

# 論文 シリコンオイル添加モルタルの耐凍害性の低下機構に関する検討

岸本 豪太<sup>\*1</sup>・安田 僚介<sup>\*2</sup>・崔 亨吉<sup>\*3</sup>・濱 幸雄<sup>\*4</sup>

**要旨:** 本研究では、内添型吸水防止剤であるシリコンオイル (SO) を使用したモルタルに生じる耐凍害性の低下機構に関する検討を行った。20℃水中養生 28 日後におけるセメントペーストの細孔構造, 含水率, および気泡組織の観点から検討した。凍結融解試験開始時の含水率には SO 添加による大きな差は認められなかったが, 凍結融解試験開始時の含水率を細孔径範囲ごとに算出したところ, SO 添加により粗大径側の含水率が高くなり, 凍結水量が増大することが SO による耐凍害性低下の一因である可能性を示した。また, SO は材料内部で油滴の状態が存在し, それにより凍結時の圧力が緩和されないことが示唆された。

**キーワード:** 耐凍害性, シリコンオイル, 凍結融解, 細孔構造, 含水率, 油滴

## 1. はじめに

現在, RC 構造物における寿命は一般的に中性化の進行程度で評価され, JASS5 における RC の計画供用期間は主に中性化の進行速度により定められている<sup>1)</sup>。また, 高炉スラグ微粉末 (BFS) やフライアッシュを使用した場合, 中性化抵抗性が低下することがよく知られているため, 環境負荷低減, 建物の長寿命化のために中性化の抑制に関する研究がこれまで数多くなされてきた。

セメント系材料の中性化抑制策として, 水セメント比を低くすることや, 仕上げ材を施すことが有効であることが一般的に知られている<sup>2)</sup>。また, 再生骨材を使用したコンクリートでのシラン系撥水剤の内添および塗布<sup>3)</sup>, ポリマーの利用<sup>4)</sup>, シリコンオイル (SO) の添加<sup>5),6)</sup> が中性化抵抗性を向上させるという報告などもある。

著者らはこれまで SO に関する研究を行い, SO が普通ポルトランドセメント (OPC) のみを使用したモルタルに比べ BFS を使用したモルタルにおいて中性化抑制効果が高いことや, 乾燥収縮を低減させるメリットがある一方で, 図-1 に示すように, 耐凍害性が著しく低下することを報告した<sup>7)</sup>。さらに SO を使用した場合, AE 剤を用いても耐凍害性の十分な改善がみられず, その原因も明らかにはなっていない。

凍結融解作用による凍害劣化は北海道や東北などの寒冷地のみで生じる現象ではなく, 九州などの温暖な地域においても高所などでは生じることも報告されているため<sup>8)</sup>, 建築物の長寿命化が求められている昨今, 日本全国において無視できない問題といえる。

凍結融解作用に影響を及ぼす要素は多々ある。細孔構造はセメント系材料の様々な物性に大きく関わっており, 凍結融解に対しても影響は大きい。他にも, 1つの大きな要素に材料内部の水分状態があり, SO は本来吸水防

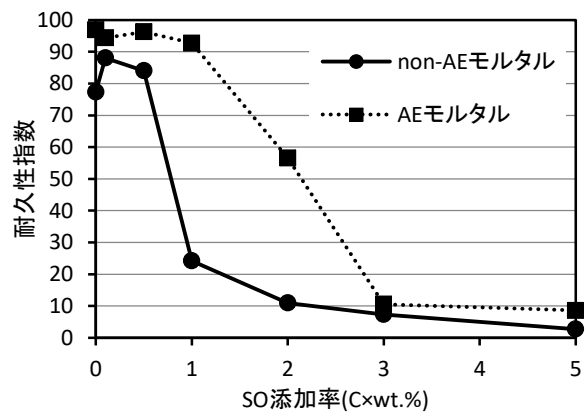


図-1 著者らによる既往研究の結果<sup>7)</sup>

表-1 実験計画

供試体名	セメント	W/C (%)	SO (wt.%)	測定項目
N-0	OPC	55	-	<ul style="list-style-type: none"> <li>・細孔構造</li> <li>・含水率</li> <li>・空気量</li> <li>・気泡組織</li> </ul>
N-3			3	
N-5			5	
N-10			10	

