

# 論文 耐久性向上混和剤がコンクリートの耐凍害性向上に及ぼす効果に関する一考察

丸田 浩<sup>\*1</sup>・小須田 和貴<sup>\*2</sup>・早川 隆之<sup>\*1</sup>・肥後 康秀<sup>\*3</sup>

**要旨**：本研究では、パラフィンエマルジョンおよび亜硝酸塩（以下、耐久性向上混和剤）を添加したコンクリートの耐凍害性向上メカニズムについて実験的検討を行った。気泡間隔係数や細孔径分布に加え、光ファイバセンサにより凍結融解時の内部ひずみの挙動を評価した。その結果、耐久性向上混和剤の添加による耐凍害性の向上は、空隙構造によるものではなく、亜硝酸塩による凍結過程時の膨張挙動を示す温度の低下と、ならびにパラフィンによる膨張圧力の緩和による可能性が示唆された。

**キーワード**：パラフィン、亜硝酸塩、耐凍害性、凍結膨張ひずみ、空隙構造

## 1. はじめに

寒冷地では、凍害によるコンクリート構造物の劣化がひとつの問題となっている。凍害の対策として最も有効な手段は、コンクリートにエントレインドエアを適切に連行することである。JIS A 5308「レディーミクストコンクリート」に定められている普通コンクリートの荷卸し時点における空気量の標準値は4.5%であり、許容差を±1.5%としている。近年、東北地方では、凍害区分によりそれぞれの対策が定められており、レディーミクストコンクリートの荷卸し時の目標空気量を、厳しい凍害環境では5%、特に厳しい凍害環境では6%としている<sup>1)</sup>。しかし一方で、6%の空気量を連行することは、制御が難しく、さらに空気量が過多となった場合には、コンクリートの強度低下につながる場合がある。近年、空気連行に依存しない凍害対策として、中空微小球<sup>2)</sup>や疎水性化合物系収縮低減剤<sup>3)</sup>などが開発されている。また、徳光ら<sup>4)</sup>は、パラフィンエマルジョンおよび亜硝酸塩を主成分とする混和剤（以下、耐久性向上混和剤）をコンクリート中に添加することにより、塩害および凍害に対する抵抗性が向上することを示しており、市山ら<sup>5)</sup>は、耐久性向上混和剤を添加したコンクリートの強度および養生条件が耐凍害性に及ぼす影響を明らかにしている。しかしながら、いずれにおいても耐凍害性を改善するメカニズムについては、明らかにされていない。

凍害の劣化は、コンクリート中の水分の凍結によって生じる膨張圧が主要因であるため、劣化を生じていないコンクリートは膨張圧が軽減されることが示唆される。膨張圧の測定には、埋込型ひずみゲージがしばしば用いられるが、早野ら<sup>6)</sup>は、極細の光ファイバセンサをコンクリートに埋設し、凍結融解作用で生じるひずみを継続的に計測することにより、凍害劣化の評価が可能なことを

示している。

そこで本研究では、耐久性向上混和剤を添加したコンクリートが凍結融解作用を受ける場合の膨張収縮挙動を把握するために、供試体内部のひずみを光ファイバセンサによって継続的に測定し、さらに細孔構造の観点から耐凍害性に関するメカニズムについて検討した。

## 2. 試験概要

### 2.1 使用材料およびコンクリート配合

表-1 に使用材料、表-2 にコンクリートの配合を示す。耐久性向上混和剤は、単位水量の内割で混和した。なお、スランブは12±2.5cm、空気量はエントレインドエアを連行するコンクリート（以下、AEコンクリート）の場合4.5±1.5%、連行しないコンクリート（以下、NonAEコンクリート）の場合2.0±0.5%となるようにAE減水剤（リグニンスルホン酸系化合物とポリカルボン酸エーテルの複合体）、AE剤（変性ロジン系界面活性剤）および消泡剤（ポリアルキレングリコール誘導体）にて調整した。

