

論文 中庸熱フライアッシュセメントを用いたコンクリートの耐凍害性に関する研究

坂田 昇^{*1}・橋本 学^{*2}・菅俣 匠^{*3}・緒方 英彦^{*4}

要旨：硬化したコンクリートの気泡組織と耐凍害性に関するデータを分析した結果、凝結過程においてコンクリートの空気量は減少し、この傾向は中庸熱フライアッシュセメント（MF30）を用いた場合により顕著であることを確認した。また、耐凍害性は、硬化コンクリートの空気量および気泡間隔係数との相関は低く、水セメント比 35～60%の範囲では、水セメント比による影響も少ないことが分かった。その一方で、耐凍害性と気泡径 0.15mm 未満の空気量については高い相関があり、気泡径 0.15mm 未満の空気量が多いほど耐凍害性が高い傾向にあることが明らかとなった。

キーワード：中庸熱フライアッシュセメント、空気量、気泡間隔係数、耐凍害性

1. はじめに

近年、寒冷地におけるコンクリートダムにおいて、骨材のポップアウトなど、凍結融解作用によるものと考えられる損傷が多数確認されている^{1),2),3)}。

通常、ダムコンクリートの表面には、耐久性に配慮された外部コンクリートと呼ばれる水セメント比 50%以下のコンクリートが用いられる。その使用材料として、骨材には、近傍で良質な原石山を確保し、良品質なもののみが用いられている。一方、セメントには、温度上昇を抑制する目的で、フライアッシュを 30wt%置換したものが用いられることが一般的である。既往の研究⁴⁾において、フライアッシュを用いたコンクリートは、普通コンクリートに比べて耐凍害性に劣るという報告もあり、コンクリートダムの凍害に対してセメント種類が影響を及ぼしていることが考えられる。コンクリート標準示方書 [ダムコンクリート編]⁵⁾においても、骨材の耐凍害性を評価する際の試験方法として、JIS A 1148「コンクリートの凍結融解試験方法 (A 法)」を適用した普通ポルトランドセメントを用いた仕様が示されており、フライアッシュを用いたコンクリートが耐凍害性に劣る可能性があることを示唆している。

フライアッシュを用いたコンクリートの耐凍害性が普通コンクリートよりも劣る機構として、フライアッシュに含まれる未燃炭素が AE 剤を吸着するために、AE 剤の効果が得られにくく、さらに、連行した空気が経時に伴って減少しやすいこと⁶⁾が考えられる。

また、フライアッシュを用いたコンクリートの場合、凝結が遅れるためブリーディングが増加する傾向にある⁷⁾が、コンクリートの耐凍害性とブリーディングには

相関があり、ブリーディングが多いコンクリートほど耐凍害性が低下する傾向にあることが報告されている⁸⁾。この機構として、ブリーディング中で上昇した気泡の集合、合体などの現象が生じるためという考察が報告されている^{9),10)}。

いずれの理由においても、コンクリートの凝結過程において、凍結融解に伴う水圧を緩和する役割を果たす気泡の量や径の分布が変化するために耐凍害性が低下することが推察される。しかし、これまでに、コンクリートの凝結過程における気泡組織の変化に着眼した研究は、ほとんどされておらず、耐凍害性に及ぼす影響についても明らかにされていない。

本研究では、中庸熱フライアッシュセメントおよび普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートの気泡組織と耐久性指数の相関性について、約 200 データを基に分析し、コンクリートの気泡組織が耐凍害性に及ぼす影響について考察した。

2. 気泡組織測定および凍結融解試験の概要

2.1 コンクリート材料および配合

フレッシュコンクリートの空気量、硬化コンクリートの空気量、気泡間隔係数の測定および凍結融解試験を実施し、これらを併せて 1 データとして合計 193 データを収集した。これらの試験は容量 50l の強制二軸ミキサを用いて、材料投入から 90 秒間練り混ぜ、フレッシュコンクリートの空気量測定の実施後に供試体を作製し、材齢 28 日以降に硬化コンクリートの空気量および気泡間隔係数の測定と、凍結融解試験を行った。使用材料を表-1 に示す。これらのデータ数は、普通ポルトランドセ