止剤であるため, 材料内の水分状態に影響を与えることは容易に考えられる。また, 材料内の空気も凍結融解作用に大きく影響を及ぼし, 同じ空気量であっても空気泡の質によって耐凍害性は変化する。

そこで本研究では, SO を使用した場合に生じる耐凍害性低下の原因を, 細孔構造, 材料内部の水分状態および気泡組織の観点から解明するとともに, その改善策についても検討した。

\*1 室蘭工業大学大学院 工学研究科環境創生工学系専攻 博士前期課程 (学生会員)

\*2 室蘭工業大学工学部 建築社会基盤系学科 (学生会員)

\*3 室蘭工業大学大学院 工学研究科くらし環境系領域 助教 (現 慶北大学校 建築学部 助教授) 博士 (工学) (正会員)

\*4 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)

表-2 セメントの物性および化学組成

種類	記号	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	化学組成(%)					
				SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
普通ポルトランドセメント	OPC	3.16	3500	21.4	5.5	2.8	64.3	2.1	1.9

表-3 SOの物性

種類	記号	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	粘度 [25°C] (cSt)	屈折率	引火点 (°C)
シリコンオイル	SO	0.96	20	1.42	160

## 2. 実験概要

### 2.1 実験計画

表-1に実験計画を示す。実験は、水セメント比(W/C) 55%のセメントペーストで行い、SO添加率は著者らの既往研究<sup>7)</sup>において良好な中性化抑制効果および収縮低減効果が確認されている、3、5、10 wt.%およびSO無添加のもの4水準とした。なおSOの添加率はセメント質量に対する質量割合であり、SOの質量を練り混ぜ水に含まない外割り添加とした。

### 2.2 使用材料および練り混ぜ方法

#### (1) 使用材料

表-2に使用したセメントの物性および化学組成を、表-3にSOの物性を示す。セメントはOPCを用い、練り混ぜ水には上水道を使用した。SOは内添型の建材用シリコン吸水防止剤として市販されているもので、熱処理せずとも水和物に固定化されるものを使用した。なお、SOはセメントペースト混練後に添加した。

#### (2) 練り混ぜ方法

セメントペーストの練り混ぜは最大容量 8L のパン型ミキサーを用い、セメントと水を投入した後 30 秒練り混ぜ、かき落としをした後 2 分間練り混ぜた。SO を添加したものは、セメントペースト混練後に SO を添加し、さらに 2 分間練り混ぜた。セメントペーストを練り混ぜた後、ブリーディングを防ぐため 20°C60%.RH の恒温恒湿室において数時間練り置きした。練り置き時間を表-4 に示す。なお練り置き時には水和を均一にするため 30 分に 1 回程度手練りで攪拌し、静置している間は濡れウェスおよびラップで湿潤封緘状態とし、水の蒸発を防いだ。

### 2.3 測定項目および方法

#### (1) 細孔構造

細孔構造は、20°C水中養生 28 日後の試料を 5mm 角立方に切断した後、エタノールに 1 週間浸漬して水和を停止し、24 時間真空凍結乾燥した試料を用いて、水銀圧入法(ポロシメーター)で測定を行った。

#### (2) 凍結融解試験開始時の質量含水率

含水率は 20°C水中養生 28 日後に 4cm×4cm×16cm の

表-4 練り置き時間および空気量

供試体記号	練り置き時間 (h)	空気量 (%)
N-0	5.5	0.6
N-3	6.0	0.6
N-5	7.5	0.7
N-10	7.5	0.2

供試体を養生水槽から取り出した直後に 5mm の厚さにスライスしたものを、20°C水中養生 28 日後の質量と 105°C乾燥を 1 日行った後の質量を用い、以下の式(1)より算出した。試料をスライスする際は湿式の Cutter を用い、常に水が供給され表面が濡れている状態で湿潤状態を保った。

$$W = \frac{m_{28} - m_d}{m_d} \quad (1)$$

ここに、W: 質量含水率(%),  $m_{28}$ : 20°C水中養生 28 日時の質量(g),  $m_d$ : 105°C乾燥後の質量(g)

