

# ビーライト系セメントの改質による コンクリートの高性能化

堀 孝司<sup>1</sup>・熊谷 守晃<sup>2</sup>・若杉 伸一<sup>3</sup>・下林 清一<sup>4</sup>

<sup>1</sup>正会員 工博 香川大学教授 工学部安全システム建設工学科 (〒760-8526 香川県高松市幸町 1-1)

<sup>2</sup>正会員 北海道開発局開発土木研究所 材料研究室長 (〒062-0931 札幌市豊平区平岸 1-3)

<sup>3</sup>正会員 日鐵セメント株式会社 研究開発部研究員 (〒050-8510 室蘭市仲町 64)

<sup>4</sup>正会員 日鐵セメント株式会社 研究開発部長 (〒050-8510 室蘭市仲町 64)

次世代の汎用超耐久性コンクリートの開発に向けて、ビーライト系セメントの粒度や鉱物組成の改質を行い、それらを用いたコンクリートの基本特性について広範な検討を行った。その結果、ビーライト系セメントのこのような改質は、従来の系と著しく異なる多様な性能のコンクリートの製造が可能であることが明らかになった。特に、ビーライト系セメントの高微粉末化は、初期強度および長期強度において優れた特性を有し、長期耐久性コンクリート用セメントとして大きな可能性があると思われる。

**Key Words:** *adiabatic temperature rise, belite-based cement, Ca(OH)<sub>2</sub>, carbonation, combined water content, compressive strength, concrete, high performance, porosity, shrinkage*

## 1. まえがき

コンクリート構造物の性能設計実現に向けた検討が、土木学会コンクリート委員会などで進められている。性能設計の利点はいくつか考えられるが<sup>1)</sup>、最も強調されるべきは、設計の自由度が大きくなり、新しい技術の適用が容易になることと、コストパフォーマンスに基づく設計が可能になることである。国内外における現行の設計基準・指針類のほとんどは、仕様規定に近い形態のもの、あるいは性能規定と仕様規定が渾然一体となっているものが多いと言える。土木学会のコンクリート標準示方書・耐震設計編<sup>2)</sup>が唯一性能設計であることを明確にしている。多くの技術者が設計の拠り所としている設計基準・指針類が新技術導入の最も大きな障害となっていることはこれまでしばしば指摘されてきたことである<sup>3)</sup>。すなわち、現行の設計体系の中で十分メリットが発揮できなければ、新しい材料、技術の開発は消極的にならざるを得ない。性能設計の考え方はこれらの障壁を取り除く可能性を有しているのである。また、これまでストックされてきた膨大な土木・建築構造物の維持が今後極めて深刻な問題となることが予測されている。例えば、日本における社会資本の維持・更新費は、新設改良費の伸び率を0%とした場合、

2010年には公共投資額の70%を超えるとする試算がある<sup>4)</sup>。したがって、今後コストパフォーマンスの観点極めて重要となるが、一つのポイントは、社会基盤の長寿命化により社会的な投資のバランスを図ることである。社会基盤の長寿命化は、地球環境問題の観点からも重要となる。何れにしても、これらを現実のものにするためには、合理的な設計の枠組みを構築しなければならない。われわれは今、将来の社会資本整備の在り方を根源的に見直し、必要な技術開発を進めなければならない時代の大転換期にいると言える。

近代セメントがイギリスの J. Aspdin によって発明されて以来、約 170 年間、人類はこの建設材料を用いて膨大な社会資本整備を行ってきた。より原始的な形態でのセメントが、紀元前 7000 年前に既に用いられていたことが明らかにされており<sup>5)</sup>、この材料が如何に優れた性能を有しているかが理解される。セメントが、その時代時代の社会システムを支える構造物の建設に極めて重要な役割を果たしてきたことは改めて述べるまでもない。

1997年の日本におけるセメント製造量は、9500万トンにも上る。これまで、セメント産業は、装置産業として小品種大量生産を基本として生産活動を行ってきた。このことは、見方を変えれば、われわれはセメントの極めて限られた性能を利用してきた

に過ぎないことを意味する。

コンクリートは、長い間、一見して感じられるその堅牢性から耐久性に優れた材料として認識されていたが、コンクリート構造物の増加と共に実際には長期に亘って耐久性を確保することは必ずしも容易ではないことが明らかになってきた。これまで、コンクリート構造物の設計体系は、強度を中心としたものになっていたことから、セメントの性能としては初期の強度発現が重要視されてきた。その結果、セメントの粉末度を大きくしたり、あるいは  $C_3S$  の量を増加させることが一つの技術革新とみなされてきたと言えよう。1987年のイギリスにおける調査<sup>6)</sup>によって、1970年に立方体供試体強度  $C33(33N/mm^2)$  を得るためには、セメント量が  $350kg/m^3$  で水セメント比が 50%であったものが、1984年には同じ強度を得るためにセメント量は  $310kg/m^3$  に減少し水セメント比が 57%に増大していたことが明らかにされた。これは主としてセメント中の  $C_3S$  の増大によると考えられるが、このようなセメントの特性の変化がコンクリート構造物の耐久性の問題に大きく影響するであろうことが指摘されている<sup>7)</sup>。

コンクリートの品質は、セメントの化学反応および外的な荷重・環境作用によって長期的に変化していることは明らかであるが、それらを評価した研究は極めて少ない。そのような中で、北海道開発局で行われてきたコンクリートの小樽百年耐久性試験は、コンクリートの長期挙動に関する連続的な試験としては世界最長である。この試験は、1896年に廣井勇によって始められた。堺・下林ら<sup>8)</sup>は、これらの継続試験の結果とモルタル供試体および現存する防波堤コンクリートに関して種々の分析を行ない、①モルタルブリケットの長期にわたる抗張力の増加は、セメントが粗粒であることによる水和反応の持続および火山灰のポゾラン反応効果であること、②防波堤コンクリートは、表層 50-100mm 程度まで海水の影響を受けていることなどを明らかにした。そして総合評価として、コンクリートは然るべき品質が確保されていればかなり過酷な環境下においても1世紀程度は極めて健全な状態で利用可能であると結論すると共に、コンクリートの真に長期的な耐久性を考えるためには今後セメントの形態と鉱物組成に関する検討が必要であることを指摘した。このように、小樽百年耐久性試験は、われわれにセメントの性能を今一度根本的に見直す機会を与えてくれたと言える。

著者らは、これまで高炉スラグ高微粉末を用いて従来のコンクリートと全く異なる性能を有する低発熱高強度コンクリートを実現し、コンクリートの技術においても開拓されるべき未知の領域がまだ存在することを示した<sup>9)</sup>。この研究では、発熱を抑制す

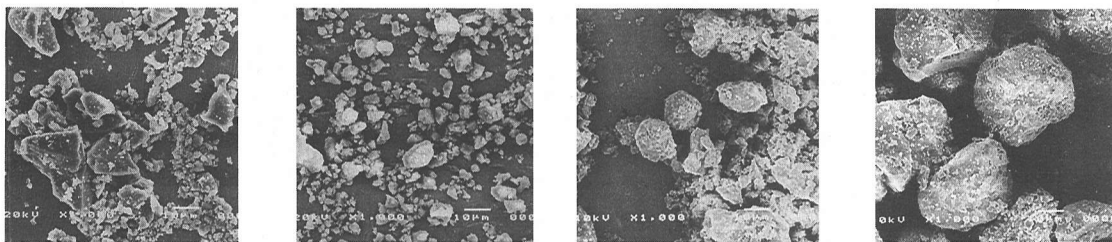
るために低熱タイプのセメント、すなわちビーライト系セメントを用いたが、前述した小樽防波堤コンクリートで用いられたセメントもこのタイプのセメントであったことが推察される。

従来のコンクリートの耐久性能を大きく越える次世代の汎用超耐久性コンクリートを開発するためには、まず、存在するセメントの製造・粉砕技術および高性能(AE)減水剤を用いたコンクリートの性能の限界を明らかにすることが極めて重要となる。そこで、本研究では、小樽コンクリートから得られた教訓と前述した様々な社会的、技術的状況を考慮して、ビーライト系セメントに着目した。これまで、ビーライト系セメントを用いた高性能コンクリートの研究は多数なされてきた<sup>10), 11)</sup>。しかし、これらの研究で用いられたセメントはいずれも粉末度が  $3000 \sim 4000cm^2/g$  程度であり、ビーライトセメントの粒度構成に着目した研究報告はみあたらない。本研究は、このセメントが本来有するであろう多様な性能を明らかにするために、その粒度や鉱物組成の改質を行い、それらがコンクリートの基本特性にどう影響するかについて広範な検討を行うことにした。本研究は、今後要求されるであろうセメントの高性能化に関する基礎的な研究であり、コンクリート技術の革新に向けた第一歩となることを強く意識したものである。

## 2. 実験概要

### (1) 使用材料

セメントは、ビーライト系ポルトランドセメント(以後、ビーライトセメントと略記)および普通ポルトランドセメント(以後、普通セメントと略記)を用いた。ビーライトセメントは、まず2種類の粉砕ミルと気流分級機を用いて、微粉(LH)、中間粉(LM)、および粗粉(LC)に分級した。写真-1(a)~(d)は、普通セメントおよびビーライトセメントの微粉、中間粉および粗粉の顕微鏡写真である。普通セメントが角張っているのに対して、ビーライトセメントは全体に丸みを帯びていることがわかる。表-1および表-2に、各セメントの物理的性質および化学成分・鉱物組成を示す。ビーライトセメントは、更に各粒群を適当に組み合わせる10種類のセメントを製造した。図-1に、各セメントの粒度分布を示す。また、図-2(a)~(k)は、各セメントにおける各鉱物組成の粒径別体積割合の関係を表示したものである。この図は、LC, LM, LH および OPC をそれぞれ1~5群に分級後、各粒群の粒度分布と鉱物組成を測定し、それらの結果を重ね合わせることにより求めたものである。LC:LM:LHの質量比が0:0:10を



