

論文 低熱ポルトランドセメントを用いた高強度コンクリートの凍結融解抵抗性

中村士郎^{*1}・内田美生^{*2}・枝松良展^{*2}・安本礼持^{*1}

要旨：低熱ポルトランドセメントを用いた低水セメント比の高強度コンクリートの凍結融解抵抗性について，特に空気連行剤の働きに影響を与える練混ぜ水中のイオン強度に着目して検討した。その結果，水セメント比 30%程度の高強度コンクリートでも，その空気量や凍結融解試験の開始材齢によっては耐久性指数が大きく低下する可能性があること，練混ぜ水中の Na^+ , K^+ などのイオン濃度を増加させることにより所定の空気量を導入するための空気連行剤の使用量が変化し，凍結融解抵抗性も向上することが確認された。

キーワード：低熱セメント，高強度コンクリート，凍結融解抵抗性，液相イオン強度

1. はじめに

流動性改善，温度ひびわれ防止などの観点から，特に低水セメント比となる高強度コンクリートの製造において低熱ポルトランドセメントが使用される事例が多数報告されている。一般に高強度コンクリートの凍結融解抵抗性は凍結融解開始時の強度及び空気量に支配され，使用する結合材の種類や養生条件によって凍結融解抵抗性を確保するために必要な空気量が異なることが知られている。また，低熱ポルトランドセメントを使用した高強度コンクリートの場合には，凍結融解抵抗性を確保するための空気量が多くなるなどの報告¹⁾がある。これらは，低熱ポルトランドセメントの特徴，即ちピーライト含有量が高く初期強度発現性が低いことや，間隙質量が少なく他の結合材を用いた場合と比べて高性能 AE 減水剤や空気連行剤の使用量が少なくなることなどに起因するものと考えられる。

本研究では，低熱ポルトランドセメントを用いた W/C30%の高強度コンクリートにおける，混和剤種類，空気量，試験開始時の強度が凍結融解抵抗性に与える影響を明らかにし，より少ない空気量で凍結融解抵抗性を確保するための方法を検討した。

具体的には，空気連行剤の働きに影響を与える練混ぜ水中のイオン強度に着目し，これを变化させた場合に所定の空気量を導入するのに必要な空気連行剤の使用量，気泡間隔係数並びに凍結融解抵抗性を比較した。

2. 実験概要

本研究では，低熱ポルトランドセメントを用いた高強度コンクリートの凍結融解抵抗性を明らかにするシリーズ 1,より少ない空気量で凍結融解抵抗性を向上させるための検討を行うシリーズ 2 の 2 シリーズの実験を行った。

2.1 低熱セメントを用いた高強度コンクリートの凍結融解抵抗性(シリーズ 1)

(1)配合及び使用材料

コンクリートの配合を表-1 に示す。W/C は 30%で一定，目標スランプフローが $65 \pm 5\text{cm}$ の高流動コンクリートとした。使用するセメントは低

表-1 コンクリート配合

W/C (%)	s/a (%)	Air (%)	示方配合(kg/m^3)			
			W	C	S	G
30	53	3.0	167	557	871(865)	796(790)
30	53	4.0			858	784
30	53	5.0			844(837)	771(765)

(カッコ内は OPC を用いた時の配合)

*1 住友大阪セメント(株) セメント・コンクリート研究所 工修 (正会員)

*2 住友大阪セメント(株) セメント・コンクリート研究所 工博 (正会員)

熱ポルトランドセメント(LC)とし、混和剤には銘柄の異なるポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤 2 種類(PC-A,B)及びナフタレン系の高性能減水剤(NS-A)を使用し、それぞれの混和剤が推奨する空気連行剤の使用量を調整して、目標空気量を 3,4,5%とした。また、比較用に普通ポルトランドセメント(OPC)も用いた。使用材料を表-2に示す。

(2)凍結融解試験

表-3 に示す供試体に関して JSCE G501 に準じた凍結融解試験を実施した。但し、試験開始材齢は 14, 28, 91 日の 3 種類とし、試験開始時の強度発現度の違いを考慮した。また、300 サイクル終了後も健全な供試体については相対動弾性係数が 60%以下になるまで試験を継続し、最大 1000 サイクルまで実施した。