*1 鹿島建設（株）土木管理本部 土木技術部長 博士（工学）（正会員）

*2 鹿島建設（株）技術研究所 土木材料グループ 主任研究員 修士（工学）（正会員）

*3 BASF ジャパン（株）事業戦略 技術センター デプティマネージャー 博士（工学）（正会員）

*4 鳥取大学 農学部 生物資源環境学科 准教授 博士（農学）（正会員）

メント（以下、OPCと表記）が126データ、中庸熟フライアッシュセメント（以下、MF30と表記）が67データである。

MF30 およびフライアッシュの物性値は、それぞれ表-2 および表-3 に示すとおりであり、フライアッシュの混入率は30wt%である。使用した細骨材および粗骨材の物性値は、表-4 に示すとおりである。AE 助剤については、セメントの種類によって使い分けており、OPC の場合には、変性ロジン酸化合物系陰イオン界面活性剤を使用し、MF30 の場合には、主として高アルキルカルボン酸系陰イオン界面活性剤を使用して、いくつかのコンクリートには変性ロジン酸化合物系陰イオン界面活性剤を使用した。また、コンクリートの配合条件を表-5 に示す。同表に示すように、水セメント比は35～60%の範囲である。また、空気量は $4.5 \pm 1.5\%$ を目標とし、中庸熟フライアッシュセメントの6データのみ、6.0%から10.5%の範囲内で設定した。取得したデータをセメントについてOPCとMF30の2種類に分類し、分析を行った。

2.2 試験方法

(1) フレッシュコンクリートの空気量測定方法

JIS A 1128-2005「フレッシュコンクリートの空気量の圧力による試験方法—空気室圧力方法」に準じた。

(2) 気泡組織測定方法

ASTM C457-2006「顕微鏡による硬化コンクリートの気泡システムのパラメータと空気量の測定方法」に示されるリニアトラバース法に準じ、硬化後の空気量および気泡間隔係数を算出した。

(3) 凍結融解試験方法

JIS A 1148-A 法-2001「コンクリートの凍結融解試験方法（水中凍結水中融解法）」に準じて、供試体を材齢28日まで $20 \pm 2^\circ\text{C}$ の水槽中で養生した後、試験を開始した。

3. データ分析の結果

3.1 フレッシュ時および硬化後の空気量

表-1 使用材料

種 類	記号	摘 要
普通 ポルトランドセメント	OPC	密度: 3.16g/cm^3 比表面積: $3300\text{cm}^2/\text{g}$
中庸熟フライアッシュ セメント	MF30	密度: $2.84 \sim 2.89\text{g/cm}^3$ 比表面積: $3540 \sim 3840\text{cm}^2/\text{g}$
細骨材	S	表乾密度: $2.53 \sim 2.73\text{g/cm}^3$ 吸水率: $1.40 \sim 2.65\%$
粗骨材（20～5mm）	G	表乾密度: $2.54 \sim 2.79\text{g/cm}^3$ 吸水率: $0.82 \sim 2.54\%$
AE 減水剤	Ad1	リグニンスルホン酸化合物
高性能 AE 減水剤	SP	ポリカルボン酸エーテル系化合物
AE 助剤	Ad2	変性ロジン酸化合物系陰イオン界面活性剤 高アルキルカルボン酸系陰イオン界面活性剤
水	W	河川水、水道水

表-2 MF30 の物理化学試験結果

項 目	単位	規格値	試験成績
密度 ^{*1)}	g/cm^3	—	$2.84 \sim 2.89$
比表面積 ^{*1)}	cm^2/g	2500 以上	$3540 \sim 3840$
凝結 ^{*1)}	水量	%	—
	始発	min	60 以上
	終結	h	10 以下
安定度(パット法) ^{*1)}		良	良
酸化マグネシウム ^{*1)}	%	5.0 以下	$0.59 \sim 0.92$
三酸化硫黄 ^{*1)}	%	3.0 以下	$1.42 \sim 1.89$

*1) JIS R 5213 のフライアッシュセメント C 種に準拠

表-3 フライアッシュの物理化学試験結果

項 目	単位	規格値 ^{*1)}	試験成績
二酸化けい素	%	45.0 以上	$57.0 \sim 64.7$
湿分	%	1.0 以下	$0.1 \sim 0.2$
強熱減量	%	5.0 以下	$1.0 \sim 1.8$
密度	g/cm^3	1.95 以上	$2.25 \sim 2.34$
粉末度	cm^2/g	2500 以上	$3870 \sim 4830$
フロー値比	%	95 以上	$104 \sim 105$
活性度指数 28 日	%	80 以上	$84 \sim 87$
活性度指数 91 日	%	90 以上	$101 \sim 105$
メチレンブルー 吸着量	mg/g	—	$0.27 \sim 0.38$