(a) 普通セメント (b) ビーライトセメント微粉 (c) ビーライトセメント中間粉 (d) ビーライトセメント粗粉

写真-1 セメントの顕微鏡写真

表-1 セメントの物理的性質

セメントの種類 (記号)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	凝 結			圧 縮 強 度 (N/mm <sup>2</sup> )				水 和 熱 (J/g)		
			水量 (%)	始発 (h-m)	終結 (h-m)	3 日	7 日	28 日	91 日	7 日	28 日	91 日
高ビーライトポルト 粗粉 (LC)	3.29	1020	—	—	—	0.9	1.4	3.8	13.5	103	138	184
高ビーライトポルト 中間粉 (LM)	3.25	3780	27.4	5-15	4-15	6.2	8.4	30.3	51.4	223	283	323
高ビーライトポルト 微粉 (LH)	3.24	6410	32.0	6-45	7-55	9.5	13.7	47.9	53.3	268	335	371
普通ポルト (OPC)	3.19	3300	27.0	2-35	4-05	15.6	23.3	42.2	—	310	377	—

表-2 セメントの化学成分および鉱物組成

セメントの種類 (記号)	化 学 成 分 (%)							鉱 物 組 成 (%)			
	igloss	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>	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
高ビーライトポルト 粗粉 (LC)	0.3	25.7	3.7	4.3	61.4	2.1	1.8	18	60	3	13
高ビーライトポルト 中間粉 (LM)	0.6	24.6	3.5	4.0	61.8	1.9	2.6	28	50	3	12
高ビーライトポルト 微粉 (LH)	0.3	25.2	3.6	3.9	61.8	1.9	1.9	25	54	3	12
普通ポルト (OPC)	0.3	21.3	5.0	3.1	65.3	2.1	2.1	58	18	8	10

表-3 細骨材試験結果

種別	比重	吸水率 (%)	単位容積質量 (kg/m <sup>3</sup> )	微粒分量 (%)	有 機 不純物	安定性試験 損失量 (%)	塩分含有 量 (%)	粒 度 分 布 (通 過 率 %)						粗粒率
								5.0	2.5	1.2	0.6	0.3	0.15	
登別産 陸砂	2.72	1.41	1810	0.25	合格	0.7	0.001	100	84	66	51	23	4	2.72

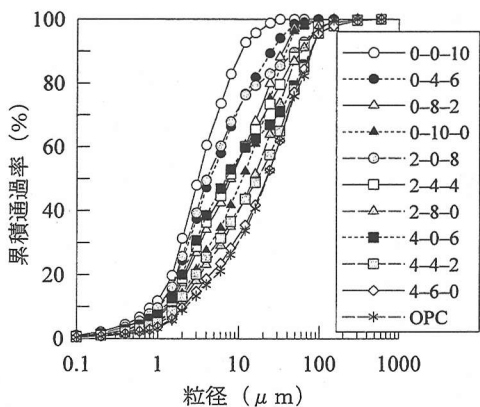


図-1 セメントの粒度分布

表わすセメント 0-0-10 の粒径分布における C<sub>2</sub>S は細粒側にあり、セメント 2-8-0 あるいは 4-6-0 のそれは粗粒側に大きくシフトしている。

骨材は、登別産の陸砂と白老産の砕石を用いた。表-3 および表-4 に、細骨材および粗骨材の各種試験結果を示す。

高性能 AE 減水剤として、カルボキシル基、特殊グラフト基、およびスルホン酸基を含有する水溶性共重合体を主成分とするものをセメントの分散性に応じて2種類用いた。合わせて、空気量調節のための AE 助剤を用いた。なお、高性能 AE 減水剤は、コンクリートが材料分離を起こさない範囲で最大量を用いた。

表-4 粗骨材試験結果

種別	粗骨材最大寸法 (mm)	比重	吸水率 (%)	単位容積質量 (kg/m <sup>3</sup> )	実績率 (%)	微粒分量 (%)	すりへり損失量 (%)	安定性試験損失量 (%)	粒度分布 (通過率%)						粗粒率
									40	25	20	15	10	5	
白老産 碎石	25	2.69	1.83	1560	59.4	0.35	21.3	1.4	100	95	82	65	34	0	6.84

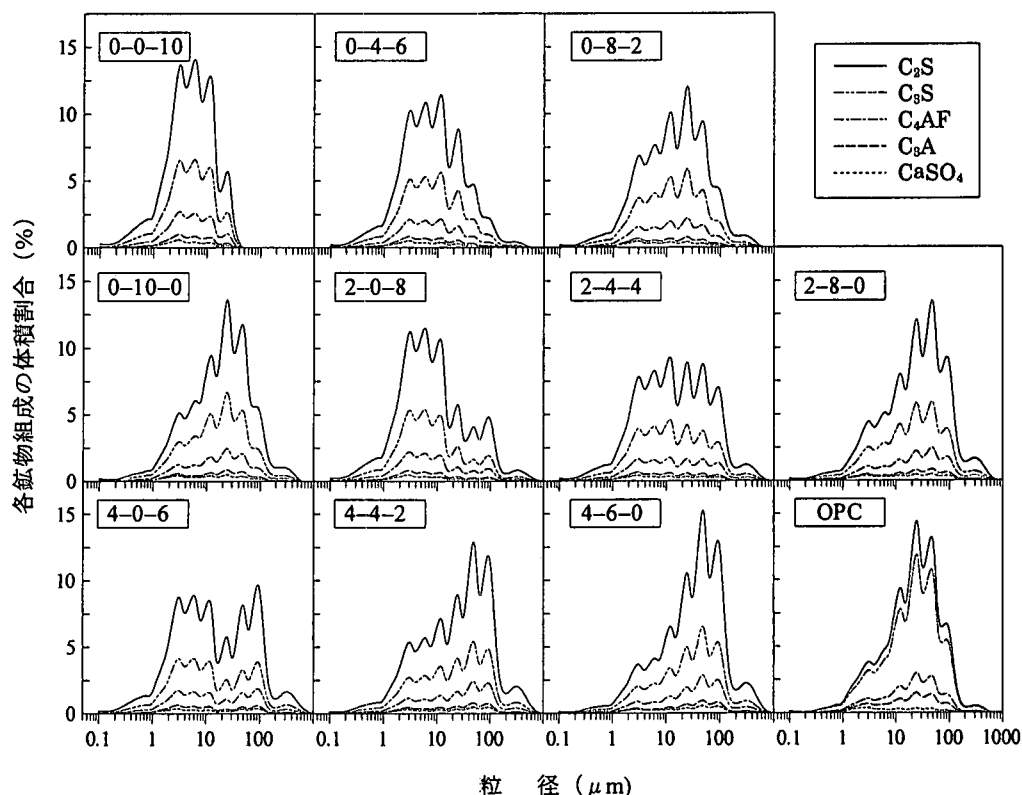


図-2 各鉱物組成の粒径別体積割合

(2) コンクリートの製造および配合

コンクリートの練混ぜは、容量 55ℓ の 2 軸強制練りミキサーを用いた。練混ぜは、最初にセメントと細骨材を 60 秒間、次に水と混和材を加えて 180 秒間、最後に粗骨材を加えて 180 秒間行った。

コンクリートの目標スランプおよび目標空気量は、それぞれ 8±1cm および 3.5±1% とした。コンクリートの練混ぜ温度は 20℃ とし、養生は供試体作製後 1 日湿気養生し、脱型の後所定の材齢まで水中養生を行った。

表-5 に、コンクリートの配合を示す。水セメント比(w/c)の標準は 30% とした。また、水セメント比の影響を検討するために、LC:LM:LH の質量比が 20:40:40 の場合についてのみ、22%, 35%, 40% をも考慮した。比較的小さな水セメント比に限定したのは、コンクリートの性能の限界を明らかにするため

である。

(3) 検討項目

a) 単位水量

単位水量に及ぼすセメントの種類の影響について検討した。

b) 凝結時間

凝結時間に及ぼすセメントの種類および水セメント比の影響について検討した。

c) 圧縮強度

圧縮強度試験は、φ10×20cm の供試体を用い、JIS A1108-1993 に準拠して行った。試験材齢は、1 日、3 日、7 日、28 日、91 日、6 ヶ月、1 年とした。

d) 断熱温度上昇

断熱温度上昇試験の供試体寸法は φ30×30cm であり、試験装置は空気循環式のものを用いた。

表-5 コンクリートの配合

配合番号	セメントの各粒群の割合 (%)				水セメント比 w/c (%)	細骨材率 s/a (%)	SPの種類	SP添加量 (%)	単 位 量 (kg/m <sup>3</sup> )					
	LC	LM	LH	OPC					W	C	S	G	SP (kg)	AE助剤 (ml)
1	0	0	100	0	30	44	HP-11	1.00	106	353	898	1130	3.53	21.1
2	0	40	60	0			HP-11	0.90	107	357	901	1126	3.21	17.9
3	0	80	20	0			HP-11	0.80	112	373	883	1111	2.98	16.8
4	0	100	0	0			HP-11	0.75	114	380	879	1105	2.85	17.1
5	20	0	80	0			HP-11	0.80	109	363	891	1121	2.90	9.1
6	20	40	40	0			HP-11	0.70	112	373	883	1111	2.61	9.3
7	20	80	0	0			HP-11	0.50	124	413	855	1076	2.07	8.3
8	40	0	60	0			HP-11	0.70	112	373	885	1114	2.61	7.5
9	40	40	20	0			HP-8	0.60	123	410	857	1079	2.46	2.5
10	40	60	0	0			HP-8	0.50	136	453	826	1039	2.27	3.2
11					40	46	HP-8	0.90	124	310	934	1084	2.79	9.3
12	20	40	40	0	35	45	HP-11	0.75	119	340	907	1096	2.55	3.4
13					22	44	HP-11	0.90	103	468	859	1081	4.21	65.5
14	0	0	0	100	30	44	HP-11	0.60	122	407	856	1077	2.44	20.4

