

# 論文 温度履歴および練上がり温度がセメント硬化体の強度、細孔構造およびセメント水和反応に及ぼす影響

東 洋輔<sup>\*1</sup>・中山 莉沙<sup>\*2</sup>・森 寛晃<sup>\*3</sup>・多田 克彦<sup>\*4</sup>

**要旨：**暑中期を想定した練上がり温度、マスコンクリート部材の中心部あるいは部材の表層部を想定した温度履歴がモルタルの圧縮強度および細孔構造、セメントペーストの水和反応特性に及ぼす影響を評価した。検討の結果、指針類のコンクリート温度上限（35℃）を超える練上がり温度において、また、構造体中心部を想定した温度養生履歴を与えることによって、20nm以上の空隙量が増えることとなり、圧縮強度は低下した。長期材齢において、練上がり温度が32℃～45℃の範囲内では、セメント反応率および水酸化カルシウム生成量は同程度であり、アルミネート系水和生成物に差異が無いことを確認した。

**キーワード：**暑中コンクリート、練上がり温度、圧縮強度、細孔構造、セメント反応率

## 1. はじめに

暑中期に施工されるコンクリートでは、外気温や日射の影響によって、コンクリート温度は一般的に上昇する。このため、運搬中のスランプ低下、凝結の促進など品質に関する問題が発生しやすい。

JASS5は、日平均気温の平年値が25℃を超える期間を暑中コンクリートの適用期間と規定し、荷卸し時のコンクリート温度が原則として35℃を超えないよう、製造時、運搬時、施工時の各所での対策を求めてきた。しかしながら、近年の気候変動の影響もあり、1981～2010年の気象データから算出された平年値から得られた適用期間の日数と実際の日数の差がこの10年間で大きくなる傾向<sup>1)</sup>にある。これら気温の上昇傾向を受け、JASS5では2015年改訂では、対策を講じることを前提として、荷卸し時点でのコンクリート温度の上限値を38℃に緩和した。コンクリート温度の上限値である35℃付近の練上がり温度がコンクリートの品質に及ぼす影響については、実機試験等でのデータは蓄積されつつある<sup>例えば、2),3),4)</sup>。しかしながら、例えば強度に及ぼす影響について統一的な結果を得られていないのが現状である。また、暑中期を想定した練上がり温度に加え、マス部材の中心部から表層部を想定した温度履歴や乾燥条件の下で、強度に与える影響を硬化体の空隙構造やセメント水和物の観点から評価・整理した事例は著者らの知る限りない。

本検討では、暑中期を想定したモルタルの練上がり温

表-1 使用材料

材料名	備考
普通ポルトランドセメント	密度:3.16g/cm <sup>3</sup>
細骨材	表乾密度:2.56g/cm <sup>3</sup> , 掛川産山砂
高性能AE減水剤	ポリカルボン酸エーテル系、遅延型
消泡剤	ポリアルキレングリコール誘導体

度、マスコンクリート部材の中心部および部材表層で温度上昇が少ない部位を想定した温度履歴、乾燥の影響などが強度特性、硬化体の空隙構造、セメントの水和反応に及ぼす影響を把握することを目的とした。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料および実験要因と水準

表-1に使用材料を示す。セメントは普通ポルトランドセメント(少量混合成分に石灰石含有)、細骨材は掛川産山砂、混和剤は遅延型の高性能AE減水剤を使用した。表-2に実験要因と水準を示す。実験要因は練上がり温度および養生方法とした。練上がり温度は、土木学会示方書が定める上限温度35℃を下回る32℃、JASS5が条件付きで上限温度を緩和した38℃および適切な対策を講じず、上限温度を大幅に逸脱した45℃の3水準と比較用の20℃とした。所定の練上がり温度で打ち込んだ後の養生方法は、マス部材の中心部を模擬した高温履歴を与え、その後30℃恒温室にて封緘養生を行なう養生A、部材表層で温度上昇が少ない部位を想定した温度履歴(所定の練上がり温度を6h保持)を与え、その後30℃恒温室にて封緘養生を行う養生B、温度履歴は養生Bと同様で、乾燥の影響を与えた(材齢1日に脱型、

表-2 実験要因と水準

名称	練上がり温度(℃)	温度履歴養生	脱型時期と養生種類
32℃CA	32	マス部材温度履歴 養生A (Max80・85℃)	脱型：所定の試験材齢 養生種類：封緘
38℃CA	38		
45℃CA	45		
32℃CB	32	練上がり温度保持 養生B (保持6h)	脱型：1d 養生種類：1dまで封緘 以後気中
38℃CB	38		
45℃CB	45		
32℃CBD	32	練上がり温度保持 養生BD (保持6h)	脱型：所定の試験材齢 養生種類：封緘
38℃CBD	38		
45℃CBD	45		
20℃	20	20℃一定	

