

論文

[1094] 各種粉体を用いたコンクリートの細孔構造と凍結融解抵抗性

山宮 浩信*1・石田 良平*2・下村 匠*3

1. はじめに

コンクリート構造物の信頼性の向上を目的として開発されたハイパフォーマンスコンクリートは、その最も重要な性質である型枠内への自己充填性能を満足するという要件から、水粉体比が低く粉体量の多いことが配合上の特徴である [1]。したがって、使用粉体の種類、混合比は、硬化途中、硬化後のコンクリートの諸品質を実質的に大きく左右する要因となる。このような観点からハイパフォーマンスコンクリートの粉体材料として、種々のセメントをはじめ、石灰粉、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、膨張材などの使用が試みられている。ハイパフォーマンスコンクリートの材料配合設計体系を完成させるためには、これら種々の粉体の、硬化途中、硬化後のコンクリートの諸品質に対する影響について、系統的な知見を持つことが必要である。

本研究は、種々の粉体を用いたコンクリートについて、使用粉体と硬化後の品質の関係を把握することを目的に、硬化後の品質のひとつである凍結融解抵抗性に着目し、系統的实验を行い検討を加えるものである。また、耐凍害性に関係が深いと考えられるコンクリートの組織構造について、混和剤により連行される空気泡、ならびにセメントの水和反応によって形成される細孔組織の2面から検討する。

2. 実験概要

2. 1 実験に使用したコンクリート

使用粉体、養生方法、空気量を変化させ、それらの組み合わせにより、表-1に示すように計13種類のコンクリートを実験に使用した。コンクリートの配合を表-2に、使用材料の物性値を表-3に示す。使用粉体の組合せは5種類であって、それらは中庸熟ポルトランドセメントを主たる粉体としたMS-100、その40%を石灰粉に置換したL7-40、60%を石灰粉に置換したL4-60、40%を高炉スラグ微粉末に置換したS6-40、および普通ポルトランドセメントのみを用いたOP-100である。コンクリートMS-100、L7-40、

L4-60、S6-40は、いずれもフレッシュコンクリート時には、型枠への自己充填性を有するように設計されている。これら4種類の配合は、使用粉体が異なるのみで、水粉体体積比、単位ペースト量、単位細骨材量、単位粗骨材量を一定とした。普通コンクリートOP-100は、比較のため用いた。

表-1 要因と水準および試験項目

	要 因		
	粉体種別	養生条件	空気量区分
水準	MS-100	A	Non AE
	L7-40	材令2日脱型後	
	L4-60	28日まで20°C	
	S6-40	水中養生	
	MS-100	B	Non AE, 3.5%, 4.5%
	L7-40	材令2日脱型後	Non AE
	L4-60	28日まで温度20°C	Non AE, 3.5%, 4.5%
	S6-40	湿度60%, 気中養生	Non AE
試験項目	OP-100		4.5%
	1)凍結融解 (300サイクルまで) 2)圧縮強度 (凍結融解開始時) 3)細孔組織 4)気泡組織		

粉体の記号: MS (中庸熟ポルトランドセメント+石粉18,000 $^{\circ}$ レ-ン) 94:6 vol%
 L7-40 (MS+石粉7,000 $^{\circ}$ レ-ン) 60:40 vol%
 L4-60 (MS+石粉4,000 $^{\circ}$ レ-ン) 40:60 vol%
 S6-40 (MS+高炉スラグ微粉末6,000 $^{\circ}$ レ-ン) 60:40 vol%
 OP-100 (普通ポルトランドセメント) 100%

*1 (株)エヌエムビー 中央研究所 (正会員)

*2 (株)熊谷組 技術研究所 材料系研究開発部, 工修 (正会員)

*3 東京大学講師 工学部土木工学科, 工博 (正会員)

表-2 コンクリートの配合

配合種別	粗骨材 かさ容積 (m^3/m^3)	水粉体 体積比 (%)	W/C (%)	s/a (%)	単 位 量 (kg/m ³)											
					W	MC	L18	L7	L4	S6	S	G	Ad.1	Ad.2	Ad.3	Ad.4
MS-100	0.50	100	31.8	50.9	172	513	28	—	—	—	828	827	8.12	0.03	—	—
L7-40			308			16	184	—	—	7.64			0.02	—	—	
L4-60			206			11	—	276	—	7.38			0.01	—	—	
S6-40			306			16	—	—	200	7.88			0.02	—	—	
OP-100	0.56	174	55.0	51.0	165	300	—	—	—	—	927	924	—	—	0.75	0.01