*1) JIS A 6201 のフライアッシュ II 種に準拠

表-4 細骨材および粗骨材の物性値

項 目	単位	細骨材		粗骨材	
		規格値 ^{*1)}	試験成績	規格値 ^{*1)}	試験成績
絶乾密度	g/cm^3	2.5 以上	$2.51 \sim 2.72$	2.5 以上	$2.52 \sim 2.77$
吸水率	%	3.0 以下	$1.40 \sim 2.65$	3.0 以下	$0.82 \sim 2.54$
単位容積質量	kg/m^3	—	$1.59 \sim 1.66$	—	$1.64 \sim 1.68$
粗粒率	—	—	—	—	$6.52 \sim 6.53$
実積率	%	—	$60.6 \sim 66.2$	—	$57.2 \sim 65.2$
粘土塊量	%	1.0 以下	$0.00 \sim 0.50$	0.25 以下	$0.00 \sim 0.20$
すりへり減量	%	—	—	40.0 以下	—
微粒分量	%	9.0 以下	$0.00 \sim 4.20$	3.0 以下	$0.00 \sim 0.15$
安定性試験	%	10 以下	$1.40 \sim 3.60$	12 以下	$0.30 \sim 7.00$
アルカリシリカ反応性	—	—	無害	—	—
有機不純物	—	—	淡い	—	—
密度 1.95g/cm^3 の液体に浮くもの	%	0.5 以下	$0.00 \sim 0.30$	0.5 以下	—

*1) JIS A 5308 および JIS A 5005 に準拠

表-5 コンクリートの配合条件

セメント種類	粗骨材最大寸法(mm)	W/C (%)	s/a (%)	スランプ (cm)	単位水量 W (kg/m ³)	単位セメント量 C (kg/m ³)
OPC	20	35.0～60.0	31.3～50.8	5.0～21.5	160～194	267～554
MF30	20	44.3～57.0	44.7～54.4	3.0～12.0	151～177	338～391

OPC および MF30 のフレッシュ時と硬化後の空気量の相対度数分布を図-1 に示す。同図より、MF30 については、耐凍害性を確保するために、空気を多量に連行したコンクリートが含まれているため、OPC よりも広い範囲でデータが分布している。また、OPC および MF30 ともに、フレッシュ時よりも硬化後の方が、空気量が少ない傾向が認められており、これは、凝結過程における気泡の消失などによるもの¹⁾と考えられる。

フレッシュ時と硬化後の空気量の増減と、フレッシュコンクリートの空気量との関係を図-2 に示す。

同図より、いずれのセメントについても、フレッシュコンクリートの空気量と、フレッシュ時と硬化後の空気量の増減の間に、明確な相関は認められなかった。OPC については、全体的に、フレッシュ時から硬化後にかけて空気量が減少する傾向にあるものの、1.0%程度増加するデータも存在している。それに対して、MF30 では、若干空気量が増加しているデータもあるが、大部分のデータの空気量が減少する結果であった。また、空気量の実用上の範囲として 4.0～5.5%のデータについて着目したものを図-3 に示す。同図より、増減の平均は OPC の-0.8% に対し、MF30 では-1.3%となり、MF30 の硬化後の空気減少量が多い傾向にあることが分かった。