\*1 太平洋セメント(株) 中央研究所第2研究部TBCチーム 研究員 工修(正会員)

\*2 太平洋セメント(株) 中央研究所第2研究部TBCチーム 研究員(正会員)

\*3 太平洋セメント(株) 中央研究所第2研究部TBCチーム 主任研究員 工修(正会員)

\*4 太平洋セメント(株) 中央研究所第2研究部TBCチーム リーダー(正会員)

以後気中養生) 養生 BD とした。

## 2.2 モルタルの配(調)合と練混ぜ

表-3 にモルタルの配(調)合を示す。水セメント比は建築分野で一般的な配(調)合を想定し 45%とした。フレッシュ性状の目標値は、15 打フローで 220±20mm, 空気量は圧縮強度へ及ぼす影響を少なくするため 2.0±0.5%とした。モルタルの練混ぜにはホバートミキサを用い、練上がり温度が目標の温度±2℃となるように、水の温度を調整した。練混ぜ時間は注水から練混ぜ完了時で 1 分 30 秒, 打込み完了時で 5 分であった。次に、セメントの水和特性はセメントペースト(φ25×50mm)によって評価した。セメントペーストの配(調)合と練上がり温度の調整方法および製作方法はモルタルと同様とした。セメントペーストの練り混ぜは攪拌機を用いた。

## 2.3 養生方法

養生方法を図-1 に示す。打設は 30℃, RH70%環境下で行った。養生 A は練上がり温度が 32, 38 あるいは 45℃であることを確認し打ち込んだ後、マスコンクリート部材中心部の温度を模擬した温度履歴(図-2)を恒温恒湿槽(RH70%)内で与え、材齢 7~28 日は 30℃, RH70%, 材齢 28 日以降は 20℃, RH60%環境下において、試験開始まで封緘養生とした。なお、温度履歴の最高温度は暑中期に実施した実機試験の模擬供試体の中心温度を参考<sup>4)</sup>に、練上がり温度 32℃水準は 80℃, 練上がり温度 38℃水準は 85℃とした。また、45℃水準は実機の参考データがないため、初期温度の違いのみの影響を確認する目的で 38℃水準と同じ 85℃とした。部材表層部を想定した温度履歴養生 B は練上がり温度が 32, 38 あるいは 45℃であることを確認し打ち込んだ後、恒温恒湿槽(RH70%)で各練上がり温度を 6h 与え、材齢 28 日まで 30℃, RH70%, 材齢 28 日以降は 20℃, RH60%環境下とし、試験開始まで封緘養生を行った。(図-3)。養生 BD は温度履歴を養生 B と同じとし、材齢 1 日で脱型し養生 B と同温同湿環境下で気中養生とした(図-3)。また、比較として 20℃, RH60%環境下で封緘養生する水準を用意した。なお、供試体(φ50×100mm)中心部の温度を測定したところ、注水後 6h まで最大+2℃の自己発熱による変動があったが、それ以降は設定温度からの乖離は小さいこと、モルタルとペースト間で相違がないことを確認している。

## 3. 試験概要

圧縮強度は φ50×100mm のモルタル供試体 (n=3) を用い、材齢 7, 28 および 91 日で試験を行なった。

細孔径分布は φ50×100mm のモルタル供試体 (n=2) の中心部をダイヤモンドカッターで 5mm 角に切断し、アセトンで水和反応を停止後、真空乾燥を 3 日間、D-Dry を 7 日間行い、水銀圧入式ポロシメータを用いて細孔径毎の空隙量を算出した。試験材齢は 28, 91 日とした。

セメントペースト中における相組成の定量分析は文献<sup>5)</sup>を

参考に XRD/リートベルト法で行なった。X 線源には Cu-Kα を用い、XRD の測定範囲は 2θ=5°~65°とした。測定試料に内部標準物質として α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を内割りで 10mass%添加し、各鉱物相の含有量を定量し、未反応鉱物量から C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A および C<sub>4</sub>AF の反応率を求めた。なお、測定は養生 A および B 水準で実施し(養生 BD 水準は無し)、試験材齢は 28 および 91 日とした。

セメントペーストを用いた水酸化カルシウム(以後、CH と称す)生成量の定量は、示差熱重量分析(以後、TG-DTA と称す)により 405-515℃の質量減量から求めた。なお、測定は養生 A および B 水準で実施し(養生 BD 水準は無し)、試験材齢は 28 および 91 日とした。

