

コンクリートの耐凍害性に及ぼす気泡径分布の影響に関する研究

A Study of the Effect of Air Voids Distribution on Frost Resistance of Concrete

初 航
Hang CHU

In this study, the effect of air voids and capillary voids distribution on frost resistance of concrete was investigated. To understand the effect of voids distribution, concrete specimens with different voids distributions but the same target air volume were cast and subjected to the freeze-thaw cycle test according to JIS A 1148 A Method. Air voids and microstructures were measured by Linear-Trace Method and mercury intrusion porosimetry. From the results of these measurements, the air content of void size under 0.15mm is necessary to achieving enough frost resistance. Besides, capillary voids around 1 μm may cause deficiency on frost resistance. Furthermore, a possible approach to control air voids in hardened concrete by using superabsorbent polymers (SAP) to achieve appropriate freeze-thaw resistance was proposed. Mortar mixed with different size of SAP particles were made and showed higher frost resistance in a freeze-thaw acceleration test with deicing salt than normal mortar which was made with same water-cement ratio as a reference.

Keywords : Air content, frost resistance, Void size distribution, Spacing factor, Superabsorbent polymer

空気量, 耐凍害性, 気泡径分布, 気泡間隔係数, 超吸水性高分子

1. はじめに

コンクリートは経済性と入手しやすさに優れた基幹建設材料であり、世界で最も使用されている建築材料である。この一方で、各種の要因によりコンクリート構造物は劣化が避けられず、耐久性向上と長寿命化が求められている。凍害はコンクリートの主要な劣化作用の一つである。コンクリート中の空隙における自由水は温度の変化で凍結・融解を繰り返し、水の凝結時に生じる体積膨張が構造物の劣化を引き起こす。通常は AE 剤の使用により、コンクリート中に独立とした微細な気泡を適切に連行することで、膨張圧を緩和して凍害の被害を大幅に低減することができる。この直径 30~300 μm の気泡はエントレインドエア (EA) と呼ばれ¹⁾、コンクリートの耐凍害性には極めて重要な役割を果たす。この一方で、空気量が 1% 増大すると圧縮強度が約 5% 低下する。また、空気量の増大に伴う乾燥収縮の増大と水密性の低下も確認されている²⁾。すなわち、耐凍害性の付与を目的として必要以上の過大な空気量を連行すると、コンクリートの耐久性の低下に繋がることも懸念される。

通常、コンクリート中の空気量は、JIS A 1128 に規準化されているフレッシュコンクリートに対する空気量試験により管理されている。この試験では総空気量のみを測定対象としており、気泡径の分布は把握できない。また、フレッシュコンクリートの運搬、ポンプ圧送などの工程において、気泡の破泡などにより、硬化コンクリートに実際に導入される気泡は減少することが指摘されており³⁾、十分な空気量が得られない場合には耐凍害性の低下が懸念される。そ

のため、調査設計の段階から空気量を 6% 超など大きく設定することで、耐凍害性を確実にする取り組み⁴⁾もあるが、この場合は上述のように強度低下などにも繋がりがかねない。

近年は、中空微小球や超吸水性高分子 (SAP) など、物理的に安定性の高い固体により、気泡に相当する空隙を導入する試み⁵⁾がある。これらは、AE 剤などの混和剤が化学的に連行する気泡と比較して、硬化コンクリートでも空気量の低下が小さいなどのメリットがある。すなわち、これらの混和材により、耐凍害性に有効な気泡径の空気のみを必要最低現導入することができれば、強度低下などの懸念がなく、より安定的に耐凍害性を確保できるものと期待される。RILEM の実験⁶⁾より、SAP を混入したコンクリートはブレインコンクリートより高い耐凍害性を示したが、AE 剤を使用したコンクリートと比べてスケール量が大きい。また、SAP は現在高価であるため、大量の使用は非現実的である。

これらを背景に、本研究では 2 つの検討を行う。まず、総空気量が一定で気泡径分布の異なる試験体から、気泡組織と耐凍害性との関係を考察し、耐凍害性の付与に最も効果的な気泡組織を確認する。また、上述の新材料による試験体を作製し、任意の気泡構造が得られることと、この場合の耐凍害性に関して考察を行う。

