

パラフィンを混和したコンクリートの耐凍害性に関する研究

丸田浩¹、添田政司²

¹福岡大学大学院 工学研究科 エネルギー・環境システム 博士課程

²福岡大学大学院 工学研究科 エネルギー・環境システム 教授

概要：本研究では、パラフィンを添加したコンクリートの耐凍害性向上メカニズムの検討に加え、ソルトスケーリングに対する効果も併せて評価した。パラフィンエマルジョンを添加したコンクリートは、パラフィン粒子が20～200 μm 程度の集合体となって存在し、凍結時の膨張圧力を低減している可能性が示唆された。また、パラフィンの添加によりソルトスケーリングを抑制する効果が認められた。

1. はじめに

寒冷地では、凍害によるコンクリート構造物の劣化がひとつの問題となっている。凍害の対策として最も有効な手段は、コンクリートにエントレインドエアを適切に連行することである。JIS A 5308「レディーミクストコンクリート」に定められている普通コンクリートの荷卸し時点における空気量の標準値は4.5%であり、許容差を $\pm 1.5\%$ としている。近年、東北地方では、凍害区分によりそれぞれの対策が定められており、レディーミクストコンクリートの荷卸し時の目標空気量を、厳しい凍害環境では5%、特に厳しい凍害環境では6%としている¹⁾。しかし一方で、6%の空気量を連行することは、制御が難しく、さらに空気量が過多となった場合には、コンクリートの強度低下につながる場合がある。さらに、コンクリートを製造時に空気を連行した場合においても、ポンプ圧送や締め固め時などの打設工程で空気量が減少し、所定の空気量を確保できない場合もある。

近年では、中空微小球²⁾や疎水性化合物系収縮低減剤³⁾などが開発されている。また、徳光ら⁴⁾は、パラフィンエマルジョンおよび亜硝酸塩を主成分とする2種類の混和剤（以下、PECN）をコンクリート中に添加することにより、塩害

および凍害に対する抵抗性が向上することを示しており、市山ら⁵⁾は、PECNを添加したコンクリートの強度および養生条件が耐凍害性に及ぼす影響を明らかにしている。しかしながら、いずれにおいても耐凍害性を改善するメカニズムについては、明らかにされていない。さらに、近年ではコンクリート構造物の凍害のみでなく、塩害との複合劣化であるスケーリング現象（以下、ソルトスケーリング）が数多く報告されている。PECNを用いた場合のソルトスケーリングに対する抵抗性については、まだ明らかになっていない。

そこで、本研究では、パラフィンエマルジョンに着目し、コンクリートの耐凍害性向上のメカニズムについての検討に加え、ソルトスケーリングに対する効果についても評価した。

2. 実験概要

使用材料は、セメント（記号：C）には普通ポルトランドセメント、細骨材（記号：S）には山砂（表乾密度2.57g/cm³）、粗骨材（記号：G）には硬質砂岩（表乾密度2.65g/cm³）した。また、混和材として、パラフィンエマルジョン（記号：PE）は、パラフィンの平均粒子径が0.5 μm 、固形分濃度が30%、亜硝酸カルシウム水溶

表1 コンクリート配合表

水準	W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)				混和剤 (kg/m ³)	
			W	C	S	G	PE	CN
PL35	35	45.5	176	503	726	896	—	—
RN35							4.5	3.8
PL45	45	47.1	167	371	812	941	—	—
RN45							4.5	3.8
PL55-AE	55	49.0	167	304	871	935	—	—
PL55		49.2			874	929	—	—
RN55					4.5	3.8		

液（記号：CN）は固形分濃度 30%のものを使用した。

表 1 にコンクリートの配合を示す。パラフィンエマルジョンおよび亜硝酸カルシウム水溶液は、単位水量の内割で添加した。なお、スランブは $12 \pm 2.5 \text{ cm}$ 、空気量はエントレインドエアを連行するコンクリート（以下、AE コンクリート）の場合 $4.5 \pm 1.5\%$ 、連行しないコンクリート（以下、NonAE コンクリート）の場合 $2.0 \pm 0.5\%$ となるように AE 減水剤リグニンスルホン酸系化合物とポリカルボン酸エーテルの複合体）、AE 剤（変性ロジン系界面活性剤）および消泡剤（ポリアルキレングリコール誘導体）にて調整した。