#### (3) 凍結融解試験開始時の細孔径範囲ごとの含水率

凍結融解試験開始時の質量含水率を細孔径範囲ごとに把握するため、各相対湿度に調湿した雰囲気での質量減少および、相対湿度とケルビン半径の関係から細孔径範囲ごとの質量含水率を算出した。

20°C水中養生 28 日後に 4cm×4cm×16cm の供試体を養生水槽から取り出した直後に湿潤状態を保ちながら 5mm の厚さにスライスしたものを、飽和塩水溶液を用い各相対湿度に調湿したデンケータ内に平衡状態になるまで静置し、その平衡時の含水率から各相対湿度における細孔径範囲の含水率を以下の式(2)より算出した。試料をスライスする際は(2)凍結融解試験開始時の質量含水率と同様の方法で行った。

$$W_r = W_h - W_l \quad (2)$$

ここに、 $W_r$ : ある細孔径範囲の質量含水率(%),  $W_h$ : 細孔径範囲の上限となるケルビン半径における相対湿度での平衡時質量含水率(%),  $W_l$ : 細孔径範囲の下限となるケルビン半径における相対湿度での平衡時質量含水率(%)

表一5 飽和塩水溶液に用いた塩および調湿した相対湿度

温度	20℃					
塩	KNO <sub>3</sub>	KCl	KI	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	NaOH
公称相対湿度(%RH)	95	85	70	55	33	9
実測値(%RH)	90	80	70	63	53	15
ケルビン半径(nm)	10.2	4.8	3.0	2.3	1.8	0.6

$W_h$ ,  $W_l$ については以下の式(3)により算出した。

$$W_h = \frac{m_{28} - m_h}{m_d}, \quad W_l = \frac{m_{28} - m_l}{m_d} \quad (3)$$

ここに、 $m_h$ ：細孔径範囲の上限となるケルビン半径における相対湿度での平衡時質量(g)、 $m_l$ ：細孔径範囲の下限となるケルビン半径における相対湿度での平衡時質量(g)

また、相対湿度とケルビン半径の関係式は以下の式(4)を用いた。

$$\log_e \frac{f_s}{f} = \frac{2V_L \sigma \cos \theta}{rRT} \quad (4)$$

ここに、 $f_s$ ：飽和水蒸気圧(Pa)、 $f$ ：デシケータ内の水蒸気圧(Pa)、 $\theta$ ：細孔壁と液との接触角(rad)、 $R$ ：気体常数( $N \cdot m/mol \cdot K$ )、 $V_L$ ：水の分子容積( $m^3/mol$ )、 $\sigma$ ：表面張力(N/m)、 $r$ ：毛細管半径(m)、 $T$ ：絶対温度(K)  
 なお、今回は  $\theta$ ,  $R$ ,  $V_L$ ,  $\sigma$  の値をそれぞれ、0(rad)、 $8.3145(N \cdot m/mol \cdot K)$ 、 $18 \times 10^{-6}(m^3/mol)$ 、 $72.75 \times 10^{-3}(N/m)$  として計算した。

