

論文 コンクリートのスケーリング抵抗性における連行空気の影響に関する研究

小山田 哲也*1・羽原 俊祐*2・斎藤 和秀*3・早坂 洋平*4

要旨: コンクリートの凍害の劣化現象の1つであるスケーリング劣化について、AE剤による連行空気の影響を検討した。ASTM C672法に準拠し、蒸留水および塩化ナトリウム3%水溶液によりAEモルタルについて凍結融解試験を実施した結果、蒸留水ではスケーリングは起こらなかった。塩化ナトリウム水溶液の場合はスケーリングが見られるが、劣化の生じにくいAE剤があることが判明した。これらの結果を硬化後の空気量あるいは気泡間隔係数で解釈することは出来ない。本研究では、80μm以下の連行空気から算出される気泡間隔係数および凍結水量を考慮することで、この現象を説明できることを明らかとした。

キーワード: スケーリング抵抗性, 凍結防止剤, AE剤, 気泡間隔係数, 凍結水量

1. はじめに

日本では高度経済成長期に多くの構造物が整備され、これらは現在高齢期を迎えており、構造物の耐久性あるいは長寿命化が課題となっている。

積雪寒冷地域で特に問題となるコンクリートの劣化は凍害である。凍害とは、「コンクリート中の水分の凍結または凍結融解の繰返しによってコンクリートに劣化を生じさせる現象」であり、劣化形態は、スケーリング、ポップアウト、ひび割れおよび崩壊の4つに大別される¹⁾。

中でもポップアウトは、吸水率の高い骨材の凍結膨張が原因であり、これを使用しないことが劣化対策となる。

また、ひび割れについては、水圧説や浸透圧説等で説明されるように、セメントペースト中の毛管水の凍結による膨張圧あるいは一部の水の凍結による未凍結水の移動圧が発生してペーストに引張応力をもたらし、引張強度を超えることが原因とされる。すなわち水が凍った場合の体積あるいは水圧の増大が問題であり、これを緩和する方法として、AE剤によるエントレインドエア（以下、AEA）の混入がある。AEAは、水圧の高まった未凍結水を排出する受け皿の役割を果たして、圧力を受け流す。実際に凍結時のAEAへの水の移動は、P. J. M Monteiroらによって観察されている²⁾。AEAの効果は、研究はもとよりAEAを混入した実構造物で凍害による劣化事例が少ないことから公然化してきているものと考えられる。

凍害によりひび割れが内部に到達するのに対し、スケーリングは、表面がフレーク状に剥離する現象である。スケーリングは凍結防止剤が散布される道路構造物あるいはその付帯構造物に多くみられており、近年、ソルトスケーリングと呼ばれる場合もある。スケーリングの発

生メカニズムは、一般に浸透圧説を拡大解釈して説明される¹⁾。コンクリート中の未凍結水の溶液濃度が増大して凍結部との濃度差あるいは化学ポテンシャルの相違が発生しやすくなり、これに伴って圧力が高まることが原因であると考えられている。したがって、スケーリング劣化に対して有効な対策は、AEAの混入とされており、これも研究に止まらず、多くの構造物で実証されている。また近年、氷とコンクリートの凍結時のひずみ差がコンクリート表面に引張応力を生じさせるといった研究³⁾も報告されている。この場合にもAE剤の効果は圧力の緩和にあると考えられている⁴⁾。ただし、AEAによる空気連行が行われても、スケーリングが原因の一つと見られる橋梁床版の土砂化が顕在化しており、床版の補修あるいは交換を余儀なくされる場合もある。平成4年のスパイクタイヤ規制以来、スケーリングの事例は多く発生しており、抜本的な対策が喫緊の課題である。

そこで本研究では、数種類のAE剤を使用してスケーリング劣化の程度を比較し、それらの結果をもとに、スケーリング劣化に対する連行空気の効果を検証しようとした。

2. 実験概要

実験にはモルタルを使用した。セメントには普通ポルトランドセメント（密度：3.16g/cm³）を用い、細骨材には、盛岡市閉伊川産川砂（表乾密度：2.67g/cm³, FM:2.68, 吸水率：）を使用した。配合は、水：セメント：細骨材を0.55：1：3の質量割合とした。供試体は、1日間湿空養生し、27日間の水中養生後、実験に供した。

