

ビーライト系セメントを用いた コンクリートの凍結融解抵抗性

堺 孝司¹・熊谷 守晃²・吉田 行³・若杉 伸一⁴

¹ フェロー会員 工博 香川大学教授 工学部安全システム建設工学科 (〒 760-8526 香川県高松市林町 2217-20)

² 正会員 北海道開発局 事業振興部 防災対策室長 (元北海道開発土木研究所 材料研究室長)
(〒 060-8511 札幌市北区北 8 条西 2 丁目札幌第 1 合同庁舎)

³ 正会員 工修 北海道開発土木研究所 材料研究室研究員 (〒 062-8602 札幌市豊平区平岸 1-3)

⁴ 正会員 日鐵セメント (株) 研究開発部係長研究員 (〒 050-0087 室蘭市仲町 64)

粉末度の異なるビーライト系セメントを用い、コンクリートの水セメント比、空気量および試験開始材齢を変え、ビーライト系セメントの凍結融解抵抗性に関する広汎な検討を行った。その結果、耐凍害性を確保するために必要な圧縮強度と空気量が明らかになった。さらに、細孔構造の測定とコンクリート組織の観察から凍結融解劣化メカニズムに関する考察を行った。本研究により、ビーライト系セメントコンクリートの耐凍害性に関する基本的問題が解明された。

Key Words : *belite-based cement, freeze-thaw durability, high-strength concrete, air-void system, porosity, micro crack*

1. まえがき

筆者らは、ビーライト系セメントの粒度や鉱物組成の改質を行い、それらを使用したコンクリートの基本特性について広範な検討を実施してきた¹⁾。さらに、ビーライト系セメントコンクリートの強度発熱特性に及ぼす水セメント比の影響についても検討を行い、高微粉末化したビーライト系セメントがコンクリートの断熱温度上昇を高めることなく初期強度を改善し²⁾、耐久性を改善する³⁾ことを明らかにしてきた。

一方、ビーライト系セメントを用いたコンクリートの凍結融解抵抗性についてはこれまでいくつかの実験的研究⁹⁻¹³⁾がなされてきたが、これらの結果は必ずしも統一的に説明できるものではなかった。

たとえば、川上ら¹²⁾はビーライト系セメントを用いた場合、高強度領域においても4.5%以上の空気量を必要としているが、佐藤ら¹³⁾は空気量が少なくとも十分な凍結融解抵抗性を示すとしており、青木ら⁹⁾は空気量が2%では強度により凍結融解抵抗性が異なるとしている。

これらの相違は、主にビーライト系セメントの鉱物組成や粉末度、水セメント比、試験開始材齢などの違いにより、必要な空気量や強度が異なることに起因していると考えられる。すなわち、コンクリート凍結融解抵抗性はセメントの水和度に影響される細孔構造と強度、ならびに気泡分布やそのサイズなど気泡システムを含むコンクリートの組織構造の問題であると言える。しかしながら、このような観点に基づいて、ビーライト系セメントを用いた場合の耐凍害性を評価した研究は少ない。

また、普通ポルトランドセメントやシリカフェュームを用いた高強度コンクリートの凍結融解抵抗性に関しては数多くの実験的研究¹⁴⁻²⁷⁾がなされているが、これらの結果とビーライトセメントを用いた場合の結果を総合的に比較検討し、評価した研究も少ない。

このような背景に基づいて、本研究では、粉末度を変えたビーライト系セメントを用いたコンクリートの凍結融解抵抗性について広汎な検討を行い、それらの結果を既往の研究結果を加えて評価するとともに、細孔径分布の測定と組織観察から凍害劣化メカニズムについても考察を行うこととした。

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 ³)	ブレン (cm ² /g)	凝 結			圧縮強度 (N/mm ²)				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
ビーライトセメント (B4)	3.25	3780	27.4	4-15	5-15	12.8	19.5	51.4	75.6	223	283	323
ビーライトセメント (B5)	3.24	5360	30.3	5-45	6-50	17.6	26.6	63.0	76.8	251	316	352
ビーライトセメント (B6)	3.24	6410	32.0	6-45	7-55	20.8	31.4	70.7	77.6	268	335	371
普通セメント (OPC)	3.15	3310	27.8	2-20	3-45	29.4	45.5	61.2	-	334	397	-

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 ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
ビーライトセメント (B4)	0.6	24.6	3.5	4.0	61.8	1.9	2.6	28	50	3	12
ビーライトセメント (B5)	0.4	25.0	3.6	3.9	61.8	1.9	2.2	25	53	3	12
ビーライトセメント (B6)	0.3	25.2	3.6	3.9	61.8	1.9	1.9	25	54	3	12
普通セメント (OPC)	0.9	21.4	5.4	2.6	63.8	2.6	2.2	-	-	-	-

表-3 細骨材試験結果

種別	密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)	単位容積質量 (kg/m ³)	微粒分量 (%)	有機不純物	安定性試験損失 (%)	塩分含有量 (%)	粒度分布 (通過率%)						粗粒率
								ふるいの呼び寸法 (mm)						
								5.0	2.5	1.2	0.6	0.3	0.15	
登別産陸砂	2.68	1.35	1840	0.16	合格	0.7	0.001	99	85	62	50	26	3	2.75

表-4 粗骨材試験結果

種別	粗骨材最大寸法 (mm)	密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)	単位容積質量 (kg/m ³)	実績率 (%)	微粒分量 (%)	すりへり損失量 (%)	安定性試験損失 (%)	粒度分布 (通過率%)						粗粒率
									ふるいの呼び寸法 (mm)						
									25	20	15	10	5	2.5	
白老産碎石	25	2.62	1.84	1610	1.84	0.39	1.4	1.4	99	85	62	50	26	3	7.17

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) 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) を用いた。ビーライトセメントは、粉末度の異なる2種類 B4, B6 とこれを4:6で混合した B5 を用いた。なお、B4 は市販品であるが、B6 は B4 を更に粉砕、分級した開発品である。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。図-1 に、各セメントの粒度分布を示す。

骨材は、登別産の陸砂と白老産の碎石を用いた。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 減水剤は、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、空気量調整のために 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。

(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

30 秒間、次に水と混和剤を加えて 120 秒間、最後に粗骨材を加えて 120 秒間行った。コンクリートの目標スランプは 8 ± 2.5cm とした。また目標空気量は、1.5, 2.5, 3.5, 4.5, 5.5 ± 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) は 25%, 30%, 40% とした。

