

論文 パラフィンの混和が凍害と塩害の複合劣化に及ぼす影響

丸田 浩*1・榎原 弘貴*2・添田 政司*3

要旨: 本研究では、施工工程により空気量が減少したことを想定したコンクリートにおいて、パラフィンの混和が塩化物イオン供給環境下で凍結融解作用を受けた場合の耐久性に及ぼす影響を検討した。パラフィンを混和した場合は、凍害と塩害の複合劣化環境下において、所定量の空気量が連行されない場合でも相対動弾性係数の低下は認められず、無混和と比べて質量減少量を抑制することが確認された。また、パラフィンを混和した場合は、凍結融解作用による内部ひび割れの発生を低減することができ、塩化物イオンの浸透を抑制することが確認された。

キーワード: パラフィン, 凍結融解抵抗性, 複合劣化, 塩化物イオン, 内部ひび割れ

1. はじめに

寒冷地におけるコンクリート構造物は、コンクリート中に含まれる水分が凍結膨張することによる凍害による劣化がひとつの問題となっている。凍害発生メカニズムは、十分に解明されていないが、T.C.Powersらが発表した水圧説¹⁾や浸透圧説²⁾が基本的な考えとして支持されている理論である。これらの理論では、コンクリート中の水の凍結による未凍結水の移動距離によって影響を受け、気泡間の距離を短くすることにより、膨張による破壊を抑制するとされている。そのため、我が国では、一般環境下において、コンクリートの荷卸し時点における空気量は4.5%±1.5%としている。

しかし、コンクリート製造時に目標空気量を確保した場合においても、運搬やポンプ圧送、振動締め時の施工工程において空気量が減少し、硬化体中に所定の空気量を確保出来ない場合が考えられる。特にポンプ圧送により耐凍害性に寄与するとされている200μm以下の小径側の連行空気が少なくなることが示されており、その結果、耐凍害性が低下することが確認されている³⁾。これらのことを踏まえ、東北地方では荷卸し時の目標空気量を、厳しい凍害環境では5% (4.5~6.0%)、特に厳しい凍害環境では6% (5.0~6.9%)としている⁴⁾。また、コンクリート中の空気量を多く連行した場合には、強度低下が懸念されることから、水結合材比の下げなどの対策が必要となる。

さらに、海洋環境下におけるコンクリート構造物や、冬季に路面の凍結を防止することを目的にトンネルや橋梁、道路附帯構造物では、多くの凍結防止剤を散布されることから、凍害と塩害の複合劣化についても深刻な問題となっている。この劣化は、構造物の美観性低下に加え、かぶりコンクリートの品質低下および劣化因子など

による被害の危険性が高まるといった影響が懸念される。

現在では、耐凍害性の向上が期待できる混和剤の開発が行われており^{5,6)}、その一つとして、パラフィンをを用いた混和剤が提案されている^{7,8)}。パラフィンの耐凍害性の効果はまだ不明な点が多く、特に凍害と塩害の複合劣化についての知見が少ないのが現状である。

そこで本報では、施工工程により空気量が減少したことを想定したコンクリートにおいて、パラフィンの混和が塩化物イオン供給環境下で凍結融解作用を受けた場合の耐久性に及ぼす影響を評価することを目的に、水道水および塩水を凍結媒体とした凍結融解抵抗性の検討を行い、塩化物イオンの浸透性についての検討も加えた。

2. 試験概要

2.1 使用材料およびコンクリート配合

表-1に使用材料、表-2にコンクリートの配合およびフレッシュ性状を示す。パラフィンは、平均粒子径が

表-1 使用材料

使用材料	記号	種類
水	W	上水道水
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 2.57g/cm ³
粗骨材	G	硬質砂岩, 表乾密度 2.65g/cm ³
混和剤	Ad	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
	DF	消泡剤, ポリアルキレングリコール誘導体
	PE	パラフィンエマルジョン

*1 福岡大学大学院 工学研究科エネルギー・環境システム工学専攻 工修 (正会員)

*2 福岡大学 工学部社会デザイン工学科 博士 (工学) (正会員)

*3 福岡大学大学院 工学研究科エネルギー・環境システム工学専攻 博士 (工学) (正会員)

