

論文 耐凍害性を改善した収縮低減剤の使用量および気泡組織の品質が凍結融解挙動に及ぼす影響

松沢 友弘^{*1}・鳴海 玲子^{*1}・西 祐宜^{*2}・濱 幸雄^{*3}

要旨: 収縮低減剤はコンクリートの乾燥収縮を低減する一方、凍結水量の増加を誘発し、耐凍害性を著しく低下させることが明らかになっている。水分遮断性物質の導入により、凍結水量低減を図り耐凍害性を改善した改良型収縮低減剤も開発されたが、使用量や使用材料により改善効果は変動し、耐凍害性を確実に担保できるとは限らない。本研究では、収縮低減剤の使用量や収縮低減率、気泡組織が、凍結融解作用時の体積変化に及ぼす影響を確認した。その結果、改良型収縮低減剤使用による遮断性物質の導入と空気量増加により、凍結融解作用時の残留ひずみは軽減され、高い収縮低減効果と耐凍害性を兼備できることが示唆された。

キーワード: 収縮低減剤, 乾燥収縮, 凍結融解, 残留ひずみ, 空気量, 気泡間隔係数, 遮断性物質

1. はじめに

昨今の建設分野において、コンクリート構造物の品質確保・長寿命化に資するべく、耐久性向上を図る技術に社会的関心が高まっている。中でも、日本で独自に開発された有機系収縮低減剤（以下 SRA）は、コンクリートに混和することにより、ひび割れの主要因ともいえる乾燥収縮を低減する作用を有し、コンクリート構造物の高耐久化を図る代表的な方策である。一方、SRA を混和した場合、コンクリートの耐凍害性の低下を招くことが懸念され、実構造物への適用には留意が必要となる。

耐凍害性は、一般的には、空気量や気泡組織が適切であれば担保できると考えられており、国内では、標準的に AE コンクリートが製造されている。Powers¹⁾は、セメント硬化体中の水分が in situ 凍結することにより発生する水圧(内圧)が破壊駆動力であるとした水圧説を提唱し、また、Litvan²⁾らは未凍結水-氷間の化学ポテンシャル勾配により生じる水分の拡散が凍害劣化の駆動力としており、いずれも水分の移動距離の短縮は凍害抑制に有効としている。これは、気泡間の距離を狭めることに他ならず、Powers が定めた気泡間隔係数 250 μm は今なお、耐凍害性の指標として用いられる。しかしながら、SRA を混和した際はその限りではなく、所定の空気量を連行しているにも関わらず、気泡間隔係数が増大するケースや、気泡間隔係数 250 μm 以下であっても耐凍害性が劣る結果が認められている³⁾。また、SRA と併用する AE 剤種類と空気量を変化させた既往の報告⁴⁾では、高空気量とした場合に耐凍害性が改善されている。SRA を混和した際も、空気量の増加が凍害劣化抑制の一助になるものと考えられる。

他方、西ら⁵⁾は、SRA を混和した際に生じる粗大空隙

増加に伴う凍結水量の増加および氷晶生成時に氷晶周囲に存在する高 SRA 細孔中水分とキャピラリーの未凍結水に生じる浸透圧差により未凍結水が氷晶へ移動する可能性を示唆している。最終的に西らは、種々の実験的検証を経て、-18 $^{\circ}\text{C}$ までに凍結する巨視的水分に着目し、セメント硬化体中に約 20 μm の油滴を導入する鉱物油系の改良型 SRA を開発⁶⁾している。これは、適正なサイズに調整された疎水性化合物(鉱物油)をセメント硬化体中に導入し、氷晶生成を遮断することで耐凍害性の向上を図ったものであり、空気泡以外の凍害抑制方法として有効である。しかしながら、鉱物油系 SRA を使用した一条件のモルタルにおいて、使用量の多い条件では耐久性指数が低い結果⁷⁾も認められており、SRA 混和量や使用材料によっては耐凍害性が確保されない場合もあり、さらなる対応策が必要である。

SRA を使用した際の耐凍害性の低下が、①粗大空隙(キャピラリー)の形成、②凍結水量の増加、③著しい凍結膨張による組織破壊で説明されるならば、SRA 使用量が多い条件では、粗大空隙が過多になり、遮断性物質の不足および漏出限界の役目を果たす気泡の不足により、耐凍害性が低下することが考えられる。また、適切なサイズで遮断性物質が導入されている必要もある。

本研究では、鉱物油系 SRA を使用した際、耐凍害性が不足するケースを想定し、空気量を変化させた供試体で凍結融解作用時の体積変化を確認し、空気量が耐凍害性に寄与する効験について確認した。