\* SP : 高性能 AE 減水剤

e) 細孔構造

コンクリート中のセメントペースト硬化体の細孔分布の測定は水銀圧入法により行った。測定に用いた試料は、供試体内部のコンクリートを 5~2.5mm になるように破碎およびふるい分けし、アセトン中で 20 分間攪拌、洗浄した後 D-dry で 7 日間乾燥させて作製した。

f) 結合水量

コンクリート中のセメントペースト硬化体の結合水量は、20℃と 800℃の質量変化率を測定する熱質量分析により求めた。なお、試料は D-dry で 7 日間乾燥させたものを用いた。

g) Ca(OH)<sub>2</sub>量

コンクリート中のセメントペースト硬化体の Ca(OH)<sub>2</sub>量は、熱質量分析(TG)、すなわち 450℃付近の減量より求めた。

h) セメントの各鉱物の反応率

セメント鉱物の反応率は、粉末 X 線回折(XRD)により決定した。まずコンクリートからモルタル部を採取し、アセトン中で 20 分間攪拌、洗浄した後 D-dry で 1 週間乾燥させ、これを鉄乳鉢で軽く粉碎し、75 μm 以下の粉末を採取する。次に、この粉末に標準物質として MgO を 10%添加し、振動ミルで 60 秒間粉碎し、これを水和セメントのための測定試料とした。未水和セメントも同様に粉碎し試料とした。

XRD 測定結果から各ピーク強度を求める。その際、各ピーク強度は、結合水量と insol の影響を補正し、セメントのみの強度であるとみなした。各セ

メント鉱物の反応率は次式で算定した。

$$\text{反応率} = (A_0 - A_1) / A_0$$

ここで、A<sub>0</sub> : 未水和セメント鉱物のピーク強度

A<sub>1</sub> : 水和セメント中の未水和鉱物のピーク強度

なお、反応率の算定に XRD 測定曲線で囲まれる面積の比をとる考え方もあるが<sup>1,2)</sup>、曲線のすその範囲のとり方により値が大きく異なることが考えられることから、ここではピーク強度で評価することにした。しかし、この方法は、初期材齢において水和が少ない場合誤差が大きくなる。なお、XRD による未水和セメント鉱物の定量化は細骨材の影響により困難であるとする指摘もあるが<sup>1,3)</sup>、ここではこの方法によった。

細孔構造、結合水量、Ca(OH)<sub>2</sub>量、および反応率の試験材齢は 3 日、7 日、28 日、91 日、6 ヶ月、1 年とした。それぞれの測定はすべて 2 回ずつおこなった。

i) 乾燥および自己収縮

コンクリートの乾燥収縮ひずみの測定は、10×10×40cm の供試体を用いて、コンパレータにより行った。自己収縮ひずみに関する試験は、高流動コンクリートの自己収縮試験方法<sup>1,4)</sup>によった。何れも温度 20℃および相対湿度 60%の環境下で行った。

j) 炭酸化

コンクリートの炭酸化促進試験は、φ 10×20cm の供試体を用いて、温度 30℃、相対湿度 60%、および CO<sub>2</sub> 濃度 10%の環境下で行った。炭酸化深さ

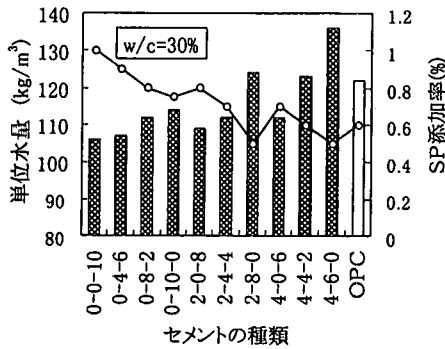


図-3 単位水量に及ぼすセメントの種類の影響

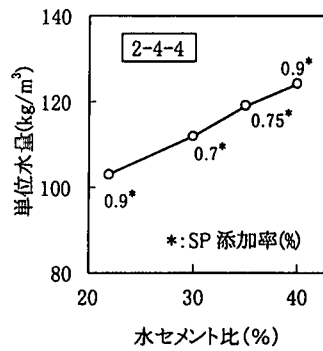


図-4 単位水量に及ぼす水セメント比の影響

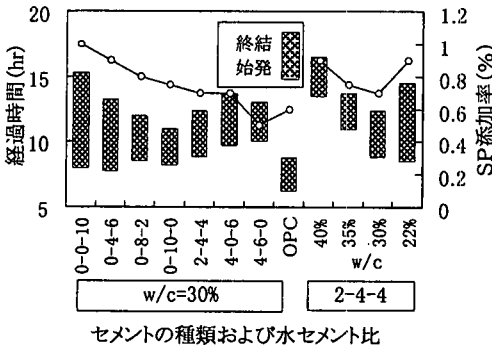


図-5 凝結時間に及ぼすセメントの種類および水セメント比の影響

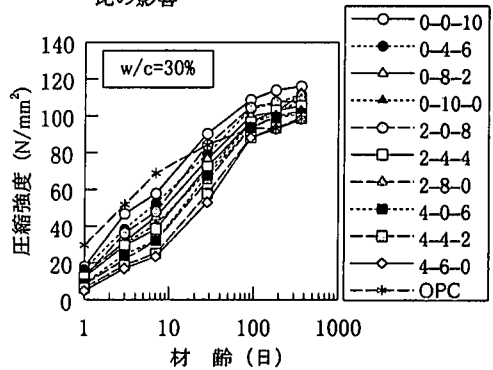


図-6 圧縮強度に及ぼすセメントの種類の影響

は、フェノールフタレイン溶液により所定の材齢で測定した。

著しく影響される。換言すれば、これらの要因がコンクリートの性能に直接影響するのである。

### 3. 実験結果および考察

#### (1) 単位水量

図-3は、単位水量に及ぼすセメントの種類の影響を示す。この結果から、微粉の割合が多くなると、高性能 AE 減水剤の添加量が増大し、それに伴い単位水量が減少することが分かる。最も微粉の割合の多いセメントと最も粗粉の割合の多いセメントを用いたコンクリートでは単位水量に  $30\text{kg/m}^3$  の差が発生している。図-4は、セメント 2-4-4 を用いた場合の、高性能 AE 減水剤を材料分離を起こさない範囲で添加した条件下での、単位水量に及ぼす水セメント比の影響を示す。単位水量は、水セメントの低下と共に減少し、その差は最大で  $21\text{kg/m}^3$  となった。

このように、単位水量はセメントの形態、すなわち粒度分布や粒子の形状あるいは表面状態およびそれらと密接に関係する高性能 AE 減水剤の添加量に

#### (2) 凝結時間

図-5は、凝結時間に及ぼすセメントの種類および水セメント比の影響を示す。凝結時間は、高性能 AE 減水剤の添加量と粉末度に影響される。微粉の割合が多いセメントの場合には、始発が早く、高性能 AE 減水剤使用量の減少と共に終結が早まる傾向がある。また、粗粉の割合が多いセメントの場合には、始発が遅れる傾向がある。また、水セメント比の増加は始発を著しく遅らせる結果となった。

#### (3) 圧縮強度

図-6は、コンクリートの圧縮強度に及ぼすセメントの種類の影響を示す。普通セメントを用いた場合、他のセメントと比べて初期強度は大きい、材齢 28 日前より強度発現の増加率は低下している。これに対して、ビーライトセメントで微粉の割合が最も多い場合には、材齢 91 日までほぼ直線的な強度増加が見られ、材齢 28 日では普通セメントを用いた場合の強度より大きな強度発現となった。また、

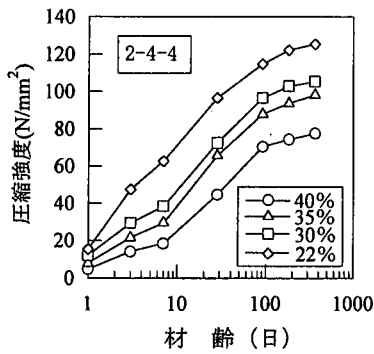


図-7 圧縮強度に及ぼす水セメント比の影響

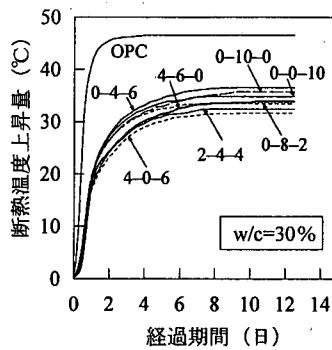


図-8 断熱温度上昇量に及ぼすセメントの種類の影響

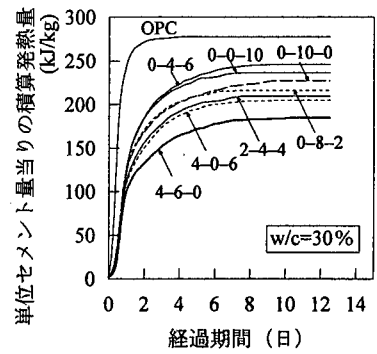


図-9 単位セメント量当たりの積算発熱量に及ぼすセメントの種類の影響

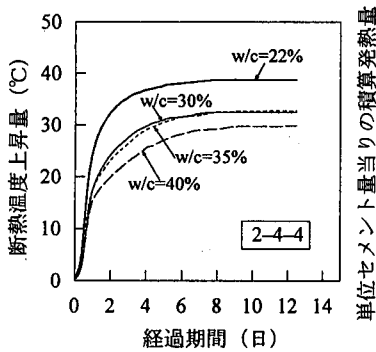


図-10 断熱温度上昇量に及ぼす水セメント比の影響

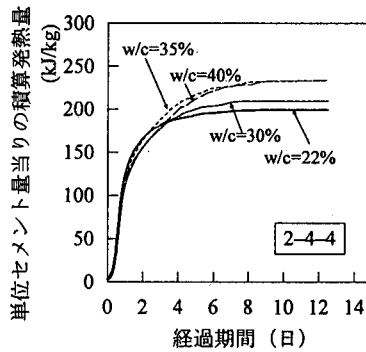


図-11 単位セメント量当たりの積算発熱量に及ぼす水セメント比の影響

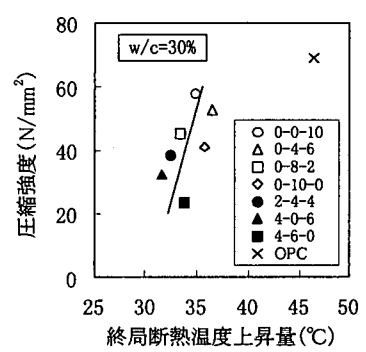


図-12 圧縮強度と終局断熱温度上昇量の関係におけるセメントの種類の影響

粗粉の割合が最も多い場合、初期材齢における強度発現は遅れるが、徐々に回復し、材齢 182 日では普通セメントを用いた場合とほぼ同じ強度となった。

図-6 から、ビーライトセメントを用いた場合、材齢 28 日で約  $37\text{N/mm}^2$  もの圧縮強度差が発生することがわかる。このことは、ビーライトセメントの粒度および鉱物組成を改質することにより多様な性能のコンクリートを製造することができることを意味する。