空気量は混和剤による連行空気量を調整することにより、**Non AE**、3.5%、4.5%の3種類とした。表-2では**Non AE**配合を示した。養生方法は気中養生と水中養生の2種類とした。養生条件の違いが大きく影響するのは、混和剤により連行される空気泡よりも、硬化セメントペースト中の細孔組織であると考えられるので、養生条件は**Non AE**配合のコンクリートにおいてのみ変化させた。

表-3 使用材料および物性値

分 類	記号	使 用 材 料
結合材	MS	中庸熟 [※] ポルトランドセメント（比重=3.17）
	C	普通 [※] ポルトランドセメント（比重=3.15）
	L18	工業用炭酸加 [※] ソム（比重=2.68、比表面積=18000cm ² /g）
	L7	工業用炭酸加 [※] ソム（比重=2.67、比表面積= 7000cm ² /g）
	L4	工業用炭酸加 [※] ソム（比重=2.67、比表面積= 4000cm ² /g）
細骨材	S6	高炉スラグ微粉末 （比重=2.91、比表面積= 6000cm ² /g）
	S	富士川産川砂 （比重=2.62、吸水率=1.54%、実積率=70.0%、FM=3.01）
	G	東京都青梅産硬質砂岩砕石2005 （比重=2.71、吸水率=0.6%、実積率=61.1%、FM=6.85）
	Ad.1	高性能AE減水剤（ポリカルボキシル酸架橋体）
	Ad.2	非空気連行用調整剤（変性ポリカルボキシル酸化合物）
混和剤	Ad.3	AE減水剤（ケテンカルボキシル酸 [※] リオール複合体）
	Ad.4	AE助剤（アルキルカルボキシル酸化合物）

2. 2 コンクリートの練混ぜ

および供試体の作製

コンクリートの練混ぜは、上段はモルタル専用パン型ミキサ、下段は二軸バグミルミキサにより構成された公称容積50lの二段式ミキサを使用し、練混ぜ容積を50lとして、図-1に示す手順により行った。打設後の供試体は、打設面をポリエチレンシートで覆い、水分の逸散を防いだ。材齢2日に脱枠を行い、気中養生を行う供試体は温度約20℃、相対湿度60%の室内に静置し、水中養生を行う供試体は温度20℃の水中に保った。

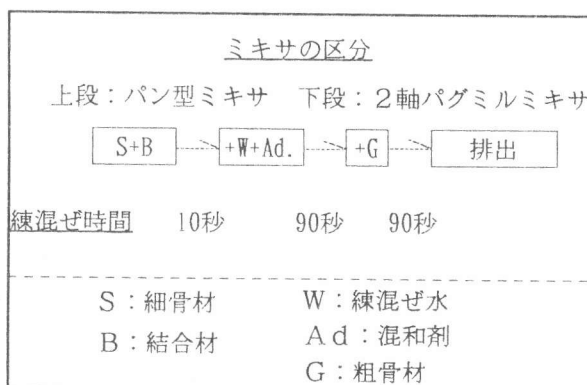


図-1 コンクリートの練り混ぜ手順

2. 3 硬化コンクリートの試験

- (1) 凍結融解試験：供試体の形状、寸法は10×10×40cmとし、材齢28日より試験を行った。試験方法は、JIS法に準拠し、早期に劣化する場合に対処するため、動弾性係数の測定は30サイクルまでは5サイクル間隔で行った。
- (2) 気泡組織：φ10x20cmの供試体の中央部分を幅約5cmに切断したものを試験片とし、ASTM C 457に規定される修正ポイントカウント法により測定した。
- (3) 細孔組織：水銀圧入式ポロシメータ（測定圧力：1～2000bar）を用いて測定した。
- (4) 圧縮強度：φ10×20cmの供試体を用いて、材齢28日の圧縮強度を測定した。