以上の結果より、MF30 の方が OPC よりも、凝結過程における気泡の安定性に劣る傾向があることが明らかとなった。

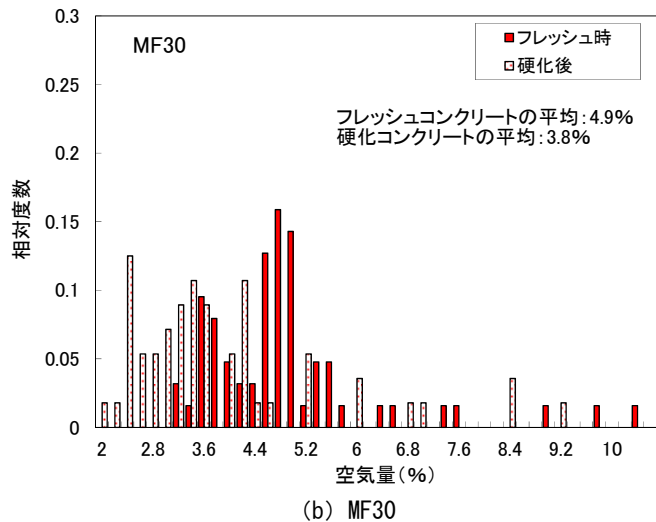
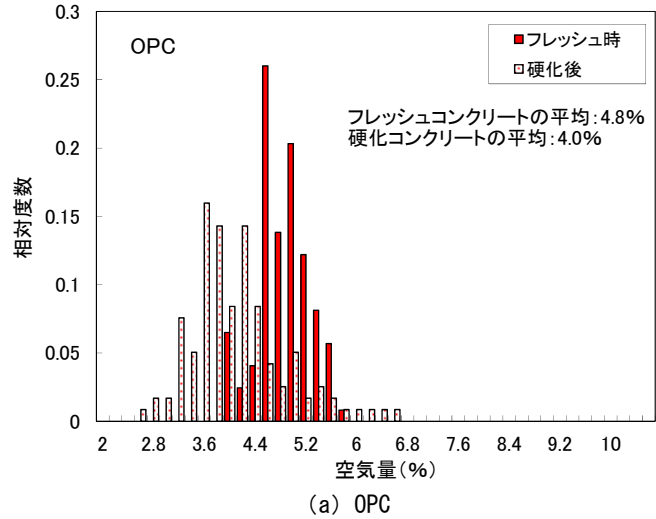


図-1 フレッシュ時と硬化後の空気量の相対度数分布

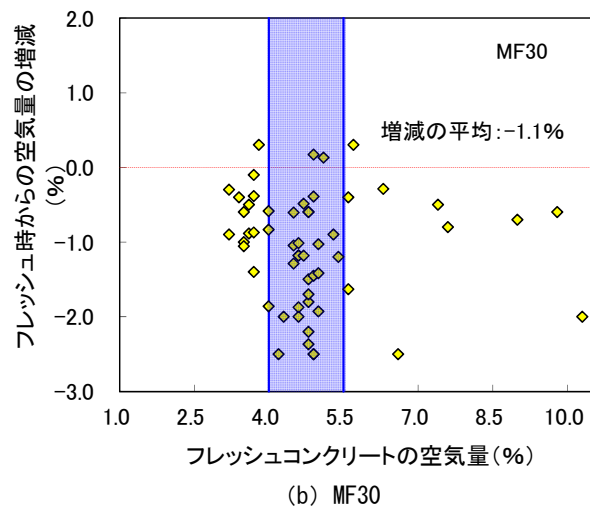
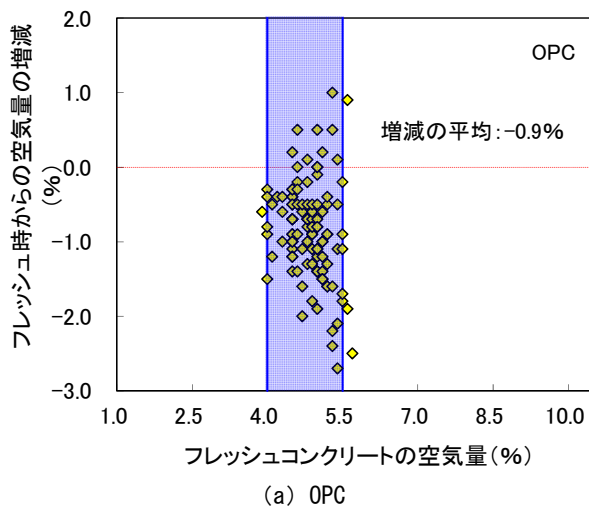