3. 試験項目および試験方法

(1) フレッシュコンクリート試験

スランブ試験は JIS A 1101 に準拠して測定した。空気量は JIS A 1128 の圧力法により測定した。なお、スランブ試験は、排出直後から 0、15、30、45、60 分の経過時間に測定し、スランブ保持性を評価した。

(2) 圧縮強度試験

圧縮強度は JIS A 1108 に準拠し、材齢 28 日まで水中養生した $\phi 100 \times 200 \text{ mm}$ の供試体を用いて測定した。

(3) 凍結融解試験

凍結融解試験は JIS A 1148 の A 法に準じて、 $100 \times 100 \times 400 \text{ mm}$ の供試体を用いて行った。供試体 3 体のうち、2 体には供試体中心部にコンクリート内部に設置しても、コンクリート断面に占める割合が非常に小さく、コンクリート強度の低下など悪影響を及ぼす可能性が低いと考えられる直径 $150 \mu \text{ m}$ の光ファイバセンサ（写真 1 参照）を設置し、凍結融解時のひずみを測定した。なお、光ファイバセンサの素線部が 200 mm であり、コンクリートと付着部の平均ひずみを測定している。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 体の平均値を採用した。

(4) 気泡間隔係数

気泡間隔係数は、ASTM C457 に準拠し、リニアトラバース法にて測定を行った。

(5) 細孔径分布

細孔径分布は、材齢 28 日まで水中養生した $\phi 100 \times 200 \text{ mm}$ のコンクリート供試体の内部から 5 mm 程度の小片試料を採取して行った。試料をアセトン処理および D-dry 処理後、細孔直径測定範囲が $0.003 \sim 30 \mu \text{ m}$ の水銀圧入ポロシメータにより細孔径分布を測定した。

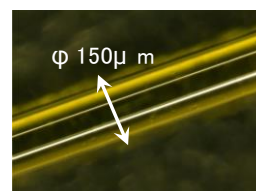


写真 1 光ファイバセンサ

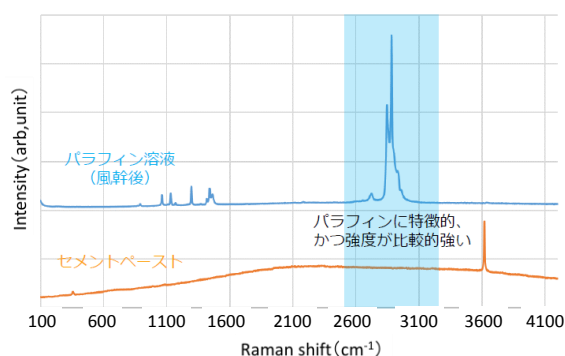


図 1 パラフィンのラマンシフト値

(6) ラマン分光法による可視化

ラマン分光法では、パラフィンエマルジョンを $C \times 0.67\%$ 添加した $W/C55\%$ のセメントペーストを用いた。試料は、練混ぜたセメントペーストをポリスチレン製シャーレに成形し、打設後 $20^\circ \text{ C} \cdot 100\% \text{ RH}$ の恒温槽にて 7 日間養生した。測定は、打設底面を熱が発生しないように流水条件下でやすりを用いて削り出した面で行った。事前の検討により、図 1 に示すようにパラフィンエマルジョン単味で特異的なピークが確認されており、 $2,800 \sim 3,000 \text{ cm}^{-1}$ 付近にてピークが確認される箇所をパラフィンであると推定できる。それを試料の面にて測定し、イメージング画像を作成した。