また、凍結融解試験を実施した供試体と同一バッチのコンクリートでφ10×20cm の円柱供試体を作製し、画像解析法により硬化体中の空気量、気泡径分布及び気泡間隔係数を算出した。測定は円柱供試体の高さ方向の中心部から切り出したφ10×1cm の供試体の表裏 2 面で行い、平均化した。さらに、モルタル分の細孔量を水銀圧入ポロシメータにより測定し、細孔径 17.8～1000nm の細孔

量を凍結細孔量¹⁾として算出した。

2.2 液相イオン強度の検討(シリーズ 2)

(1)コンクリート予備試験

W/C30, 50%の 2 水準で空気連行剤の添加量を変化させて空気量を測定した。W/C30%の配合はシリーズ 1 と同一だが、混和剤の影響を極力小さくするために混和剤添加量を LC と OPC とともに 0.75(C×%)一定とした。また、W/C50%の配合は減水剤を用いないプレーンコンクリートとしたため単位水量が 190kg/m³と多く、s/a は 48.5%である。使用材料はシリーズ 1 と同一で、W/C50%の配合に用いた空気連行剤は、PC-A に用いたものと同じとした。

(2)モルタル液相分析

(1)のコンクリート配合から粗骨材を取り除いたモルタルを練混ぜ、遠心分離機により液相分を採取した。採取した液相を試料として Ca²⁺, Na⁺, K⁺を ICP, SO₄²⁻をイオンクロマトグラフ, OH⁻を中和滴定により定量した。

表-2 使用材料

セメント	LC	低熱ポルトランドセメント、密度3.23g/cm ³ 、 プレーン3300cm ² /g、C2S=58%
	OPC	普通ポルトランドセメント、密度3.15g/cm ³ 、 プレーン3350cm ² /g
細骨材	S	野洲川産川砂、密度2.60g/cm ³ 、F.M. 3.03
粗骨材	G	高槻産碎石、密度2.70g/cm ³ 、F.M. 6.87
高性能 (AE) 減水剤	PC-A	ポリカルボン酸エーテル系と架橋ポリマーの複合体
	PC-B	マレイン酸共重合物を主成分とするポリカルボン酸系
	NS-A	ナフタレンスルホン酸ホルマリン高縮合物塩

表-3 凍結融解試験結果

セメント	目標 Air(%)	混和剤		空気連行 剤添加量 (C×%)	空気 量 (%)	開始 材齢 (日)	開始時 圧縮強度 (N/mm ²)	凍結細 孔量 ^{*1} (cc/g)	耐久性 指数 (M:300)	60%低下 サイクル 数 ^{*2}	硬化体気泡	
		種類	添加量 (C×%)								間隔係 数(μm)	空気量 (%)
LC	3	PC-A	1.00	0.001	3.0	14	65.8	0.031	8	41	422	2.2
						28	79.3	0.025	24	121		
						91	96.4	0.019	97	780		
	4	PC-B	0.65	0.003	2.8	28	77.8	0.024	56	280	439	4.0
		NS-A	0.85	0.008	2.9	28	76.4	0.015	19	95	494	3.0
		PC-A	1.20	0.003	3.6	28	81.5	-	97	447	366	2.9
OPC	3	PC-A	1.05	0.011	5.6	14	50.4	0.035	100	1000	219	4.7
						28	62.4	0.028	99	1000		
		PC-A	2.15	0.004	3.1	14	79.8	0.026	100	1000	342	2.5
	5	PC-B	1.40	0.006	3.2		80.8	0.026	96	462	330	2.1
		NS-A	1.15	0.020	3.2		67.1	0.027	43	217	337	2.6
		PC-A	2.15	0.019	5.2		67.9	0.022	100	1000	243	4.5

*1 細孔径17.8～1000nmの細孔量、*2 相対動弾性係数が60%に低下した時のサイクル数

(3)コンクリート試験

(2)の液相分析結果を基に試薬の NaOH, K_2SO_4 をそれぞれ所定量練混ぜ水に溶解させ、コンクリート試験を実施した。配合はシリーズ 1 と同一であり、試薬添加の影響によるスランプフロー、空気量の変化を測定、その後、コンクリートのフレッシュ性状がシリーズ 1 と同一（スランプフロー 65 ± 5 cm, 空気量 3%）となるように、高性能 AE 減水剤、空気連行剤の使用量を調整した。また、シリーズ 1 と同じく凍結融解試験、気泡の測定も行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 シリーズ 1

ポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤 PC-A を用いて、目標空気量を 3, 4, 5%, 試験開始材齢を 14, 28, 91 日とした場合の凍結融解試験結果を図-1, 2 に示す。空気量を 5%とした場合には、試験開始材齢に関わらず 1000 サイクルまでに劣化は認められず、極めて高い凍結融解抵抗性を示した。一方、空気量 4%では、300 サイクルまでは健全であったが、約 450 サイクルで相対動弾性係数は 60%まで劣化した。また、空気量 3%では、試験開始材齢が 14 日及び 28 日では、それぞれ約 40, 120 サイクルで相対動弾性係数が 60%まで急激に劣化した。開始材齢を 91 日とすると 600 サイクル程度までは劣化はほとんど見られず、約 780 サイクルで相対動弾性係数が 60%に低下した。

混和剤をそれぞれポリカルボン酸系の PC-A, B, ナフタレン系の NS-A, 目標空気量 3%, 試験開始材齢 28 日とした場合の凍結融解試験結果を図-3 に示す。何れの混和剤を用いた場合でも 300 サイクルにおける耐久性指数は 60 以下であったが、ポリカルボン酸系の PC-A, B を比較すると、表-3 に示すように両者の気泡間隔係数、凍結細孔量はほぼ同等であるにも関わらず、相対動弾性係数が 60%に低下したサイクル数はそれぞれ 120, 280 と大きく異なった。この原因としては、表-3 に示す硬化体中の空気量及び図-4 に示す気

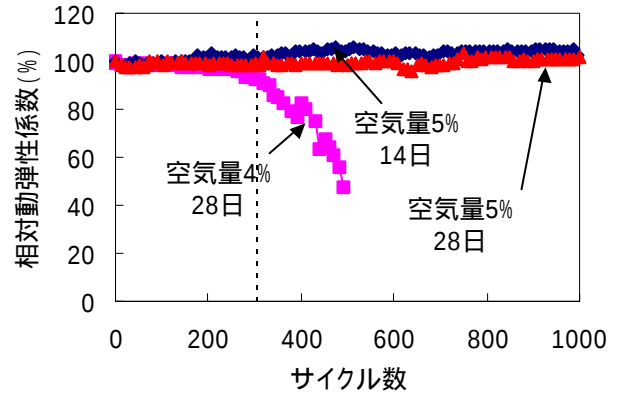


図-1 凍結融解試験結果(低熱セメント、PC-A、目標空気量4.5%、試験開始材齢14,28日)

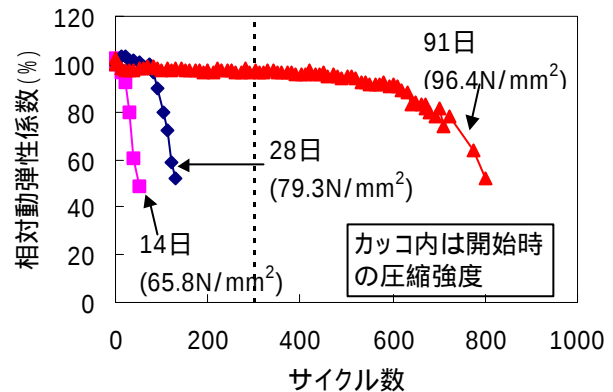


図-2 凍結融解試験結果(低熱セメント、PC-A、目標空気量3%、試験開始材齢14,28,91日)