(3) 検討項目

a) 圧縮強度

圧縮強度は φ10 × 20cm の供試体を用い、JIS A 1108 に準拠して行った。試験材齢は、14 日および 28 日とした。

b) 気泡組織

気泡組織の測定は ASTM C 457 (リニアトラバース法) に準拠し材齢 28 日で行った。

c) 凍結融解試験

凍結融解試験は、10 × 10 × 40cm の供試体を用い、JIS A 1148 (A 法) に準拠して行った。なお、この規準における試験開始材齢は 28 日とされているが、本試験では、一部のケースについて 14 日での厳しい条件も考慮した (表-6 参照)。

d) 細孔構造

コンクリート中のペースト硬化体の細孔分布測定は水銀圧入法により行った。測定試料は、コンクリート内部

表-5 コンクリートの配合

セメントの種類	水セメント比 (%)	目標空気量 (%)	SPの種類	SP添加量 (C*%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)							
						W	C	S	G	SP	AE 助剤 (C*%)		
B4	25	1.5	HP11	0.9	43	107	428	860	1115	3.85	0		
		2.5						848	1101		0.0100		
		4.5						889	1107		0		
	30	3.5		0.8	44	109	363	877	1094	2.90	0.0045		
		4.5						866	1078		0.0060		
		5.5						930	1067		0.0005		
40	3.5	HP8	0.8	46	119	298	917	1054	2.38	0.0010			
	4.5						905	1040		0.0016			
	5.5						903	1125		0			
B5	30	2.5	HP11	0.9	44	103	343	891	1111	3.09	0.0045		
		3.5						883	1145		0		
B6	25	1.5	HP11	1.1	43	98	392	871	1131	4.31	0.0100		
		2.5						906	1128		0		
		3.5						894	1113		3.40	0.0045	
	35	2.5		0.8	46	113	283	955	1097	2.26	0		
		3.5						943	1084		0.0010		
		4.5						931	1070		0.0022		
	40	3.5		HP11	0.7	44	116	387	856	1067	2.71	0.0050	
		2.5							928	1067		0.0030	
		3.5							916	1053		2.48	0
	OPC	40		3.5	HP8	0.8	46	124	310	904	1039	2.48	0.0010
				4.5						916	1053		0
				4.5						904	1039		0.0010

*SP:高性能 AE 減水剤

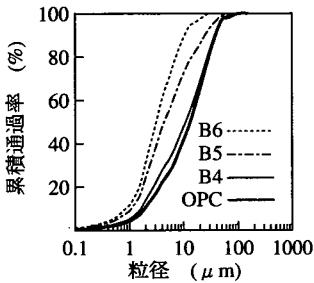


図-1 セメントの粒度分布

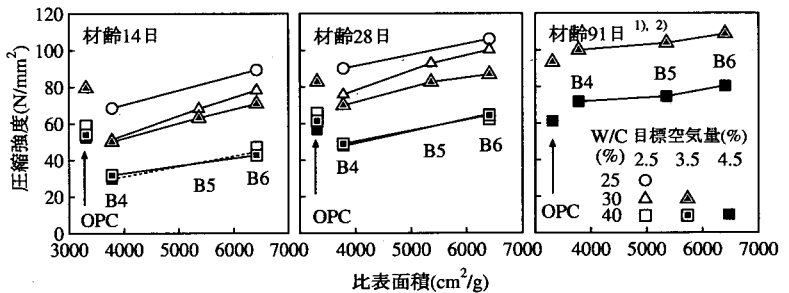


図-2 ビーライトセメントの比表面積とコンクリートの圧縮強度との関係

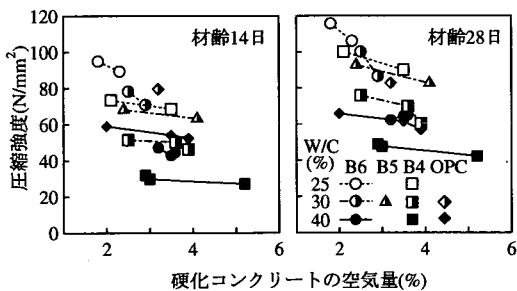


図-3 硬化コンクリートの空気量と圧縮強度の関係

のモルタル部を2.5~5.0mmに破断、ふるい分けしたもの、およびコンクリート内部をカッターで5mm立方体に切断したものをを用いた。これらの試料をアセトンで水と停止後、D-dry (5 × 10⁻⁴mmHg) で7日間乾燥させ測定を行った。

細孔容積は、試料体積から骨材体積を除いた硬化セメントペースト体積当たりの空隙率で表記した。なお、骨

材体積は、細孔測定と同様に採取した試料から得た不溶解残分質量率(セメント協会法 F-18 準拠)に試料質量を乗じこれを骨材密度で除して求めた。

e) 薄片顕微鏡観察

コンクリート組織の劣化状況を把握するため、凍結融解試験終了後の供試体から薄片(幅2cm × 表面から深さ3cm)を作製し透過法による顕微鏡観察を行った。

3. 実験結果および考察

(1) 圧縮強度

図-2にビーライトセメントの比表面積とコンクリートの圧縮強度の関係を筆者らの既往の結果^{1),2)}と共に示す。また、図-3に硬化コンクリート空気量と圧縮強度の関係を示す。

図-2から、いずれの材齢、水セメント比においてもビーライトセメントの比表面積が大きくなると圧縮強

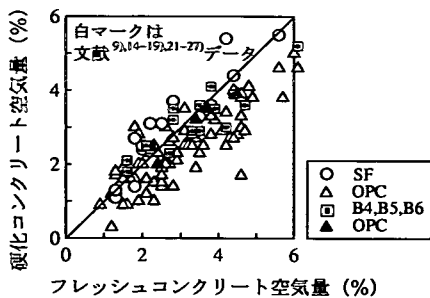


図-4 フレッシュコンクリート空気量と硬化コンクリート空気量の関係

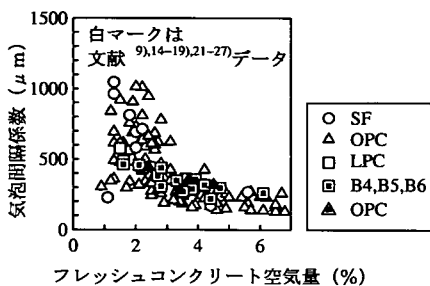


図-5 フレッシュコンクリート空気量と気泡間隔係数の関係

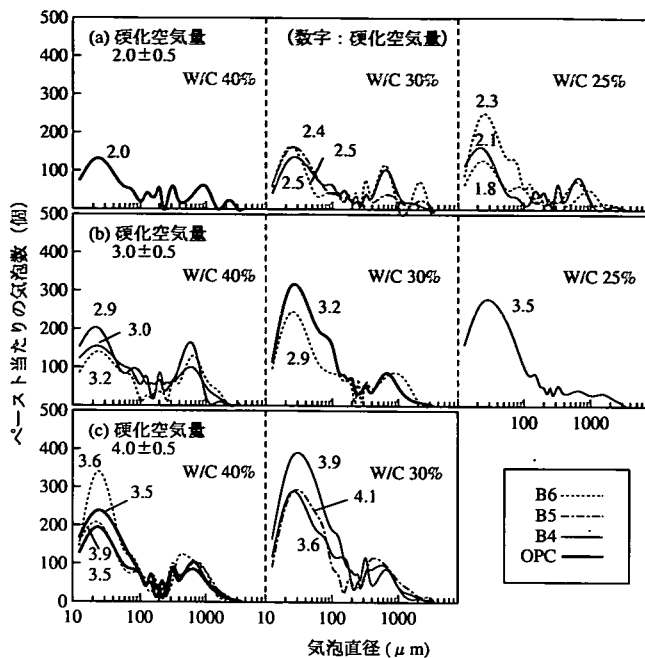


図-6 気泡分布

度は増加することがわかる。ピーライトセメントの圧縮強度を普通セメントと比較すると、材齢14日の場合は、粉末度の大きいB6を用いても普通セメントの強度には達しなかった。しかし、材齢28日になると水セメント比が40%ではB6が、30%ではB5が普通セメントと同等の強度発現を示した。さらに材齢91日ではいずれのピーライトセメントも普通セメントの強度を上回った。

