

論文 スケーリング劣化に及ぼす気泡径分布の影響とその原因

樊 小義*1・小山田 哲也*2・羽原 俊祐*3

要旨：連行空気によるコンクリートのスケーリング抵抗性への効果を検討した。4種類のAE剤を用いて硬化後の空気量を同等として気泡径分布を変化させてスケーリング促進試験を行った結果、凍結によりモルタル内外から表面に発生する応力の合力とスケーリング量の関係が明らかとなり、微細な空気泡を連行するAE剤を使用した場合に、スケーリング量を少なくできることが分かった。その原因を連行気泡の全周長により検討した結果、全周長が大きくなると、凍結段階にモルタル表層部に発生する膨張力が小さくなることが分かった。連行空気の周長が大きくなることで、余剰水の排出が容易になることによると考えられる。

キーワード：ソルトスケーリング、凍結防止剤、ひずみ、応力、気泡組織、表面積

1. はじめに

積雪寒冷地域では、橋梁や縁石などの道路のコンクリート構造物に表層剥離いわゆるスケーリング劣化が顕在化している。このスケーリング劣化は5~20年で補修・補強を余儀なくされる場合もあり、縁石などでは10年足らずで交換する事例も発生している。

このスケーリング劣化は、冬期の交通安全の確保のため散布される凍結防止剤により助長される。コンクリートの凍害劣化の中で、内部組織の弛緩が問題となる内部ひび割れは強度や弾性係数と直結するため、重要であると考えられてきたが、スケーリングは美観のみの問題として軽視されてきたように思われる。しかし近年、東日本大震災後に始まった復興道路・復興支援道路の劣化対策の重要な課題となる等、コンクリートの長期耐久性を確保するためには、スケーリング対策は喫緊かつ重要な課題である。

一方、凍害対策には、AE剤による連行空気の確保が重要であることは周知の事実であり、内部ひび割ればかりでなくスケーリングにも効果がある¹⁾。しかし両者はそもそも現象が異なり、劣化メカニズムが異なるとの議論もある²⁾。

スケーリングに特化したメカニズムとして社団法人日本コンクリート工学協会編「コンクリートの凍結融解抵抗性の評価方法に関する研究委員会報告書(2008)」では、コンクリートの飽水度の上昇^{3),4)}、表層の押し上げ現象^{5),6)}、表層のクリープ現象⁷⁾、熱衝撃⁸⁾、化学作用⁹⁾があるとしている。John J. Valenza IIら⁹⁾は、凍結防止剤溶液が凍結する際に溶液が濃縮されたブラインポケットが形成され、温度低下によりこのブラインポケットが破壊し、コンクリート表面に引張応力を発生させて表層

剥離が発生すると説明した(Glue-Spall theory)。このメカニズムは、様々な研究により検証が行われている¹⁰⁾。その結果、同等の空気量のモルタルでも、スケーリング劣化の程度は異なり、微細な気泡が多い程、スケーリング抵抗性が高いことを明らかとした。

筆者らはこれまでの研究¹¹⁾において、凍結段階のコンクリート表面に働く応力とスケーリング量との関係を実験的に検討した。その結果、線膨張係数の差に起因して溶液とコンクリート表層の間に生ずるひずみの差のみでは発生するスケーリング量を説明できず、コンクリート表面とごく内部とのひずみ差によってコンクリート表層に作用する力を合成することで、コンクリートのスケーリングが説明できることを示した。

一方、他の研究において、異なるAE剤を使用して求めたスケーリング抵抗性は、微細な空気を連行するAE剤で大きく改善するとの結果を得た¹¹⁾。

本研究では、異なるAE剤を用いたコンクリートのスケーリング量を求め、筆者らが提案したメカニズムによる解釈が可能であるかを検証するとともに、微細な空気が有効に働くメカニズムを検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

