

報告 凍結融解抵抗性を改善した収縮低減剤の開発

西 祐宜^{*1}・橋爪 進^{*2}・名和 豊春^{*3}

要旨: 非イオン系界面活性剤を主成分とする収縮低減剤を使用したコンクリートは、耐凍害性が著しく低下する傾向が認められている。凍害の駆動力と考えられる凍結水量の減少を目的として、疎水性化合物をコンクリート中に導入する改良型収縮低減剤を開発し、その改善効果を室内試験および実機試験にて確認した。その結果、大幅な収縮低減効果と良好な耐凍害性を兼備した性能が確認された。化合物の特性上、遅延性やベースコンクリートの空気量へ及ぼす影響も従来の収縮低減剤よりも軽微であり、収縮低減コンクリートのハンドリング改善効果が認められた。

キーワード: 収縮低減剤, 非イオン系界面活性剤, 乾燥収縮, 凍結融解, 気泡間隔係数, 圧縮強度

1. はじめに

社会的背景及び関連法律の整備により鉄筋コンクリート造構造物の早期劣化が社会的問題として注目を受けている。特に種々の耐久性劣化を促進するひび割れに対しての関心が非常に高まり、収縮低減材料の一つである収縮低減剤（以下 SRA）もひび割れ対策の一方策として非常に期待されている。一方で、SRA を用いた生コンクリートの配(調)合設計/製造方法が確立されていない現状や工業標準化に基づく規格がないこと、乾燥材齢 26 週時の乾燥収縮量と実構造物のひび割れの関係性が不明瞭である等の課題も抱えている。

市販される SRA は、**図-1** に示す非イオン系界面活性剤であるアルキレンオキシド重合体を主成分とするものが大半を占める。化合物中の疎水基部の炭素数やエチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイドの付加モル数、ランダムかブロックによる重合方法、末端のアルキレンオキシドの種類により SRA の性能は変化する。市販される SRA は、常温で液状、水溶性を保つように設計されている。何れの市販 SRA も一般的な低分子量の非イオン系界面活性剤の基本的性質を有しており、この性質はコンクリートに及ぼす影響に直結する。**図-2** に非イオン系界面活性剤と SRA の基本的性質を示す。

SRA がコンクリートに及ぼす代表的な影響として、空気泡への影響が挙げられる。化合物の特性からも推察できるように、消泡および起泡作用を有する上、AE 剤で導入した気泡を破泡、粗大化させてしまう傾向が認められている¹⁾。そのため、生コンクリートの品質調整が困

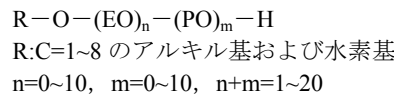


図-1 市販 SRA の構造

難となるケースが多い。また、添加量に応じて収縮低減効果を発揮するものの、収縮低減率を 15%以上確保した場合は、凍結融解抵抗性²⁾が著しく損なわれてしまう。

そこで、筆者らは化合物ベースから鋭意検討し、疎水性化合物を組成することで、ハンドリングに優れ、耐凍害性を確保した改良型 SRA を開発¹⁾した。本報告では改良型 SRA をコンクリートに使用した際の諸性能について報告する。

2. 実験概要

2.1 実験種別

シリーズ I では、室内試験におけるフレッシュ性状および耐久性を報告する。シリーズ II では、改良型 SRA の実機試験結果を報告する。SRA は従来使用されている(高性能)AE 減水剤等とは異なり、標準添加量が m³あたり 4~12kg 程度と非常に多い。そのため、単位水量の一部と

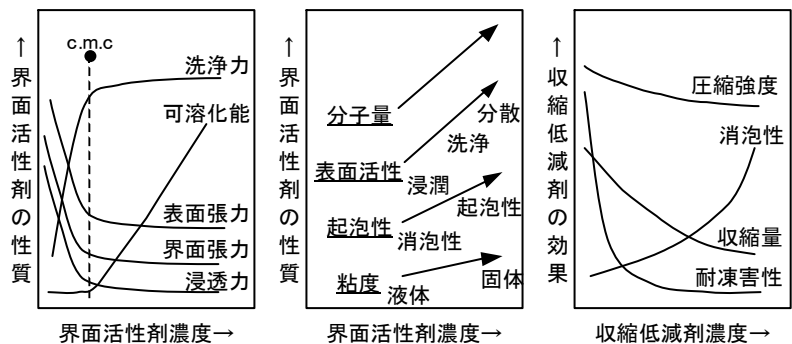


図-2 非イオン系界面活性剤の一般的性質と収縮低減剤の性質

*1 (株) フローリック 技術本部コンクリート研究所 (正会員)