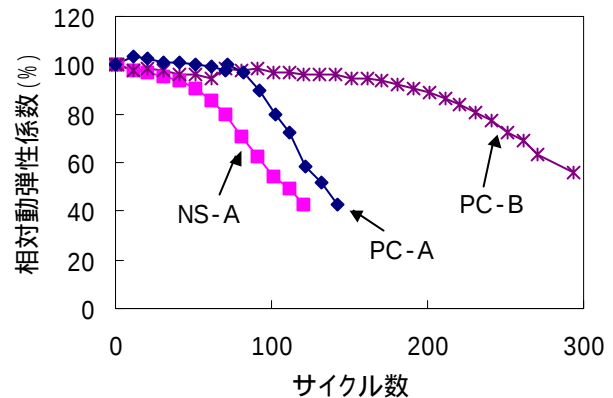


図3 凍結融解試験結果(低熱セメント、PC-A、PC-B、NS-A、目標空気量3%、試験開始材齢28日)

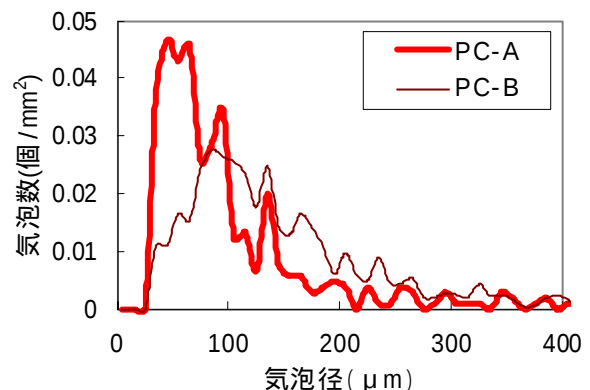


図-4 気泡径分布(低熱セメント、目標空気量3%)

泡径分布が，使用する高性能(AE)減水剤及び空気連行剤の組合わせに応じて異なり，凍結融解作用に伴い発生する応力の緩衝効果が変化したことが一因と考えられる。

また，比較用のOPCを用いて，目標空気量3%，試験開始材齢14日とした場合の凍結融解試験結果を図-5に示す。同一の配合条件及び試験開始材齢にも関わらず，相対動弾性係数が60%に低下するサイクル数はPC-Aで1000サイクル以上，PC-Bで約460サイクル，NS-Aでは約220サイクルと大きく異なり，使用する混和剤の違いによる凍結融解抵抗性の優劣の差異がLCを用いた場合よりもさらに顕著に見られた。これらの供試体も気泡間隔係数及び凍結細孔量はほぼ同一であったが，NS-Aのみ他の混和剤を用いた場合に比べて10N/mm²程度開始時の圧縮強度が小さい。したがって，前述した気泡径分布の差異及び強度差により，使用する混和剤間の凍結融解抵抗性の違いがより顕著に現れたものと推測される。

図-6に気泡間隔係数と凍結融解抵抗性の関係を示す。ここでは，凍結融解抵抗性の指標として，相対動弾性係数が60%に低下した時のサイクル数を用いた。本研究の強度範囲においても，凍結融解抵抗性が急激に変化する気泡間隔係数のしきい値が存在し，その値は300～400 μ m程度であることがわかる。しかし，試験開始時の圧縮強度が100N/mm²近い場合には，気泡間隔係数が400 μ m以上であっても60%サイクル数が780とかなり高い凍結融解抵抗性を示すケースも存在した。これは既往の文献²⁾にもある通り，硬化体の内部組織が十分に緻密なためだと考えられる。図-7に示す試験開始時の圧縮強度と凍結融解抵抗性の関係においても，強度に関わらず高い凍結融解抵抗性を持つ領域とともに強度に比例して凍結融解抵抗性が向上する領域が見られた。この2つの領域を分ける主要因は気泡間隔係数であり，前者は前述の気泡間隔係数のしきい値以下，後者はしきい値以上であると解釈できる。

また，LCとOPCの比較では，気泡間隔係数及

び強度と凍結融解抵抗性の関係に違いは認められず，気泡も含む硬化体としての物理的な性状が同等であれば両者の凍結融解抵抗性には差がないと考えられる。しかし，LCを用いた場合には，第一にその強度発現性がOPCと大きく異なる点を考慮する必要がある。ちなみに今回用いたLCの場合では，材齢28日がOPCの材齢14日にほぼ相当する。第二に本シリーズにおいては，表-3に示すように3%程度の低空気量域でLCとOPCの気泡間隔係数が大きく異なっていた。これは，両者の間隙質量の違いを主因とする，空気