表-2 コンクリート配合およびフレッシュ性状

配合	W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)				混和剤 (kg/m ³)			スランブ (cm)	空気量 (%)
			W	C	S	G	Ad	DF	PE		
PL	55	49.2	167	304	874	929	4.56	0.030	—	16.5	2.2
Pa4.5							5.17	0.046	4.5	16.0	2.9
Pa9.0							5.17	0.060	9.0	15.0	3.2
Pa13.5							5.17	0.060	13.5	13.0	3.3

0.5 μ m であり、固形分 30%のエマルジョンの形態で用い、単位水量の内割で混和した。本試験では、スランブは 15 \pm 2.5cm、空気量は施工工程において空気量が減少したことを想定し、空気量を連行しない NonAE コンクリートとして 3.0 \pm 1.0%に設定した。

2.2 試験項目および試験方法

(1) ブリーディング試験

ブリーディング試験は JIS A 1123 に準じ、内径 250mm、内高 285mm の容器を用いて行った。

(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 ϕ 100 \times 200mm 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 400mm の供試体を用いて行った。なお、凍結媒体は、水道水を用いた場合と 3%濃度の塩化カルシウム水溶液（以下、3%CaCl₂水溶液）を用いた場合の 2 パターンで実施した。

(4) 凍結融解試験後の塩化物イオン浸透性

凍結媒体に 3% CaCl₂水溶液を用いた場合は、凍結融解 300 サイクル終了後に EPMA により塩化物イオンの浸透性を評価した。塩化物イオンの見かけの拡散係数の算出は、Fick の拡散方程式によって算出した。

(5) 凍結融解試験後のひび割れ観察

凍結媒体を 3%CaCl₂水溶液とした凍結融解試験の前後の試験体のひび割れ観察を最知らが提案している試験方法⁹⁾を参考に行った。試料は、試験体から図-1 に示すように 100 \times 100 \times 20mm に切り出した試験片に蛍光樹脂を含浸した。その後、電子顕微鏡を用いて、観察倍率を 30 倍とし、紫外線ライトを照射しながら 1 試料から約 200 枚の画像を撮影した。撮影した画像一枚に対して 3 本の直線（トラバース線）を引き、トラバース線とひび割れが交わった点をカウントし、その点を全トラバース線長で除した点密度にて評価を行った。

(6) 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。試験体は、材齢 28 日まで水中養生した ϕ 100 \times 200mm の試験体の中心部から

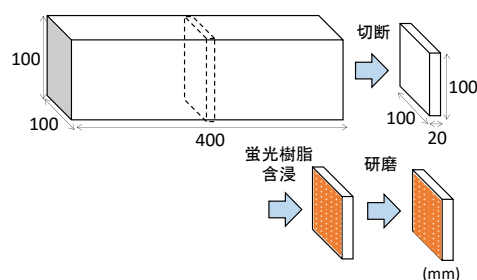


図-1 試料調整方法

90 \times 90 \times 20mm に切り出した試料を用いた。

(7) 凍結水量

凍結水量は、最知らが提案している試験方法¹⁰⁾を参考に、凍結融解に伴う飽水セメントペース供試体と乾燥供試体の温度の差から検出される潜熱積算温度を基に測定を行った。W/C50%のセメントペーストを中心部に節電対を設置した ϕ 50 \times 100mm に成型し、材齢 28 日まで水中養生とした試験体を用いた。なお、パラフィンの混和量は 4.5, 9.0, 13.5kg/m³相当の 3 水準とした。水中養生終了後、ポリエチレンフィルムおよびラップフィルムにより完全密封し、測定を行った。基準となる乾燥試験体は、事前に W/C30%のセメントペーストを 7 日間水中養生後、相対湿度 30%以下の環境下で 28 日間乾燥させた。凍結融解のサイクルは、降温速度-2.5 $^{\circ}$ C/時間、最低温度-30 $^{\circ}$ C、昇温速度 5 $^{\circ}$ C/時間、最高温度および最低温度保持時間 2 時間で行った。

3. 試験結果および考察

3.1 ブリーディング

図-2 にブリーディング試験結果を示す。パラフィンを混和した Pa4.5 および Pa9.0, Pa13.5 のブリーディング量は、無混和の PL と比べ、少なくなった。パラフィンの混和量が多くなるほどその影響が大きくなる傾向を示した。なお、ブリーディングが終了する時間に顕著な差は認められなかった。

3.2 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。パラフィンを混和した Pa13.5 の圧縮強度は、無混和の PL よりも若干強度が低下することが確認されたが、Pa4.5 および Pa9.0 の圧縮強度は、PL と同程度であった。