*2 (株) フローリック 技術本部コンクリート研究所 博士(工学) (正会員)

*3 北海道大学 大学院工学研究科 環境循環システム専攻 教授 工博 (正会員)

表-1 SRAの概要

種別(記号)	概要
改良型収縮低減剤 (Ad-SRA)	炭化水素系化合物及びグリコールエーテル系誘導体等多成分系
収縮低減剤 (SRA-A)	非イオン系界面活性剤 R-O-(EO) _n /(PO) _m -H R:アルキル基および水素基
収縮低減剤 (SRA-B)	
収縮低減剤 (SRA-C)	
非イオン系界面活性剤 (SA-A)	
非イオン系界面活性剤 (SA-B)	

表-2 コンクリートの配(調)合[室内試験]

W/C (%)	s/a (%)	嵩容積 (m ³ /m ³)	単位量(kg/m ³)				SRA (kg/m ³)	Total (L)	WRA* (kg/m ³)
			W	C	S	G			
50.0	44.1	0.60	178	356	759	986	4~10	1000+SRA	3.56

練混ぜ方法：1/2S+C+1/2S→10sec.→W+AD→60sec.→G→90sec.→SRA投入→30sec.→排出 *AE減水剤標準形I種

表-3 耐久性試験項目[室内試験]

項目	試験方法・養生方法
圧縮強度試験	JIS A 1108:2006 に準拠,標準養生
長さ変化試験	JIS A 1129:2001 に準拠,前養生 1W 標準養生
凍結融解試験	JIS A 1148:2001 に準拠,前養生 4W 標準養生
気泡組織	ASTM C 457-98 に準拠, リニアトランス法

して添加した場合と配(調)合の外割りで添加した場合では、大きくコンクリートの性能が変化します。本実験では、シリーズ I では配(調)合の外割りで、シリーズ II では、両方法で SRA を添加し、試験を行なった。

2.2 シリーズ I (室内試験)

コンクリートの目標品質は、SL=18~21cm, Air=4.5~6.0%とした。空気量は AE 剤の添加量にて調節した。また、環境温度 10, 20, 30℃で試験を行い、空気連行性および遅延性の温度依存性を確認した。

(1) 使用材料およびコンクリートの配(調)合

セメントは普通ポルトランドセメント 3 種等量混合(密度 3.16g/cm³)、細骨材は掛川産山砂(密度 2.58 g/cm³, 吸水率 2.29%)、粗骨材は青梅産碎石(密度:2.65g/cm³, 吸水率:0.60%, 実積率:62.5%)を使用した。空気量の調整はロジンカリウム塩系 AE 剤を用いた。表-1 に使用した SRA, 表-2 にコンクリートの配(調)合を示す。

(2) 測定項目

フレッシュコンクリートの試験項目は、スランプ(フロー)試験、空気量、凝結時間試験とし、それぞれ JIS A 1101:2005, JIS A 1128:2005, JIS A 1147:2007 に準拠した。

表-3 に耐久性試験項目を示す。

2.3 シリーズ II (実機試験例 1)

SRA は配(調)合の外割として添加した。SRA コンクリートの製造手順は、SRA をアジテート車内のベースコンクリートに投入し、中速で 30sec. 攪拌した。

(1) コンクリートの設計条件

呼び強度 36-18-20N をベースコンクリートとした。セメントは普通ポルトランドセメント(密度 3.15g/cm³)、細骨材は陸砂(密度 2.58 g/cm³)と砕砂(密度 2.69 g/cm³)の等

表-4 コンクリートの配(調)合[実機試験 1]

W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)				SRA (kg/m ³)	Total (L)	HWRA* (kg/m ³)
		W	C	S	G			
44.0	44.9	170	386	776	982	8.0	1008	3.86

*高性能 AE 減水剤標準形 I 種

表-5 測定項目[実機試験 1]

項目	概要
圧縮強度	JIS A 1108:2006 に準拠 標準養生, 材齢 3~91 日
静弾性係数	JIS A 1149:2001 に準拠 標準養生, 材齢 3~91 日
乾燥収縮試験	JIS A 1129:2001 に準拠, 前養生 1W 標準養生
凍結融解試験	JIS A 1148:2001 に準拠, 前養生 4W 標準養生
気泡組織	ASTM C 457-98 に準拠, リニアトランス法

表-6 コンクリートの配(調)合[実機試験 2]

W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)				Ad-SRA (kg/m ³)	Total (L)	WRA* (kg/m ³)
		W	C	S	G			
47.0	44.1	168	366	801	963	4.0	1000	3.66
		164				8.0		