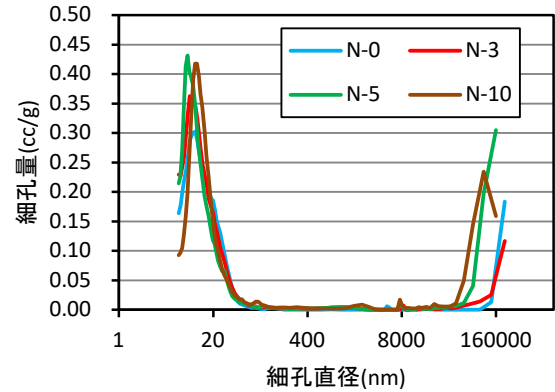
表一5 に飽和塩水溶液に用いた塩、相対湿度の実測値および各相対湿度における平衡時のケルビン半径を示す。温度はすべて 20℃とし、飽和塩水溶液により調湿できる相対湿度は JIS 1475 「建築材料の平衡含水率測定方法」を参考にし、塩を選定した。相対湿度の実測には温湿度記録計 (T&D 社, RTR-322) を使用し、表一5 に示した相対湿度の実測値は、試料が平衡状態となるまでの約 2 か月の間の平均値とした。試料の平衡状態の判断は、試料の質量が 1 週間で  $\pm 0.1g$  以下、かつ 3 日間の変化が  $\pm 0.0g$  以下となった時とした。

#### (4) 空気量

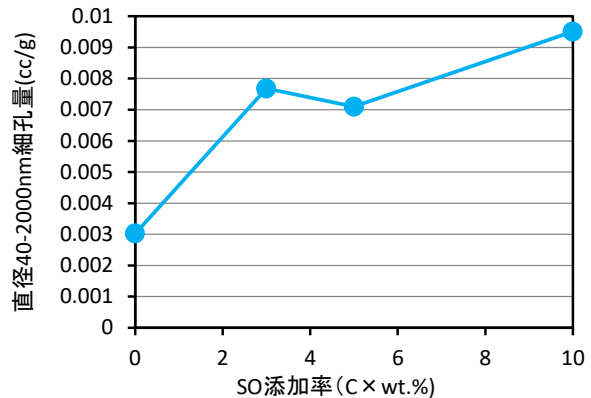
空気量は JIS A 1128 「フレッシュコンクリートの空気量の圧力による試験方法 (空気室圧力方法)」に準拠して行った。空気量は練り混ぜ直後のセメントペーストに対して測定した。

#### (5) リニアトラバース法による気泡組織の測定

20℃水中養生 28 日後の  $\phi 5cm \times 10cm$  の円柱供試体をコンクリートカッターで切断し、切断面を #80, #320, #800, #1000 の研磨材で順次研磨し、洗浄後、自然乾燥した供試体を用い、倍率 175 倍の CCD カメラを搭載した顕微鏡を用いて、リニアトラバース法に



図一2 20℃水中養生 28 日時の細孔径分布



図一3 SO 添加率による直径 40-2000nm の細孔量変化

準じて測線を横切る気泡の個数および弦長を測定した。本研究ではセメントペーストで測定を行ったため、トラバース長は ASTM C 457 の骨材径の最も小さい値に準じて 1397mm 以上とし、観察面の面積を  $45mm^2$  以上とした。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 SO 添加による細孔構造の変化

図一2 に 20℃水中養生 28 日時の細孔径分布を示す。SO の添加による細孔径分布のピークの位置に大きな変化はないが、直径 20nm 付近の細孔量は SO の添加により増加する傾向がみられた。図一3 に SO 添加率による直径 40-2000nm の細孔量の変化を示す。鎌田ら<sup>9)</sup>は直径 40-2000nm の細孔量が増加するとコンクリートの耐凍害性が低下することを報告しており、SO 添加率の増加に

ともない直径 40-2000nm の細孔量が増加する傾向があることから、SO の使用により凍結融解抵抗性が低下する 1 つの原因として直径 40-2000nm の細孔量の増加が挙げられる。しかしながら、SO による細孔の変化のみでは図-1 に示したような耐久性指数の著しい低下を説明することは難しく、既往研究<sup>9)</sup>において AE コンクリートとした場合は耐凍害性に及ぼす気泡組織の影響は細孔構造による影響よりも大きいことが報告されているため、AE 剤の効果が小さいことも説明が困難である。

