

# 水和熱による温度履歴がマスコンクリートの力学特性および耐久性に及ぼす影響

福手勤<sup>1</sup>・守分敦郎<sup>2</sup>・鈴木康範<sup>3</sup>・秋葉泰男<sup>4</sup>・堀口浩司<sup>5</sup>

<sup>1</sup>正会員 工博 運輸省港湾技術研究所 計画設計基準部 (〒239-0826 神奈川県横須賀市長瀬3-1-1)

<sup>2</sup>正会員 工博 東亜建設工業株式会社 技術研究所 (〒230-0035 神奈川県横浜市鶴見区安善町1-3)

<sup>3</sup>正会員 工博 住友大阪セメント株式会社 セメント・コンクリート研究所 (〒274-8601 千葉県船橋市豊富町585)

<sup>4</sup>正会員 東亜建設工業株式会社 大阪支店土木部 (〒550-0004 大阪市西区鞠本町1-5-15)

<sup>5</sup>正会員 株式会社中研コンサルタント (〒321-0132 栃木県宇都宮市雀の宮1-12-15)

本研究は、水和熱による温度履歴を受けるマスコンクリートの力学特性および耐久性について検討を行ったものである。すなわち、モルタルおよびコンクリート供試体に最高温度および温度上昇速度を変化させた温度履歴を与え、力学特性および耐久性に及ぼす影響について検討を行った。さらに、ブロック供試体により、自らの水和熱による温度履歴の影響について検討を行った。検討の結果、初期に温度履歴を受けることにより長期材齢における強度の増進が小さくなること、塩化物イオン浸透深さや中性化深さが大きくなることが確認された。これは、温度履歴の有無によって細孔構造および硬化体組織が異なることが原因の一つであることを確認した。

**Key Words:** massive concrete, compressive strength, chloride permeability, carbonation, micro structures

## 1. まえがき

部材寸法の大きいマスコンクリート構造物の築造に当たっては、水和熱に起因するひび割れを防止する各種の対策が施されている。これはコンクリート構造物の耐久性を確保する点からもきわめて重要なことである。

一方、ひび割れの発生の有無とは別に、高い温度履歴を受けたコンクリートの性質は、そうでないコンクリートの性質と比べて異なることが指摘されている。これまでも、養生温度がコンクリートの圧縮強度や細孔構造に及ぼす影響について検討されてきた<sup>1)・2)・3)</sup>。さらに、工場製品に行われる蒸気養生がコンクリートの強度発現特性に影響を及ぼすことも指摘されている<sup>4)・5)</sup>。また単位結合材量が多い高強度コンクリートにおいても、発生水和熱が多いため、強度発現性を阻害しないように温度上昇速度あるいは上昇量を抑制することの重要性が指摘されている<sup>6)・7)</sup>。

温度履歴を受けた場合のこれらの研究によって、養生温度がコンクリートの力学特性に及ぼす影響が次第に明らかになってきたが、いずれの研究も対象としたコンク

リートの材齢が比較的初期の段階までである。さらに、養生温度がコンクリートの耐久性に及ぼす影響については現状において必ずしも十分ではない。

本論文では、マスコンクリートの温度履歴が圧縮強度などの力学特性のほか塩化物イオン浸透性状、中性化深さに及ぼす影響について、材齢6.5年まで検討を行った。

## 2. 実験の構成

本研究は、3シリーズより構成されている。シリーズ1ではモルタル供試体に人為的な温度履歴を与えた実験を、シリーズ2ではコンクリート供試体に人為的な温度履歴を与えた実験を行った。シリーズ3では、自らの水和熱の影響を検討するためにコンクリートブロックによる実験を行った。

これらの実験に使用したセメントは、普通ポルトランドセメント(以下OPC)、高炉セメントB種(高炉スラグ微粉末量43%、以下BB)および低発熱型高炉セメント(以下LBB)の3種類である。使用したセメントの化学成分、物

表-1 各セメントの化学成分

Type of cement	Chemical composition (%)								
	ig. loss	insol.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Total
OPC	1.0	0.4	21.8	5.8	2.6	63.4	1.5	2.2	98.7
BB	1.3	0.5	25.6	9.0	1.7	55.8	2.6	2.1	98.6
LBB	0.2	0.0	29.8	9.3	2.1	51.3	3.4	1.6	97.6

表-2 各セメントの物理的性質

Type of cement	Specific gravity	Specific surface (cm <sup>2</sup> /g)	Compressive strength (N/mm <sup>2</sup> )			Heat of hydration (J/g)	
			7days	28days	91days	28days	91days
OPC	3.15	3350	27.8	42.0	46.8	385	410
BB	3.02	4090	21.1	41.2	49.0	352	378
LBB	3.05	4580	11.1	31.3	48.0	193	236

物理的性質を表-1～表-2に示す。LBBとはSO<sub>3</sub>量を除いては低熱ポルトランドセメントの規格(JIS R 5210)を満足するものに高炉スラグ微粉末を54%(JIS R 5211)のB種の範囲)混合したものである。

(1) シリーズ1

このシリーズでは、モルタルを用いて温度履歴の影響を詳細に検討した。検討ケースを表-3に示す。検討項目として、セメントの種類とW/Cを取りあげた。

モルタルの配合を表-4に示す。使用した細骨材は、粗粒率2.84, 表乾比重2.61の富士川産川砂である。また、混和剤としてリグニンスルホン酸塩系のAE減水剤を、アルキルアリルスルホン化合物系陰イオン界面活性剤をAE助剤として用いた。モルタルの練混ぜは、容量30lのパン型ミキサーにより、先ずセメントと砂を2分間空練りし、その後AE剤を入れた水を投入してさらに2分間練り混ぜた。モルタルはφ50×100mmの鋼製簡易型枠に充填し、表面を鉄板とシリコンによって密封した<sup>8)</sup>。

本シリーズでは、マスコンクリートの中心部や断熱養生された場合のコンクリートが受ける温度履歴を想定して、厳しい温度履歴パターンを与えた。このために、単位セメント量300kg/m<sup>3</sup>程度のマスコンクリートの終局断熱温度上昇量および断熱温度上昇速度を参考に、各セメントの種類ごとに、図-1に示す温度履歴を環境試験機によって与えた。その後、これらの供試体は封緘したまま20℃、RH60%の試験室内に静置した。比較のために、温度履歴を受けない供試体として、材齢1日経過した時点で脱型し、20℃の水中で養生した(以下標準養生)。このシリーズでは、材齢6.5年までの物性値について検討した。

(2) シリーズ2

このシリーズでは、表-5に示す配合のコンクリートを用いて、シリーズ1と同様な厳しい温度履歴を受けた

表-3 シリーズ1の検討ケース

Type of cement	Temp at casting	Max. temp.	Temp. rise rate	water / cement		
				0.45	0.55	0.65
OPC	20℃	Cured in water		○		
	20℃	Cured in water			○	
	20℃	Cured in water				○
	20℃	70℃	40℃/day	○		
	20℃	70℃	40℃/day		○	
BB	20℃	Cured in water		○		
	20℃	Cured in water			○	
	20℃	Cured in water				○
	20℃	60℃	40℃/day	○		
	20℃	60℃	40℃/day		○	
LBB	20℃	Cured in water		○		
	20℃	Cured in water			○	
	20℃	Cured in water				○
	20℃	50℃	40℃/day	○		
	20℃	50℃	40℃/day		○	

表-4 モルタルの配合(シリーズ1)

Type of cement	W/C	Unit weight (kg/m <sup>3</sup> )				
		Cement	Water	Fine aggregate	Admixture	
					Water-reducing	Air-entrained
OPC	0.45	544	232	1345	8.07	5.44
	0.55	442	233	1452	5.65	4.42
	0.65	373	233	1516	5.51	3.73
BB	0.45	540	230	1334	8.01	5.40
	0.55	439	232	1453	6.52	4.39
	0.65	371	232	1508	5.48	3.71
LBB	0.45	541	231	1337	8.02	5.41
	0.55	440	232	1455	6.53	4.40
	0.65	370	232	1510	5.49	3.71

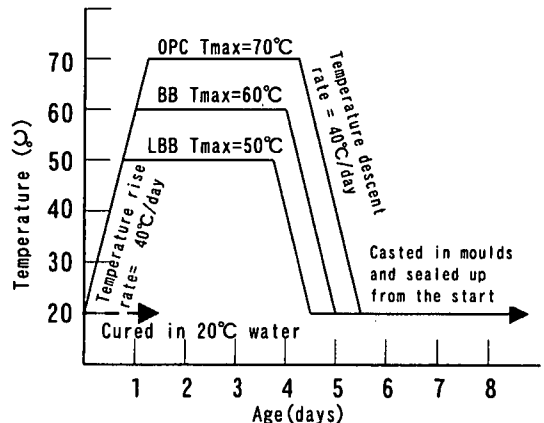


図-1 温度履歴のパターン

表-5 コンクリートの配合(シリーズ2)

Type of cement	W/C	Unit weight (kg/m <sup>3</sup> )					
		Cement	Water	Aggregate		Admixture	
				Fine	Coarse	Water-reducing	Air-entrained
OPC	0.55	295	162	797	1061	0.738	0.177
BB	0.55	295	162	794	1056	0.738	0.177
LBB	0.55	295	162	793	1054	0.738	0.708