実験条件を表-1に示す。セメントには普通ポルトランドセメント(密度 3.15 g/cm³)を使用し、細骨材には盛岡市黒川産砕砂(表乾密度 2.86 g/cm³)を用いた。供試体はAEモルタルとした。粗骨材による変形の拘束等により、表面に発生する応力が適切に評価しにくいと判断したためである。使用したAE剤の内、3種類はアルキルリン酸エステル系である。気泡径が大きいと想定さ

*1 岩手大学大学院 工学研究科機械・社会環境システム専攻 (学生会員)

*2 岩手大学 理工学部社会環境工学科准教授 工博 (正会員)

*3 岩手大学 理工学部社会環境工学科教授 工博 (正会員)

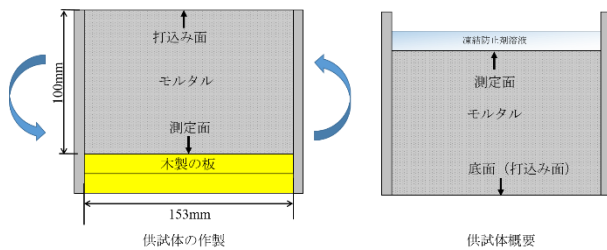


図-1 ひずみ測定用供試体

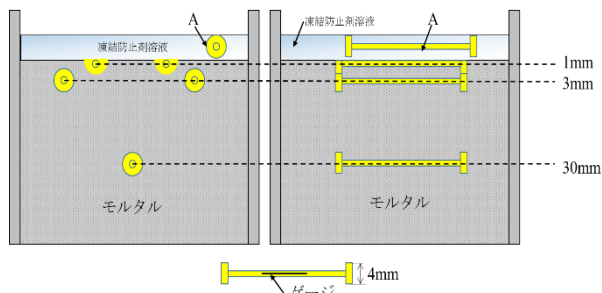


図-2 ひずみ測定用供試体のゲージ位置

表-1 配合条件

項目	内容	
	実験I	実験II
セメント	普通ポルトランドセメント	
水セメント比	0.55	
セメントと細骨材比	1:2.8	1:3.0
AE 剤種類	L, M, S, X	M
空気量	9.0±1.0%	5.0, 7.0, 9.0±1.0%

れる分子量が大きなものから順に L, M, S と示しており、試験的に作製した。また市販品の変性ロジン酸化合物系も 1 種類対象とし、X と示した。フレッシュモルタルの空気量はいずれも 9.0±1.0% とした。これを実験Iとした。空気量により、スケール抵抗性は相違するため、M については、フレッシュモルタルの目標空気量を 5.0%、7.0%、9.0% とした供試体も作成した。許容差は±1.0% とした。この際、連行空気を混入しやすくするため細骨材率を高めた。これを実験IIとした。

2.2 試験方法

(1) スケール量

本実験では、ASTM C 672 に準拠した凍結融解試験を行い、モルタル供試体のスケール量を評価した。供試体は、図-1 のように、Φ153mm の塩化ビニルパイプにモルタルを高さ 100mm に打ち込んだものを用いた。型枠を取り付けたまま材齢 28 日まで水中養生した後、底面側の木製の板を取り除き、底面を測定面として実験に供した。モルタルの隅角部あるいは側面部からのモルタルのスケールを防ぐため、塩化ビニルパイプとの境

界部分はシリコン樹脂で被覆したモルタル上部には質量パーセント濃度 3% の塩化ナトリウム溶液を 1cm 貯留した。

試験は、-20℃の冷凍庫内で 16 時間、20℃の室内で 8 時間を 1 サイクルとした環境に晒し、10 サイクルまで行った。5 サイクルごとに劣化した表面の剥離物をブラシで軽く掻きとり、濾紙上に採取して溶液を水で洗い流し、105℃で一日間乾燥させ、得られた剥離物の質量を試験面積で除した値を測定してスケール量とした。劣化の進行により供試体表層が剥がれ、表面の氷と接着面のモルタルの面積や形状の変化による影響を除くため、本研究では 10 サイクルまでのひずみ変化を使用した。ひずみ変化に対応するスケール量についても、本研究では 10 サイクル後の単位面積当たりの剥離物の質量(スケール量を試験面の表面積で除したもの)で評価した。