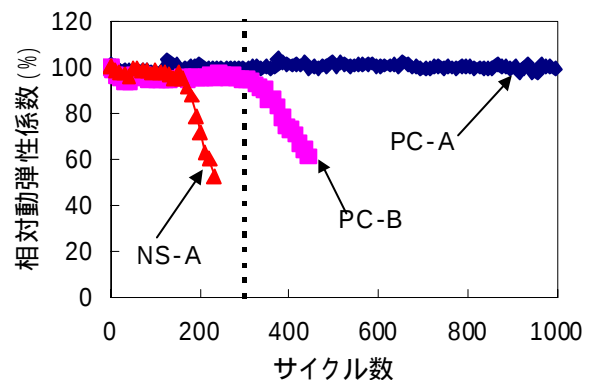


図-5 凍結融解試験結果(普通セメント、PC-A、PC-B、NS-A、目標空気量3%、試験開始材齢14日)

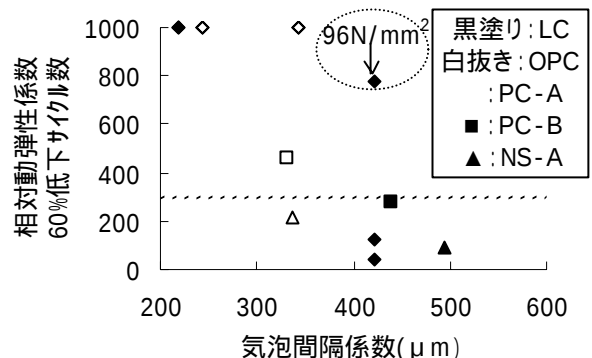


図-6 気泡間隔係数と60%サイクル数の関係

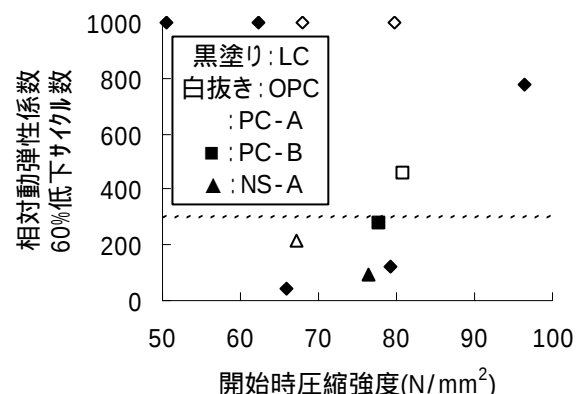


図-7 圧縮強度と60%サイクル数の関係

連行剤も含めた混和剤の働きがセメント間で異なるためだと考えられ、次節で詳しく検討を行う。

3.2 シリーズ2

コンクリート予備試験のフレッシュ性状を表-4に、LCとOPCの空気連行剤添加量と空気量の関係を図-8に示す。LCとOPCの混和剤添加量を同一にしたため、LCを用いた方がスランプは大きい。空気連行剤添加量と空気量の関係を比較する際にはこの影響を考慮する必要があるものの、図-8に示すようにW/C50%では両者はほぼ同一の関係を示す一方、W/C30%ではPC-A、NS-Aを用いた場合ともにLCの方が空気連行剤の添加に伴う空気量の上昇が大きくなった。これは図-9に示すモルタル液相中の各種イオン濃度及び式(1)に示すイオン強度IのLCとOPC間の違いと合致する。

$$I=1/2\sum(C_i \cdot Z_i^2) \quad (1)$$

C_i : イオン i の濃度 (mol/L)

Z_i : イオン i の電荷

つまり、水セメント比に関わらずLC液相中の Na^+ 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 濃度はOPCに比べて小さいが、その差は水セメント比が小さいほど増大した。

したがって、低水セメント比においては、LC液相中のイオン強度が低いことにより気泡が生成しやすいことを示している。そして、このことは比較的粗大な気泡も存在しやすくなることを意味しており、特に3%程度の比較的低空気量領域において気泡間隔係数が大きくなる可能性を示していると考えられる。