表-6 シリーズ2の検討ケース

Type of cement	Temp. at casting	Max. temp.	Temp. rise rate	water / cement		
				0.45	0.55	0.65
				OPC	20°C	Cured in water
	20°C	70°C	40°C/day	-	○	-
BB	20°C	Cured in water	-	○	-	
	20°C	60°C	40°C/day	-	○	-
LBB	20°C	Cured in water	-	○	-	
	20°C	50°C	40°C/day	-	○	-

場合の影響を検討した。細骨材は粗粒率3.08, 表乾比重2.62の富士川産川砂を, 粗骨材には粗粒率6.70, 表乾比重2.64の青梅産碎石を使用した。検討ケースを表-6に示す。コンクリートの練混ぜは, セメント, 細骨材, 粗骨材を同時に投入して2分間空練りし, 注水後さらに2分間練り混ぜた。以降はシリーズ1と同様に, φ100×200mmの鋼製簡易型枠にコンクリートを打込んで表面を封緘し, 図-1に示す温度履歴を与えた後, 20°C, RH60%の室内で養生した。併せて, 標準養生供試体も作製した。このシリーズでは, 材齢5.5年までの物性値を検討した。

### (3) シリーズ3

実際のマスコンクリートの水和熱による温度履歴は, 配合や養生条件, さらには表面からの距離によって異なる。そこで, 本シリーズでは実構造物を想定して図-2に示すように1.0×1.0×1.0mの供試体の外側を, 上面を残して厚さ100mmの断熱材(発泡スチロール)で覆い, その中にBBを用いた表-7に示す配合のコンクリートを打設した。使用した細骨材は粗粒率2.55, 表乾比重2.59の君津産陸砂を, 粗骨材には粗粒率6.84, 表乾比重2.70の海老名市産砂利と粗粒率6.67, 表乾比重2.65の八戸産碎石を等量混合したものを用いた。養生は, 打設後3日間表面を養生マットで覆って散水した。

熱電対によって測定した供試体の温度変化を図-3に示す。中心部においては温度上昇量が約30°C, 上昇速度が25°C/day程度であり, シリーズ1および2のBBのケースよりも若干穏やかな履歴を示した。また, 表面付近の温度上昇量は中心部に比較して約10°C小さかった。

3日間の湿润養生の後ブロック供試体は屋外に暴露し, 所定材齢に達した段階で図-2に示す深さでφ100mmの

表-7 コンクリートの配合(シリーズ3)

Type of cement	W/C	Unit weight (kg/m <sup>3</sup> )					
		Cement	Water	Aggregate		Admixture	
				Fine	Coarse	Water-reducing	Air-entraining
BB	0.55	273	150	803	1084	0.546	0.015

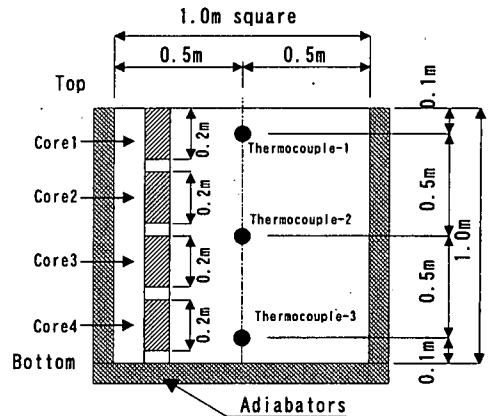


図-2 ブロック供試体の形状

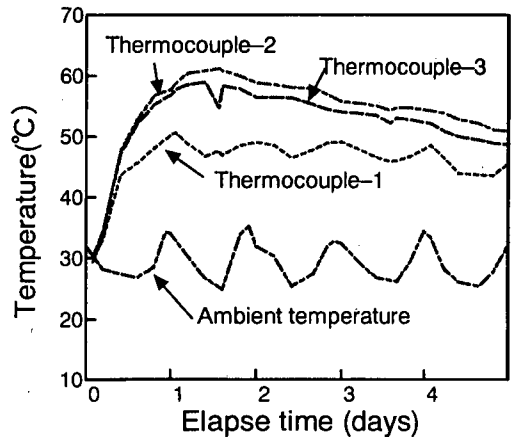


図-3 ブロック供試体の温度履歴

コアを採取し各試験に供した。ただし, 長期材齢供試体に関しては, コンクリート打設して約1年間屋外に暴露した後にコアを採取し, 所定の長さで切断して20°Cの水中に約3年間(材齢4.5年まで)浸漬した。なお, これらの試験結果は, 標準養生供試体と比較した。

### 3. 評価方法

温度履歴の影響を評価するために, 各シリーズごとに表-8に示す項目の検討を行った。

表-8 各シリーズの評価試験項目

Age	Series 1				Series 2					Series 3			
	7 days	28 days	91 days	6.5 years	3 days	7 days	28 days	91 days	5.5 years	28 days	91 days	182 days	4.5 years
Compressive Strength	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Tensile Strength					○	○	○	○	○				
Young' modulus					○	○	○	○	○	○	○	○	○
Chloride penetration depth		○	○	○			○	○	○	○			○
Carbonation depth		○	○	○			○	○	○	○	○		○
Pore size distribution			○	○						○			○
SEM observations			○	○						○			○

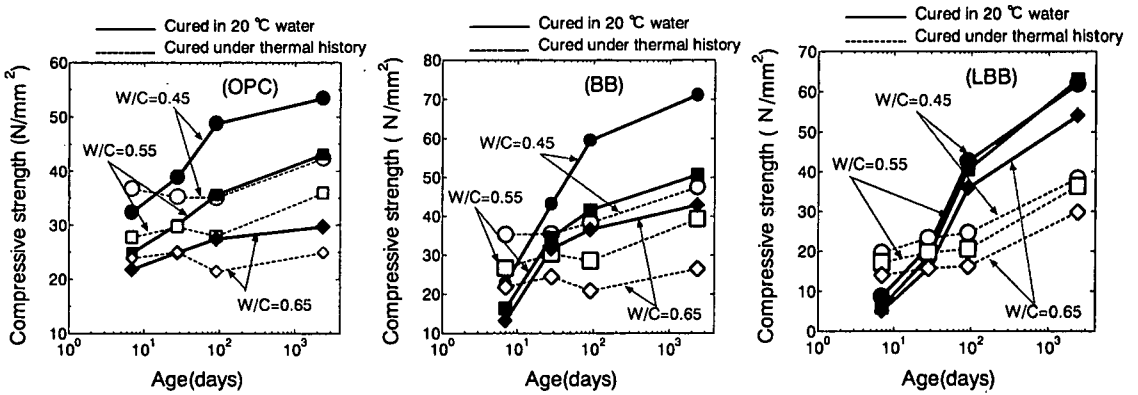


図-4 モルタル供試体の圧縮強度の経時変化

(1) 圧縮強度, 引張強度およびヤング係数

圧縮強度試験はJIS A 1108に、引張強度試験はJIS A 1113に、ヤング係数はJISCE-G 502にそれぞれ準拠して行った。ただし、シリーズ1および2においては、封緘して温度履歴を与えた供試体を試験直前に脱型し、速やかに端面を研磨して試験に供した。シリーズ3では、採取したコアの端面を試験直前に整形し試験に供した。

(2) 塩化物イオン浸透深さ

所定の材齢に達した段階で、封緘してある供試体は脱型し、ブロック供試体からはコアを採取して長さ200mmに切断し、東京湾に面した横浜市鶴見区の海浜から採取した海水中に浸漬した。供試体を浸漬した容器は密封し、20℃の室内に静置した。

塩化物イオンの浸透深さは、割裂した供試体の割裂面に0.1規定硝酸銀溶液と0.1%フルオレセインナトリウム溶液を噴霧し、蛍光を発した部分を浸透深さとし、6箇所を平均を求めた。この試験における発色限界域の塩化物イオン量は、モルタルの乾燥重量に対して0.25%程

度である<sup>9)</sup>。

(3) 中性化深さ

中性化深さの測定に用いる供試体は、塩化物イオン浸透深さの試験と同様な方法で準備し、温度20℃相対湿度60%の恒温恒湿室内に静置した。中性化深さは、割裂面にフェノールフタレイン1%アルコール溶液を噴霧して、表面から赤色に変色しない領域の距離を6箇所測定し、平均値として求めた。

(4) 細孔径分布および硬化体組織の観察

所定の材齢においてモルタルおよびブロック供試体の中央部分を3~5mm程度の大きさに碎き、アセトンに2時間浸漬後D-乾燥によって水和を停止し、水銀圧入方式ポロシメーターによって細孔径分布を求めた。また、温度履歴が硬化体組織に及ぼす影響を確認するために、走査型電子顕微鏡を用いて硬化体組織の観察を行った(以下SEM観察)。

