初期に高温履歴を受ける高強度セメント硬化体の強度発現性状と微細構造

STRENGTH DEVELOPMENT AND POROSITY OF HIGH STRENGTH HARDENED CEMENT SUBJECT TO HIGH TEMPERATURE HISTORY AT EARLY AGE

陣内 浩*, 黒岩秀介*, 早川光敬**

Hiroshi JINNAI, Shusuke KUROIWA and Mitsutaka HAYAKAWA

The long term strength in a high strength concrete structure is known to less than that of standard cured specimens. This difference is caused by the curing temperature experienced at early age, but, the detailed mechanism of the phenomenon is unknown. In this work, the strength development and porosity of test specimens under various temperature conditions were investigated. It was found that the difference between strength in a structure and that of standard cured specimen does not increase in proportion to the decrease in the water-cement ratio. And the detailed mechanism of the phenomenon is explained by the relation between aging time and porosity of the test specimens.

Key words : High strength hardened cement, High temperature history, Strength development, porosity

高強度セメント硬化体、高温履歴、強度発現、微細構造

1. はじめに

近年、様々な技術の進歩により、単位セメント量が 500kg/m^3 を超える高強度コンクリートも容易に製造・施工することが可能となった。このような高強度コンクリートは水和による発熱量が大きく、夏期であれば、断面寸法 $85\text{cm}\times 85\text{cm}$ 程度の一般的な柱に打設した場合でも、部材の中心温度は 80°C 程度まで上昇することが報告されている¹⁾。このような部材に打設された構造体コンクリートは、自らの水和熱によってセメントの水和が促進され、初期材齢では管理用供試体よりも高い強度を発現するものの、その後の水和が停滞し、ある材齢を経過すると管理用供試体よりも低い圧縮強度となることが周知のこととなっている²⁾。従って、水和熱によって初期に高い温度履歴を受けた構造体コンクリートは、従来より強度管理に用いられてきた現場水中養生もしくは現場封かん養生供試体によって管理することができないという問題が生じる。

1997年に改定された建築工事標準仕様書・同解説 JASS5「鉄筋コンクリート工事」(以下、JASS5と称す。)では、このような高強度コンクリートの施工時に生じる現象を調合式に反映させ、標準養生した供試体の圧縮強度と構造体コンクリート強度の差(以下、強度補正值Sと称す。)を用いて調合強度を定めることとなっている。しかし、同仕様書においてもここで用いる強度補正值Sを

定量化するには至っておらず、実績のない高強度コンクリートを製造する場合には柱構造体モデルの構造体コンクリート強度を調査することなどによって強度補正值Sの値を設定しなければならない。

このような初期に高い温度履歴を受けたセメント硬化体の性状については、すでに多くの研究者によって報告され^{3)~9)}、異なる養生温度のもとでは、組織の異なる水和物ができるとなどが明らかになっている。しかしながら、現状でも強度補正值Sの発生理論は必ずしも明確でなく、初期に高い温度履歴を受けた構造体コンクリートの強度発現性状を理論的に求めるのは困難である。

そこで筆者らは、強度補正值Sの定量化を目的とした基礎研究として、初期に高い温度履歴を受けたセメント硬化体が標準養生したセメント硬化体の圧縮強度を下回る場合の要因と理由を検討した。

実験では、まず初期の養生温度と水セメント比を実験因子とするセメントペースト実験を行い、これらの因子がセメントペーストの強度発現に与える影響を把握することとした。また、初期養生温度の異なるセメントペーストが異なった強度発現となる理由を明らかにするため、材齢経過による細孔分布および強熱減量の変化を調べることにした。さらに、セメントペーストの強度発現性状から構造体コンクリートの強度発現性状を推定する基礎的な検討を行うため、コンクリートの構造体モデルを用いた実大実験を実施した。

* 大成建設(株)技術研究所 研究員・工修

** 大成建設(株)技術研究所 副部長・工博

Research Engineer, Research Institute, Taisei Corp., M. Eng.

Chief Research Engineer, Research Institute, Taisei Corp., Dr. Eng.