## 4. 実験結果と考察

### 4.1 フレッシュ性状

モルタルのフレッシュ性状の結果を表-4 に示す。何

表-3 モルタルの配(調)合表

W/C (%)	S/B	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )			練上がり温度			上: 目標温度 下: 注水温度
		W	C	S	32℃	38℃	45℃	
45	2.5	259	575	1452	30℃	57℃	78℃	20℃

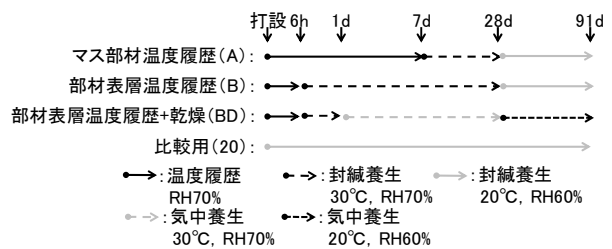


図-1 養生方法

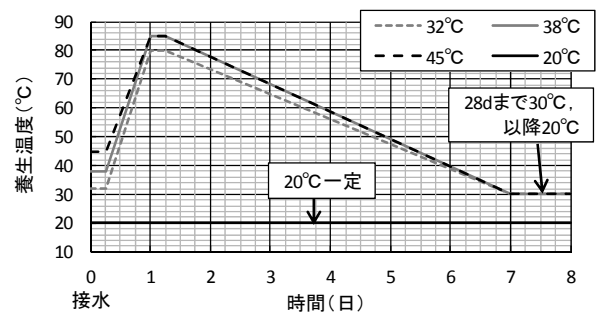


図-2 養生温度履歴(マス部材の履歴養生 A)

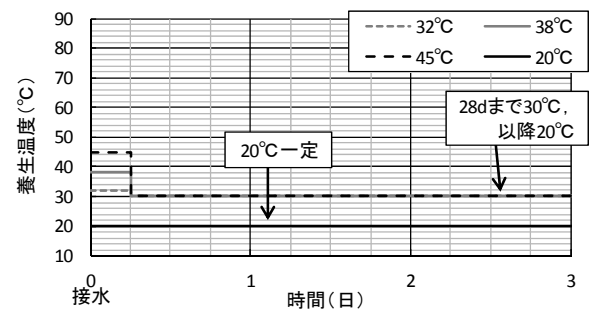


図-3 養生温度履歴(部材表層部の履歴養生 B・BD)

れの水準も目標とする練上がり温度が得られた。高性能 AE 減水剤の使用量は 20℃水準で C×0.556mass%，それ以外の水準で C×0.565mass%であった。練上がり温度が高い場合も所定のモルタルフローを得るための混和剤使用量が増えることはなかった。ただし、その後のモルタルフローの経時変化には、留意が必要と考えられる。

#### 4.2 圧縮強度

図-4 に圧縮強度結果を示す。養生 B および養生 BD 水準から練上がりとその後の保持温度の影響として、練上がり温度が高い水準ほど圧縮強度が低下する傾向であった。ただし、材齢 1 日から乾燥の影響を受ける養生 BD は 32℃水準と 45℃水準の差が養生 B と比べて小さく、かつ長期材齢の強度は総じて小さい。次に、履歴温度の影響として、高温履歴を与えた養生 A は練上がり温度を保持した養生 B と比較して材齢 7 日以降の強度増進が小さくなった。

圧縮強度と有効材齢との関係について、図-5 にマス部材の温度履歴養生 A、図-6 に部材表層部の温度履歴養生 B を示す。有効材齢は式(1)より算出した。なお、図中の回帰線は、水準毎に式(2)の定数 a および b を最小二乗法で求めたものである。図-5 より、同配(調)合条件であってもマス部材の温度履歴を与えると、20℃水準に対して強度発現性が低下することが分かる。また、練上がり温度 45℃水準が一番小さくなった。図-6 より、練上がりとその後の保持温度が高い水準ほど、20℃水準に対する強度発現性は低下する傾向であるが、32℃B 水準は 20℃水準と同程度で推移した。養生 B のケースでは、練上がりとその後の保持温度が 32~38℃の間に強度発現性を低下させる閾があると推察される。

各水準の強度発現曲線が異なり、有効材齢の関数として一律に表現できない理由として、温度の影響を受ける材齢初期およびその後の硬化体組織形成に違いが生じて、強度増進が阻害されたことが考えられる。

$$t_e = \sum_{i=1}^n \Delta t_i \cdot \exp \left[ 13.65 - \frac{4000}{273 + T(\Delta t_i) / T_0} \right] \quad (1)$$