(7) ソルトスケーリング試験

ソルトスケーリング試験は、RILEM CDF 法を参考にし、 $W/C50\%$ 、 $S/C3.0$ のモルタル試験体にて行った。なお、セメントには普通ポルトランドセメント、細骨材には JIS R 5201 に規定されている標準砂を用いた。試験体は、 $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}$ として、材齢 7 日まで水中養生とし、その後材齢 28 日まで気中養生とした。試験では、評価面である打設側面以外をアルミテープにて被覆し、前養生として 7 日間吸水させた。凍結融解は、 -20° C を 3 時間保持した後、 20° C まで 4 時間で昇温させ、 20° C を 1 時間保持した後、 -20° C まで 4 時間で降温する工程を 1 サイクルとし、50 サイクルまで測定した。スケーリング量は、剥がれ落ちた試料を 105° C 乾燥させた後に質量を測定して算出した。

表2 フレッシュコンクリートの性状

水準	AE 減水剤 (C×%)	スランプ (cm)	空気量 (%)
PL35	1.5	9.5	1.8
RN35		11.0	1.5
PL45		14.0	1.6
RN45		12.5	2.4
PL55-AE		14.0	5.5
PL55		9.5	2.0
RN55		9.5	2.0

4. 試験結果

(1) フレッシュ性状

表1にフレッシュコンクリートの性状を、図2にスランプの経時変化を示す。PECNの添加によるスランプへの影響は認められなかった。また、空気量においては、NonAEコンクリートの場合 $2.0 \pm 0.5\%$ 、AEコンクリートの場合 $4.5 \pm 1.5\%$ の目標値を満足した。PECNを添加したRN55のスランプの保持率は、無添加のPL55と同等であった。一般的に、亜硝酸塩をコンクリートに多量に添加した場合には、コンクリートのこわばりやスランプロスの増大などが懸念されているが⁷⁾、本試験の添加量の範囲では、流動性に及ぼす影響は確認されなかった。

(2) 圧縮強度

図3に材齢28日における圧縮強度試験結果を示す。PECNを添加した水準(RNシリーズ)の圧縮強度は、水セメント比にかかわらず、無添加(PLシリーズ)に比べ、5%程度の低下が認められた。PL55-AEの圧縮強度は、AEコンクリートであるため、PL55およびRN55と比べ、低い値であった。

(3) 凍結融解

図4にPECN無添加の場合のサイクル数と相対動弾性係数の関係を、図5にPECNを添加した場合のサイクル数と相対動弾性係数の関係を示す。NonAEコンクリートにおいて、PECNを添加しない場合、PL35は300サイクルまで相対動弾性係数の低下は認められなかったが、PL45は徐々に低下し、120サイクル以降に急激に低下した。PL55の相対動弾性係数は、初期の段階から徐々に低下し、60サイクル以降に急激に低下した。なお、AEコンクリートであるPL55-AEは、300サイクルまで相対動弾性係数の低下は認められず、健全な状態を維持した。一方で、PECNを添加した場合は、本試験内において、いずれのW/Cにおいても全ての水準で