2. 室内実験

2.1 目的と実験概要

室内実験の目的は、初期に高い温度履歴を受けたセメント硬化体の圧縮強度が、長期材齢において標準養生したセメント硬化体の圧縮強度を下回るという現象を、セメントペーストの強度発現性状から検討することである。また、養生条件の異なるセメントペーストの強度発現性状を硬化体の微細構造から明らかにするため、材齢経過によるセメントペーストの細孔分布および強熱減量の変化を調べることとした。

2.2 実験計画

2.2.1 因子と水準

実験因子と水準を表1に示す。実験因子は、水セメント比と養生条件である。水セメント比は20%、30%および40%の3水準を設定した。養生条件は、標準養生（20℃水中養生）と設定した温度履歴にプログラム運転できる恒温恒湿器を用いた3種類の加熱養生である。基本となる20℃の養生を水中養生としたのは、構造体コンクリート強度を標準養生した供試体の圧縮強度によって管理するJASS5の手法にあわせてためである。

表1 因子と水準

図1 加熱養生の温度履歴

表2 普通ポルトランドセメント (メーカーの試験成績による)

密度 g/cm ³	比表面積 cm ² /g	凝結		圧縮強さ N/mm ²			MgO %	SO ₃ %
		始発 h-min	終結 h-min	3日	7日	28日		
3.16	3300	2-24	3-35	29.1	43.9	61.2	1.45	2.00

表3 練混ぜ時のセメントペーストの性状

W/C %	混和 剤量 C×%	フロー値 (平均値) (mm)			単位容積質量 (kg/l)		ペースト温度 (℃)		空気量* %
		1パツ	2パツ	1,2パツ 混合	1パツ	2パツ	1パツ	2パツ	
20	1.28	208	221	208	2.292	2.287	30.1	31.8	0.6
30	0.42	230	277	247	2.111	2.125	23.5	24.1	0
40	0.15	209	245	221	1.980	1.950	23.0	22.6	0

*空気量は1,2パツの単位容積質量の平均値と材料の密度から求めた。

加熱養生供試体に与える温度履歴を図1に示す。温度履歴の最高温度は35℃、50℃および85℃の3種類とした。加熱養生温度と加熱時間の関係は、文献1)のような実大実験における柱構造体モデルの内部温度を参考に定めた。加熱養生供試体は、図1の温度履歴を与えた後、20℃封かん養生とした。供試体に温度履歴を与え始める時間は、あらかじめ同じ調合のセメントペーストについて注水から水和発熱開始までの時間を測定し、この時間にあわせた。

2.2.2 使用材料

使用したセメントの物理的性質を表2に示す。使用したセメントはすべて普通ポルトランドセメントである。化学混和剤としては、ポリカルボン酸系高性能A E減水剤を使用した。

2.2.3 試験項目

試験項目は、圧縮強度試験、強熱減量測定および細孔分布測定とした。圧縮強度試験は、φ5×10cm供試体を用いて実施した。強熱減量測定および細孔分布測定用にもφ5×10cm供試体を作製し、これを7×7×7mmの立方体に切断して測定試料とした。強熱減量および細孔分布測定用の測定試料の前処理方法としては、アセトンを用いてセメントの水和を停止し、さらにD-乾燥によって残った余

図2 養生温度と圧縮強度の関係

剰水を除去する手法とした。

強熱減量の値は、測定試料を電気炉（1000℃）で恒量になるまで熱し、加熱前後の質量を測定することで求めた。測定した強熱減量の中には結合水以外にセメント自身の微量な強熱減量が含まれるが、本論ではこれを無視し、強熱減量の増加はセメントの水和の進行とほぼ等しいものと考えた。細孔分布の測定は、水銀圧入方式のポロシメータを用いて行った。

2.2.4 練混ぜ

練混ぜには30リットルのホバート型ミキサを使用した。供試体作製に必要なセメントペーストの量は30リットルであったため、15リットルを2回練混ぜ、これを混ぜ合わせて使用した。練混ぜ

図3 圧縮強度試験結果と強熱減量の関係

時間は水セメント比20%のものを注水から4分間、30%および40%のものを注水から3分間とした。フロー試験はJIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準拠したが、流動性が高いため、無振動でフロー値を測定した。目標フロー値は、セメントの分散および供試体成形を考慮して200mm以上とした。練混ぜ時のセメントペーストの性状は表3に示すものであった。