2. 実験概要

2.1 使用材料およびコンクリート配(調)合

表—1 に使用材料、表—2 に実験の要因と水準、表—

*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 主任研究員 博士(工学) (正会員)

*3 室蘭工業大学 大学院工学研究科くらし環境系領域 教授 博士(工学) (正会員)

3にコンクリート配(調)合、を示す。SRAは、鉱物油系の改良型SRA(以下Ad-SRA)、アルコール系の汎用的なSRA(以下S-SRA)の2種とした。コンクリート配(調)合は、水セメント比0.50、単位水量 178kg/m^3 とし、目標スランブ $15\pm 2.5\text{cm}$ を得るため分散剤(AE減水剤標準形I種)を $\text{Cwt}\times 1.3\%$ 使用した。AE剤には、ロジンカリウム塩を主成分とする標準的なものを使用した。Aetypeは、Ad-SRAは標準的な空気量である4.5%(範囲:4.5~5.0%程度)および高空空気量である6.5%(範囲:6.0~7.0%程度)の2水準とし、S-SRAは6.5%の1水準のみとした。2種のAetypeを設定しているが、空気以外の材料の構成比を固定するため、配(調)合上の設計空気量は変動させず、AE剤の増減にて所定の空気量を得るものとした。SRAの添加は配(調)合の外割とし、添加率は対象となるAetypeそれぞれについて、Ad-SRAが4水準、S-SRAが2水準およびSRA無添加(BLANK)を設定した。以降、例えばAd-SRAを $\text{Cwt}\times 0.4\%$ 使用しAetypeを4.5%としたものを、Ad-SRA0.4(4.5)のように表記する。

2.2 実験項目および実験方法

(1) フレッシュ試験

スランブ試験はJIS A 1101:2005に準拠して実施し、全ての水準で $15\pm 2.5\text{cm}$ を満足した。空気量は、JIS A 01128:2005の圧入法により測定した。

(2) 乾燥収縮ひずみ

レーザ変位計による非接触方式⁸⁾にて測定を行った。養生条件、測定条件はJIS A 1129:2010に倣うものとし、乾燥期間8週までの長さ変化を測定した。

表—1 使用材料

使用材料	記号	種別・物性
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: 2.58g/cm^3)
粗骨材	G	硬質砂岩砕石(表乾密度: 2.65g/cm^3)
収縮低減剤	Ad-SRA	改良型収縮低減剤(鉱物油系)
	S-SRA	汎用収縮低減剤(アルコール系)

表—2 実験の要因と水準

要因	水準		
W/C	0.50		
Aetype	4.5%	6.5%	
SRA種別	Ad-SRA	Ad-SRA	S-SRA
SRA添加率	$\text{Cwt}\times 0, 0.4, 1.4, 1.9, 2.3\%$		$\text{Cwt}\times 1.4, 2.3\%$

表—3 コンクリート配(調)合

W/C	s/a (%)	設計 Air (%)	単体量(kg/m^3)					SRA
			W	C	S	G	SRA	
0.50	49.0	4.5	178	356	839	898	水準に依る	
環境温度: 20°C								
混練手順: $\text{G}+1/2\text{S}+\text{C}+1/2\text{S}\rightarrow 10\text{sec.}\rightarrow \text{W}+\text{AD}\rightarrow 90\text{sec.}\rightarrow \text{SRA}\rightarrow 30\text{sec.}$								

(3) 凍結融解試験(耐久性指数および残留ひずみ)

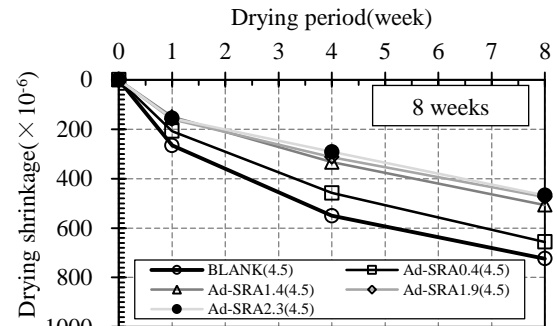
凍結融解試験方法はJIS A 1148-2010 A法に準拠した。ただし、供試体3体の内、2体には供試体中央に埋込み型ひずみゲージおよび熱電対を設置し、ひずみ挙動および供試体内部温度についても測定するものとした。相対動弾性係数は3体の平均値、ひずみおよび供試体内部温度は2体の平均値を取り扱うものとした。サイクル環境は、供試体内部の最高温度を $5.0\pm 1.0^\circ\text{C}$ 、最低温度を $-18.0\pm 1.0^\circ\text{C}$ 、1サイクル3時間30分程度とするため、ブライン液温度は凍結過程 $9.5\sim -19.0^\circ\text{C}$ を $0.88^\circ\text{C}/\text{min.}$ で降温、 -19.0°C で70分保持後、融解過程 $-19.0\sim 9.5^\circ\text{C}$ を $0.88^\circ\text{C}/\text{min.}$ で昇温、 9.5°C で75分保持とした。

