱モデル^{1),2)}は、使用材料の特性値や配合条件を入力し、コンクリート中のセメントの水和発熱過程を表現し得るものである。このモデルは高炉スラグ微粉末やフライアッシュの混合セメントに対応しているが、シリカフュームには対応していないのが現状である。そこで、新たにシリカフュームの反応モデルを複合水和発熱モデルに組み入れた。シリカフューム混合セメントの水和反応をモデル化するには、シリカフューム自体のポゾラン反応と未反応シリカフュームによる鉱物微粉末効果を表現した。

キーワード：複合水和発熱モデル, シリカフューム, 水和発熱速度, 水酸化カルシウム

1. はじめに

複合水和発熱モデル^{1),2)}はクリンカー鉱物個々の反応をモデル化し、反応間の相互依存性を別途考慮している。また、高炉スラグ微粉末やフライアッシュに対応する要素が組み入れられており、それらを使用した混合セメントにも適用可能である。このモデルの特徴は、セメントのクリンカー鉱物組成や混和材置換率そして配合条件を入力することによってコンクリート中の結合材の水和発熱速度が推定できることである。よって、想定される使用材料や配合を対象に発熱特性に関する実験を行い、その結果を基に解析に必要な入力値を導く必要がないため、このモデルは、温度ひび割れ照査プロセスにおいて、使用材料や配合の選定に立ち返り、要求性能を満足するための材料設計に適していると言える。一方、温度ひび割れが問題となるような構造物は、マスコンクリートがほとんどであったが、多量の結合材を使用する高強度コンクリート部材もその対象になりつつある。最近では、設計基準強度が 100N/mm²を超えるような超高強度コンクリートの実用化が進められ、マイクロファイラー効果や流動性改善を目的にシリカフュームの使用が検討されている。このよう

な場合にも合理的な材料設計に寄与するため、複合水和発熱モデルの拡張を図る必要があると思われる。そこで、シリカフュームの反応性に関する既往の研究成果やシリカフューム混合セメントを用いたコンクリートの断熱温度上昇特性を参考に、シリカフューム混合セメントの水和発熱過程のモデル化について検討した。

2. 複合水和発熱モデルの概要^{1),2)}

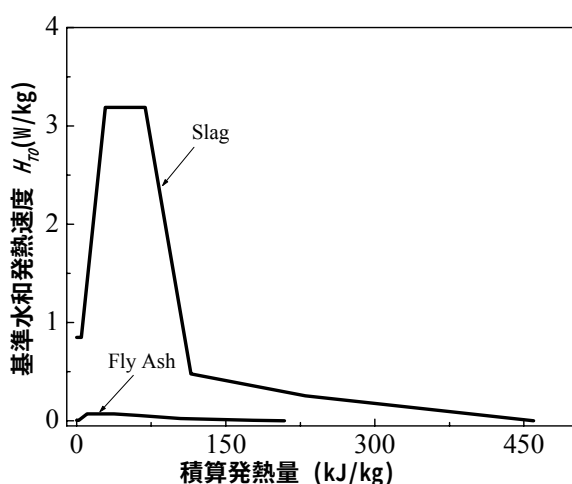
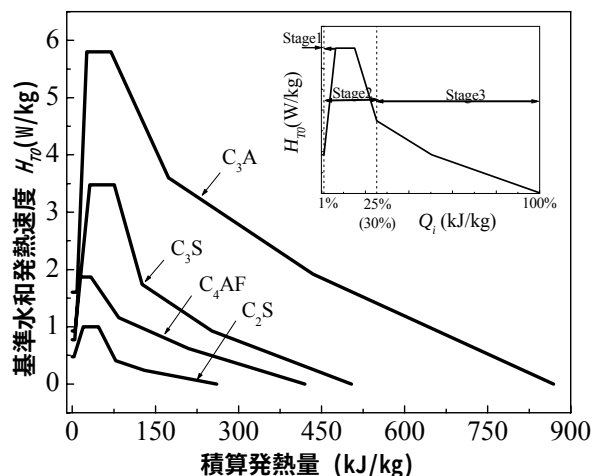
複合水和発熱モデルでは、各要素の水和発熱速度は式(1)のアーレニウス式によって表される。これら要素には、クリンカー鉱物のほか、高炉スラグ微粉末(SG)やフライアッシュ(FA)の水和発熱速度も同様に定義されている。