2.3 実験結果

2.3.1 圧縮強度

圧縮強度試験結果を図2に示す。いずれの水セメント比においても、初期により高い温度履歴を受けたもののほど、材齢3日での初期強度の発現には有利であるが、材齢3日以降の強度発現が停滞する

図4 材齢と強熱減量の関係

傾向がある。このような傾向は既往の報告²⁾とも一致している。また材齢91日においては、水セメント比30%および40%では、初期により高い温度履歴を受けた供試体ほど低い圧縮強度を示す傾向がみられたが、水セメント比20%では、養生条件による圧縮強度の違いがあまりみられなかった。

2.3.2 強熱減量

圧縮強度試験結果と強熱減量の関係を図3に示す。これより、同一水セメント比という条件であれば、圧縮強度と強熱減量の間には概ね相関があり、強熱減量が大きいセメントペーストほど、高い圧縮強度を発現することがわかる。

材齢と強熱減量の関係を図4に示す。いずれの水セメント比にお

図5 圧縮強度と総細孔容積の関係

いても、標準養生したセメントペーストの強熱減量は、材齢3日では他に比べて最も小さいものの、材齢3日以降の増加量が大きく、材齢91日までは最も大きくなることがわかる。また、このような傾向は水セメント比40%において最も顕著であり、水セメント比が低くなるほど養生条件の差も小さくなった。

2.3.3 細孔分布

材齢と $32 \sim 0.0032 \mu\text{m}$ の総細孔容積の関係を図5に示す。これより、圧縮強度と $32 \sim 0.0032 \mu\text{m}$ の総細孔容積の間には、概ね相関があることがわかる。また、今回の実験結果では、材齢や養生条件が、圧縮強度と総細孔容積の係に明らかな影響を及ぼすようににはみえない。養生条件と細孔容積の関係を図6に示す。これより、

図6 養生条件と細孔容積の関係

いずれの養生条件であっても材齢の経過とともに総細孔容積は小さくなるが、水セメント比が小さくなるほど、細孔が減少する速度は緩慢になることがわかる。

既往の論文^{10) 11)}で圧縮強度には影響しないと報告されている微細な細孔（ここでは直径 $0.01\mu\text{m}$ 未満とする。）の細孔容積を総細孔容積から除いて考えれば、いずれの水セメント比においても、標準養生したセメントペーストは他に比べて材齢3日での総細孔容積が最も大きい、材齢3日以降での総細孔容積の減少は最も速いことがわかる。さらに、最高 85°C の温度履歴を与えたセメントペーストは、水セメント比30%および40%では材齢91日までに他に比べて総細孔容積が最も大きなものとなっているが、水セメント比20%では、いずれの材齢でも他に比べて総細孔容積が最も小さくなっていることがわかる。

細孔直径と $32\sim 0.0032\mu\text{m}$ の積算細孔容積の関係を図7に、細孔直径と細孔容積の関係を図8に示す。これらより、いずれの養生条件のセメントペーストの微細構造も、様々な径の細孔が均等に形成されているわけではなく、ある径の細孔容積が卓越していることがわかる。図7と図8を比較すると、総細孔容積の減少は主にこの卓越した細孔径の容積が減少することによって生じることがわかる。

また、同一水セメント比であれば、標準養生した場合に卓越している細孔の径は大きく、その容積も大きくなる傾向がみられる。標準養生したセメントペーストの総細孔容積の減少が、他に比べて速くなる理由は、このような埋めやすい大きな細孔を多く保有する微細構造であることに起因すると考える。さらに、同じ養生を行ったセメントペーストであっても、水セメント比が低くなるにつれて卓越した細孔径が小さな径に推移し、その容積も小さくなることがわかる。水セメント比が小さくなるほど総細孔容積の減少が緩慢になる理由は、微細構造がこのような水和物の埋めにくい細かい細孔で形成されたものに推移するためであると考えられる。

2.4 室内実験のまとめ

圧縮強度試験の結果より、初期に高い温度履歴を受けたセメントペーストの圧縮強度は、初期材齢では標準養生したものよりも高い強度を発現するものの、その後の水和が停滞し、ある材齢を経過すると標準養生したものよりも低くなる傾向があることが再確認できた。また、水セメント比が40%の場合には、初期により高い温度履歴を受けたセメントペーストほど標準養生したものよりも材齢91日での圧縮強度が低くなる傾向が見られたが、水セメント比が低くなるにつれてその差は小さくなる傾向にあった。この傾向は、