図-3より、硬化コンクリートの空気量が増加すると圧縮強度は低下する傾向を示した。

(2) 気泡組織

図-4にフレッシュコンクリート空気量と硬化コンクリート空気量の関係を、図-5にフレッシュコンクリート空気量と気泡間隔係数の関係を既往の研究結果(9,14-19,21-27)と併せて示す。また図-6に気泡分布を示す。既往のデータは、普通セメント(OPC)とこれにシリカフューム(SF)を5~10%置換したもので、水セメント比は25~70%である。

図-4から分かるように、空気量が4%以下では、硬化空気量はフレッシュ空気量に対し+1%~1.5%程度に分布したが、4%以上になるとほとんどマイナス側となった。このことは空気量が多くなると空気が散逸しやすくなることを示唆している。

図-5は、空気量が3%以上では気泡間隔係数と空気

量との相関が高いが、3%以下になると気泡間隔係数は300~1000 μm に大きくばらつく傾向を示している。この結果から空気量が一定以上にならないと気泡組織は不安定になることがわかる。

本研究の気泡間隔係数は、水セメント比、セメントの種類にかかわらず直線的な傾向を示した。

図-6から、同程度の空気量で比較すると一部を除き、全体としてはピーライトセメントの気泡組織は普通セメントと同じものとみることができる。

(3) 凍結融解抵抗性

表-6に空気量、圧縮強度、耐久性指数および気泡組織の測定結果を示す。また、図-7に凍結融解試験結果を示す。

a) 耐久性指数

水セメント比が40%で目標空気量3.5%(気泡間隔係数:348~359 μm)の場合、B4の耐久性指数は材齢14日では34.9だったが、材齢28日では改善され78.6に、また目標空気量4.5%(気泡間隔係数:298~319 μm)の場合も、材齢14日では54.0が材齢28日では84.0(目標5.5%では88.2)となった。このように、B4は養生期間を延長することにより耐久性が向上した。

しかしB6では、目標空気量2.5%(気泡間隔係数:438 μm)の場合、材齢14日の耐久性指数76.1が材

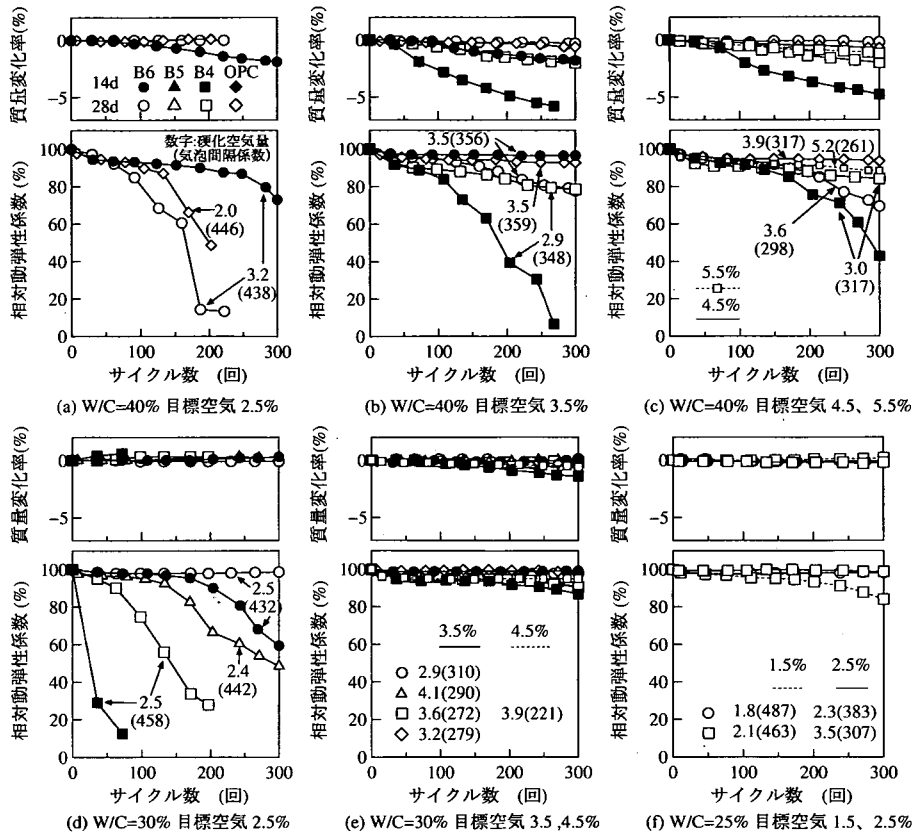


図-7 凍結融解試験結果

齢 28 日で 32.1 と低下し、目標空気量 3.5% の場合も、材齢 14 日の耐久性指数 96.6 が材齢 28 日で 77.7 となった。このように、B6 は B4 とは逆に養生期間の延長により耐久性指数が低下する結果となった。

なお、普通セメント (OPC) の耐久性指数 (材齢 28 日) は目標空気量 2.5% では 36.4 だったが、目標空気量 3.5% では 92.7、4.5% では 93.6 となった。

このように、水セメント比が 40% の場合、B4 では空気量が 4.5% 程度確保され、気泡間隔係数が 300 μ m 程度以下であれば、材齢 28 日において耐久性指数 80 以上が確保される。

なお、本研究では示方書⁴⁾を参考に耐久性指数 80 程度をもって十分な凍結融解抵抗性を有するコンクリートと考えることとする。

一方、B6 では材齢延長により耐久性指数が低下することから、十分な耐凍害性を確保するための空気量は少なくとも 5% 以上であるといえる。なお、耐久性低下の機構については細孔径分布ならびに組織観察結果とあわせて後述する。