(2) ひずみ量

ひずみ測定用の供試体は、凍結融解試験と同様な型枠に図-2 に示す位置にモールドゲージを糸で固定し、モルタルを打込んで作製した。使用したひずみゲージは、コンクリート内部に挿入するモールドゲージである。設置箇所はモルタル表面から 1mm、3mm の位置にそれぞれ 2 本と 30mm の位置に 1 本を配置した。1mm のひずみゲージは、隣接する二つのゲージの間をくぐってモルタルが行き渡るよう、図-2 のようにゲージを配置した。ごく表層部(深さ 1mm)の位置におけるひずみを測定するには、モールドゲージのフランジが邪魔であったため、上部のみを削って使用した。モルタル上部に溶液を貯留しない場合のひずみを基準に内部のひずみ量の変化を測定した。

凍結時の氷のひずみはモールドゲージをモルタル表面に置いて求めた(図-2 中のゲージ A)。ゲージの浮き上がりを防止するため、中央をガムテープで軽く接着し、水平方向の移動が妨げられないようにした。ひずみ変化は 5 分ごとに測定した。ひずみの変化と同時に時間変化に伴う温度を測定し、温度の変化が小さくなった時点でのひずみを基準点 0 として -20℃までのひずみ量を求め、本研究の対象とした。過冷却等による凍結点の変化が懸念されるが、本実験で決定した凍結点の温度は概ね -2.6℃程度であり、本実験の範囲でこの条件から大きく逸脱するものはなかった。

凍結段階中に、モルタル表層部のひずみ変化は氷と同様に表面の凍結防止剤溶液が凍結点になった時点の各ひずみを基準点 0 として、氷と同様にひずみ変化を 5 分ごとに測定した。表面の溶液が -20℃に達するまで、凍結する際のモルタル内部の各位置のひずみを測定し続けた。

使用したひずみゲージは、仕様によれば低温環境では使用できず、温度補正も保証外であった。そこで本研究

ではSS400に固定して低温下での見かけひずみを計測し、0°C以上で保障されている補正式と比較して、相違がないことを確認して使用することとした。

(3) 弾性係数

氷の弾性係数は、共鳴振動によるコンクリートの動弾性係数、動せん断係数および動ポアソン比試験方法（JIS A 1127-2001）を援用し、たわみ振動による一次共鳴振動を測定し、動弾性係数を算出して求めた。完全な弾性体でない場合、応力の計算には基本的に静弾性係数を使用するが、氷によって得られた静弾性係数は温度に大きく依存し、測定が困難であった。そこで本研究では、氷の動弾性係数を求め、佐伯ら¹²⁾の研究による相関関係を用いて換算して静弾性係数を求めた。使用した供試体は、10×40×160mmの氷板とし、5°Cの環境で試験した。

モルタルの係数は、JIS A 1149:2010に準拠した方法により、圧縮試験を行って求めた。供試体の寸法は、直径100mm、高さ200mmの円柱供試体とした。

(4) モルタル表面に働く応力

以上のように実測したひずみおよび弾性係数を用いて、モルタルに働く力 F_m と溶液氷がモルタル表層に作用する力 F_i は以下のように算出した。

$$F_m = \varepsilon_m \cdot E_m \quad (1)$$

ここに、 F_m ：モルタル表層が受ける力
 ε_m ：モルタルのひずみ
 E_m ：モルタルの弾性係数

$$F_i = \varepsilon_i \cdot E_i \quad (2)$$

ここに、 F_i ：氷の応力
 ε_i ：氷のひずみ
 E_i ：氷の弾性係数

氷およびモルタルに膨張があった場合を正の符号とすることとした。氷は凍結後に温度低下に伴い収縮する。モルタルが膨張した場合、両者は逆向きにコンクリート表層に引張応力を与え、逆に収縮する場合には、応力を緩和すると考えた。したがって表面に発生する応力は式(3)のように2つの応力の合成応力と考えた。