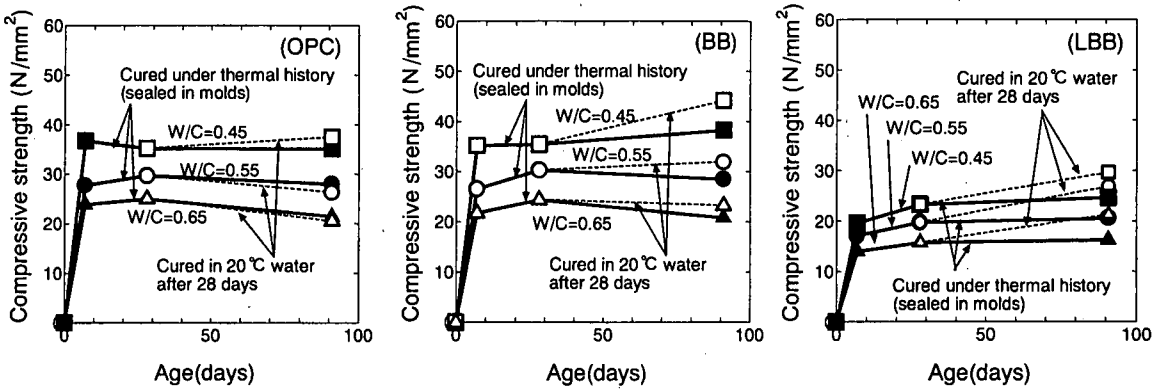


図-5 材齢28日から水中養生した温度履歴供試体の圧縮強度の変化

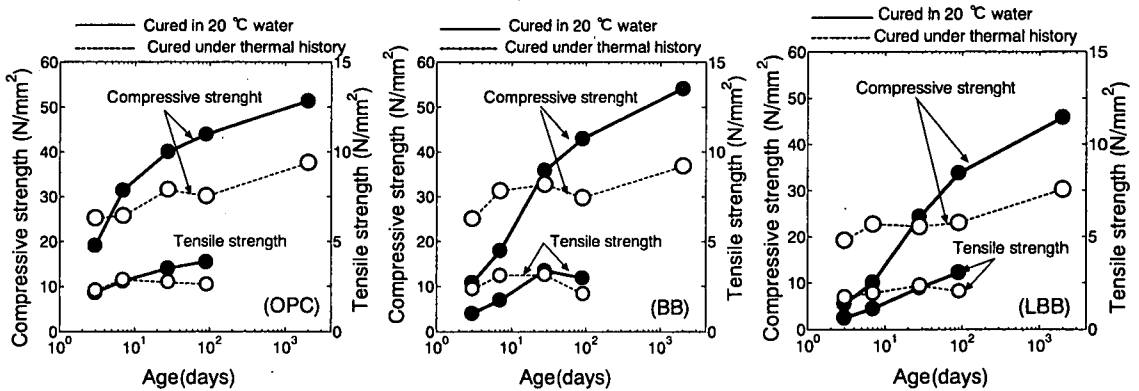


図-6 コンクリート供試体の圧縮強度および引張強度の経時変化

#### 4. 試験結果および考察

##### (1) 圧縮強度、引張強度およびヤング係数

###### a) モルタル供試体の場合 (シリーズ1)

モルタル供試体の材齢6.5年までの圧縮強度の試験結果を図-4に示す。いずれのセメントにおいても、初期に温度履歴を受けることにより、材齢7日では標準養生供試体よりも高い圧縮強度を示しているが、その後の増加が小さく、材齢28日で両者は比較的近い値となっている。さらに、材齢91日では温度履歴を受けた供試体の圧縮強度は標準養生供試体に比較して、OPCで0.72~0.79, BBで0.57~0.69, LBBでは0.45~0.59程度となっている。

さらに材齢が進んで6.5年後では、温度履歴を受けた供試体においても圧縮強度は徐々に増加しており、OPCおよびBB供試体においては、この時点で設計基準強度として使用される標準養生供試体の材齢28日の圧縮強度を上回っている。しかし、温度履歴を受けたLBB供試体では、設計基準強度となる標準養生供試体の材齢91日圧縮強度を材齢6.5年でも上回っていない。

水分供給量がこのような強度の違いに影響している可能性は否定できない。そこで、図-5に示すように、材齢28日まで封緘しその後水中養生を行った場合と、前述のごとく温度履歴を与えた後封緘養生した場合の材齢91日における強度の伸びを比較検討してみた。

OPCにおいては、材齢28日以降に水中養生を行った供試体の91日強度は、封緘養生に比較して若干低くなっている。一方、BBにおいてはこの傾向が見られず、LBBにおいては材齢28日から水中養生を行った供試体のほうが明らかに高い圧縮強度を示している。一般に、乾燥した供試体に比較して飽水した供試体の圧縮強度は低下するといわれるが<sup>10), 11)</sup>、OPCではこの影響が大きかったようであり、BBおよびLBBでは高炉スラグの水和による長期強度の増進の方が卓越したと推測される。

しかし、途中から水中養生を行っても、温度履歴を受けた供試体の圧縮強度は、図-4に示す当初から標準養生を行った供試体に比較して大幅に小さくなっていることがわかる。この結果から、初期に温度履歴を受けることにより、その後に十分な水分の供給があっても、水

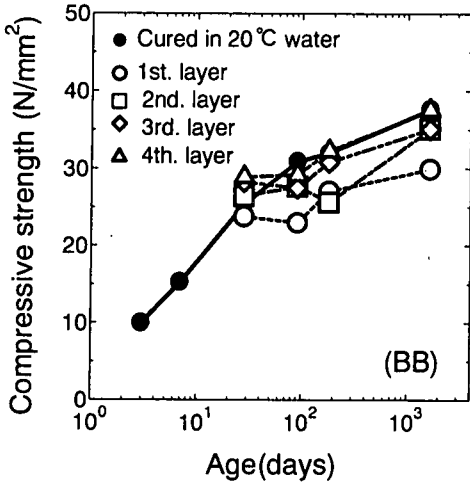


図-7 ブロック供試体の圧縮強度の経時変化

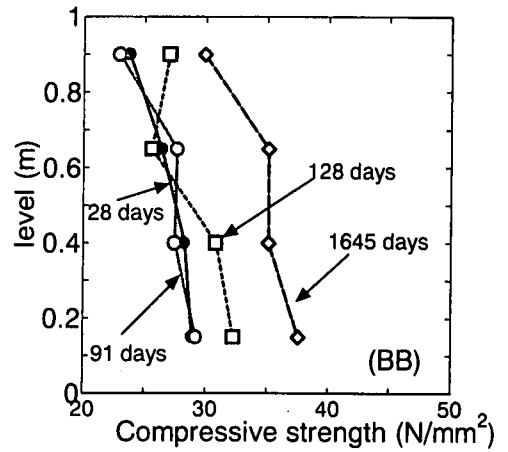


図-8 コアの深さと圧縮強度

和反応に伴う強度の増進が大幅に小さくなることが確認された。

b) コンクリート供試体の場合 (シリーズ2)

コンクリート供試体の場合も図-6に示すように、圧縮強度の増進の傾向はモルタル供試体と同様であった。

材齢5.5年における温度履歴を与えた供試体の標準養生供試体に対する圧縮強度の比は、OPCで0.73, BBは0.68, LBBは0.66であった。

c) ブロック供試体の場合 (シリーズ3)

セメントの水和熱による温度履歴は、人為的に温度履歴を与えた場合と異なるとの指摘がある<sup>1,2)</sup>。BBを用いたブロック供試体の圧縮強度の経時変化を図-7に示す。ばらつきは見られるものの、ブロック供試体の表面付近から採取したコアの圧縮強度の増進が少なく、表面に比較して温度履歴の厳しい中央あるいは下部のコアの圧縮強度が大きくなっており、標準養生供試体に近い値となっている。これらの結果では、シリーズ1, 2の実験結果に比較して温度履歴の影響が明確ではない。これは、ブロック供試体上部のコンクリートがブリーディングの影響を受けたことや、長期材齢のためのコアは事前にブロック供試体から採取され、約3年間にわたって水中養生されたことなどが原因として挙げられる。また、コアの圧縮強度は、図-8に見られるように表面からの深さが増すにしたがって増加しており、上載圧による圧密の影響<sup>7)</sup>やコンクリート表面の乾燥の影響<sup>1,3)</sup>なども考えられる。

温度履歴がコンクリートの圧縮強度の発現特性に及ぼす影響について、Kuntらは温度履歴を受けると水和生成物の不均一さが増大すること、さらにそれは温度履歴を受ける時期にも影響され、セメントの水和が30%以上進行した後に受けた温度履歴の影響が大きいことを指摘し

OPC BB LBB

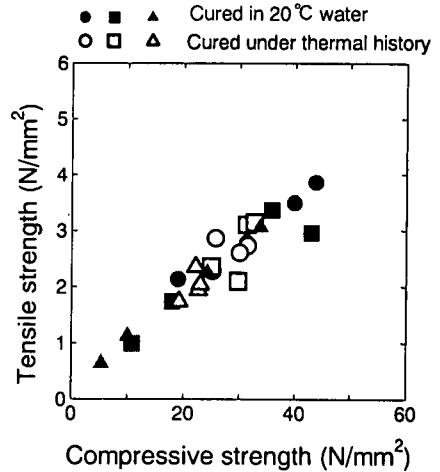


図-9 圧縮強度と引張強度の関係(シリーズ2)

ている<sup>1,4)</sup>。さらに、森田らは材齢7日以降の養生温度が高くなるほど強度の増加が少なくなることを示している<sup>1,5)</sup>。これは、練上り温度より養生温度が強度に強く影響することを指摘した地濃らの報告<sup>1)</sup>と同様である。

これらの報告は、ここで得られた実験結果を良く説明している。

d) 引張強度、ヤング係数に及ぼす影響

温度履歴が引張強度に及ぼす影響を、先の図-6に示す。温度履歴を受けた供試体の引張強度は、若材齢では標準養生に比較して高い値を示しているが、材齢の進行に伴う強度増加が少なく、圧縮強度の場合と同様な傾向を示している。