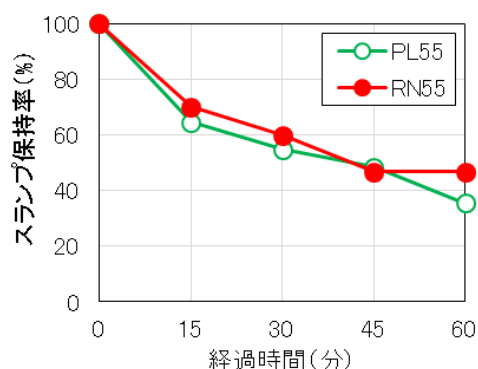


図2 スランプの経時変化

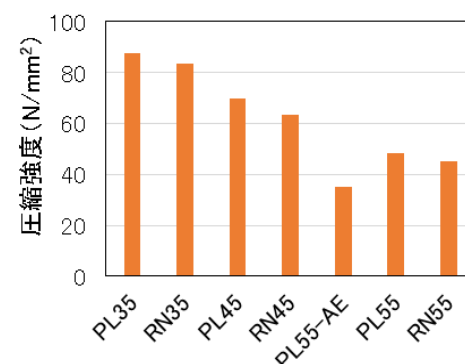


図3 圧縮強度

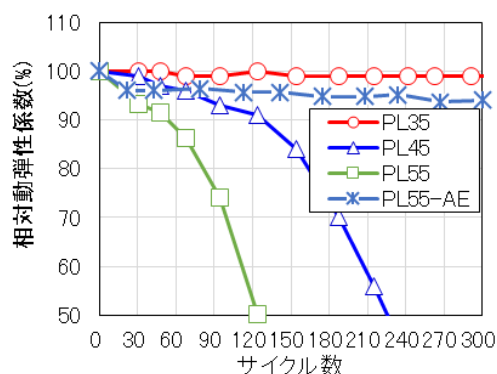


図4 サイクル数と相対動弾性係数の関係 (耐久性向上混和剤無添加: PLシリーズ)

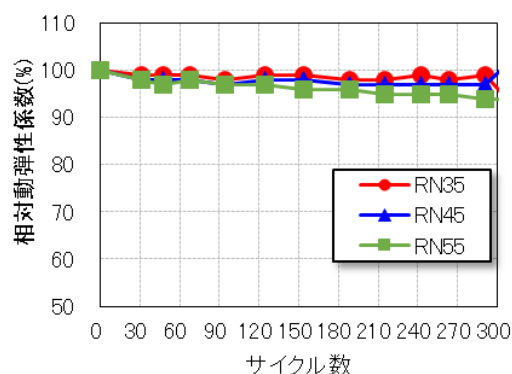


図5 サイクル数と相対動弾性係数の関係 (耐久性向上混和剤添加: RNシリーズ)

