

論文 凍結融解抵抗性に優れた新規収縮低減剤の性能

古田 章宏*1・小林 竜平*2・間瀬 敦之*3・丸山 一平*4

要旨: コンクリートのひび割れ防止のためにこれまで収縮低減剤が用いられてきた。収縮低減剤を用いたコンクリートは、しばしば凍結融解抵抗性が低下することが問題になることがある。筆者らは、凍結融解抵抗性を低下させない新規収縮低減剤を開発し、従来の収縮低減剤とコンクリート性状を比較した。その結果、フレッシュ性状と凍結融解抵抗性以外の硬化物性は同等であり、凍結融解抵抗性は収縮低減剤未添加のものと同等であった。

キーワード: 乾燥収縮, 収縮低減剤, 凍結融解抵抗性, 気泡, 気泡間隔係数, 気泡分布

1. はじめに

コンクリート構造物の長寿命化, 高耐久化の要求から, ひび割れに対する関心が高まっている。コンクリート構造物のひび割れを抑制するためには, コンクリートの乾燥収縮を低減させることが有効であり, 収縮低減剤がその手段の一つとして知られている。収縮低減剤の主成分としては, 非イオン系界面活性剤が一般的であり, これまで数多くの適用例が報告されている¹⁾。しかし, 収縮低減剤を多量に混和したコンクリートは凍結融解抵抗性が低下する場合がある²⁾。その原因の一つとして, 収縮低減剤を用いたコンクリートでは同程度の空気量においても気泡が粗大化することにより, 凍結融解抵抗性に悪影響を与えるとの報告がある^{2) 3)}。最近では, 疎水性化合物系⁴⁾および保水性収縮低減剤⁵⁾といった凍結融解抵抗性の高い収縮低減剤も実用化されている。前者は疎水性化合物をコンクリート中に導入することにより未凍結水の移動や氷晶の浸透を遮断する, 後者は, 保水作用により毛細管からの水分蒸発を抑制すると報告されている。筆者らは, 気泡組織に着目し, 一般のコンクリートと同様に微細な気泡を連行することにより, 凍結融解抵抗性を向上させることを検討し, 新規収縮低減剤を開発した。本稿では, 新規収縮低減剤を用いたコンクリートの性状と作用機構について研究を行った。

の関係を図-1に示す。表面張力の測定には Wilhelmy 法を用い, 20°Cで行った。収縮低減剤を無添加 (以下, BLK) と比較し, どちらの収縮低減剤もイオン交換水を用いて希釈することで表面張力の低下は確認できたが, CSR と比較すると NSR は表面張力の低下は小さかった。

表-1 収縮低減剤の比較

記号	種類	分子量
CSR	アルキルアルコールのポリエーテル誘導体	約 300
NSR	アルキレンオキッド重合体	約 5000

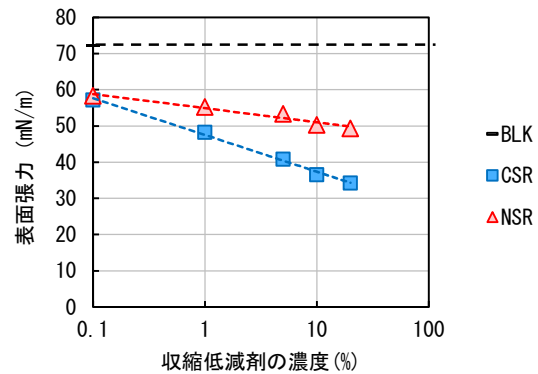


図-1 収縮低減剤の濃度と表面張力(20°C)

2. 新規収縮低減剤について

2.1 収縮低減剤の性質

新規収縮低減剤 (New SRA 以下, NSR) は, 保水性と親水性の両面を考慮し, 気泡を制御して耐凍害性を向上させるように設計した, アルキレンオキッド重合体である。従来の市販の収縮低減剤 (Conventional SRA, 以下 CSR) と NSR の違いを表-1に示す。各収縮低減剤をイオン交換水で希釈した際の, 収縮低減剤の濃度と表面張力