ここで、 $t_e$  : 有効材齢 (日)、 $\Delta t_i$  : ある一定のコンクリート温度が継続する期間 (日)、 $T(\Delta t_i)$  :  $\Delta t_i$  の間継続するコンクリート温度 (°C)、 $T_0$  : 1°C

$$f_c'(t_e) = \frac{t_e}{a + b(t_e)} \quad (2)$$

ここで、 $f_c'(t_e)$  : 圧縮強度 (N/mm<sup>2</sup>)、 $t_e$  : 有効材齢 (日)、 $a, b$  : セメントの種類および管理材齢に応じた圧縮強度の発現を表す係数

#### 4.3 細孔径分布

図-7 にマス部材の温度履歴養生 A、図-8 に部材表層部の温度履歴養生 B、図-9 に乾燥の影響を受けた養生 BD の細孔径分布を示す。いずれも材齢 91 日 (n=2

表-4 モルタルのフレッシュ性状

水準	練上がり温度 (°C)	モルタルフロー		空気量 (%)
		0打	15打	
32℃	32.5	124	235	2.3
38℃	38.2	103	222	2.1
45℃	45.4	113	229	2.0
20℃	21.9	116	226	2.5

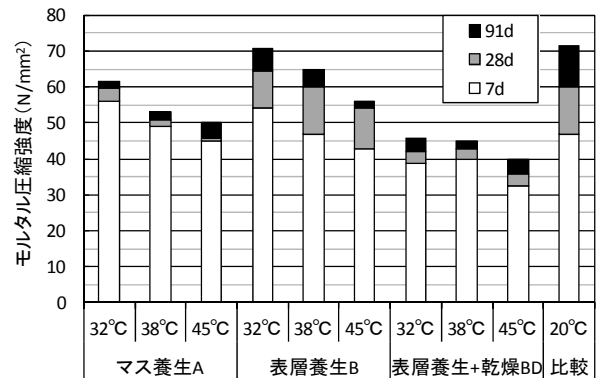


図-4 圧縮強度

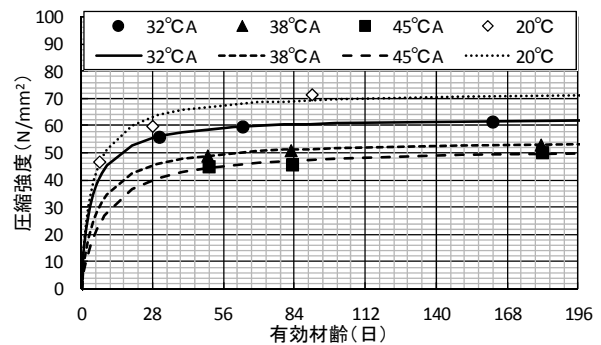


図-5 圧縮強度と有効材齢 (マス部材養生 A)

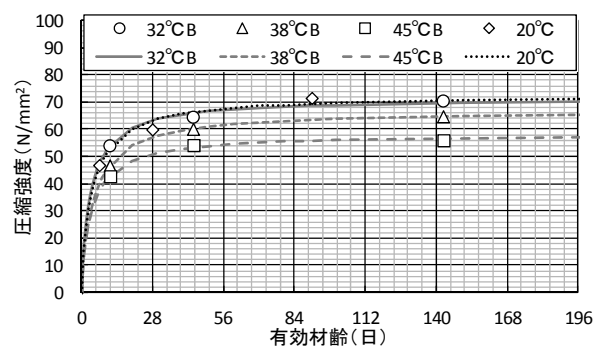


図-6 圧縮強度と有効材齢 (部材表層養生 B)

の平均値)の結果であり、比較として 20℃水準を各図に示した。乾燥の影響を受けていない養生 A (図-7) および養生 B (図-8) によれば、高温履歴を受けた養生 A の方が毛細管空隙に相当する 40nm 付近のピークの高さが大きく、粗大化したことを確認した。図-8 より、練上がりとその後の保持温度の違いによって毛細管空隙付近のピークが異なり、20℃は 30nm 付近、32℃、38℃および 45℃は 40nm 付近で 45℃はピークが一番高かった。練上がりとその後の保持温度が高くなると、ピークが粗