### 3.2 SO 添加による含水率の変化

図-4 に SO 添加率による水中養生 28 日時の含水率の変化を示す。SO 添加率の増加にともない、わずかに含水率が増加する傾向はあるものの、このわずかな増加が凍結融解に対する抵抗性を著しく低下させることは考えにくい。また、本来ならば吸水防止剤である SO を使用したものが低含水率となると考えられるが、今回の実験では打設から脱型、養生に至る過程で常に封緘および湿潤状態であったためにこのような結果になったと考えられる。

図-5 に細孔半径範囲ごとの含水率を示す。細孔半径 4.8nm 以上の範囲では SO 添加率が増加するにともない含水率が高くなる傾向があり、細孔半径 0.6nm~4.8nm の含水率は SO 無添加のものに比べ SO を添加したものでは比較的低下する傾向がある。この結果より、材料内部に存在する水は SO を使用することで細孔半径 4.8nm 以上の比較的粗大径側の含水率が高くなること分かる。

細孔径は材料内部の水分の凍結に大きく影響を及ぼす。細孔径と融点降下の関係については鎌田<sup>10)</sup>によりまとめられており、一般に小さい細孔径に存在する水ほど凍結温度が低くなることが知られている。例えば樋口式<sup>11)</sup>によると、JIS A 1148 A 法の凍結温度である-18℃の場合、およそ半径 7nm 以上の細孔に存在する水しか凍結しない。以上より、SO を使用することで耐凍害性が著しく低下する原因として、材料内部の比較的粗大径側の含水率が高くなること言える。