本研究では、4種類のAE剤を対象とした。AE剤の主

*1 岩手大学 工学部社会環境工学科准教授 博士（工学）（正会員）

*2 岩手大学 工学部社会環境工学科教授 博士（工学）（正会員）

*3 竹本油脂（株） 第三事業部（正会員）

*4（株）ネクスコ・エンジニアリング東北 道路保全技術部（正会員）

表-1 使用した AE 剤

名称	成分
AE 剤①	アルキルエーテルサルフェート系
AE 剤②	ロジン系
AE 剤③	アルキルリン酸エステル系
AE 剤④	アルキルリン酸エステル系

成分を表-1 に示す。AE 剤①および②は一般のコンクリートに多く使用されている市販品である。AE 剤③および④はコンクリートの凍害対策用として現在開発中であり、いずれもアルキルリン酸エステル系で化学構造と界面活性の性質が異なる AE 剤である。

フレッシュモルタルの空気量は、コンクリートから粗骨材を除いた量を勘案し、 $8.0 \pm 0.5\%$ を基準とし、効果を検証する場合は、これを変更した。

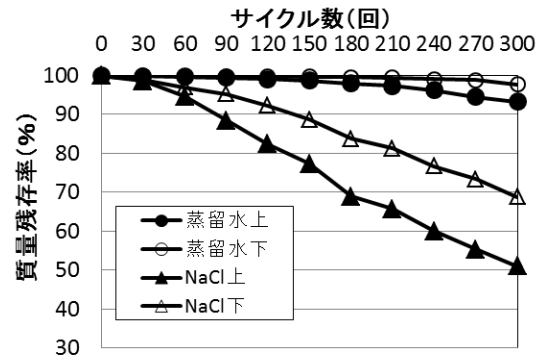
凍結防止剤には、現在最も広く用いられている塩化ナトリウムを蒸留水と混合して使用し、溶液濃度を 3% とした。既往の研究⁵⁾より、濃度 3% の水溶液でスケーリング劣化が多く発生するとの結果による。

凍結融解試験用供試体には、 $\Phi 10 \times l 20\text{cm}$ の円柱供試体を、硬化後に上下端からそれぞれ 2cm に切断した円板を用いた。同一の配合ではあるものの、ブリーディング水の上昇に伴う劣化の程度を確認するためである。

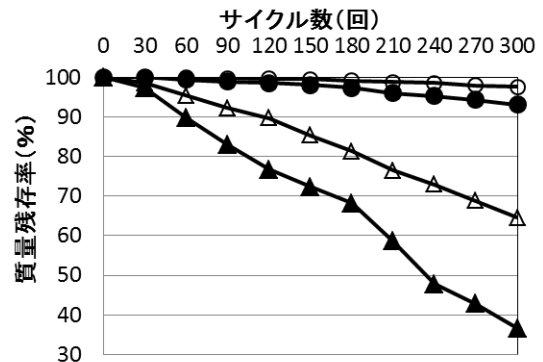
作製した円板は、ポリビニル製の袋に溶液とともに密封した。溶液は蒸留水および 3% NaCl 水溶液とし、その量を 200ml とした。このポリビニル袋を、JIS A 1148 の A 法の試験供試体の上に設置し、試験容器の中に十分な高さまで水道水を入れて凍結融解繰返しを与えた。温度の範囲は、 $+5 \sim -18^\circ\text{C}$ であり、これを 1 サイクルとして、30 サイクル毎に 300 サイクルまで質量を測定した。実験結果は質量変化により評価し、試験前の供試体に対して剥離せずに残った供試体質量の割合で求め、これを質量残存率とした。すべての条件で供試体は 3 枚使用し、結果はそれぞれの平均値を対象とした。

凍結融解抵抗性は、硬化体の強度、細孔径分布および連行空気等の影響を受けると考えられる。そこで本研究では、この 3 項目を検討の対象とした。圧縮強度と細孔径分布については、試験開始材齢 28 日にあわせて測定した。細孔径分布の試料は、圧縮破壊後の破壊していない部分から採取し、水銀圧入ポロシメーターにより測定した。