$$F = F_i + F_m \quad (3)$$

(5) 気泡径分布

空気泡の数およびその径の分布に関する特性値は、研磨断面による画像解析法により求めた。モルタル切断面上に蛍光塗料を塗布して乾燥させた後、表面を研磨することで発光部すなわち蛍光塗料の残った空隙とその他の部分を画像解析により二値化してモルタル中に含まれる

表-2 気泡組織の諸性質

	実験I				実験II		
	L	M	S	X	M		
					5.0%	7.0%	9.0%
硬化後の 空気量 (%)	5.9	6.0	4.2	6.3	3.1	4.2	4.8
平均気泡径 (μm)	191	117	105	143	130	125	109
気泡間隔係数 (μm)	331	189	198	241	270	236	188

表-3 各供試体のスケーリング量および連行空気的全周長

	実験I				実験II		
	L	M	S	X	M		
					5.0 %	7.0 %	9.0 %
スケーリング量 (kg/m^2)	1.66	0.08	0.32	0.25	0.02	0.01	0.01
気泡の全周長 (mm/mm^2)	306	746	572	511	386	517	792

空気泡の数およびその径の分布を求めた。画像解析は面積比法で行った。

3. 実験結果および考察

3.1 硬化後の気泡組織

硬化後の気泡組織の特性値を表-2に示す。供試体に存在する気泡をすべて加算して全空気量とした。実験Iでは、硬化後の空気量はAE剤の種類に関わらず、フレッシュモルタルの空気量を9%程度とし、硬化後の空気量を6%程度としようとした結果、目標空気量をおおむね満足したが、Sについては、硬化モルタルに残存する空気量は少なくなった。

実験IIについては、予想通りフレッシュモルタルの空気量の増加に従い、硬化後の空気量がM5.0%、M7.0%、M9.0%の順で大きくなる。

3.2 スケーリング量と応力の関係

10サイクル時の累積スケーリング量を表-3に示す。実験Iにおいて、表-2の中で気泡径の最も大きいLでスケーリング量は最大となり、Mで最小となった。

10サイクルまでの氷およびモルタル表層部のひずみはサイクルにより多少の変化が見られた。そこで10サイクル分の凍結点から-20°Cまでのひずみ差を平均して表した。その結果を表-4に示す。氷はすべて収縮が見られる。一方でモルタルは収縮する場合と膨張する場合の

表-4 各供試体のひずみ

	実験I				実験II		
	L	M	S	X	M		
					5.0%	7.0%	9.0%
氷のひずみ ($\times 10^{-6}$)	-403.3	-367.5	-383.4	-376.3	-404.3	-361.9	-387.0
モルタルのひ ずみ ($\times 10^{-6}$)	+33.3	-8.1	+27.3	+34.0	+13.4	+4.4	-13.8