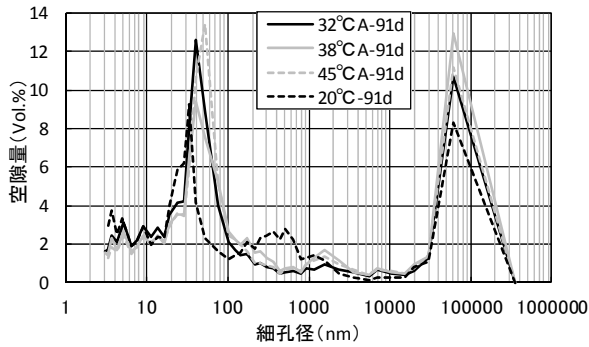


図-7 マス部材の履歴養生 A の空隙量分布

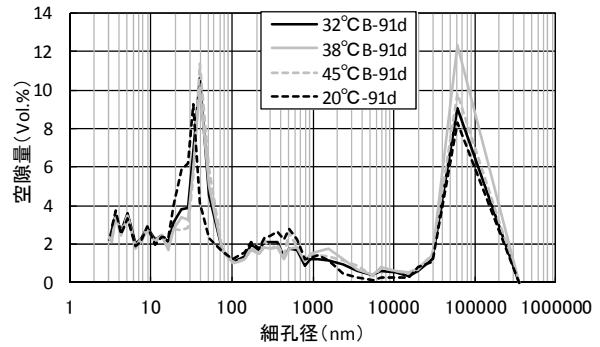


図-8 部材表層の履歴養生 B の空隙分布

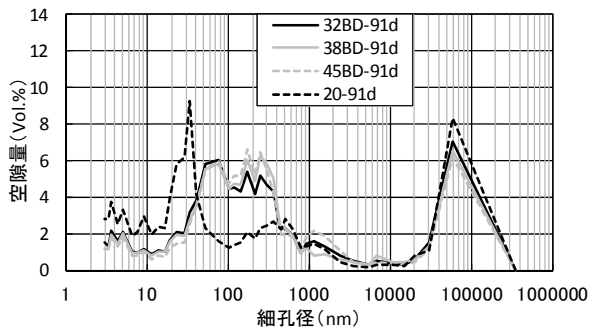


図-9 乾燥の影響を受けた養生 BD の空隙分布

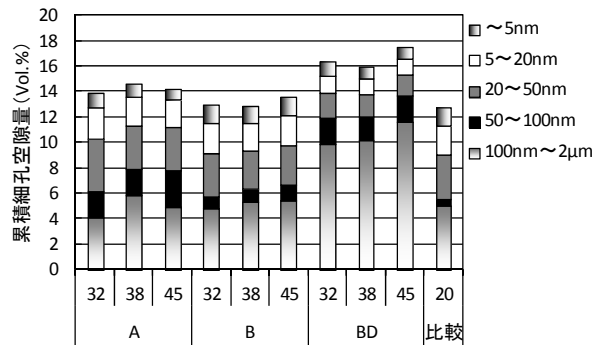


図-10 累積細孔径空隙量 (材齢 91 日)

大側に移動しピーク高さも高くなり、空隙構造が粗大化したと考えられる。次に、乾燥の影響を受けた養生 BD (図-9) は乾燥の影響を受けていない養生 B (図-8) と比較して、40~400nm 程度の広範囲の空隙量が大きくなった。これは、初期材齢より乾燥の影響を受けたことにより、その後の水和反応の進行が妨げられ、多孔質な状態に留まったと考えられる。

図-10 に材齢 91 日の累積細孔径空隙量を示す。20nm 以上の空隙量に着目すると、養生 B および養生 BD より、練上がりとその後の保持温度が高いほど空隙量は増加する傾向であった。養生種類で比較すると、20nm 以上の空隙は乾燥を受けた養生 BD 水準が一番多く、マス部材の温度履歴養生 A は部材表層部の温度履歴養生 B よりも多かった。ここで、材齢 28 および 91 日における圧縮強度と 20nm 以上の空隙量との関係を図-11 に示すが、両者には負の相関が認められた。文献<sup>9)</sup>では初期に高温履歴を受けたモルタルでの検討から、20nm 以上の空隙が増加すると圧縮強度は低下するとしており、本検討で得られた知見と一致する。以上より、練上がりとその後の保持温度や養生種類の影響を受け、硬化体の空隙構造が変化することで、圧縮強度が低下したものと考えられる。

#### 4.4 セメントの反応率

セメントの反応率について、図-12 に  $C_3S$ 、図-13 に  $C_2S$ 、図-14 に  $C_3A$ 、図-15 に  $C_4AF$  の反応率、これらを基に、セメント鉱物・構成割合から算出したセメントの反応率を図-16 に示す。なお、セメントの反応率は