$$H_i = \gamma_i \cdot \beta_i \cdot \lambda_i \cdot \mu_i \cdot H_{i,T_0}(Q_i) \exp\left\{-\frac{E_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\} \quad (1)$$

ここで、 H_{i,T_0} は基準温度 T_0 における鉱物 i の基準水和発熱速度、 $-E_i/R$ は温度活性であり、積算発熱量 Q_i の関数である。 γ_i はフライアッシュや有機混和剤による遅延効果を表す係数、 β_i は自由水の減少による発熱速度の低減を表す係数、 λ_i は水酸化カルシウムに依存した高炉スラグ微粉末やフライアッシュの発熱速度の変化を表す係数、 μ_i は鉱物組成の相違によるエーライト

*1 住友大阪セメント(株) セメント・コンクリート研究所 (正会員)

*2 東京大学生産技術研究所 物質・生命大部門 助教授 博(工) (正会員)



図－１ 各鉱物の基準水和発熱速度^{1), 2)}

(C₃S) とビーライト (C₂S) の発熱速度の変化を表す係数である。上述した各鉱物の基準水和発熱速度と温度活性（これらを総称し材料関数と示す）は図－１，図－２に示す通りである。

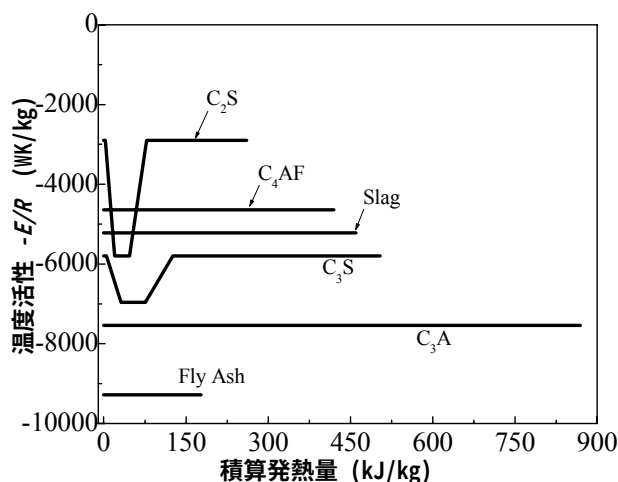
また，結合材総体の水和発熱速度は鉱物組成比や混和材置換率に応じて足し合わせることで求める（式(2)参照）。

$$H = \sum p_i H_i = p_{C3A}(H_{C3AET} + H_{C3A}) + p_{C4AF}(H_{C4AFET} + H_{C4AF}) + p_{C3S} H_{C3S} + p_{C2S} H_{C2S} + p_{SG} H_{SG} + p_{FA} H_{FA} \quad (2)$$

ここで， H_i は鉱物 i の水和発熱速度， p_i は鉱物 i の鉱物組成比である。C₃A はアルミネート相，C₄AF はフェライト相， H_{C3AET} ， H_{C4AFET} はエトリンガイト生成反応における発熱速度である。

３．実験概要

シリカフュームの反応過程における諸条件は，



図－２ 各鉱物の温度活性^{1), 2)}

小菅ら³⁾の報告を参考にしながら設定した。また，シリカフュームの最大積算発熱量の設定と提案モデルを検証するために，シリカフューム混合セメントを用いたコンクリートの断熱温度上昇試験を実施した。今回は，普通ポルトランドセメントをベースとしシリカフューム置換率を３水準（10，20，30％）変化させたケースと，シリカフュームの反応に相当する発熱量を算定するためにシリカフュームを取り除き，これを骨材に置換したケースの計６ケースの断熱温度上昇試験を実施した。これらコンクリートの配合は表－１に示す通りである。

