

論文

## [1187] 高炉スラグ系混合セメントの水和熱および温度上昇の推定法の研究

正会員○田中敏嗣 (日本セメント中央研究所)

正会員 井上和久 (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]。筆者らはこの方法の1つとして、後記図-1に示すように、まず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[4]、推定法の簡便化や高炉スラグ系混合セメントへの応用を検討した[5]。この推定法で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するためには、混合セメントそのものの水和発熱特性のデータが必要となる。

それに対し、ポルトランドセメントと高炉スラグ単体の発熱特性が個別に評価できれば、それらの案分合成で任意の置換率の高炉スラグ系混合セメントの発熱特性が推定できると考えられる。しかし、高炉スラグ単体の発熱特性を評価する場合、自硬性がない、刺激剤を用いるとセメント中におけるスラグの反応とは形態が異なる等の問題がある。

本研究は、高炉スラグの反応率を考慮して高炉スラグ単体の発熱特性を評価し、ポルトランドセメントとスラグそれぞれ単体の発熱特性から比較的置換率の高い領域における高炉スラグ系混合セメントの発熱特性を推定する手法を検討したものである。さらにこの推定法を用いてコンクリートの断熱温度上昇を推定し、実測値と対比することによって本手法の妥当性を検証した。

### 2. 解析方法

本研究で対象とした実験および温度上昇の推定のための解析の流れを図-1に示す[4]。既往の研究によれば、スラグの発熱量はスラグ反応率に対応することが示されている[6]。このことからスラグ反応率によりスラグ単体の発熱特性が推定できると考えた。すなわち、混合セメントにおけるスラグ置換率とスラグ反応率の関係、および刺激剤で活性化したスラグ単体の反応率とスラグの発熱特性の関係を定量的に把握すれば、スラグ置換率の入力だけで任意の置換率の高炉スラグ系混合セメントの発熱特性が推定でき、さらにこれを用いた任意の配合のコンクリートの断熱温度上昇の推定が可能と考えられる。

#### 2.1 入力データ

最終目的である任意の配合のコンクリートの断熱温度上昇を推定するために必要な入力データは、任意の置換率の混合セメントの発熱特性を推定する①スラグ置換率とスラグ反応率の関係、②スラグ反応率とスラグの発熱特性の関係、③任意の水和温度におけるセメントの水和熱曲線の回帰式の定数 $H_0$ および $\alpha$ の関係、さらにコンクリートに関連した諸条件である④使用材料の比熱、⑤使用材料の単位量( $\text{kg}/\text{m}^3$ )、⑥練り上がり温度( $\theta_0$ )、⑦計算時間間隔( $\Delta t$ )である。

#### 2.2 履歴温度設定方法

本推定法では、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温度( $\theta_i$ )を与える必要がある。これを履歴温度の設定と呼ぶが、本推定法で推定精度に影響を与える重要な要因の1つである。本推定法では平均的な履歴温度を与

えると考えられる積算温度( $S_i$ )を履歴時間で除した温度に $\theta_0$ を加える次式により設定した[5]。

$$\theta_{i+1} = \frac{\sum S_i}{i \times \Delta t} + \theta_0 \quad [ここに、S_i = (T_i + T_{i-1}) \times \Delta t / 2] \quad (1)$$

