

論文 水和反応モデルと比熱モデルに基づくコンクリートの断熱温度上昇予測に関する基礎的研究

丸山 一平^{*1}・野口 貴文^{*2}・松下 哲郎^{*3}

要旨:本研究では,粒度分布,セメントの鉱物組成,水セメント比,温度依存性を考慮し,水和進行を予測可能な水和反応モデルを用いて,コンクリートの断熱温度上昇予測を試みる。セメントの水和の進行予測からは,セメントの発熱履歴が予測可能となるが,断熱温度上昇を予測するには,コンクリートの比熱の予測が不可欠である。本研究では,コンクリート中の構成成分の比熱を実測し,それらを元にコンクリートの比熱をモデル化した。また,比熱モデル,及び水和反応モデルに関して,既往の文献に示される断熱温度上昇結果との比較によって妥当性を検証した。

キーワード:水和反応モデル,比熱,断熱温度上昇量

1. はじめに

温度応力問題は,セメントの発熱性状と硬化性状(ヤング率の発現)のバランスに起因する。特に,マスコンクリート構造物や単位セメント量の多い高強度コンクリートに関しては,高温履歴が生じるため,温度ひび割れの検討が必要と考えられている。この検討に関しては,従来からコンクリート中の温度履歴と拘束条件下での応力履歴を検討するために,温度応力解析が一般的に行われている。

温度解析に関しては,セメントの水和反応に関する温度依存性を考慮したモデルが研究される一方^{1), 2), 3), 4), 5), 6)},従来法として,断熱養生したコンクリートの温度履歴を用い,すべての部材で断熱状態と同等の発熱を考慮した熱解析が行われてきた。

本研究では,既報⁷⁾のセメントの鉱物組成,水セメント比,粒度分布,温度依存性を考慮した水和反応モデル CCBM (Computational Cement Based Material Model)を用いて,熱解析を行うための基礎的研究として,コンクリートの断熱温度上昇予測に関して検討を行う。本研究では,セメントの温度依存性を考慮した水和反応モデルによって発熱項を,コンクリート硬化中の比熱の変化を実測値と水和反応モデルによって表現した。このことにより,断熱温度上昇予測において,発熱と比熱を独立に評価可能とし,モデルに汎用性をもたすことを目的とした。

2. 断熱温度上昇量と誤差に関する考察

2.1 断熱温度試験機

断熱温度上昇試験機は,既往の文献^{8), 9)}にもあるように,原理的には試験方法は画一化されているものの,標準化されたものはなく,断熱形式,外槽の有無,供試体寸法,型枠の熱容量,制御方法等,試験機により異なった性能を示すことが指摘されている。特に,外槽および型枠の熱容量の違いは同一コンクリートでも,断熱温度上昇量として 8%程度の差異を生じさせる原因となるため⁸⁾,出力されるデータに関しては,試験機の性能及びばらつきをある程度評価することが必要である。また,共通条件で実験した場合であっても 5%程度の標準偏差が存在する⁹⁾。

2.2 水和反応モデルにおける誤差

一方,水和反応モデルにも,仮定による誤差が生じる。CCBM では,セメント鉱物組成の予測に Bogue 式¹⁰⁾を,各鉱物組成の発熱量においては Woods¹¹⁾の仮定を用いている。これらの仮定に基づく単位セメントあたりの水和発熱量の予測に関しては,Woods は Bogue 式に基づいて検討を行ったものの,予測精度は $\pm 6 \sim 13\text{J/g}$ (約 8%の誤差に相当)程度であり¹²⁾,発熱量予測に関しては良い精度を持つ。

2.3 誤差の影響

上述してきたように,温度解析においてインプット

*1 広島大学大学院 工学研究科社会環境システム専攻 博士(工) (正会員)

*2 東京大学大学院 工学系研究科建築学専攻 助教授 工博 (正会員)

*3 東京大学大学院 工学系研究科建築学専攻 (正会員)