表-1 使用材料

使用材料	記号	種類
水	W	上水道水
セメント	C	普通ポルトランドセメント
細骨材	S	山砂, 表乾密度 2.57g/cm <sup>3</sup>
粗骨材	G	硬質砂岩, 表乾密度 2.65g/cm <sup>3</sup>
耐久性向上混和剤	Ad1	パラフィンエマルジョン (固形分濃度 20~30%)
	Ad2	亜硝酸カルシウム水溶液 (固形分濃度 20~30%)

\*1 太平洋セメント（株） 中央研究所 第2研究部 建設マテリアルチーム 工修（正会員）

\*2 太平洋セメント（株） 中央研究所 第2研究部 建設マテリアルチーム 工修

\*3 太平洋セメント（株） 中央研究所 第2研究部 建設マテリアルチーム

表-2 コンクリート配合表

水準	W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )				混和剤 (kg/m <sup>3</sup> )	
			W	C	S	G	Ad1	Ad2
PL35	35	45.5	176	503	726	896	—	—
RN35							4.5	3.8
PL45	45	47.1	167	371	812	941	—	—
RN45							4.5	3.8
PL55-AE	55	49.0	167	304	871	935	—	—
PL55		49.2			874	929	—	—
RN55					4.5	3.8		

表-3 モルタルの配合

水準	W/C(%)	S/C	Ad1	Ad2
PL	50	3.0	—	—
RN			C×1.50%	C×1.25%

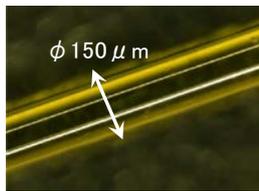


写真-1 光ファイバセンサ

表-4 フレッシュコンクリートの性状

水準	AE 減水剤 (C×%)	スランプ (cm)	空気量 (%)
PL35	1.5	9.5	1.8
RN35		11.0	1.5
PL45		14.0	1.6
RN45		12.5	2.4
PL55-AE		14.0	5.5
PL55		9.5	2.0
RN55		9.5	2.0

2.2 試験項目および試験方法

(1) フレッシュコンクリート試験

スランプ試験は JIS A 1101 に準拠して測定した。空気量は JIS A 1128 の圧力法により測定した。なお、スランプ試験は、排出直後から 0, 15, 30, 45, 60 分の経過時間に測定し、スランプ保持性を評価した。

(2) 圧縮強度試験

圧縮強度は JIS A 1108 に準拠し、材齢 28 日まで水中養生した φ100×200mm の供試体を用いて測定した。

(3) 乾燥収縮試験

乾燥収縮試験は JIS A 1127-2 に準じて行った。供試体は、100×100×400mm とし、材齢 24 時間まで 20°C80%RH の室内で養生し、脱型した後 20°C水中養生を行った。材齢 7 日から 20°C60%RH の恒温恒湿室に静置し、乾燥材齢 1, 7, 14, 21, 28, 56, 91 日に収縮ひずみを測定した。

(4) 凍結融解試験

凍結融解試験は JIS A 1148 の A 法に準じて、100×100×400mm の供試体を用いて行った。供試体 3 体のうち、2 体には供試体中心部にコンクリート内部に設置しても、コンクリート断面に占める割合が非常に小さく、コンクリート強度の低下など悪影響を及ぼす可能性が低いと考えられる直径 150μm の光ファイバセンサ (写真-1 参照) を設置し、凍結融解時のひずみを測定した。なお、光

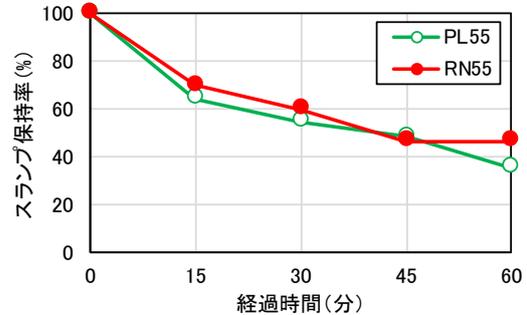


図-1 スランプの経時変化

ファイバセンサの素線部が 200mm であり、コンクリートと付着部の平均ひずみを測定している。また、光ファイバセンサとコンクリートの付着を阻害しないように、光ファイバセンサから 10mm 程度離れた位置に素線部の直径が 0.32mm の T 型熱電対を設置し、ひずみの温度補正を行うため供試体内部温度を測定した。相対動弾性係数は 3 体の平均値、ひずみおよび供試体内部温度は 2 体の平均値を採用した。