表－１ コンクリート配合

記号	W/B (%)	単位量 (kg/m ³)				
		W	C	Si	S	G
SF10	50	165	297	33	792	999
SF20	50	165	264	66	780	999
SF30	50	165	231	99	769	999
C297	55.5	165	297	---	817	1014
C264	62.5	165	264	---	844	1014
C231	71.4	165	231	---	872	1014

なお，ここで用いたシリカフュームの主な物性値は，SiO₂ 含有量が 93.4％，比表面積 22.6m²/g（BET 法），密度 2.2cm³/g である。

４．シリカフューム混合セメントの水和発熱モデル

４.１ シリカフュームの材料関数

シリカフュームの基準水和発熱速度を設定す

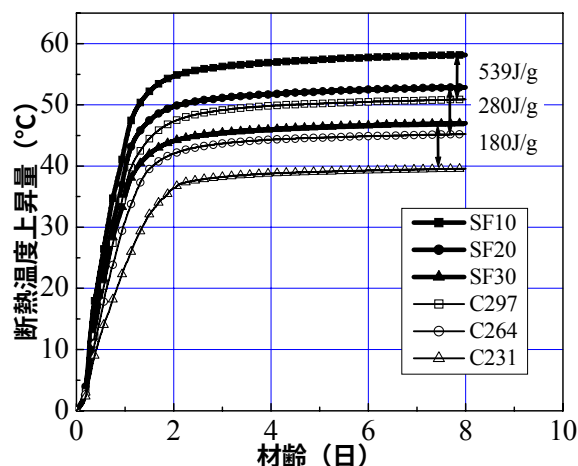


図-3 断熱温度上昇試験結果

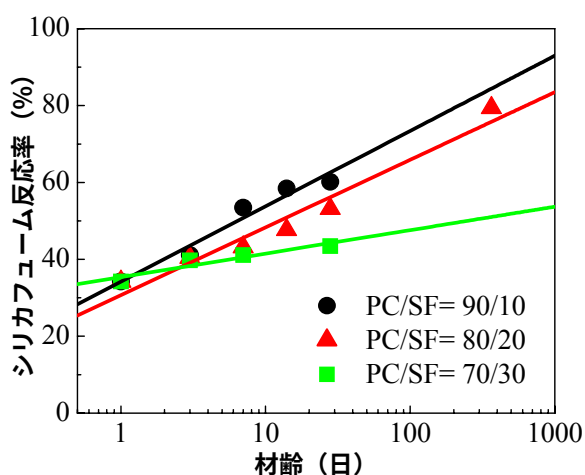


図-4 シリカフューム反応率³⁾

る上で、まずシリカフュームの最大積算発熱量について検討した。図-3は表-1に示したコンクリートの断熱温度上昇試験結果である。これらの結果よりシリカフュームを混和したケースからシリカフュームを取り除いたケースの断熱温度上昇量の終局値を差し引き、シリカフュームの反応に相当する積算発熱量を求めた。シリカフュームの積算発熱量は、置換率が10%で539J/g、20%で280J/g、30%で180J/gとなり、置換率の増加に従って積算発熱量が減少することが明らかとなった。これは、置換率増加によってセメント量が減じられるため、シリカフュームの反応に必要な水酸化カルシウムの供給が少なくなり、未反応シリカフュームが増加したためと考えられる。また、小菅ら³⁾のシリカフューム(SF)ーセメント(PC)系の反応よりシリカフ

