

論文 主要鉱物間の反応相互依存性を考慮したポルトランドセメント 複合水和発熱モデルの再構築

岸利治^{*1}・小田部裕一^{*2}

要旨：複合水和発熱モデルは，クリンカー鉱物個々の反応をモデル化し，更に反応間の相互依存性を考慮したものである。セメント総体の反応は鉱物組成比に応じて個々の反応を足し合わせることによって表現している。近年，鉱物組成比に応じて各鉱物の反応がどのように変化するかが詳細な実験的検討により明らかにされてきたことを受け，本研究では，これら知見に基づいて，鉱物組成比に応じた鉱物の反応変化をより適切にモデル化することにより，ポルトランドセメントの複合水和発熱モデルの再構築を行った。

キーワード：複合水和発熱モデル，エーライト，ビーライト，水和率，水和発熱速度

1. はじめに

マスコンクリートなどにおいて，ひび割れ抑制の材料効果やひび割れ発生状況を把握するためには温度応力解析が実施されることが多く，その解析精度が要求される。解析精度を向上させるためには解析で与えるコンクリートの物性値を適切に定めることが重要であり，なかでも発熱特性はコンクリート構造物の温度履歴を予測する上で特に重要である。一般的な温度応力解析では，コンクリートの発熱特性を断熱温度上昇試験値で与えているが，これは断熱状態といった特殊な環境下での特性値であり，コンクリート構造物の部材箇所によって異なる温度履歴を断熱温度上昇試験値に基づいて算定することは適切でない。そのため，温度履歴の影響を考慮して部材箇所によって異なる水和発熱速度の推定を可能とした水和発熱モデルが提案された。鈴木ら¹⁾が提案した水和発熱モデルは同一の材料，配合によって打込み温度を変化させたコンクリートの断熱温度上昇試験を実施することによってコンクリート中のセメントの基準水和発熱速度と温度活性を算定し，アーレニウス則に基づき任意の積算発熱量と温度における水

和発熱速度を推定するものである。このモデルは所定の使用材料，配合に対しては高精度な解析結果を与えるが，材料設計段階で材料や配合等の条件が変更した場合には新たな条件での試験を要する。一方，第一著者ら^{2),3)}が提案したモデルはクリンカー鉱物個々の反応をモデル化したものであり，反応間の相互依存性を考慮しつつ，鉱物組成比に応じて個々の反応を足し合わせることでセメント総体の水和発熱過程を表現し得る。よって，セメントの鉱物組成比や配合条件を入力することによって温度解析が可能となり，温度ひび割れの性能照査プロセスにおいて使用材料や配合の選定に立ち返る場合にこのモデルの使用が効果的となる。このようなモデルのニーズを考慮すると，鉱物レベルの反応に立ち返り，それらの現象に基づくモデルの再構築を通して，一層の一般化と高精度化を図る必要があるといえる。

近年，セメント化学の分析技術の向上と関連研究者の不断の努力により，セメント中のクリンカー鉱物の反応定量方法がほぼ確立されており，鉱物組成比に応じて鉱物の反応に変化が生じることも明らかにされてきている^{4),5)}。そこ

* 1 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)

* 2 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)

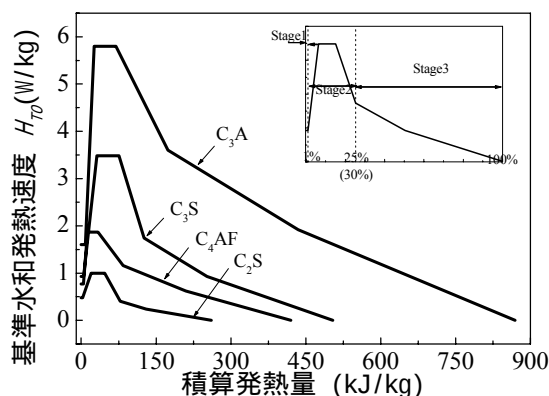


図 - 1 各鉱物の基準水和発熱速度²⁾

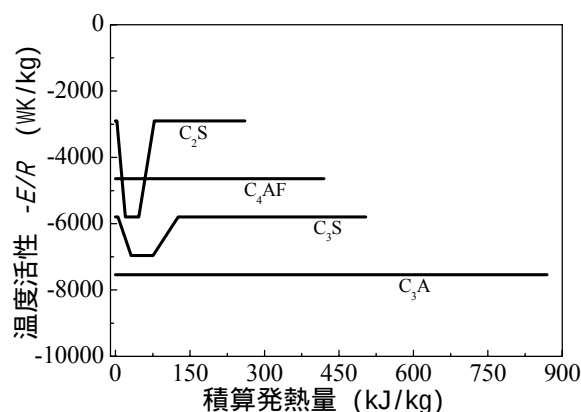


図 - 2 各鉱物の温度活性²⁾

で、本研究では、それらの知見に基づき主要鉱物間の反応相互依存性について検討し、その現象をモデル化することによってポルトランドセメントの複合水和発熱モデルの再構築を行った。