図-2 フレッシュコンクリートの空気量とフレッシュ時から硬化後の空気量の増減の関係

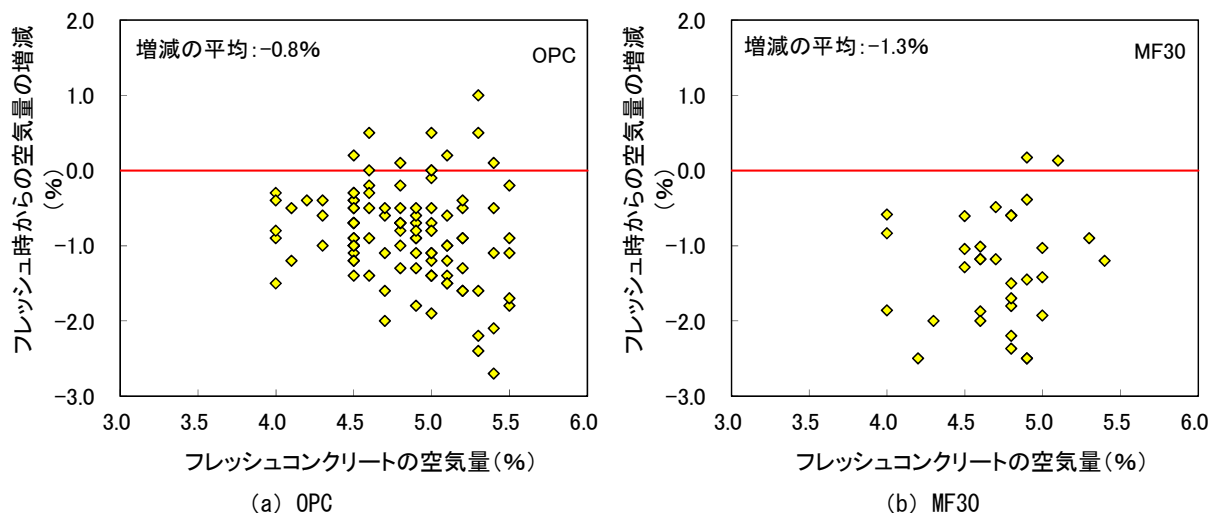


図-3 フレッシュコンクリートの空気量とフレッシュ時から硬化後の空気量の増減の関係
(フレッシュコンクリートの空気量 4.0~5.5%の範囲)