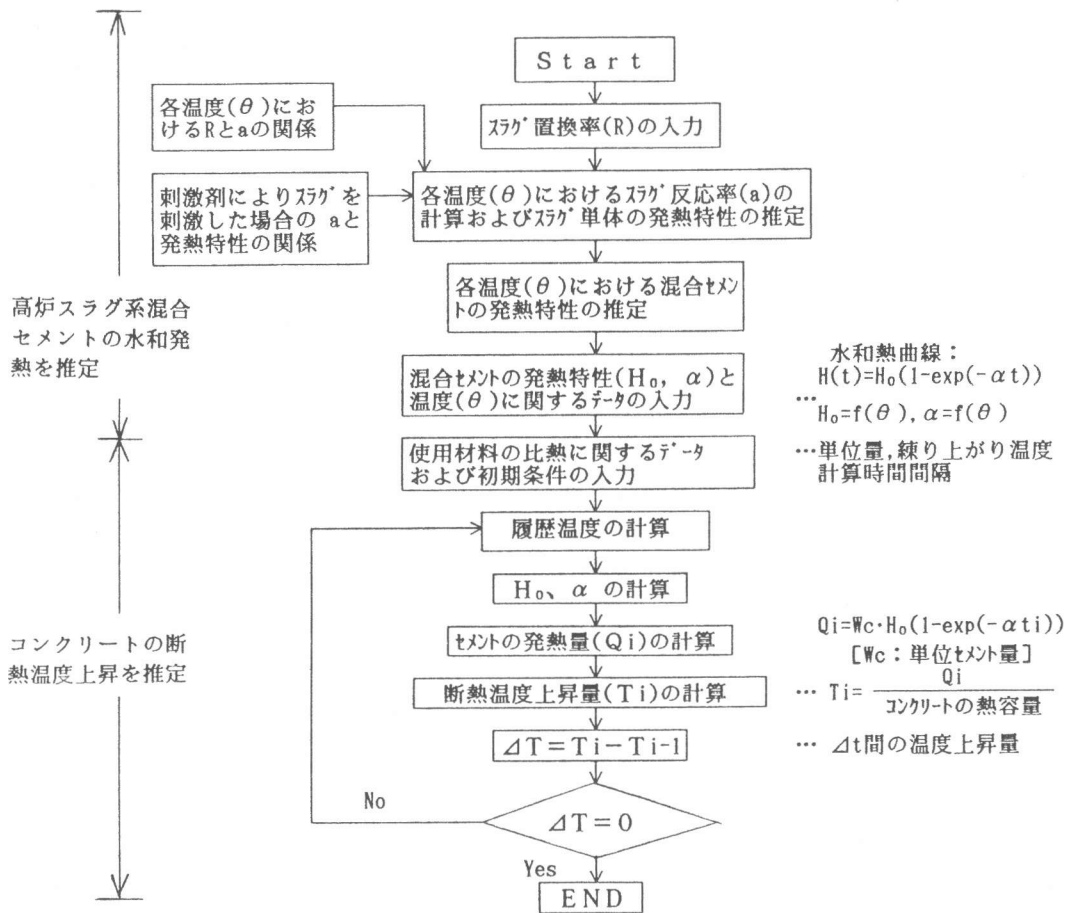


図-1 実験および解析の流れ

### 3. 実験概要

#### 3.1 使用材料

表-1 セメント及び高炉スラグの物理化学的性質

表-1に使用材料の物理的性質を示す。

セメントは普通ポルトランドセメントを、スラグは市販の高炉スラグ微粉末を用いた。

記号	名称	粉末度 (cm <sup>2</sup> /g)	比重	塩基度	粉砕率 (%)
N	普通ポルトランドセメント	3260	3.13	-	-
S	高炉スラグ微粉末	3780	2.94	1.87	93.1

スラグには石こうをSO<sub>3</sub>量でスラグ重量の

2.5%添加した。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%置換したものを用いた。細骨材は、富士川産川砂と木更津産山砂の混合砂(比重2.60, FM2.86, 吸水率1.66%)を、粗骨材は青梅産硬質砂岩系砕石(比重2.64, FM6.77, Gmax=20mm, 吸水率0.87%)を用いた。スラグの刺激剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、塩化カルシウム等が知られているが、これらの刺激剤を単独で用いて混合セメント中のスラグの水和反応を完全に再現することは困難である。本研究ではスラグ反応率に着目したため、水和の促進効果の大きい水酸化ナトリウムを用いた[6]。

### 3. 2 水和熱およびスラグの反応率の測定方法

表-2にスラグ置換率0, 50, 60, 80%の混合セメントおよびスラグに刺激剤を0~15%添加した場合の水和熱試験およびスラグ反応率試験、またこの混合セメントを用いた断熱温度上昇試験計画を示す。以下にそれぞれ試験方法について記す。