### 3.3 リニアトラバース法の結果

図-6 にエアメータにより測定したフレッシュ時の空気量とリニアトラバース法により算出した硬化空気量を

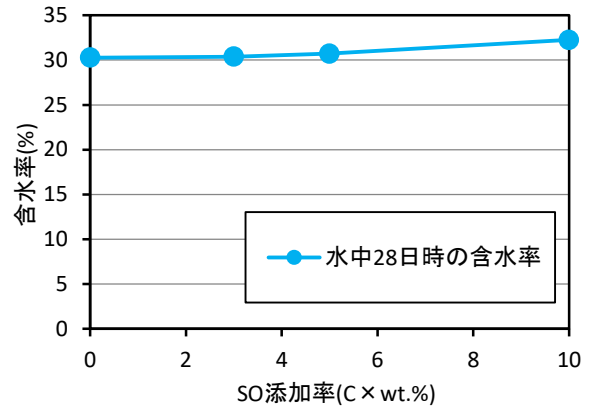


図-4 SO 添加率による水中養生 28 日時の含水率変化

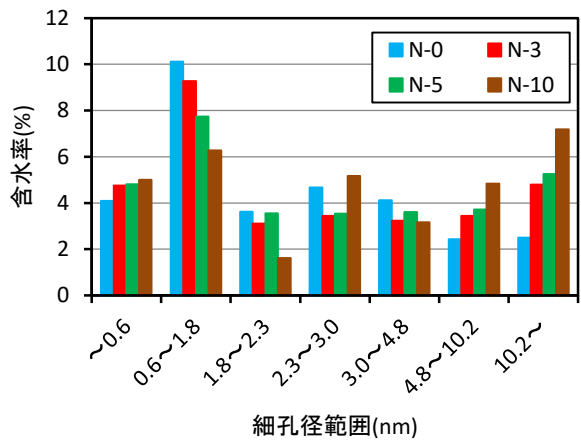


図-5 細孔径範囲ごとの含水率

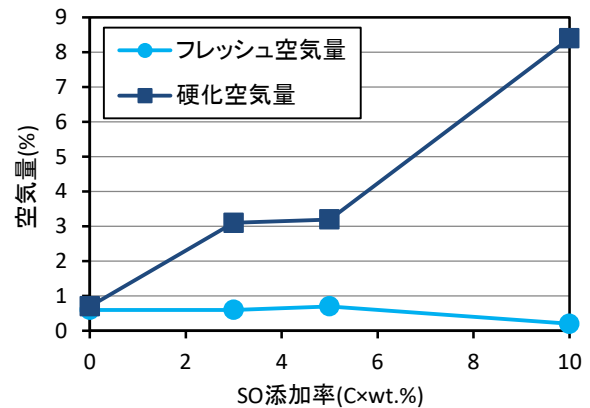
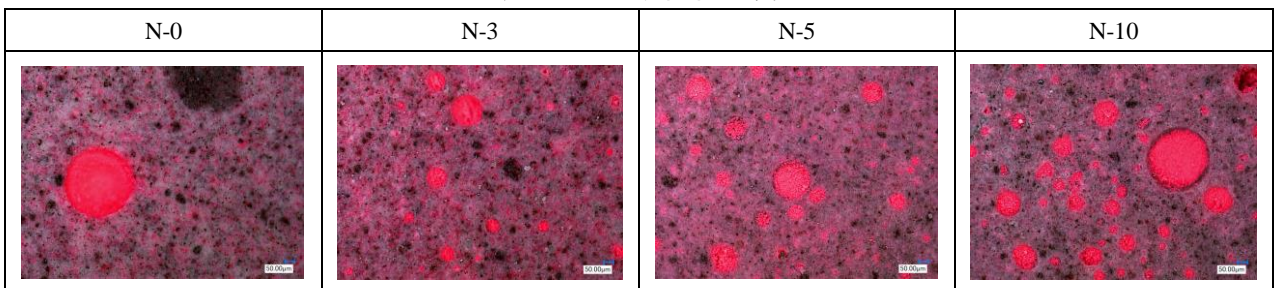


図-6 フレッシュ時の空気量と硬化空気量

表-6 断面観察時の写真



示す。フレッシュ時の空気量は SO の添加率による大きな影響はないが、硬化空気量は SO の添加率の増加にともない増加している。表-6 に断面観察時の写真を示す。SO 添加率の増加にともない明らかに気泡が増加しているのが見て取れる。フレッシュ時の空気量は SO の影響を受けないにも関わらず、断面観察時の気泡は増加していることから、SO を添加した水準で気泡の様に見えるものは SO が油滴状で材料内部に存在しているものだと考えられる。同様のことを著者らは既報<sup>7)</sup>において指摘しているが、その際の実験はモルタルで行っているため、骨材によるまき込み空気の影響が懸念されていた。しかしながら本実験はセメントペーストで行い、まき込み空気の影響をできる限り抑えての今回の結果であり、SO はセメントペースト内部に油滴状で存在していることは有力である。

図-7 にリニアトラバース法により測定した気泡(油滴)弦長の分布を示す。N-0 は弦長が 125~425 $\mu\text{m}$  の間で平均的に割合が高くなっている一方で、SO 使用したものは 125~225 $\mu\text{m}$  の間の割合が特に高くなっている。これはリニアトラバース法により測定される油滴の弦長が 125~225 $\mu\text{m}$  の間に多いことが考えられるが、SO を使用したのものにも N-0 と同程度の空気は混入しているため、その影響が懸念される。

そこで SO の油滴がどのような粒径分布で存在しているかを把握するため、フレッシュ時の空気量が全水準で同程度であることから、各水準のリニアトラバース法により算出した気泡数から N-0 の気泡数を減ずることで、その値を SO の粒径分布として表した。その結果を図-8 に示す。なお、N-0 の気泡数を減じるとマイナスの値となる部分は油滴がほとんど存在していない範囲であると考慮されるため、油滴数を 0 とした。油滴は弦長 125~225 $\mu\text{m}$  の間に多数存在しており、その弦長は AE 剤によるエントレインドエアに近い弦長である。また、SO の添加率が増加することで油滴の数も増加している。SO 添加率によらず 125~225 $\mu\text{m}$  の間で油滴数が多いことに変わりはないが、N-3 ではその中でも弦長 75 $\mu\text{m}$  の油滴が多いのに対し、N-5、N-10 では弦長 125 $\mu\text{m}$  の油滴が多くなっている。SO の添加率が増加することで油滴の弦長がわずかに大きくなる傾向がみられるが、このことについては今後のさらなる検証が必要である。