(4) 気泡組織

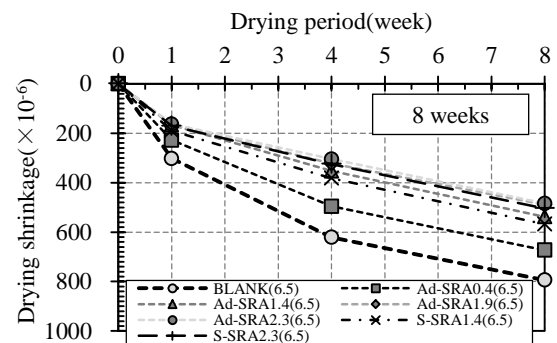
ASTM C 457-1998に準拠し、リニアトラバース法にて測定を行った。また、トラバース長は2450mmとした。

(5) 圧縮強度

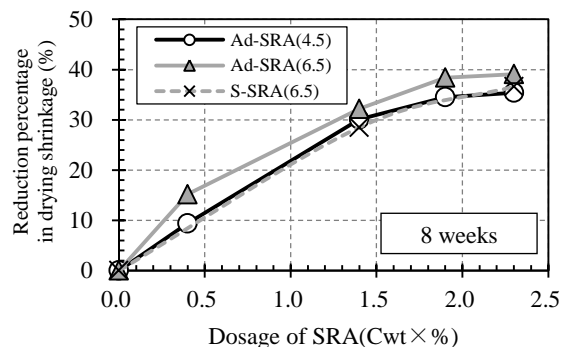
JIS A 1108:2006に準拠し、材齢28日の圧縮強度を測定



図—1 乾燥期間と長さ変化の関係(Aetype4.5%)



図—2 乾燥期間と長さ変化の関係(Aetype6.5%)



図—3 SRA添加率と収縮低減率の関係

した。

3. 実験結果および考察

3.1 硬化コンクリートの基礎的物性

(1) 乾燥収縮ひずみ

図—1, 図—2に乾燥期間と長さ変化の関係, 図—3に乾燥期間8週におけるSRA添加率と収縮低減率の関係を示す。Aetype, SRA種類により若干の差異が確認されたものの, SRA添加率の増加に伴い, 収縮低減率が高くなる傾向はほぼ同等であり, SRA添加率がCwt×2.3%の場合に35~40%程度の収縮低減率を示した。

(2) 気泡組織

表—4にフレッシュ空気量および気泡組織測定結果, 図—4, 図—5に気泡径分布をAetype別に示す。Ad-SRA0.4(6.5)のみ, 硬化空気量の算出値はフレッシュ空気量よりも高いが, 他の水準では同程度または硬化空気量が低い値を示した。特に, フレッシュ空気量のAetypeが高く, SRA添加率が多いものほど, フレッシュ空気量からの減少量は大きい傾向を示し, 強制的に連行した化学的に不安定な空気泡が, SRA混和により合一, 粗大化し, 消失していったものと考えられる。気泡間隔係数は, いずれも良好な耐凍害性を示すとされる250 μ m以下であり, ほぼ全てのAd-SRAにおいて空気量による差が確認された。S-SRAは, Ad-SRAよりも小さい値であった。平均気泡径も小さく, 図—5の気泡径分布で示される通りBLANK(6.5)やAd-SRA0.4(6.5)に比べ100 μ mより大径の気泡数が少なく, フレッシュからの空気量の減少も大きいことから, 前述した粗大な空気泡の消失が, S-SRAの成分特性により顕著に発現したものと推察される。

(3) 圧縮強度

図—6に材齢28日における圧縮強度試験結果を示す。程度に差異はあるが, 空気量の増加により圧縮強度が低下していることを確認した。また, 表—4に示す硬化空気量の影響は無視できないが, 配(調)合の外割り添加の