2. 実験概要

ここでは、硬化コンクリートの気泡組織の詳細計測と、その耐凍害性に対する影響と共に、有効な気泡を SAP により代替導入することが可能かどうかを実験により確認する。

2.1 使用材料および割合

コンクリート試験体の使用材料には、結合材として普通ポルトランドセメント (OPC)、細骨材として陸砂と砕砂の混合砂 (質量比 1:1、S)、粗骨材として砕石 (G) を使用した。水 (W) には水道水を用いた。混和剤には、ポリアルキレングリコール誘導体消泡剤 (DF) および変性ロジン酸系 AE 剤 (AE) を空気量の調整に用いた。その他、空気量が一定の中で異なる空隙構造を得るためのパラメータとして、変性リグニンスルホン酸系 AE 減水剤 (SP-A)、リグニンスルホン酸系とポリカルボン酸系の複合 AE 減水剤 (SP-B)、2 種のポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤 (SP-C、SP-D) の 4 種類の AE 減水剤を用いた。すべてのシリーズで、水セメント比は 0.55 一定とした。割合表を表 1 に示す。凍結融解試験には 10×10×40 cm の角柱試験体を、圧縮試験には φ10×20 cm の円柱試験体を用いた。試験体は打込み後、材齢 1 日で脱型し、材齢 28 日まで水中養生とした。

また、SAP を用いる実験では、空気量に相当する SAP を混入したモルタル試験体を作製した。結合材には早強ポルトランドセメント (HESC) を、細骨材 (S) には上述のものを用いた。混和材料として、セメントの質量に対して 0.16% の超吸水性高分子 (SAP) を使用した。モルタルの割合表を表 2 に示す。本実験で使用した SAP は、塊状重合法により生産されたもので、必ずしも球状ではない。乾燥時の密度は 1.4 g/cm³、平均粒径は 60 μm であり、セメントペーストを濾したアルカリイオン水の SAP の吸水能は 25 g/g である。セメント質量に対して 0.15% を添加した時、水セメント比 1:2 の硬化セメントペースト中での平均粒径が約 200 μm となる。本実験では異なる粒径の SAP を用いて空隙径が耐凍害性へ与える影響を確認するため、212 μm・150 μm・100 μm・75 μm・63 μm のふるいで分級した SAP を用いて試験体を製作した。ただし、SAP 粒子は静電気の作用で、メッシュサイズよりも細かな SAP 粒子が一部混入していると考えられる。モルタルの練混ぜにはオムニミキサーを使用し、SAP 無添加の普通モルタル (Norm) は大気圧下 (約 0.1MPa) で行った。

表 1 コンクリート試験体の割合

記号	OPC kg/m ³	W kg/m ³	S kg/m ³	G kg/m ³	SP-A wt. %	SP-B wt. %	SP-C wt. %	SP-D wt. %
A-3	328	180	808	978	1.5	-	-	-
B-3	328	180	808	978		0.4		
C-3	328	180	808	978			0.4	
C-5	328	180	808	978				0.4
D-3	328	180	808	978			0.4	
D-5	328	180	808	978				0.4

表 2 モルタル試験体の割合

記号	HESC kg/m ³	W kg/m ³	S kg/m ³	SAP150 wt. %	SAP100 wt. %	SAP75 wt. %	SAP63 wt. %
Norm	615	338	1230	-	-	-	-
Vacuum	615	338	1230	-	-	-	-
SAP150	615	338	1230	0.16	-	-	-
SAP100	615	338	1230	-	0.16	-	-
SAP75	615	338	1230	-	-	0.16	-
SAP63	615	338	1230	-	-	-	0.16

その他のシリーズは、粒径ごとの SAP の耐凍害性向上効果の確認を目的として、連行気泡による耐凍害性への影響極力排除するために、約 0.01 MPa まで減圧した環境で練り混ぜた。モルタル試験体は 40×40×160 mm の鋼製型枠に打ち込み、材齢 1 日で脱型した後、60℃ 24 時間の蒸気養生を行った。蒸気養生後は自然放冷にて室温まで降温させた後、材齢 7 日まで水中養生を行った。その後、試験体をコンクリートカッターで辺長 8mm の立方体に切断し、簡易凍結融解試験に供した。