凍結が生じた際、本来なら気泡が凍結時に発生する圧力を緩和することで凍害を抑制するが、SO を使用した場合、油滴がエントレインドエアと同程度の大きさで材料内部に多数存在しているために凍結時の圧力を気泡が緩和できなくなっている可能性が考えられる。しかしながら、この油滴を適切に扱うことができれば、凍結融解抵抗性を改善できる可能性がある。

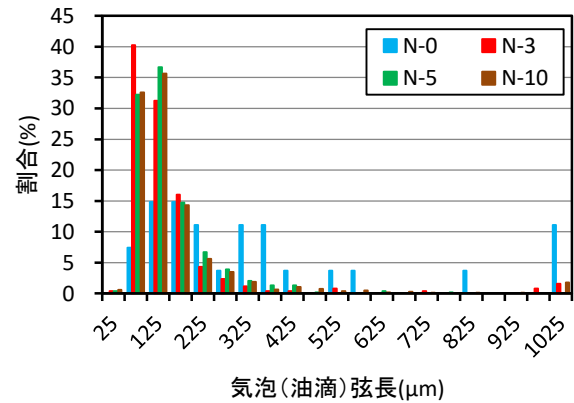


図-7 弦長ごとの気泡(油滴)の割合

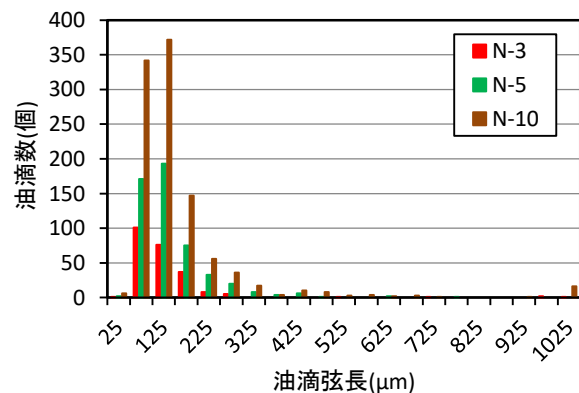


図-8 弦長ごとの油滴数

既往研究において西ら<sup>12)</sup>はセメント硬化体内に疎水性化合物を混入することで耐凍害性が向上することを報告しており、疎水性化合物の粒径が 10-110 $\mu\text{m}$  程度の時にその効果が高いことを述べている。本研究における SO の油滴の弦長は 125 $\mu\text{m}$  程度に集中しており、西らが報告しているその径に近い値である。それにも関わらず SO を使用した場合に耐凍害性が低下する原因として、西らの疎水性化合物にくらべて本研究における SO の使用量が過剰であることが考えられる。西らは疎水性化合物の添加量をコンクリート 1 $\text{m}^3$  あたり 1-4kg としており、単位セメント量が 300kg の調合であるため、セメント質量に対しておよそ 0.33~1.3% となる。著者らの既往研究<sup>7)</sup>においても SO 添加率がセメント質量に対し 0.5% までの範囲では耐凍害性が向上しており、SO の添加量を適切に調合することで耐凍害性の向上が期待できる。

#### 4. SO を使用した場合の耐凍害性改善策の検討

本報において、これまで SO を使用した場合に生じる耐凍害性の低下の原因に関して述べてきた。本研究の範囲では、細孔構造、含水率、SO の油滴に着目しそれぞれについての検討を行った。その中でも、耐凍害性の著

しい低下に起因するものに、SOの油滴が考えられる。

一般的に耐凍害性は十分な空気量を確保することで改善されるが、SOの油滴によりAE剤が本来の効果を発揮できていない可能性が大きい。その改善策として先にも述べたが、SOの添加量を減じることで耐凍害性の改善が見込めるものの、耐凍害性に悪影響を与えない添加量の場合、中性化抑制や乾燥収縮低減といった効果が低減してしまう。

そこで考えられる対策として、AE剤によるエントレインドエアよりも良質で細かい空隙を多数確保することで、油滴による凍結時の圧力緩和の阻害を回避することや、油滴の生じにくいSOの使用などが考えられる。