2.2 収縮低減剤の品質

各収縮低減剤について JASS 5 M-402 : 2018 附属書 1⁶⁾における品質確認を行った。JASS 5 M-402 : 2018 附属書 1 では, 品質基準として, 基準モルタルに対して, フロー値, 凝結時間の差, 圧縮強さ比, 乾燥収縮比について規格が定められている。収縮低減剤の添加率については, コンクリートにおける CSR の標準的な添加量である 6kg/m³ からセメント質量に対する添加率を求め, 2.0%と

*1 竹本油脂 (株) 第三事業部 研究開発部 化学グループ 博士 (理学) (正会員)

*2 竹本油脂 (株) 第三事業部 営業統括部 営業技術グループ マネージャー (正会員)

*3 竹本油脂 (株) 第三事業部 研究開発部 コンクリートグループ マネージャー 農修 (正会員)

*4 名古屋大学大学院 環境学研究科都市環境学専攻 教授 博士 (工学) (正会員)

した。CSR と NSR で同程度の乾燥収縮比となる添加率を別試験にて求め、添加率を決定した。JASS 5 M-402 : 2018 による試験結果を表-2 に示す。フロー値比、凝結時間の差、圧縮強さ比、乾燥収縮比、いずれも品質基準内に収まり、JASS 5 M-402 に適合する収縮低減剤であることを確認した。

表-2 JASS 5 M-402 : 2018 による試験結果

項目		品質基準	CSR (C×2.0%)	NSR (C×3.3%)
フロー値比 (%)		85 以上	103	100
凝結時間の差(分)	始発	120 以下	25	30
	終結	180 以下	40	50
圧縮強さ比 (%)	7 日	80 以上	86	96
	28 日	85 以上	94	110
乾燥収縮比 (%)	7 日	70 以下	42	51
	28 日	75 以下	57	61

3. 実験方法

3.1 コンクリート試験条件

コンクリートの使用材料と配(調)合をそれぞれ表-3、表-4 に示す。収縮低減剤などの混和剤は水の一部とした。コンクリート温度は、20℃とした。練混ぜは、パン型ミキサ(公称 55L)を用いて、細骨材、セメント、粗骨材、水、混和剤を投入し、90 秒練り混ぜた。試験項目および試験方法を表-5 に示す。空気量は市販の消泡剤と AE 剤を用いて目標空気量になるよう調整した。

表-3 使用材料

材料	記号	種類および物理的性質
水	W	上水道水
セメント	C	普通ポルトランドセメント (密度: 3.16g/cm ³)
細骨材	S	大井川産陸砂 (密度: 2.57g/cm ³ 吸水率: 2.58%, F.M.: 2.81)
粗骨材	G	岡崎産碎石 (密度: 2.66g/cm ³ , 吸水率: 0.72%, 実積率: 60%)
減水剤	WR	AE 減水剤標準形(高機能タイプ)
AE 剤	AE	樹脂酸系陰イオン界面活性剤
消泡剤	AF	ポリエーテル系

表-4 コンクリートの配(調)合

W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)				
		W	C	S	G	合計
50	47.1	168	336	825	958	2287