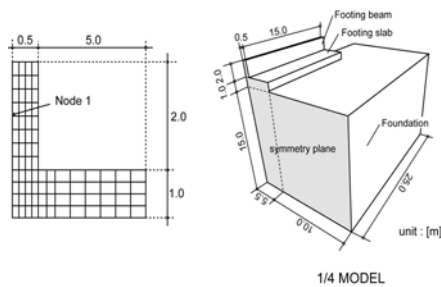


図 - 1 解析対象モデル

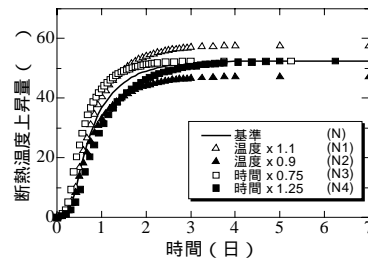


図 - 2 断熱温度上昇量
インプット I

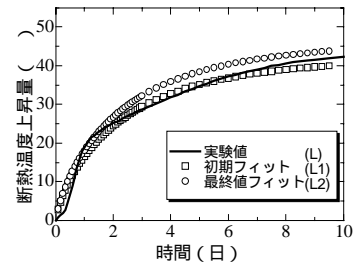


図 - 3 断熱温度上昇量
インプット II

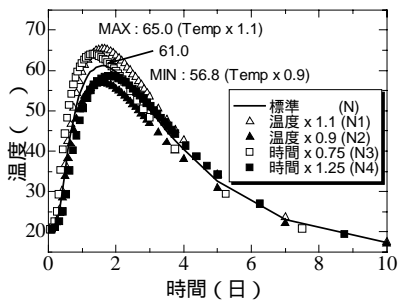


図 4 インプット I による解析結果

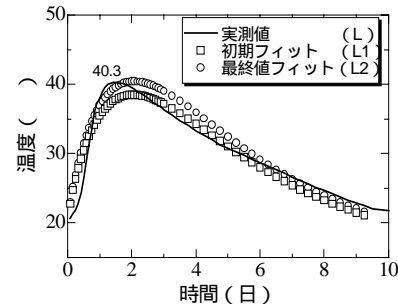


図 - 5 インプット II による解析結果

となる断熱温度上昇量はモデルによっても、あるいは実験データによっても、ばらつきが生じる。これらの違いが温度解析にどの程度の影響を及ぼすかを把握し、後述するモデルの考察に関して検討を行うため、パラメータスタディを行った。対象構造物は、基礎ばりとし(図 - 1)、川口の検討¹³⁾を参考に行った。解析はガラーキン法による有限要素解析とし、非定常熱伝導解析を行い、時間軸に対してはクラック・ニコルソン差分式によって離散化した。要素は6面体ソリッド要素とした。

解析中、基礎ばり、および基礎スラブのコンクリートの比熱は 1.214J/gK、密度は 2.32g/cm³、熱伝導率は 1.395J/msK、熱伝達率は 17.42J/m²sK と仮定した。基礎ばりの打ち込み温度は 20、外気温 15 一定で解析を行った。本研究で示す温度履歴結果は、図 - 1 に示す Node1 のものである。

断熱温度のインプットには、I) 普通ポルトランドセメントによる W/C=0.55、単位セメント量 320kg のコンクリートの実測値(N)、及び、その実験値において温度を 1.1 倍(N1)、0.9 倍(N2)したもの、時間軸を 0.75 倍(N3)、1.25 倍(N4)にしたもの、II) 低熱ポルトランドセメントで W/C=0.55、単位セメント量 320kg の実測値(L)と断熱温度上昇量の回帰式¹⁴⁾によって、初期の値の相関を高めたもの(L1)と最終値を合わせたもの(L2)を用いた。それぞれを図 - 2 および図

- 3 に示す。また、インプット I および II に対応した温度解析結果を図 - 4 および図 - 5 に示す。

図 - 2 に示されるように、N1 と N3、あるいは N2 と N4 のカーブは、基準となる断熱温度カーブ N における最終断熱温度上昇量の 80%程度の時点まで温度履歴がほぼ等しい関係にあり、その後の最終状態に至るまでの過程が異なっている。これらの入力値の違いは図 - 4 に示されるようにピーク値に大きくは反映されていない。また、温度解析自体は温度に関して線形であることから、入力と出力の関係そのものは比例関係にあるが、入力したカーブが異なる場合にそうなると言い難く、初期における温度上昇の傾きが大きな影響を及ぼす。