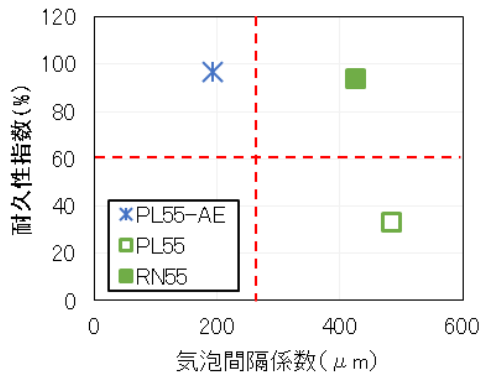


図6 耐久性指数と気泡間隔係数の関係

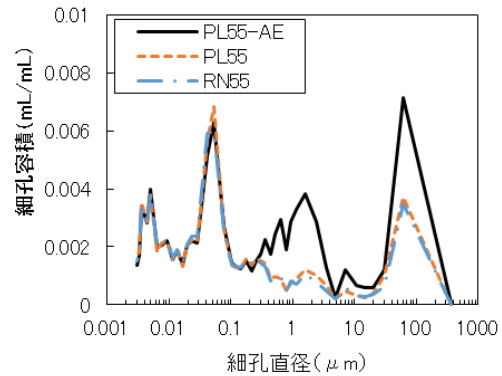


図7 細孔径分布

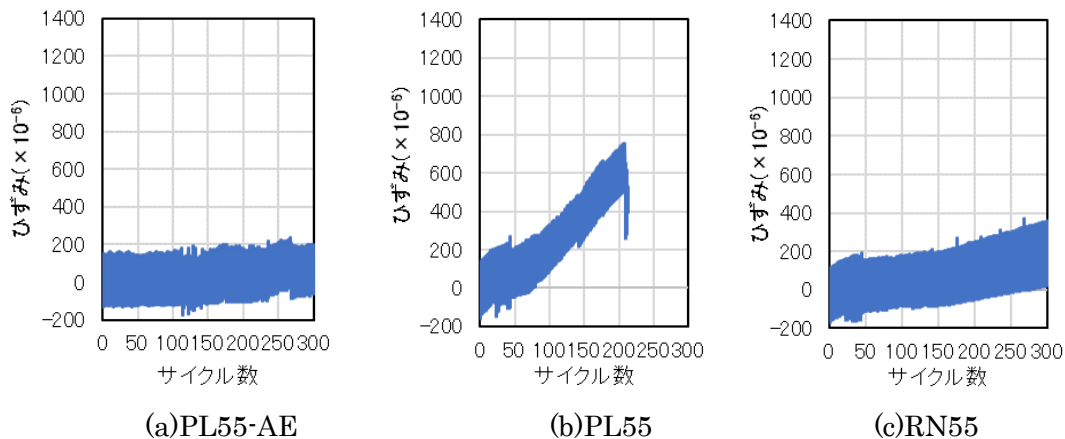


図8 凍結融解サイクル数とひずみの関係

300 サイクルまで相対動弾性係数の低下が認められず、健全な状態を維持した。本検討では、下記の空隙構造および凍結融解時の体積変化において、図4および図5の凍結融解試験にて PECN の添加の有無による影響の大きかった W/C=55%のコンクリートを対象とした。

(4) 空隙構造

図6に PL55-AE, PL55, RN55 の相対動弾性係数と気泡間隔係数の関係を示す。PL55-AE の気泡間隔係数は、 $192\mu\text{m}$ であり、一般的に耐凍害性に寄与するとされている気泡間隔係数 $200\sim 250\mu\text{m}$ 以下^{8), 9)}であった。このことから、PL55-AE は 300 サイクルまで相対動弾性係数の低下が認められなかったものと考えられる。PL55 の気泡間隔係数は、NonAE コンクリートのため、 $483\mu\text{m}$ であり、そのため PL55 の相対動弾性係数が低下したと考えられる。一方で、RN55 は NonAE コンクリートであり、気泡間隔係数は $426\mu\text{m}$ であるが、相対動弾性係数の低下は見られなかった。このことから、RN55 の耐凍害性の向上に及ぼしている要因は、気泡間隔係数によるものではないと判断される。

図7に PL55-AE, PL55, RN55 の細孔径分布を示す。PL55-AE は、PL55 および RN55 と比べ、AE 剤の添加によりエントレインドエアを連行したことにより、直径 $0.3\mu\text{m}$ 以上の細孔容積が多くなった。PL55 と RN55 の細孔径分布は、明瞭な差は認められなかった。耐凍害性に寄与するとされている直径 $100\sim 500\mu\text{m}$ の細孔容積¹⁰⁾は、PL55 と RN55 いずれも PL55-AE と比べ、少ないことが分かる。

以上のことから、PECN の添加による耐凍害性向上メカニズムは、空隙構造によるものではないことが示唆された。

(5) 凍結融解時の体積変化

図8に PL55-AE, PL55, RN55 の凍結融解試験における光ファイバセンサにより測定した供試体中心部のひずみの変化を示す。PL55-AE は、サイクル数に伴うひずみの増加が認められず、残留膨張ひずみが増大していなかった。これに対し、PL55 のひずみは、サイクル数に伴って増加し、200 サイクル時点で 600×10^{-6} 程度の残留膨張ひずみが確認され、その後急激に低下した。これは、図4に示した相対動弾性係数の挙動と非常に良く対応しており、相対動弾

性係数の低下が始まるサイクル数から徐々に残留膨張ひずみが増大し、内部に欠陥が生じ、光ファイバセンサとの付着が低下したものと考えられる。鎌田らの報告¹¹⁾では、残留膨張ひずみが $500\sim 1000\times 10^{-6}$ で相対動弾性係数が60%を下回る結果を示しているが、本結果ではPL55において110サイクルで残留膨張ひずみが 200×10^{-6} 程度と比較的小さい段階で、相対動弾性係数が60%を下回った。一方で、RN55は、PL55-AEよりも若干ひずみの増加が確認されるが、300サイクルまで残留膨張ひずみが 200×10^{-6} 程度に留まった。