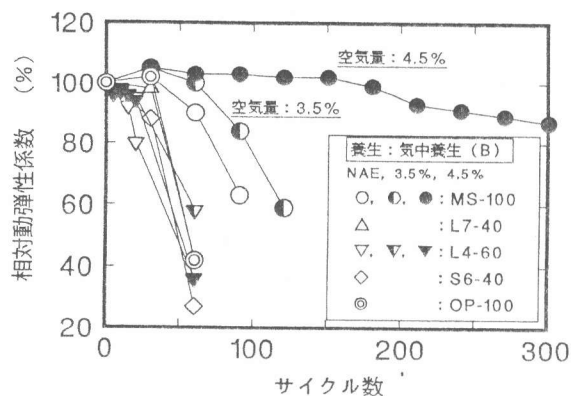


図-2 凍結融解試験結果（気中養生）

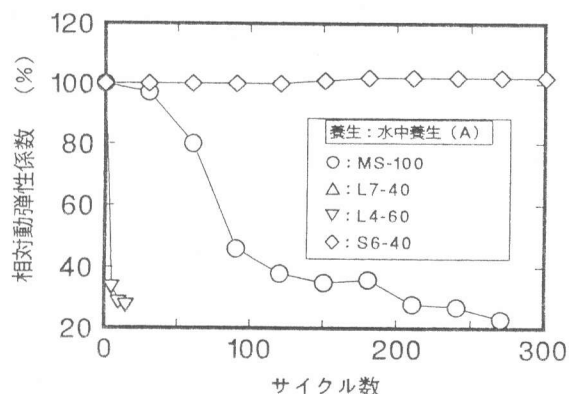


図-3 凍結融解試験結果（水中養生）

3. 実験結果

3.1 凍結融解抵抗性

フレッシュコンクリートおよび硬化コンクリートの試験結果を表-4にまとめて示す。

図-2および図-3は、凍結融解試験の結果得られた、各供試体の凍結融解回数と相対動弾性係数の関係を示している。凍結融解300サイクル終了後において、相対動弾性係数が80%以上であったのは、全シリーズを通じて2供試体であり、それらは中庸熱ポルトランドセメントを主として用いたMS-100の空気量を4.5%としたケース、高炉スラグを用いたS6-40を水中養生したケースである。そのほかの供試体は、比較のために用いた空気量4.5%の普通コンクリートOP-100（気中養生）を含め、いずれも100サイクル以下で劣化する結果となった。

気中養生を行ったNon AE配合のシリーズの実験結果（図-2）より、使用粉体と凍結融解抵抗性の関係を見ると、いずれも100サイクル以下で劣化しているものの、中庸熱ポルトランドセメントベースのコンクリートMS-100が最も劣化しにくい結果となっている。

コンクリートMS-100、L4-60では、空気量を3.5%、4.5%とした場合についても試験した（図-2）。混和剤による連行空気量を増大させた場合の凍結融解抵抗性の改善の効果は、MS-100では顕著に認められたが、粉体容積の60%を石灰粉により置換したコンクリートL4-60ではほとんど認められなかった。

Non AE配合のシリーズを気中養生した場合（図-2）と水中養生した場合（図-3）とを比較すると、高炉スラグを用いた配合S6-40の凍結融解抵抗性が、水中養生を行うことにより著しく向上していることがわかる。この傾向は、他の粉体を用いたケースでは認められない。良好な養生を行うことができる場合、粉体として高炉スラグ微粉末を用いることは、耐凍害性にとって有利となるといえる [2]。

凍結融解試験結果より各供試体の耐久性指数を算出した結果を図-4に示す。

表-4 フレッシュコンクリートおよび硬化コンクリートの試験結果

養生条件 *1)	粉体 種別	設 定 空気量 (%)	フレッシュコンクリート		硬化コンクリート		
			スラフ 70-値 (cm)	空気量 (%)	耐久性 指数 (%)	硬化後 空気量 (%)	試験開始時 圧縮強度 (kgf/cm ²)
A	MS-100	Non AE	52.5	2.8	20.7	2.05	605
	L7-40		63.5	1.8	0.0	0.48	964
	L4-60		60.0	2.4	1.4	1.64	608
	S6-40		53.0	2.9	100.0	2.05	699
B	MS-100	Non AE	52.5	2.8	18.9	2.05	605
		3.5	59.0	4.2	23.6	4.10	392
		4.5	57.0	5.2	87.0	4.65	315
	L7-40	Non AE	63.5	1.8	8.4	0.48	964
		3.5	60.0	2.4	7.2	1.64	608
	L4-60	Non AE	60.0	2.4	29.0	2.80	457
		3.5	59.0	4.2	18.0	3.83	431
	S6-40	Non AE	53.0	2.9	5.4	1.64	699
		4.5	9.5*2)	4.5	8.4	3.08	671
	OP-100	Non AE	4.5	9.5*2)	4.5	8.4	3.08