表-5 試験項目および試験方法

試験項目	試験方法
スランブ	JIS A 1101
空気量	JIS A 1128, 圧力法
経時変化	静置法 排出直後, 20 分後, 40 分後, 60 分後
コンクリート温度	JIS A 1156
ブリーディング量	JIS A 1123
凝結時間	JIS A 1147
圧縮強度	JIS A 1108 (標準養生)
乾燥収縮	JIS A 1129 脱型後, 7 日水中養生 20℃, 60%で乾燥
凍結融解	JIS A 1148 A 法 24h 後に脱型, 材齢 28 日まで水中養生
気泡間隔係数	ASTM C457, リニアトラバース法準拠 装置: 硬化コンクリート気泡計測装置 HF-MAC01(ファースト) φ10×20cm の供試体を切り出し測定
硬化後の空気量	φ10×20cm の供試体を 24 時間後に脱型し, 気中質量(W ₁)測定後, 水中質量(W ₂)を測定する。コンクリート中の硬化後の空気量は以下の式で計算し, 3 本の平均値とした 水の密度: D, 単位容積質量: M 硬化後の空気量(%) $=(1-(W_1 \times D)/(W_1 - W_2)) \times (1/M) \times 100$
断面 SEM 観察	φ10×20cm の供試体を, 樹脂包埋後切断研磨し, 真空乾燥後, 走査型電子顕微鏡にて観察 装置: TM4000Plus (日立ハイテクノロジーズ) 加速電圧: 15kV, 倍率: 400 倍 反射電子像で観察

表-6 各シリーズと確認事項

シリーズ	確認事項	収縮低減剤添加量
シリーズ 1: 収縮低減剤の 添加量の決定	乾燥収縮	BLK: なし CSR: 3, 6kg/m ³ NSR: 5, 10kg/m ³
シリーズ 2: フレッシュ 性状	経時変化 (スランブ, 空気量) 凝結時間, ブリーディング量	BLK: なし CSR: 6kg/m ³ NSR: 10kg/m ³
シリーズ 3: 硬化物性	圧縮強度, 乾燥収縮 凍結融解, 気泡間隔 係数, 断面 SEM 観察	BLK: なし CSR: 6kg/m ³ NSR: 10kg/m ³

3.2 因子と水準

各実験の因子と水準を表-6に示す。シリーズ1では、収縮低減剤の添加量と乾燥収縮低減率の関係を求めた。シリーズ2以降では、CSRとNSRが同じ収縮低減性能となる添加量において検討を行った。シリーズ2では、フレッシュ性状、シリーズ3では硬化物性を測定し、NSRの性能を評価した。

4. 結果と考察

4.1 添加量と乾燥収縮率 (シリーズ1)

CSRを3kg/m³、6kg/m³添加したコンクリートに対して、NSRを5kg/m³、10kg/m³添加したコンクリートの乾燥期間26週での乾燥収縮率を測定し、BLKを基準として収縮低減率を求めた。このとき、WR添加率をC×1.0%に固定し、収縮低減剤を添加したものはスランブの調整をしなかった。空気量4.5±0.5%とした。フレッシュ性状を表-7に示す。NSRは減水性を有するためスランブがやや大きい傾向であった。収縮低減剤の添加量と乾燥収縮率の結果を図-2に、収縮低減剤の添加量と乾燥収縮低減率の関係を図-3に示す。CSR、NSRともに、添加量と収縮低減率に比例関係がみられ、同程度の収縮低減率とするために、NSRはCSRの約1.7倍量必要であることが分かった。CSRの標準的な添加量が6kg/m³であることから、以降の実験では収縮低減剤の添加量は、CSRは6kg/m³、NSRは10kg/m³とした。

表-7 フレッシュ性状(シリーズ1)

記号	AE 添加率 (C×%)	AF 添加率 (C×%)	SRA 添加量 (kg/m ³)	スランブ (cm)	空気量 (%)
BLK	0.001	0.0001	-	16.4	4.9
CSR-3	0.010	0.0020	3	18.0	5.3
CSR-6	0.022	0.0020	6	16.5	5.5
NSR-10	0.008	0.0020	10	19.5	5.2
NSR-20	0.012	0.0020	20	19.5	4.9

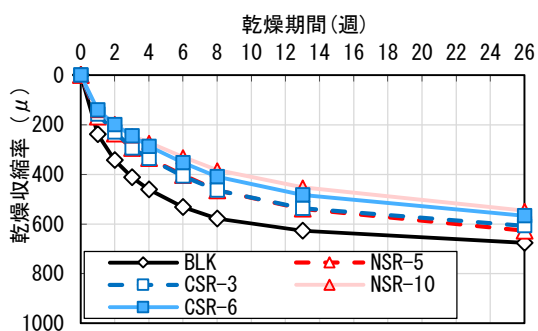


図-2 収縮低減剤の添加量と乾燥収縮率(シリーズ1)