各種試薬を練混ぜ水に溶解させることにより、LC液相中のイオン強度を変化させたコンクリートのフレッシュ性状及び凍結融解試験結果を表-5に示す。添加試薬の影響によりスランプフローは減少するため、高性能AE減水剤の添加量を調整しスランプフロー 65 ± 5 cmとした場合の空気連行剤添加量と空気量の関係を図-10に示す。液相のイオン強度を増加させることにより、任意の空気量を得るために必要な空気連行剤の添加量が増加した。その結果、試薬無添加の場合と比較して気泡間隔係数の減少はわずかだが、図-11に示すように凍結融解抵抗性は顕著に向上した。このことは、液相イオン強度を増加させることにより3%程度の低空気量域における凍結融解抵抗性を向上できる可能性を示している。また、添加量がそれぞれ K_2SO_4 で0.96(W×%)、

表-4 コンクリート予備試験結果

	空気連行剤添加量 (C×%)	LC		OPC	
		スランプ (cm)	空気量 (%)	スランプ (cm)	空気量 (%)
W/C50% プレーン	0	10.7	1.9	7.8	2.1
	0.003	14.2	3.3	10	3.7
	0.009	17.3	5.9	14	6.4
W/C30% PC-A	0	2.6	2.3	2.1	2.6
	0.003	5.1	4.2	2.1	3.0
W/C30% NS-A	0	10.8	1.8	7.2	2.2
	0.040	15.1	3.9	7.2	2.9

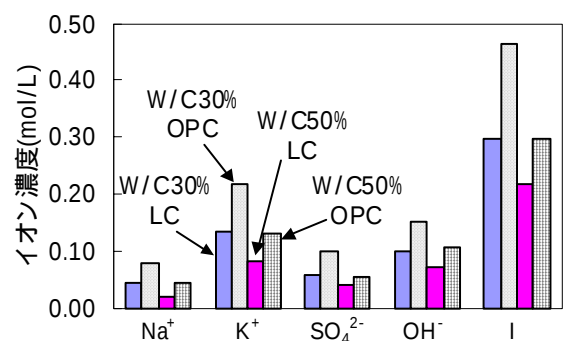


図-9 モルタル液相イオン濃度

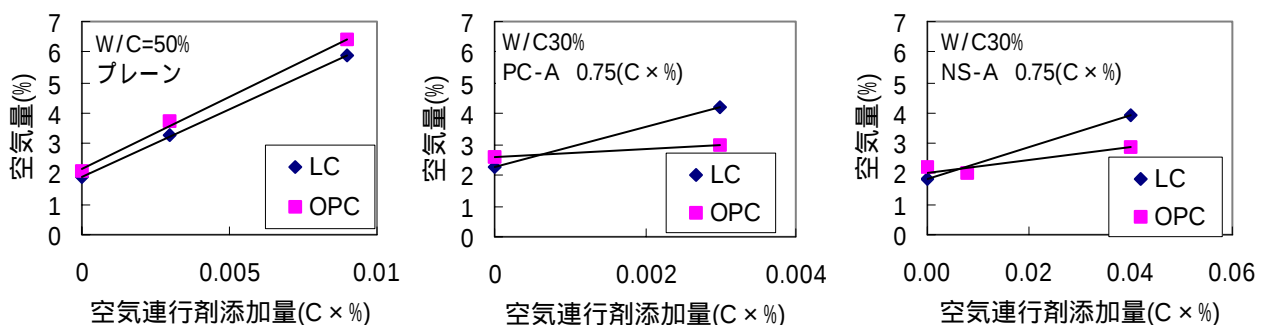


図-8 空気連行剤添加量と空気量の関係(低熱、普通セメント、W/C30,50%、PC-A、NS-A)

表-5 凍結融解試験結果(液相イオン強度の影響)

セメント	添加試薬		液相イオン強度 ^{*1}	PC-A添加量(C×%)	空気連行剤添加量(C×%)	スランブフロー(cm)	空気量(%)	開始時圧縮強度 ^{*2} (N/mm ²)	耐久性指数(M:300)	60%低下サイクル数 ^{*3}	硬化体気泡	
	種類	添加量(W×%)									間隔係数(μm)	空気量(%)
LC	K ₂ SO ₄	-	0.30	1.20	0.003	65.0	3.0	61.4	60	300	371	1.4
		0.96	0.46	1.40	0.003	65.5	3.1	65.3	62	301	435	1.4
		1.92	0.62	1.90	0.009	67.5	3.3	58.6	100	600以上	361	2.1
	NaOH	0.69	0.46	1.80	0.003	69.0	2.4	66.2	-	-	413	1.4
				1.70	0.011	67.3	3.8	61.3	100	600以上	340	1.5