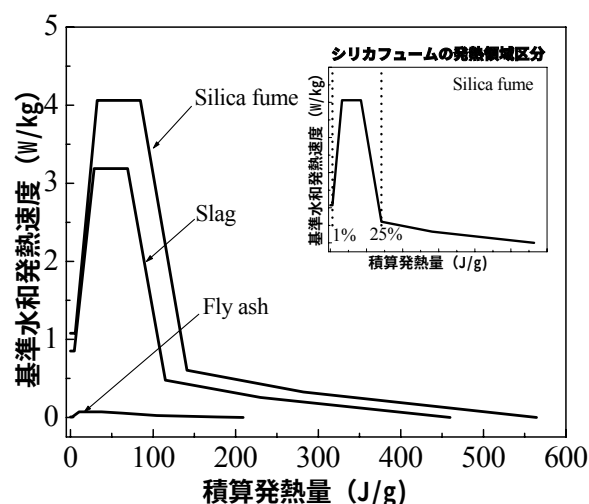


図-5 シリカフュームの基準水和発熱速度

ュームの反応率を作図したところ(図-4参照)、シリカフュームの完全水和を条件とした場合のシリカフューム置換率は10%未満であり、養生温度20℃の実験結果より、シリカフューム置換率10%のケースで長期的なシリカフューム反応率を推測すると95%程度である。そこで、シリカフュームが完全に反応した場合の最大積算発熱量を置換率10%の積算発熱量とその反応率より565J/gと暫定的に設定した。

次に基準水和発熱速度を決定付ける領域区分(積算発熱量の範囲)と数値について設定した。各領域区分に関しては、他の混和材と同様に反応率に応じて割り振り、各ポイントでの基準水和発熱速度は他の混和材と同様なピーク値に対する割合で設定した。ここで、シリカフュームの基準水和発熱速度のピーク値は、同じシリカ質材料であるフライアッシュのピーク値(0.0725W/kg)に対して、シリカフュームとフライアッシュの一般的な比表面積比(200000/3500)を乗じて4.1W/kgとした。このようにして設定したシリカフュームの基準水和発熱速度は図-5に示す通りである。

シリカフュームの反応における温度依存性は、小菅ら³⁾の報告で反応速度に及ぼす温度の影響は大きいとされている。複合水和発熱モデルで設定されている高炉スラグ微粉末やフライアッシュの温度活性は-5220、-9280WK⁰/kgであり、

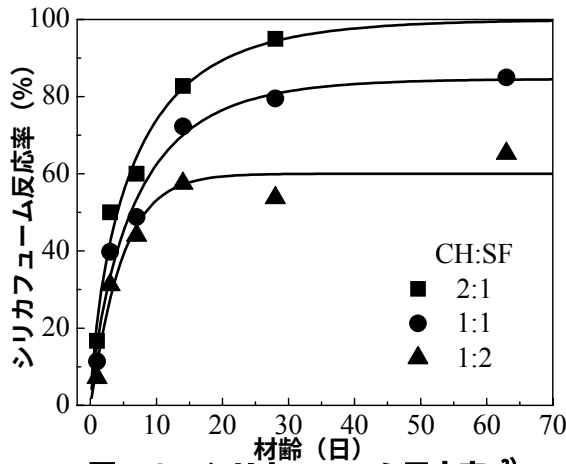


図-6 シリカフューム反応率³⁾

これらは主に解析を通して設定された値である。シリカフュームはフライアッシュと同様にシリカ質の材料であり、フライアッシュの温度活性と大きく異なるものではないと考えた。更に、解析を通して検討し、シリカフュームの温度活性を $-9280\text{WK}^0/\text{kg}$ と設定した。

4.2 シリカフュームの反応速度に及ぼす各種要因

複合水和発熱モデルでは、混和材の反応に必要な水酸化カルシウムと自由水が不足した場合に混和材の発熱速度を低減させている。今回、シリカフュームの反応を複合水和発熱モデルに組み込むのに際し、従来のモデルで設定されている発熱速度の低減関数²⁾にシリカフュームの項を追加することで対応を図った。水酸化カルシウムの不足による発熱速度の低減関数を式(3)、自由水の不足による発熱速度の低減関数を式(4)に示す。

$$\lambda_i = 1 - \exp\left\{-2.0\left(\frac{F_{CH}}{R_{SGCH} + R_{FACH} + R_{SFCH}}\right)^{5.0}\right\} \quad (3)$$