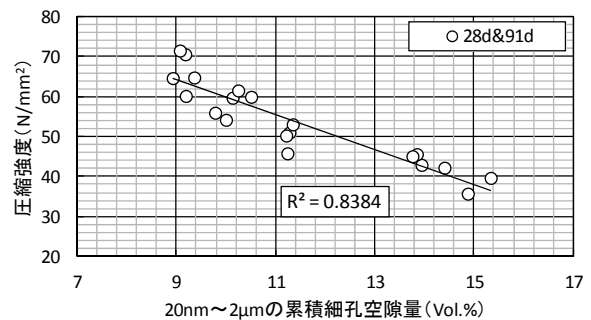


図-11 圧縮強度と 20nm 以上の空隙との関係

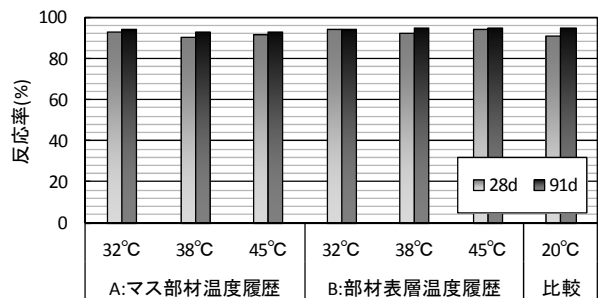


図-12  $C_3S$  の反応率

同一材齢での比較のため、各水準の有効材齢は異なることに留意されたい。図-12 および図-13 より、材齢 91 日における  $C_3S$  および  $C_2S$  の反応率に及ぼす練上がりとその後の保持温度の影響は小さく、概ね同程度であった。一方で、材齢 28 日から 91 日にかけての  $C_2S$  反応率の増加は、練上がり温度が高い水準ほど小さくなった。また、その影響は養生 A より養生 B の方が大きかった。本検討では材齢 7 日の反応率を評価していないが、高温履歴終

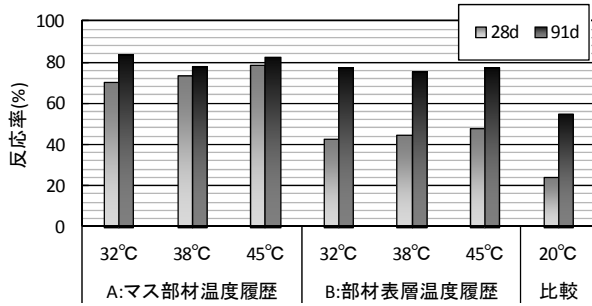


図-13 C<sub>2</sub>S の反応率

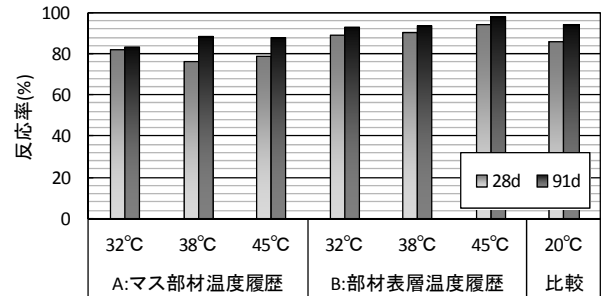


図-14 C<sub>3</sub>A の反応率

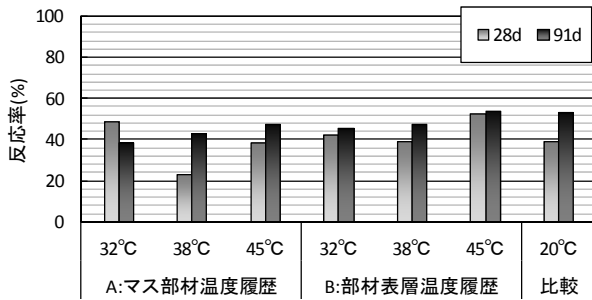


図-15 C<sub>4</sub>AF の反応率

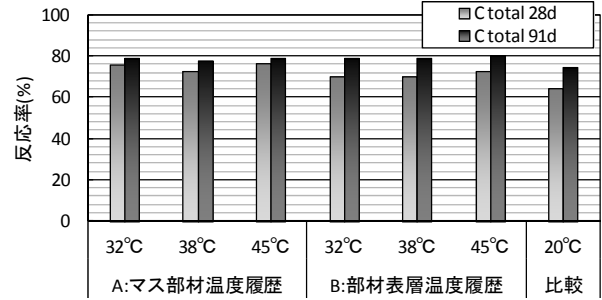


図-16 セメントの反応率

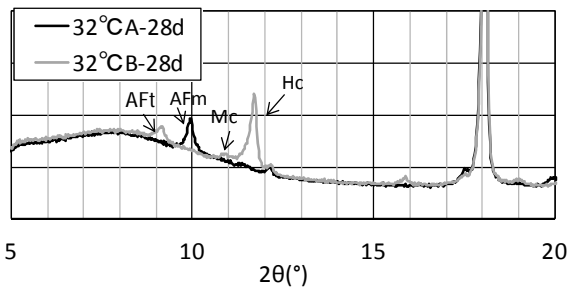


図-17 練上がり温度 32°C (材齢 28 日)