#### (1) 水和熱およびスラグの反応率の測定方法

水和熱の測定は、水粉体比50%のペーストを用いコンダクションカロリメータ(伝導熱量計)を使用し行なった。測定時間は168時間(7日間)とした。筆者らの研究によれば、水和温度 $\theta$ における水和熱 $H$ のデータを次式に回帰した場合、 $H_0$ ,  $\alpha$ と $\theta$ との関係は $\theta$ が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[4]、水和温度 $\theta$ は本実験では20および50℃とした。

$$H = H_0 (1 - \exp(-\alpha t)) \quad (2)$$

ここに、 $H_0$ ：発熱量の終局値， $\alpha$ ：発熱速度に関連する係数， $t$ ：時間

スラグの反応率は、水和熱の測定が終了した試料を用いてサルチル酸-アセトン-メタノールによる選択溶解法により測定した[6]。本方法のフローを図-2に示す。

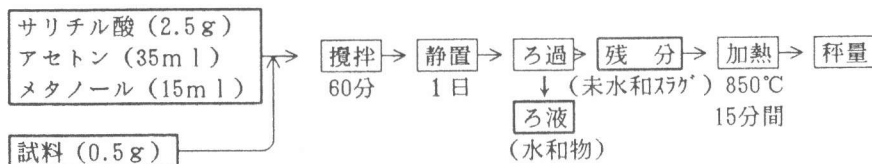


図-2 サリチル酸-アセトン-メタノールによる選択溶解法のフロー

なお、スラグの反応率を算出するためには普通ポルトランドセメントペースト硬化体の不溶残分が必要なので、同様にサリチル酸アセトン-メタノール処理をし、次式によってスラグの反応率を算出した。

$$a = 100 - \frac{X - P (1 - V_s / 100)}{X_s / 100 \cdot V_s / 100} \quad (3)$$

ここに、 $a$ ：スラグの反応率(%)， $X$ ：混合セメントのペースト硬化体の不溶残分(%)， $P$ ：普通ポルトランドセメントペースト硬化体の不溶残分(%)， $V_s$ ：スラグの置換率(%)， $X_s$ ：スラグの不溶残分=97.3(%)

表-2 熱特性測定試験計画

記号	刺激剤		水和熱試験		スラグ反応率試験		断熱温度上昇試験	
	種類	添加率 (スラグ ×%)	測定温度( $\theta$ )		測定温度( $\theta$ )		単位セメント量	
			20℃	50℃	20℃	50℃	250	350
N	-	-	○	○	-	-	-	-
N-S50	-	-	○	○	-	-	○	○
N-S60	-	-	○	○	○	○	○	-
N-S80	-	-	○	○	○	○	○	-
P	-	0	○	○	○	○	-	-
Na2.5	NaOH	2.5	○	○	○	○	-	-
Na5.0	NaOH	5.0	○	○	○	○	-	-
Na7.5	NaOH	7.5	○	○	○	○	-	-
Na10	NaOH	10	○	○	○	○	-	-
Na15	NaOH	15	○	○	○	○	-	-

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 <sup>3</sup> )					練り上り 温度 (°C)
				W	C		S	G	
					セメント	スラグ			
N-S50-250	60	48	20±1	150	125	125	958	1054	20.7
N-S50-350	54	48		190	175	175	867	954	19.4
N-S60-250	60	48		150	100	150	957	1053	20.6
N-S80-250	60	48		150	50	200	959	1050	20.8

## (2)コンクリートの断熱温度上昇試験方法

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った。

### 4. 実験結果および考察

#### 4.1 水和熱およびスラグの反応率の測定結果

表-4に実験で得られた水和熱曲線を最小二乗法で回帰して得られた係数 $H_0$ 、 $\alpha$ およびスラグ反応率の測定結果を示す。図-3にスラグ置換率と反応率の関係を示す。これより、スラグ置換率が大いほど反応率は小さくなることが認められる。これは、置換率が大いほどスラグの水和に必要なポルトランドセメントから供給される水酸化カルシウム量が減少することによるものと推察される。

また、同一置換率であっても水和温度が高い方が反応率が高くなっているが、これは材令7日の時点では高温の方が水和が促進されているためと考えられる。また、図-4および図-5にスラグ単体の場合のスラグ反応率と $H_0$ の関係およびスラグ反応率と $\alpha$ の関係を示す。これらより、 $H_0$ は水和温度に関係なく反応率とほぼ比例関係にあることが認められ、その関係を1次式(図中)で示した。また、 $\alpha$ は同一の反応率であっても水和温度によって値が大きく異なり、その関係を2次式(図中)で示した。