図-7 は、コンクリートの圧縮強度に及ぼす水セメント比の影響を示す。水セメント比を低減することで圧縮強度を著しく増加させることができる。水セメント比が 22% の場合には、微粉の割合が最も多い場合より大きな強度発現となった。このように、様々な特質を有するセメントと水セメントの組合せによって、コンクリートの圧縮強度特性は極めて大きな範囲で変化することが明らかになった。

#### (4) 断熱温度上昇量

図-8 は、断熱温度上昇量に及ぼすセメントの種

類の影響を示す。ビーライトセメントの断熱温度上昇量は、普通セメントと比べて  $10^\circ\text{C}$  前後低い、セメントの粉末度の影響は明確ではない。これは、各コンクリートにおいてセメント量が異なることによると考えられる。そこで、単位セメント量当たりの積算発熱量を算定した。図-9 からわかるように、全体として、微粉の割合が多い場合の発熱量は大きく、粗粉の割合が多いものは小さな発熱量となっている。この結果は、微粉の割合が大きな場合に大きな強度発現となることに対応している。

図-10 は、断熱温度上昇量に及ぼす水セメント比の影響を示す。水セメント比の減少と共に、断熱温度上昇量は増加する傾向となった。しかしながら、図-11 に示すように、単位セメント量当たりの積算発熱量は、水セメント比が小さい程小さなものとなった。

#### (5) 圧縮強度と断熱温度上昇量の関係

図-12 および図-13 は、材齢 7 日における圧縮強度と終局断熱温度上昇量の関係におけるセメント

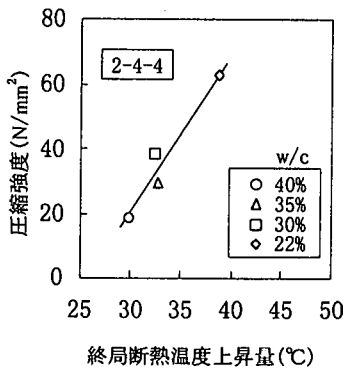


図-13 圧縮強度と終局断熱温度上昇量の関係における水セメント比の影響

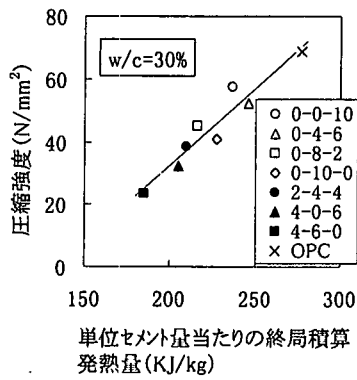


図-14 圧縮強度と単位セメント量当たりの終局積算発熱量の関係におけるセメントの種類の影響

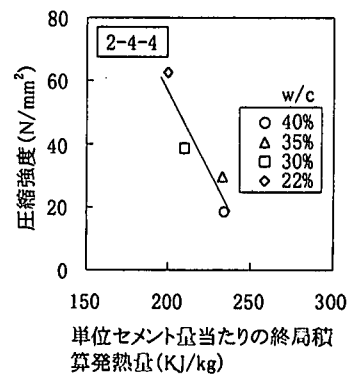


図-15 圧縮強度と単位セメント量当たりの終局積算発熱量の関係における水セメント比の影響

の種類と水セメント比の影響を示す。なお、種々の材齢での相関について検討したが、材齢7日が最も相関が高かった。また、材齢7日までの断熱積算温度から強度を推定して検討したが、標準養生の場合と較べてその相関に大きな違いはなかった。このことから、ここでは標準養生の7日で評価した。何れの場合も、圧縮強度の増加は終局断熱温度上昇量の増加を伴うことを示している。しかし、図-12から、普通セメントとビーライトセメントはコンクリートの強度発熱特性が全く異なる系であることがわかる。

図-14および図-15は、材齢7日における圧縮強度と単位セメント量当たりの積算発熱量の関係におけるセメントの種類と水セメント比の影響を示す。前者について見れば、この関係は普通セメントも含めてほぼ直線的に変化している。このことは、少なくとも材齢7日強度では、圧縮強度はセメントの種類の影響は少なく、単位セメント量当たりの積算発熱量で決まることを意味している。また、水セメント比の影響については、水セメント比の増加と共に単位セメント量当たりの積算発熱量は大きくなるが、圧縮強度は低下する傾向となっている。これは、一般にセメント量が多くなる、水セメント比の小さな場合、結果として少ないセメントの水和でより大きな圧縮強度が得られることを示している。

#### (6) 細孔構造

図-16および図-17は、それぞれ微粉および粗粉の割合の多いセメントを用いたコンクリートの細孔径分布を示す。何れの場合も、材齢の増加と共に細孔容積が減少し、かつ細孔径分布が細孔の小さな方へシフトしている。図-18は、各セメントを用いたコンクリートの細孔径分布における材齢の影響

を示す。また、図-19は、コンクリートの細孔分布に及ぼす水セメント比の影響を示す。これらの細孔径分布の変化は、前述した強度発現特性に対応するものである。

コンクリートの細孔構造は、その強度と密接な関係がある。著者らは、高炉スラグ高微粉末を用いた低発熱高強度コンクリートの細孔構造について検討し<sup>9)</sup>、細孔径5nm~2μmの範囲の細孔容積が圧縮強度とよい相関があることを明らかにした。本研究においても、圧縮強度と細孔容積との関係について広範囲に検討したが、ここでも細孔径5nm~2μmの範囲の細孔容積が圧縮強度と最もよい相関があった。図-20に、圧縮強度と細孔容積の関係を示す。細孔容積が減少するとそれに比例して圧縮強度は増加するが、細孔容積が小さくなると圧縮強度の増加率が大きくなる傾向がある。図-21は、圧縮強度と細孔容積の関係における水セメント比の影響を示したものである。基本的には図-20とほぼ同じ関係にあるが、水セメント比が22%の場合、細孔容積の減少に対する圧縮強度の増加率は著しく大きくなる。

#### (7) 結合水量

図-22は、結合水量の経時的変化を示す。材齢3日においてはセメントの種類によって結合水量に大きな違いがあり、普通セメントを用いた場合に最も大きくなっている。しかし、材齢91日以降ではその差は小さい。図-23は、結合水量の経時変化における水セメント比の影響を示す。水セメント比が40%の場合には、材齢の増加と共に結合水量が増加しているが、水セメントが22%の場合、その増加率および結合水量は水セメントが40%の場合と比べて小さなものとなっている。図-24および図-25