さらに、圧縮強度と引張強度の関係についてシリー

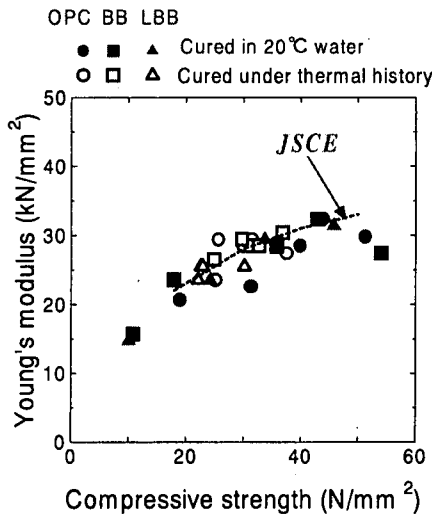


図-10 圧縮強度とヤング係数の関係 (シリーズ2)

ズ2の結果を図-9に示す。これらの結果の範囲では顕著な温度履歴の影響は認められない。

また、圧縮強度とヤング係数の関係についてシリーズ2の結果を図-10に示す。この結果では温度履歴による違いが見られず、その関係は土木学会コンクリート標準示方書に示された関係と一致している。

(2) 塩化物イオン浸透深さ

a) モルタル供試体の場合(シリーズ1)

モルタル供試体を2ヶ月間海水に浸漬して塩化物イオンの浸透深さを測定した結果を図-11に示す。OPCおよびBBの場合には、いずれの水セメント比においても温度履歴を受けた供試体の方が塩化物イオンの浸透深さが大きくなっている。温度履歴を受けた供試体の、材齢の進行に伴う塩化物イオン浸透深さの減少傾向は、標準養生供試体ほど顕著でない。

これに対してLBBの場合には、材齢の初期ではOPC、BBの場合と異なり、標準養生供試体のほうが温度履歴を受けた供試体よりも塩化物イオン浸透深さが大きくなっている。これは、このセメントの水和反応が遅いことに大きく影響されていると考えられる。しかし、材齢が進むと温度履歴を受けた供試体の塩化物イオン浸透深さは標準養生供試体に比較して顕著な低下が見られず、材齢6.5年では先のセメントの場合と同様に、温度履歴を受けた供試体のほうが浸透深さが大きかった。

これらの結果より、いずれのセメントにおいても、初期の温度履歴が塩化物イオンの浸透性に及ぼす影響は、少なくとも材齢6.5年まで及ぶものと推測された。

温度履歴を受けた場合、水セメント比が塩化物イオン浸透深さに及ぼす影響は、OPCおよびBBの場合に顕著

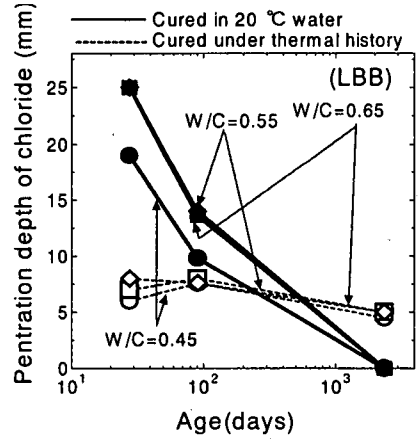
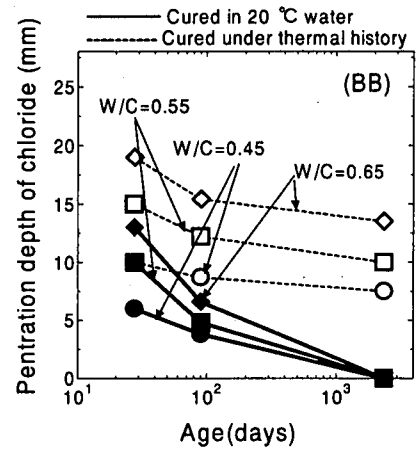
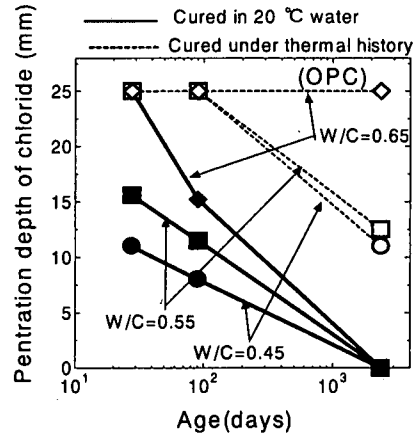


図-11 モルタル供試体の塩化物イオン浸透深さ (横軸は浸漬開始材齢, 2ヶ月間の浸漬)

であり、低水セメント比にすることが耐久性を確保する上で重要であることがわかる。一方、LBBでは水セメント比の違いによる影響は顕著でなく、しかも浸透深さが他のセメントに比較して小さい。このことから、LBBは

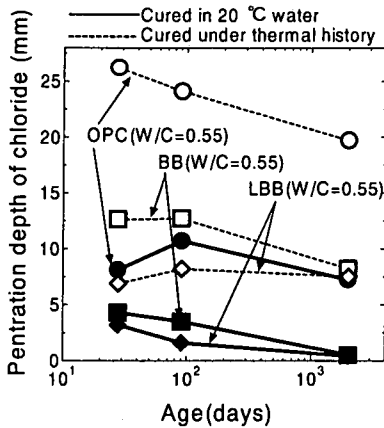


図-12 コンクリート供試体の塩化物イオン浸透深さ  
(横軸は浸漬開始材齢, 2ヶ月間の浸漬)

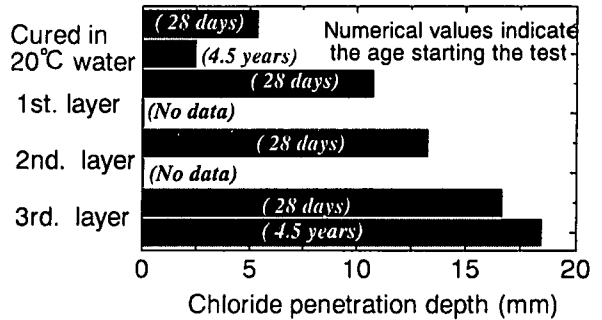


図-13 ブロック供試体の塩化物イオン浸透深さ

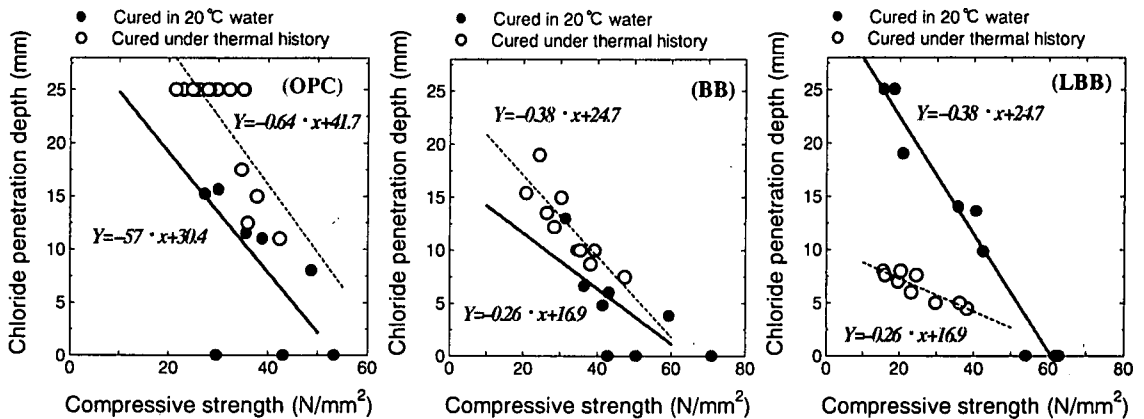


図-14 モルタル供試体の塩化物イオン浸透深さと圧縮強度の関係

厳しい塩害環境でしかも温度履歴を受ける場合に適したセメントと考えられる。

b) コンクリート供試体の場合(シリーズ2)

コンクリート供試体を2ヶ月間にわたり海水に浸漬した後の塩化物イオン浸透深さを図-12に示す。いずれの供試体もW/C=0.55であるが、温度履歴を受けると塩化物イオン浸透深さが大きくなること、温度履歴の影響は材齢5.5年においても残ることなど、先のモルタル供試体の場合と同様である。

ただし、コンクリート供試体ではモルタル供試体に比較すると、初期の塩化物イオン浸透深さが小さく、また材齢が進んでもその浸透深さはモルタル供試体ほど低下していない。この原因として、初期において粗骨材が塩化物イオンの浸透経路を妨げたこと、長期においては粗骨材周辺の遷移体あるいは骨材底面の欠陥など粗骨材に起因した欠陥が浸透深さに影響したことなどが考えられる<sup>16)</sup>。なお、骨材周辺の遷移帯においてエトリンガイ

トが生成して塩化物イオンなどの浸透性状が大きくなるとの指摘があるが<sup>17)</sup>、別途実施したEPMAにおいてはその傾向は確認されなかった。

c) ブロック供試体の場合(シリーズ3)