水セメント比が 30% で目標空気量が 2.5% (気泡間隔係数: 432~458 μ m) の場合、材齢 14 日の耐久性指数は

表-6 空気量、圧縮強度、耐久性指数、気泡組織測定結果

セメントの種類	水セメント比 (%)	圧縮強度 (N/mm ²)		耐久性指数		気泡間隔係数 (μ m)	空気量 (%)			
		14日	28日	14日	28日		目標	実測	硬化	
B4	25	73.4	100.1	-	84.0	463	1.5	1.6	2.1	
		68.6	90.1	-	96.2	307	2.5	2.8	3.5	
	30	51.4	75.8	4.1	24.9	458	2.5	2.1	2.5	
		50.2	69.9	86.9	90.6	272	3.5	3.5	3.6	
	40	46.3	60.2	-	95.1	221	4.5	4.4	3.9	
		31.9	48.9	34.9	78.6	348	3.5	3.3	2.9	
B5	30	29.8	47.7	54.0	84.0	317	4.5	4.2	3.0	
		27.0	42.3	-	88.2	261	5.5	6.1	5.2	
	30	68.2	92.8	-	48.8	442	2.5	2.2	2.4	
		63.2	82.6	-	90.6	290	3.5	3.8	4.1	
	B6	25	95.0	115.8	-	98.4	487	1.5	1.6	1.8
			89.4	106.1	-	98.2	383	2.5	2.7	2.3
30		78.3	100.2	59.9	98.6	432	2.5	2.2	2.5	
		70.9	86.6	99.3	98.8	310	3.5	3.5	2.9	
40	47.1	62.3	76.1	32.1	438	2.5	2.8	3.2		
	42.8	64.5	96.6	77.7	356	3.5	3.9	3.5		
OPC	30	44.6	65.1	-	70.6	298	4.5	4.7	3.6	
		79.5	82.8	-	98.8	279	3.5	3.4	3.2	
	40	59.0	65.8	-	36.4	446	2.5	2.4	2.0	
		54.1	61.5	-	92.7	359	3.5	3.7	3.5	
	40	52.4	56.8	-	93.6	319	4.5	4.5	3.9	

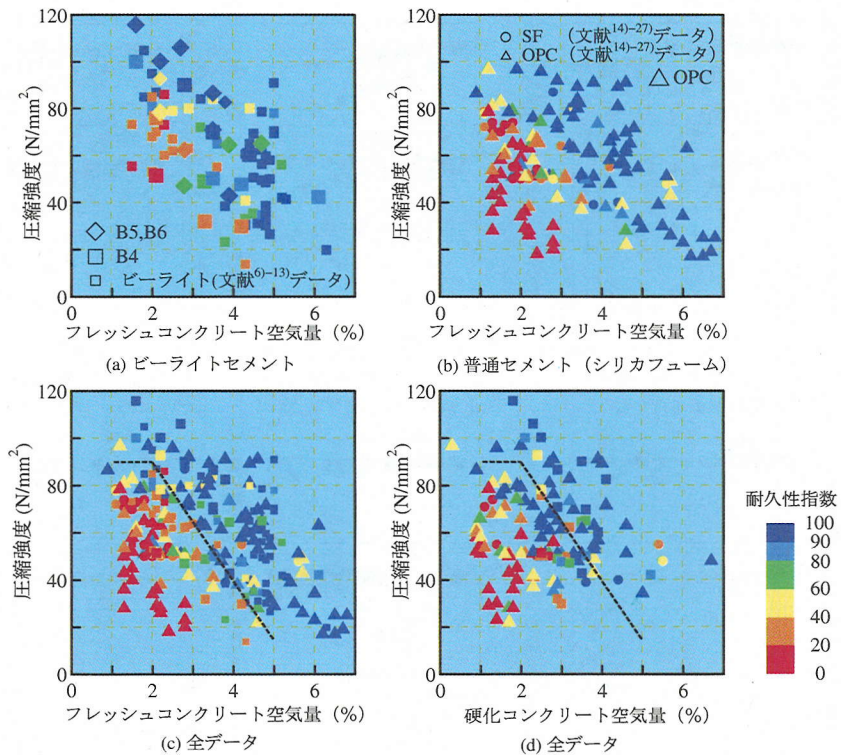


図-8 空気量・圧縮強度と耐久性指数の関係

B4で4.1, B6で59.9となり, 材齢28日の耐久性指数はB4, B5, B6でそれぞれ24.9, 48.8, 98.6となった. このときの圧縮強度はそれぞれ75.8, 92.8, 100.2N/mm²であり, ビーライトセメントの粉末度を高くすることにより圧縮強度が増大し, 凍結融解抵抗性が著しく向上することがわかる.

目標空気量が3.5%(気泡間隔係数:272~310 μ m)の場合, B4の耐久性指数は材齢14日で86.9, 28日で90.6となった. またB5, B6およびOPCの耐久性指数も材齢28日ですべて90以上となった.

目標空気量が4.5%の場合は, B4の気泡間隔係数は221 μ mと小さく耐久性指数(材齢28日)は95.1となった.

このように, 水セメント比が30%の場合, 空気量が3~4%確保され気泡間隔係数が300 μ m前後であれば, 試験開始材齢14日, 28日のいずれにおいても十分な耐久性が確保されることがわかる.

水セメント比が25%の場合, 目標空気量が1.5%(気泡間隔係数:463,487 μ m)でも, B4, B6の耐久性指数(材齢28日)はそれぞれ84.0, 98.4となった. 空気量が2.5%(気泡間隔係数:307,383 μ m)では96.2, 98.2となった.

これらの結果から水セメント比が25%の場合, 空気量が2%程度確保されれば十分な耐久性が得られるといえる.

なおビーライトセメントの場合, 凍結融解試験中における水和の影響が考えられるが, 開始材齢14日の相対性動弾性係数を水和の影響を考慮し補正⁵⁾しても, 最大6%程度の低下であり, 本研究の強度領域では試験中の強度増加の影響は少ないといえる.

b) 耐久性指数と圧縮強度・空気量との関係

一般的に, コンクリートの耐凍害性は, コンクリートの細孔構造と強度および気泡システムに支配されるといえる. しかし, 耐凍害性の観点からこれらを総合的に評価している研究は少ない.

本研究の結果から, ビーライトセメントを用いた場合の, 水セメント比ごとの耐凍害性を確保する条件が得られた.

しかし, この結果と既往の研究結果とを比較検討しようとする, セメントの鉱物組成や粉末度, コンクリートの水セメント比, 空気量および試験開始材齢が異なるため統一的に理解するのは困難となる. そのため, これまでこのような検討はなされてこなかった.

そこで, ここでは耐久性指数を試験開始時の圧縮強度とフレッシュコンクリートの空気量をパラメータとして検討することとした.

図-8に, フレッシュコンクリートの空気量, 圧縮強度と耐久性指数の関係を, 本研究の結果と既往の研究結

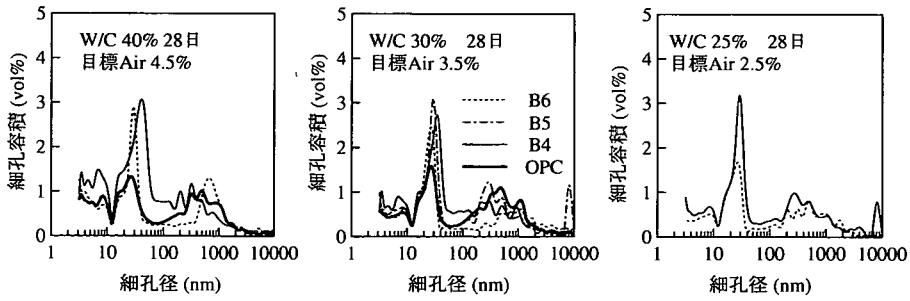


図-9 細孔径分布におよぼすセメントの種類の影響(5mm立方体)