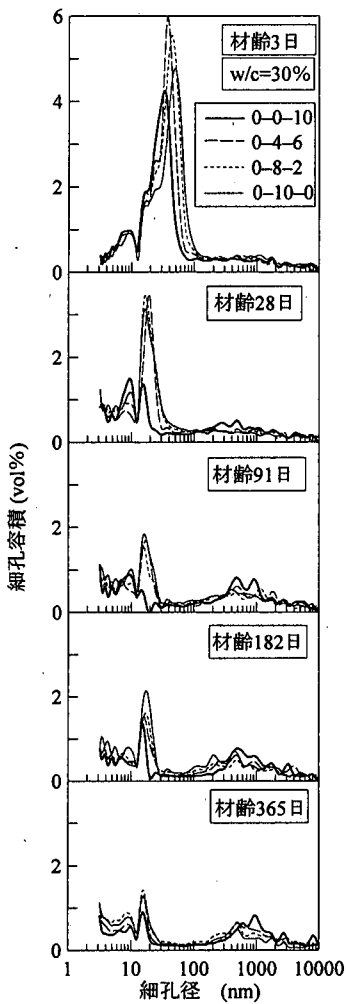


図-16 微粉の割合の多いセメントを用いたコンクリートの細孔径分布

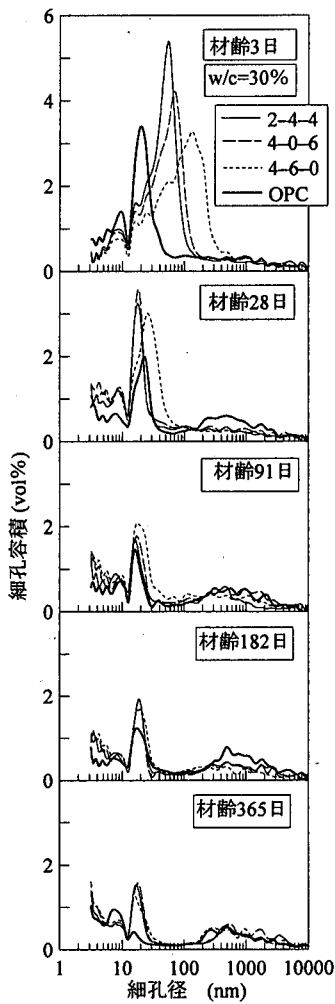


図-17 粗粉の割合の多いセメントを用いたコンクリートの細孔径分布

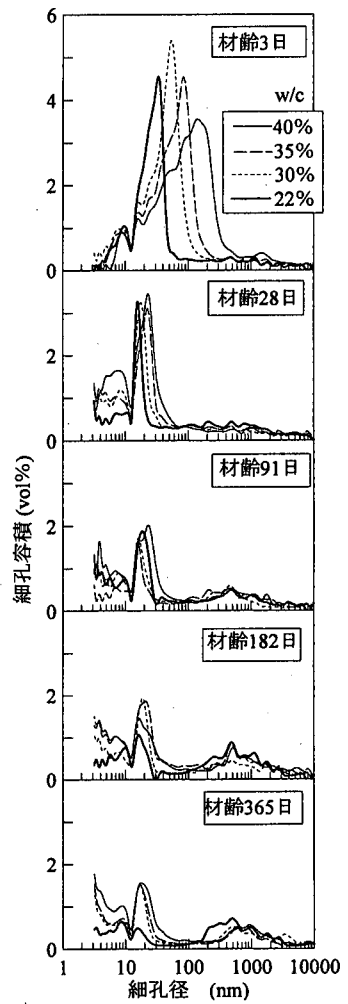


図-19 コンクリートの細孔径分布に及ぼす水セメント比の影響

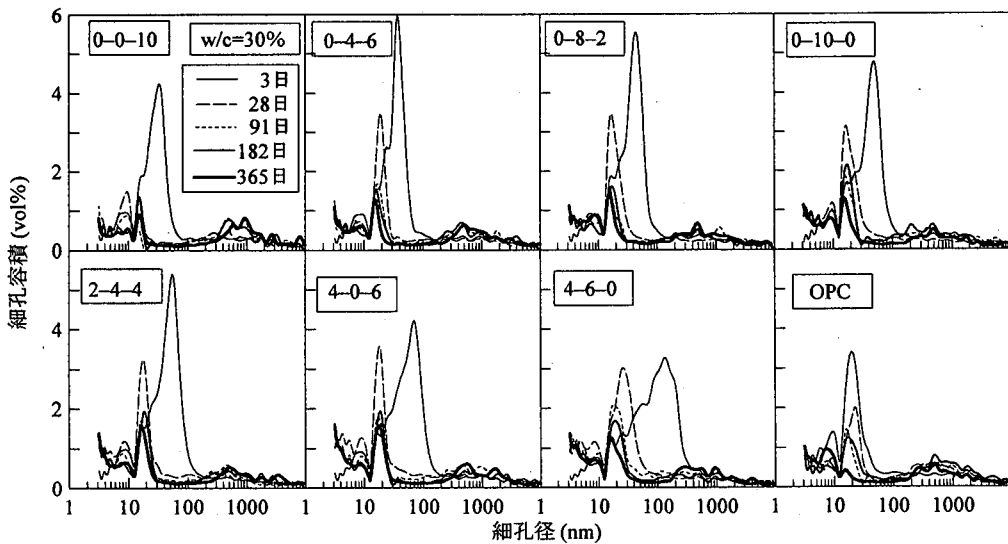


図-18 コンクリートの細孔径分布における材齢の影響

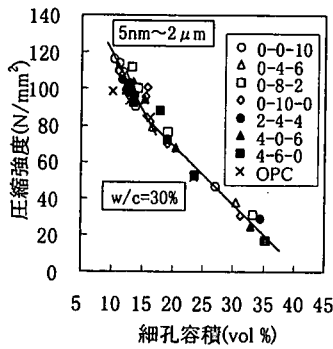


図-20 圧縮強度と細孔容積の関係におけるセメントの種類の影響

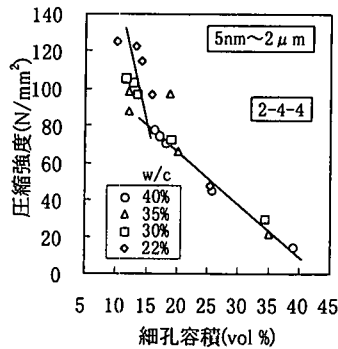


図-21 圧縮強度と細孔容積の関係における水セメント比の影響

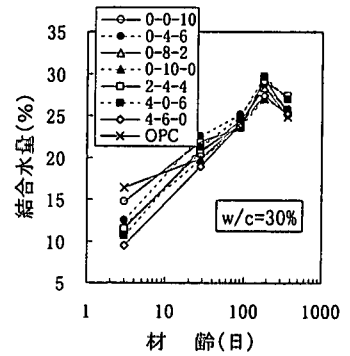


図-22 結合水量と材齢の関係におけるセメントの種類の影響

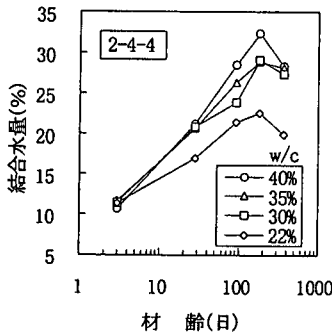


図-23 結合水量と材齢の関係における水セメント比の影響

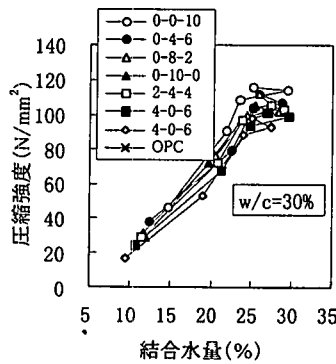


図-24 結合水量と圧縮強度の関係におけるセメントの種類の影響

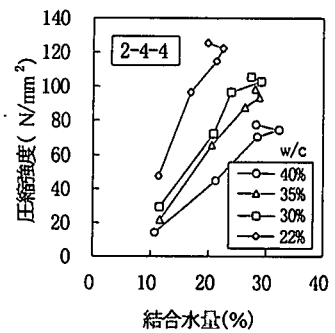


図-25 結合水量と圧縮強度の関係における水セメント比の影響

は、それぞれ結合水量と圧縮強度の関係におけるセメントの種類および水セメント比の影響を示す。これらの図から、圧縮強度の増加は水和の結果である結合水の量に依存するが、結合水量によって圧縮強度が一意的に決まるものでないことがわかる。特に、水セメント比が小さな場合には、少ない結合水量で大きな強度が得られている。このことは、水セメントが小さくなると、セメント水和による空隙充填が少なくてすむことを意味している。

なお、材齢6カ月における結合水量が材齢1年の結合水量より大きくなっている。材齢91日から6カ月までの強度発現から考えればこの間の結合水量の増加は大きすぎるように思われる。これらの測定は同じ条件で行っているが、試料調整を含む測定過程において予期せぬ原因で自由水が測定された可能性も否定できない。

図-26は、結合水量とセメントの平均粒径(粒度分布の累積通過率の50%に相当)の関係を示す。何れのセメントも微粉と粗粉が存在するので明確に現れていないが、平均粒径が小さい方が水和が大きくなる傾向があると言える。

#### (8) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量

図-27および図-28は、それぞれ硬化セメントペースト当たりの  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量の経時変化におけるセメントの種類と水セメント比の影響を示す。材齢と共に、すなわち水和の進行と共に、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量は増加することがわかる。普通セメントを用いた場合の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量は、ビーライトセメントを用いた場合より大きくなっている。ビーライトセメントを用いた場合には、材齢3日では微粉の割合が多い程  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量が多くなっているが、材齢と共にその順序は逆転する。これは、材齢3日における水和はほとんど  $\text{C}_3\text{S}$  によると考えられることから、微粉に  $\text{C}_3\text{S}$  量が多いことを意味する。また、材齢3日から28日までの  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量の著しい増加は、粗粉に含まれる  $\text{C}_3\text{S}$  の水和によるものと考えられる。水セメント比の影響について見れば、水セメント比の減少と共に  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量は少なくなり、特に水セメント比が22%の場合の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の材齢に伴う増加量は非常に少ない。これは、水セメント比が小さい場合、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の析出可能領域が少ないことを意味する。