BBを用いたW/C=0.55のブロック供試体からコアを採取し、3ヶ月間海水に浸漬した後の塩化物イオン浸透深さを図-13に示す。コアは標準養生供試体に比較して材齢28日および材齢4.5年のいずれも、塩化物イオンの浸透深さが大きくなっている。さらに、表面付近のコアは中央付近のコアに比較して温度履歴としては穏やかであったが、塩化物イオンの浸透深さは標準養生の値の2倍程度の値を示した。また、温度履歴が厳しい中央付近のコアはさらに大きな塩化物イオンの浸透深さが観察された。これらの結果には、コアの表面にモルタル層が無いことが影響を及ぼしていることも考えられるが、材齢と圧縮強度の関係など、1, 2シリーズの実験結果との類似性を考えると、温度履歴の影響が大きかったものと判



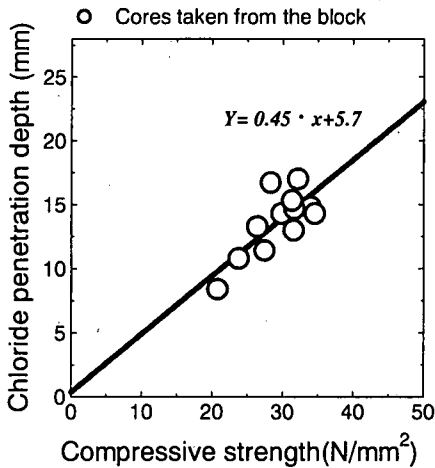


図-15 ブロック供試体の材齢28日における塩化物イオン浸透深さと圧縮強度の関係

断される。

d) 塩化物イオン浸透深さと圧縮強度の関係

モルタル供試体の塩化物イオン浸透深さと圧縮強度の関係を、図-14に示す。いずれの供試体においても、圧縮強度が大きくなると塩化物イオン浸透深さは小さくなる傾向にあることがわかる。しかし、この関係はセメントの種類や温度履歴の有無によって異なることがわかる。

一方、材齢28日の段階でブロック供試体の異なる深さから採取したコアの塩化物イオン浸透深さと圧縮強度の関係を図-15に示す。コアは採取位置の違いによって温度履歴、プリーディングあるいは上載圧の影響を受けており、圧縮強度と塩化物イオン浸透深さの関係は必ずしも明確ではないが、モルタル供試体の場合と逆に、高い圧縮強度を示すコアでも塩化物イオンの浸透深さの大きいものが見られた。

したがって、実構造物から採取された供試体の圧縮強度から塩化物イオンの浸透性を推測することは困難といえる。

(3) 中性化深さ

a) モルタル供試体の場合(シリーズI)

モルタル供試体を2ヶ月間にわたって室内に静置した後の中性化深さを図-16に示す。いずれのセメントの場合も、温度履歴を受けることにより中性化深さが大きくなる傾向にあり、材齢6.5年においても温度履歴の影響が残っていることがわかる。中性化深さは、同じW/CであればOPCが最も小さく、続いてBB, LBBの順に大きくなっている。セメントが同じ場合にはW/Cが小さいほど中性化も小さくなる傾向にあり、特にLBBは水セメント比の影響が大きく、この傾向は塩化物イオン浸透深さ

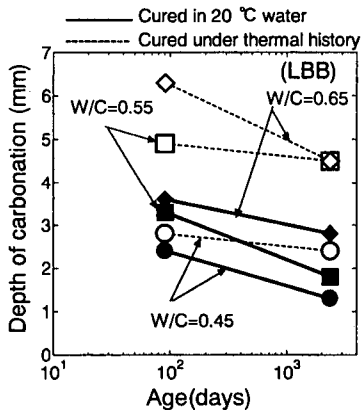
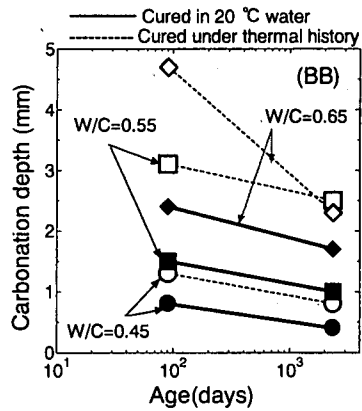
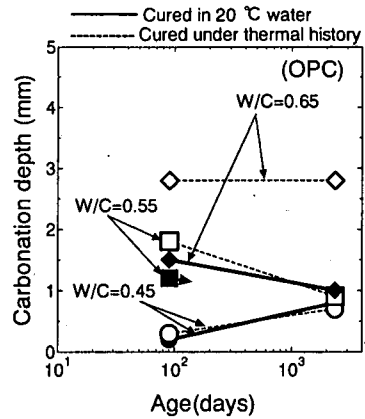


図-16 モルタル供試体の中性化深さの経時変化 (横軸は試験開始材齢)

と異なっている。試験開始材齢が遅くなるにつれて、中性化深さは標準養生供試体および温度履歴を受けた供試体のいずれも小さくなる傾向にあるが、塩化物イオン浸透深さに見られたような顕著な減少傾向は見られなかった。

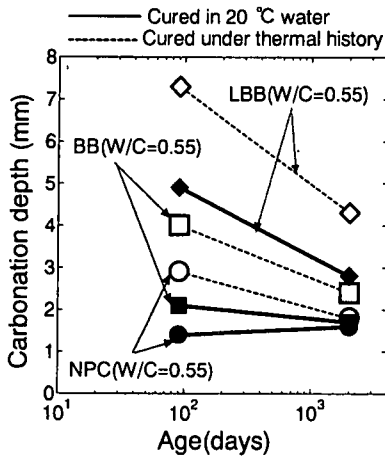


図-17 コンクリート供試体の中性化深さの経時変化  
(横軸は試験開始材齢)

b) コンクリート供試体の場合(シリーズ2)

コンクリート供試体においても、図-17に見られるように、温度履歴を受けることにより中性化深さが大きくなることや、材齢5.5年においても初期の温度履歴の影響が残ることなど、モルタル供試体の場合と同様の傾向が認められた。

c) 中性化深さと圧縮強度

モルタル供試体における中性化深さと圧縮強度の関係を図-18に示す。ばらつきが大きい温度履歴の有無にかかわらず圧縮強度と中性化深さには負の相関が認められる。しかし、その相関は塩化物イオン浸透深さと圧縮強度の関係よりも低く、さらにセメントの種類によっても異なることから、中性化深さは硬化体中の細孔構造だけでなく、生成された水酸化カルシウム量が大きく影響するものと推測される<sup>1,8)</sup>。

(4) 細孔径分布

a) モルタル供試体の場合(シリーズ1)

モルタル供試体の細孔径分布を図-19～図-21に示す。材齢91日における細孔径分布では、温度履歴を受けた供試体の0.3～10μmの範囲にある細孔量が、標準養生供試体に比較して大きくなっている。材齢6.5年においては、全体的に細孔量は減少しているが、それでも0.3～10μmの範囲にある細孔量は温度履歴を受けた供試体の方が多くなっている。この範囲は、0.03～30μmの範囲にあるといわれる毛細管空隙<sup>19)</sup>で占められており、温度履歴の影響が毛細管空隙に大きな影響を及ぼすものと考えられる。

一方、1～3nmに相当するゲル空隙や30μm以上の entrained air や entrapped air の範囲では温度履歴の影響

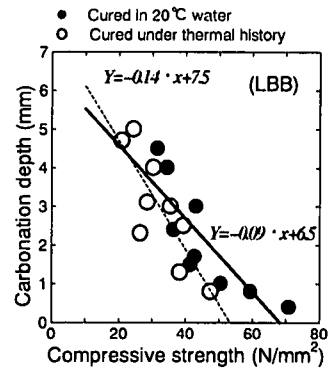
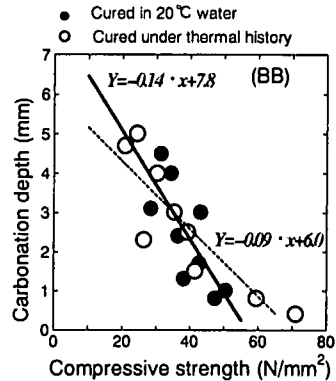
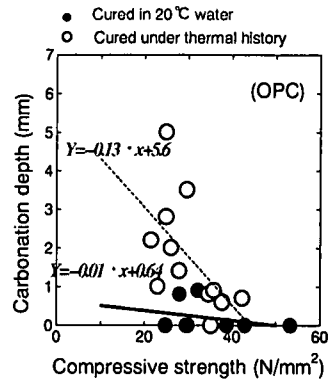


図-18 モルタル供試体の中性化深さと圧縮強度

が顕著に見られず、また材齢の進行に伴う細孔量の変化も毛細管空隙の場合より小さいようである。

全細孔量は表-9に示すようにセメントの種類に関係なく温度履歴を受けることにより増加する傾向がある。しかし、全細孔量は材齢の経過に伴い低下し、材齢6.5年の全細孔容積の材齢91日に対する割合は標準養生供試体では「0.67～0.76」、温度履歴を受けた供試体ではBBが0.47、その他が「0.63～0.76」であり、BBを除いて両者に顕著な違いは確認されなかった。これらの結果より、温