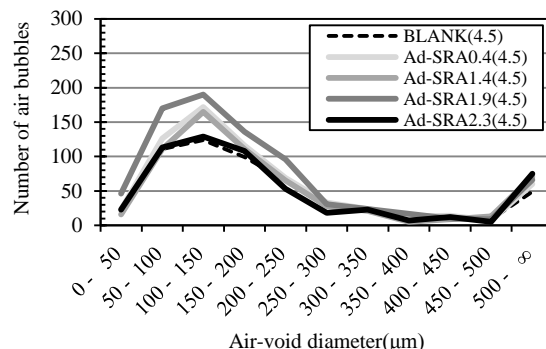
表—4 フレッシュ空気量および気泡組織測定結果

種別	フレッシュ 空気量 (%)	硬化 空気量 (%)	気泡間隔 係数 (μ m)	平均 気泡径 (μ m)
BLANK(4.5)	4.5	3.8	235	249
Ad-SRA0.4(4.5)	5.2	4.6	220	256
Ad-SRA1.4(4.5)	4.5	4.6	237	276
Ad-SRA1.9(4.5)	5.0	4.8	188	223
Ad-SRA2.3(4.5)	4.8	4.2	244	272
BLANK(6.5)	6.5	6.7	153	212
Ad-SRA0.4(6.5)	6.9	7.6	157	246
Ad-SRA1.4(6.5)	6.3	5.4	201	251
Ad-SRA1.9(6.5)	6.1	5.9	196	255
Ad-SRA2.3(6.5)	6.5	4.7	234	274
S-SRA1.4(6.5)	6.7	4.7	169	199
S-SRA2.3(6.5)	6.2	5.2	177	218

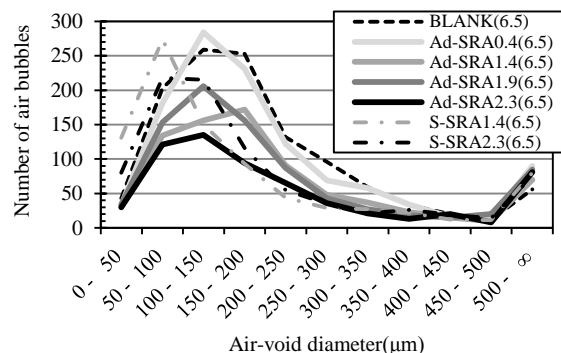
ため, SRA添加率の増加に伴い圧縮強度が低下する傾向であった。同一のSRA添加率における圧縮強度は, Ad-SRAがS-SRAよりも若干高い結果となった。

(4) 凍結融解試験

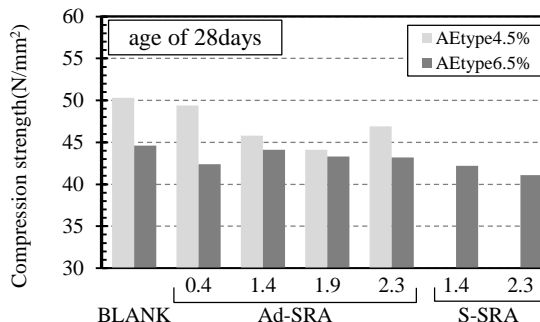
図—7, 図—8にサイクル数と動弾性係数の関係を示す。Aetype4.5では, Ad-SRA0.4においても耐久性指数59であり, 全てのAd-SRAが耐久性指数60を下回る結果となった。なお, 既往の凍結融解試験データに基づいた報告⁹⁾では, 相対動弾性係数が約85%を劣化の兆候を示す境界としており, 本結果ではBLANKが耐久性指数82であったことから, ベースコンクリート自体の耐凍害性に対する潜在的なポテンシャルは低く, SRAを使用するには厳しい条件であった可能性が高い。Aetype6.5とした場合は, S-SRA2.3は試験開始後, 急激に劣化が進行し破壊に至っているが, 同添加率のAd-SRA2.3は, 耐久性指数60を下回ってはいるが, 緩慢な挙動を示している



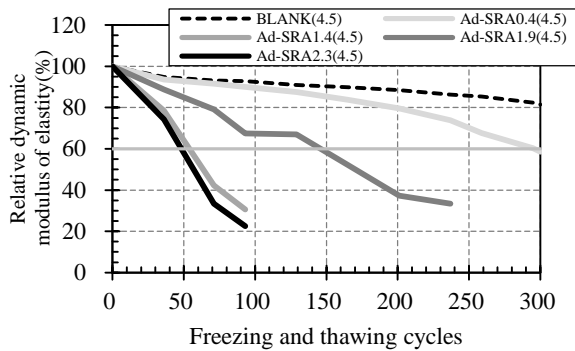
図—4 気泡径分布 (Aetype4.5%)