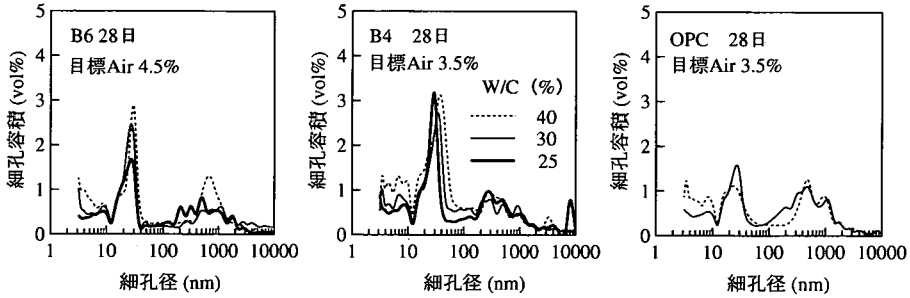


図-10 細孔径分布におよぼす水セメント比の影響(5mm立方体)

果6-27)とを併せて示す。図-8(a)は、ビーライトセメントを用いた場合、図-8(b)は普通セメントとシリカフュームを用いた場合、図-8(c)はこれらの全データの結果を示したものである。また図-8(d)は図-8(c)のフレッシュコンクリート空気量を、硬化コンクリート空気量で示したものである。

図-8(a)~(c)から圧縮強度と空気量の組み合わせで確保される耐久性は、セメントの種類で顕著な差異が無いことが分かる。このことは、従来、耐凍害性がやや劣ると見なされていたビーライトセメントも、適切な空気量との連行と十分な養生によって、普通セメントと同等の耐久性が確保できることを意味する。

また、図-8(c)に耐久性指数80以上を得るためのおおよその領域を直線で区分した。その領域は圧縮強度90N/mm²程度以上では必要空気量が2%程度であるが、それ以下では強度に応じて一定量の空気が必要であることを示している。

(4) 細孔構造

a) 細孔径分布

細孔径分布に及ぼすセメントの種類の影響を図-9に、水セメント比の影響を図-10に、材齢の影響を図-11に示す。なお、図-9、10は粗骨材との界面を含む5mm立方体で測定したものであり、図-11は界面を含まないモルタル部で測定したものである。

細孔径分布には数10nm付近と数100nm~数1000nm

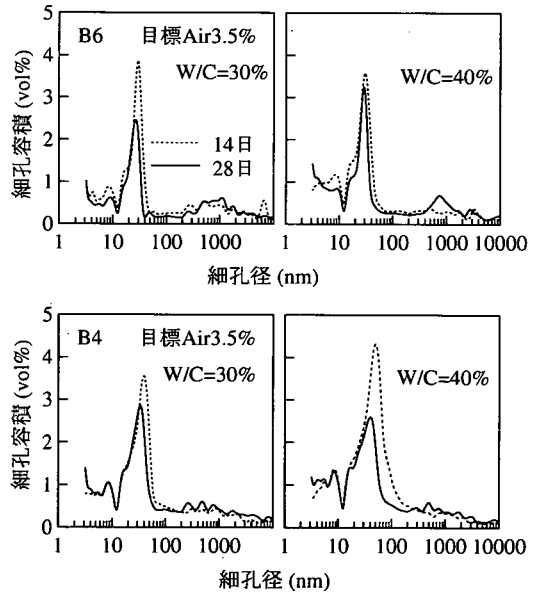


図-11 細孔径分布におよぼす材齢の影響 (モルタル部 2.5-5.0mm)

付近の2箇所ピークが認められた。数10nm付近の細孔径容積は、ビーライトセメントの粉末度の増加や水セメント比の低減および材齢の経過ともない減少し、かつその細孔径分布は細孔の小さな方へシフトした。これらの細孔径分布の変化は強度発現に対応するものである。

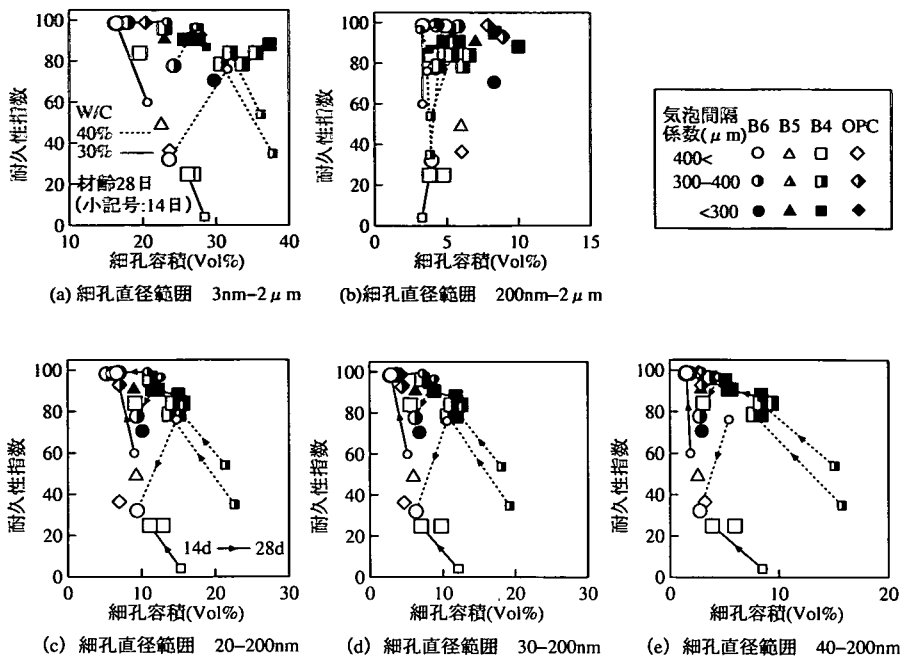


図-12 細孔容積と耐久性指数の関係

数 100nm～数 1000nm 付近の細孔ピークは、粗骨材との界面を含む 5mm 立方体での測定 (図-9, 図-10) では明確に存在するが、モルタル部分のみの測定 (図-11) ではほとんど認められなかった。従って、このピークはペーストと骨材界面に存在する遷移帯に相当するものと考えられる。遷移帯ピークにおよぼす水セメント比、セメントの種類の影響は判然としなかった。

b) 凍害融解抵抗性と細孔構造の関係

コンクリートの耐凍害性は、コンクリートの細孔構造と強度および、気泡システムに支配される。すなわち、細孔構造は毛細管空隙中の凍結水量と透水性に、強度は水圧による組織破壊に対する抵抗性に、気泡システムは水圧の緩和に関係する。

硬化セメント細孔中の水は、細孔径に依存した氷点降下を示すことが知られているが、まずここでは、3nm～2μm の全細孔容積と耐久性指数の関係を図-12(a) に示す。細孔容積が少なくなると耐久性指数は大きくなる傾向を示した。また、気泡間隔係数が小さい程、細孔容積の影響が少ないことが分かる。

次に遷移帯に相当する 200nm～2μm の細孔容積と耐久性指数の関係を図-12(b) に示す。遷移帯は一般にコンクリートの耐久性に影響すると思われるが、本実験では耐久性指数との相関は認められなかった。