次に、図9にPL55-AE、PL55、RN55の1サイクルにおける挙動の代表例として、25サイクル目の供試体の内部温度と温度ひずみを除去したひずみの関係を示す。なお、ここでは凍結過程時のひずみを比較するため、凍結サイクル時の供試体の温度が 0°C になった時点のひずみを0とし、各水準のひずみを重ね合わせて示している。PL55-AEおよびPL55のひずみにおいては、 -4°C 付近から膨張挙動を示し、 -18°C 時点で $80\sim 100\times 10^{-6}$ の膨張が確認された。このように -4°C から低温になるにつれ、膨張が継続的に進展しているのは、細孔径別に順次凍結していることを示していると推測される。一方で、RN55のひずみは、 -8°C 付近まで収縮挙動を示し、その後膨張挙動を示した。このように、RN55は、膨張挙動を示す温度がPL55-AEおよびPL55と比べて低くなったことから、凍結温度が低くなっているものと考えられる。これは、防凍剤としても用いられる亜硝酸塩を混和していることから、凝固点降下の作用によるものと推察される。さらに、RN55のひずみ挙動は、 -8°C 付近から -18°C 時点まで $0\sim 40\times 10^{-6}$ 程度の膨張を示し、PL55-AEおよびPL55に比べ、その挙動の傾きもゆるやかになることが判った。これは、パラフィン粒子がコンクリート中に分散していると仮定すると、パラフィン粒子の弾性係数が低い、かつ線膨張係数が大きいことから凍結時の圧力を物理的に緩衝した可能性がある。また、西ら¹³⁾は疎水性化合物系収縮低減剤をコンクリート中に導入することで未凍結水の移動、もしくは氷晶の浸透を抑制することにより、膨張圧が低下して耐凍害性が改善されることを示しており、本報のパラフィンも疎水性の粒子であり、同様に未凍結水の移動、もしくは氷晶の浸透を抑制し、膨張圧力を緩衝した可能性が考えられる。

(6) 硬化体中のパラフィンの分布状況

図10にラマン分光法によりイメージングし

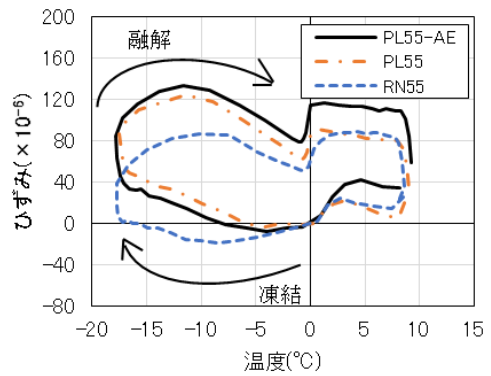


図9 供試体温度とひずみの関係

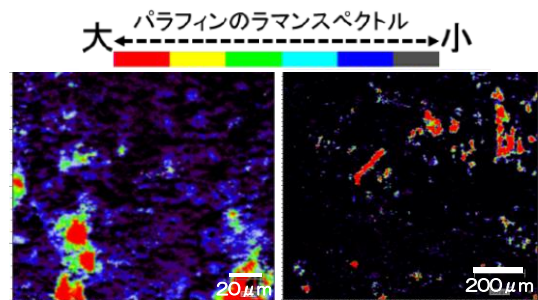


図10 ラマン分光法によるイメージング

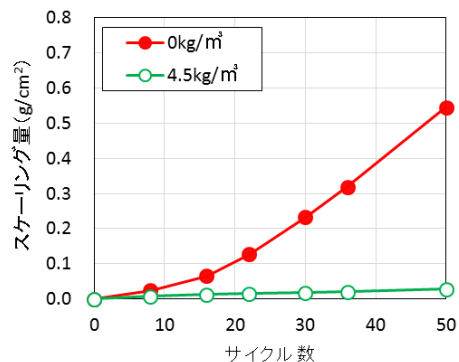


図11 スケーリング試験結果

たパラフィンの分布状況を示す。セメントペースト中のパラフィンは、 $20\sim 200\mu\text{m}$ 程度の大きさで分布していることが確認された。エマルジョン中の平均粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 程度であることから、セメントペースト中ではパラフィン粒子が集合体となって存在していると思われる。西ら¹⁴⁾によれば、 $10\sim 110\mu\text{m}$ の疎水性化合物が多いほど耐久性指数が高い傾向を示しており、坂田ら¹⁵⁾によれば $25\sim 150\mu\text{m}$ の気泡径が凍結融解抵抗性に寄与していることが示されている。本研究で確認されたパラフィンエマルジョンの混和による凍結融解抵抗性の向上機構は、パラフィン粒子の集合体が凍結融解抵抗性に寄与するとされているそれらの範囲の大きさで存在することによるものと考えられる。