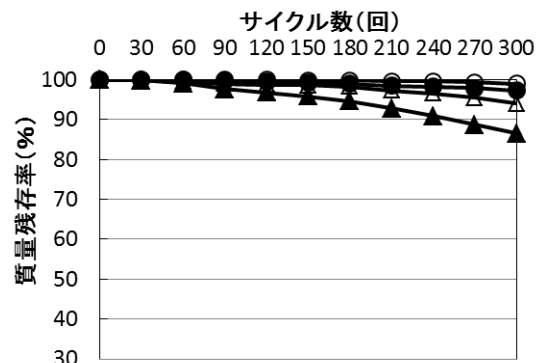
空気泡の数およびその径の分布に関する特性値は、研磨断面による画像解析手法により求めた。モルタル切断面上に蛍光塗料を塗布して硬化させた後、表面を研磨することで発光部すなわち蛍光塗料の残った空隙とその他の部分を画像解析により 2 値化してモルタル中に含まれ



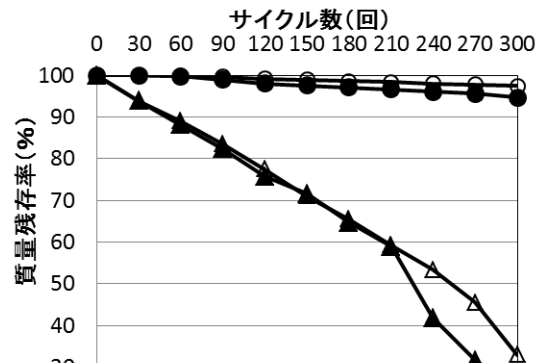
(1) AE 剤①



(2) AE 剤②



(3) AE 剤③



(4) AE 剤④

図-1 異なる AE 剤を使用したモルタルのスケーリング劣化

表-2 圧縮強度

材齢(日)	強度 (N/mm ²)			
	AE 剤①	AE 剤②	AE 剤③	AE 剤④
1	11.5	11.2	11.3	10.0
7	26.5	28.4	27.5	26.1
28	37.3	39.1	34.7	38.3

表-3 実験条件

AE 剤③	W/C	0.55	0.60
	空気量 (%)	4, 6, 8	4, 8, 12
AE 剤①	W/C	0.55	0.60
	空気量 (%)	8, 12	8, 12
AE 剤②, ④	W/C	0.55	
	空気量 (%)	8, 12	

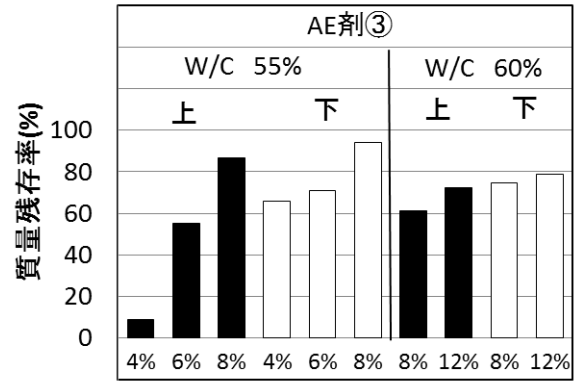
る空気泡の数およびその径の分布を求めた。画像解析は面積比法⁶⁾で行った。この方法では切断面上の気泡の分布に関する種々の情報が得られる。供試体は、凍結融解試験で用いたものと同じΦ10×2cmの円板であり、測定範囲は50×50mmとし、任意に250枚の画像を取得して解析した。本研究では、この画像解析から得られた定量的な空気泡の情報と凍結融解試験の結果とを比較することとした。