鎌田²⁸⁾ は最低温度を -18℃ とした凍結融解試験結果と、硬化セメントペーストおよびコンクリートの区間細孔容積の相関係数の関係を求め、凍害に影響する細孔半径の

下限を約 20nm であると報告している。また、桂ら²⁹⁾ は交流 2 電極法による凍結水量の測定結果と細孔径分布の関係から細孔半径の下限を 10～15nm であると報告している。よってここでは、凍結の下限細孔直径を 20, 30, 40nm と仮定し、上限は遷移帯の影響のない 200nm とし、耐久性との関係を検討した。

図-12(c), (d), (e) に細孔容積と耐久性指数の関係を示す。いずれの細孔範囲においても、後述する一部のデータを除き、全体としては細孔容積が減少すると耐久性指数が大きくなる傾向を示した。このことから、水セメント比の低減、材齢経過あるいはセメントの粉末度の増大により、20～200nm 程度の細孔容積、すなわち結果としての凍結水量が減少し、凍結融解抵抗性が向上することが分かる。

さて図-12を見ると、粉末度の大きい B6 で水セメント比 40% の場合、凍結細孔容積が減少すると (つまり材齢が 14 日から 28 日になると) 逆に耐久性指数が低下する傾向を示した。また気泡間隔が 400μm 以上の場合、耐久性指数は細孔容積のわずかな違いによって大きな影響を受けることがわかる。このことは、凍結融解抵抗性には凍結水量以外の要因も影響していることを示唆している。

そこで、不凍結水の透水性について考察する。凍結時、細孔中の水は大きな細孔から凍結していくことから、不凍結水の透水性は比較的小さい細孔に関係があると考えられる。一方、一般に細孔径分布は材齢の経過によって

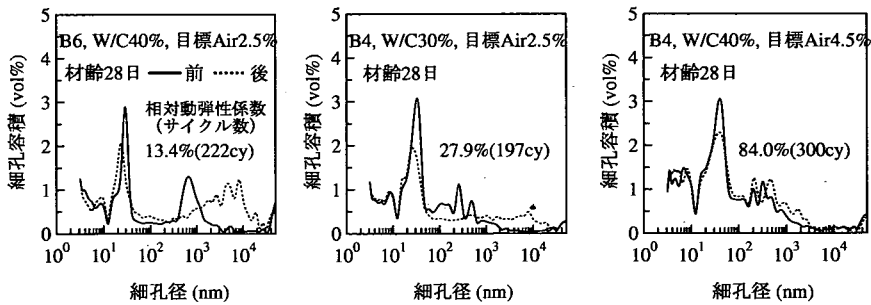


図-13 凍結融解試験前後の細孔径分布 (5mm立方体)

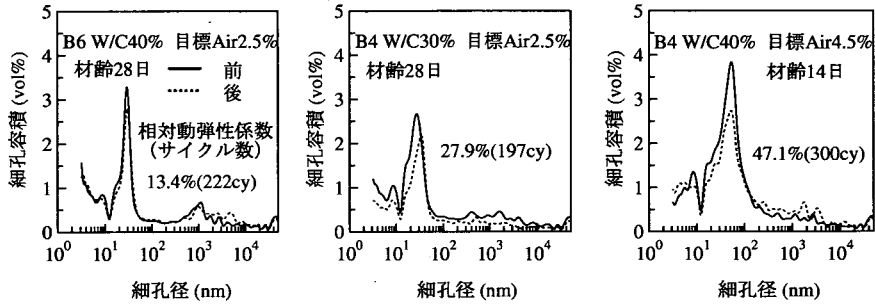


図-14 凍結融解試験前後の細孔径分布 (モルタル部 2.5-5.0mm)

まず分布が小さい方にシフトし、次にそのピークが減少していく傾向を示す。

従って、B6のように粉末度が細かいセメントを用いた場合、比較的初期の材齢で、すでにピークが小径側にシフトし、凍結水量が少なく、透水性に関する未凍結細孔が多い細孔構造になっているものと考えられる。

すなわち、B6で材齢14日の場合は、透水性が比較的良好な細孔構造のため発生内圧力が小さく、耐凍害性をクリアしたが、材齢経過により透水性が低下し発生内圧力も増加したため耐久性が低下したものと考えられる。

Choen²⁵⁾らも普通セメントにシリカフュームを置換した場合、材齢14日からの養生延長により耐久性が低下した例を報告しており、これも同様な機構によるものと考えられる。

c) 凍結融解作用による細孔構造の変化

図-13に、凍結融解試験前および凍結融解試験終了時の細孔径分布を示す。この測定は、粗骨材を含む5mm立方体で行った。相対動弾性係数が大きく低下(13.4%)したB6、水セメント比40%のケースで見ると、試験後の細孔径分布は試験前と比較し、数100~数1000nm付近の細孔が減少し1 μ m~10 μ m付近に新しくピークが認められた。これは凍結融解作用により遷移帯にマイクロクラックが発生したためと考えられる。

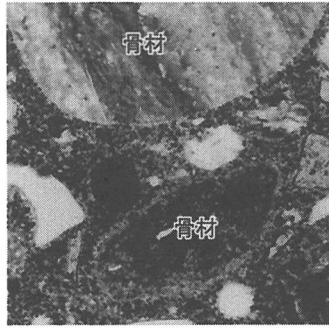
また数10nm付近の細孔量は減少し、やや小径側にシフトしているが、これは試験中の水和による緻密化が原因と考えられる。

相対動弾性係数が27.9%のB4、水セメント比30%の場合も同様のことが言える。相対動弾性係数の低下が少ない84.0%の場合は、数100~数1000nm付近の細孔が大径側にややシフトしているが、その変化量は少なかった。

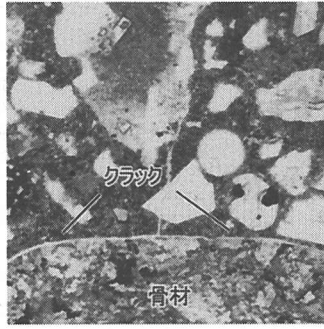
粗骨材を取り除いたモルタル部分で測定した結果を図-14に示す。B6で水セメント比40%の場合、相対動弾性係数が13.4%と大きく低下しているにもかかわらず、試験前後の細孔径分布に変化は見られなかった。B4で水セメント比30、40%の場合も、数10nm付近の細孔量が減少している以外に変化は認められなかった。

岡本・魚本³⁰⁾は凍結融解作用を受けることで、モルタル部分(水セメント比60%)の約0.05~0.5 μ mの細孔径が増大したことを報告しているが、本実験ではそのような増大は認められなかった。