図7 細孔直径と積算細孔容積 ($32\sim 0.0032\mu\text{m}$) の関係

図8 細孔直径と細孔容積の関係

図9 材齢91日における水セメント比と強度比Rの関係

既往の報告⁷⁾とも一致しており、今回の実験では、強熱減量によって示される水和の進行にも裏づけられるものであった。また、初期に高い温度履歴を受けたセメントペーストの圧縮強度の発現が標準養生したものよりも停滞する理由や、水セメント比が低くなるにつれて初期温度の影響が小さくなる理由は、細孔構造によって説明できるものであった。

次に、実験結果の整理にあたり、本論では初期に高い温度履歴を受けた供試体の圧縮強度を標準養生した供試体の圧縮強度で除した値を強度比Rと定義する。材齢91日における水セメント比と強度比Rの関係を図9に示す。これより、材齢91日における強度比Rは、水セメント比30%~40%程度では初期により高い温度履歴を受けたものほど小さく、0.8程度となる場合もあるが、水セメント比が20%程度まで低くなると、いずれの養生条件でも0.9を超えた値となることがわかる。

3. 実大実験

3.1 実験概要と目的

実大実験の目的は、打設時期と水セメント比を実験要因とした構造体コンクリートの強度発現性状を把握し、セメントペースト実験で得られた結果との相関性を検討することである。そこで、夏期と冬期に水セメント比21~45%の範囲のコンクリートを製造し、標準養生した供試体の圧縮強度と柱構造体モデルのコア強度を比較することとした。

3.2 実験計画

3.2.1 使用材料

使用したセメントの物理的性質を表4に示す。使用したセメントはすべて普通ポルトランドセメントであり、銘柄は室内実験と同じものを採用している。使用した骨材の物理的性質を表5に示す。選定した骨材の組み合わせは、最も低水セメント比のコンクリートにおいて、フレッシュコンクリートが良好な施工性を保持し、かつ骨材の強度によってコンクリートの圧縮強度が頭打ちとならない組み合わせとした。化学混和剤としては、ポリカルボン酸系高性能AE減水剤を使用した。

3.2.2 調合

コンクリートの調合を表6に示す。水セメント比は21%、30%、40%および45%の4種類とした。いずれの調合も、単位水量は175kg/m³、空気量は3%とした。また、本実験では水セメント比

表4 普通ポルトランドセメント (メーカーの試験成績による)

	密度 g/cm ³	比表面積 cm ² /g	凝結		圧縮強さ N/mm ²			MgO %	SO ₃ %
			始発 h-min	終結 h-min	3日	7日	28日		
夏期	3.16	3300	2-21	3-30	29.7	43.6	61.8	1.42	2.01
冬期	3.16	3320	2-23	3-35	29.4	44.1	60.8	1.40	2.00

表5 骨 材

		絶乾密度 g/cm ³	吸水率 %	粒形判定 実積率 %	粗粒率
安山岩系 碎石	夏期	2.59	2.05	59.6	6.71
	冬期	2.59	2.01	59.5	6.70
山砂	夏期	2.57	1.74	-	2.71
	冬期	2.57	1.78	-	2.73

表6 コンクリートの調合

W/C %	目標 空気量 %	目標 スランプ mm	単位量 kg/m ³					混和剤	
			セメ ント	水	細骨材	粗骨材		夏期	冬期
21	2.0	60 (70)	833	175	501	898		28.3	20.8
30		55 (70)	583	175	710	898		11.7	6.4
40		22 (スランプ)	438	175	796	930		7.4	3.3
45		21 (スランプ)	389	175	838	930		6.6	2.5

図10 柱構造体モデル

表7 フレッシュコンクリートの性状

	W/C %	練混ぜ時間 秒	練混ぜ時間 秒	空気 量 %	スランプ mm	コンクリート 温度 ℃	推定 W/C %	柱最高 温度 ℃
夏期	21	360	180	0.6	64.5	36.6	22.1	103
	30	120	120	0.5	60.0	34.7	29.7	91.3
	40	-	60	1.2	21.0 (スランプ)	34.4	40.2	80.3
	45	-	60	1.0	22.0 (スランプ)	33.7	45.8	74.5
冬期	21	900	120	2.8	53.5	15.6	22.3	76.0
	30	120	120	1.2	58.0	13.0	30.5	68.3
	40	-	60	2.0	22.0 (スランプ)	10.9	40.9	50.6
	45	-	60	3.2	22.0 (スランプ)	10.6	45.0	44.7