図-27および図-28から、材齢91日あるいは材

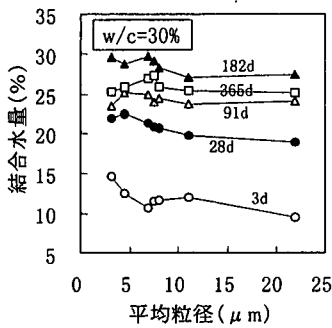


図-26 結合水量とセメントの平均粒径の関係

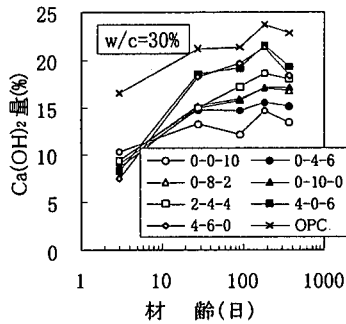


図-27 Ca(OH)<sub>2</sub>量に及ぼすセメントの種類の影響

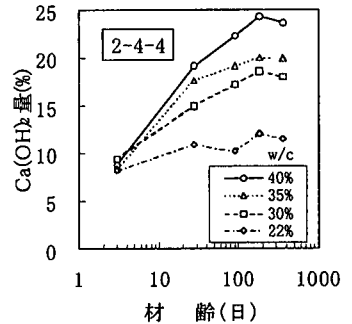


図-28 Ca(OH)<sub>2</sub>量に及ぼす水セメント比の影響

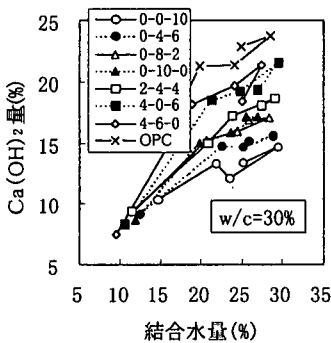


図-29 Ca(OH)<sub>2</sub>量と結合水の関係におけるセメントの種類の影響

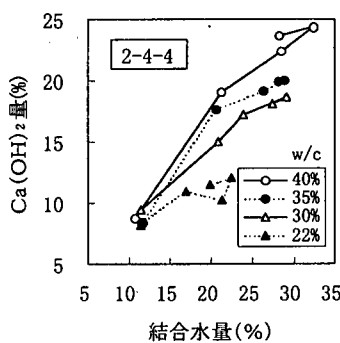


図-30 Ca(OH)<sub>2</sub>量と結合水の関係における水セメント比の影響

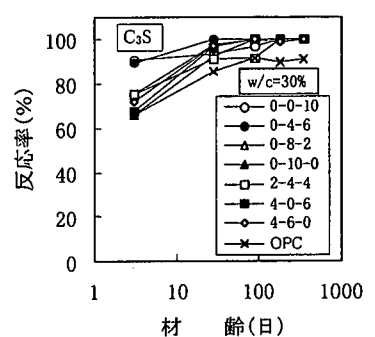


図-31 反応率と材齢の関係におけるセメントの種類の影響

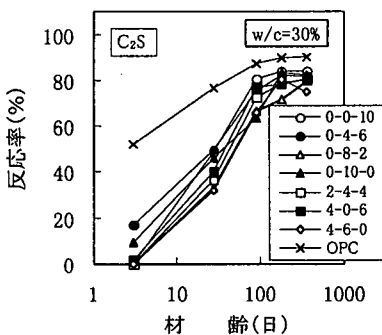


図-32 反応率と材齢の関係におけるセメントの種類の影響

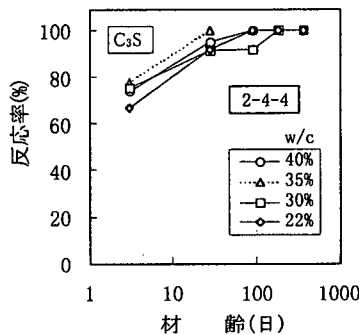


図-33 反応率と材齢の関係における水セメント比の影響

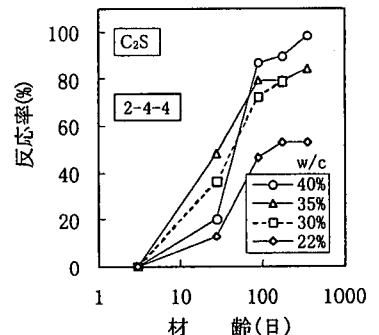


図-34 反応率と材齢の関係における水セメント比の影響

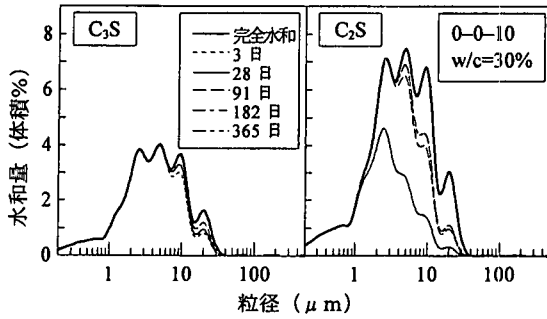
齢1年におけるCa(OH)<sub>2</sub>量が低下する傾向のあることがわかる。この原因は必ずしも明らかではないが、凡そ以下のようなことが類推される。すなわち、材齢の増加と共にC<sub>2</sub>Sの水和が始まるが、C<sub>2</sub>Sの水和には細孔中に高濃度のCa<sup>2+</sup>イオンが維持されていることが必要であり、これは先行するC<sub>3</sub>Sの水和で生じたCa(OH)<sub>2</sub>の溶解により供給される。C<sub>2</sub>Sの水和ではCa(OH)<sub>2</sub>とC-S-Hが生成されるが、C-S-HはCa<sup>2+</sup>イオンを化学吸着し高モル比化する<sup>15)</sup>。この結果、細孔中のCa<sup>2+</sup>イオン濃度は低下するため、Ca(OH)<sub>2</sub>が溶解できる環境となる。このように、Ca(OH)<sub>2</sub>の生成、溶解、そして消費が継続して生じる過程で、

Ca(OH)<sub>2</sub>が減少する場合がある<sup>16)</sup>ものと類推される。C<sub>3</sub>Sの水和とC<sub>2</sub>Sの水和の相互関係によりCa(OH)<sub>2</sub>量が低下する時期が異なるものと思われる。

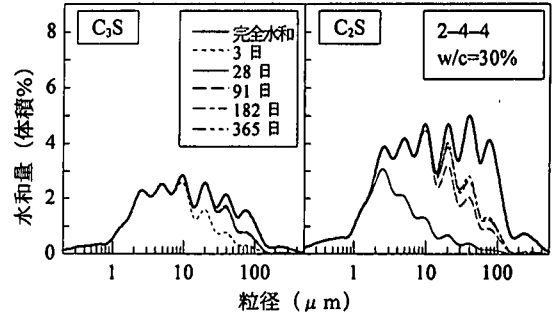
図-29および図-30に、それぞれCa(OH)<sub>2</sub>量と結合水量の関係におけるセメントの種類および水セメント比の影響を示す。結合水量の増加と共に、Ca(OH)<sub>2</sub>量は増加する。

#### (9) C<sub>3</sub>SおよびC<sub>2</sub>Sの反応率

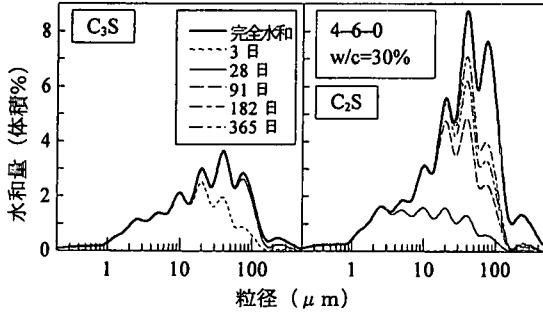
図-31および図-32に、それぞれC<sub>3</sub>SおよびC<sub>2</sub>Sの反応率を示す。また、図-33および図-34は、C<sub>3</sub>SおよびC<sub>2</sub>Sの反応率に及ぼす水セメント比の影響を



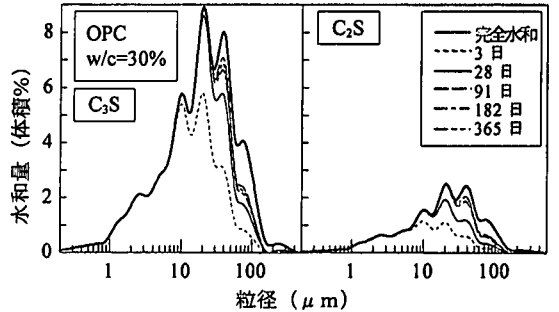
図—35 粒径と水和水量の関係における材齢の影響



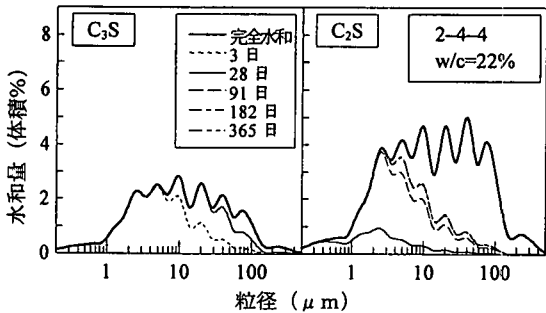
図—36 粒径と水和水量の関係における材齢の影響



図—37 粒径と水和水量の関係における材齢の影響



図—38 粒径と水和水量の関係における材齢の影響



図—39 粒径と水和水量の関係における材齢の影響

示したものである。C<sub>3</sub>S の反応率はほぼ 100%に近いが、これに対してC<sub>2</sub>Sの反応率は材齢 182 日で 50%~90%程度となっている。特に反応率が低いのは、水セメント比が 22%の場合である。この結果は、前述した結合水量の測定結果に対応している。すなわち、この場合、少ない反応で密実な細孔構造が形成されたのである。

#### (10) C<sub>3</sub>S および C<sub>2</sub>S の水和水量

セメントの粒子は球形であり、その反応は粒径に依存せず厚さ方向に一様に進行すると仮定すると、鉱物毎の粒度分布と反応率(XRD)からC<sub>3</sub>SおよびC<sub>2</sub>Sの各粒径毎の水和水量(体積%)を算定することができる。すなわち、鉱物の粒径別体積割合(図-2)を基に算定反応総体積が測定反応率に等しくなるときの

反応厚さを求め、これから各粒群毎の水和水量を算定する。図-35~図-39に、このようにして求めた粒径と水和水量との関係を完全水和の場合と対比して示す。微粉の割合が多い場合(0-0-10)、C<sub>3</sub>Sは材齢3日でそのほとんどが水和水するのに対して、C<sub>2</sub>Sは材齢と共に粒径の大きなものに水和水が進行していく。その他の場合も基本的には同じ傾向である。普通セメントを用いた場合(OPC)、C<sub>3</sub>Sの水和水量が多くなり、材齢28日でそのほとんどが水和水されていることがわかる。水セメント比が22%の場合(2-4-4)、C<sub>3</sub>Sはそのほとんどが水和水されるが、C<sub>2</sub>Sは未水和のままに残るセメント粒子が多くなる。

#### (11) 圧縮強度に及ぼす各鉱物組成および粒度の影響

コンクリートの圧縮強度は、各鉱物組成の水和の程度に大きく依存することはよく知られている。一般に、材齢に伴い圧縮強度は増大するが、問題は、どの鉱物のどの径のセメント粒子の水和水が各材齢における強度発現にどれだけ寄与しているかである。これを厳密に評価することはほとんど不可能であるが、ここでは前項に述べた水和水量と幾つかの仮定に基づいて類推することにする。