ここで、 F_{CH} はエーライト、ビーライトから生成される水酸化カルシウムであり、 R_{SGCH} , R_{FACH} , R_{SFCH} は混和材それぞれの水酸化カルシウム消費量である。

$$\beta_i = 1 - \exp\left\{-5.0\left\{\left(\frac{\omega_{free}}{100\eta_i}\right)/s_i^2\right\}^{2.4}\right\} \quad (4)$$

ここで、 s_i は粉末度の相違による基準水和発熱速度の変化率¹⁾、 η_i は正規化された鉱物 i の内部

生成層厚であり、式(5)で表される。

$$\eta_i = 1 - \left(1 - \frac{Q_i}{Q_{i,\infty}}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (5)$$

また、 ω_{free} は自由水率であり、混和材の反応に十分な水酸化カルシウムが存在する場合 (式(6)参照)、それが不足し混和材の反応が停滞し相対的に水結合材比が増加する場合 (式(7)参照) とに区分してそれぞれ表されている。

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

$$\omega_{free} = \frac{W_{total} - (\sum W_i + W_{SG} + W_{FA} + W_{SF})}{C(p_{pc} + m_{SG}p_{SG} + m_{FA}p_{FA} + m_{SF}p_{SF})} \quad (7)$$

ここで、 W_i は鉱物 i の自由水消費量、 m_i は λ_i/β_i で表される。

次に、シリカフュームの反応量に対する水酸化カルシウムの消費率と自由水の消費率を設定した。

小菅ら³⁾はシリカフューム(SF)－水酸化カルシウム(CH)系においてシリカフュームの反応率を測定している。この結果よりシリカフュームの反応率を作図したものが図-6である。図-6より、シリカフューム質量に対して水酸化カルシウム質量が2.0の場合には材齢50日程度でシリカフュームはほぼ完全に反応すると推察される。この質量比が1.0になるとシリカフュームの反応率は85%程度となる。この結果からシリカフュームが完全に反応するために必要な水酸化カルシウム量はシリカフューム質量に対して2.0程度であると推察される。したがって、シリカフュームの反応量に対する水酸化カルシウムの消費率を200%と仮定した。

既存のモデルにおける高炉スラグ微粉末やフライアッシュの自由水消費率はそれぞれ30%、10%に設定されている。これらの数値は、高炉スラグ微粉末やフライアッシュの化学反応式が定かでないため、解析を通して仮定されたものである。シリカフュームの自由水消費率に関しても、これの化学反応式が定かでないため、解析を通して仮定せざるを得ない。今回、シリカフュームの反応量に対する自由水消費率は高炉