2. 複合水和発熱モデルの概要^{2),3)}

複合水和発熱モデルでは、各要素の水和発熱速度はアーレニウス則を用いた式(1)によって表される。

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

ここで、 H_{i,T_0} は基準温度 T_0 (K)における鉱物 i の基準水和発熱速度(W/kg)、 $-E_i/R$ は温度活性(WK/kg)であり、積算発熱量 Q_i (kJ/kg)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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に依存したスラグ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(C_3S)とビーライト(C_2S)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によって求める(式(2)参照)。

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

ここで、 H_i は鉱物 i の水和発熱速度(W/kg)、 p_i は鉱物 i の鉱物組成比である。

3. 鉱物組成比に応じた主要鉱物の反応

宮原ら⁴⁾は、普通ポルトランドセメント(以下、OPCと称す)と低熱ポルトランドセメント(以下、LPCと称す)それぞれのエーライトとビーライトの水和率測定結果について報告している。また、五十嵐ら⁶⁾は、純薬を合成したエーライトとビーライトの混合割合を変化させ、各鉱物の水和率を測定した。それらの結果によると、エーライト量が減少、ビーライト量が増加するにともなってエーライトの反応が促進され、ビーライトの反応が抑制される傾向にある。エーライトの反応促進に関しては、エーライトの外部生成層の一部が反応初期では未反応であるビーライト表面に析出したことによるエーライトの生成層厚の軽減によるものと考えられる。材齢6時間におけるビーライトの表面にはエーライト由来の水和生成物が析出している様子が確認されている。この現象は鉱物微粉末効果⁷⁾であると考えられる。一方、ビーライトの反応に関しては、Odlerら⁸⁾の報告より、エーライトの水和により生成した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の影響を受け促進されることから裏付けられる。これまでの複合水和発熱モデル(以下、オリジナルモデルと称す)では、エーライト量が減少しビーライト量が増加するような低発熱化にともなって、エーライトとビーライトともそれぞれの反応率が

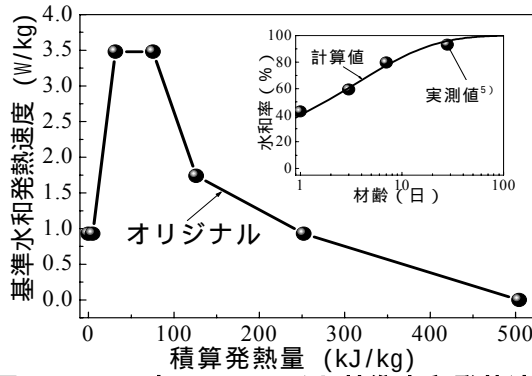


図 - 3 OPC中のエーライト基準水和発熱速度

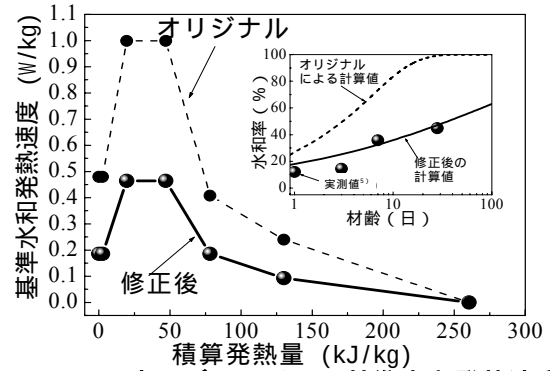


図 - 4 OPC中のビーライトの基準水和発熱速度

25, 30%以降の Stage3 (図 - 1 参照) において水和発熱速度を低減することによって断熱温度上昇の実測値を再現してきた。今回、オリジナルモデルの再構築にあたっては、本章で示した実際の現象に則してオリジナルモデルを修正することとした。