備考 1)養生条件 A：材令2日で脱型後、28日まで20℃水中養生

B：材令2日で脱型後、28日まで20℃、60%Rh. 気中養生

2)スラフ値を示す。

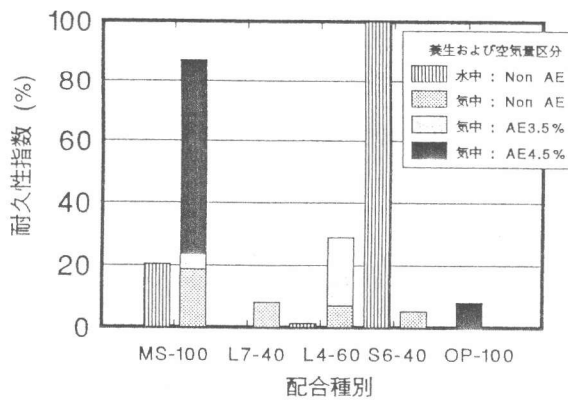


図-4 各供試体の耐久性指数

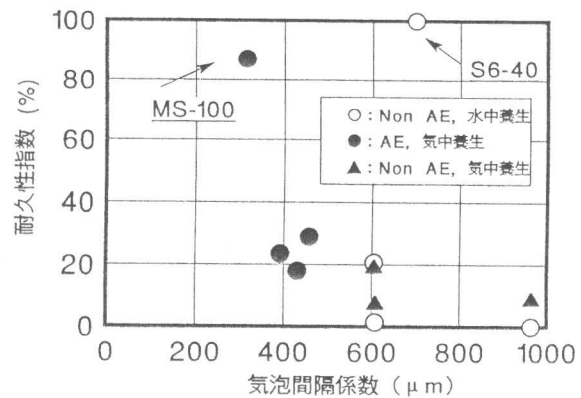


図-5 気泡間隔係数と耐久性指数の関係

3.2 気泡組織に関する検討

混和剤により連行される気泡組織は、水の凍結膨張による応力を緩和することにより、耐凍害性と関連している [3]。硬化コンクリートの空気量、気泡間隔係数を算出した結果は、表-4中にすでに示した。いずれの配合のコンクリートも、フレッシュコンクリート時に比べ、硬化後の空気量は小さい値となっていることが認められるが、石灰粉を使用したL7-40では、特にこの傾向が著しい。石灰粉を使用したコンクリートの凍結融解抵抗性が低かった原因のひとつは、硬化後に残存している空気泡が特に少なかったためであると思われる。ただし本実験結果が、ただちに石灰粉を用いたコンクリートの耐凍害性の劣性を示すものではない。本実験では、水粉体体積比を一定とする条件でコンクリートの配合を決定したため、連行された空気泡を保持する能力を含め、フレッシュコンクリートの特性が使用粉体ごとに異なっているからである。実際は石灰粉を使用した場合についても、連行空気泡を保持し得るべく配合を決定することで、耐凍害性を向上させることは可能と思われる。

凍結融解試験の結果から得た耐久性指数と、気泡間隔係数との関係を示したのが図-5である。気泡間隔係数が大きいほど耐久性指数が減少すること、耐久性指数が大きく変化するのは気泡間隔係数が300μm近辺であることが認められ、これらは既往の知見と合致するものである [4]。本実験では気泡間隔係数の小さい範囲のデータが少ないが、中庸熱セメントベースのMS-100（空気量4.5%、気中養生）の凍結融解抵抗性が高かったことは、本図より気泡組織の観点から説明できるとと思われる。しかし、高炉スラグを使用したS6-40を水中養生した供試体の実験結果は、そのほかの供試体の実験結果の傾向から大きく逸脱することがわかる。すなわち、気泡間隔係数の大きさから比べて、凍結融解抵抗性がきわめて高い結果となっている。

3.3 細孔組織に関する検討

Non AE配合のシリーズについては、硬化セメントペーストの細孔組織の構造を水銀圧入法を用いて測定し、検討した。水中養生、ならびに気中養生を行ったNon AE配合の各供試体について測定した細孔半径とその半径を有する細孔の容積の分布密度の関係を、使用粉体ごとに示したのが図-6～図-10である。これらの測定結果を総覧すると、いずれの粉体を用いたコンクリートも、水中養生を行った場合の方が細孔容積分布のピークが小さい半径の方にシフトし、半径の大きい細孔の容積が減少していること、また使用粉体によってピークの位置が異なることが読みとれる。水中養生を行った場合の結果に着目すると、中庸熱ポルトランドセメントを用いたMS-100、高炉スラグを用いたS6-40のピークの細孔半径が 10^{-8} m程度となり、これより大きな細孔が急激に少