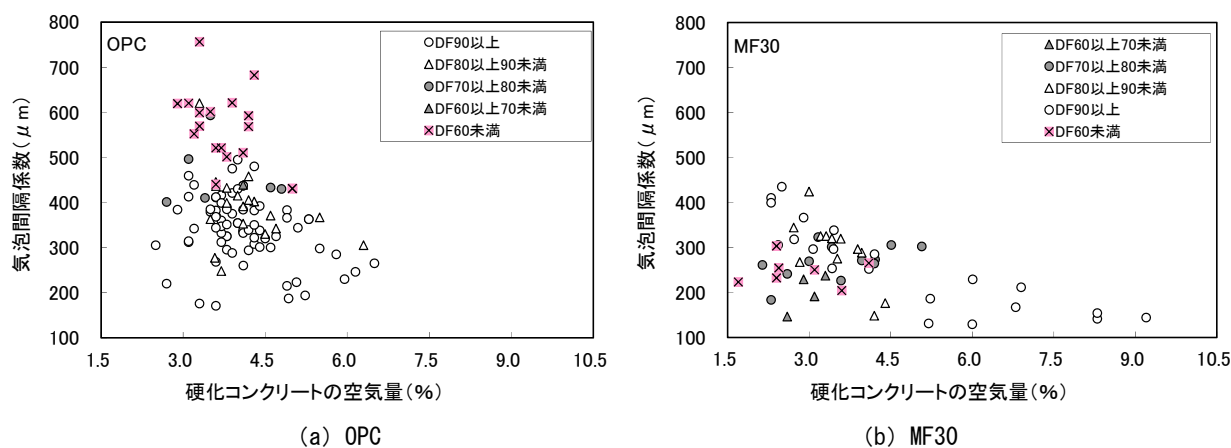


図-4 硬化コンクリートの空気量と気泡間隔係数の関係

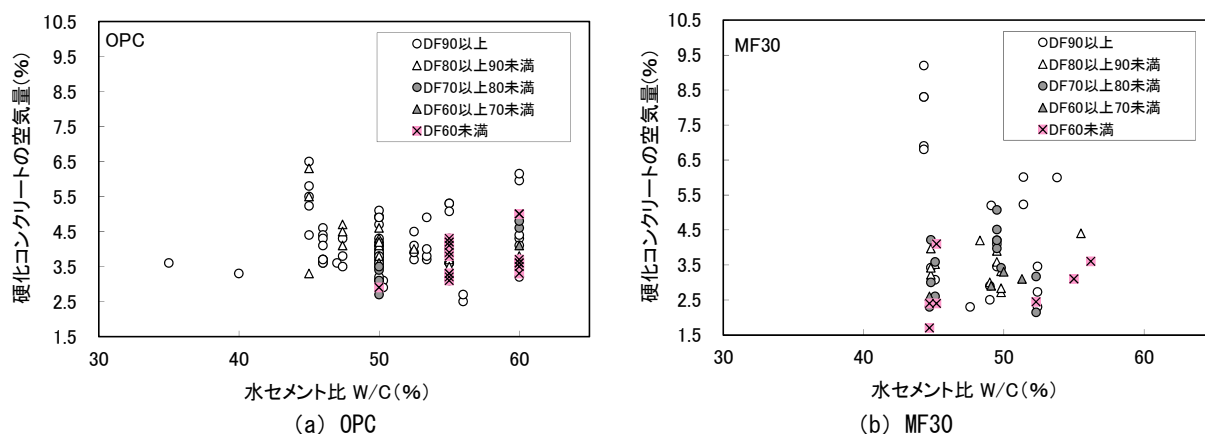


図-5 水セメント比と硬化コンクリートの空気量の関係

3.2 空気量と気泡間隔係数および耐久性指数の関係

硬化コンクリートの空気量と気泡間隔係数の関係を、耐久性指数ごとに分類して図-4に示す。

同図より、OPC および MF30 とも、空気量が 4.5% よりも少ないデータが多く、ばらつきが大きい傾向が認められる。OPC については、硬化コンクリートの空気量が 3.0~6.0% のデータがほとんどであるため、明確な傾向が

得られないが、硬化コンクリートの空気量と気泡間隔係数には相関が低いと考えられる。図-4 から気泡間隔係数が 400μm 以下であれば OPC の場合、耐久性指数が 80 以上となることが認められた。

また、MF30 は硬化コンクリートの空気量が増加するに従って、気泡間隔係数が小さくなる傾向が認められる。一方で、気泡間隔係数と耐久性指数の関係については、

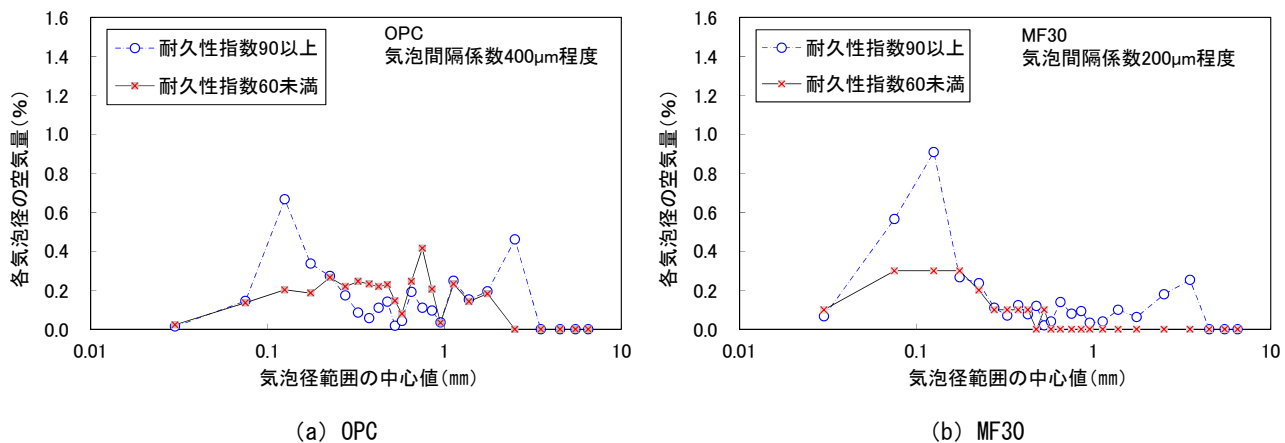


図-6 硬化コンクリートの空気量と気泡間隔係数の関係

200 μ m 程度の気泡間隔係数であっても耐久性指数が 60 未満となるデータが認められることから、既往の研究^{2), 3), 4), 5)}とは合致しない結果となっている。