4. 鉱物間の反応相互依存性のモデル化

鉱物間の反応相互依存性は下記の手順でモデル化を行った。 OPC の鉱物組成を対象に主要鉱物の実際の反応やコンクリートの発熱特性の温度依存性を考慮しながら基準水和発熱速度と温度活性を同定した。 LPC の鉱物組成を対象に主要鉱物の実際の反応に則し基準水和発熱速度を同定した。 鉱物組成比の相違に応じた基準水和発熱速度の変化を数式化した。この際、エーライトについては鉱物微粉末効果による基準水和発熱速度のピークと領域の変化を表現し、ビーライトについてはビーライト量に対するエーライト量の存在割合を関数とした基準水和発熱速度値の変化を表現した。ここで、基準水和発熱速度は、それを数値積分して得られた水和率の計算値とセメントペーストによる鉱物の水和率測定結果の適合性より同定した。鈴木ら¹⁾は、セメントペーストで測定された発熱速度とコンクリートの断熱温度上昇試験から計算した発熱速度は一致しないと指摘している。今回のように基準水和発熱速度をセメントペーストによる水和率から同定した場合、コンクリートの発熱を再現するのに適さない可能性がある。し

かし、鈴木ら¹⁾の報告では高温下では上記の現象が確認できるが、20℃一定温度下では、セメントペーストで測定した発熱速度とコンクリートより求めた発熱速度がほぼ一致している。つまり、20℃一定温度下の基準水和発熱速度をセメントペーストの水和率に基づき同定したとしても、温度活性をコンクリートの発熱特性も踏まえて決定しさえすれば、それら基準水和発熱速度と温度活性を以てコンクリートの発熱を予測できると考えられる。更に、この手法によってモデル化することで鉱物レベルの反応も予測可能となり得る。

まず初めに OPC の鉱物組成を対象にエーライトとビーライトの基準水和発熱速度を同定した。図 - 3, 図 - 4 は、中田ら⁵⁾による OPC の主要鉱物の水和率測定結果を基に同定した基準水和発熱速度を示している。エーライトについてはオリジナルモデルの設定値で水和率の実測値を再現できたが、ビーライトはオリジナルモデルの設定値より小さくすることで水和率の実測値が再現された。

オリジナルモデルにおける主要鉱物の温度活性は、図 - 2 に示すように Stage2 (図 - 1 参照) に相当する区分で値が変化している。これは鈴木ら¹⁾がコンクリートの断熱温度上昇試験を通じて求めた温度活性を参考に決定されたものである。しかし、様々なコンクリートから求めたより多くの温度活性を見ると、その値の変化は規則的なものではなく、その中には反応過程においてほぼ一定の値を示すものもあった。つま

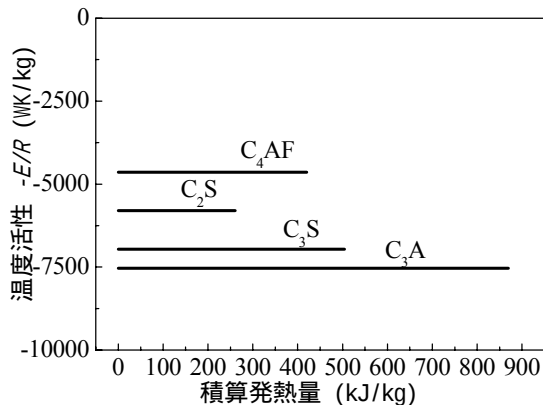


図 - 5 温度活性の修正値

り，温度活性の値を特定の区分で変化させる必要はないと思われる。また，セメントペーストによる主要鉱物の水和率に及ぼす温度の影響⁹⁾を確認したところ，その結果から求めた温度活性は，エーライトが-7500 から-6500WK/kg，ピーライトが-8000 から-3000WK/kgで変化することが明らかとなった。更に，OPC を用いたコンクリートの断熱履歴の解析を通じて，エーライトとピーライトの温度活性は図 - 5 に示す通りとした。