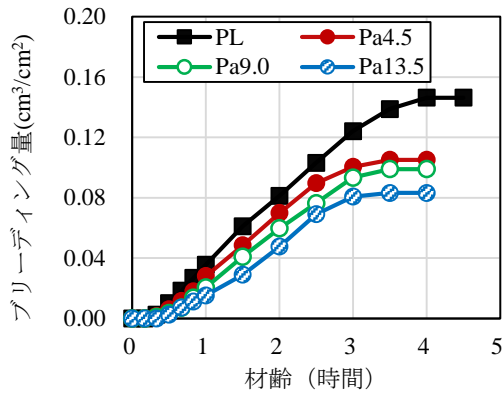


図-2 ブリーディング

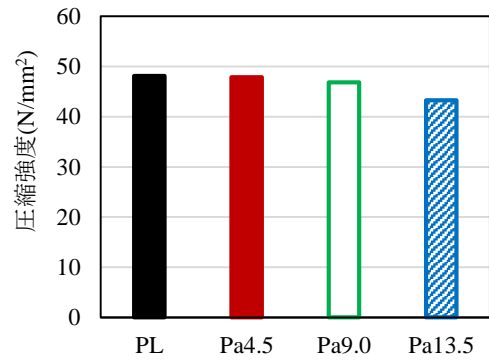


図-3 圧縮強度

3.3 水道水を用いた凍結融解試験

図-4 に凍結媒体に水道水を用いた場合の相対動弾性係数を、図-5 に質量変化率を示す。PLの相対動弾性係数は、凍結融解開始直後から低下し始め、90 サイクル時点で60%を下回る結果となった。一方で、パラフィン混和した Pa4.5 および Pa9.0, Pa13.5 の相対動弾性係数は、いずれも 300 サイクルまで低下することなく、80%以上を保持した。水道水を用いた場合のそれぞれの質量減少においては、明確な差は認められなかった。

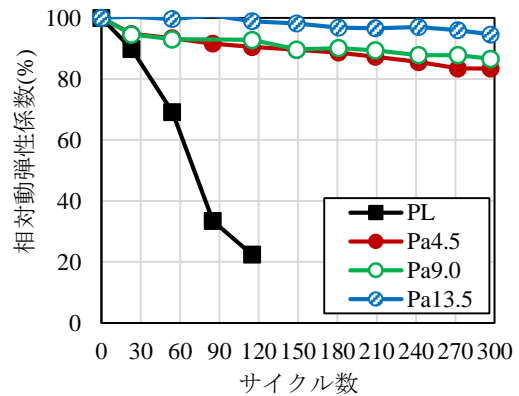


図-4 相対動弾性係数 (水道水)

各配合において気泡間隔係数を測定した結果、PLで509 μ m、Pa4.5で305 μ m、Pa9.0で232 μ m、Pa13.5で207 μ mとなり、気泡間隔係数は、パラフィンの混和量が多くなるほど小さくなる傾向が確認された。Pa9.0およびPa13.5においては、凍結融解抵抗性を有するとされている250 μ m以下であることが確認された。図-6には各気泡径における気泡数を示す。なお、本研究では、パラフィンと気泡を区別することができなかったことから、それぞれを合計してカウントしている可能性があるため、見かけの気泡数と表している。なお、パラフィンを混和した場合の気泡分布は、250 μ m以下の細かい気泡が増加する傾向が確認された。その程度は、パラフィンの混和量が多くなるほど、大きくなる傾向を示した。これは、既往の研究¹¹⁾と同様の傾向であり、パラフィン混和による増加した気泡は、パラフィン粒子の集合体によるものと示されている。

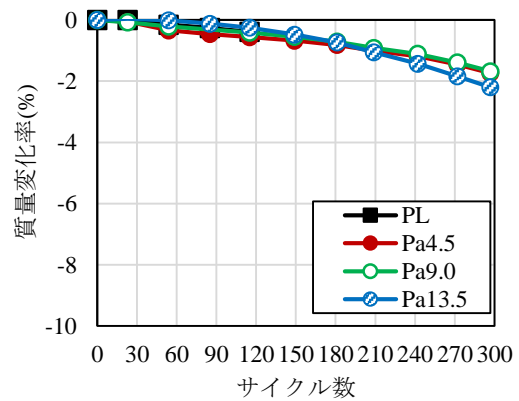


図-5 質量変化率 (水道水)