(5) 気泡間隔係数

気泡間隔係数は、ASTM C457 に準拠し、リニアトラバース法にて測定を行った。

(6) 細孔径分布

細孔径分布は、材齢 28 日まで水中養生した φ100×

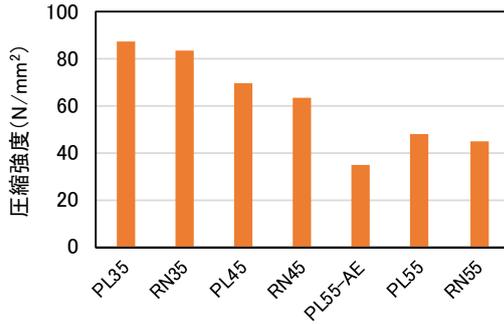


図-2 圧縮強度

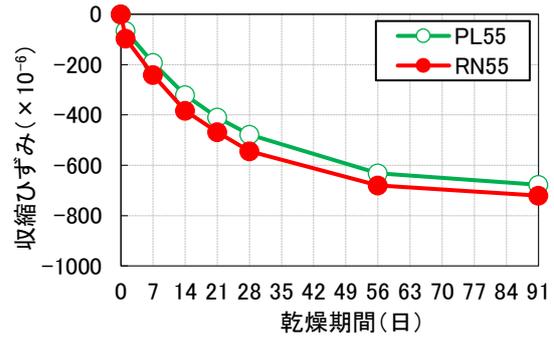


図-3 乾燥収縮

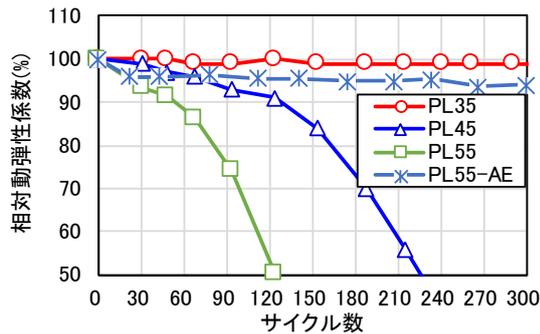


図-4 サイクル数と相対動弾性係数の関係  
(耐久性向上混和剤無添加：PL シリーズ)

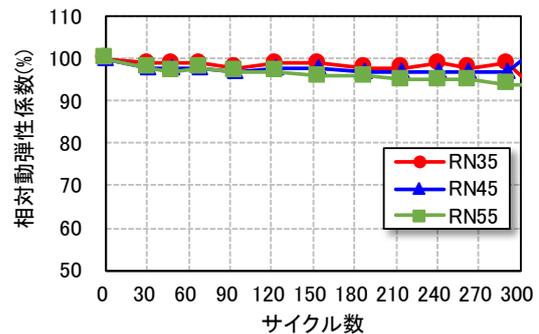


図-5 サイクル数と相対動弾性係数の関係  
(耐久性向上混和剤添加：RN シリーズ)

200mm のコンクリート供試体の内部から 5mm 程度の小片試料を採取して行った。試料をアセトン処理および D-dry 処理後、細孔直径測定範囲が 0.003~30 $\mu$ m の水銀圧入ポロシメータにより細孔径分布を測定した。