水セメント比と硬化コンクリートの空気量の関係を耐久性指数ごとに分類して図-5 に示す。コンクリートの耐凍害性はコンクリートの細孔構造に依存しており、水セメント比が大きくなるに従い細孔中に含まれる凍結水が多くなるため、耐凍害性が低下する¹²⁾と考えられている。同図より、耐久性指数 60 未満のデータについて着目したときに OPC および MF30 ともに水セメント比 35～60% の範囲においては、水セメント比との明確な相関は認められなかった。

以上の結果より、硬化コンクリートの空気量が多い方が耐凍害性に優れる傾向があるものの、明確な閾値は存在しない結果であった。

このように、耐凍害性を表す指標として、硬化後の空気量、気泡間隔係数および水セメント比との相関が低いことが明らかとなったことで、より詳細に分析を進めるために、空気量や気泡間隔係数という代表値のみでなく、気泡分布も確認しつつ分析を進めることとした。

3.3 気泡分布と耐久性指数の関係

OPC のデータの中から、気泡間隔係数が 400 μ m 程度で耐久性指数が 90 以上のデータと耐久性指数が 60 未満のデータを抽出し、これらの気泡分布を比較して図-6 に示す。同図より、耐久性指数 90 以上のコンクリートの気泡分布を確認すると、気泡径 0.10～0.15mm の空気量が多いことが確認される。それに比べて、気泡間隔係数が 400 μ m 以上で耐久性指数が 60 未満のコンクリートの気泡分布は、気泡径 0.10～0.15mm の空気量が少なくなることが確認される。MF30 については、気泡間隔係数が 200 μ m 程度で耐久性指数が 90 以上のデータと耐久性指数が 60 未満のデータを抽出した。同図より、耐久性指数 90 以上のコンクリートの気泡分布を確認すると、OPC と同様、気泡径 0.10～0.15mm の空気量が多いことが確認

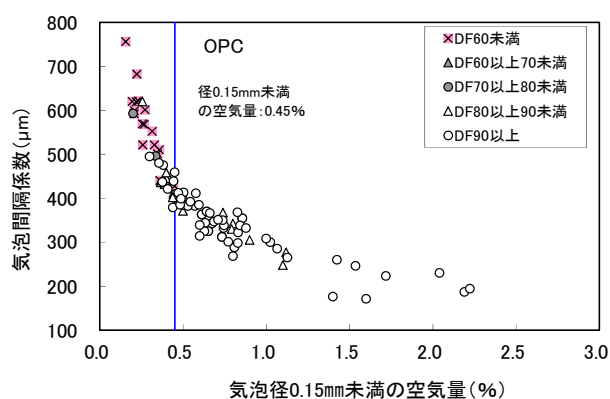
される。それに対して、耐久性指数が 60 未満のコンクリートの気泡分布は、気泡径 0.10～0.15mm の空気量が少なくなることが確認された。このように、気泡分布が大きく異なるにも関わらず、気泡間隔係数が同程度となる理由は、気泡間隔係数が、空気量と気泡比表面積のいずれの影響も受けることによる。すなわち、例えばフライアッシュの気泡安定性が低いことの影響などによって気泡径 0.10mm 前後および 1.0mm 以上の空気量がいずれも減少する場合、空気量の減少と、気泡比表面積の増大の影響が同程度となり、気泡間隔係数が同程度となることがあり得る。このように、気泡間隔係数が同じでも気泡分布が異なり、図-6 により、気泡分布に着眼した結果、気泡径 0.10～0.15mm の空気量と耐久性指数に関係があることが推察された。

そこで、気泡径 0.15mm 未満の空気量の総和と気泡間隔係数の関係を整理し、耐久性指数についてデータを分類した。その結果を図-7 に示す。同図より、OPC および MF30 ともに、耐久性指数 60 以上の耐凍害性を有するための気泡径 0.15mm 未満の空気量の閾値が存在することが明らかとなった。また、その閾値は、セメントの種類によって異なり、OPC の場合は 0.45%以上、MF30 の場合は 1.36%以上であることが分かった。なお、この閾値がセメントの種類によって異なる理由については定かではなく、今後検討を進めたい。