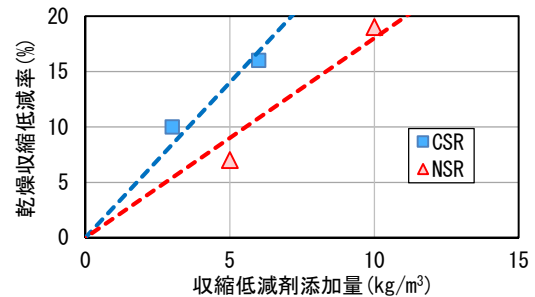


図-3 収縮低減剤の添加量と乾燥収縮低減率の関係

4.2 フレッシュ性状 (シリーズ2)

フレッシュ性状を表-8に、経時変化試験結果を図-4,5に、凝結時間とブリーディング量を図-6に示す。シリーズ1の結果を本にWRの添加率を調整し、排出直後はスランブを18±1cmとし、空気量を5.0~5.5%とした。収縮低減剤を添加したコンクリートは、経過時間におけるスランブの低下が小さかった。凝結時間に関して、BLKと比較し、収縮低減剤を添加したものは凝結が遅延する傾向にあり、その遅延傾向はCSRよりもNSRは小さかった。ブリーディング量については全体的に少ない結果であったが、NSRは0.04cm³/cm²となりブリーディング水がほとんど発生しなかった。

表-8 フレッシュ性状(シリーズ2)

記号	WR 添加率 (C×%)	AE 添加率 (C×%)	AF 添加率 (C×%)	スランブ (cm)	空気量 (%)
BLK	1.20	0.001	0.0005	18.0	5.1
CSR	1.10	0.022	0.0020	18.0	5.1
NSR	1.00	0.012	0.0020	19.0	5.5

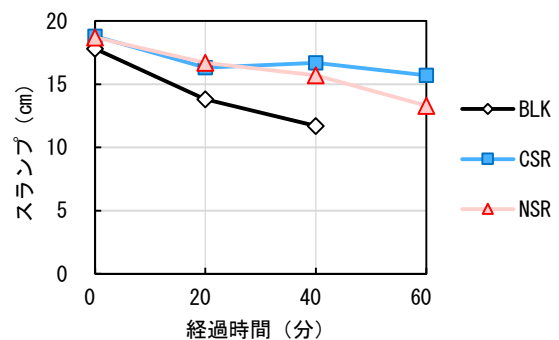


図-4 経時変化(スランブ)試験結果(シリーズ2)

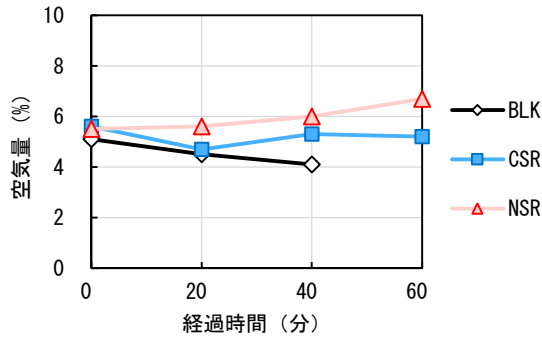


図-5 経時変化(空気量)試験結果(シリーズ2)