2.2 コンクリート試験体の凍結融解試験及び測定項目

コンクリート試験体での測定項目は、材齢 28 日での圧縮強度、フレッシュ時および硬化後の空気量、硬化コンクリート中の気泡・毛细管空隙分布、凍結融解試験に伴う相対動弾性係数・質量変化とした。圧縮強度は、材齢 28 日での圧縮試験から得た。空気量は、試験体の作製時に JIS A 1128 に準じてフレッシュ時の空気量を測定したほか、硬化コンクリートの空気量を、(株)八洋コンサルタント製気泡測定機「HF-MAC」により鏡面仕上げを施した小試験片の切断面写真の画像解析により測定した。また、同測定機より ASTM C 457 によって規定されているリニアトラバース法で気泡間隔係数を測定した。気泡間隔係数 \bar{L} は、セメントペースト中において、N 個の同じ寸法の球体の気泡を単純立方格子に配置したとき、立方体の対角の長さの 1/2 から気泡半径を引いた距離として定義され、次の式によって算出した。

$$\bar{L} = \frac{3}{\alpha} \left[1.4 \left(\frac{P}{A} + 1 \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (1)$$

ここに、 \bar{L} : 気泡間隔係数 [mm]

α : 気泡面積比 [mm²/mm³]

P : ペースト容積比 [%]

A : 硬化コンクリートの空気量 [%]

画像解析法では、気泡径が 0.003 mm 以上のもののみ計測可能なため、より微細な空隙構造については、コンクリート試験体から取り出した辺長 5 mm 程度の小試験片を用いて水銀圧入法 (MIP) により測定した。本実験では水銀の表面張力を 0.48 N/m、水銀の接触角を 140° とし、測定細孔径範囲を 0.005~90 μm とした。

コンクリート角柱試験体に対して、JIS A 1148 A 法に準じて凍結融解試験を 300 サイクルまで行った。30 サイクルごとに凍結融解試験機から取り出し、たわみ振動の一次共鳴振動数および質量の計測を行った。相対動弾性係数 P_n (%) について、JIS A 1148 に定義される次の式によって算出した。

$$P_n = \left[\frac{f_n}{f_0} \right]^2 \times 100 \quad (2)$$

ここに、 P_n : 凍結融解 n サイクル後の相対動弾性係数 [%]

f_n : 凍結融解 n サイクル後の一次共鳴振動数 [Hz]

f_0 : 凍結融解 0 サイクルにおける一次共鳴振動数 [Hz]

耐久性指数 DF は次式により算出し、整数の桁まで求めた。

$$DF = \frac{P \times N}{M} \quad (3)$$

ここに、 DF : 耐久性指数

P : N サイクルの時の相対動弾性係数 [%]

N : $P=60\%$ 到達サイクルまたは 300 サイクルの小さい方

M : 300 サイクル

質量残存率は、次の式によって算出した。

$$W_n = \frac{W_n}{W_0} \times 100 \quad [\%] \quad (4)$$

ここに、 W_n ：凍結融解 n サイクル後の質量残存率 [%]

W_n ：凍結融解 n サイクル後の試験体の質量 [g]

W_0 ：凍結融解 0 サイクルにおける試験体の質量 [g]

ただし、各シリーズの相対動弾性係数および質量残存率は 3 本の試験体の平均値とした。

2.3 SAP モルタルの小試験片による凍結融解試験および測定項目

ここでは、耐凍害性を簡易に計測可能な小山田らの実験方法⁷⁾を採用した。試験体を辺長 8 mm の立方体に切断し、4 個を 1 組として濃度 1% と 3% の NaCl 水溶液に浸漬させて凍結融解試験を行った。温度条件は供試体を -20℃ の冷凍庫内で 12 時間、20° の室内で 12 時間を 1 サイクルとして、8 回の凍結融解を繰り返した。1 サイクルごとに 1 組の試験体を取り出し、ろ紙 (5B) で NaCl 水溶液と供試体を分離し、さらに蒸留水で塩分を洗い流した。その後 40℃ の乾燥炉で 24 時間乾燥させ、3.35 mm、2.80 mm、1.40 mm、0.6 mm のふるいで分級し、それぞれのふるいを通った損失率を求めた。