*AE減水剤標準形I種

量混合、粗骨材は碎石 2005(密度:2.69g/cm³)である。空気量の調整はロジンカリウム塩系 AE 剤を用いた。表-4 にコンクリートの配(調)合を示す。

(2) 測定項目

表-5 に試験項目を示す。

2.4 シリーズ II (実機試験例 2)

改良型 SRA は単位水量の一部として添加した。予め SRA の添加量を減じた単位水量でベースコンクリートを製造し、実機試験例 1 と同様の手順で SRA コンクリートを製造した。

(1) コンクリートの設計条件

呼び強度 30-18-20N をベースコンクリートとした。セメントは普通ポルトランドセメント(密度 3.15g/cm³)、細骨材は陸砂(密度 2.66 g/cm³)、粗骨材は碎石 2005(密度:2.63g/cm³)である。空気量の調整はロジンカリウム塩系 AE 剤を用いた。表-6 にコンクリートの配(調)合を示す。

(2) 測定項目

圧縮強度試験、長さ変化試験および凍結融解試験をそれぞれ JIS A 1108:2006, JIS A 1129:2001, JIS A 1148:2001 に準拠し実施した。

3. 試験結果報告

3.1 シリーズ I (室内試験)

表-7 にフレッシュコンクリートの試験結果を示す。配(調)合の外割で SRA を添加することで、コンクリートの構成材料中の液体比率が増加し、スランプが添加量に応じて増加する。多量に SRA を添加する場合には留意する必要がある。図-3 に SRA 添加量と目標空気量となる AE 剤添加率の関係(20℃)、図-4 に SRA 添加量とベースコンクリートとの始発時間差の関係(20℃)を示す。

表-7 フレッシュコンクリート試験結果

種別	SRA (kg/m ³)	試験結果				凝結時間差(min)	
		SL (cm)	Flow (mm)	Air (%)	C.T. (°C)	始発	終結
Base	—	19.0	310	5.4	21.0	—	—
Ad-SRA	4.0	18.0	295	5.0	21.0	25	15
	8.0	19.0	310	5.0	21.5	40	45
	10.0	19.5	340	4.5	21.5	50	55
SRA-A	4.0	19.5	340	5.5	21.0	45	45
	8.0	19.5	335	5.2	21.0	80	110
	10.0	20.5	365	6.0	22.5	125	150
SRA-B	4.0	19.0	320	5.4	21.0	35	40
	8.0	18.0	310	4.5	21.0	95	110
	10.0	20.0	345	5.1	22.5	110	125
SRA-C	4.0	19.0	315	5.4	21.5	40	40
SA-A	4.0	18.5	310	6.0	21.0	50	45
SA-B	4.0	19.5	330	6.0	20.5	20	50
	8.0	20.5	365	5.3	20.0	65	70

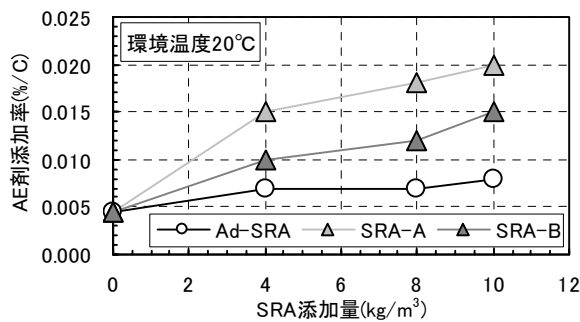


図-3 SRA添加量とAE剤添加率の関係

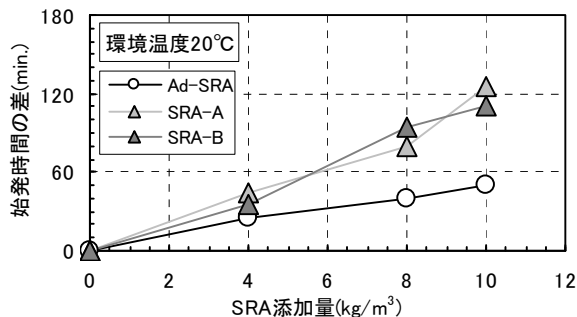


図-4 SRA添加量と始発時間差の関係

図-3に示すように、SRA添加量の増加に伴い目標空気量となるAE剤添加率は増加する。消泡性のある非イオン系界面活性剤を主成分としていることが原因と考えられる。Ad-SRAに関しては従来のSRAよりも空気連行性に及ぼす影響が小さい結果となった。図-4に示すSRAの遅延性に関しても、SRA添加量の増加に伴い凝結時間は遅延する。Ad-SRAは、従来のSRAよりも遅延性が改善されている。