*1 計算値、*2 材齢14日、*3 相対動弾性係数が60%に低下した時のサイクル数

NaOHで0.69(W×%)とした時の液相イオン強度は等しいが、K₂SO₄を用いた場合にはこの添加量では効果が見られなかった。したがって、今後はイオン強度のみでなくイオンの種類に関する詳細な検討が必要である。同時に、気泡間隔係数には顕著な違いが見られずに凍結融解抵抗性が向上した点については、試薬の添加による硬化体の細孔量の変化、液相イオン強度の増加による凝固点降下などの影響が考えられる。この点についても今後検討していく必要がある。なお、本研究において検討した試薬添加による液相イオン強度の調整により、コンクリート中のアルカリ量はNa₂O当量で0.6~1.2kg/m³増加した。したがって、ASRに対しては危険側に作用することを考慮しなくてはならない。

4. まとめ

低熱ポルトランドセメントを用いたW/C30%の高強度コンクリートの凍結融解抵抗性について検討した結果、以下の点が明らかになった。

- (1) 気泡間隔係数が300~400μmをしきい値として凍結融解抵抗性と強度の関係は異なり、気泡間隔係数が大きい場合には強度の増加とともに凍結融解抵抗性が向上する。したがって、3%程度の低空気量領域では試験開始材齢の影響が顕著に現れる。
- (2) 低熱ポルトランドセメントを用いた場合、練混ぜ時の液相イオン強度が比較的低いため、3%程度の低空気量域での気泡間隔係数が普通ポルトランドセメントを用いた場合に比べて大きくなる可能性がある。

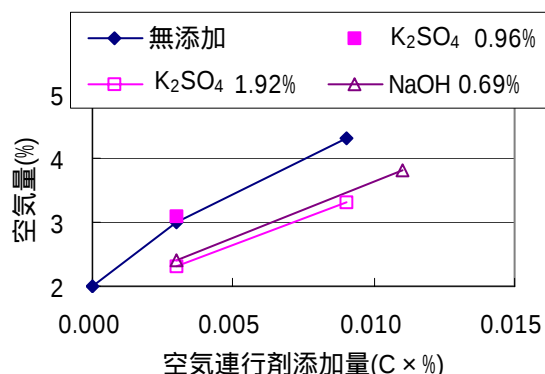


図-10 空気連行剤添加量と空気量の関係(低熱セメント、W/C30%、PC-A、試薬添加)

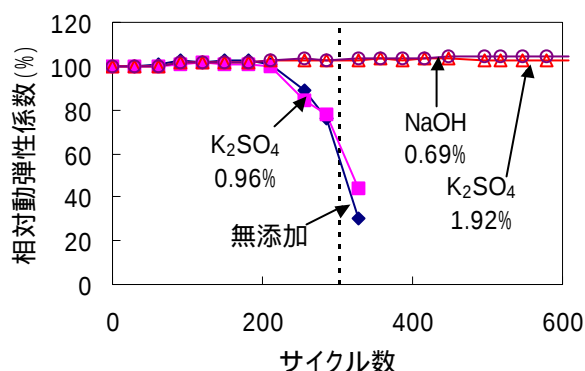


図-11 凍結融解試験結果(低熱セメント、PC-A、試薬添加、試験開始材齢14日)

- (3) 練混ぜ水中の液相イオン強度を増加させることにより低熱ポルトランドセメントの凍結融解抵抗性が向上する。

参考文献

- 1) 佐藤文則ほか：超高性能コンクリートの長期凍結融解抵抗性、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.21, No.2, pp.385-390, 1999
- 2) 三浦律彦ほか：空気量、気泡分布、細孔分布が高強度コンクリートの耐凍結融解性に及ぼす影響、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.12, No.1, pp.679-684, 1990