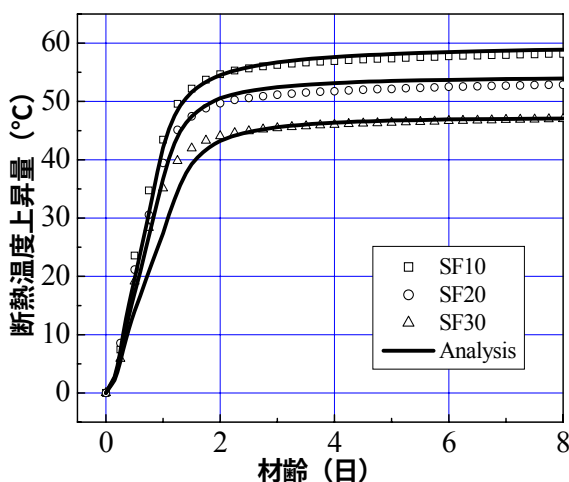


図-7 断熱温度上昇に対する解析結果

スラグ微粉末と同様の 30%を仮定した。今回の検証では、この設定値は解析結果にほとんど影響を与えないので、暫定的な設定である。

4.3 シリカフューム反応モデルの検証

これまで記述したシリカフュームの反応モデルを図-3に示した断熱温度上昇試験結果を対象に検証した。解析結果と実測値の比較を図-7に示す。図-7より、断熱温度上昇量の終局付近で解析値は実測値とほぼ一致している。したがって、シリカフュームの反応に相当する発熱量が再現されており、シリカフュームの材料関数や水酸化カルシウム消費率の設定が妥当であることを示している。しかしながら、初期の温度上昇時における解析結果の適合性は、置換率が多くなるほど低下しているのが分かる。

後藤ら⁴⁾は石灰石微粉末や珪石微粉末のような鉱物微粉末を混和することにより、エーライトの反応が促進されると報告している。このメカニズムとしては、不活性な鉱物微粉末の粒子表面がエーライトの外部生成物の析出サイトの役割を果たすことによって、エーライトの外部生成層厚が軽減され、イオンの拡散抵抗の減少によって反応促進が生じるとしている。つまり、今回の場合は水酸化カルシウムの不足による未反応シリカフュームが前述したような効果を成していると考えられるのに対し、モデル化の段階ではこれを表現していないために温度上

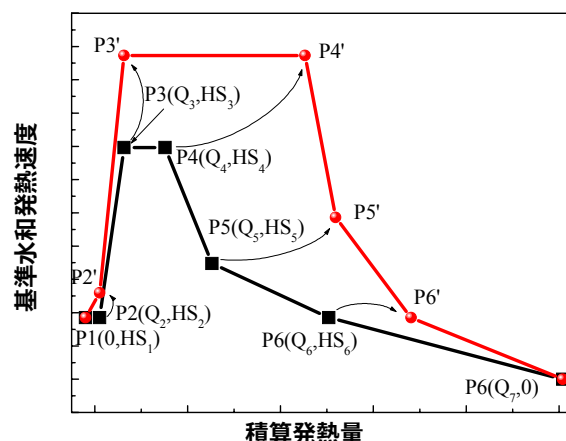
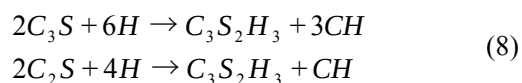


図-8 鉱物微粉末効果による基準水和発熱速度の変化

昇時の解析値が実測値より小さくなると思われる。そこで、前述したような鉱物微粉末効果をモデル化し、再度提案モデルの検証を行った。

このような鉱物微粉末効果は、著者の一人⁵⁾が石灰石微粉末などを対象としモデル化している。今回は、そのモデルを参考にしながら未反応シリカフュームによる鉱物微粉末効果をモデル化した。

モデル化にあたっては、まず未反応シリカフューム量を求める必要があり、主要鉱物であるエーライト、ビーライトから生成される水酸化カルシウム量に応じてそれを求めた。水酸化カルシウム生成量は下式のエーライトとビーライトの反応式より算定した。



式(8)から、水酸化カルシウムの生成量は、セメント中のエーライト含有量に対して 0.487、ビーライト含有量に対して 0.215 となる。また、シリカフュームの反応量に対する水酸化カルシウムの消費率は 200%と仮定しているので、下式によって結合材に対する未反応シリカフュームの割合を定義し、この割合に相当する量は鉱物微粉末効果に寄与するものとした。