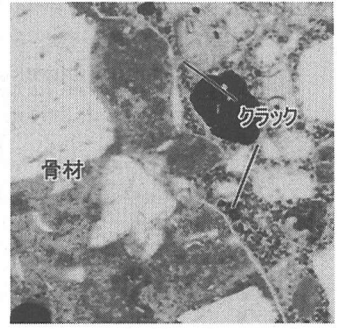
これは、凍結融解作用によって引き起こされる欠陥の発生パターンが、コンクリートの強度や空気量などの条件によって異なるためと考えられる。すなわち水セメント比が大きい場合、ペースト中に微少な組織破壊が発生するが、低水セメント比で強度が高い場合、弱点部であるペーストと細骨材あるいはモルタルと粗骨材との界面部を中心にマイクロクラックが発生するものと考えられる。



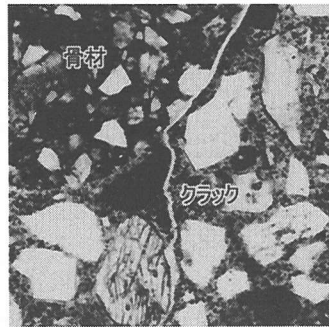
(a) OPC W/C30% DF 98.8



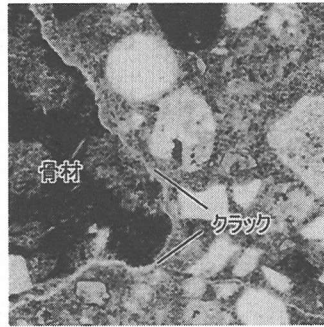
(b) B6 W/C30% DF 59.9



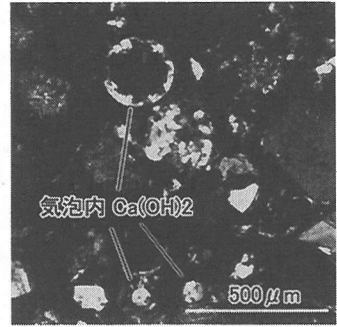
(c) B4 W/C40% DF 54.0



(d) OPC W/C40% DF 36.4



(e) B6 W/C40% DF 70.6
(オープンニコル)



(f) B6 W/C40% DF 70.6
(クロスニコル)

写真-1 薄片顕微鏡写真

(5) 薄片顕微鏡観察

凍結融解試験終了後のコンクリートの薄片顕微鏡写真を写真-1に示す。

写真-1(a)に示すように相対動弾性係数が80%以上のコンクリートではクラックはほとんど観察されなかった。

一方、相対動弾性係数が80%以下になると、写真-1(b)~(e)に示すように粗骨材および細骨材界面でクラックが認められ、それら界面クラック同士を連結するクラックもペースト中で観察された。また、このようなクラックパターンは水セメント比、セメントの種類で変化することはなかった。

これらの観察結果は、細孔径分布の測定結果(遷移帯部が粗大化)を裏付けるものであり、劣化が骨材界面を中心に発生していることを示している。

もう一つここで注目すべきことは、気泡内部にCa(OH)₂の結晶が見られることである。(写真-1(f))この現象は、B6で水セメント比が40%の場合にのみ顕著であり、水セメント比が30、25%の場合およびB4、B5、普通セメントではほとんど観察されなかった。

この理由は必ずしも明らかではないが、凡そ以下のようことが類推される。すなわち、Ca(OH)₂の析出に影響

を与える因子として、セメントの鉱物組成や水セメント比とともにCa(OH)₂が析出する空隙、つまり細孔構造がある。

たとえばOPCの場合、Ca(OH)₂生成量が多いが、その生成時期が初期材齢のため粗大空隙が存在し、Ca(OH)₂の析出抑制がないものと考えられる。一方、B6は水和が活発化する中期材齢において既に粗大空隙の存在しない細孔構造になっているため、気泡をCa(OH)₂の析出空間にすると考えられる。特に水セメント比の大きい領域では水和量が多い¹⁾ためこの傾向が顕著になると考えられる。

B6の水セメント比40%は、材齢経過により耐久性が低下した配合であり、先にこの原因は組織の緻密化による透水性の低下と述べた。しかし、ここで見られるように気泡内にCa(OH)₂が析出して空隙を埋め、実質的な気泡間隔係数が低下したためとも考えられる。

以上の結果を総合的に判断すると、B6のような微粉のセメントを水セメント比の大きい領域で用いる場合には、中長期的な水和によって気泡が充填される場合があり、このような場合にはその影響が補償される強度が必要となるが、B4のような普通のピーライトセメントで

は適切な空気を確保することによって所要の耐久性が得られるといえる。

4. 結論

本研究では、ビーライト系セメントを用いたコンクリートの凍結融解抵抗性に関する広汎な検討を行った。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) ビーライトセメントの圧縮強度は、材齢 14 日の場合、粉末度の大きい B6 を用いても普通セメントには達しないが、材齢 28 日になると水セメント比が 40% では B6 が、30% では B5 が普通セメントと同等の強度発現を示し、材齢 91 日ではいずれのビーライトセメントも普通セメント以上の強度となる。
- (2) ビーライトセメントを用いたコンクリートの気泡組織は、空気量が同程度であれば普通セメントを用いた場合と同じとみることができる。
- (3) 水セメント比が 40% の場合、B4 では空気量が 4.5% 程度確保され、気泡間隔係数が 300 μm 程度以下であれば、材齢 28 日において耐久性指数 80 以上が確保される。B6 では材齢 14 日および 28 日において十分な耐凍害性を確保するためには、目標空気量が少なくとも 5% 以上でなければならない。
- (4) 水セメント比が 30% の場合、粉末度の大きいビーライトセメントを用いることにより凍結融解抵抗性が著しく改善される。また、空気量が 3~4% 確保され気泡間隔係数が 300 μm 前後であれば、B4、B5、B6 のいずれも試験開始材齢 14 日および 28 日において十分な耐久性が確保される。
- (5) 水セメント比が 25% の場合、空気量が 2% 程度確保されれば B4、B6 ともに気泡間隔係数にかかわらず十分な耐久性が得られる。
- (6) コンクリートの耐凍害性は空気量と圧縮強度の組み合わせで決まり、セメントの種類の影響は少ない。
- (7) ビーライトセメントを用いたコンクリートは適切な空気量と十分な養生によって、普通セメントを用いた場合と同等の耐久性が確保できる。
- (8) 遷移帯に相当する 200nm~2 μm の細孔容積と耐久性指数に相関関係はないが、20~200nm 程度の細孔容積との間には相関が認められ、この範囲の凍結水量の減少により凍結融解抵抗性が向上する。
- (9) 薄片顕微鏡観察および細孔径分布の測定から、本研究の配合条件（水セメント比が 40% 以下）では、凍

結融解によるマイクロクラックは主に骨材界面を中心に発生する傾向が認められる。

- (10) B6 のような微粉のセメントを水セメント比が大きい条件で用いる場合には、中長期的な水和によって気泡が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ で充填される可能性があり、このような場合にはその影響が補償される強度が必要となるが、B4 のような一般的なビーライトセメントでは適切な空気を確保することによって所要の耐久性が得られるといえる。
- (11) 本研究により、ビーライト系セメントコンクリートの耐凍害性に関する基本的問題が解明されたといえる。