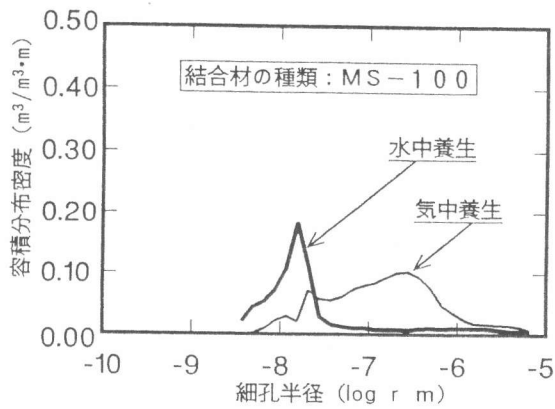


図-6 細孔容積分布 (MS-100)

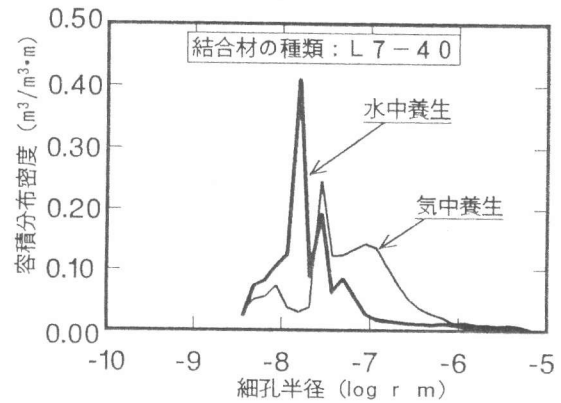


図-7 細孔容積分布 (L7-40)

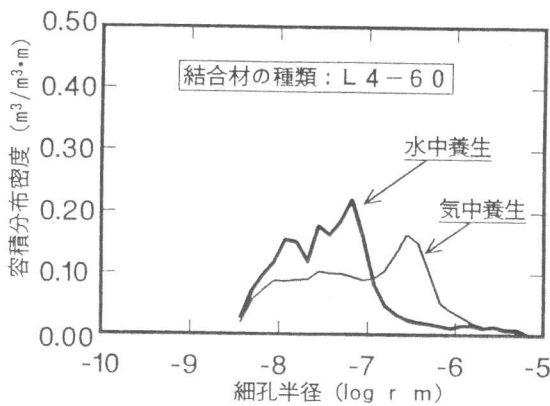


図-8 細孔容積分布 (L4-60)

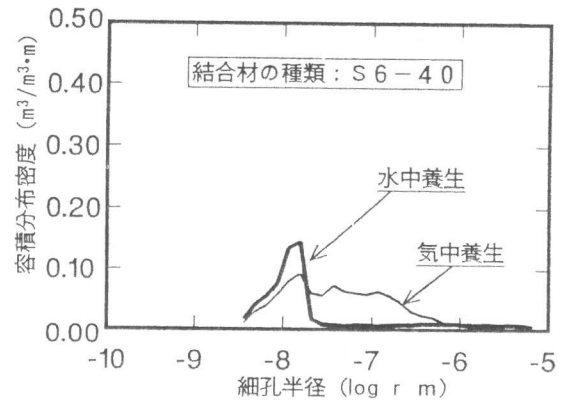


図-9 細孔容積分布 (S6-40)

なくなっている。石灰粉を使用したコンクリート L7-40, L4-60 は, MS-100, S6-40 に比べ、ピークの位置が 0.5 から 1 オーダー程度粗大径側にあり、分布がなだらかとなっている。

細孔中の水の凍結温度と凍結水量の関係から、半径 10^{-8} m から 10^{-6} m 程度の範囲の細孔の多少が、コンクリートの凍結融解に関する挙動と関連深いことが、多くの既往の研究において指摘されている [5]。本研究において得た実験結果にも、大略その傾向を認めることができる。たとえば

水中養生の 4 供試体を比較した場合から判断すると、 $10^{-7.5}$ m 程度以上の細孔が少ない MS-100, S6-40 は、粗大な径の細孔が多い L7-40, L4-60 よりも凍結融解抵抗性が高い。