3. 実験結果及び考察

3.1 コンクリート試験体の耐凍害性の評価

コンクリート試験体の試験結果を表 3 に示す。表が示すように、調査ごとにフレッシュ時と硬化コンクリートでは空気量の差が生じていることが確認できる。両者を比較すると、硬化コンクリートで空気量が減少する傾向が見られた。耐久性指数 DF が最も小さい D-3 シリーズ (図中の赤プロット) は試験体製作上の欠陥が見られたため、以降の考察からは割愛する。図 1 にフレッシュ時および硬化後の空気量と圧縮強度の関係を示す。空気量の増大とともに圧縮強度が低下しており、画像解析より得られた硬化後空気量が実際に導入されている空気量と考えられる。図 2 に空気量と気泡間隔係数 \bar{L}

表 3 コンクリート試験体の試験結果

記号	フレッシュ空気量 [%]	硬化後空気量 [%]	強度 [MPa]	\bar{L} [mm]	DF [-]	W_n [%]
A-3	3.0	2.0	44.2	0.328	94	97.9
B-3	3.6	2.3	41.9	0.285	98	98.5
C-3	3.6	3.6	38.3	0.253	81	95.2
D-3	3.8	2.5	39.4	0.238	63	93.7
C-5	5.0	3.8	31.3	0.242	83	96.5
D-5	5.0	6.2	33.9	0.235	91	98.4

との関係を示す。空気量の増大とともに気泡間隔係数が小さくなる傾向が見られたが、気泡間隔係数が 250 μm 前後にある時、空気量と気泡間隔係数との相関が明確ではない。特にフレッシュ時の空気量が 3~4% の時、気泡間隔係数が大きく変わり、空気量試験でコンクリートの耐凍害性を判断することが難しい。図 3 に気泡間隔係数と耐久性指数の測定結果を示す。画像解析による硬化コンクリート中気泡径ごとの空気量と耐久性指数を図 4 に示す。欠陥が見られた D-3 シリーズを除いた試験体はいずれも耐久性指数が 80 以上となり、高い耐凍害性を示した。気泡間隔係数が小さくなるほど耐凍害性が向上するという Powers や J. Stark らの研究の結論⁸⁾と一致しない。しかし、坂田らの研究⁹⁾によると、気泡径が 0.15 mm 以下の空気量が 0.45% 以上を確保される場合、総空気量が低く、気泡間隔係数が 0.4 mm という比較的大きい数値でも、十分な耐凍害性も得られるとしている。図 4 が示すように、気泡径 0.15 mm 以下の範囲において、すべてのシリーズが 0.5% 以上の空気量が確保されているため、いずれも 80% 以上という高い耐久性指数が得られたと考えられる。水銀圧入法により得られた細孔構造として、気泡径分布と空隙量のグラフを図 6 に、気泡径分布と累積空隙量のグラフを図 7 に示す。Powers の飽和流動水圧説の融点降下理論¹⁾や Trinker らの報告¹⁰⁾は、空隙径 0.2~2 μm の毛細管空隙容積が小さいほど耐凍害性に優れていることを示した。耐久性指数が 98、94 と高い B-3 と A-3 シリーズの細孔径 0.2~2 μm の毛細管空隙が低くなっており、凍結す