(7) ソルトスケーリング抵抗性

図 11 にソルトスケーリング試験結果を示す。パラフィンエマルジョンを添加していない水準 (0kg/m^3) は、凍結融解サイクル開始直後からスケーリング量が増加しているのに対して、パラフィンエマルジョンを添加した水準 (4.5kg/m^3) は 50 サイクルまでスケーリング量の顕著な増加は認められなかった。これは、前述したとおりパラフィン粒子が所定の大きさの集合体となり、それらが分布することにより、圧力を緩衝した可能性が考えられる。

9. まとめ

本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) PECN を添加したコンクリートは、圧縮強度において、無添加と比べて若干低下したが、AE コンクリートよりも強度低下は少ないことが示唆された。
- (2) PECN を添加したコンクリートの相対動弾性係数は、NonAE コンクリートであっても 300 サイクルで低下が認められなかった。
- (3) PECN を添加したコンクリートのひずみは、無添加と比べ、凍結過程時の膨張挙動を示す温度が低くなり、その後の膨張量を抑制することが確認された。
- (4) セメントペースト中のパラフィン粒子は、凍結融解抵抗性に寄与する範囲の大きさである $20\sim 200\mu\text{m}$ 程度の集合体となって分布していることが確認された。
- (5) パラフィンエマルジョンを添加した場合のソルトスケーリング抵抗性は、無添加よりも向上することが確認された。

10. 謝辞

本研究は、一般社団法人九州建設技術管理協会による令和 3 年度「建設技術研究助成」による助成金交付により遂行したものである。ここに、謝意を表します。

11. 参考文献

- 1) 国土交通省 東北地方整備局：東北地方における凍害対策に関する参考資料 (案)，平成 29 年 3 月
- 2) 橋本学，林大介，水野浩平，五十嵐数馬：中空微小球を用いたコンクリートのフレッシュ性状および凍結融解抵抗性に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.39，No.1，pp.2143-2148，2017
- 3) 西祐宜，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

- 4) 徳光卓，正木守，松本健一，佐竹紳也：コンクリートの耐塩害性および耐凍害性を向上させる混和剤の開発，プレストレストコンクリート工学会第 24 回シンポジウム論文集，pp.291-296，2015.10
- 5) 市山大輝，橋本紳一郎，徳光卓，杉江匡紀：耐凍害性の向上を目的とした混和剤を用いたコンクリートに関する基礎的研究，プレストレストコンクリート工学会第 28 回シンポジウム論文集，pp.185-190，2019
- 6) 日本コンクリート工学協会北海道支部：コンクリート混和材料の最新技術に関する研究委員会報告書，pp.76-79，2011.3
- 7) 木村順哉，上野敦，石田征男，宇治公隆：エコセメントを用いた舗装用超硬練りコンクリートの凍結融解抵抗性に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.34，No.1，pp.1486-1491，2012
- 8) 長谷川寿夫，藤原忠司：コンクリート構造物の耐久性シリーズ 凍害，技報堂出版，pp.62-68，1998
- 9) 濱幸雄，平野彰彦，田端雅幸，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
- 10) 鎌田英治：(総論) コンクリートの凍害とは—その減少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) 鎌田英治：凍結作用を受けたコンクリートの挙動と細孔構造，セメント・コンクリート化学とその応用，セメント協会，pp.13-19，1987
- 12) 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.191-200，2014.2
- 13) 西祐宜，名和豊春：疎水性化合物系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
- 14) 坂田昇，森下将吾，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報告，コンクリート工学論文集，Vol.23，No.1，pp.35-47，2012