

長寿命化と混和剤

岡沢 智^{*1}・菅俣 匠^{*2}

1. はじめに

昨年(1999年)の山陽新幹線の福岡トンネルに始まるコンクリート塊の落下事故以降、コンクリートの耐久性を問題視した報道がマスコミで大きく取り上げられた。コンクリート構造物の安全性を確保することはもちろんのこと、社会基盤の維持や省資源化による環境保全等を考慮すると、構造物の耐用年数を今後さらに延ばすことは、われわれにとって非常に重要なテーマであると思われる。

日本コンクリート工学協会では、1997年に「コンクリートの機能性を考える」と題して、同協会のホームページ上でディスカッションを行う技術フォーラムが企画された。その中で議論の対象とされた機能性コンクリートの中に「超寿命コンクリート」があり、主旨としては、「ギリシア、ローマ時代以来2000年も存続し続けているセメント水和物に類似した生成物や、法隆寺のような1000年前の木造構造物のように、著しく寿命の長いコンクリートについて考える」とのことであった。当フォーラムでの「超寿命」はおおむね1000年オーダーで議論されており、「1000年の超寿命を実現できる技術が必要かは疑問だが、超寿命を想定した技術力の保有は必要」という意見や、「500年とか1000年の議論は解析の遊びにすぎず、100年の寿命を解析・調査で予測する方が現実的」などの意見が出された。

また、超高性能コンクリート構造物開発・普及協会では、適切な維持管理を行うことで300年ないし500年の供用年数を確保できるコンクリートを取り上げ、さまざまな試験を行っている¹⁾。

「長寿命化と混和剤」と題した本報では、500年あるいは1000年もの長いスパンでコンクリートの寿命を考えるのではなく、「50年～100年間確実に供用できるようにするにはどうすればよいか」という観点から、コンクリートの耐久性向上に関わる混和剤の役割について概説した。



*1 Satoshi OKAZAWA

(株)エヌエムビー 中央研究所
所長代理(技術士)

*2 Takumi SUGAMATA

(株)エヌエムビー 中央研究所
研究員(博士(工学))

2. コンクリートの耐久性

コンクリート構造物の耐久性とは、気象作用、化学的浸食作用、物理的摩耗作用、その他の劣化作用に抵抗して、構造物に要求される性能を長期間にわたって保持できる能力と言える。

コンクリートの劣化現象には、塩害、中性化、化学的浸食、アルカリ骨材反応などの化学的なものと、凍害、すり減り作用などの物理的なものに区分できる。

表-1²⁾に、耐久性に優れた構造物を造るための使用材料、配(調)合、設計、施工の各レベルにおける一般的な注意事項を示す。各種の劣化に対して抵抗できる耐久的なコンクリート構造物を造るには、塩化物イオン(Cl^-)やアルカリ金属イオン(Na^+ , K^+)等有害な物質がコンクリートに侵入することを防ぎ、各種イオンや水分等が移動しにくくなるようコンクリートを密実にすることが大切である。

表-1 耐久性に優れたコンクリート構造物を造るための留意点²⁾

使用材料	① 耐久性に優れた骨材を使用する。
	② アルカリ金属や塩化物の含有量が少ない材料を用いる。
	③ 目的に応じたセメントや混和材料を用いる。
配(調)合	① 単位水量をできるだけ小さくする。
	② 水セメント比をできるだけ小さくする。
設計	① 環境条件に応じ十分な余裕をとる。
	② 必要に応じエポキシ樹脂塗装鉄筋を用いたり、コンクリート表面のライニングなどを行う。
施工	① 密実なコンクリートとなるよう入念に施工する。
	② 十分な養生を行う。
	③ 鉄筋位置などの施工誤差を小さくする。
	④ 打継ぎ部の処理に注意する。

3. 混和剤を用いた耐久性の改善

コンクリートの諸物性を改善する目的で使用されるコンクリート用化学混和剤は、耐久性の向上にも貢献している。これらの混和剤は、ある劣化原因に対して直接改善することを目的に使用するものと、混和剤の有する種々の作用の複合的な効果で結果的に耐久性の向上が図れるものとに二分できる。