図-5に環境温度と目標空気量となるAE剤添加率の関係(SRA10kg/m³)、図-6に環境温度とベースコンクリートとの始発時間差の関係(SRA10kg/m³)を示す。SRAを添加した場合、温度が高温になるほど目標空気量となるAE剤添加率は増大し、遅延性は減少する。非イオン系界面活性剤の特徴である温度依存性が顕著に現れた

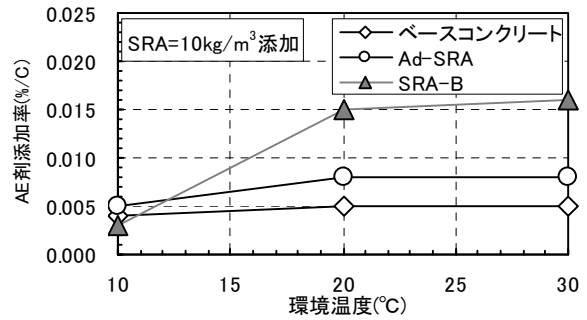


図-5 環境温度とAE剤添加率の関係(SRA=8kg/m³)

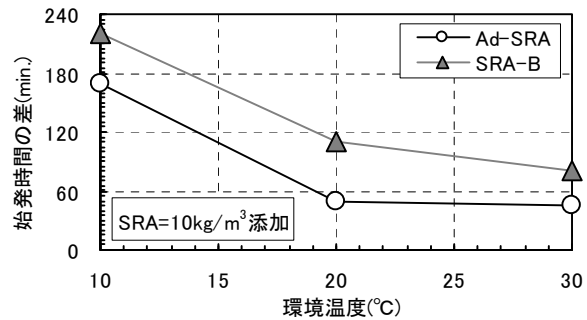


図-6 環境温度と始発時間差の関係(SRA=8kg/m³)

めである。一方で、Ad-SRAも傾向は従来のSRAと同様であるが、温度依存性は改善されている。

表-8に圧縮強度試験結果、図-7にSRA添加量と圧縮強度比の関係(20°C・材齢28日)を示す。本実験のように、配(調)合の外割りでSRAを添加した場合、SRA添加量の増加に伴い圧縮強度比は低下する。材齢28日では、SRA4kgで±5%、SRA8kgで5~10%、SRA10kgで15%程度の強度低下が認められる。また、材齢の進行とともに強度の回復は確認できるが、8kg以上のSRA添加量では材齢91日においてもベースコンクリートの強度には達しない。Ad-SRAの強度発現傾向は従来のSRAと同等である。図-8に示す圧縮強度と静弾性係数の関係(環境温度20°C)は、SRA添加による影響は確認できない。

図-9に乾燥期間と長さ変化の関係、図-10に乾燥期間と長さ変化比の関係、図-11にSRA添加量と長さ変化比の関係を示す。図に示すように、何れのSRAも良好な収縮低減性能を示す。図-11に示すように収縮低

表-8 圧縮強度試験結果(環境温度20°C)

種別	SRA (kg/m ³)	圧縮強度(N/m ³)			圧縮強度比(%)		
		7日	28日	91日	7日	28日	91日
Base	—	34.1	45.1	51.5	100	100	100
Ad-SRA	4.0	32.0	43.8	52.0	94	97	101
	8.0	32.7	41.1	49.3	96	91	96
	10.0	28.6	38.4	45.3	84	85	88
SRA-A	4.0	32.0	45.6	55.5	94	101	108
	8.0	30.6	42.0	49.0	90	93	95
	10.0	26.6	37.9	44.8	78	84	87
SRA-B	4.0	34.7	42.9	49.9	102	95	97
	8.0	32.3	42.4	50.2	95	94	98
	10.0	25.5	38.4	44.2	75	85	86