次に LPC に関しても OPC と同様に基準水和発熱速度を同定した。LPC 中のエーライトの基準水和発熱速度は，図 - 6 に示すように OPC 中のそれに比べて Stage2 に相当する値とその領域を増加することによって水和率の実測値¹⁰⁾を再現できることが分かった。ここで基準水和発熱速度を同定する過程において Stage2 に相当する値を増加させるのみでは水和率を再現することはできず，それに伴って領域も増加させなくてはならないことが分かった。このような基準水和発熱速度の変化は鉱物微粉末効果⁷⁾による水和発熱速度の変化と同様であり，このことから反応初期における不活性ピーライトによる鉱物微粉末効果の可能性が示された。また，ピーライトの基準水和発熱速度は図 - 7 に示すように OPC のそれに対して 30%程度の値とした場合に水和率の実測値¹⁰⁾と一致した。なお，温度活性については基準水和発熱速度のような鉱物組成比に応じた変化の必要がないことが解析を通じて明らかとなった。これまでの結

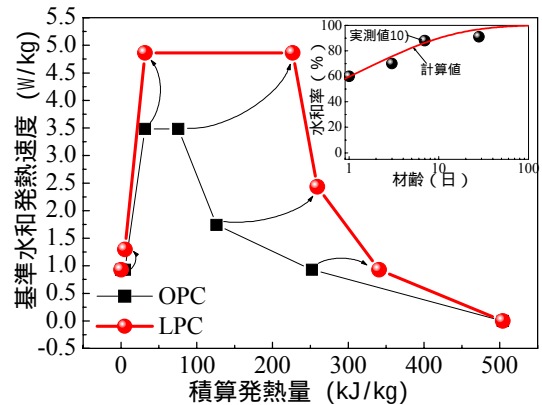


図 - 6 LPC中のエーライトの基準水和発熱速度

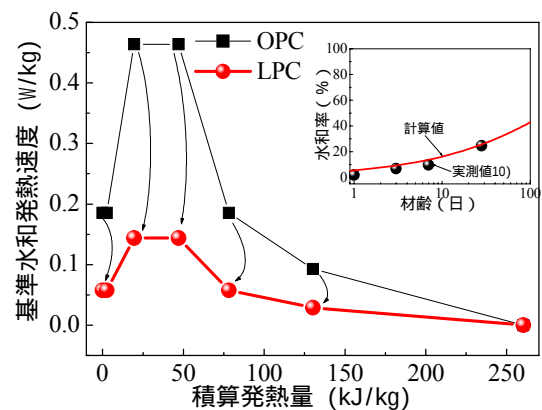


図 - 7 LPC中のピーライトの基準水和発熱速度

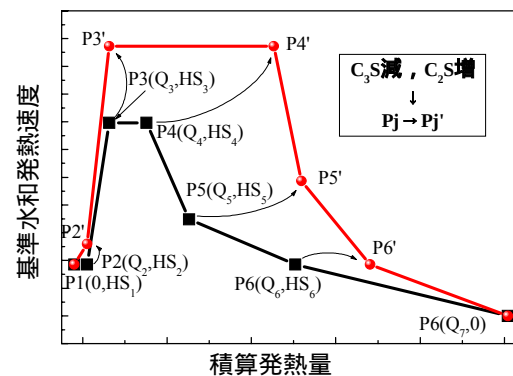


図 - 8 基準水和発熱速度の変化

果より，鉱物組成比に応じた基準水和発熱速度の変化を式(3)～式(7)のように数式化した。エーライトは，鉱物微粉末効果による基準水和発熱速度の変化⁷⁾を参考に式(3)，(4)を引用し，基準水和発熱速度の変化を表す指標 rs を主要鉱物中のピーライト量をパラメータとした式(5)を新たに導入した。式(5)は，式(3)，(4)の枠組みの中で図 - 8 に示すような鉱物組成比に応じた基準水和発熱速度の変化を再現できるように，図 - 3 と図 - 6 に示した発熱速度の相違や鉱

物組成比の異なった LPC を用いたコンクリートの断熱履歴の解析を通じて求めた。

$$HS_j' = (1 + rs)HS_j \quad (3 \quad j \quad 5) \quad (3)$$

$$Q_j' = Q_{\max} - \frac{Q_{\max} - Q_j}{1 + rs} \quad (4 \quad j \quad 6) \quad (4)$$

ここで j は基準水和発熱速度関数のポイント， HS_j, Q_j はポイント j における基準水和発熱速度 (W/kg) と積算発熱量 (kJ/kg)、 $Q_{\max}$ は最大積算発熱量である。

$$rs = 1.2[1 - \exp\{-4.0(\frac{p_{C2S}}{p_{C3S} + p_{C2S}})^{3.5}\}] - 0.05 \quad (5)$$