図 - 3 に示される L(低熱ポルトランドセメントを用いたコンクリート)の断熱温度上昇カーブは、断熱温度上昇量 23 付近で、屈曲点を示している。これに対して、L1 および L2 は従来の断熱温度上昇式によって回帰しているため、この屈曲点を考慮していない。図 - 5 の結果を見ると、L は屈曲点までの急な立ち上がりによって温度上昇量が大きくなるために、L1 のように初期の履歴が追隨していたとしてもピークの値をうまく表現することができず、逆に L2 のように履歴をうまく保持していなくても、ピーク値の表現が可能となる可能性もある。ただし、この場合、L2 のピークを示した時刻が L と異なる点には注

意しなくてはならないだろう。

以上のことから、温度解析の観点から見て、断熱温度上昇カーブの評価は、相関のみで評価することが難しいが、一方で、最終温度上昇量の8割の時点での断熱温度上昇量が実験値に対して1割程度の差であれば、温度解析において、初期値からピーク時までの温度上昇量に対して1割程度の誤差で解析が可能であることが示された。実務上の問題では、1, 2 の誤差内に納める必要があることを考えると、5%程度の誤差がモデルには望まれる。

これらを勘案し、本研究で水和反応モデルの断熱温度上昇予測の評価に関しては、水和発熱量および比熱に関する検証として、実験結果における最終断熱温度上昇量を、速度変化に関する検証として最終断熱温度上昇量の8割時点の温度上昇量を用いて評価することとした。

3. 比熱

断熱養生温度の予測には、発熱量とともにコンクリートの比熱の予測も必要となる¹⁵⁾。この比熱は、骨材種類、セメント種類、水和率などの影響を受けることが考えられる。一方で従来の熱解析では一定値として取り扱われてきた経緯があり、比熱の時間経過における変化はさほど敏感でないことが考えられるが、比熱の10%の差異は断熱温度上昇量の約10%の差異に直結するため、少なくとも絶対値の検討は重要となる。そこで、本研究ではコンクリートを構成する物質の比熱を測定した。

3.1 使用材料

本研究に用いたセメントの性質を表-1に、骨材の性質を表-2に記す。セメントは普通ポルトランドセメント、骨材は一般的に流通している骨材を選定した。

3.2 試験方法

水セメント比0.3、および0.45のセメントペーストを作製し、材齢1,2,3,7日における結合水量および比熱を測定した。養生条件は封緘・20一定とした。試料は、所定の材齢において、細かく砕いたのちに、多量のアセトンに1日間浸漬し、105℃炉で1日乾燥を行った。結合水量に関しては、1000℃まで昇温させ、試料減量から結合水量を算出した。また、結合水量に基づき水和率の算定も行った。ここで、最終水和時の結合水量に関しては、Powersらの仮定¹⁶⁾を用いた。

表-1 セメントの性質

	密度 (g/cm ³)	比表 面積 (cm ² /g)	C ₃ S (%)	C ₂ S (%)	C ₃ A (%)	C ₄ AF (%)
OPC	3.16	3240	52	22	9.1	8.8

表-2 骨材の性質

細骨材(S)	川砂, 表乾密度2.60g/cm ³ , 吸水率1.78%, 粗粒率2.78
粗骨材(G)	碎石, 表乾密度2.62g/cm ³ , 吸水率0.88%, 粗粒率6.81, 最大寸法20mm