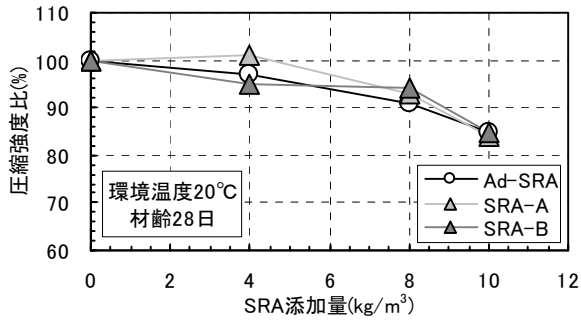


図-7 SRA添加量と圧縮強度比の関係

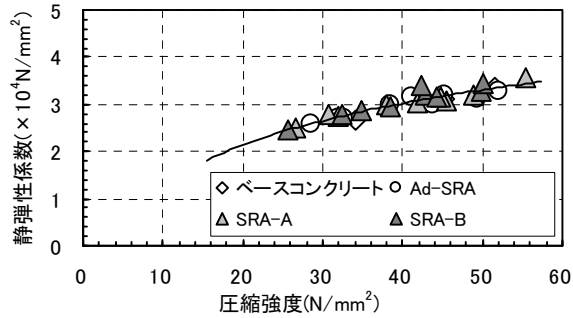


図-8 圧縮強度と静弾性係数の関係

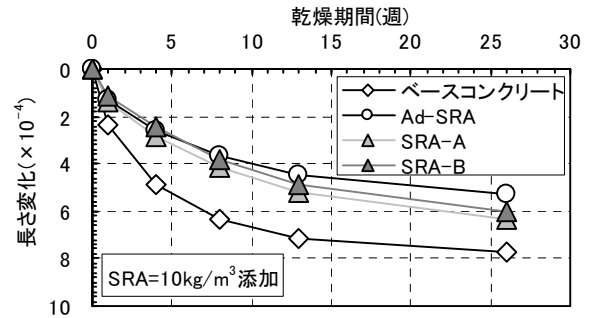


図-9 乾燥期間と長さ変化の関係

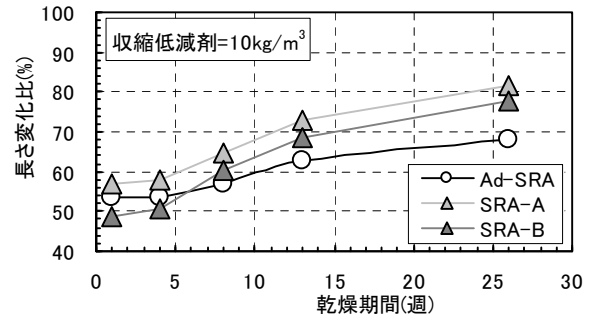


図-10 乾燥期間と長さ変化比の関係

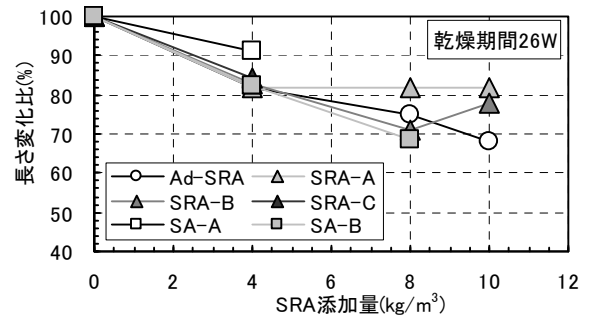


図-11 SRA添加量と長さ変化比の関係

減効果は乾燥初期に大きく、材齢の進行と共に減少する。言い換えれば、SRAを使用したコンクリートは乾燥初期の収縮速度が遅延し、乾燥期間の進行に伴い徐々にベースコンクリートに収縮が追いついてくる乾燥遅延効果を持つ。また、添加量の増加に伴い収縮低減効果は大きくなるが、SRAの種別によっては添加量 8kg/m^3 程度から収縮低減効果の限界が確認できる。Ad-SRAは従来のSRAと同程度の収縮低減効果を示し、添加量に応じた収縮低減効果を発揮することが確認された。

図-12にサイクル数と相対動弾性係数の関係、図-13に長さ変化比と耐久性指数の関係、図-14に気泡間隔係数と耐久性指数の関係を示す。図-12に示すように、非イオン系界面活性剤(SRA,SA)を添加することでコンクリートの耐凍害性は著しく低下する。耐凍害性が良好とされる300サイクルで相対動弾性係数60%を満たすものは、SRA-CおよびSA-Aの添加量4kgのみであった。一方、Ad-SRAは添加量に関わらず非常に優れた耐凍害性を示している。図-13に示す乾燥材齢26W時の長さ変化比と耐久性指数の関係は、SRAおよびSAは収縮低減率15%程度を閾値として急激に耐久性指数が低下していることがわかる。一方、Ad-SRAは、収縮低減率の増加と共に耐久性指数は低下するものの、収縮低減率を約30%程度確保しても、良好な耐凍害性を示す。図-14に示す耐凍害性の一般的な指標となる気泡間隔係数と耐久性指数の関係は、両者の関係性に明確な傾向は伺えず、気泡間隔係数 $250\mu\text{m}$ 以下でも耐凍害性を満足しないものや、 $250\mu\text{m}$ 以上でも耐凍害性を確保