### (7) スケーリング試験

スケーリング試験は、粗骨材による影響を少なくするため、JSCE-C507 に準じてモルタル試験体を用いて行った。使用材料は、セメントに普通ポルトランドセメントを、細骨材に JIS R 5201 に定められている標準砂を用いた。表-3 に示す配合のモルタル (40×40×160mm) を成型後、材齢 24 時間まで 20°C80%RH の室内にて養生し、脱型した後 20°C 水中養生を材齢 28 日まで行った。試料は、供試体内部から 10×10×10mm に切り出したものを 1 体あたり 7 つ用いた。その試料を 100ml ポリプロピレン容器に入れ、濃度 5mass% 塩化ナトリウム溶液と試料の質量比が 10:1 となるように浸漬させた。凍結融解は、-18°C を 15 時間保持した後、20°C まで 1 時間で昇温させ、20°C を 7 時間保持した後、-18°C まで 1 時間で降温する工程を 1 サイクルとし、1, 4, 5, 7 サイクルで測定した。1 サイクル毎に公称目開き 4.75mm のふるいに留まる試料の質量を測定した。試験ではこれらを 3 体で行い、その平均値を採用した。

## 3. 試験結果

### 3.1 フレッシュコンクリートの性状および圧縮強度

表-4 にフレッシュコンクリートの性状を、図-1 にスランブの経時変化を示す。耐久性向上混和剤の添加によるスランブへの影響は認められなかった。また、空気量においては、NonAE コンクリートの場合 2.0±0.5%、AE コンクリートの場合 4.5±1.5% の目標値を満足した。耐久性向上混和剤を添加した RN55 のスランブの保持率は、無添加の PL55 と同等であった。一般的に、亜硝酸塩をコンクリートに多量に添加した場合には、コンクリートのこわばりやスランブロスの増大などが懸念されているが<sup>7)</sup>、本試験の添加量の範囲では、流動性に及ぼす影響は確認されなかった。

図-2 に材齢 28 日における圧縮強度試験結果を示す。耐久性向上混和剤を添加した水準 (RN シリーズ) の圧縮強度は、水セメント比にかかわらず、無添加 (PL シリーズ) に比べ、5% 程度の低下が認められた。PL55-AE の圧縮強度は、AE コンクリートであるため、PL55 および RN55 と比べ、低い値であった。

### 3.2 乾燥収縮

図-3 に乾燥収縮試験結果を示す。図では、W/C=55% の NonAE コンクリートの場合の耐久性向上混和剤の添加の有無による比較を示している。この結果より、材齢 91 日の乾燥収縮ひずみは、耐久性向上混和剤を無添加の場合には 710×10<sup>-6</sup>、添加した場合は 720×10<sup>-6</sup> と明瞭な差は認められなかった。このことから、乾燥収縮に及ぼす耐久性向上混和剤添加の影響は少ないものと考えられる。

### 3.3 凍結融解試験

図-4 に耐久性向上混和剤無添加の場合のサイクル数と相対動弾性係数の関係を、図-5 に耐久性向上混和剤を添加した場合のサイクル数と相対動弾性係数の関係を示す。NonAE コンクリートにおいて、耐久性向上混和剤を添加しない場合、PL35 は 300 サイクルまで相対動弾性係数の低下は認められなかったが、PL45 は徐々に低下し、120 サイクル以降に急激に低下した。PL55 の相対動弾性係数は、初期の段階から徐々に低下し、60 サイクル以降に急激に低下した。なお、AE コンクリートである PL55-AE は、300 サイクルまで相対動弾性係数の低下は認められず、健全な状態を維持した。一方で、耐久性向上混和剤を添加した場合は、本試験内において、いずれの W/C においても全ての水準で 300 サイクルまで相対動弾性係数の低下が認められず、健全な状態を維持した。

本検討では、下記の空隙構造および凍結融解時の体積変化において、図-4 および図-5 の凍結融解試験にて耐久性向上混和剤の添加の有無による影響の大きかった W/C=55% のコンクリートを対象とした。