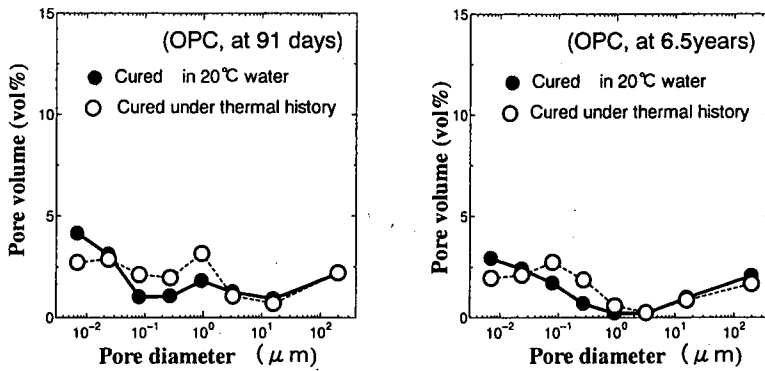


図-19 OPCモルタルの細孔径分布

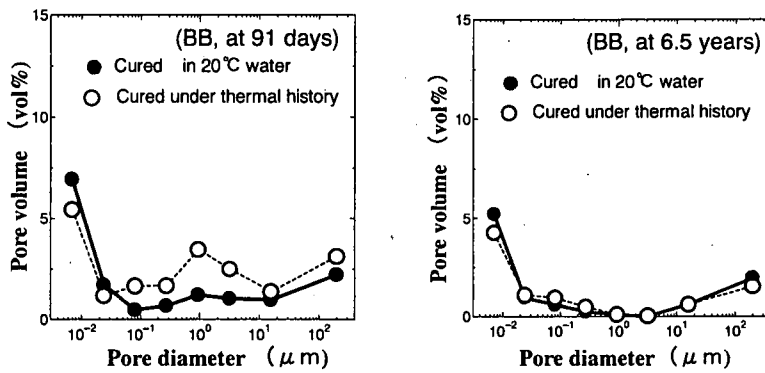


図-20 BBモルタルの細孔径分布

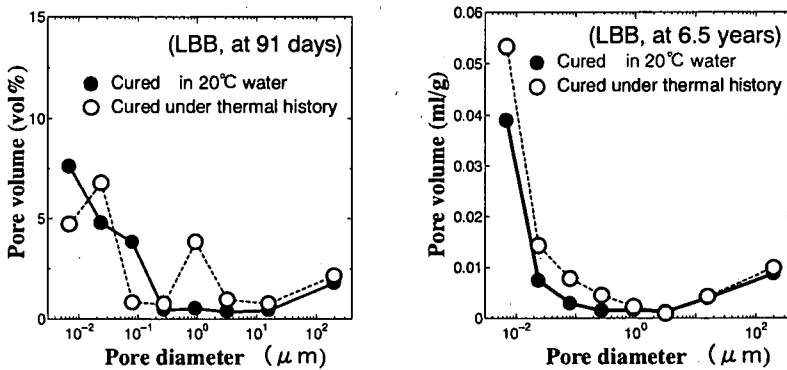


図-21 LBBモルタルの細孔径分布

度履歴を受けた後に封緘養生された供試体においても、標準養生供試体と同様に長期にわたって水和反応が進行しており、特にBBが顕著であることが確認された。

b) ブロック供試体の場合(シリーズ3)

一方、ブロック供試体の中央から採取したコアと標準養生供試体の細孔径分布を図-22に示す。

材齢28日のコアと標準養生供試体の細孔径分布の違い

はモルタル供試体ほど明瞭ではない。しかし、材齢4.5年では材齢28日に比較して細孔量は減少傾向にあり、特に毛細管空隙の減少が顕著であることがわかる。しかし、材齢4.5年の温度履歴供試体においては、標準養生供試体に比較して0.1~2μmの範囲の細孔量が多くなっており、モルタル供試体と同様な傾向が確認される。

材齢28日と材齢4.5年における全細孔容積と両者の比

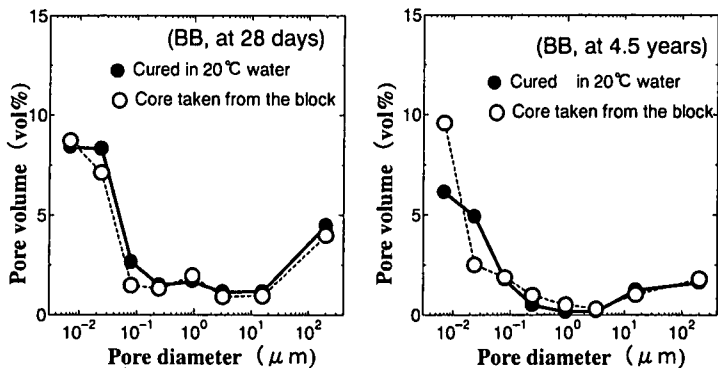


図-22 ブロック供試体の細孔径分布

表-9 全細孔容積の変化(シリーズ1)

	Type of cement and the pore volume at 91 days and 6.5 years								
	OPC			BB			LBB		
	91 days	6.5 years	Ratio	91 days	6.5 years	Ratio	91 days	6.5 years	Ratio
In water	18.38	12.37	0.67	16.92	11.17	0.66	19.98	15.12	0.76
Thermal history	20.04	12.53	0.63	23.62	11.10	0.47	26.24	19.91	0.76

Unit : vol% Ratio=6.5years/91days

表-10 全細孔容積の変化(シリーズ3)

	Pore volume at 28 days and 4.5 years and ratio		
	ratio		
	28days	4.5years	Ratio
Cured in water	29.322	18.09	0.62
Cores	26.354	20.766	0.79

Unit : vol% Ratio=6.5years/28days

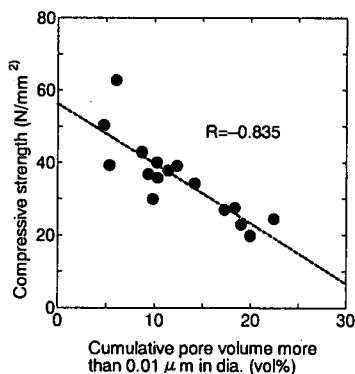


図-23 10nm以上の細孔容積と圧縮強度の関係(全データ)

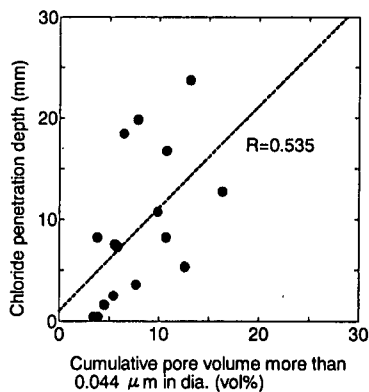


図-24 44nm以上の細孔容積と塩化物イオン浸透深さの関係(全データ)

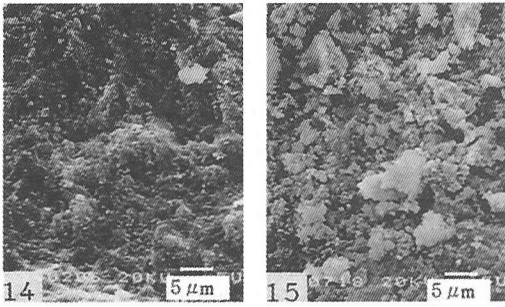
率を表-10に示す。後藤ら<sup>20)</sup>は、最高温度が70℃の場合、7日と128日では細孔径分布に大きな違いが見られないことを報告している。しかし、本実験の範囲では材齢4.5年の全細孔容積は材齢28日の場合に比較して、標準養生供試体では0.62、温度履歴供試体では0.79まで減少しており、モルタル供試体の場合と同様に、温度履歴を受けたコンクリートにおいても長期にわたって水和の進行が確認された。

以上より、細孔径分布に及ぼす温度履歴の影響はとくに毛細管空隙量に顕著であり、その影響は長期にわたることが確認された。これら、細孔径分布に見られる温度

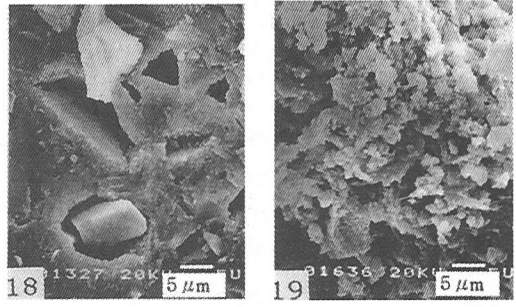
履歴の影響は、圧縮強度、塩化物イオン浸透性状あるいは中性化深さなどの物性値に及ぼす温度履歴の影響と強く関連しているものと推測される。

### c) 細孔量と圧縮強度の関係

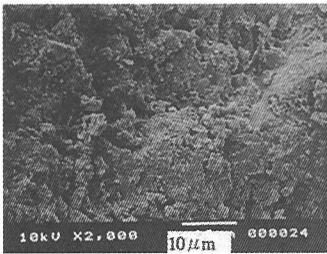
圧縮強度と直径10nm以上の細孔容積の関係を図-23に示す。温度履歴の影響は見られず、細孔容積の増加に伴って圧縮強度が低下している。ここで得られた相関係数(-0.835)は、全細孔容積と圧縮強度との相関係数(-0.754)よりも大きく、これまでの報告と同様に<sup>21)</sup>、特定の細孔直径以上の容積と圧縮強度に強い相関があるこ



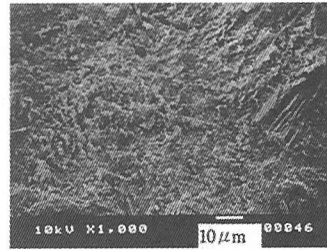
(標準養生供試体) (温度履歴供試体)  
写真-1 OPCモルタル材齢91日のSEM写真