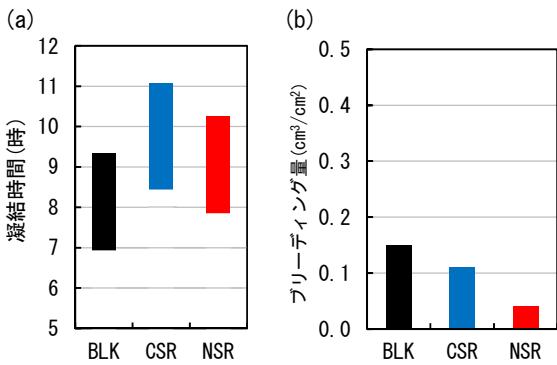


図-6 (a)凝結時間, (b)ブリーディング量(シリーズ2)

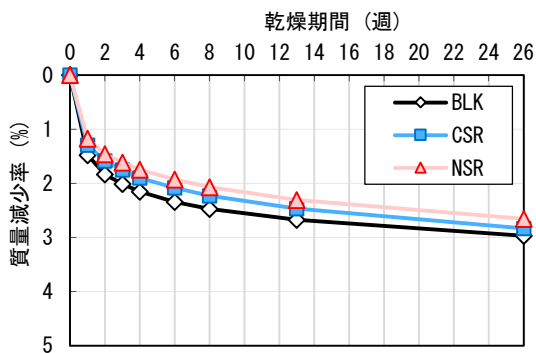
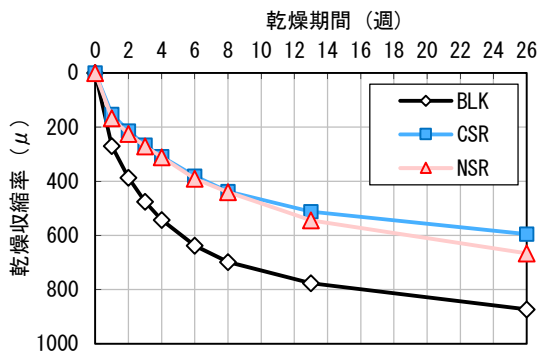


図-7 乾燥収縮試験結果(シリーズ3)

4.3 硬化コンクリートの物性(シリーズ3)

4.3.1 収縮低減性能

乾燥収縮試験結果について、図-7に示す。乾燥26週において、CSRとNSRは同等の乾燥収縮率であり、BLKに対していずれも30%程度低減した。質量減少率はわずかな差ではあるがBLK, CSR, NSRの順に小さくなった。

4.3.2 強度発現性

圧縮強度試験結果を図-8に示す。収縮低減剤を用いたものは材齢91日での圧縮強度はBLKより約5%程度小さいが、CSR, NSR間での差はなかった。

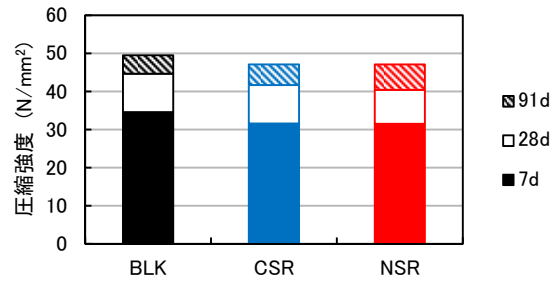


図-8 圧縮強度試験結果(シリーズ3)

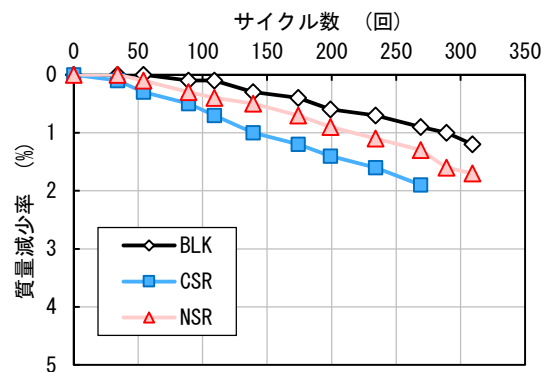
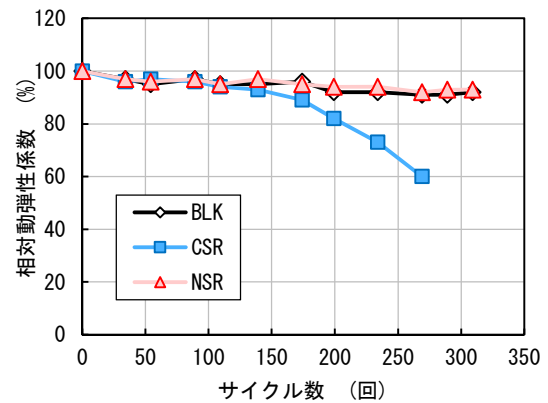