### 3.4 空隙構造

図-6 に PL55-AE, PL55, RN55 の相対動弾性係数と気泡間隔係数の関係を示す。PL55-AE の気泡間隔係数は、 $192\mu\text{m}$  であり、一般的に耐凍害性に寄与するとされている気泡間隔係数  $200\sim 250\mu\text{m}$  以下<sup>8), 9)</sup> であった。このことから、PL55-AE は 300 サイクルまで相対動弾性係数の低下が認められなかったものと考えられる。PL55 の気泡間隔係数は、NonAE コンクリートのため、 $483\mu\text{m}$  であり、そのため PL55 の相対動弾性係数が低下したと考えられる。一方で、RN55 は NonAE コンクリートであり、気泡間隔係数は  $426\mu\text{m}$  であるが、相対動弾性係数の低下は見られなかった。このことから、RN55 の耐凍害性の向上に及ぼしている要因は、気泡間隔係数によるものではないと判断される。

図-7 に PL55-AE, PL55, RN55 の細孔径分布を示す。PL55-AE は、PL55 および RN55 と比べ、AE 剤の添加によりエントレインドエアを連行したことにより、直径  $0.3\mu\text{m}$  以上の細孔容積が多くなった。PL55 と RN55 の細孔径分布は、明瞭な差は認められなかった。耐凍害性に寄与するとされている直径  $100\sim 500\mu\text{m}$  の細孔容積<sup>10)</sup> は、PL55 と RN55 いずれも PL55-AE と比べ、少ないことが分かる。

以上のことから、耐久性向上混和剤の添加による耐凍害性向上メカニズムは、空隙構造によるものではないことが示唆された。

### 3.5 凍結融解時の体積変化

図-8 に PL55-AE, PL55, RN55 の凍結融解試験における光ファイバセンサにより測定した供試体中心部のひ

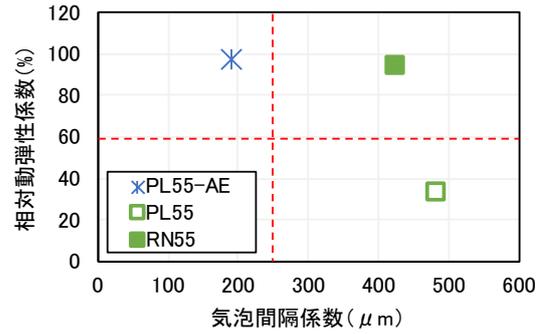


図-6 相対動弾性係数と気泡間隔係数の関係

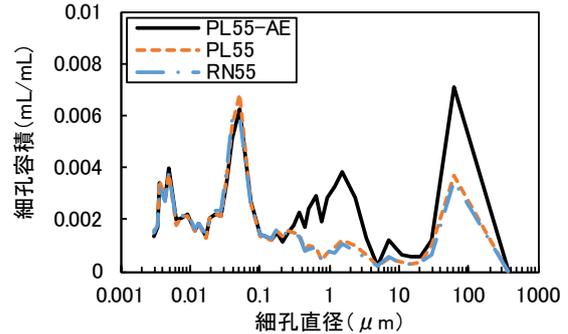


図-7 細孔径分布

ずみの変化を示す。ひずみは式(1)の通り、測定したひずみから、温度変化によるひずみを除去した。なお、線膨張係数は、コンクリートの種類により異なることが想定されるが、本検討では同一と仮定して適用した。

$$\varepsilon = \varepsilon_A - \alpha_t \times \Delta T \quad (1)$$

ここに、 $\varepsilon$  : 温度ひずみを除去したひずみ

$\varepsilon_A$  : 実ひずみ

$\alpha_t$  : 線膨張係数 (一般的なコンクリートの  $10 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  を適用)