例を挙げれば、前者は耐凍害性を高めるためのAE剤や、コンクリートの使用材料中に含まれる塩分による鉄筋腐食を抑制する防せい剤であり、後者は単位水量を減じることで密実なコンクリートが得られるAE減水剤や高性能AE減水剤などがこれにあたる。

以下に、塩害と中性化、凍害、乾燥収縮に関する劣化原因とコンクリートの密実化を取り上げて、これらに対する混和剤の役割について説明する。

3.1 塩害・中性化

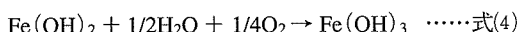
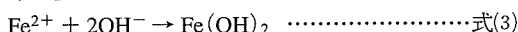
(1) 塩 害

① 塩害の概要

塩害とは、コンクリート中に存在する塩化物イオンの作用により鋼材（鉄筋やPC鋼材など）が腐食し、コンクリート構造物に損傷を与える現象をいう。1984年にはマスコミでコンクリートクライシスとしてセンセーショナルに取り上げられた。塩化物イオンによってコンクリート構造物の耐久性が損なわれていることが紹介され、コンクリート構造物の塩害の問題が非常に大きくクローズアップされた。

密実なコンクリートは高アルカリ性で、コンクリート中に埋設してある鋼材の表面には、鉄の酸化物でできていて腐食抑制作用のある不動態皮膜と称する薄膜が緻密に生じており、コンクリート中の鋼材は腐食しにくくなっている。しかし、塩化物イオンの侵入によって不動態皮膜が破壊されると鋼材表面の電位は不均一となり、アノード部（陽極：欠陥部分）とカソード部（陰極：安定部分）を生じて電流が流れ、腐食が発生することになる。この腐食反応の概要を図-1³⁾に示す。

鋼材は、アノード部において、式(1)の化学式で溶解してしまう。このとき生じた電子はカソード部へ移動し、式(2)のように水と酸素から水酸イオンを形成する。水酸イオンはカソード部からアノード部へと移動し、 Fe^{2+} イオンと反応して $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を形成する。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ は酸素と反応して $\text{Fe}(\text{OH})_3$ になり、赤錆と呼ばれる Fe_2O_3 を形成する。



② 一般的な対策

コンクリート中の鋼材の腐食を防ぐには、以下の方法が有効である。

- ① コンクリート中の塩化物イオン量を少なくする。
- ② 密実なコンクリートとする。
- ③ ひび割れ幅を小さく制御する。
- ④ かぶり厚さを十分に取って、水分や酸素の供給を少な

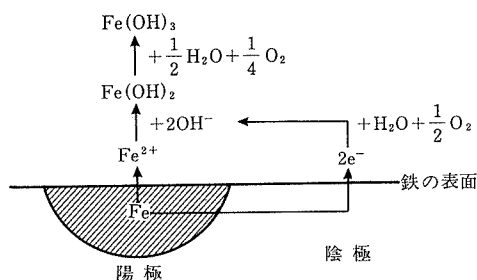


図-1 鉄筋腐食のメカニズム³⁾

くする。

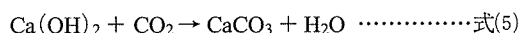
- ⑤ 樹脂塗装鉄筋の使用やコンクリート表面をライニングする。

- ⑥ 電気防食を行う。

(2) 中 性 化

① 中性化の概要

中性化とは、空気中の二酸化炭素の作用を受けて、コンクリート中の水酸化カルシウムが徐々に炭酸カルシウムになり、コンクリートのアルカリ性が低下する現象である。このときの化学式を式(5)に示す。



鉄筋を包んでいるコンクリートが中性化すると、鉄筋の不動態皮膜が破壊されて水や空気の浸透によって鉄筋が錆び、構造物の耐久性が損なわれることになる。

中性化深さの一般的な測定方法は、コンクリートの破断面にフェノールフタレインアルコール溶液を噴霧器で吹きかけ、写真-1⁴⁾のように紫赤色に変化しない部分を中性化したものとして、その層の厚さを測定するものである。