が重要な要因となるため、練混ぜたフレッシュコンクリートの単位水量を水中質量法¹²⁾によって測定し、コンクリート中の実際の単位水量を確認することとした。

3.2.3 練混ぜ

練混ぜは容量 3m³の水平二軸式ミキサを用いて行った。練混ぜ量は1.5m³とした。水セメント比21%および30%のコンクリートについては、ミキサへの負荷を考慮し、モルタル先練り方式で練り混ぜた。

3.2.4 柱構造体モデル

作製した柱構造体モデルを図10に示す。柱構造体モデルは、断面950×950mm、高さ1100mmの実大寸法とし、上下を発泡ポリスチレンで断熱することで、部材内の温度条件を実際の柱部材に近いものとした。コア供試体は所定の材齢で図に示す位置から採取した。

3.3 実験結果

3.3.1 フレッシュコンクリートの性状

コンクリートの練混ぜ時間および練り上がり性状を表7に示す。各調査とも、概ね目標とした性状となった。水中質量法によって求めた各調査の推定水セメント比も、概ね目標値程度を示した。

3.3.2 柱構造体モデルの温度履歴

柱構造体モデルの温度履歴を図11に示す。いずれの調査も、柱構造体モデルの中心では、夏期と冬期に20℃以上の温度差がみられた。また、いずれの調査でも、コア供試体採取位置と中心部の最高温度の差は3℃以内であった。

3.3.3 強度発現性状

材齢と圧縮強度の関係を図12に示す。コア供試体と標準養生した供試体の強度発現性状を比較すると、コア供試体は、材齢7日では高い圧縮強度を発現するものの、材齢7日以降の圧縮強度の増加は緩慢になることがわかる。一方、標準養生した供試体は、材齢7日では低い圧縮強度となるものの、材齢7日以降の圧縮強度の増加は大きいことがわかる。また冬期であれば、水セメント比40%と45%には、養生条件の違いによる材齢28日以降の圧縮強度の差はほとんどないことがわかる。

材齢91日におけるセメント水比と強度比Rの関係を図13に示す。ここで、図中の水セメント比の値は実測した単位水量測定の結果を反映させている。これより、冬期に比べて夏期に強度比Rが小さくなるのは水セメント比30～45%の範囲であり、水セメント比21%では逆の傾向となることがわかる。この結果はセメントペーストを用いた室内実験と同様の傾向を示している。また強度比Rは、冬期の場合には水セメント比の低い21%および30%では0.9程度となり、水セメント比の高い40%および45%では1.0を上回るという傾向にあるが、夏期の場合には水セメント比40%程度で最も低い0.7程度となることがわかる。

材齢91日における初期温度履歴の最高温度と強度比Rの関係を図14に示す。図中にはセメントペーストを用いた室内実験の結果もあわせて示した。これより、強度比Rは水セメント比30～45%の範囲では初期温度履歴の最高温度が高くなるほど小さくなるが、水セメント比20%程度では初期温度履歴の影響をあまり受けないことがわかる。また、セメントペースト実験より求めた強度比Rと比較し、実大実験で求めたコンクリートの強度比Rは同じような傾向を示すものの、明確な相関は得られなかった。