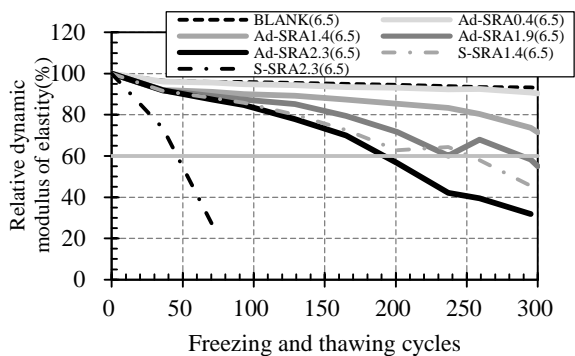
図—5 気泡径分布 (Aetype6.5%)



図—6 材齢28日における圧縮強度試験結果



図—7 サイクル数と動弾性係数の関係 (AEtype4.5%)



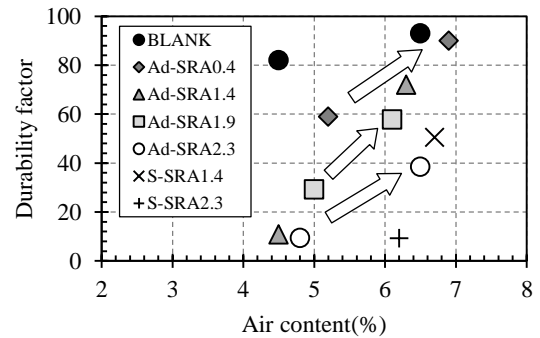
図—8 サイクル数と動弾性係数の関係 (AEtype6.5%)

点で S-SRA とは大きく異なる。また、S-SRA1.4 は耐久性指数 60 に満たないが、Ad-SRA1.4 は耐久性指数 60 以上を確保しており、Ad-SRA が S-SRA よりも耐凍害性に優れることが確認された。なお、Ad-SRA はいずれの添加率においても、AEtype4.5% よりも耐久性指数が高まり、2.0% 程度の空気量増加が耐凍害性の向上に寄与することも確認された。

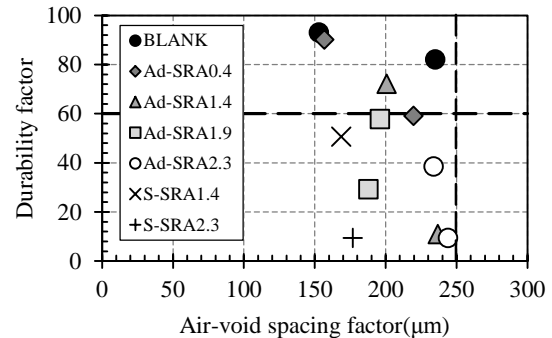
3.2 空気泡の品質と耐久性指数の関係性

図—9 に空気量と耐久性指数の関係、図—10 に気泡間隔係数と耐久性指数の関係を示す。同一の SRA 添加率で比較した場合、標準的な空気量 4.5~5.0% における耐久性指数は、空気量を 6.0~7.0% とすることで増加し、耐凍害性が向上しているのがわかる。このように、SRA を用いた場合においても、空気量と耐凍害性は密接な関係性を示す。一方、一般的に耐凍害性の指標とされる気泡間隔係数と耐久性指数の関係性については、明確な傾向は認められず、全ての水準が気泡間隔係数 250 μ m 以下であるにも関わらず耐久性指数 60 を確保しているものは少ない。中でも S-SRA2.3 は気泡間隔係数 177 μ m と一見して良好な値であったが、耐久性指数は極めて低い。既往の研究³⁾においても確認された通り、SRA を混和した際の耐凍害性は、気泡間隔係数では評価できないことが改めて確認された。また、Ad-SRA に関しては気泡と遮断性物質の識別をしていないため、必ずしもカウント対象は気泡とは限らない。