しているSRAおよびSAが確認できる。SRAを用いた場合は、気泡間隔係数では耐凍害性を評価できないことがわかる。表-9に耐久性指数と気泡組織試験結果を示す。SRAの混入に伴い気泡組織が変化している。SRAおよびSAの組成により異なるものの、AE剤で導入した空気を粗大化、若しくは合一化させて、空気品質を低下させており、非イオン系界面活性剤の基本的性質が現れている。Ad-SRAはベースコンクリートの気泡の品質に影響を及ぼさないことが確認できた。

非イオン系界面活性剤を混入することで、耐凍害性が著しく低下する原因は、①凍結水量の増加¹⁾、②気泡間隔係数の増大、③気泡の無効化が想定される。凍結水量の増加は、毛細管空隙量の増加¹³⁾および水分子と水和物表面間の相互間力が弱くなることで凍結時に氷晶に補足される水が増加すると考えられる。また、凍結時における気泡の役割は、氷晶の成長に伴い未凍結水を気泡内に押し出し、膨張圧を緩和することで説明できる。気泡間隔係数と耐凍害性に関係性が認められるのは、凍

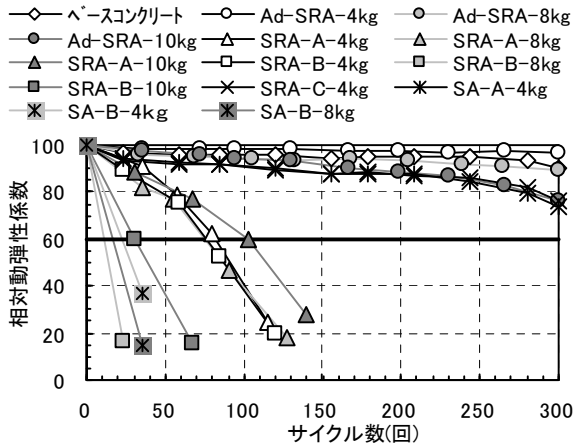


図-1 2 サイクル数と相対動弾性係数の関係

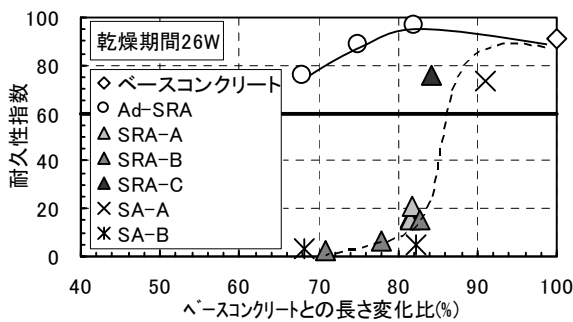


図-1 3 長さ変化比と耐久性指数の関係

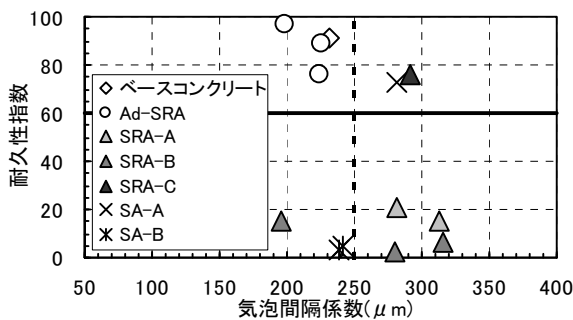


図-1 4 気泡間隔係数と耐久性指数の関係

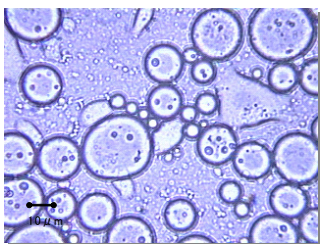


図-1 5 Ad-SRAの形態

結時にセメントペーストのどの位置からも、未凍結水が移動可能な一定距離内に気泡が存在すれば、膨張圧を緩和できるためである。良好な気泡間隔係数であっても耐凍害性が低い理由

は、SRA を用いると未凍結水が気泡内に移動できない硬化体組織を形成している可能性が考えられる。そのような一時的閉塞水分量の増加は「その場凍結」による凍害を受けやすくなる⁴⁾。また、通常の気泡量では、膨張圧を緩和しきれないほど凍結水量が増加している可能性も考えられる。