表-4 セメントの水和熱曲線の回帰結果

記号	20℃			50℃		
	$H_0$ (cal/g)	$\alpha$	反応率 (%)	$H_0$ (cal/g)	$\alpha$	反応率 (%)
N	78.1	0.599	—	83.5	2.24	—
N-S50	59.6	0.445	—	72.5	1.926	—
N-S60	55.2	0.404	36.9	61.2	2.612	42.5
N-S80	49.7	0.357	28.7	56.8	1.752	34.6
P	0	—	4.1	0	—	6.3
Na2.5	21.0	0.800	26.9	30.5	8.197	28.8
Na5.0	32.2	1.054	36.4	37.4	3.457	35.4
Na7.5	45.9	1.180	43.3	59.6	3.022	45.0
Na10	51.0	1.687	47.4	52.2	1.244	50.4
Na15	48.1	1.303	46.2	53.6	1.175	58.7

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

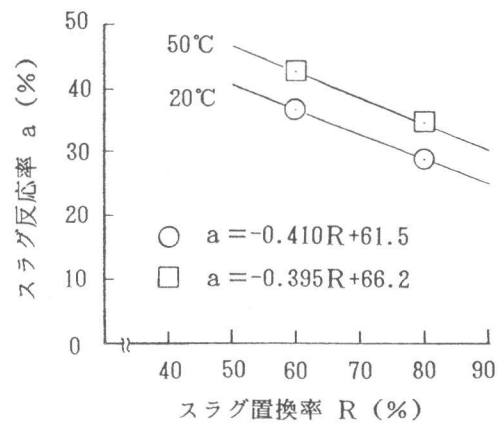


図-3 スラグ置換率と反応率の関係

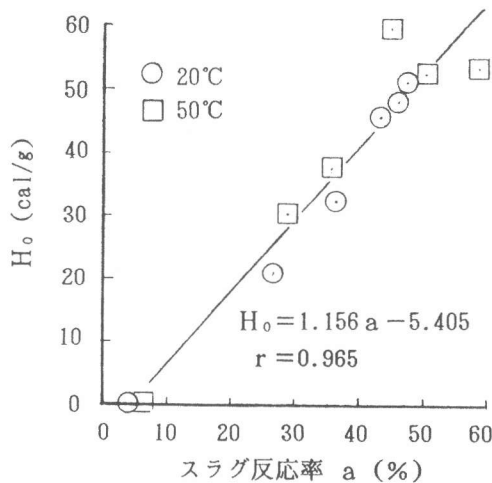


図-4 スラグ反応率と $H_0$ の関係

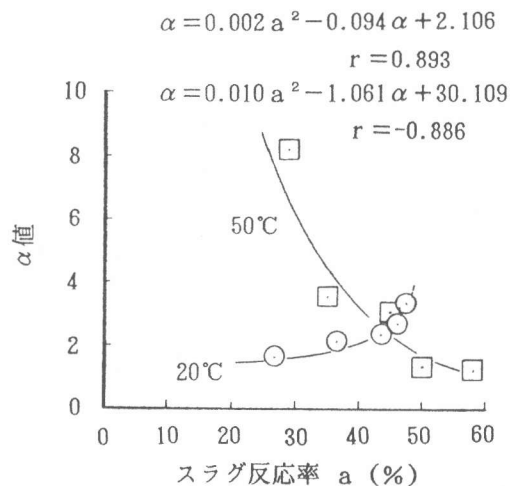


図-5 スラグ反応率と $\alpha$ の関係

#### 4.2 高炉スラグ系混合セメントの水和発熱およびコンクリートの断熱温度上昇の推定結果

表-5にスラグ置換率50, 60,

80%の場合の混合セメントの水和発熱をポルトランドセメントおよびスラグ単体の発熱特性から案分合成により推定した結果を示す。これより、混合セメントの発熱特性の推定値の $H_0$ は実測値の場合と比較して同等か若干低く、また推定値の $\alpha$ は実測値と比較して若干大きくなっている。

表-6に表-5で求めた混合セ

メントの発熱特性の推定値およびその実測値の $H_0$ および $\alpha$ と水和温度 $\theta$ の関係式を示す。

これらの関係式、表-3の配合条件、材料の比熱(水=1.0, セメント=0.154, 細骨材=0.18, 粗骨材=0.17) [5]を入力データとして、スラグ置換率50, 60および80%の場合のコンクリートの断熱温度上昇を推定した結果を図-6~9に示す。