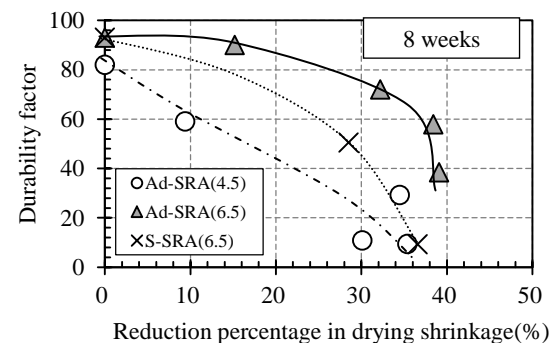
図—11 に乾燥期間 8 週における収縮低減率と耐久性



図—9 空気量と耐久性指数の関係



図—10 気泡間隔係数と耐久性指数の関係

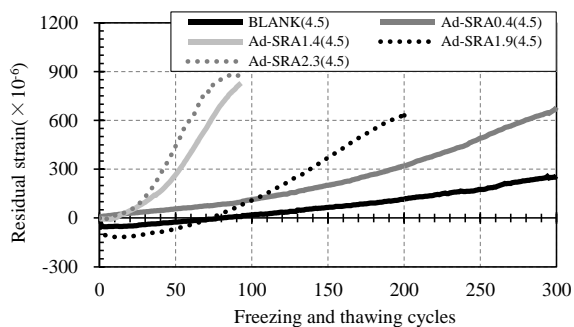


図—11 収縮低減率と耐久性指数の関係

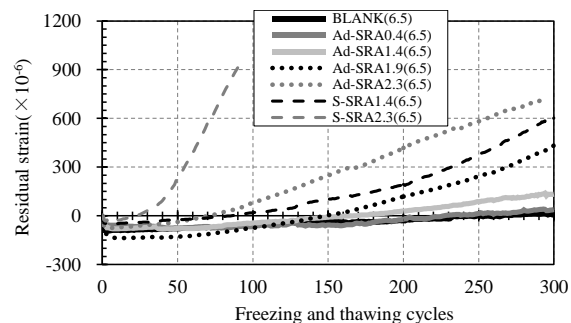
指数の関係を示す。AEtype4.5% の場合、Ad-SRA は収縮低減率 10% 程度以上で耐久性指数 60 を下回り、30% 以上の収縮低減率では結果にばらつきが目立つ。一方、AEtype 6.5% の場合、Ad-SRA は収縮低減率の増加と共に耐久性指数は低下するものの、収縮低減率 30% 強を確保していながら良好な耐凍害性を示している。S-SRA はさらに空気量を増加させることで耐久性指数を引き上げられる可能性はあるが、圧縮強度等、他の耐久性への影響を考えると現実的ではない。以上のことから、Ad-SRA は S-SRA と比較した場合、収縮低減率と耐凍害性の関係性が優位であることは明らかである。

3.3 凍結融解作用時の体積変化

図—12、図—13 にサイクル数と残留ひずみの関係を AEtype 別に示す。ここで、残留ひずみは、各サイクルの融解過程における膨張ピークとする。養生および凍結融解条件は水中であり、供試体内部は飽水状態に近い



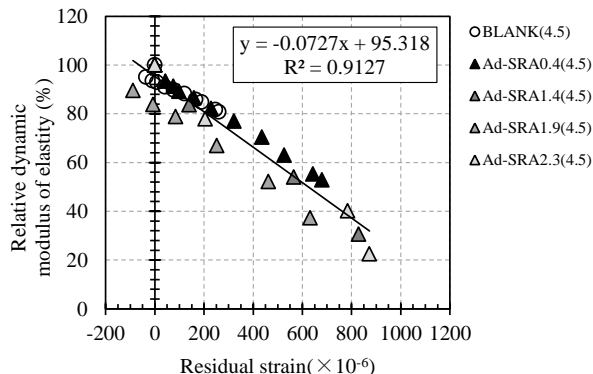
図—1 2 サイクル数と残留ひずみ (AEtype4.5%)



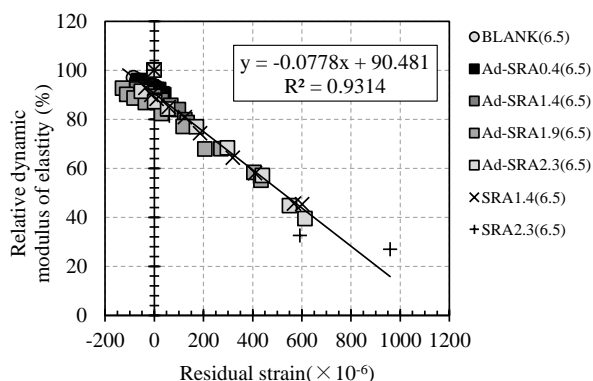
図—1 3 サイクル数と残留ひずみ (AEtype6.5%)