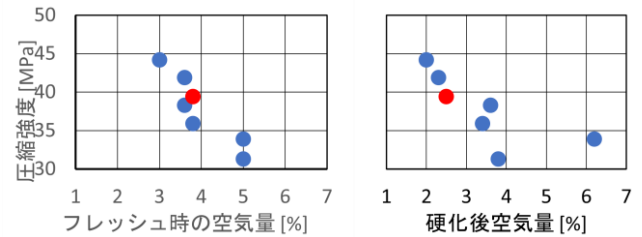


図 1 空気量と圧縮強度の関係

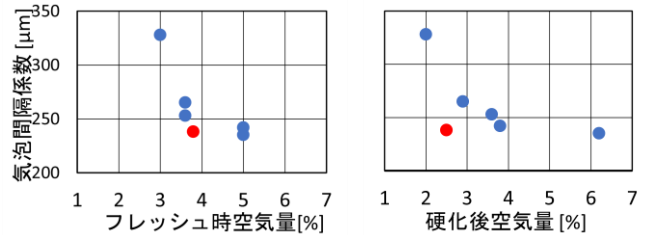
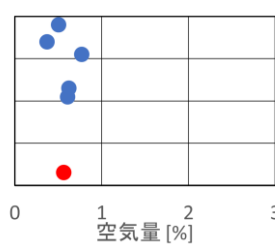
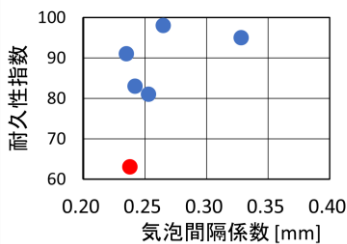
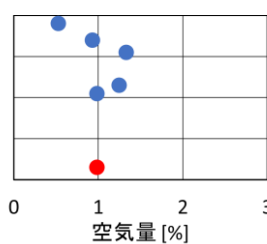


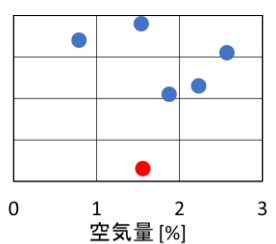
図 2 空気量と気泡間隔係数の関係



(a) 0.003~0.10mm



(b) 0.003~0.15mm



(c) 0.03~0.30mm

図 3 気泡間隔係数—耐久性指数

図 4 各径の空気量—耐久性指数

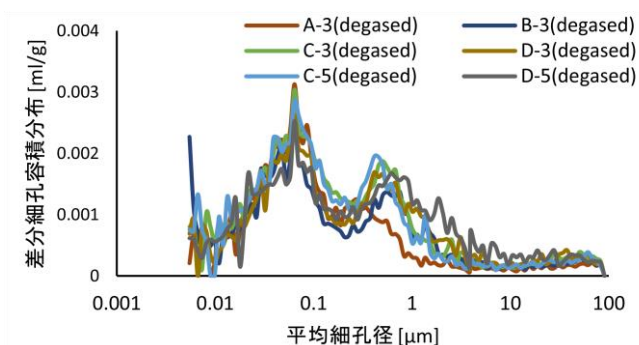


図5 細孔径—差分容積分布

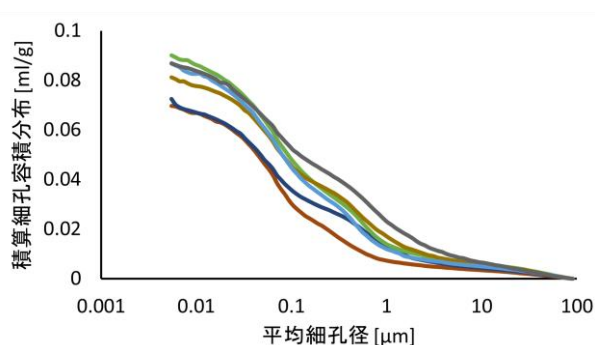


図6 細孔径—積算容積分布

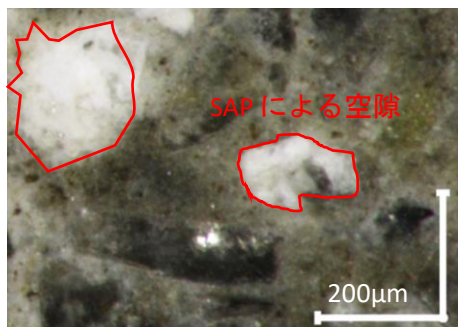
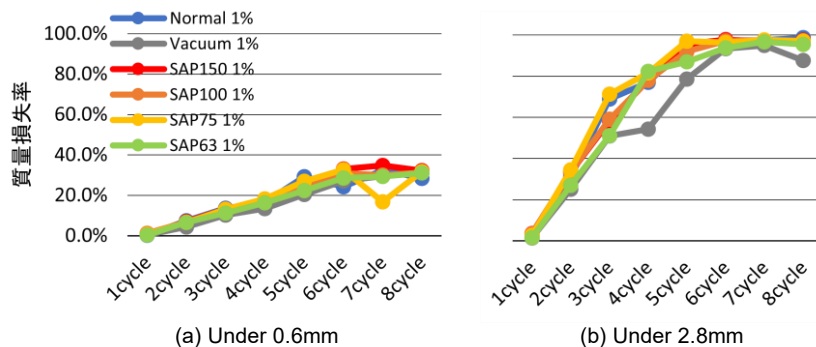