まず、C<sub>3</sub>S および C<sub>2</sub>S 以外の鉱物の影響は無視する。次に、適当な粒群毎の C<sub>3</sub>S および C<sub>2</sub>S の水和水量と材齢の関係を求める。このようにして得られた結果の例として、図-40 (a) (b) (c)に、それぞれ微粉の割合が多い場合(0-0-10 : 30%)および水セメ

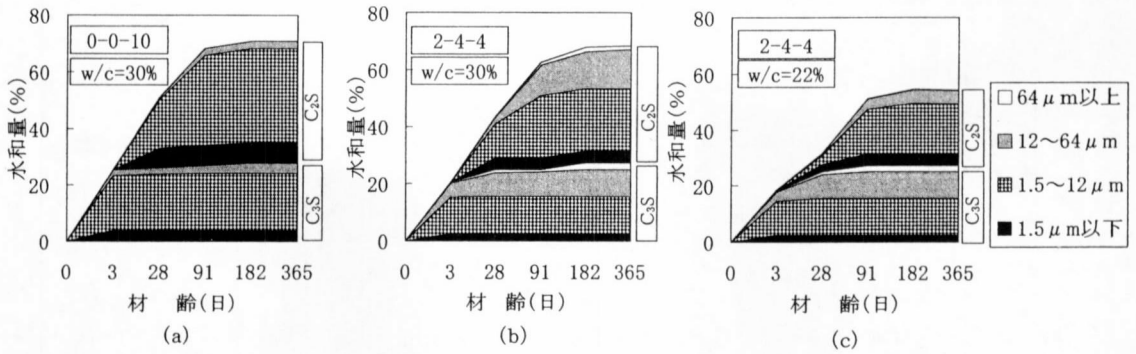


図-40 水含量と材齢の関係

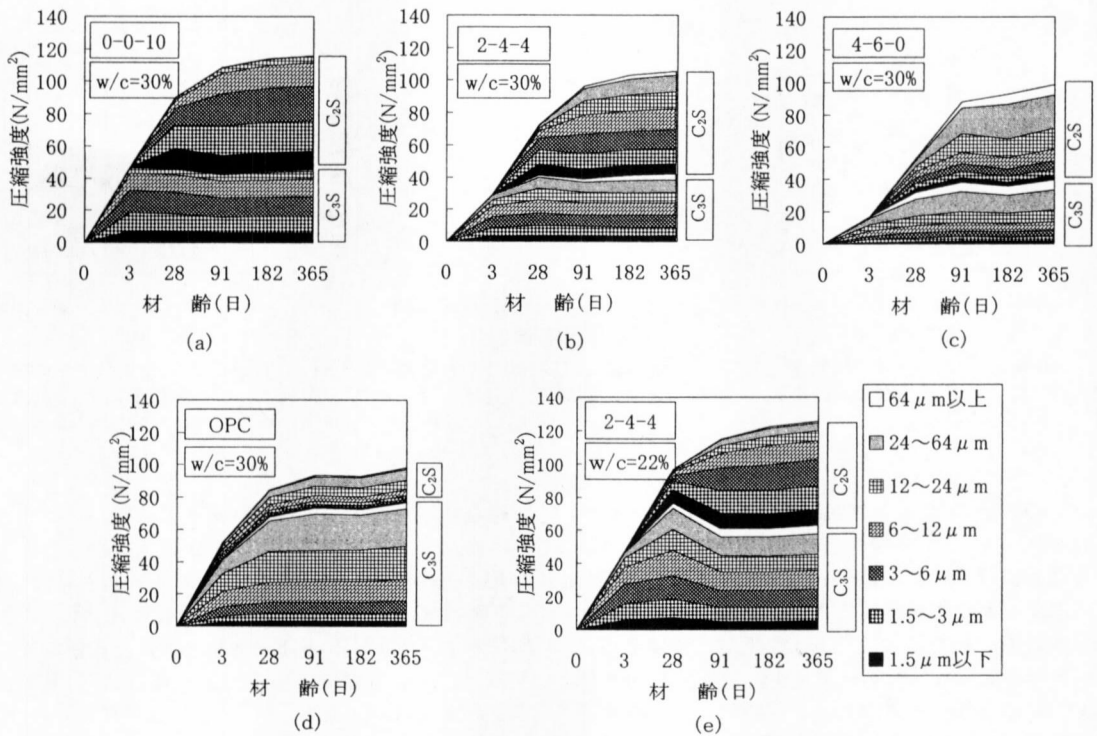


図-41 圧縮強度に及ぼす各鉱物組成および粒度の影響

ント比が 30%、22%の場合(2-4-4 : 30, 22%)を示す。これらの図から、水和が  $C_3S$  から始まり、材齢と共に  $C_3S$  の水和は終了し  $C_2S$  の水和に移って行くこと、および何れも粒径の小さなセメントから徐々に粒径の大きなセメントへ水和が移行することがわかる。ここで、水セメント比が 22%の場合(2-4-4)の水和量が、水セメント比が 30%の場合(2-4-4)の水和量より少ないことに注目すべきである。すなわち、これらの例は、水セメント比が小さくなると未水和のセメントが多くなることを示している。

したがって、水セメント比が 22%の場合(2-4-4)に強度発現が最も大きいことを考えると、水和量そのものが圧縮強度に比例しないことは明らかである。

すなわち、この場合、セメント粒子の良好な分散による充填効果が圧縮強度に大きく寄与していると考えられる。これを水和量との関係で厳密に評価することは困難であるので、ここでは充填効果も見かけ上水和が進んだことと同じと考える。すなわち、各鉱物の水和の割合を強度に直接比例配分させることにする。図-41(a)~(e)は、このようにして、圧縮強度に対する各粒群の  $C_3S$  および  $C_2S$  の水和の寄与の程度を材齢との関係で示したものである。ここでは、粒群を増加させている。

このように、幾つかの仮定の下ではあるが、各鉱物組成の水和の関数としてコンクリートの圧縮強度の経時的な変化を捉える試みを行った。高性能なセ

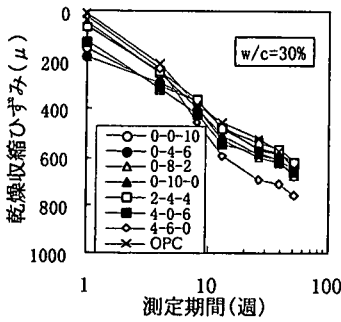


図-42 乾燥収縮ひずみの経時変化に及ぼすセメントの種類の影響

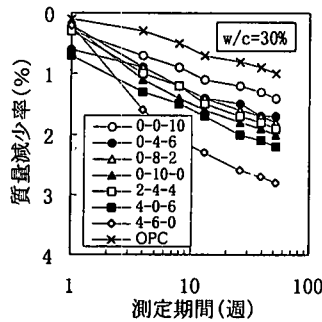


図-43 質量減少率の経時変化に及ぼすセメントの種類の影響

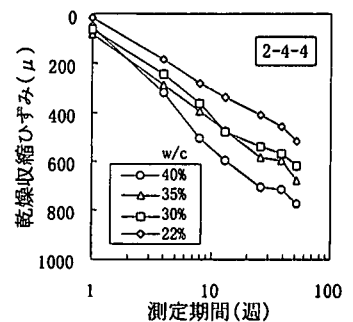


図-44 乾燥収縮ひずみの経時変化に及ぼす水セメント比の影響

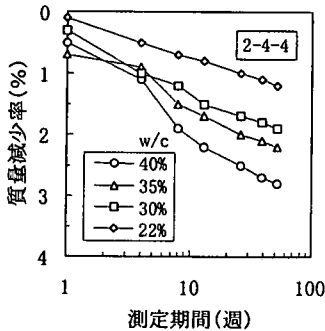


図-45 質量減少率の経時変化に及ぼす水セメント比の影響

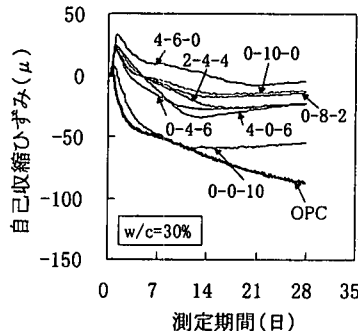


図-46 自己収縮ひずみの経時変化に及ぼすセメントの種類の影響

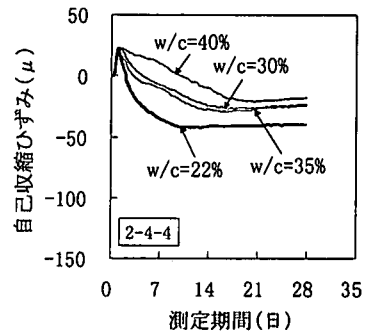


図-47 自己収縮ひずみの経時変化に及ぼす水セメント比の影響

メントの製造のためには各鉱物組成の割合とその形態の選択、すなわち材料設計が重要となるが、これを合理的に行うためには水和量や細孔構造と圧縮強度の関係を適切に評価する指標が必要となる。しかし、本研究の範囲においても、長期的な強度発現に  $C_2S$  が極めて大きな役割を果たすことが  $C_3S$  との関係で明確にされた。すなわち、初期において強度発現性に優れ、かつ長期的にも強度発現を期待できる、 $C_3S$  と  $C_2S$  の割合およびそれらの粒径の組合せが存在することが示された。例えば、微粉の割合が多い場合(0-0-10)について見れば、材齢 3 日までの強度はほとんど  $C_3S$  の水和によるものであり、これは材齢 28 日でほぼ終了してしまう。一方、 $C_2S$  は、細かな粒径のセメントでは材齢 3 日以降に水和が開始され、材齢と共に粒径の大きなものの水和量が増大し、これが長期的な強度発現に大きく寄与していることがわかる。