DSC や潜熱の測定結果⁵⁾では、凍結時に単ピークが発

表-9 耐久性指数と気泡組織試験結果

種別	SRA (kg/m ³)	耐久性指数	気泡組織		
			フレッシュ空気量(%)	硬化空気量(%)	気泡間隔係数 (μm)
Base	—	91	5.4	4.3	232
Ad-SRA	4.0	97	5.0	5.0	198
	8.0	89	5.0	4.5	226
	10.0	76	4.5	4.3	224
SRA-A	4.0	16	5.5	3.5	470
	8.0	15	5.2	4.3	313
	10.0	21	6.0	5.2	282
SRA-B	4.0	15	5.4	5.1	196
	8.0	2	4.5	3.7	280
	10.0	6	5.1	4.5	315
SRA-C	4.0	76	5.4	5.3	292
SA-A	4.0	73	6.0	5.2	282
SA-B	4.0	5	6.0	4.5	242
	8.0	3	5.3	4.7	238

生する。飽水条件下の凍結融解試験は、コンクリート中の水分は過冷却し、ある温度で一気には表面から内部まで凍結する。図-1 5 に Ad-SRA を水中に分散させた形態を示す。Ad-SRA の耐凍害性の改善効果は、連続する氷晶の成長を調整されたサイズの疎水性化合物で遮断するためと考えられる。また、収縮抑制についても、「移動することで収縮に直結する水分(拘束水)」の移動を疎水性化合物が抑制していると推察している。

3.2 シリーズ II (実機試験例 1)

実機試験例 1 を報告する。表-1 0 に示すように、配(調)合の外割で SRA を添加しているため、スランプおよびフローは増加している。図-1 6 に材齢と圧縮強度比の関係を示す。室内試験と同様に SRA8kg 添加で約 15% の低下率が認められた。図-1 7 に乾燥期間と長さ変化比の関係、図-1 8 にサイクル数と相対動弾性係数の関係を示す。両 SRA ともに良好な収縮低減効果を示している。一方、凍結融解試験では、SRA-B の気泡間隔係数は 250 μm 以下にも関わらず、室内試験と同様に極端な耐凍害性の低下が確認でき、50 サイクル以内の早期に相対動弾性係数 60% を下回る結果となった。Ad-SRA は、実機試験においても良好な耐凍害性が認められた。

表-1 0 試験結果(実機試験例 1)

種別	SRA (kg/m ³)	後添加 AE 剤 (%/C)	試験結果				硬化 Air (%)	気泡間隔係数 (μm)
			SL (cm)	Flow (mm)	Air (%)	C.T. (°C)		
Base	—	—	18.0	310	5.0	20.0	—	
Base	—	—	18.5	300	6.5	24.5	—	
Ad-SRA	8.0	0.004	21.5	370	5.6	24.0	209	
Base	—	—	17.5	283	5.5	25.0	—	
SRA-B	8.0	0.010	20.0	330	6.0	25.5	238	

3.3 シリーズ II (実機試験例 2)

実機試験例 2 では、Ad-SRA は単位水量の一部として添加している。表-1 1 に示すように、スランプ、空気量ともにベースコンクリートと同等である。また、Ad-SRA の添加量を増加しても AE 剤の添加率はほとんど変化しない。図-1 9 に材齢と圧縮強度比の関係を示