が、空気泡壁の吸着水膜は存在するものの空気泡内が水で満たされることはないと仮定している。空気泡が十分であり、かつ均一に分布されている場合、氷晶生成時の圧力を受けることはなく、残留ひずみは生じない。AE-type4.5%では、凍結融解サイクルの繰り返しにより、BLANKを含む全ての水準に残留ひずみの増大が確認されたが、AEtype6.5%のBLANKおよびAd-SRA0.4は、300サイクル後も残留膨張の累積はなく、上述に酷似した健全な挙動といえる。図—1 4、図—1 5に残留ひずみと相対動弾性係数の関係をAEtype別に示す。これらの関係性は高い相関性を示し、膨張が凍害劣化の基本要因であることを示している。本結果においては、AEtypeによらず、残留ひずみが約 400×10^{-6} を超過した場合に相対動弾性係数が60%を下回る結果であった。鎌田¹⁰⁾の報告では、SRAは使用していないが、残留ひずみが $500 \sim 1000 \times 10^{-6}$ で相対動弾性係数60%を下回る結果を示しており、本結果とは相違する。原因として、使用材料や水セメント比などの配(調)合条件により残留ひずみと相対動弾性係数の関係は変化するものと考えられ、この関係性がコンクリート自体の潜在的耐凍害性を示していると推察される。

図—1 6、図—1 7に各サイクルの温度およびひずみ挙動をAEtype別に示す。BLANKは、1サイクル目の凍結過程において収縮を示す。Powers¹¹⁾は、毛細管空隙中の水は寸法効果による凍結点降下を示し、かつ毛細管空隙の氷晶に移動し収縮することを明らかにしており、AE-type6.5%がより収縮していることから、空気泡が漏出境界として十分に機能しているものと推察される。



図—1 4 残留ひずみと動弾性係数の関係 (AEtype4.5%)



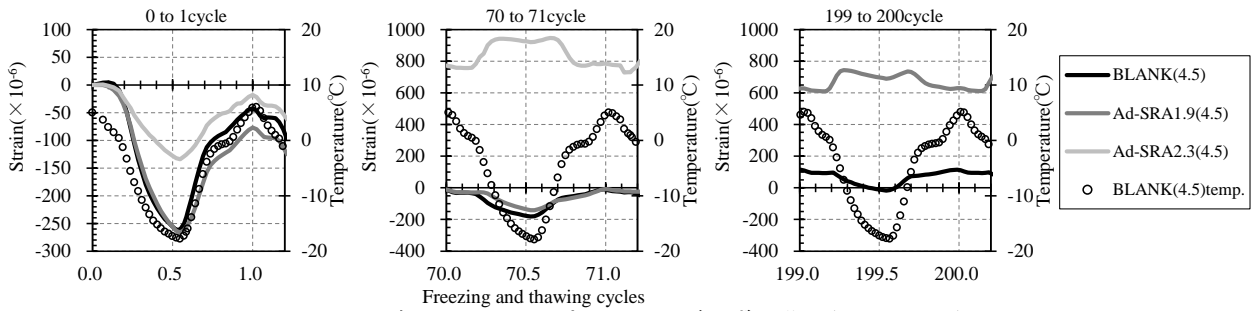
図—1 5 残留ひずみと動弾性係数の関係 (AEtype6.5%)

BLANK(6.5)は、その後の繰り返しサイクルを経ても、残留ひずみを示しておらず、耐凍害性良好といえる。Ad-SRA2.3(4.5)およびS-SRA2.3(6.5)の場合、ひずみの挙動は大きく異なる。1サイクル目の凍結収縮量は小さく、70サイクルの段階では、凍結膨張へと転じており、破壊が進行しているのがわかる。Ad-SRA1.9およびAd-SRA2.3は、AEtypeが4.5%よりも、6.5%の方が凍結膨張および残留ひずみは小さく、破壊の進行が遅延していることから、空気量の効験が確認される。