$\Delta T$  :  $0^\circ\text{C}$  からの温度変化

PL55-AE は、サイクル数に伴うひずみの増加が認められず、残留膨張ひずみが増大していなかった。これに対し、PL55 のひずみは、サイクル数に伴って増加し、200 サイクル時点で  $600 \times 10^{-6}$  程度の残留膨張ひずみが確認され、その後急激に低下した。これは、図-4 に示した相対動弾性係数の挙動と非常に良く対応しており、相対動弾性係数の低下が始まるサイクル数から徐々に残留膨張ひずみが増大し、内部に欠陥が生じ、光ファイバセンサとの付着が低下したものと考えられる。鎌田らの報告<sup>11)</sup> では、残留膨張ひずみが  $500\sim 1000 \times 10^{-6}$  で相対動弾性係数が 60% を下回る結果を示しているが、本結果では PL55 において 110 サイクルで残留膨張ひずみが  $200 \times 10^{-6}$  程度と比較的小さい段階で、相対動弾性係数が 60% を下回った。一方で、RN55 は、PL55-AE よりも若干ひずみの増加が確認されるが、300 サイクルまで残留膨張ひずみが  $200 \times 10^{-6}$  程度に留まった。

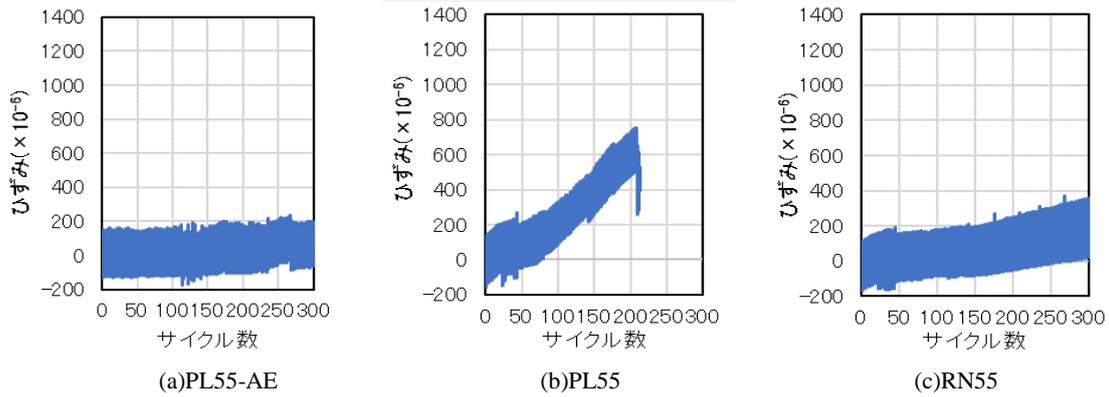


図-8 凍結融解サイクル数とひずみの関係

次に、図-9に PL55-AE, PL55, RN55 の 1 サイクルにおける挙動の代表例として、25 サイクル目の供試体の内部温度と温度ひずみを除去したひずみの関係を示す。なお、ここでは凍結過程時のひずみを比較するため、凍結サイクル時の供試体の温度が 0°C になった時点のひずみを 0 とし、各水準のひずみを重ね合わせて示している。各水準において、温度の降下に伴いひずみが減少し、-4 ~ -8°C 程度まで収縮挙動を示している。供試体のひずみは、温度変化によるひずみを除去していることから、凍結過程における 0°C 以下の温度領域で見られる収縮は、熱膨張曲線から逸脱している。この現象は、既往の研究<sup>12)</sup>でも確認されており、コンクリート中の水分の凍結とそれに伴うゲル水の毛細管空隙への拡散によって生じる乾燥収縮と説明されている。PL55-AE および PL55 のひずみにおいては、-4°C 付近から膨張挙動を示し、-18°C 時点で  $80 \sim 100 \times 10^{-6}$  の膨張が確認された。このように -4°C から低温になるにつれ、膨張が継続的に進展しているのは、細孔径別に順次凍結していることを示していると推測される。一方で、RN55 のひずみは、-8°C 付近まで収縮挙動を示し、その後に膨張挙動を示した。このように、RN55 は、膨張挙動を示す温度が PL55-AE および PL55 と比べて低くなったことから、凍結温度が低くなっているものと考えられる。これは、防凍剤としても用いられる亜硝酸塩を混和していることから、凝固点降下の作用によるものと推察される。さらに、RN55 のひずみ挙動は、-8°C 付近から -18°C 時点まで  $0 \sim 40 \times 10^{-6}$  程度の膨張を示し、PL55-AE および PL55 に比べ、その挙動の傾きもゆるやかになることが判った。これは、パラフィン粒子がコンクリート中に分散していると仮定すると、パラフィン粒子の弾性係数が低い、かつ線膨張係数が大きいことから凍結時の圧力を物理的に緩衝した可能性がある。また、西ら<sup>13)</sup>は疎水性化合物系収縮低減剤をコンクリート中に導入することで未凍結水の移動、もしくは氷晶の浸透を抑制することにより、膨張圧が低下して耐凍害性が改善されることを示しており、本報のパラフィンも疎