図11 柱構造体モデル中心の温度履歴

図12 材齢と圧縮強度の関係

図13 材齢91日におけるセメント水比と強度比Rの関係

4. まとめ

初期温度履歴の最高温度が低水セメント比のセメント硬化体の強度発現性状および微細構造に与える影響を検討し、以下の結論を得た。

- (1) 初期に高い温度履歴を受けたセメントペーストの圧縮強度は、初期材齢では標準養生したものよりも高い強度を発現するものの、その後の水和が停滞し、ある材齢を経過すると標準養生したものよりも低くなる傾向があることが再確認できた。また、水セメント比が40%の場合には、初期により高い温度履歴を受けたセメントペーストほど標準養生したものよりも材齢91日圧縮強度が低くなる傾向が見られたが、水セメント比が低くなるにつれてその差は小さくなる傾向にあった。
- (2) 材齢91日における水セメント比30%および40%のセメントペーストでは、初期温度履歴の最高温度が高くなるほど強熱減量が小さく、総細孔容積も大きくなる。このことは、(1)の結果とよく符合する。
- (3) 水セメント比20%のセメントペーストでは、圧縮強度、強熱減量および総細孔容積に対する初期温度履歴の影響が小さい。これは、水セメント比30%や40%のものに比べて卓越する細孔径が小さく、その容積も小さいことから、標準養生した場合でも水和が進行しにくいことが原因と考えられる。
- (4) コンクリートの強度比Rは、水セメント比30%～45%の範囲では初期温度履歴の最高温度が高くなるほど小さくなるが、水セメント比21%では初期温度履歴の影響を受けにくく、いずれの温度条件であっても0.9を超え、1.0に近い値となる。これらの傾向はセメントペーストの実験結果と同様である。ただし、セメントペースト実験で求めた強度比Rからコンクリートの強度比Rを推定するには、更なる検討を必要とする。

本論では、セメント硬化体の強度発現のメカニズムを微細構造という物理的な観点から明らかにした。今後は、文献8)などで扱われている化学的な性質（養生温度による水和物の違い）なども含めて検討を進めたい。

参考文献

- 1) 飯島 真人・戸祭 邦之・黒羽 健嗣：設計基準強度600kgf/cm²を目標とした構造物強度の検討，日本建築学会大会学術講演梗概集，pp.545～546，1989.10

図14 材齢91日における初期温度履歴の最高温度と強度比Rの関係

- 2) 丸嶋 紀夫・戸祭 邦之・黒羽 健嗣：高強度コンクリートの水和発熱による温度上昇がセメントの水和と強度発現に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.14，No.1，pp.457～462，1992
- 3) 地 濃 茂 雄・仕 入 豊 和：コンクリートの強度発現性状におよぼす温度履歴条件（20～90℃）の影響，日本建築学会論文報告集，NO.337，pp.8～14，1984.3
- 4) 杉 山 央・榎 田 佳 寛：初期高温を受けたコンクリートの長期強度発現性，日本建築学会構造系論文報告集，NO.515，pp.23～30，1999.1
- 5) 橋 田 浩・黒 田 泰 弘・山 崎 庸 行：CEB-FIPモデルを改良した高強度コンクリート構造部材の力学特性発現モデル，日本建築学会構造系論文報告集，NO.513，pp.9～14，1998.11
- 6) 丸嶋 紀夫・黒羽 健嗣・戸祭 邦之：水セメント比の異なるセメントペーストの水和反応と強度発現，日本建築学会大会学術講演梗概集，pp.1～2，1994.9
- 7) 三井 健郎・小島 正 朗・米澤 敏 男：初期材齢での高温養生条件における超高強度コンクリートの強度発現に及ぼす骨材品質の影響，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.17，No.1，pp.1025～1030，1995
- 8) 坂 部 大・名 和 豊 春・田 中 洋 一・大 久 保 正 弘：初期高温養生したセメント硬化体の強度発現性と微細構造に関する研究，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.18，No.1，pp.501～506，1996
- 9) 野 口 貴 文・橋 田 浩・能 町 宏・友 澤 史 紀：高強度コンクリート構造物の強度発現性と組織構造の経時変化，日本建築学会大会学術講演梗概集，pp.15～16，1999.9
- 10) 後 藤 孝 治・魚 本 健 人：ポルトランドセメントペースト硬化体の強度発現機構に関する研究，コンクリート工学論文集，Vol.5，No.1，pp.109～117，1994.1
- 11) 森 本 丈 太 郎・魚 本 健 人：初期高温養生したポルトランドセメントの細孔構造に関する研究，コンクリート工学論文集，Vol.7，No.1，pp.153～159，1996.1
- 12) 丸嶋 紀夫・黒羽 健嗣・並 木 哲・久 保 田 浩：水中質量法によるフレッシュコンクリートの単位水量試験方法，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.20，No.2，pp.313～318，1998

(2000年7月10日原稿受理，2000年11月20日採用決定)