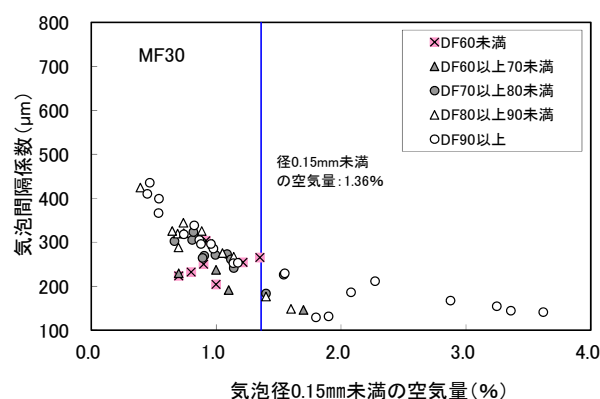
4. まとめ

MF30 を用いたコンクリートの気泡組織と耐凍害性の相関について、約 200 データの分析を行うことで以下のことが明らかとなった。

- (1) OPC および MF30 とも、フレッシュ時よりも硬化後の方が空気量が少なくなり、この傾向は MF30 の場合により顕著である。
- (2) OPC の場合、気泡間隔係数が多いほど耐久性指数が小さくなる傾向にあるが、概して耐凍害性は



(a) OPC



(b) MF30

図-7 気泡径 0.15mm 未満の空気量と気泡間隔係数の関係

硬化コンクリートの空気量および気泡間隔係数との相関が低いことが明らかとなった。

- (3) コンクリートの耐凍害性は OPC および MF30 ともに、水セメント比との明確な相関は認められないことが明らかとなった。
- (4) 気泡径 0.15mm 未満の空気量が多いコンクリートは、耐久性指数が大きくなる。本研究の範囲において、耐久性指数 60 以上の耐凍害性を有するための気泡径 0.15mm 未満の空気量の閾値が存在することが明らかとなった。また、その閾値は、セメントの種類によって異なり、OPC の場合は 0.45%以上、MF30 の場合は 1.36%以上であることが分かった。

参考文献

- 国土交通省 国土技術政策総合研究所：ダム補修事例に関する調査，国土技術政策総合研究所資料，第262号，pp.4-38，2005
- 木下昌樹，鎌形辰男，濱野久美：矢木沢ダム堤体コンクリート調査結果報告，ダム技術，No.215，pp.42-56，2004
- 小田島公一，及川薫，伊藤博，竹内幸紘：遠野ダムの堤体老朽化対策について，大ダム，No.191，pp.27-35，2005
- 長瀧重義，大賀宏行，嶋田久俊：フライアッシュを混和したコンクリートの耐凍害性評価，セメント技術年報，No.41，pp.371-374，1987
- 土木学会：コンクリート標準示方書〔ダムコンクリート編〕，p.50，2007
- 千歩修，劉宏涛：フライアッシュコンクリートの静置による気泡組織・耐凍害性の変化，日本建築学会大会学術講演梗概集，pp.963-964，2004
- 山本隆信，杉山隆文，辻幸和：フライアッシュコンクリートの空気連行性およびブリーディングに影響を及ぼす各種要因，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.20，No.2，pp.97-102，1998
- 庄谷征美，杉田修一，月永洋一：フェロニッケルスラグ細骨材を用いたコンクリートの凍結融解抵抗性に関する研究，材料，Vol.43，No.49，pp.976-982，1994
- 阿波稔，庄谷征美，杉田修一，後藤努：コンクリートの組織構造に及ぼすブリーディングの影響に関する研究，セメント・コンクリート論文集，No.54，pp.195-201，2000
- 坂田昇，菅俣匠，林大介，作榮二郎：コンクリートの凍結融解性に及ぼすブリーディングの影響に関する一考察，コンクリート工学論文集，Vol.23，No.2，pp.59-69，2012
- 坂田昇，菅俣匠，林大介，橋本学：中庸熱フライアッシュセメントを用いたコンクリートの耐凍害性に及ぼす凝結過程の空気量の変化および耐凍害性への影響，コンクリート工学論文集，Vol.22，No.3，pp.47-57，2011
- 山下英俊，堺孝司，佐伯昇：コンクリート構造物の凍害発生要因に関する研究，土木学会論文集，No.602／VI-40，pp.93-105，1998