ピーライトの基準水和発熱速度は，発熱速度の値のみの変化とし，式(6)中の発熱速度の変化を表す指標 r_{res} を式(7)のように定めた。

$$HS_j' = r_{res}HS_j \quad (1 \quad j \quad 7) \quad (6)$$

$$r_{res} = 1.3 - \exp\{-0.025(\frac{p_{C3S}}{p_{C2S}})^{7.0}\} \quad (7)$$

5. 提案モデルの検証

今回提案したモデルの検証を，OPC，早強ポルトランドセメント（以下，EPC と称す），中庸熱ポルトランドセメント（以下，MPC と称す），LPC それぞれを用いたコンクリートの断熱温度上昇を対象に行った。各セメントの鉱物組成とコンクリート配合は表 - 1，表 - 2 に示す通りである。ここで，ブレン比表面積（ブレン値）は，基準ブレン値（3380cm²/g）に対する比として水和発熱速度を変化させ，更に水和発熱領域も変化させるために使用されている。

表 - 1 セメントの鉱物組成

種類	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CS ₂ H	ブレン値
OPC	47.2	27.0	10.4	9.4	3.90	3380
EPC	63.0	12.0	9.0	8.0	6.45	4210
MPC	44.4	33.7	3.7	12.5	3.90	3040
LPC	25.0	55.0	3.0	9.0	5.59	3390

表 - 2 コンクリート配合

種類	WC (%)	単位量 (kg/m ³)				Ad (C×%)
		W	C	S	G	
OPC	49.3	148	300	765	1129	0.25*
EPC	47.7	143	300	813	1092	0.25
MPC	49.3	148	300	770	1129	0.25*
LPC	48.3	145	300	811	1083	0.25

* は遅延型の減水剤を使用

オリジナルモデルによる解析結果と今回提案

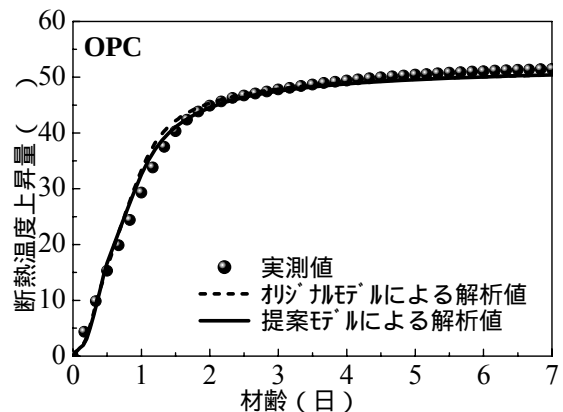


図 - 9 解析結果の適合性 (OPC)

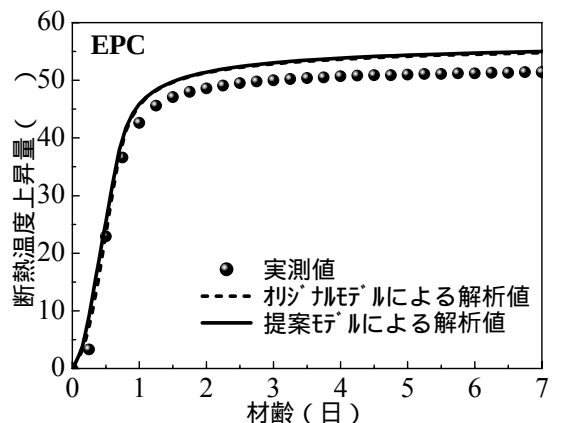


図 - 10 解析結果の適合性 (EPC)

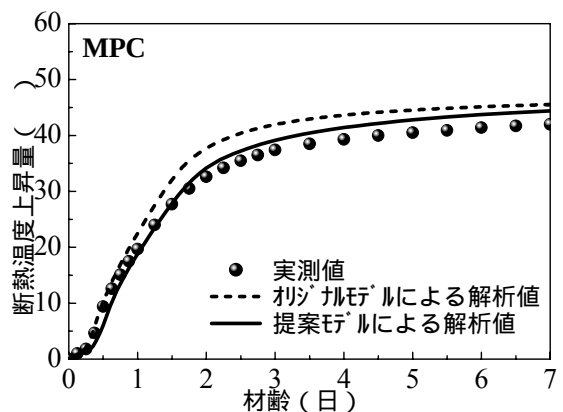


図 - 11 解析結果の適合性 (MPC)