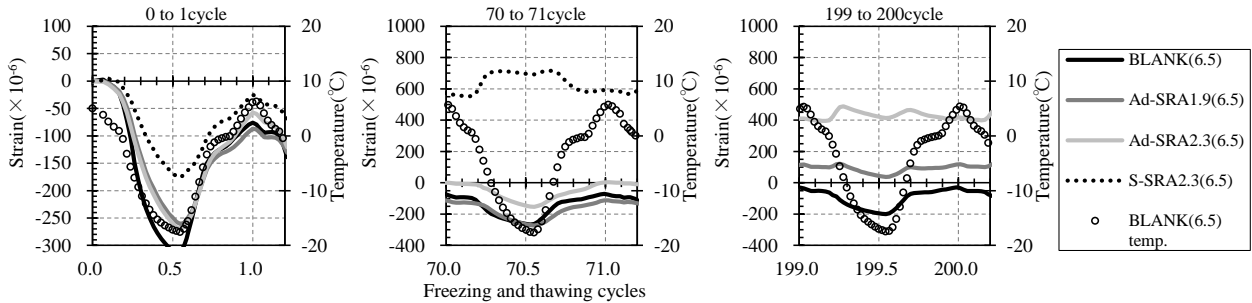
4. 結論

本研究で得られた知見を以下に示す。

- 1) 収縮低減剤を混和した際は良好な気泡組織(気泡間隔係数 $250 \mu\text{m}$ 以下)を示しても、耐凍害性が確保できないケースが確認された。
- 2) 耐久性指数は、収縮低減剤の混和量の増加に伴い低下し、空気量の増大に伴い改善する傾向であった。鉱物油系収縮低減剤は、汎用収縮低減剤よりも収縮低減率に対する耐久性指数の低下が低減される結果となり、導入した遮断性物質が氷晶生成を抑制していると推察できる。
- 3) 汎用収縮低減剤および鉱物油系収縮低減剤ともに、氷晶生成に伴う膨張により残留ひずみを生じ、破壊に至る。空気量の増加により、エントレインドエアの漏出限界効果が顕著になり、残留ひずみは低減する。



図—16 各サイクルの温度履歴およびひずみ挙動(AEtype4.5%)



図—17 各サイクルの温度履歴およびひずみ挙動(AEtype6.5%)

4) 収縮低減剤の混和の有無に関わらず、残留ひずみと動弾性係数の間には高い相関性が認められ、凍結融解作用による劣化は膨張破壊であることが改めて確認された。ただし、残留ひずみと動弾性係数の関係性は、使用材料や配(調)合条件により変化すると考えられる。そのため、遮断性物質の導入に加えて、空気量を増加することで耐凍害性の向上が図れるものと考えられる。

エントレインドエアが、未凍結水の漏出空間として存在するとすれば、収縮低減剤を混和し、凍結水量が増加した際は、通常のコングリートに連行するエントレインドエア量では水圧は緩和できない。耐凍害性を確保するためには、エントレインドエアは凍結水量に見合う量が必要となる。換言すれば、必要な遮断性物質質量やエントレインドエア量は巨視的水分量(粗大空隙量)に依存するため、遮断性物質の導入量および他の耐久性への影響が許容される限りのエントレインドエアの連行により、収縮低減効果と耐凍害性の兼備が可能になると考えられる。形成されたある空隙構造のコングリートに対して、耐凍害性確保のために必要な対策方法(遮断性物質質量と必要空気量)を確立したい。

参考文献

- 1) Powers, T.C. : A Working Hypothesis for Further Studies of Concrete, Proc. ACI, vol.41, pp.245-272, 1945
- 2) Litvan, G.G. : Adv.in Colloid and Interf.Sci., 9, 253, 1978
- 3) 西祐宜, 中江理, 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

- 4) 張友海, 藤原忠司, 小山田哲司, 張英華: 収縮低減剤を用いたコンクリートの耐凍害性を確保する AE 剤の検討, コンクリート工学年次論文集, vol.31, No.1, pp.1111-1116, 2009
- 5) 西祐宜, 名和豊春: 収縮低減剤がモルタルの乾燥収縮および凍結融解挙動に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, vol.29, No.1, pp.1173-1178, 2007
- 6) 西祐宜, 名和豊春: 凍結融解作用による劣化抵抗性を改善した疎水性化合物系乾燥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
- 7) 鳴海玲子, 張文艶, 岸本嘉彦, 濱幸雄: 収縮低減剤を使用したモルタルの収縮低減および耐凍害性低下に影響する要因の検討, 日本建築学会構造系論文集, vol.79(700), pp.671-680, 2014
- 8) 高田良章, 田中恭一, 藤田康彦, 助川晃基: レーザ変位計を用いた長さ変化測定装置の開発, セメント技術大会講演要旨, vol.54, pp.246-247, 2000
- 9) 米田恭子, 千歩修, 長谷川拓哉: 既往の凍結融解試験データに基づくコンクリートの耐凍害性に及ぼす乾湿繰返し・暴露の影響, コンクリート工学論文集, vol.30, pp.951-956, 2008
- 10) 鎌田英治: (総論) コンクリートの凍害とは —その現象とメカニズムについて—, 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
- 11) Powers, T.C. : ACI committee 202, SP, 47, 1975