$$p_{SFleft} = p_{SF} - \frac{p_C(0.487p_{C3S} + 0.215p_{C2S})}{2.0} \quad (9)$$

ここで、 p_{SFleft} は結合材に対する未反応シリカフュームの割合である。

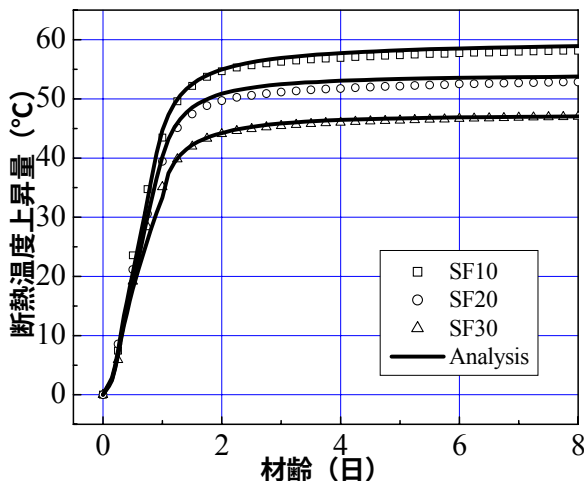


図-9 断熱温度上昇に対する解析結果
(鉱物微粉末効果を考慮)

次に、シリカフュームによる鉱物微粉末効果の枠組みは、ベースセメントの総比表面積に対する未反応シリカフュームの総比表面積を鉱物微粉末効果による反応促進を表す指標 r_{SF} とし、エーライトの基準水和発熱速度を以下のように変化させた（図-8参照）。ただし、基準水和発熱速度の変化は図-8に示したP3からP6までとし、領域の変化（積算発熱量の範囲の変化）はP4からP6までとした。

$$HS_j' = (1 + 0.03r_{SF})HS_j \quad (10)$$

$$Q_j' = Q_j \left(1 + 0.02r_{SF} \frac{Q_{\max} - Q_j}{Q_{\max}} \right) \quad (11)$$

ここで、 HS_j はポイント j の基準水和発熱速度であり、 Q_j はポイント j の積算発熱量である。

シリカフュームによる鉱物微粉末効果も考慮したモデルによる解析結果を図-9に示す。図-9より、温度上昇時における解析結果の適合性が鉱物微粉末効果を考慮する前に比べて改善されているのが分かる。したがって、シリカフュームの水和発熱モデルでは、シリカフューム自体の反応と、水酸化カルシウムの供給不足による未反応シリカフュームのセメントに対する鉱物微粉末効果を考慮する必要があると言える。

今回は普通強度レベルのコンクリート配合を対象に提案モデルの検証を行ったが、シリカフュームの主な用途は高強度コンクリートのような低水セメント比の場合が多い。よって、低水

セメント比のコンクリートを対象とした場合の適合性を検討し、今回設定したシリカフュームの反応による自由水消費率についても確認をする必要がある。

5. まとめ

シリカフュームの水和発熱過程のモデル化では、シリカフュームが完全に反応した場合の最大積算発熱量を仮定し、フライアッシュとの粉末度の相違を考慮しながら基準水和発熱速度を設定し、解析を通して温度活性を設定した。また、シリカフュームの反応に及ぼす要因として水酸化カルシウムや自由水の消費率を仮定し、それらが不足した場合の発熱速度の変化を表現することで、断熱温度上昇量の終局値を概ね再現することができた。更に、水酸化カルシウムが不足した場合の未反応シリカフュームによる鉱物微粉末効果を表現することで断熱温度履歴を精度良く再現できた。

参考文献

- 1) 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, Vol.29, pp.97-109, 1995
- 2) 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, Vol.33, pp.131-143, 1996
- 3) 小菅啓一, 坂井悦郎, 大門正機, 浅賀喜与志: シリカフュームのポゾラン反応と反応率測定方法, コンクリート技術シリーズ No.4, 土木学会, pp.1-6, 1993
- 4) 後藤孝治, 星野清一, 小澤尚志: エーライトの水和におよぼす鉱物質微粉末の影響, セメント・コンクリート論文集, No.52, pp.42-47, 1998
- 5) Kishi T. and Saruul D. : Hydration Heat Modeling for Cement with Limestone Powder, IABSE COLLOQUIUM PHUKET, pp.133-138, 1999