図-9 凍結融解試験結果(シリーズ3)

4.3.3 凍結融解抵抗性と空気量・気泡分布

凍結融解試験結果を図-9に示す。BLK, CSR, NSRの耐久性指数はそれぞれ、92, 54, 93であった。CSRは相対動弾性係数が、180サイクル程度から徐々に低下し、270サイクル程度で60%であった。一方、NSRの相対動弾性係数の低下は300サイクルでは確認できず、BLKと同様の結果であった。NSRはCSRと同程度の収縮低減効果を示したにもかかわらず、凍結融解抵抗性に対して悪影響を及ぼさないことが分かった。凍結融解に伴う質量減少率はわずかな差ではあるがBLK, NSR, CSRの順に大きくなった。

表-9 空気量と気泡間隔係数(シリーズ3)

記号	空気量(%)		気泡間隔係数(μm)	空気量(%) ^{*1}	耐久性指数
	フレッシュ	硬化後			
BLK	5.0	3.8	223	6.4	92
CSR	5.2	3.4	252	6.5	54
NSR	5.4	4.1	204	6.7	93

*1 気泡間隔係数測定結果から得られた値

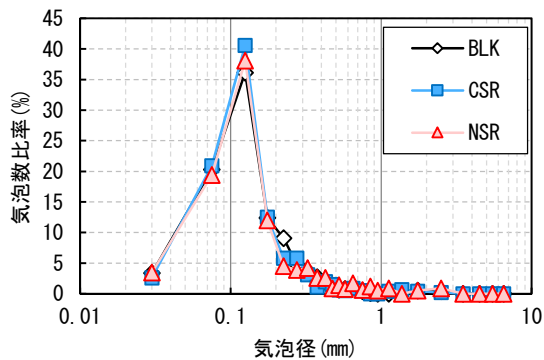


図-10 気泡径と気泡数比率(シリーズ3)

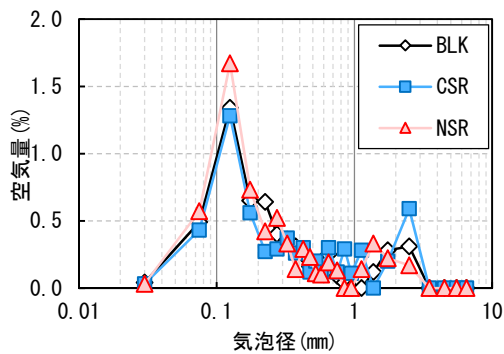


図-11 気泡径と空気量(シリーズ3)

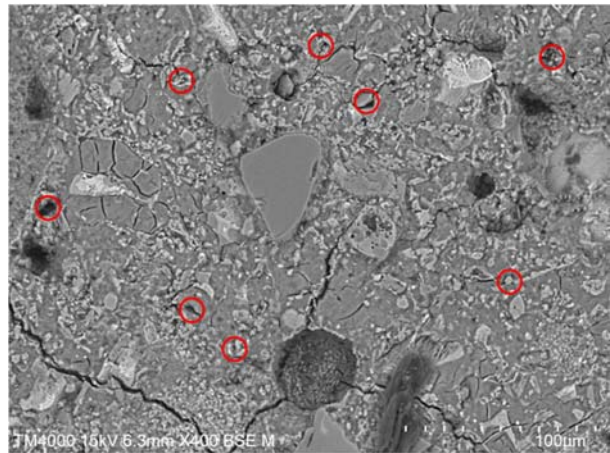


写真-1 BLKのコンクリートSEM画像(1目盛10μm)