### (12) 乾燥および自己収縮ひずみ

図-42 は、乾燥収縮ひずみの経時変化に及ぼすセメントの種類の影響を示す。ピーライトセメントを用いた場合、普通セメントを用いた場合より乾燥

収縮ひずみが大きくなる傾向があり、粗粉の割合が最も多いセメントを用いた場合が最大のひずみとなった。図-43 に、質量減少率を示す。図-44 は、乾燥収縮ひずみの経時変化に及ぼす水セメント比の影響を示す。水セメント比の増加と共に、乾燥収縮ひずみが増大する傾向にある。図-45 に、質量減少率を示す。

図-46 は、自己収縮ひずみに及ぼすセメントの種類の影響を示す。初期材齢における膨張の影響があるので、自己収縮ひずみの絶対値は小さい。ピーライトセメントを用いた場合は何れも、普通セメントを用いた場合より自己収縮ひずみは小さなものとなった。図-47 は、自己収縮ひずみに及ぼす水セメント比の影響を示す。水セメント比の減少は、自己収縮ひずみを増大させる傾向となった。

### (13) 炭酸化

図-48 および図-49 は、それぞれ炭酸化深さに及ぼすセメントの種類および水セメント比の影響を示す。粗粉の割合が多い場合、炭酸化深さは大きくなる傾向はあるが、水セメント比が 30-35% 程度まではその値は数 mm であった。しかし、水セメント

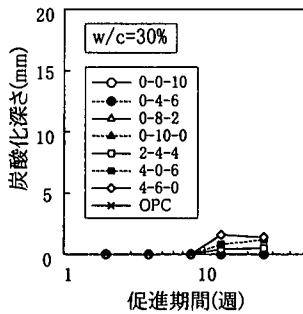


図-48 炭酸化深さに及ぼすセメントの種類の影響

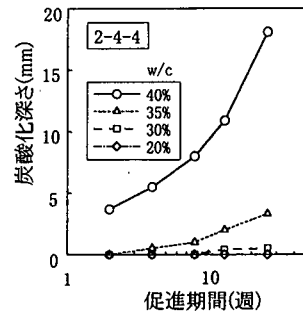


図-49 炭酸化深さに及ぼす水セメント比の影響

比が40%になると炭酸化深さは急激に増大した。

#### 4. 結論

本研究では、次世代の汎用超耐久性コンクリートの開発に向けて、ビーライト系セメントの粒度や鉱物組成の改質を行い、それらを用いたコンクリートの基本特性について広範な検討を行い、ビーライト系セメントの多様な性能を明らかにした。本研究で得られた結果をまとめると以下の通りである。

- (1) コンクリートの単位水量及び凝結時間は、セメントの形態およびそれらと密接に関係する高性能 AE 減水剤の添加量に著しく影響される。
- (2) コンクリートの圧縮強度は、微粉と粗粉の割合によって大きく異なり、水セメント比が30%の場合、材齢28日で37N/mm<sup>2</sup>もの強度差が発生する。また、微粉の割合の多いセメントを用いた場合、強度は材齢91日までほぼ直線的に増加し、その後も材齢1年まで持続的な強度の増加が見られた。これに対して、普通セメントを用いた場合には、材齢7日をすぎると強度の増加率が低下する。
- (3) ビーライトセメントを用いたコンクリートの断熱温度上昇量は、普通セメントを用いた場合と比べて10℃前後低く、それらの単位セメント量当たりの積算発熱量は、微粉の割合が多いものが大きくなる。
- (4) 一般にセメント量が多くなる、水セメント比の小さな場合、少ないセメントの水和でより大きな圧縮強度が得られる。
- (5) コンクリートの圧縮強度は細孔構造に密接に関係し、全体としては細孔径5nm~2μmの範囲の細孔容積が圧縮強度と最もよい相関がある。しかし、水セメント比が22%の場合、細孔容積の減少に対する圧縮強度の増加率は著しく大きくなる。

- (6) 一般に材齢の増加と共に結合水量が増加する傾向があるが、水セメントが22%の場合、その増加率および結合水量は少なくなる。これは、この場合、セメント水和による空隙充填が少なくてすむことを示すものである。
- (7) 一般に材齢の増加と共にCa(OH)<sub>2</sub>は増加するが、その量はセメントの形態および水セメント比に著しく影響される。また、C<sub>3</sub>Sの水和生成物Ca(OH)<sub>2</sub>の溶解によるC<sub>2</sub>Sの水和に起因すると思われるCa(OH)<sub>2</sub>量の低下あるいはその増加率の低下が見られる。
- (8) C<sub>3</sub>Sの反応率はほぼ100%に近いが、C<sub>2</sub>Sの反応率はセメントの形態と水セメント比に依存して材齢1年で約53~98%の間にある。
- (9) コンクリートの強度発現に対するC<sub>3</sub>SおよびC<sub>2</sub>Sの寄与の程度を経時的に評価できる。
- (10) ビーライトセメントを用いた場合、普通セメントと比べて乾燥収縮ひずみが大きくなる傾向がある。また、粗粉の割合が多いものおよび水セメント比が大きいものがより大きなひずみとなる傾向がある。
- (11) ビーライトセメントを用いた場合、普通セメントと比べて自己収縮ひずみは小さなものとなる。
- (12) 粗粉の割合が多いセメントの場合および水セメント比が大きな場合、コンクリートの炭酸化深さは大きくなる傾向にある。
- (13) ビーライトセメントの粒度および鉱物組成を改質することによって、従来の系と著しく異なる多様な性能のコンクリートを製造することができる。特に、ビーライトセメントの高微粉末化は、初期強度および長期強度、発熱などにおいて優れた特性を有し、長期耐久性コンクリート用セメントとして大きな可能性があると思われる。

## 5. あとがき

明治の偉大な土木技術者、廣井勇が始めた小樽コンクリート百年耐久性試験と現存する百年防波堤コンクリートから得られた教訓から平成に生きるわれわれが何をすべきか、との自問の結果この研究を始めることになった。また、これまでのコンクリート技術において、果たしてわれわれはセメントが本来有しているであろう性能を有効に利用しているであろうかとの疑念があった。本研究のみで、この大課題に応えられるべくもないが、少なくともセメントの鉱物組成とそれらの形態を変えることでこれまでわれわれが経験したことのない多様なコンクリートの製造が可能であることが明らかになった。本研究が、次世代の高性能セメントの開発の端緒になることを切に願うものである。

### 参考文献

- 1) 堺孝司：性能照査型設計法のゆくえ、橋梁と基礎、Vol.31 No.8, pp.73-83, 1997.
- 2) 土木学会：コンクリート標準示方書、耐震設計編、平成8年制定。
- 3) Hoff, G.C.: Toward Rational Design of Concrete Structures - Integration of Structural Design and Durability Design, Integrated Design and Environmental Issues in Concrete Technology (Edited by K. Sakai). E & FN SPON, pp.15-29, 1996.
- 4) 経済企画庁編：世界とともに生きる日本—経済運営5ヶ年計画、経済審議会社会資本小委員会報告、1988.
- 5) Davidovits, J. : Anciant and Modern Concrete; What is the Real Difference?, Concrete International, ACI, Vol.9 No. 12, pp.23-35, 1987.
- 6) Concrete Society : Changes in the Properties of Ordinary

- Portland Cement and Their Effect on Concrete, Technical Report No.29, 1987.
- 7) Neville, A. : Maintenance and Durability of Structures, Concrete International, ACI, Vol.19 No.11, pp.52-56, 1997.
  - 8) 長瀧重義監修：コンクリートの長期耐久性 [小樽百年耐久性試験に学ぶ]、技報堂出版、1995.
  - 9) 堺孝司、渡辺宏、下林清一：高炉スラグ高微粉末を用いた低発熱高強度コンクリート、土木学会論文集、No. 544/V-32, pp.187-203, 1996.
  - 10) 田中光男、原田宏、名和豊春、榎木隆：高ビーライト系ポルトランドセメント、コンクリート工学、Vol.31, No9, pp.18-27, 1993.
  - 11) セメント協会：高ビーライト系セメントを用いた高性能コンクリートの性能評価に関する研究、建築用高性能コンクリート専門員委員会報告、1997.
  - 12) 石崎倫朗、浅賀喜与志、大門正機、高橋茂：ポルトランドセメントの水和反応における各構成鉱物の反応率の測定、セメント技術年報、42, pp.40-43, 1988.
  - 13) 岡村高吉、松浦茂、中野卓、宇智田俊一郎：硬化モルタルの強度発現に及ぼす高ビーライトセメントの水和の影響、コンクリート工学論文集、第7巻第2号、pp.31-42, 1996.
  - 14) 日本コンクリート工学協会：高流動コンクリートの自己収縮試験方法、超流動研究委員会、報告書(II), 1994.
  - 15) Hannawayya, F.: Study of the Structure and Crystallization Properties of  $\beta$ -dicalcium Silicate ( $\beta$ -C<sub>2</sub>S) Hydrate, Material Science and Engineering, 34, pp.183-197, 1978.
  - 16) Sharara, A.M., El-Didamony, H., Ebied, E., and El-Aleem A.: Hydration Characteristics of  $\beta$ -C<sub>2</sub>S in the Presence of Some Pozzolan Materials, Cement and Concrete Research, Vol.24, No.5, pp.966-974, 1994.

(1998. 4. 13 受付)

## HIGH-PERFORMANCE CONCRETE THROUGH MODIFICATION OF BELITE-BASED CEMENT

Koji SAKAI, Moriaki KUMAGAI, Shinichi WAKASUGI and Seiichi SHIMOBAYASHI

For the development of next-generation general-purpose concrete with super-durability, extensive studies were conducted on basic properties of concrete using modified grading and mineral composition of belite-based cement. The results showed that such modification makes possible the production of concrete with a wide range of performance and which completely differs from conventional types. Highly pulverized belite-based cement has excellent properties in initial and long-term strength and is thought to have great potential for the production of high-performance concrete with long-term durability.