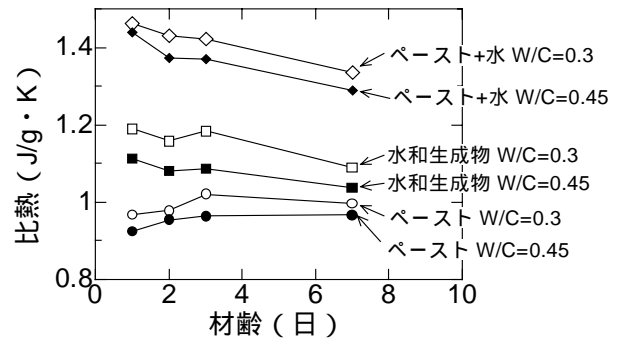


図-6 セメントペースト及び水和生成物の比熱

比熱に関しては、同様な前処理を施し、十分乾燥した未水和セメントと水和生成物を併せた固相の比熱をDSC(示差走査熱量分析装置)により測定した。まず、リファレンスのアルミナ(比熱0.824 J/g·K)および試料に関して、30一定および60一定を持続するのに必要な基準エネルギー入力量を測定し、次に、試料を30から60まで10℃/minで強制的に昇温させ、エネルギー入力量を測定した。45時の基準エネルギー入力量と昇温時のエネルギー入力量の差異によって、単位温度の昇温に必要なエネルギー入力量を算出し、以下の式によって試料の比熱を測定した。

$$C_p^s = C_p^r \times \frac{W_r}{W_s} \times \frac{L_r}{L_s} \quad (1)$$

ここで、 C_p^s は測定対象試料の比熱(J/g·K)、 C_p^r はリファレンスのアルミナの比熱(J/g·K)、 W_r はリファレンスの質量(g)、 W_s は試料の質量(g)、 L_r はリファレン

表 - 3 断熱温度上昇試験における材料物性，配合，打設温度

	参考文献	セメントの性質						コンクリートの配合				骨材の比熱 (J/g K)	打設温度 ()	
		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Blaine値	b	n	W	C	S			G
		(%)	(%)	(%)	(%)	(cm ² /g)			(kg/m ³)					
EPC250	岸(1996)	63	12	9	8	4210	0.0484	1.0	143	250	869	1071	0.90	10,20,30
EPC300		63	12	9	8	4210	0.0484	1.0	143	300	813	1092	0.90	10,20,30
EPC400		63	12	9	8	4210	0.0484	1.0	152	400	730	1058	0.90	10,20,30
OPC200		47	27	10	9	3380	0.0303	1.1	157	200	862	1089	0.90	10,20,30
OPC300		47	27	10	9	3380	0.0303	1.1	148	300	765	1129	0.90	10,20,30
OPC400		47	27	10	9	3380	0.0303	1.1	157	400	658	1129	0.90	10,20,30
MPC200		44	33	4	13	3040	0.0182	1.3	157	200	865	1089	0.90	10,20,30
MPC300		44	33	4	13	3040	0.0182	1.3	148	300	770	1129	0.90	10,20,30
MPC400	44	33	4	13	3040	0.0182	1.3	157	400	663	1129	0.90	10,20,30	
B51	小田部 (1997)	27	51	3	12	3490	0.0327	1.1	145	300	811	1083	0.84	10,20,30
B55		25	55	3	9	3390	0.0263	1.2	145	300	811	1083	0.84	10,20,30
B58		21	58	2	12	3280	0.0209	1.3	145	300	811	1083	0.84	10,20,30
HL1-45	セメント協会 (1997)	37	42	4	9	3820	0.0271	1.2	180	400	932	776	0.84	20
HL1-25		37	42	4	9	3820	0.0271	1.2	155	620	787	808	0.84	20
HL3-45		34	48	4	7	3810	0.0294	1.2	180	400	932	776	0.84	20
HL3-25		34	48	4	7	3810	0.0294	1.2	155	620	787	808	0.84	20
L02-45		29	49	5	10	3150	0.0151	1.4	180	400	932	776	0.84	20
L02-25		29	49	5	10	3150	0.0151	1.4	155	620	787	808	0.84	20
L08-45		22	58	3	10	3120	0.0192	1.3	180	400	932	776	0.84	20
L08-25		22	58	3	10	3120	0.0192	1.3	155	620	787	808	0.84	20
L10-45		17	70	2	6	3440	0.0225	1.2	180	400	932	776	0.84	20
L10-25		17	70	2	6	3440	0.0225	1.2	155	620	787	808	0.84	20

*b, nは粒度分布をRosin-Rammler式によって近似するときの係数。粒度分布がある場合には最小二乗法により決定し、無い場合は同程度の Blaine 値・鉱物組成を持つセメントの n の値から b を逆算した。