* +: 膨張 - : 収縮

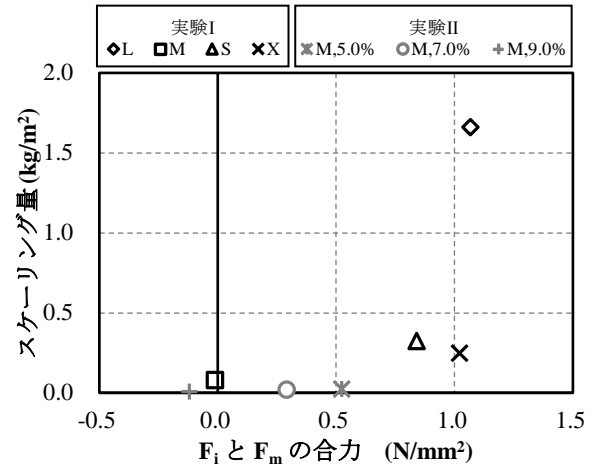


図-5 合力とスケーリング量の関係

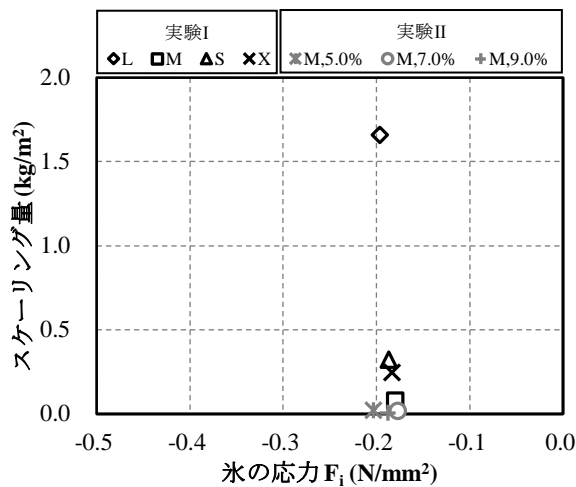


図-3 氷の応力とスケーリング量の関係

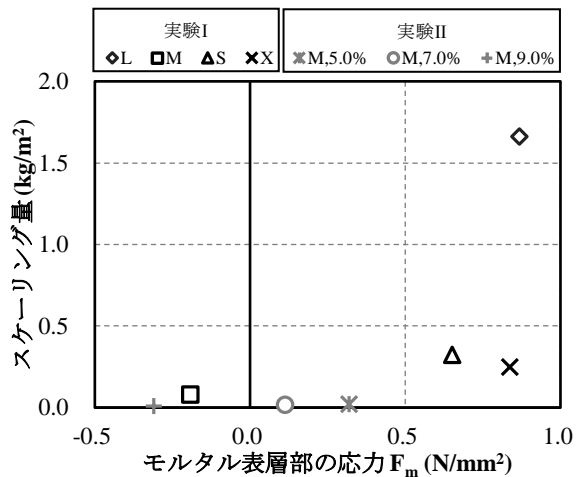


図-4 モルタル表層部の応力とスケーリング量の関係

2 つが確認された。モルタルの膨張が確認された供試体は、空気による膨張の低減効果が不足しているためであると考えられる。一方で、実験Iの M および実験IIの M9.0%を使用した場合に、収縮が確認されたが、膨張圧

を低減する効果があったものと考えられる。2 章の計算方法によって算出した氷による収縮力とスケーリング量との関係を図-3 に示す。モルタルの種類によらず、溶液氷は収縮がしており、そのひずみはほぼ同等であった。溶液はすべて同様の3%の塩化ナトリウム水溶液であり、下部のモルタルが異なっても溶液の収縮には影響がないものと考えられる。

図-4 には、モルタル内部からの応力とスケーリング量の関係を示す。L, S, Xは膨張しており、その際に発生する応力とスケーリング量には相関が見られる。一方、M を用いたモルタルは応力が少ないあるいは収縮が確認された。氷は収縮しており、氷と同じ方向に変形しているため、氷の作用が緩和されたためと考えられる。L と X は M と比較して同等な空気量があっても、気泡径分布が適切でないため、効果が得られなかったと考えられる。

図-5 には、図-3 と図-4 の応力を加算した結果とスケーリング量との関係を示している。合成応力が閾値を超えるとスケーリングが発生し、合力の増大に伴いスケーリング量が増える結果となった。このように Glue-Spall theory に筆者らが提案しているモルタル中に作用する応力を加算することでスケーリング量を推定することが可能であることが分かった。以上よりモルタル内部に発生する応力は AE 剤の種類あるいは量で異なることが示され、モルタルが収縮する場合にスケーリング量が小さくなることが分かった。この収縮現象には、気泡組織が関わっている可能性が高い。そこで本研究では、気泡組織の特性が凍結時のモルタルに発生する応力に与える影響を検討することとした。