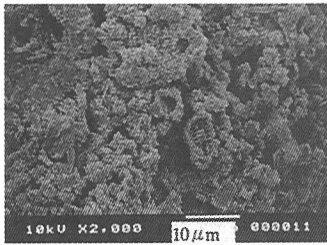
(標準養生供試体) (温度履歴供試体)  
写真-3 BBモルタル材齢91日のSEM写真



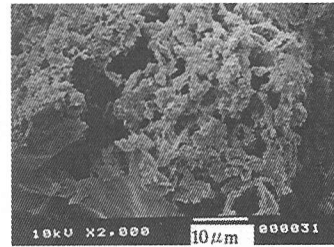
(標準養生供試体)



(標準養生供試体)



(温度履歴供試体)



(温度履歴供試体)

写真-2 OPCモルタル材齢6.5年のSEM写真

写真-4 BBモルタル材齢6.5年のSEM写真

とが確認された。

d) 細孔量と塩化物イオン浸透深さおよび中性化深さ

細孔量と塩化物イオン浸透深さの相関を、最も相関係数の大きかった44nm以上の細孔容積と塩化物イオン浸透深さの関係を図-24に示す。細孔容積の増加にともなって浸透深さは増加する傾向にあるが、その相関係数は大きくない。これは、塩化物イオンの浸透性状は単に細孔容積だけでなく、セメントの種類によってアルミネート相の塩化物イオンの固定化が異なることや<sup>20)</sup>、直径4nm以下の細孔容積に代表される細孔の連続性や細孔表面の影響<sup>22)</sup>などが原因と考えられる。さらに、コンクリート中の物質移動の容易さを代表的な細孔径と関連付ける試みもあるが<sup>21), 23), 24), 25)</sup>、本実験の範囲では必ずしも明瞭な相関は認められなかった。

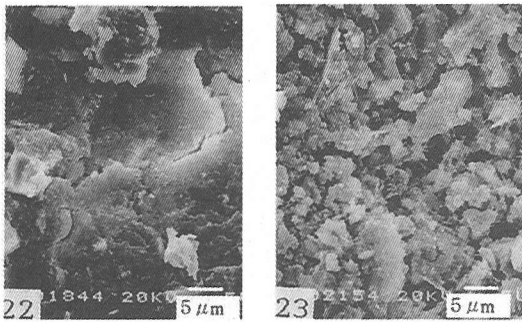
一方、細孔量と中性化深さの関係は塩化物イオン浸透

深さの場合と同様に、細孔容積が増加するにしたがって中性化深さも大きくなってはいたがその相関は圧縮強度の場合ほど強くない。

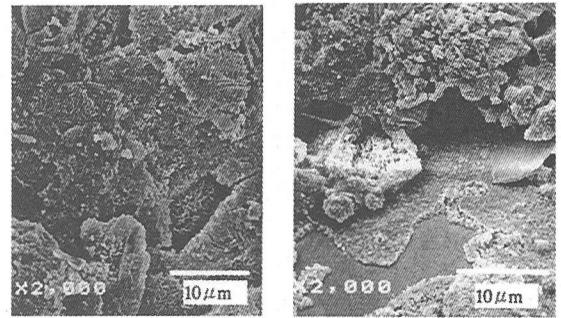
(5) 硬化体組織

標準養生および温度履歴を受けたモルタル供試体の材齢91日および材齢6.5年における硬化体組織の観察結果を写真-1～写真-6に示す。

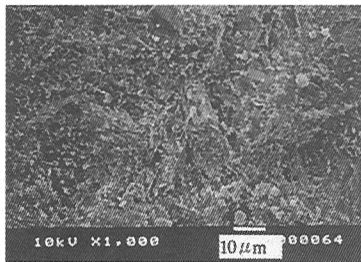
OPCの標準養生供試体においては、材齢91日で密実なTypeⅢないしTypeⅣCS-Hが確認される。一方、温度履歴を受けた供試体の場合には、材齢91日の時点で温度履歴の影響によって成長しきれなかったと思われる粒状の水和物が見られる。材齢6.5年では、材齢91日に見られた粒状の水和物がCS-Hによって覆われている様子がうかがわれるが、それでも内部には1~3μm程度の比較的



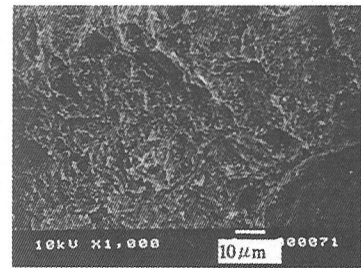
(標準養生供試体) (温度履歴供試体)  
写真-5 LBBモルタル材齢91日のSEM写真



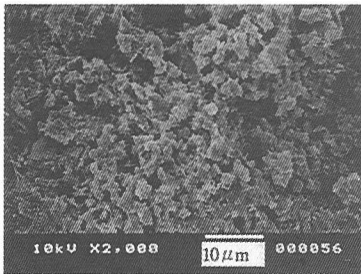
(標準養生供試体) (コア供試体)  
写真-7 ブロック供試体の材齢28日のSEM写真



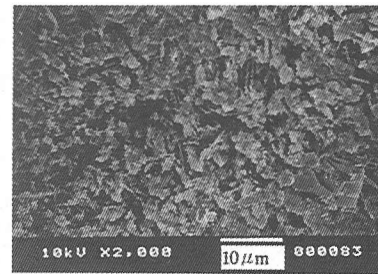
(標準養生供試体)



(標準養生供試体)



(温度履歴供試体)



(温度履歴供試体)

写真-6 LBBモルタル材齢6.5年のSEM写真

写真-8 ブロック供試体の材齢4.5年のSEM写真

大きな空隙が残っているようである。これまで、混合セメントにおいては養生温度によってC-S-Hの組成または形態が異なるとの指摘があったが<sup>26)</sup>、OPCにおいてもC-S-Hの形態が温度履歴の影響を受けているようである。

BBの標準養生供試体においては、材齢91日においてTypeⅢないしTypeⅣC-S-Hによって既に密実な組織が形成されている。一方、温度履歴を受けた供試体の場合では、材齢91日でOPCの場合と同様に組織の表面に粒状の水和物が多く見られる。この供試体の場合にも、材齢6.5年では初期に形成された粒状水和物の表面をC-S-Hが覆っている。さらに、表-9に示される細孔容積の減少割合などからも推測されるように、他のセメントに比較して水和物の緻密化が進んでいるようである。しかし、標準養生供試体と異なり内部に約1~3μm程度の空隙が存在している。

LBBの標準養生供試体の水和生成物はBBと良く似ているが、材齢6.5年経過した供試体において一部にカルシウムアルミネート水和物が見られる。温度履歴を受けた供試体は、材齢91日において粒状の水和物が確認され、温度履歴が水和反応に及ぼす影響は他のセメントと同様と考えられる。材齢6.5年においても、初期に形成された粒状水和物の表面をC-S-Hが覆っていることや、内部に約1~3μm程度の空隙が存在することなど他のセメントの場合と同様である。

ブロック供試体においても、写真-7~写真-8に見られるように水和物の成長過程は先のモルタル供試体と同様と考えられる。しかし、材齢4.5年のブロック供試体から採取したコアにおいて、水和物に約1~3μm程度の空隙が多いことが認められるがモルタル供試体ほど顕著で

はない。

これらの結果より、モルタルおよびブロック供試体が温度履歴を受けると、初期材齢において生成された十分に成長しきれなかった粒状のC-S-Hが、長期にわたって成長したC-S-Hによって覆われるものの、内部には1~3  $\mu\text{m}$ 程度の比較的大きな空隙が残り、このような細孔構造の相違が力学的特性や物質透過性に影響を及ぼしていると考えられる。

材齢初期において温度履歴を受けると、未反応セメント粒子の表面に緻密なC-S-H相が形成され、水が拡散、浸透しにくくなり、また内部からは $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SiO}_4^{4-}$ などのイオンが外部へ拡散しにくくなるため水和の進行が遅れる。そのため、標準養生の場合より多くの自由水が残存し水隙を形成する。また、温度履歴を与えた供試体はマスコンクリート内部を模擬して封緘した状態にあったので、水和によって消費された水と生成した水和物の体積差に起因する局所的な空隙が生じている可能性がある。材齢91日の段階では、上記の水隙および局所的な空隙に起因する疎な構造がSEMにより観察されたと考えられる。材齢が更に経過すると、残存した自由水中にはC-S-Hが次第に形成され、水隙は減少する。しかし、水和の進行によって生成した空隙には水和相が発達することはないので、その近傍はC-S-Hで覆われるものの、空隙は残ることになる。このようにして残った空隙が、材齢4.5~6.5年においてもSEM観察により認められたものと推測される。上述の局所的な空隙生成過程は、自己収縮ひずみ発生機構との類似性を勘案すれば十分に有り得るといえる。

なお、ブロック供試体のコアは長期材齢の試験を行う前の約3年間は水中で養生した。そのため、上述の局所的な空隙の一部が再度自由水により満たされ、水和物が生成したことにより約1~3  $\mu\text{m}$ 程度の空隙がモルタル供試体より少なくなったと考えられる。また、標準養生供試体とコアの圧縮強度がモルタル供試体の場合ほど差が生じていないことも、同様な理由と考えられる。

## 5. 結論

水和熱による温度履歴がマスコンクリートの力学特性および耐久性に及ぼす影響について、長期にわたって検討を行った。検討の結果、以下のことが明らかになった。

### (1) 力学特性に関するもの

(1-1) 初期の温度履歴によって材齢7日の圧縮強度、引張強度は標準養生供試体よりも大きくなるが、その後の強度の増進が遅く、材齢28日程度で両者は近づき、長期材齢では温度履歴を受けた供試体の圧縮強度が小さくなることが確認された。しかも、その影響は本実験の範囲では最大6.5年まで確認された。