これらより、本方法(案分合成で求めた水和発熱を用いた推定、以下推定II)で推定した結果は、初期においては混合セメントの水和熱の実測値を用いた推定法(以下推定I)の結果より若干大きく最終的には逆に若干小さくなっているが、断熱温度上昇の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。したがって、スラグ単体の発熱特性をスラグ反応率を考慮して評価を行ない高炉スラグ系混合セメントの水和発熱特性を推定することは基本的に可能であると考えられる。上述の様に推定IIの昇温傾向が推定Iの場合と若干異なっているのは、表-5に示すように混合セメントの発熱特性の推定値の $H_0$ が実測値と比較して若干低く、推定値の $\alpha$ が実測値と比較して若干大きくなっていることが影響しているためと考えられる。

表-5 スラグ単体及び混合セメントの発熱特性の推定結果

置換率 R (%)	温度 (°C)	反応率 (%)	スラグ単体の発熱特性の推定値		混合セメントの発熱特性の推定値 <sup>1)</sup>		混合セメントの水和熱の実測値	
			$H_{0s}$	$\alpha_s$	$H_{0p}$	$\alpha_p$	$H_0$	$\alpha$
0	20	—	—	—	—	—	78.1	0.599
	50	—	—	—	—	—	83.5	2.240
50	20	41.0 <sup>2)</sup>	41.4	1.614	59.8	1.107	59.6	0.445
	50	46.5 <sup>2)</sup>	48.3	2.395	65.9	2.318	72.5	1.926
60	20	36.9	37.4	1.361	53.7	0.904	55.2	0.404
	50	42.5	43.7	3.079	59.6	2.743	61.2	2.612
80	20	28.7	27.8	1.506	38.6	0.965	49.7	0.357
	50	34.6	34.6	5.370	44.4	4.744	56.8	1.752

1)  $H_{0p} = (\text{ポルトランドセメント(置換率0%)の } H_0) \times (1 - R) + H_{0s} \times R$   
 $\alpha_p = (\text{ポルトランドセメント(置換率0%)の } \alpha) \times (1 - R) + \alpha_s \times R$

2) 推定値

表-6  $H_0$ および $\alpha$ と $\theta$ の関係

置換率 (%)	種別	$H_0 = A\theta + B$		$\alpha = C\theta + D$	
		A	B	C	D
50	推定値	0.203	55.7	0.04037	0.2997
	実測値	0.430	51.0	0.04937	-0.5423
60	推定値	0.197	49.8	0.06130	-0.3220
	実測値	0.200	51.2	0.07360	-1.068
80	推定値	0.193	34.7	0.1260	-1.554
	実測値	0.237	45.0	0.04650	-0.5730