3.3 気泡径分布の異なるモルタルのスケーリング

AE 剤の種類あるいは空気量を変化させたモルタルの気泡径分布を図-6 と図-7 に示す。市販品の X と比較して L は AE 剤の分子量が大きいものであり、細かな空

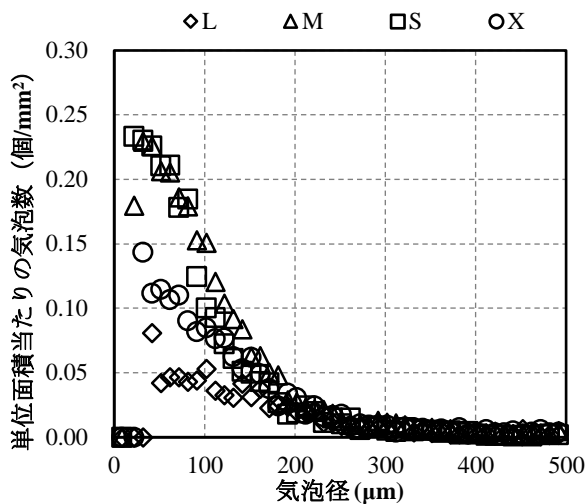


図-6 実験 I の供試体の気泡径分布

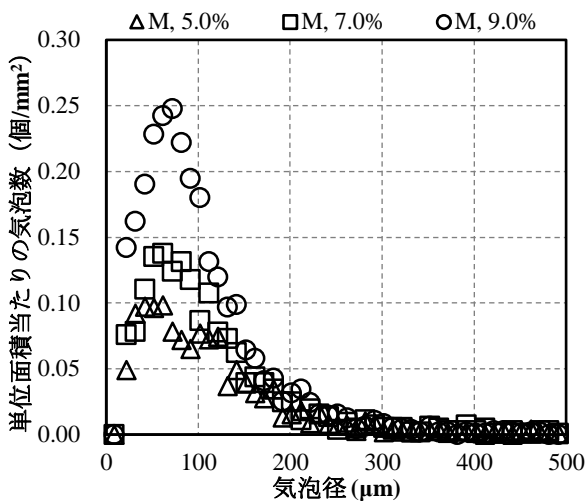


図-7 実験 II の供試体の気泡径分布

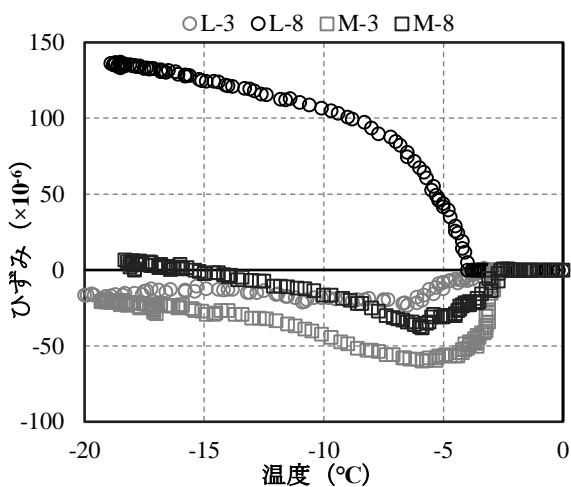


図-8 実験 I の供試体のひずみの変化

気は確認されない一方で、500 μm 程度の大きな気泡が観察される。また M と S は細かな空気が見られるが、M

の方が 100 μm 程度の気泡を多く持っている。一方、M を用いて空気量を変えた実験 II では、150 μm 以下の空気量に大きな違いが見られ、空気量が多い程、細かな空気が多いことが分かる。