コンクリートが中性化されると、未中性化のコンクリートに比べて性質は一般的に次のような傾向になる。

- ① 強度は増加する。
- ② ヤング係数は小さくなる。
- ③ 重量は減少する。
- ④ 収縮する。
- ⑤ 吸水率は小さくなる。

中性化されたコンクリートの性質を表した例を表-2⁵⁾に示す。

② 一般的な対策

コンクリートの中性化を防ぐには、以下の方法が有効である。

- ① 有害物成分（たとえばNaCl、粘土塊）を含まない材料を選ぶ。
- ② コンクリートのかぶり厚さを大きく取って、スパーサーを小間隔に配置する。

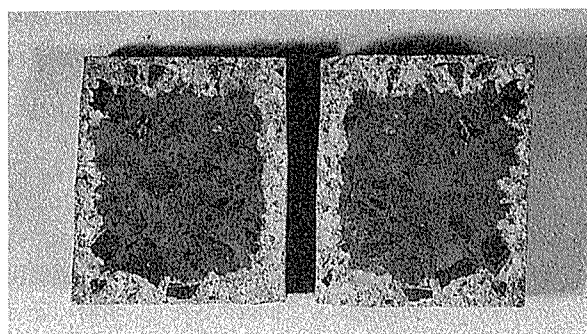


写真-1 中性化深さ測定例（フェノールフタレイン法）⁴⁾

表-2 中性化された普通ポルトランドセメントコンクリートの性質⁵⁾

W/C (%)	スランプ (cm)	空気量 (%)	養生(放置)種別	材齢28日から6ヵ月間放置した場合					
				圧縮強度 (kgf/cm ²)	ヤング係数 ($\times 10^5$ kgf/cm ²)	重 量 (%)	長 さ ($\times 10^{-4}$)	中性化深さ (mm)	吸水率 (%)
60	21.5	4.8	20℃水中	292	2.9	0.47 (増)	0.38 (膨張)	0	4.6
			20℃ 60%室, CO ₂ 0.15%	295	2.7	3.68 (減)	5.82 (収縮)	2.2	4.2
			20℃ 60%槽, CO ₂ 10%	365	2.1	0.90 (減)	5.14 (収縮)	37.8	3.3

③ コンクリートの水セメント比を小さくして、十分に締め固める。

④ コンクリートのスランプは施工できる範囲内で小さくする。

⑤ 打放しを避けて、CO₂に対して有利な仕上げ材を施す。

(3) 塩害・中性化に対して直接的に効果がある混和剤

塩化物イオンや炭酸ガスを固定する剤として、アミノアルコール系誘導体が知られている⁶⁾。図-2に推定される化学構造を示す。この混和剤は塩基性物質で、陰イオンを吸着する性質を有しており水溶性である。コンクリート中にこの混和剤が存在すると、水の存在下で外部からCO₂が浸透した場合に式(6)によって、Cl⁻の浸透では式(7)で、それぞれ吸着固定化され、結果的に内部への拡散・浸透が緩和されることになる。また、塩害に対しては、亜硝酸塩の多量使用が有効であるとの報告もある⁷⁾。

3.2 凍 害

(1) 概 要

コンクリートの凍害は、硬化過程で以下の2つに区分される。

① コンクリートの打込み後から凝結硬化の初期段階に受けるコンクリートの凍害

② 硬化後のコンクリートが凍結融解の繰返しによって被害を受ける凍害

このうち、①は若材齢のコンクリートに見られる「初期凍害」と呼ばれるもので、寒中コンクリートの対策を講じる必要がある。したがって、ここでは②について説明する。

②の作用は、コンクリート中に含まれる水が凍結することによって生じる。コンクリート中の水分が凍結すると、水の凍結膨張(約9%)に見合う水分がコンクリート中を移動して、その際に生じる水圧がコンクリートの破壊をもたらす。