次に、図-7には硬化体中の各気泡径における見かけの空気量を示す。パラフィンを混和した Pa4.5 および Pa9.0, Pa13.5 の硬化体中の見かけの空気量は、PL と比べ、多くなっている。フレッシュ性状を確認時には、Pa4.5 および Pa9.0, Pa13.5 の空気量の PL に対する差は、0.7% および 1.0%, 1.1% であったにもかかわらず、硬化体中では 1.1% および 2.1%, 2.3% とその差が大きくなっている。これは、PL は打設時に気泡が合一や破泡などにより消失したが、Pa4.5 および Pa9.0, Pa13.5 はパラフィン粒子による見かけの気泡が導入されていることもあり、

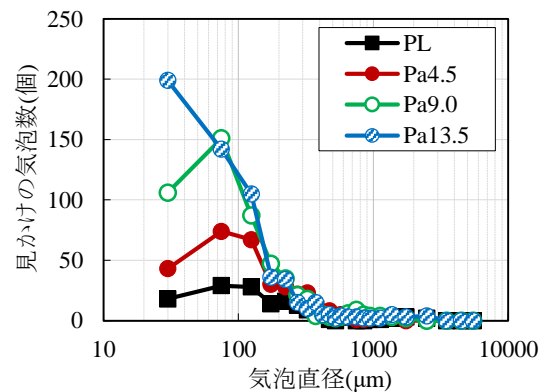


図-6 各気泡径における気泡数

消失が少なくなったことによると考えられる。また、既往の研究¹²⁾では、150 μm の気泡が多くなるほど耐凍害性が高くなること示されており、硬化体中に0.45%以上混和されることが必要と報告されている。気泡径150 μm 以下の空気量は、PLが0.27%であるのに対し、Pa4.5およびPa9.0、Pa13.5は、0.67%および1.10%、1.27%と、パラフィン混和した水準では気泡径150 μm 以下の空気量が0.45%以上を確保したことが確認された。

図-8には、30サイクルまでの凍結水量を示す。本検討の範囲において、凍結水量は、Pa13.5、Pa9.0、Pa4.5、PLの順に少なくなり、Pa4.5とPa9.0で順番の傾向が異なるものの、パラフィン混和することで少なくなる傾向が確認された。西ら¹³⁾によってアルカリ水中で10~110 μm の粒度分布を示す炭化水素系化合物を混和することで凍結水量が少なくなることを示しており、本報のパラフィンも同程度の大きさでセメント硬化体中に分布していることが想定されている。一方で、西らはエマルジョン形態とした炭化水素系化合物では基準試料と同様の凍結融解であることが確認されており、本報とは異なる傾向を示している。このことから、パラフィンを用いた場合の凍結水量の低減効果は、今後の検討課題である。

以上のことから、パラフィン混和した場合の凍結融解抵抗性の向上は、寄与するとされている気泡径の空気量が増加していることによるものと考えられる。

3.4 塩水を用いた凍結融解試験

図-9に凍結媒体に3%CaCl₂水溶液を用いた場合の相対動弾性係数を、図-10に質量変化率を示す。凍結媒体に3%CaCl₂水溶液を用いた場合のそれぞれの水準の相対動弾性係数は、水道水を用いた場合と同様の傾向であり、PLは120サイクルで相対動弾性係数が60%未満になっている。一方で、パラフィン混和したPa4.5およびPa9.0、Pa13.5の相対動弾性係数は、300サイクルで80%程度となった。次に、3%CaCl₂水溶液を用いた場合の質量変化は、水道水を用いた場合と同様の傾向が異なり、試験開始直後から凍結融解サイクルが進むにつれ、明瞭な質量減少が確認された。PLの質量変化率は、120サイクル時点で12%程度となり、激しくスケーリングをしていることが確認された。一方で、パラフィン混和したPa4.5およびPa9.0、Pa13.5の質量変化率は、120サイクル時点でそれぞれ5.0%、4.5%、2.5%程度となり、パラフィンの混和量が多くなるほどスケーリングを抑制することが確認された。このことから、パラフィン混和することにより、塩化物イオン供給環境下における凍害劣化を抑制できることが示唆された。