気泡径分布が異なる L と M について、3.2 で示した温度低下に伴うひずみの変化を検討した。熱膨張係数によるひずみ変化を除いた結果を図-8 に示す。凡例は、アルファベットが AE 剤の種類、数字がサイクル数を示す。ここでは 3 サイクル目と 8 サイクル目のひずみ変化で考察する。実験 I の M では、いずれのサイクルでも温度が -2.6 $^{\circ}\text{C}$ からの収縮ひずみが大きくなる現象が確認された。この現象は Setzer¹³⁾ が提案する micro-ice-lens モデルにより説明できる。モルタル内部の空隙は大きい方から凍結する。毛細管空隙が凍結した場合、それより小さなゲル空隙内に存在している未凍結水は化学的ポテンシャルの違いにより毛細管空隙中の凍結水へ移動しようとする。この際に高まった水圧の緩和先が連行空気である。連行空気が適切に混入されている場合に凍結中に収縮が生ずる理由であり、本実験の収縮現象も同一のメカニズムで説明できる。一方、L の場合、8 サイクルではある温度から明確な膨張現象が確認された。硬化モルタルの空気量は存在しても十分でない場合にはサイクルの進行とともにひび割れが生じ水圧を緩和できなくなったと考えられる。L は表-2 で示したように硬化後の空気量は同等であるが、図-6 のように細かな空気を含んでいない。

本研究では、この細かな気泡を多く持つ利点を連行空気の表面積が大きい点にあると考えた。表面積が大きいことにより多くの水圧の排出先になると考えられる。

そこで本研究では画像解析方法によって得られた気泡組織の画像から連行空気の周長を求めてモルタルに発生する膨張力あるいはスケーリング量と比較した。それぞれのモルタルの連行空気の全周長を表-3 に示す。硬化後の空気量が同等程度である L, M, X を比較して、M で周長が長いことが分かる。S の空気量自体は他の三種より小さいが、周長が L より大きく X と同じ程度であり、細かな気泡が存在することを裏付けている。

3.4 気泡の全周長と応力およびスケーリング量の関係

図-9 に気泡の周長とモルタル表層部に働く膨張力 F_m との関係を示す。実験 I と II の別に見れば、供試体に存在する気泡の表面積と働く応力 F_m には明確な関係が見られる。そもそも実験 II では単位水量が小さく毛細管空隙が少ないことが両者を区別しなければならない原因であるが、気泡の周長が長い程、モルタルに作用する膨張力は小さくなることが分かる。このように細かな気泡が多く入ることで周長が長くなるすなわち 3 次元で考えた場合には表面積が大きくなり、毛細管空隙からの余剰水をより排出しやすくなるものと考えられる。