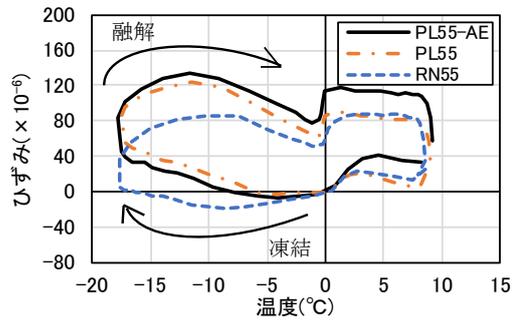


図-9 供試体温度とひずみの関係

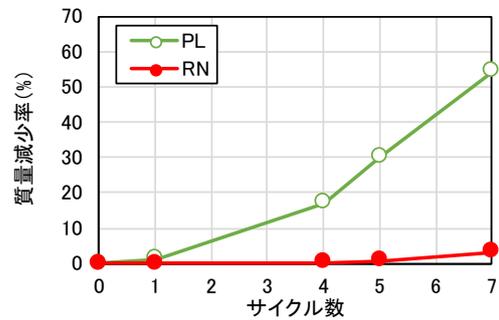
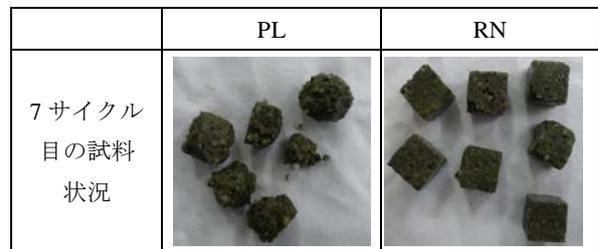


図-10 スケーリング試験結果

写真-2 7 サイクル目の試料の外観



水性の粒子であり、同様に未凍結水の移動、もしくは氷晶の浸透を抑制し、膨張圧力を緩衝した可能性が考えられる。

以上のことから、耐久性向上混和剤を添加したコンクリートは、亜硝酸塩による凝固点降下作用、パラフィンによる圧力緩衝等の影響により、凍結時の膨張圧力が緩

和され、残留膨張ひずみが蓄積せず、健全な状態を維持したものと考えられる。

### 3.6 スケーリング抵抗性

図-10にモルタルのスケーリング試験結果を、写真-2に7サイクル目の試料の外観を示す。耐久性向上混和剤が無添加であるPLは、1サイクル目から顕著な質量減少が確認され、7サイクル目には質量減少量が50%を超えており、角が取れて丸みをおびた状態であり、1つの試料においては4.75mm以下となった。一方で、耐久性向上混和剤を添加したRNは、5サイクル目までほとんど質量減少がなく、7サイクル目においても若干減少した程度であった。7サイクル目の試料の外観も、無添加のPLとは異なり、試料の角が残っており、健全な状態であった。即ち、耐久性向上混和剤は、凍結融解のみならず、スケーリングの抵抗性にも効果があることが確認された。