また、著者らの既往研究<sup>7)</sup>における凍結融解試験はJIS A 1148 A法に準じており、供試体作製から試験終了時まで常に封緘および湿潤状態にあり、その条件での含水率を本研究において測定したところ、SOによる含水率の大きな変化はなかった。しかしながら、実環境は乾燥や湿潤状態の繰り返しであり、吸水防止剤であるSOを使用した場合には含水率が低くなり、凍結融解に対して有利に働くことも考えられる。

以上のことを踏まえ、今後はSOを使用した場合の耐凍害性の改善および、凍結融解試験の適切な評価方法を検討する必要がある。

## 5. まとめ

本研究では、内添型吸水防止剤であり、中性化抑制効果や乾燥収縮低減効果をもつSOを使用した場合に生じる耐凍害性低下の原因について検討した。以下に得られた知見を示す。

- (1) SO添加率の増加にともない細孔は粗大化する傾向があり、増加することで耐凍害性に悪影響を及ぼす直径40-2000nmの細孔量が増加する。
- (2) SOによる20℃水中養生28日後の含水率の大きな変化はないが、SOを使用することで内部の水が半径4.8nm以上範囲に多く存在するようになり、凍結水量が増加することが考えられる。
- (3) SOは材料内部で油滴の状態でも多数存在し、その油滴により凍結時の圧力を気泡が緩和できず、耐凍害性が著しく低下することが考えられる。
- (4) AE剤によるエントレインドエアよりも細かい良質な空隙を多数確保することや、油滴の発生が少ないSOを使用することで耐凍害性の改善が期待される。

## 参考文献

- 1) 建築工事標準仕様書・同解説 JASS5 鉄筋コンクリート工事, 日本建築学会, 2015
- 2) 笠井芳夫:鉄筋の腐食と防錆剤, コンクリート工学, vol.21, No.3, pp.8-18, 1983.3
- 3) Zhu, Y. G. et al.: Influence of silane-based water repellent on the durability properties of recycled aggregate concrete, Cement & Concrete Composites 35, pp.32-38, 2013
- 4) 高橋祐一, 濱崎 仁, 閑田徹志, 安田正雪, 小島正朗, 野中 英:補修用ポリマーセメントモルタルの耐久性に関する検討およびその評価, 日本建築学会技術報告集, 第19巻, 第43号, pp.813-818, 2013
- 5) Matsushita, F. and Aono, Y. and Shibata, S.: Carbonation Resistance of Water-Repellent Autoclaved Aerated Concrete, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, pp. 219-233, 2004
- 6) 齋藤耕史, 小山明男, 菊池雅史, 古尾谷紘行:内添型シリコン系吸水防止剤による各種コンクリートへの耐久性向上効果に関する研究(その2.耐久性), 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.449-450, 2005
- 7) 岸本豪太, 金 準鎬, 崔 亨吉, 濱 幸雄:シリコンオイルが高炉スラグ微粉末を用いたモルタルの中性化抵抗性,乾燥収縮および耐凍害性に及ぼす影響, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, vol.17, pp351-356, 2017.10
- 8) 阿武稔也, ほか:九州におけるコンクリート構造物の凍害に関する調査, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.531-532, 2017
- 9) 鎌田英治, 千歩 修, 田畑雅幸, 田中宏和:コンクリートの耐凍害性におよぼす細孔構造の役割についての統計的解析, 日本建築学会構造系論文集, No.487, pp.1-9, 1996.9
- 10) 鎌田英治:コンクリートの凍害と細孔構造, コンクリート工学年次論文報告集, pp.51-60, 1988
- 11) 樋口 泉:多孔体の毛細管に分散した物質の性質と毛管構造, 表面, vol.6, No.3, 1968
- 12) 西 裕宜, 名和豊春:疎水性化合物を用いたセメント硬化体の凍害劣化抑制に関する研究, 日本建築学会構造系論文集, vol.79, No.704, pp.1415-1424, 2014.10