3. 実験結果および考察

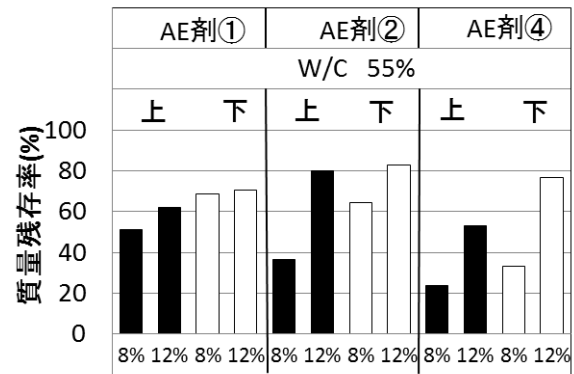
3.1 異なる AE 剤を使用したモルタルのスケーリング劣化の相違

図-1に各種 AE 剤を用いたコンクリートの凍結融解試験による質量残存率を示す。いずれの AE 剤の場合も、蒸留水中で凍結融解繰返しを与えたものは、スケーリングが少ない。これに対し、3%NaCl水溶液中では、サイクルの経過に伴い剥離が多くなる傾向が見られ、蒸留水と比較し、市販の AE 剤①では、約10倍の剥離量となる。また、30%の質量減少は、スケーリング量に換算すると約3.8kg/m²に相当する。この量は、スケーリング量と ASTM C672 の目視レーティングを比較した例⁷⁾によれば、顕著なスケーリングに相当し、極めて大きな値であり、塩分環境下で凍害を受ける場合の厳しさを伺わせる。また、いずれの AE 剤の場合でも、供試体下部と比較し、上部で剥離が多く確認された。スケーリング劣化は打設面で大きいことを示しており、ブリーディングの影響が大きいものと考えられる。

ただし、アルキルリン酸系の AE 剤③のように、剥離が大幅に改善され、蒸留水の場合に匹敵する例もある。なお、表-2に示すように、凍結融解試験を実施する前の圧縮強度は AE 剤③を用いたものが最も小さく、水和物



(1) AE 剤③



(2) AE 剤①, ②, ④

図-2 空気量を変化させたモルタルのスケーリング劣化

の生成が他の AE 剤のスケーリング抵抗性に直接影響を及ぼしたとは考え難い。すなわち AE 剤による連行空気により、スケーリング劣化の程度は異なるのであり、本研究では、この原因を究明することでスケーリング劣化への AE 剤による効果の検証を試みた。

3.2 空気量を変化させたモルタルのスケーリング劣化

表-3に各 AE 剤を使用した場合における水セメント比とフレッシュモルタルの目標空気量を示す。AE 剤③については3.1で優れた耐久性を示した水セメント比55%、空気量8%に対し、空気量を小さくあるいは水セメント比を大きくし、劣化を助長するように設定した。また、他の AE 剤については、空気量の影響を検討するため、空気量12%とし、劣化の抑制を試みた。なお、モルタルの空気量は、コンクリートに換算した場合に、8%の場合で4.8%、12%を7.0%と想定している。

試験条件は3.1と同様であり、塩化ナトリウム3%溶液のみで検討した。結果は、図-1と同様に凍結融解サイクルに伴い、質量残存率は単調減少する傾向が見られたため、結果は300サイクルにおける結果を抽出して、図-2に示す。いずれの AE 剤の場合でも、供試体下部から採取した供試体で上部と比較し、スケーリング抵抗性が高く、ブリーディングの影響が伺える。