## 4. 結論

本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) 耐久性向上混和剤を添加したコンクリートは、圧縮強度において、若干低下したが、フレッシュコンクリートの性状および乾燥収縮への影響は小さいことが確認された。
- (2) エントレインドエアを連行しないコンクリートであっても、耐久性向上混和剤を添加することで、相対動弾性係数が低下せず、スケーリング抵抗性が向上することが確認された。
- (3) W/C=55%のコンクリートにおいて、耐久性向上混和剤添加の有無に関わらず、気泡間隔係数および細孔径分布に明確な違いは認められなかったことから、耐凍害性の向上要因は空隙構造によるものではないことが示唆された。
- (4) W/C=55%のコンクリートにおいて、耐久性向上混和剤を添加したコンクリートのひずみは、無添加と比べ、凍結過程時の膨張挙動を示す温度が低くなり、その後の膨張量を抑制することが確認された。

本研究は、光ファイバセンサにより、凍結融解時のひずみ挙動の測定を行い、耐久性向上混和剤の添加による耐凍害性向上のメカニズムの推定を行った。その結果、耐久性向上混和剤を添加したコンクリートは、亜硝酸塩の凝固点降下作用とパラフィン粒子の膨張圧緩和によって残留膨張ひずみが蓄積せず、耐凍害性向上につながったと推察された。今後、亜硝酸塩による凝固点降下作用やパラフィン粒子の分散状況などの定量的評価など、さらなるメカニズム解明に向け、研究を進める予定である。

## 参考文献

- 1) 国土交通省 東北地方整備局：東北地方における凍害対策に関する参考資料(案)、平成29年3月
- 2) 橋本学, 林大介, 水野浩平, 五十嵐数馬：中空微小球を用いたコンクリートのフレッシュ性状および凍結融解抵抗性に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No.1, pp.2143-2148, 2017
- 3) 西祐宜, 橋爪進, 名和豊春：凍結融解抵抗性を改善した収縮低減剤の開発, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.143-148, 2010
- 4) 徳光卓, 正木守, 松本健一, 佐竹紳也：コンクリートの耐塩害性および耐凍害性を向上させる混和剤の開発, プレストレストコンクリート工学会第24回シンポジウム論文集, pp.291-296, 2015.10
- 5) 市山大輝, 橋本紳一郎, 徳光卓, 杉江匡紀：耐凍害性の向上を目的とした混和剤を用いたコンクリートに関する基礎的研究, プレストレストコンクリート工学会第28回シンポジウム論文集, pp.185-190, 2019
- 6) 早野博幸, 城出真弥：光ファイバセンサを用いたコンクリートの凍害劣化評価に関する研究, セメント・コンクリート, No.864, pp.11-14, 2019.2
- 7) 日本コンクリート工学協会北海道支部：コンクリート混和材料の最新技術に関する研究委員会報告書, pp.76-79, 2011.3
- 8) 木村順哉, 上野敦, 石田征男, 宇治公隆：エコセメントを用いた舗装用超硬練りコンクリートの凍結融解抵抗性に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.1486-1491, 2012
- 9) 長谷川寿夫, 藤原忠司：コンクリート構造物の耐久性シリーズ 凍害, 技報堂出版, pp.62-68, 1998
- 10) 濱幸雄, 平野彰彦, 田端雅幸, 新大軌：コンクリートの気泡組織に影響する要因と耐凍害性に関する研究, 日本建築学会構造系論文集, Vol.73, No.634, pp.2061-2067, 2008.12
- 11) 鎌田英治：(総論)コンクリートの凍害とはーその減少とメカニズムについてー, 日本建築学会材料施工委員会コンクリート構造物の凍害とその対策シンポジウム, pp.159-170, 1992
- 12) 鎌田英治：凍結作用を受けたコンクリートの挙動と細孔構造, セメント・コンクリート化学とその応用, セメント協会, pp.13-19, 1987
- 13) 西祐宜, 名和豊春：凍結融解作用による劣化抵抗抵抗性を改善した疎水性化合物系収縮低減剤の諸特性, 日本建築学会構造系論文集, Vol.79, No.696, pp.191-200, 2014.2