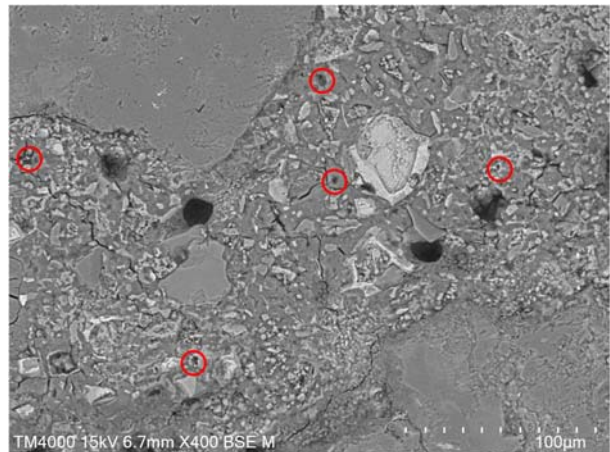


写真-2 CSRのコンクリートSEM画像(1目盛10μm)

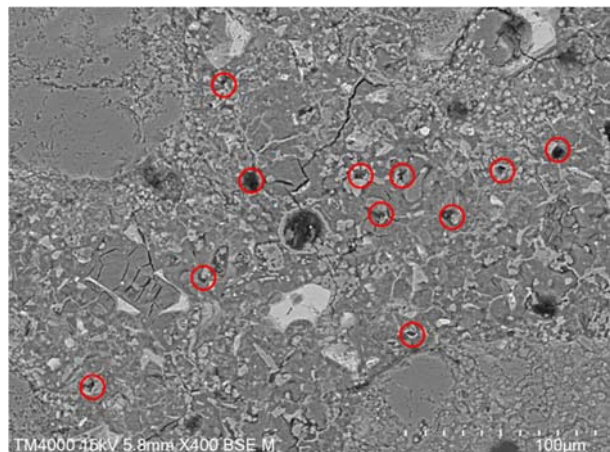


写真-3 NSRのコンクリートSEM画像(1目盛10μm)

NSRが凍結融解抵抗性を低下させない理由を考察するために、空気量と気泡分布に着目した。表-9にフレッシュ時、硬化後の空気量と耐久性指数、および気泡間隔係数試験の結果を示す。硬化後空気量は、NSRはCSRよりも若干多く、気泡間隔係数は、NSRはCSRよりも

若干小さいが、いずれも 260 μm 以下であり大きな差は認められなかった。気泡間隔係数試験から得られた気泡径と気泡数比率を図-10、気泡径と空気量を図-11 に示す。凍結融解抵抗性改善に効果的とされる気泡径 0.1~0.5mm⁷⁾⁸⁾の気泡数比率および空気量は BLK, CSR, NSR いずれも同程度であった。既往の研究においても収縮低減剤を用いたコンクリートは気泡間隔係数が小さくても凍結融解抵抗性が低くなる傾向にあることが報告⁹⁾されており、これらのことから、硬化後空気量や気泡間隔係数で NSR が凍結融解抵抗性を低下させない理由を説明するのは難しいと考えられた。そこで、気泡間隔係数試験で得られる情報以外の気泡の性質、例えば、従来存在しない¹⁰⁾とされており、気泡間隔係数試験では測定対象としていない 10 μm 以下の気泡の大きさや量などに違いがあるのではと考え、より詳細な情報を得ることを目的に各コンクリート供試体の断面を SEM で観察した。代表的な写真を写真-1~3 に示す。いずれの写真においても気泡径 10 μm 以下の気泡(写真中に赤丸で示す)の存在が確認できた。そこで、各水準ごとに各 10 枚の SEM 画像に含まれる 10 μm 以下の気泡数を手動でカウントし、単位面積当たりの 10 μm 以下の気泡数を算出した。その結果、単位面積当たりの 10 μm 以下の気泡数は、BLK 91 個/mm², CSR 82 個/mm², NSR 157 個/mm² であり、NSR は 10 μm 以下の気泡数が CSR に比べて約 2 倍程度多く、このことが NSR の凍結融解抵抗性を低下させない理由に関係している可能性があると考えられた。