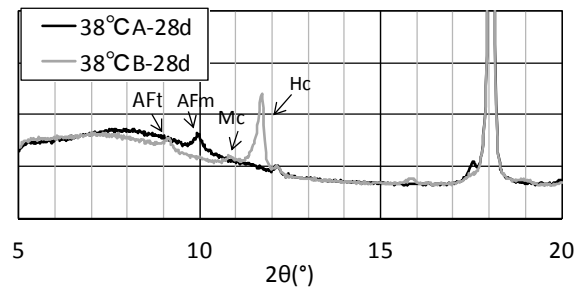


図-18 練上がり温度 38°C (材齢 28 日)

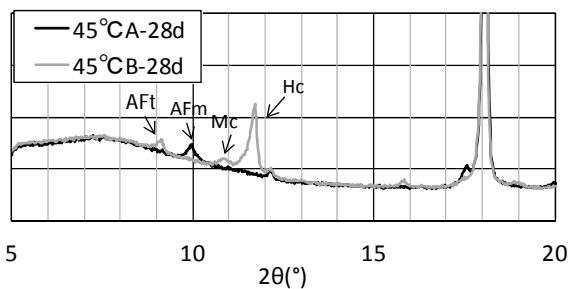


図-19 練上がり温度 45°C (材齢 28 日)

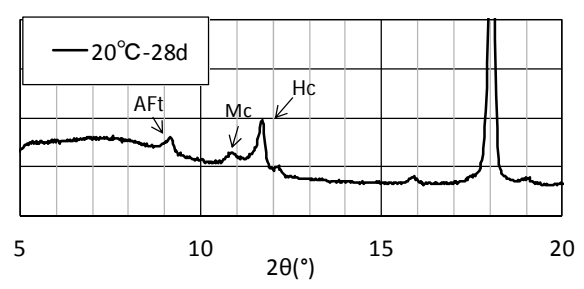


図-20 練上がり温度 20°C (材齢 28 日)

了時の C<sub>2</sub>S の反応率はある程度高かったことが予想される。その場合、長期的な強度増進に必要な C<sub>2</sub>S が不足したことで、養生 A の材齢 7 日以降の強度増進が小さくなった可能性がある。図-14 および図-15 より、材齢 91 において、C<sub>3</sub>A および C<sub>4</sub>AF の反応率は、練上がりとその後の保持温度が高くなるほど、反応率が高くなる傾向であった。図-16 のセメントの反応率を見ると、材齢 28 日でマス部材の温度履歴養生 A の方が部材表層部の温度履歴養生 B より高いが、材齢 91 日では養生種類に拘らず同程度であった。また、20°C 水準と比較して温度

履歴を与えた養生 A や養生 B の方が高くなった。以上より、材齢 28 日以降のセメントの反応率の結果からは、強度に与える影響を明瞭に説明できなかった。今後は初期材齢の反応率を評価し、更なる考察を加えたい。

#### 4.5 XRD プロファイル

2θ=10° 付近の低角側のプロファイルを、練上がり温度 32°C 水準を図-17、38°C 水準を図-18、45°C 水準を図-19、20°C 水準を図-20 に示す。材齢 28 と 91 日は同様の結果であったため、材齢 28 日のみ示す。温度履歴種類の影響として、養生 A はモノサルフェート(以下, AFm)を確認できる

が、養生 B はエトリンガイト(以下, AFt), モノカーボネート(以下, Mc)およびヘミカーボネート(以下, Hc)が生成し, AFm はなかった。また, 20°C水準と養生 B は同様であった。この養生 B と20°C水準で AFm が生成されなかったのは, セメント少量混合成分の石灰石によって, AFt の生成後に, C<sub>3</sub>A が AFt から AFm への転移には寄与せず, 石灰石との反応に優先的に消費されたため, Mc および Hc が生成されたと考えられる。また, 養生 A でのみ AFm を生成したのは, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が存在する場合, 常温で AFt は安定であるが, 高温下では AFt よりも AFm が安定になる<sup>7)</sup>ことが原因として推察される。次に, 練上がりとその後の保持温度の影響として, 32°C~45°Cの水準はピーク位置・高さが同程度であり, アルミネート系水和生成物の違いはなかった。