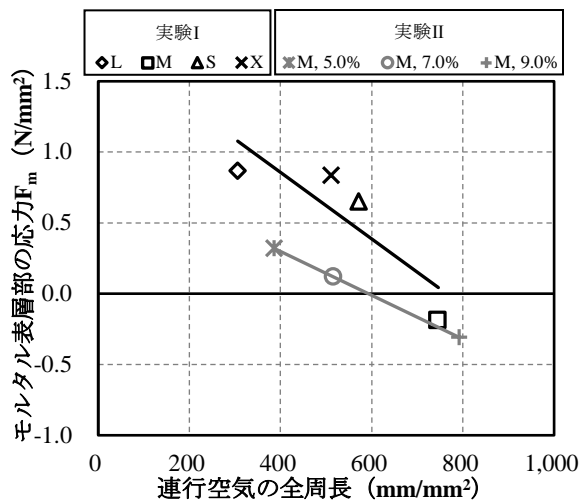


図-9 連行空気の全周長と表層部の応力 F_m の関係

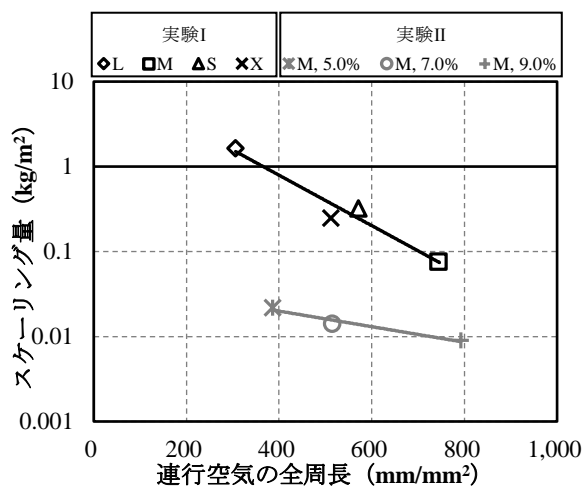


図-10 連行空気の全周長とスケーリング量の関係

図-10 には連行空気の全周長とスケーリング量の関係を示している。縦軸を対数目盛(基数は10である)にした。前述のように氷の応力がほぼ同等であるため、スケーリング量はモルタル中の空気の周長に支配的であることが分かる。

4. おわりに

本研究では、微細な連行空気泡が有効に働くメカニズムの解明を試みた。得られた結果を以下にまとめる。

1. 凍結によりモルタル内外から表面に発生する応力の合力とスケーリング量との関係には相関があり、弾性理論で説明できることが分かった。
2. 微細な気泡は、粗大な気泡と比較し、表面積が大きく、内部からの凍結により発生する水圧の高まった水を排出することで、凍結段階にモルタル表層部に働く膨張力 F_m を小さくでき、スケーリ

ング抵抗性を向上するものと考えられる。

参考文献

- 1) T.C. Powers, A Working Hypothesis for Further Studies of Frost Resistance of Concrete, Journal of the American Concrete Institute, Vol.16, No.4, pp.245-272, 1945
- 2) John. J. Valenza II, George W. Scherer: Mechanism for salt scaling of a cementitious surface, Materials and Structures, Vol. 40, Issue 3, pp. 259-268, 2007
- 3) Verbeck, Geroge and Kieger, Paul: Studies of Salt Scaling of Concrete, Highway Research Board, Bullerin 150, pp.1-13, 1957
- 4) M,Pigeon and R.Pleau : Durability of Concrete in Cold Climates,E & FN SPON, pp. 11-30, 1995
- 5) Jochen Stack and Bernd Witch (訳者: 大田利隆, 左伯昇): Dauerhaftigkeit Von Beton, 社団法人セメント協会, p.180, 1999
- 6) 赤堀弥生, 西祐宣, 名和豊春: 温度及び塩化物イオン濃度勾配がセメント硬化体中の凍結挙動に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.1197-1202, 2007
- 7) John J. Valenza II and George W Scherer: Mechanism for Salt Scaling, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 89, No. 4, pp.1161-1179, 2006
- 8) 庄谷征美ほか: 塩化物の影響を受けるコンクリートのスケーリング発生過程における歪み挙動に関する 2,3 の実験, セメント・コンクリート論文集, No.54, pp.370-375, 2000
- 9) John J. Valenza II, George W. Scherer: A review of salt scaling: II. Mechanisms, Cement and Concrete Research 37, pp.1022-1034, 2007 Jochen Stark, and Bernd Wicht 著 (訳者: 大田利隆, 下林清一, 佐伯昇): コンクリートの耐久性—第2版—, pp.200-208, 2003
- 10) 小山田哲也ほか: コンクリートのスケーリング劣化に及ぼす凍結防止剤の影響, セメント・コンクリート論文集, No. 65, pp. 354-359, 2011
- 11) 樊小義, 小山田哲也, 羽原俊祐: コンクリートのスケーリング劣化における凍結により発生する応力の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.39(1), pp.817-822, 2017
- 12) 佐伯浩ほか: 動弾性係数試験による海水強度の推定方法, 海岸工学論文集, 第37巻, pp.689-693, 1990
- 13) Max J. Setzer : Micro-Ice-Lens Formation in Porous Solid, Journal of Colloid and Interface Science, V243, I.1 pp. 193-201, 2001