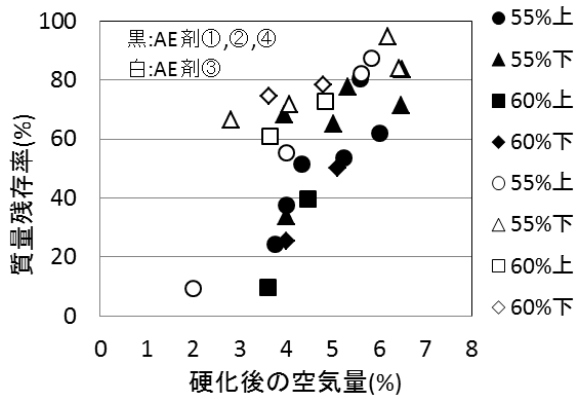


図-3 硬化後の空気量と質量残存率の関係

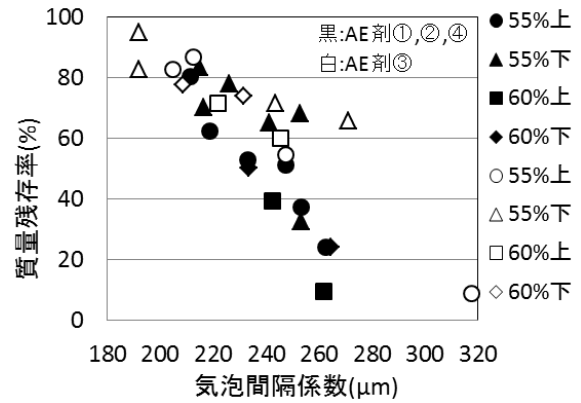


図-6 80 μm以下の気泡による気泡間隔係数と質量残存率との関係

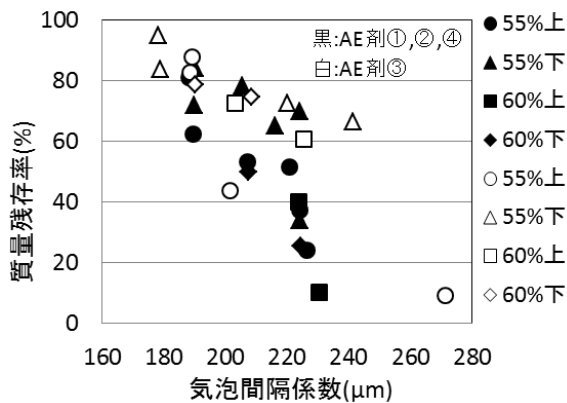


図-4 気泡間隔係数と質量残存率の関係

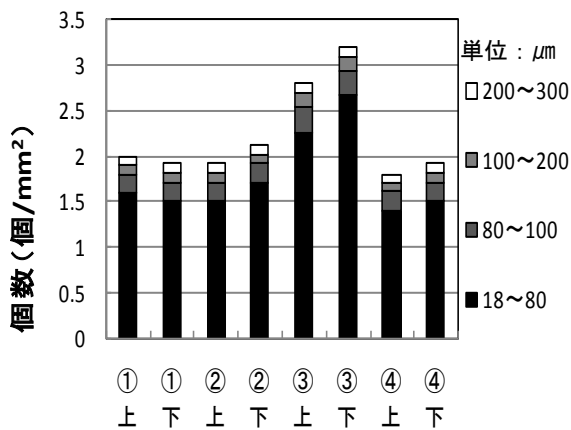


図-5 各 AE 剤を混入したモルタルの気泡径分布

AE 剤③の水セメント比 55%に着目すると、空気量の低下に伴い、劣化が顕著となる。AE 剤の化学組成により連行する気泡径は特有のものであるため、各 AE 剤により連行される空気泡の粒径分布が同様であるとすると、空気量をある程度多くすることで、スケーリング抵抗性は高まると言える。水セメント比を 60%とした場合、空気量 8%では劣化の程度は大きくなる。したがって、一般に知られるように水セメント比も凍結融解抵抗性の重要な要因となる。この空気量を 12%と大きくした場合、

スケーリング抵抗性は改善される。ただし、水セメント比 55%、空気量 8%の場合には及ばない。他の AE 剤の場合も、3.1 で検討した空気量 8%と比較し、12%の場合には劣化は少ないと評価できる。ただし、AE 剤③と比較すると、劣化は多くなっており、AE 剤の種類による影響が大きいと言える。

前述した浸透圧説で説明される AEA の効果は、一般にその間隔すなわち気泡間隔係数が重要であると言われている。そこで硬化後の空気泡に着目して、AE 剤の種類による違いの原因を捉えることとした。硬化後の空気量と質量残存率の関係を図-3 に、気泡間隔係数と質量残存率との関係を図-4 に示す。白色が AE 剤③の場合であり、黒色が他の AE 剤の結果である。

硬化後の空気量が少ないあるいは気泡間隔係数が大きい場合に、質量残存率は小さくなる関係は明白である。AE 剤③に着目すると、ほとんどの結果がこの図の上部に位置しており、スケーリングを受け難いモルタルであると言える。

よって AE 剤③を使用した場合にスケーリングが小さくなる原因を単にこれらの指標で推し量ることはできない。そこで気泡径の分布について検討することとした。水セメント比 55%でフレッシュ時の空気量 8%としたモルタルの気泡径の分布の結果を図-5 に示す。結果は、単位面積当たりの各直径の範囲別の空気泡の個数を示している。スケーリング劣化の少ない AE 剤③において 80 μm 以下の空気泡が多く、それ以上の径の個数は、他の AE 剤と同様な分布と変わらない

そこで 80 μm 以上の気泡を除外し、80 μm 以下の気泡数とその面積およびペースト量から気泡間隔係数を求め、質量残存率と比較した。結果を図-6 に示す。直線の傾きはすべての点から得た近似直線の傾きである-0.92 とし、切片を変更することで、それぞれの条件で最も相関係数が高まるよう配慮した。この時の相関係数は、0.6 から 0.9 の範囲であった。結果は依然として y 軸方向に広く分