#### 4.6 CH 生成量

CH 生成量を図-21 に示す。練上がりとその後の保持温度の影響および温度履歴種類について, 各水準において概ね同程度であり, その傾向は顕著ではなかった。

#### 4.7 練上がり温度に関する結果の整理と考察

実験結果を踏まえて, 練上がりとその後の保持温度の影響について整理と考察をする。練上がりとその後の保持温度が高いものほど, 圧縮強度が低下するのは, 温度の上昇によって硬化体の空隙構造が変化したためと考えられるが, その一方で, セメントの反応率や CH 量から優位な差異は見られなかった。

渡辺らは, セメント水和度(反射電子像の画像解析より算出)が同じでも, 高温養生の硬化体強度が小さい理由として, ゲルスペース比(空隙量と水和物量に対する水和物量の比)の違いから説明を試みている<sup>8)</sup>。また, 森本らは, 見かけの水和率が同じでも, 高温養生した場合には, 体積換算したセメントの水和物量が少なくなり, 結果として, 20nm 以上の空隙が多くなるとしている<sup>9)</sup>。

これら既往の検討は, 水和生成物の中で最も大きな容積を占め, 強度への影響が大きいと考えられる C-S-H の化学組成(Ca/Si)や密度が, 初期の養生温度や材齢によって変化することを示唆するものである。本検討では, 練上がりとその後の保持温度の上昇やマス部材を想定した温度履歴を受けることで, 材齢初期には Ca/Si 比の比較的高い水和物が生成した可能性があり, その結果, 体積換算した時の水和物容積が少なくなり, 粗大な空隙が多くなった可能性がある。この点については, 今後の課題とし, さらなるデータ解析を進めたいと考える。

#### 5. まとめ

本検討では, 暑中期を想定した練上がり温度とその後に与える2種類の養生温度履歴(マス部材中心部・部材表層部)が, 圧縮強度, 細孔構造および水和特性に及ぼす影響を評価した。その結果を以下にまとめる。

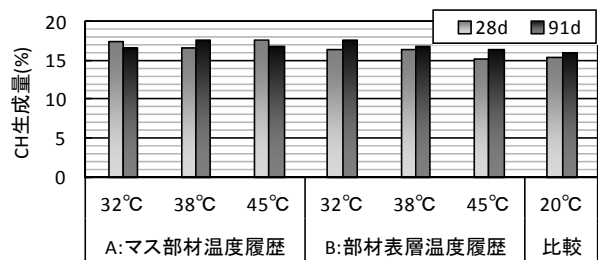


図-21 CH 生成量

- (1) 指針類のコンクリート温度上限(規定)値(35°C)を超える範囲で練上がりとその後の保持温度が上昇すると, 20nm 以上の空隙量が増え, 圧縮強度は低下する。
- (2) 今回検討を行なった練上がりとその後の保持温度の範囲内(32°C~45°C)では, 長期材齢におけるセメント反応率および CH 生成量は同程度であり, アルミネート系水和生成物に差異が無いことを確認した。

#### 参考文献

- 1) 松本侑也, 小山智幸, 小山田英弘: 気候変動下における暑中コンクリート工事用期間の予測方法, 都市・建築学研究(九州大学大学院人間環境学研究院紀要), Vol.24, pp.117-122, 2013
- 2) 栗延正成, 前田 郎, 岩清水隆, 山崎順二: 暑中コンクリートの品質確保に関する実験的研究 その 2 コンクリートの圧縮強度および長さ変化率, 日本建築学会大会学術講演概要集, A-1, pp.851-852, 2010
- 3) 重永裕二, 新見龍男, 茶林敬司, 加藤弘義: 温度履歴および練上がり温度がモルタルおよびセメントペーストの諸性状に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp.1111-1116, 2015
- 4) 宮野和樹, 梶田秀幸, 舟橋政司, 栢田佳寛: 暑中期におけるコンクリートのフレッシュ性状および圧縮強度に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp.1141-1146, 2015
- 5) 久我龍一郎, 森 寛晃, 鶴澤正美: 初期高温履歴を受けた高炉スラグ微粉末添加セメントの水和に及ぼす養生条件の影響, 材料, Vol.60, No.8, pp.693-700, 2011
- 6) 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.7, No.1, pp.153-159, 1996
- 7) 平尾 宙: 文献調査 硫酸塩劣化事例ーエトリンガイトの遅延生成(DEF)に関する研究ー, コンクリート工学, Vol.44, No.7, pp.44-51, 2006.7
- 8) 渡辺暁央, 五十嵐心一, 川村満紀: 養生条件の相違によるセメントペーストの細孔構造の変化と圧縮強度特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.25, No.1, pp.539-544, 2003