単位面積当たりの 10 μm 以下の気泡数が凍結融解抵抗性に与える影響やそのメカニズム、および NSR が凍結融解抵抗性を低下させない理由の詳細な検討については今後の課題とする。

5 まとめ

凍結融解抵抗性を低下させない新規収縮低減剤を開発し、従来の収縮低減剤とコンクリートの諸物性を比較した。本研究の範囲で得られた知見を以下に示す。

- (1) 新規収縮低減剤 NSR は、従来の収縮低減剤 CSR と比較し、表面張力の低下は小さかった。
- (2) CSR および、NSR は JASS 5 M-402 : 2018 附属書 1 に適合した。
- (3) CSR と同等の収縮低減性能を得るためには、NSR は添加率が約 1.7 倍必要であった。
- (4) NSR の凝結時間は CSR より若干早く、ブリーディング量は減少し、圧縮強度は CSR と同等であった。
- (6) NSR の凍結融解抵抗性は BLK と同等であった。
- (7) 収縮低減剤の有無による凍結融解抵抗性が空気量や気泡間隔係数で説明できない場合があることを確認

した。そのため、凍結融解抵抗性の低下を緩和する別の要因があると想定され、従来存在しないとされており、気泡間隔係数試験では測定しない 10 μm 以下の気泡の有無に着目し、断面 SEM 観察を行った結果、10 μm 以下の気泡が存在すること、および特に NSR に多く存在することを確認した。収縮低減剤を混和した系であっても、凍結融解抵抗性の低下を抑制できる一つの仮説としてこの様な微小空隙の可能性が示唆された。

参考文献

- 1) 収縮低減剤の適用例, 井上和政, 三井健郎, 岩清水隆, 木之下光男, 齊藤和秀, 稲垣順司: ハイブリット高性能 AE 減水剤を用いた低収縮コンクリートの開発と建築物への適用によるひび割れ低減効果の検証, 日本建築学会技術報告集, Vol.16, No.34, pp.849-854, 2010.10
- 2) 張友海, 藤原忠司, 小山田哲也: コンクリートの耐凍害性に及ぼす収縮低減剤の影響, Cement Science and Concrete Technology, No.63, pp.458-465, 2010
- 3) 張友海, 藤原忠司, 小山田哲也, 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
- 4) 西祐宣, 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
- 5) 正長眞理, 閑田徹志, 黒岩秀介, 西田朗, 名和豊春: 保水性を有する新収縮低減剤を混和したコンクリートの実用化 (その 1~その 5), 日本建築学会大会学術講演梗概 A-1, pp.453-462, 2011.8
- 6) 日本建築学会: 建築工事標準仕様書・同解説 5 鉄筋コンクリート工事, JASS 5 M-402 : 2018, 附属書 1 コンクリート用収縮低減剤の品質基準, 2018
- 7) 坂田昇, 菅俣匠, 林大介, 橋本学: コンクリートの気泡組織と耐凍害性の関係に関する考察, コンクリート工学論文集, vol.23, No.1, pp.35-47, 2012.1
- 8) 濱幸雄, 平野彰彦, 田畑雅幸, 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
- 9) 高田良章, 西祐宣, 橋爪進, 名和豊春: 耐凍害性を改善した収縮低減剤の諸物性, 日本建築学会学術講演梗概集(北陸), A-1, pp.961-962, 2010.9
- 10) 服部健一: 洗剤の泡とコンクリートの泡, セメント・コンクリート, Vol. 412, pp.42-48, 1981.6