しかし、中庸熟ポルトランドセメントベースの MS-100 と高炉スラグを使用した S6-40 について比較すると、これらは酷似した細孔容積分布が得られているにも関わらず、とりわけ水中養生を行った場合の、両者の凍結融解抵抗性の差異は大きい。

3.4 強度に関する検討

コンクリートの圧縮強度を各ケースについて測定した (表-4)。圧縮強度自身も組織構造により決定されるため、気泡組織、細孔組織と独立ではないが [6]、コンクリート中の水の凍結膨張

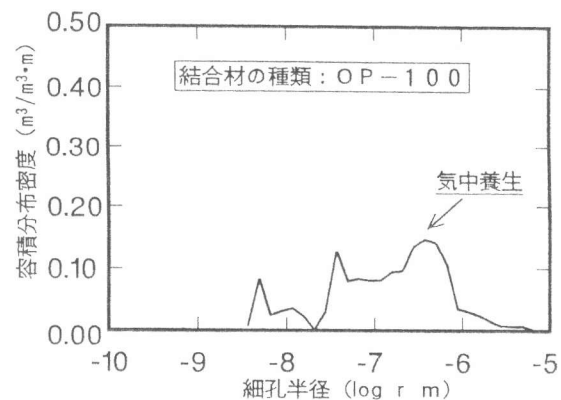


図-10 細孔容積分布 (OP-100)

による応力が組織に作用したときの、組織の破壊に対する抵抗性を表すひとつの指標となると考えられる [7]。中庸熟セメントベースのMS-100と高炉スラグを使用したS6-40は、いずれの養生条件の場合にも、きわめて近い圧縮強度となった。つまり、高炉スラグを使用したコンクリートS6-40を水中養生した場合に、著しく高い凍結融解抵抗性が得られたが、その理由については、本研究において測定した気泡組織、細孔組織、強度のいずれの側面からも説明が困難であるという結果となった。この点に関しては今後明らかにしたいと考えているが、高炉スラグ微粉末によりもたらされる結晶組織の強度に反映されない変形・破壊の特性が関係しているものと考察している。

4. まとめ

中庸熟ポルトランドセメント、石灰粉、高炉スラグ微粉末の各種粉体を用いたコンクリートの凍結融解抵抗性と組織構造について系統的实验を行った結果、以下の知見を得た。

- (1) 各種粉体を用いたコンクリートについても、混和剤により気泡間隔係数にして300 μ m程度以下となる空気量を連行させることによって耐凍害性を向上させることが可能である。
- (2) 良好な養生を行うことができる場合、高炉スラグ微粉末を粉体として用いることは、コンクリートの耐凍害性を向上させるうえで、きわめて有効となる可能性が示唆された。しかしその理由については、本研究の範囲内では説明し得るに至らなかった。

各種粉体の性質を有効に活用したコンクリートの材料配合設計を行うためには、実験事実だけでなく、そのメカニズムに関しても、明らかにしておく必要があると考えられる。本研究はその意味では不完全であるが、より詳細で広範な実験を行うための足がかりとして有効な知見を得ることができた。今後も研究を継続して行く予定である。

謝辞

本研究を行うにあたり、東京大学岡村 甫教授、前川宏一助教授、小沢一雅助教授の御指導を得た。セメント、石灰粉は（社）セメント協会から提供して頂いたものである。深く感謝します。

参考文献

- 1) 岡村 甫, 前川宏一, 小沢一雅: ハイパフォーマンスコンクリート, 技報堂出版, 1993.9.30
- 2) 梅沢健一, 岡沢 智, 堀部勝芳, 中川 脩: 高流動コンクリートの強度および耐久性に関する研究, No.14, Vol.1, pp.959-964, 1992.6
- 3) 鎌田英治: 凍害のメカニズムと耐凍害性試験, セメントコンクリート, No.461, pp.34-41, 1985.7
- 4) A. M. Neville: Properties of Concrete, pp.359
- 5) 鎌田英治: セメント硬化体の微細構造とコンクリートの凍害: コンクリート工学, Vol.19, No.11, pp.36-42, 1981.11
- 6) 羽原俊祐: コンクリートの構造とその物性, セメントコンクリート, No.550, pp.50-63, 1992.12
- 7) 吉川弘道, 他: 凍害を受けるコンクリートの耐凍害性指標値の提案, 土木学会第45回年次学術講演会講演概要集, pp.284-285, 1990
- 8) 日本建築学会: 高炉スラグ微粉末を用いたコンクリート技術の現状, 1992