図7 SAP75の切断面写真



(a) Under 0.6mm

(b) Under 2.8mm

図8 0.6mm、2.8mmふるいにおける質量損失率

る自由水の膨張圧を受けにくいいため耐凍害性が高くなっていると考えられる。

3.2 SAPモルタルの耐凍害性評価

通常の練り混ぜ方法で製作した Norm のフレッシュ時空気量 1.4% に対し、Vacuum の空気量は 0.4% と小さい。そのため、SAP を用いた試験体には空気泡による影響が極めて小さいと考えられ、粒径の異なる SAP による影響について考察できる。図 7 に SAP が硬化モルタルに導入した空隙を示す。本実験では形状が不規則なバルク重合製 SAP を使用したため、それによって導入された空隙もいびつな形状をしている。ふるいを通ったモルタル剥離片と 0 サイクルにおける試験体の質量比を質量損失率とする。3% の NaCl 水溶液で劣化の進行が激しいため、ここでは、1% の NaCl 水溶液での SAP モルタルを 0.6mm と 2.8mm のふるいで分級する結果を図 8 に示す。SAP を添加しなかった、空隙構造が緻密となっている Vacuum の耐凍害性が一番高いことが確認された。Norm と比較すると、SAP75 以外の試験体は質量の損失が少ないことが見られる。SAP の使用より、コンクリートの耐凍害性を高められると言える。

4. 結論

- (1) コンクリートの耐凍害性は総空気量との関係が明確に見られない。気泡径 0.15mm 以下の空気量が 0.45% 以上確保される場合、気泡間隔係数が 0.4mm 前後でも高い耐凍害性を示し、坂田らの研究⁷⁾と一致する。水銀圧入法による測定結果から、空隙径 1 μm 前後の毛細管空隙が凍結融解作用を助長すると考えられる。
- (2) SAP がモルタルに空隙を導入したことが確認された。SAP を混和したモルタルは普通モルタルと比べ、質量損失率が低くなっており、高い耐凍害性を示した。使用する SAP の粒度を

小さくすることにつれて、耐凍害性の向上と流動性の低下が確認された。SAP の添加によりモルタルとコンクリートの耐凍害性を確保できると考えられる。

参考文献

- 1) Powers, T.C.: The air requirement of frost-resistant concrete, Proceedings of the Highway Research Board, pp. 184-211, 1949
- 2) ACI 212.3R-16, American Concrete Institute, pp.10-14, 2016
- 3) 酒井雄也, 中村兆治, 岸利治: コンクリートの物質移動抵抗性を代表する空隙構造指標の抽出と検証, 土木学会論文集E2, Vol.70, No.4, pp. 390~401, 2014
- 4) コンクリート中の気泡の役割・制御に関する研究委員会: コンクリート中の気泡の役割と施工過程における空気量の変化, コンクリート工学年次論文集, Vol.53, No.1, pp. 970-977, 2015
- 5) V. Mechtcherine: Use of superabsorbent polymers (SAP) as concrete additive, RILEM Technical Letters, pp. 81-87, 2016.
- 6) V. Mechtcherine et al.: Effect of superabsorbent polymers (SAP) on the freeze-thaw resistance of concrete: results of a RILEM interlaboratory study, Materials and Structures, Vol.50, Issue 1, 2017
- 7) 小山田哲也, 羽原俊祐, 高橋拓真, 高橋俊介: スケーリング劣化を考慮した新しい凍結融解試験方法の検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.935~940, 2011
- 8) J. Stark: Durability of Concrete S. Edition, Transportation Research Board of the National Academies, pp. 175-195, 2010
- 9) 坂田昇, 菅侯匠, 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No.1, pp. 35-41, 2012
- 10) B. D. Trinker et. Al.: Methods of Structure Resistance in Estimating the Life of Heavy Concretes, Preliminary Report of RILEM Symposium, Durability of Concrete III, 1969