スの 1 昇温するのに必要なエネルギー入力量 (J/sec), L_r は試料の 1 昇温するのに必要なエネルギー入力量である。

3.3 実験結果

未水和セメントの比熱を測定した結果, 0.78 (J/g·K)であった。また, 各材齢におけるセメントペーストの比熱測定結果を図 - 6 に示す。

結合水量の結果から, 水和率を推定し, 水和生成物と未水和セメントの重量比から, 水和生成物の比熱を算出した結果も併せて図 - 6 に示す。ここでは, 105 乾燥条件において, ゲル水がすべて蒸発していると仮定している。また, 封かん状態における自由水分を水和率から推定し, 自由水の比熱を考慮した水和過程中的セメントペーストの比熱値も図 - 6 に示した。

測定した骨材に関しては, 細骨材, 粗骨材の比熱はともに絶乾状態において, 0.84 (J/g·K)であり, 既往の測定値と同様であった¹⁷⁾。

4. 水和反応モデルに基づく断熱温度上昇予測

文献 8) 及び 9) では, 断熱温度上昇試験機の特性に関する検討が行われているが, これらの知見が十分反映されていると考えられる, 信頼性の高い断

熱温度上昇実験結果に基づき, CCBM による断熱温度上昇予測の検証を行った。抽出した断熱温度上昇データは岸³⁾, 小田部ら⁴⁾, セメント協会¹⁸⁾らによるデータであり, セメントの構成成分, 単位セメント量, 練り上がり温度の異なる 46 配合を選出した(表 - 3)。CCBM では, 各セメント粒子の反応を粒度分布に従って積分するため, 粒度分布が反応に大きな影響を持つ。表 - 3 における b, n は粒度分布を表現する係数であるが, 粒度分布が直接分かっていない場合には, 同様な Blaine 値, 鉱物組成を持つセメントの粒度分布に基づき n 値を仮定し, Blaine 値から b 値を数値解析によって求めた。

比熱モデルとして, 簡易のために未水和セメントの比熱を 0.78 (J/g·K), 水和生成物の比熱を 1.1 (J/g·K)とし, ゲル中にある水分の比熱は通常的自由水の水分と同等と仮定した。CCBM 中では, 水和率は初期未水和セメント体積に対する反応したセメント体積の比で定義され, 水和の進行にともない, 未水和セメントおよび自由水量は減少し, 水和生成物量が増大する。解析にあたっては, これらの水・未水和セメント・水和生成物の存在割合の変化に依存してセメント硬化体の比熱が変化するモデルを採用した。骨材に関しては, 仮定した表乾状態の比熱

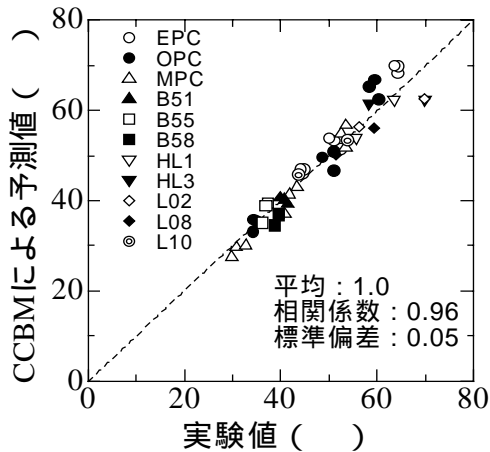


図 - 7 最終断熱温度上昇量の予測結果とその精度

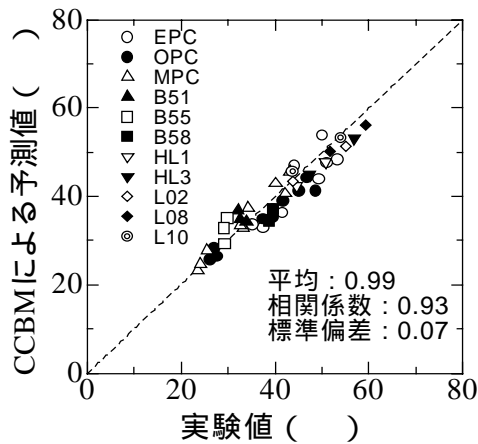


図 - 8 最終断熱温度上昇量の 8 割時点における温度とその予測結果

の値を表 - 3 に示した。

また、コンクリートの打設温度は、練り上がり温度 +3 と一律に仮定した。

まず、比熱モデルの妥当性を確認するため、実験値の最終材齢における断熱温度上昇量と CCBM によって予測された断熱温度上昇量の比較を行った。その結果を図 - 7 に示す。