参考文献

- 1) 堺孝司, 熊谷守晃, 若杉伸一, 下林清一: 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, 土木学会論文集, No.620/V-43, pp.55-77, 1999.
- 2) 嶋田久俊, 熊谷守晃, 堺孝司: ビーライト系セメントを用いたコンクリートの強度・発熱特性, 土木学会第 54 回年次学術講演会講演概要集 - 第 5 部, pp.202-203, 1999.
- 3) 吉田行, 堺孝司, 熊谷守晃: 改質ビーライト系セメントを用いたコンクリートの凍結融解抵抗性, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.22, No.1, pp.79-84, 2000.
- 4) 土木学会: コンクリート標準示方書, 施工編, 2002 年制定.
- 5) 長合知造, 山本泰彦: 若材齢コンクリートの耐凍害性の評価法に関する基礎研究, 土木学会論文集, No.433/V-15, pp.71-80, 1991.
- 6) 原田克己, 田中一也, 中山英明: 高ビーライト系超低熱セメントを使用したコンクリートの諸物性, セメント・コンクリート論文集, No.47, pp.136-141, 1993.
- 7) 竹田宣典, 十河茂幸, 栗原正美: ビーライト系低発熱性コンクリートの養生条件と耐久性の関係について, セメント・コンクリート論文集, No.48, pp.298-303, 1994.
- 8) 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の専門委員会報告書, 1997.
- 9) 青木茂, 三浦律彦, 神代泰道, 十河茂幸: 低熱ポルトランドセメントを用いた超高強度コンクリートの凍結融解抵抗性, 土木学会第 52 回年次学術講演会, V-404, pp.808-809, 1997.
- 10) 石川伸介, 福岡信, 立山創一: 高ビーライト系セメントを使用した高強度・高流動コンクリートの諸物性, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.19, No.1, pp.157-162, 1997.
- 11) 轟木詳千, 鳴瀬浩康, 田中一也, 川上学: 低発熱セメントを用いたコンクリートの凍結融解抵抗性, 第 52 回セメント技術大会講演要旨, pp.288-289, 1998.
- 12) 川上学, 深田康弘, 轟木詳千: 低発ポルトランドセメントを用いたコンクリートの凍結融解抵抗性, 第 53 回セメント技術大会講演要旨, pp.210-211, 1999.
- 13) 佐藤文則, 城国省二, 佐々木満, 中島良光: 低熱ポルトランドセメントを用いた高強度・高流動コンクリートの諸特性, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.20, No.2, pp.475-480, 1998.

- 14) 飛坂基夫, 柳啓, 服部健一, 岡田英三郎: 高性能減水剤を用いた高強度コンクリートの性質, セメント・コンクリート, No.405, pp.37-45, 1980.
- 15) 三浦律彦, 芳賀孝成, 中根淳: 空気量, 気泡分布, 細孔分布が高強度コンクリートの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.
- 16) 柏野謙二, 鎌田英治, 桂修: 高強度コンクリートの耐凍害性に関する実験的研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.12, No.1, pp.691-696, 1980.
- 17) NILI Mahmoud, 桂修, 浜幸雄, 鎌田英治: 高強度コンクリートの凍害におよぼす環境条件の影響, 自然環境とコンクリート性能に関するシンポジウム論文集, pp.73-76, 1993.
- 18) 飛坂基夫, 真野孝次: 低水セメント比化によるコンクリートの凍結融解性の向上, コンクリート構造物の凍害とその対策シンポジウム, pp.19-26, 1992
- 19) 橋爪進, 梶田佳寛, 阿部道彦: 気泡組織が高強度コンクリートの耐凍害性におよぼす影響, コンクリート構造物の凍害とその対策シンポジウム, pp.27-32, 1992
- 20) Mitsui,K., Kasami,H., Yoshioka,Y. and Kinoshita, M.: Properties of High-Strength Concrete with Silica Fume using High-Range Water Reducer of Slump Retaining Type, ACI SP 119-45, pp.79-98, 1989.
- 21) V.Mohan Malhotra, Kerry A. Painter, and Alain Bilodeau: Mechanical Properties and Freezing and Thawing Resistance of High-Strength Concrete Incorporating Silica fume, *Cement, Concrete, and Aggregates*, Vol.9, No.2, pp.65-79, 1987.
- 22) Georges G.Carrette, V.Mohan Malhotra: Mechanical Properties, Durability, and drying Shrinkage of Portland Cement Concrete Incorporating Silica fume, *Cement, Concrete, and Aggregates*, Vol.5, No.1, pp.3-13, 1983.
- 23) V.Mohan Malhotra: Mechanical Properties and Freezing and Thawing Resistance of Non-Air-Entrained, Air-Entrained, and Air-Entrained Superplasticized Concrete Using ASTM Test C 666, Procedures A and B, *Cement, Concrete, and Aggregates*, Vol.4, No.1, pp.3-23, 1982.
- 24) Khaili,S.M., Ward,M.A. and Morgan,D.R.: Freeze-Thaw Durability of Nonair-Entrained High Strength Containing Superplasticizers, Durability of Building Materials and Components (ed.by P.J.Sereda and G.G.Livan), ASTM Special Technical Publication STP-691, pp.509-519, 1980.
- 25) Cohen,M.D., Zhou,Y. and Dolch,W.L.: Non-Air-Entrained High-Strength Concrete Is It Frost resistance, *ACI Material Journal*, Vol.89, No.2, pp.406-415, 1992.
- 26) Pigion,M., Gagne,R. and Foy,C.: Critical Air-Void Spacing Factors for Low Water-Cement Ratio concretes with and without Condensed silica fume, *Cement and Concrete Research*, Vol.17, No.6, pp.896-906, 1987.
- 27) Foy,C., Pigion,M. and Banthia,N.: Freeze-Thaw Durability and Deicer Salt Scaling Resistance of A 0.25 Water-Cement Ratio Concrete, *Cement and Concrete Research*, Vol.18, No.4, pp.604-614, 1988.
- 28) 鎌田英治: 硬化コンクリート中の水分凍結, コンクリート工学, Vol.32, No.9, pp.43-48, 1994.
- 29) 桂修, 吉野利幸, 鎌田英治: 交流 2 電極法によるセメント硬化体中の凍結水量測定と水分凍結の細孔構造依存性, コンクリート工学論文集, Vol.7, No.1, pp.57-66, 1996.
- 30) 岡本修一, 魚本健人: 凍結融解による劣化への初期ひび割れの影響, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.20, No.2, pp.913-918, 1998.

(2001.11.16 受付)

FREEZE-THAW DURABILITY OF CONCRETE USING BELITE-BASED CEMENT

Koji SAKAI, Moriaki KUMAGAI, Susumu YOSIDA and Shinichi WAKASUGI

An extensive study on freeze-thaw durability of belite-based cement concrete was conducted. Concretes with water-cement ratios of 0.25, 0.30 and 0.40 and with various air content were studied. As a result, the combination of compressive strength and air content for an adequate frost resistance became clear. Furthermore, based on the measurement of porosity and observation of micro crack, the mechanisms of the freeze-thaw durability were made clear. From this study, it can be concluded that the freeze-thaw durability performance of belite-based cement concrete was reasonably explained for the first time.