次に、図-11に凍結融解終了後の試験体を用いてEPMAにより観察した塩化物イオンの浸透状況を示す。図-12には表面からの各深さによる塩化物イオンの濃

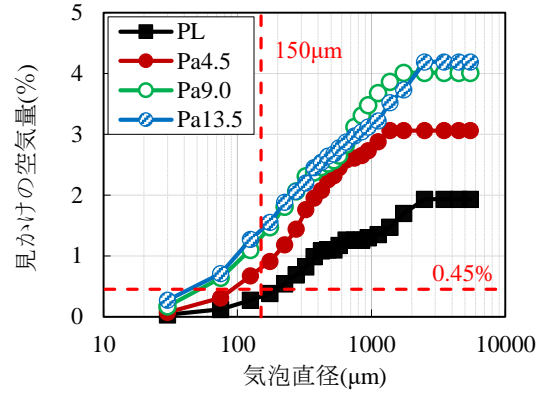


図-7 各気泡径における空気量

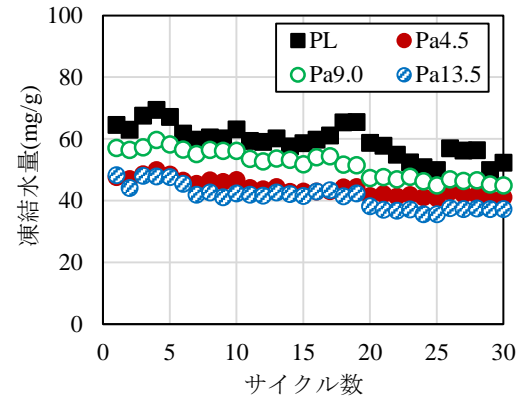


図-8 凍結水量

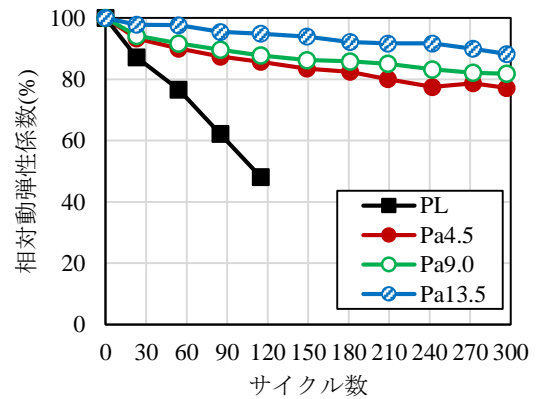


図-9 相対動弾性係数 (3%CaCl₂水溶液)

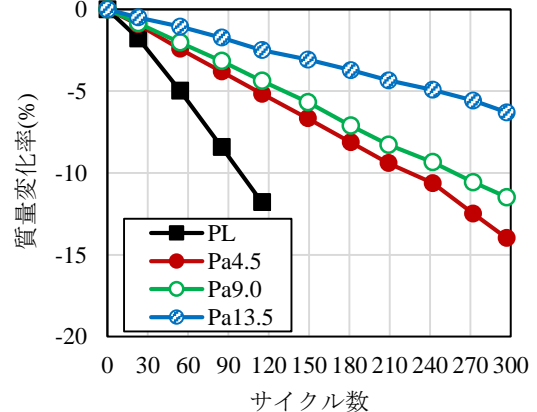


図-10 質量変化率 (3%CaCl₂水溶液)