図 - 7 に示されるように、予測精度は平均が 1.00、相関係数は 0.96、標準偏差は 0.05 となった。2.2 で述べたように、セメントの総発熱量の予測精度が標準偏差で 8% 程度である事実を鑑みれば、比熱のモデルにおける仮定は妥当性があると考えられる。

また、断熱温度上昇速度の推移の代表として最終断熱上昇量の 8 割時点での温度の比較を行った。

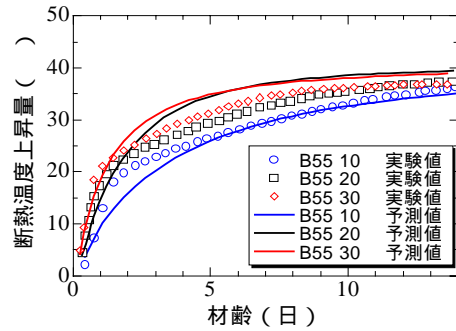


図 - 9 低熱セメントを用いたコンクリートの断熱温度上昇カーブの予測 (低精度)

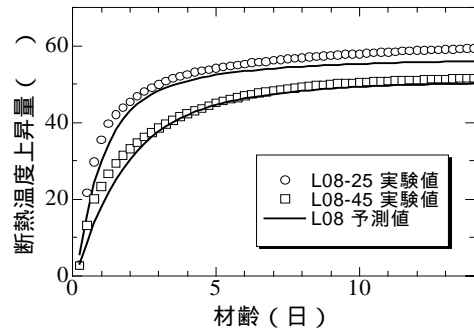


図 - 10 低熱セメントを用いたコンクリートの断熱温度上昇カーブ (平均的な精度)

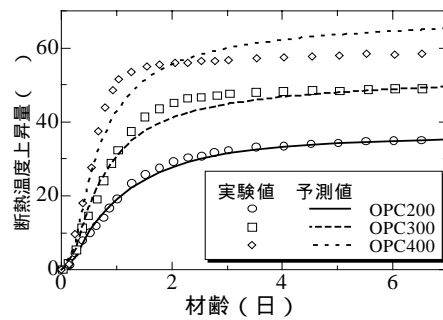


図 - 11 普通セメントを用いたコンクリートの断熱温度上昇カーブの予測

この結果を図 - 8 に示す。ここでは、相関係数が 0.93 と劣る結果となった。特にこの傾向は一部の高ピーライトセメントを用いた場合で、特に断熱温度上昇曲線中に屈曲点がある場合に顕著であった。これらを代表する事例を図 - 9 に示す。それと同時に一般的な精度を有する場合の高ピーライトセメントを用いた場合を図 - 10 に示す。また、一般的なコンクリートの例として、練り上がり温度が 20 である

OPC200, OPC300, OPC400 の実験結果も併せて図 - 11 に示す。まず、図 - 9 に関してであるが、最終水和の値に関しては、前述したとおり、予測精度が高い傾向を示しているが、10 のものでは、初期の温度上昇の傾向が、20 および 30 のものに関しては、屈曲点以降の再現性が劣っている。一方、図 - 10 に関しては、温度上昇傾向を比較的良好に表現している。さらに、普通コンクリートの予測結果である図 - 11 に関しては、OPC200 及び OPC300 に関しては、良好な予測結果を示しているが、OPC400 の最終値に関しては異なる傾向を示している。これは、70 以上を超えた配合に見受けられる傾向であったため、高温履歴を受けた水和生成物の緻密化¹⁹⁾に起因した水和反応速度の抑制のモデル化を示唆するが、ここでは、今後の検討課題としたい。