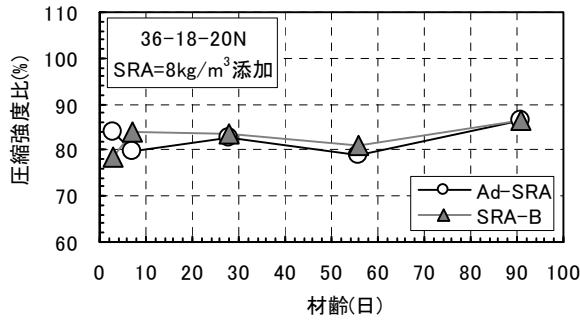


図-16 材齢と圧縮強度比の関係

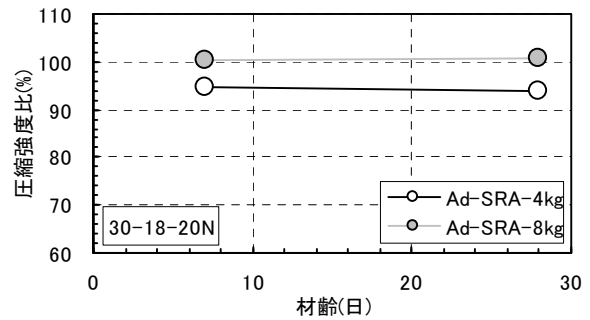


図-19 材齢と圧縮強度比の関係

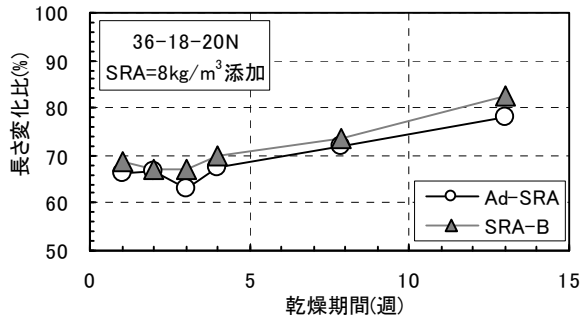


図-17 乾燥期間と長さ変化比の関係

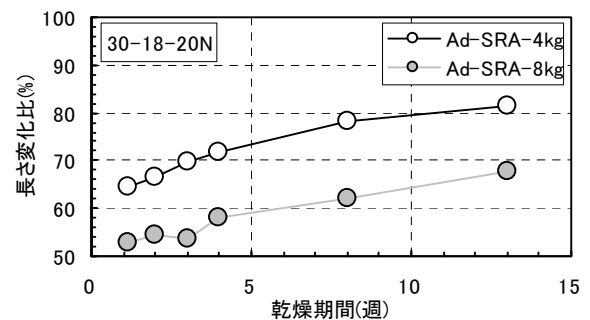


図-20 乾燥期間と長さ変化の関係

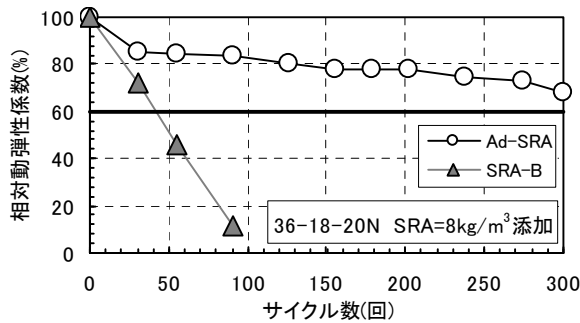


図-18 サイクル数と相対動弾性係数の関係

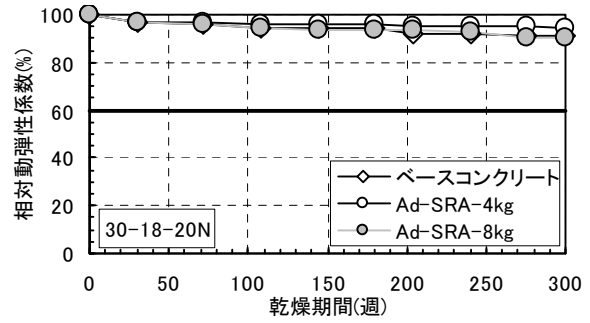


図-21 サイクル数と相対動弾性係数の関係

表-11 試験結果(実機試験例2)

種別	SRA (kg/m ³)	AE 剤 (%/C)	試験結果		
			SL (cm)	Air (%)	C.T. (°C)
Base	—	0.016	19.5	5.3	14.0
Ad-SRA	4.0	0.020	19.5	5.4	14.0
	8.0	0.020	18.0	5.9	13.0

す。単位水量の一部として添加したことで、圧縮強度の低下は認められない。図-20に乾燥期間と長さ変化の関係を示す。図-21にサイクル数と相対動弾性係数の関係を示す。Ad-SRAの添加量に応じて良好な収縮低減効果が発揮している。また、Ad-SRAを多量に添加しても耐凍害性を確保している。

4. まとめ

疎水性化合物を組成することで、収縮低減剤の耐凍害性、空気連行性、遅延性、温度依存性を改善した改良型収縮低減剤の諸特性を報告した。

参考文献

- 1) 西祐宜, 橋爪進, 名和豊春: 水溶性収縮低減剤が乾燥収縮および凍結融解に与える影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.1099-1104, 2009
- 2) 日本建築学会: 鉄筋工事標準仕様書・同解説 JASS 5 鉄筋コンクリート工事, p.678, 2009
- 3) 土木学会: 混和材料を使用したコンクリートの物性変化と性能評価研究小委員会(333 委員会)報告書ならびにシンポジウム講演概要集, コンクリート技術シリーズ 74, pp. I -192-193, 2007
- 4) M.Nakamura: Discussion on a Frost Susceptibility of Fiber Reinforced Cement Building Materials Based on the Three Dimensional Pore Structure Journal of the Ceramic Society of Japan 101[10] 1175-1179, 1993
- 5) T.Nawa, H.Nishi, N.Mitsuishi: A simple method to quantify Freezing and Melting behavior of Pore Water in Hardened Cement Paste, Int.ConMat, pp.1117-1122, Nagoya, 2009.8