推定値：混合セメントの発熱の推定値より求めた値  
 実測値：混合セメントの発熱の実測値より求めた値

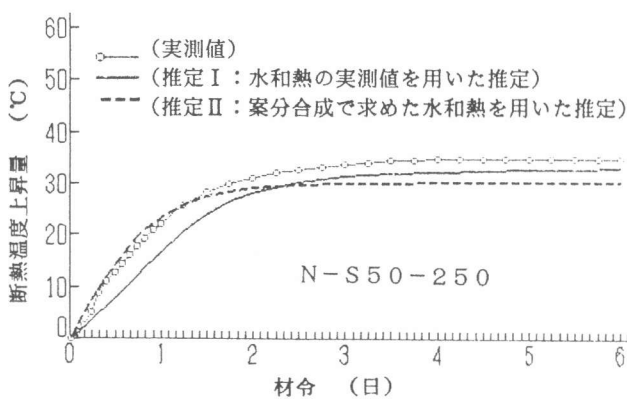


図-6 断熱温度上昇の推定結果

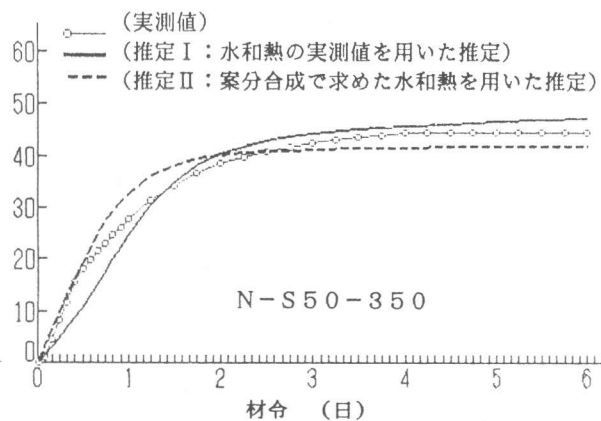


図-7 断熱温度上昇の推定結果

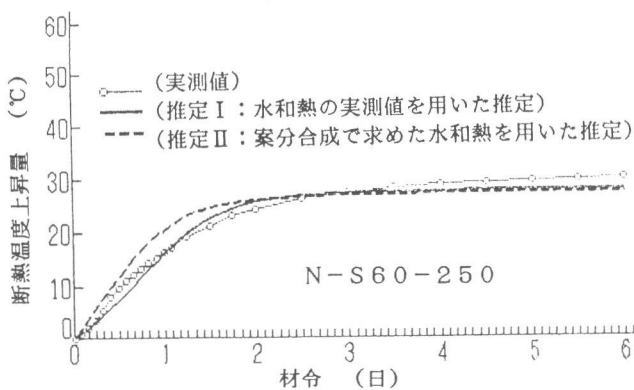


図-8 断熱温度上昇の推定結果

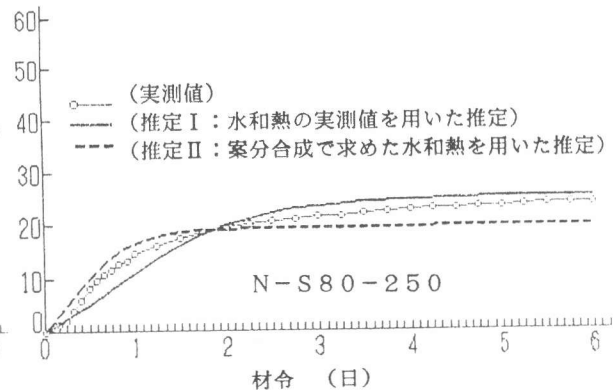


図-9 断熱温度上昇の推定結果

## 5. 結論

本研究は、高炉スラグの反応率を考慮してスラグ単体の発熱特性を評価し、ポルトランドセメントとスラグそれぞれ単体の発熱特性から比較的スラグ置換率の高い領域における高炉スラグ系混合セメントの発熱特性を推定する手法を検討したものである。さらにこの推定法を用いてコンクリートの断熱温度上昇を推定し、実測値と対比することによって手法の妥当性を検証した。本研究の範囲内で次の結論が得られた。

- (1) 混合セメント中のスラグ反応率は、スラグ置換率の増加とともに低下し、同一の置換率においては水和温度が高い方が大きい。
- (2) スラグ反応率とスラグの発熱特性には相関関係が認められた。すなわち、発熱の終局値を示す $H_0$ は反応率の1次関数で、発熱速度に関連する係数 $\alpha$ は反応率の2次関数で示すことができる。
- (3) 今後さらに種々の条件でスラグ単体の発熱特性および反応率の測定等を行なう必要があるが、スラグ単体の発熱特性をスラグ反応率を考慮して評価を行うことで、ポルトランドセメントとスラグそれぞれ単体の発熱特性から高炉スラグ系混合セメントの水和発熱特性を推定し、さらにコンクリートの断熱温度上昇を推定することは基本的に可能であると考えられる。

## 参考文献

- 1) 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
- 2) 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
- 3) 長瀧重義ほか：セメントの水和熱に起因するマスキングの温度上昇の予測、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) 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
- 5) 田中敏嗣ほか：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、コンクリート工学年次大会 Vol.13、No.1、pp.815~820、1991
- 6) 浅野駿吉ほか：高炉スラグの水和におけるNaOH、Ca(OH)<sub>2</sub>添加の影響、第37回セメント技術大会 pp.85~88、1983
- 7) 近藤連一ほか：高炉水砕スラグの定量およびセメント中のスラグの水和反応速度に関する研究、窯業協会誌 77[2]、pp.12~18、1969