4. まとめ

断熱温度上昇量の予測には、発熱と比熱の議論が必要であるが、本研究では、従来あまり測定実績の無いセメントの比熱を実測した。また、それらの実験値と水和反応モデルに基づき、発熱項と比熱項を分離してモデル化することで、汎用的な断熱温度上昇量予測モデルを構築した。

CCBM による断熱温度上昇予測において、最終断熱温度上昇量に関して誤差 5%、水和進行の代表値として、最終断熱温度上昇量の 8 割時点の温度予測に対して誤差 7%の精度で予測が可能であることがわかった。水和反応モデルの総発熱量予測精度に関するばらつきと、断熱温度上昇曲線のばらつきが温度解析に及ぼす影響を考慮した場合に、本モデルは高い精度を有するといえる。

しかしながら、高ピーライトセメントを用いたコンクリートで練り上がり温度が低いもの、および断熱温度上昇において屈曲点を持つもの、また、断熱温度上昇により高温履歴を受けた場合の水和反応速度に関して今後の検討を要する。

参考文献

- 1) 原田修輔, ほか : 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, 第 426 号, V-14, pp.167-176, 1991.2
- 2) 友澤史紀, ほか : セメントの水和反応モデルに関

- する研究, セメントコンクリートの反応モデル解析に関するシンポジウム論文集, pp.13-20, 1996.5
- 3) 岸利治 : ポルトランドセメント及び高炉スラグと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, 東京大学学位論文, 1996
- 4) 小田部裕一, ほか : 高ピーライトセメントの発熱特性, セメント・コンクリート論文集, No.51, pp.334-339, 1997
- 5) K. van Breugel : Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials, Ph.D thesis 2nd ed., TU Delft, 1997
- 6) D. P. Bentz, etc., : Prediction of Adiabatic Temperature Rise in Conventional And High-Performance Concretes Using A 3-D Microstructural Model, Cem. Conc. Res., Vol. 28, No. 2, pp. 285-297, 1998
- 7) 丸山一平, ほか : 粒度分布と粒子間の接触を考慮した水和反応モデル, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.597-602, 2004
- 8) 鈴木康範, ほか : 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, 第 396 号/V-9, pp.109-117, 1988.8
- 9) セメント協会 : コンクリートの断熱温度上昇試験方法に関する研究, F-50, 1999.3
- 10) R. H. Bogue : Calculation of Compounds in Portland Cements, Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition 1, p.192, 1929
- 11) H. Woods, etc. : The Heat Evolved by Cement During Hardening, Engineering News Record, pp.404-407, 1932
- 12) R. Alegre : LA CALORIMETRIE DES CIMENTS AU C.E.R.I.L.H, Revue de Materiaux de Construction, 544, pp.1-12, 546, pp.181-188, 547, pp.218-229, 549, pp.300-314, 1961
- 13) 川口 徹 : 施工条件がマスコンクリートの温度応力に及ぼす影響に関する解析的研究, 日本建築学会構造系論文集, 第 535 号, pp. 21-28, 2000.9
- 14) 土木学会 : コンクリート標準示方書 施工編, pp.86-87, 2002
- 15) 内田清彦, ほか : 積算発熱量に基づくセメントの水和発熱速度の定式化と温度上昇の予測, コンクリート工学, No.86, 4-1, pp. 105-113, 1986
- 16) T. C. Powers, and T. L. Brownyard : Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste Part1-9, Journal of the American Concrete Institute, pp101-133, 249-337, 469-504, 549-602, 669-712, 845-857, 933-969, 972-990, 1946, 1947
- 17) 北野晃一, ほか : 高温下岩石の力学特性, 熱特性および透水特性に関する文献調査, 応用地質, 29 巻, 第 3 号, pp. 36-47, 1988
- 18) セメント協会 : 建築用高性能コンクリート専門委員会報告(高ピーライト系セメントを用いた高性能コンクリートの性能評価に関する研究), 1997.3
- 19) A. Bentur, etc. : Structural Properties of Calcium Silicate Paste: II, Effect of Curing Temperature, Journal of American Ceramic Society, Vol62, No.7-8, pp.362-366, 1979