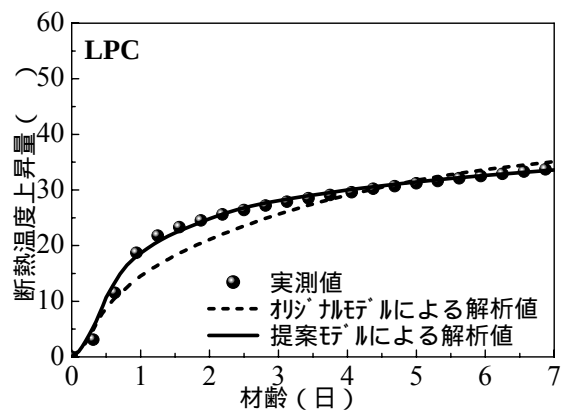


図 - 12 解析結果の適合性 (LPC)

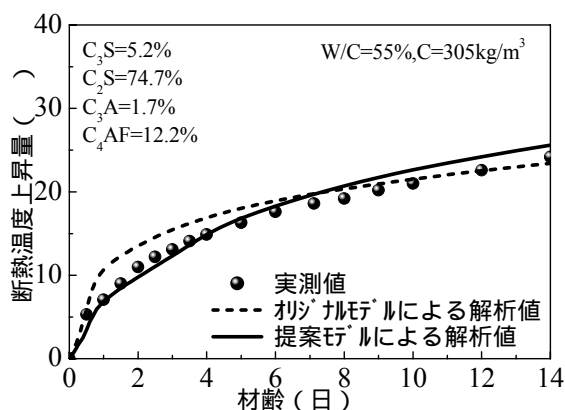


図 - 13 解析結果の適合性 (高ビーライト)

したモデルによる解析結果の比較を図 - 9 ~ 図 - 12 に示す。ここでは一例として打込み温度 20 の場合について示している。OPC と EPC に関しては、オリジナルモデルと提案モデルによる解析結果の適合性は大きな差がない。ただし、MPC や LPC に関しては提案モデルの適合性が温度上昇時において大幅に改善された。ここで用いたセメントは現在市販されている一般的な鉱物組成のものである。そこで、ビーライト量が大幅に多くなる鉱物組成のセメントへ今回提案したモデルの適用を確認した(図 - 13 参照)。図 - 13 より、今回提案したモデルは高ビーライト系セメントに対しても十分に適用可能であることが分かる。したがって、主要鉱物レベルの反応に着目し、それらの反応相互依存性をモデル化することによって複合水和発熱モデルが再構築された。

6. まとめ

セメント中の主要鉱物の反応は、鉱物組成比に応じて変化することが明らかになり、エーライト量が減少、ビーライト量が増加していくのにしたがってエーライトの反応は促進、ビーライトの反応は抑制されることが分かった。エーライトの促進は反応初期に不活性なビーライトによる鉱物微粉末効果によるものであり、一方、ビーライトの水和は、エーライトの水和から生成される $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の影響を受け反応速度が変化すると考えられる。このような現象をモデル化し、複合水和発熱モデルを再構築することによ

って、ポルトランドセメント全般において今回提案したモデルによる解析結果の適合性が向上する結果となった。

参考文献

- 1) 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，Vol.12，pp.155-164，1990
- 2) 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
- 3) 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
- 4) 宮原茂禎ほか：塩化カリウムを添加したセメントの水和，セメント・コンクリート論文集，No.53，pp.58-63，1999
- 5) 中田英喜，高橋俊之：選択溶解法と粉末X線回折法との併用によるセメント水和率の測定，セメント・コンクリート論文集，No.53，pp.116-121，1999
- 6) 五十嵐秀明ほか：エーライト-ビーライト-高炉スラグ系混合物の水和反応特性，セメント・コンクリート論文集，No.47，pp.46-51，1993
- 7) Kishi T. and Saruul D. : Hydration Heat Modeling for Cement with Limestone Powder, IABSE COLLOQUIUM PHUKET, pp.133-138,1999
- 8) Odler I. and Schuppstuhl J.: Combined Hydration of Tricalcium Silicate and β -Dicalcium Silicate, Cement and Concrete Research, pp.13-20,1982
- 9) Asaga K. et al: Effect of Curing Temperature on The Hydration of Portland Cement Compounds, 9th Int'l Congress on the Chemistry of Cement, pp.181-184,1992
- 10) 浅賀喜与志ほか：低熱セメントの各鉱物の水和反応に及ぼす養生温度の影響，セメント・コンクリート論文集，No.45，pp.58-63，1991