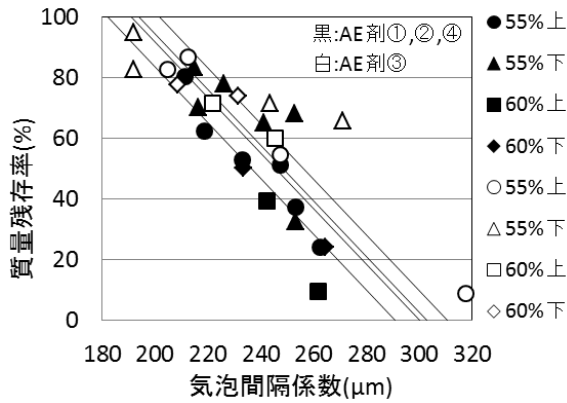


図-7 80 μm以下の気泡による気泡間隔係数と質量残存率との関係（近似直線追加）

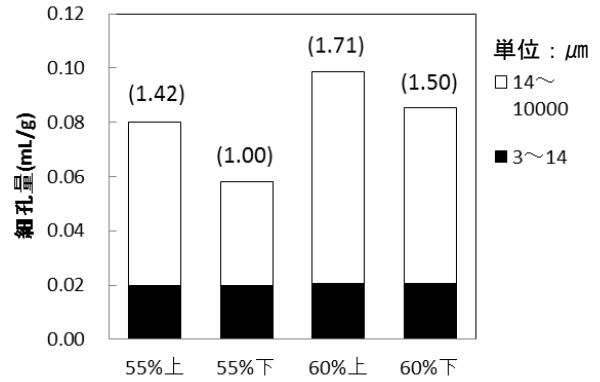


図-9 細孔径分布の平均値

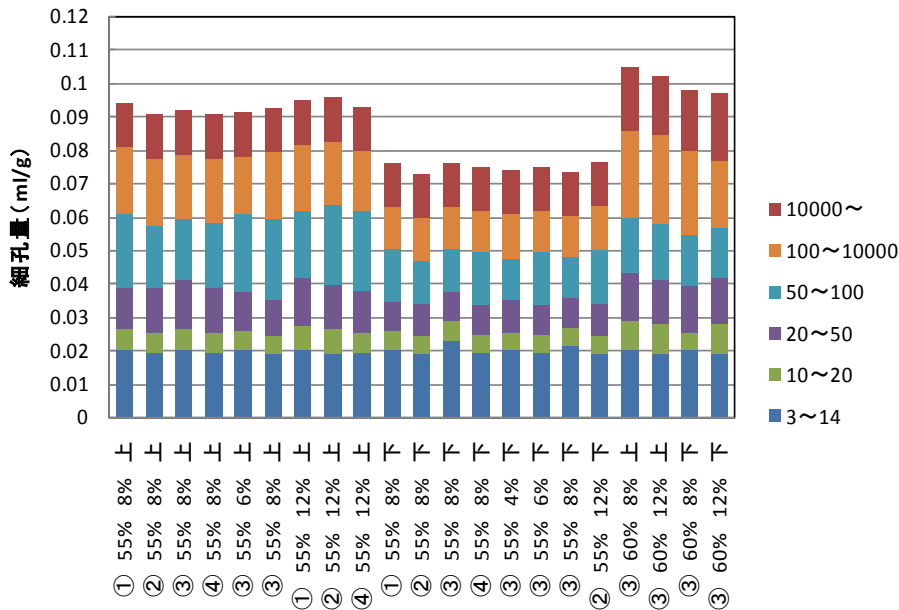


図-8 各供試体の細孔径分布

布しているものの、水セメント比と供試体の供試体切断位置で精査すると、図-7に示した一定の相関が見られる。したがって、スケーリング劣化には空気泡のみでなく、水セメント比すなわち毛細管空隙の影響を受ける可能性がある。毛細管空隙に満たされた水は、凍結時に膨張するが、この膨張分を硬化コンクリート中の空気泡に逃がす。換言すれば毛細管空隙が多いほど、凍結する水を多く含む。そこで図-6の直線のy軸と平行な質量残存率の差分をKとし、この差が生ずる原因について凍結水量を求めて検討した。