(1-2) LBBは標準養生を行うと長期にわたって強度が増進するが、材齢91日で設計基準強度を設定すると、温度履歴を受けた構造物の強度は設計基準強度に達しない場合もあることに注意しなければならない。

### (2) 塩化物イオン浸透深さに関するもの

(2-1) 塩化物イオンの浸透深さは、OPC、BB、LBBのいずれのセメントにおいても、温度履歴を受けることによって大きくなることが確認された。材齢の進行にともなって塩化物イオン浸透深さは低下するが、材齢6.5年でも温度履歴を受けた供試体の方が大きいことが確認された。

(2-2) 高炉スラグ微粉末を含むBBおよびLBBの塩化物イオンの浸透深さは、温度履歴を受けてもOPCに比較して小さくなることが確認された。特に、LBBの場合は温度履歴を受けた供試体の塩化物イオン浸透深さが大幅に小さくなった。

(2-3) モルタル供試体では、圧縮強度の増加にともない塩化物イオン浸透深さは小さくなった。しかし、ブロック供試体のように、深さの違いによって圧縮強度が異なる場合には、塩化物イオンの浸透性と圧縮強度にモルタル供試体と同様な相関関係は認められなかった。

### (3) 中性化に関するもの

(3-1) いずれのセメントにおいても温度履歴を受けることにより、中性化深さは標準養生供試体に比較して大きくなることが確認された。その傾向は、モルタル供試体の場合では材齢6.5年まで確認された。

(3-2) モルタル供試体の塩化物イオン浸透深さと中性化深さとの間には、正の相関関係が確認された。

### (4) 細孔構造および硬化体組織に関するもの

(4-1) 温度履歴を受けると毛細管空隙が増加する傾向が認められた。この空隙は、水和の進行に伴って減少するものの、材齢6.5年においてもこの傾向が確認された。

(4-2) 10nm以上の細孔容積と圧縮強度には強い相関関係が認められた。しかし、塩化物イオン浸透深さあるいは中性化深さには明確な相関が認められなかった。

(4-3) 硬化体組織の観察から、温度履歴を受けることにより初期に十分成長できなかったと思われる粒状のC-S-Hが形成されることが確認された。長期材齢においては、その後の水和反応により生成されるC-S-Hが、初期に生成された粒状の水和物の表面を覆うが、約1~3  $\mu\text{m}$ 程度の空隙が残ることが確認された。

(4-4) 水和熱による温度履歴が骨材周辺の遷移帯の塩化物イオン透過性に及ぼす影響は確認されなかった。

これらの結果から、温度履歴を受けるマスコンクリートの施工にあたっては、打設後のコンクリート温度の上

昇を極力抑えることが、温度ひび割れ対策ならびに耐久性の確保の上から重要といえる。

謝辞：本研究を進めるにあたり、耐久性評価においては運輸省港湾技術研究所 濱田秀則氏に、力学特性の確認では東亜建設工業(株)村松道雄氏、高鷹重之氏、北沢真氏に、細孔構造の観察や分析においては住友大阪セメント(株)山本貴憲氏、湯子卓子氏、ならびに旭硝子(株)竹村英樹氏に大変お世話になった。ここに深く感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 地濃茂雄, 仕入豊和: コンクリートの初期強度におよぼす温度条件 (20~90°C) の影響, 日本建築学会論文報告集, No.320, pp.1~11, 1982.10.
- 2) Verbeck, G.J. and Copeland, L.E.: Some Physical and Chemical Aspects of High Pressure Steam Curing, ACI, SP-32, 1932.
- 3) 五十畑達夫, 竹村英樹, 内田清彦: ビーライト系低発熱セメントの熱/強度特性と硬化体組織, セメント・コンクリート論文集, No.45, pp.134-139, 1991.
- 4) 吉田弥智, 飯坂武男, 杉山秋博: 高温養生の変化がコンクリートの特性に及ぼす影響について, 第8回コンクリート工学年次講演会論文集, pp.317-320, 1986.
- 5) 平井和喜, 成田健: セメントモルタルの細孔分布に及ぼす初期高温養生の影響, コンクリート工学年次論文報告集, 9-1, pp.163-168, 1987.
- 6) 戸祭邦之, 黒羽健嗣, 丸嶋紀夫: 水和熱による高温履歴を初期に受けた高強度コンクリートの強度発現とその管理についての一考察, 日本建築学会構造系論文報告集, 第445号, pp.1-10, 1993.3.
- 7) 姉崎正義: 水和熱は高強度コンクリートの強度発現にどう影響するか, セメント・コンクリート, No.544, pp.60-67, 1992.6.
- 8) 福手勤, 守分敦郎, 鈴木康範: マスコンクリートとしての温度履歴を受けたコンクリートの材料特性—主に耐久性に着目したモルタルによる基礎実験—, 港湾技術研究所報告, Vol.32, pp.251-269, 1993.6.
- 9) ポリマーセメントモルタル試験方法小委員: ポリマーセメントモルタル試験方法規程(案)(その2)(12)ポリマーセメントモルタルの塩化物イオン浸透深さ試験方法(案), コンクリート工学, Vol.25, No.8, pp.5-7, Aug. 1987.
- 10) Gilkey, H.J.: The Moist Curing of Concrete, Engineering News-Record, Vol.19, pp.630-633, Oct. 1937.
- 11) 岡島達雄, 石川時雄: セメント硬化体の力学的特性に及ぼす含水率の影響に関する一考察, 第2回コンクリート工学講演論文集, pp.101-104, 1980.
- 12) Malvin Sandvik and Odd E. Gjølrv: High Curing Temperature in Lightweight High-strength Concrete, Concrete International, pp.40-42, 1992.12.
- 13) 湯浅昇: RC構造物を守る「表層コンクリート」の研究, セメント・コンクリート, No.621, pp.44-50, 1998.
- 14) Kunt O. Kjellsen, Rachel J. Detwiler, and Odd E. Gjølrv: Development of Microstructures in Plane Cement Paste hydrated at Different Temperature, CANMET and CONCRETE RESEARCH, Vol.21, pp.179-189, 1991.
- 15) 森田司郎, 近藤吾郎, 高敷範: 水和熱によるコンクリートの温度履歴と強度発現性, セメントコンクリート, No.578, pp.57-65, 1995.4.
- 16) Bretton, D., Oliver, J.P. and Ballivy, G.: Diffusivity of Chloride ions in Transition Zone between Cement Paste and Granite, Interface in Cementitious Composites, Proceedings 18 of the RIREM International Conference, E & FN Spon, London, pp.269-278, 1992.
- 17) Heinz, D. and Ludwig, U.: Mechanism of Secondary Ettringite Formation in Mortars and concretes Subjected to Heat Treatment, ACU SP100, No.2, pp. 2059-2071, 1987.
- 18) 堀口浩司, 長曾我部徹, 竹村英樹, 五十畑達夫, 鈴木康範: 各種ポルトランドセメントを用いた混合セメントの中性化速度について, コンクリートの炭酸化に関するシンポジウム論文集, pp.31-38, 1993.4.
- 19) Uchikawa, H., Uchida, S. and Hanchara: il cemento, pp.67-90, 2/1991.
- 20) 後藤誠史, 常谷正巳, 柳田洋名: 窯業協会誌87, pp.126-133, 1979.
- 21) 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, 第7巻, 第1号, pp.153-159, 1996.1.
- 22) 後藤誠史, 茂啓二郎, 高木達雄, 大門正機: セメント硬化体の細孔径分布とイオンの拡散, セメント技術年報, 36, pp.49-52, 1983.
- 23) Goto, S. and Roy, D. M.: CCR 11, pp.575-579, 1981.
- 24) Mehta, P. K. and Manmoha, D.: Proc. 7th, Int'l Cong. Chem. Cement Vol.3, VII-3, 1980.
- 25) Nyame, B. K. and Illston, J. M.: Proc. 7th, Int'l Cong. Chem. Cement Vol.3, VI-181, 1980.
- 26) 五十畑達夫, 吉田秀司, 松岡義和, 内田清彦: 各種セメントの養生温度と硬化体組織, セメント・コンクリート, No.44, pp.46-51, 1990.
- 27) 自己収縮研究委員会: 自己収縮研究委員会報告書, 日本コンクリート工学協会, pp.43-45, 1996.11.

(1999. 4. 27 受付)

## INFLUENCE OF TEMPERATURE HISTORY INDUCED BY HEAT OF HYDRATION ON MECHANICAL CHARACTERISTICS AND DURABILITY OF MASSIVE CONCRETE

Tsutomu FUKUTE, Atsuro MORIWAKE, Yasunori SUZUKI, Yasuo AKIBA and Koji HORIGUCHI

This study has investigated the characteristics of massive concrete which has been suffered temperature history by heat of hydration. The study through the mortar specimen and concrete specimen which have cured under artificial heat treatment simulated to the heat of hydration, reveal that influence of temperature history on mechanical characteristics and durability of mortar and concrete. The block specimen, which simulated to actual massive structures, was investigated and the test results shows that the compressive strength as well as the penetration depth of chloride ions and carbonation depth was degraded by initial temperature history during at least 6.5 years after casting.