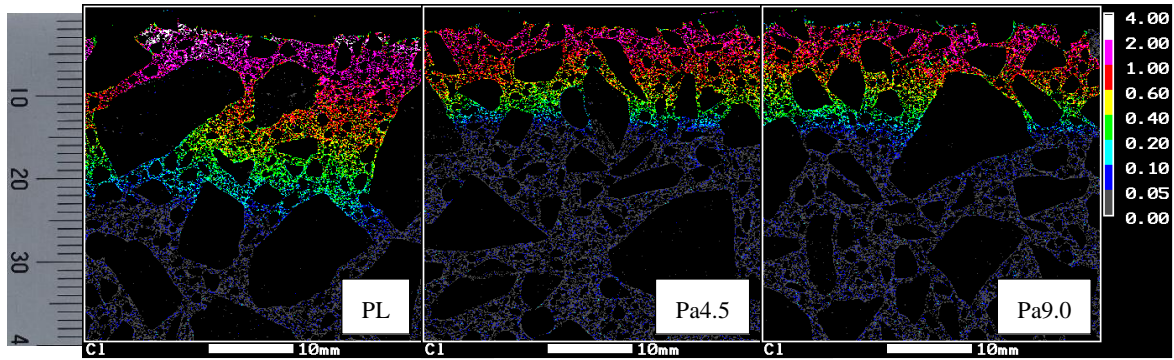


図-11 塩化物イオンの浸透状況

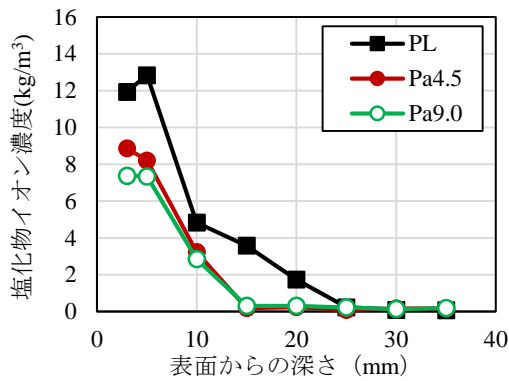


図-12 表面からの塩化物イオン濃度

表-3 見かけの拡散係数算出結果

配合	見かけの拡散係数 (cm^2/year)
PL	4.32
Pa4.5	2.00
Pa9.0	2.02

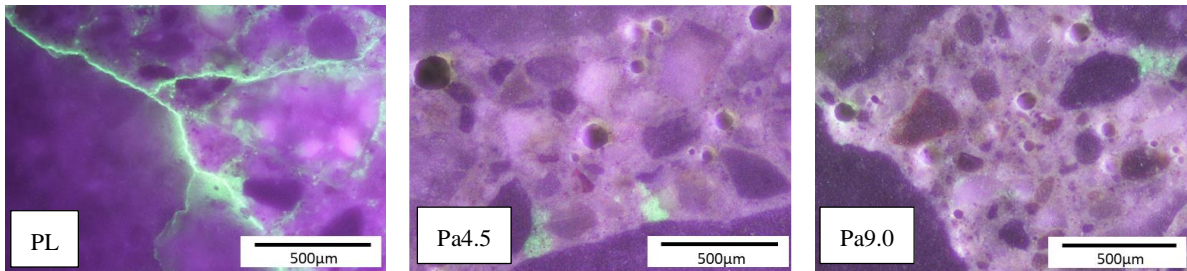


図-13 内部ひび割れ観察状況

度分布を示し、表-3 には算出した見かけの拡散係数を示す。なお、PLは凍結融解試験120サイクルで相対動弾性係数が60%を下回ったため、それ以降は他のサンプルが300サイクルに達するまで凍結融解作用を与えず、3%CaCl₂水溶液に浸漬した後の塩化物イオンの浸透状況を示している。PLにおいて、塩化物イオンの浸透深さは25mm程度まで達しており、表層の塩化物イオン濃度は13kg/m³程度となっていた。一方で、Pa4.5およびPa9.0においては、塩化物イオンの浸透深さは15mm程度であり、表層の塩化物イオン濃度は、8~9kg/m³程度となり、PLよりも塩化物イオンが浸透していないことが確認された。さらに、Pa4.5およびPa9.0の塩化物イオンの見かけの拡散係数は、PLに対し、1/2未満になった。なお、Fickの拡散方程式は、定常状態が条件であり、遠藤¹⁴⁾によって凍結融解環境下で適用すると実測値よりも予測値の方が大きくなることが報告されており、本報の値は実際よりも大きくなっていることが想定される。以上の