各供試体の細孔量を図-8に示す。測定結果は、AE剤の種類や空気量に依存することはなく、水セメント比と切断位置で類似する傾向が得られた。

そこで各配合および切断位置における細孔径分布の平均を求めることとした。結果を図-9に示す。コンクリート中の細孔は、凍結部と未凍結部に分けられる。本研究では、Fagerlundの関係⁸⁾に倣い、凍結温度-18℃で凍結する細孔径を14μmとした。凍結する細孔径は白抜きで

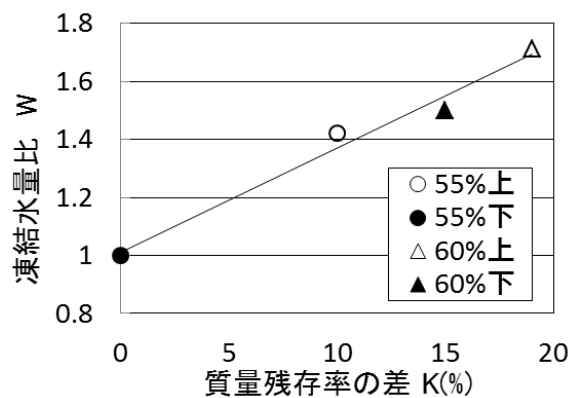


図-10 質量残存率の差と凍結水量の関係

表わされ、最も小さな水セメント比55%の下部から採取した供試体の値を1として、それぞれの比を求めたのが図中の括弧内である。この凍結水の量をWとする。

質量残存率の差分Kと凍結水量の比Wの関係を図-10に示す。両者には正の相関が確認された。したがって、水セメント比によりスケーリング量が異なるのは、細孔量

が原因であると言える。

4. まとめ

本研究では、異なる AE 剤を使用したコンクリートのスケーリング抵抗性について検討した。以下に得られた結果をまとめる。

- (1) 使用する AE 剤の種類により連行する空気泡の大きさは異なり、スケーリング抵抗性も異なる。
- (2) スケーリング抵抗性が良好である AE 剤が存在する。
- (3) 80 μ m 以下の空気泡を多く混入することにより、コンクリートのスケーリング抵抗性が向上する。
- (4) 細孔量が多いほど、スケーリング劣化を受けやすい。

したがって細かい気泡を多く混入し、ち密なコンクリートとすることで優れたスケーリング抵抗性を有するコンクリートが得られると言える。

謝辞

本研究の遂行にあたり岩手大学大学院工学研究科関口千聖氏（現東日本旅客鉄道(株)盛岡支社）、岩手大学工学部手塚浩規氏（現五洋建設）、佐々木一馬氏（現東日本旅客鉄道(株)盛岡支社）岩手大学技術職員中村大樹氏にご協力頂いた。また AE 剤による空気連行について、竹本油脂株式会社木之下光男氏にご助言頂いた。ここに記して深甚の謝意を表す。

参考文献

- 1) 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，p.2, 2008
- 2) Corr, D.J., P.J.M. Monteiro, J. Bastacky : Microscopic characterization of ice morphology in entrained air voids, ACI Materials Journal, V99 (N2): pp.190-195, 2002
- 3) John J. Valenza II, George W. Scherer : Mechanism for Salt Scaling, Journal of the American Ceramic Society, Volume 89, Issue 4, pp.1161-1179, 2006
- 4) Zhenhua Sun, George W. Scherer, Effect of air voids on salt scaling and internal freezing, Cement and Concrete Research Vol. 400, pp.260-270, 2010
- 5) G.J. Verbeck, P. Klieger : Studies of "salt" scaling of concrete, Highw. Res. Board Bull. 150, pp. 1-17, 1957
- 6) 西山孝ほか：シアノアクリレートによる硬化コンクリート中の気泡組織の染色と観察，セメント技術年報，No.42, pp.212-214, 1988
- 7) 月永洋一，庄谷征美，笠井芳夫：凍結防止剤によるコンクリートのスケーリング性状とその評価に関する基礎的研究，コンクリート工学論文集，Vol.8, No.1.pp.121-133, 1997
- 8) 洪悦郎，鎌田英治：コンクリートの凍害と細孔構造セラミックス，1975