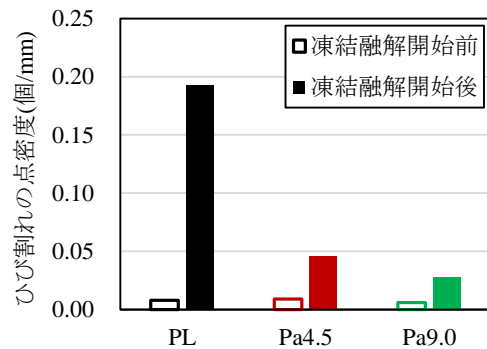


図-14 点密度算出結果

ことから、パラフィンを混和した場合には、無混和と比べ、凍害および塩害の複合劣化環境下において、塩化物イオンの浸透を抑制することが確認された。

図-13には凍結融解終了後のひび割れ観察で撮影した画像を示す。図-14には凍結融解前後の点密度の算出結果を示す。PLのひび割れの発生は、粗骨材とセメント

ペーストの界面で発生している場合が最も多い傾向であった。また、セメントペースト中に発生しているひび割れや粗骨材内部で発生しているひび割れも多数確認された。一方で、Pa4.5 および Pa9.0 のひび割れ発生状況は、粗骨材とセメントペーストの界面の発生が確認されたが、PL よりも少なく、セメントペースト中の発生はほとんど確認されなかった。図-2 に示した通り、パラフィンを含和した場合、ブリーディング量が少なくなる傾向があり、Pa4.5 および Pa9.0 の骨材界面のひび割れが少なくなったのは、骨材界面の遷移帯が少なくなったことが一因として考えられる。凍結融解試験後の Pa4.5 および Pa9.0 の点密度については、PL に対して、24%、12%と大幅に少なくなった。

以上のことから、凍害と塩害の複合劣化環境下において、パラフィンを混和することにより、PL よりも内部ひび割れの発生を低減し、その結果、塩化物イオンの浸透を抑制できることが確認された。

4. まとめ

本報では、パラフィンの混和が塩化物イオン供給環境下で凍結融解作用を受けた場合の耐久性に及ぼす影響を検討した。得られた結果を以下に示す。

- (1) パラフィンを混和した場合のブリーディング量は、無混和と比べ、抑制されることが確認された。
- (2) パラフィンを混和したコンクリートの圧縮強度は、無混和と比べ、13.5kg/m³ の混和で若干の強度低下が認められたが、4.5kg/m³ および 9.0kg/m³ の混和では、同程度であった。
- (3) 所定の空気量を連行しない場合であってもパラフィンを混和することにより相対動弾性係数の低下を抑制された。
- (4) 塩化物イオン供給環境下において、凍結融解作用を受ける場合においても、パラフィンを混和した場合の効果は確認でき、質量減少も抑制されることが確認された。
- (5) 塩害と凍害の複合劣化を行った結果、パラフィンを混和させることにより、内部ひび割れの発生を低減し、塩化物イオンの浸透を抑制された。

参考文献

- 1) T.C. Powers: A Working Hypothesis for Further Studies of Frost Resistance of Concrete, Journal of the American Concrete Institute, Vol.16, No.4, pp.245-272, 1945
- 2) T.C. Powers, R.A. Helmuth :Theory of volume change in hardened portlandcement paste during freezing, Proc.

Highway Research Board, Vol.32, pp.285-297, 1953

- 3) 小山田哲也, 味噌作知樹, 高橋慧, 椎名貴快: 施工の各種工程がトンネル覆工コンクリートの連行空気とその耐凍害性に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.44, No.1, pp.526-531, 2022
- 4) 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 31 年 3 月
- 5) 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
- 6) 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
- 7) D. Honda, NX. Quy, J. Kim, Y. Hama, (2021), Influence of drying on frost resistance of mortar using a nitrite corrosion inhibitor and paraffin waterproofing agent, Construction and Building Materials, Vol.283, pp1-16, 2021
- 8) 丸田浩, 小須田和貴, 早川隆之, 肥後康秀: 耐久性向上混和剤がコンクリートの耐凍害性向上に及ぼす効果に関する一考察, コンクリート工学年次論文集, Vol.42, No.1, pp.677-682, 2020
- 9) 最知正芳, 四戸英男, 三橋博三: 凍結融解作用を受けたコンクリート内部の微細き裂の定量化と損傷度評価への応用, コンクリート工学論文集, 第 13 巻, 第 1 号, pp13-24, 2002.1
- 10) 長谷川真吾, 光石尚道, 赤堀弥生, 名和豊春: セメント硬化体中水分の凍結水量測定手法の一提案, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.851-856, 2006
- 11) 岡田明也, 中村浩章, 早川隆之, 丸田浩: エマルジョン中に乳化されるパラフィンの粒子径がコンクリートの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.44, No.1, pp568-573, 2022
- 12) 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, 第 23 巻, 第 1 号, pp.35-47, 2012.1
- 13) 西祐宜, 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, 第 79 巻, 第 704 号, pp.1415-1424, 2014.10
- 14) 遠藤裕丈, 田口史雄, 田畑浩太郎: 寒冷地環境下での塩化物イオン浸透予測技術に関する基礎的研究, Vol.35, No.1, pp.913-918, 2013