コンクリートが凍害を受けた場合に認められる劣化形態には、被害の初期にひび割れが現れて、次にコンクリート表面が剥げ落ち(スケーリング現象)、さらに進行すると崩壊するパターン(写真-2、3)⁸⁾のほか、凍結融解に対する抵抗性の低い骨材を用いた場合に生じるポップアウト(クレーター状剥離)としてのパターン(写真-4)⁸⁾などが挙げられる。

(2) 一般的な対策

① 凍結融解に対する抵抗性の大きな骨材を用いる。

骨材の判定には、JIS A 1122「硫酸ナトリウムによる骨材の安定性試験方法」が用いられる。試験は、水の凍結融解による体積変化を硫酸ナトリウムの結晶圧で代替させ、その結晶圧に対する抵抗性から、骨材の安定性を判定するものである。

② AE剤やAE減水剤を使用して、適正量のエントレインドエアを連行する。

(3) 耐凍害性を向上させる混和剤

3.2項(1)の②で述べたように、凍結した水分に見合うだけの水の移動が生じた場合、移動を容易にする気泡が存在したり、気泡の間隔が狭ければ、水の移動距離が短いのでコンクリート内部に働く圧力は緩和されることになる。

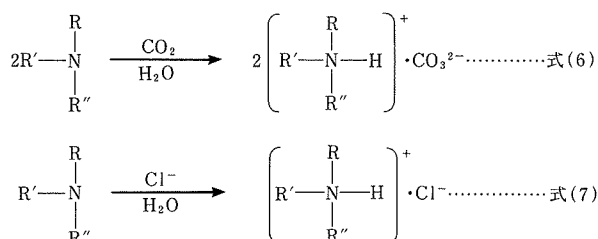


図-2 アミノアルコール系誘導体の推定化学構造式⁶⁾



写真-2 間知ブロックのひび割れ状況⁸⁾



写真-3 間知ブロックの崩壊状況⁸⁾

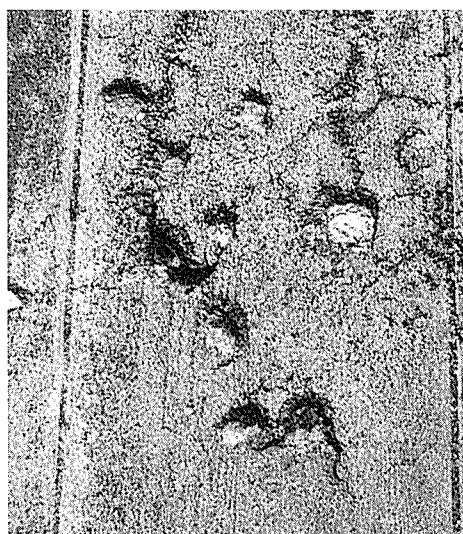


写真-4 ポップアウトの状況⁸⁾

AE剤やAE減水剤は、コンクリート中に多くの独立した微細な空気泡（エントレインドエア）を一様に連行することができる。水分の凍結による大きな膨張圧を緩和する働きをしたり、自由水の移動を可能にするため、耐凍害性を著しく増大することが可能になる。

コンクリートの空気量と耐凍害性を表す耐久性指数との関係を図-3⁹⁾に示す。これより、コンクリートの空気量が4%以上連行されていれば、十分な耐凍害性が得られると判断される耐久性指数80%以上が確保できている。

また、AE剤により導入した空気泡は独立した球形を有していることから、ボールベアリング作用が働いてコンクリートのワーカビリティも改善することができる。AE剤による空気泡の径は、図-4¹⁰⁾に示したように10 μ m～200 μ m程度になっている。

ただし、連行された空気泡は硬化体内の空隙としてカウントされるので、圧縮強度は低下する。一般的に、コンクリートの空気量1%に対して圧縮強度は4%～5%程度変動するので、粗骨材の最大寸法に応じて3%～6%程度の空気量が導入される。

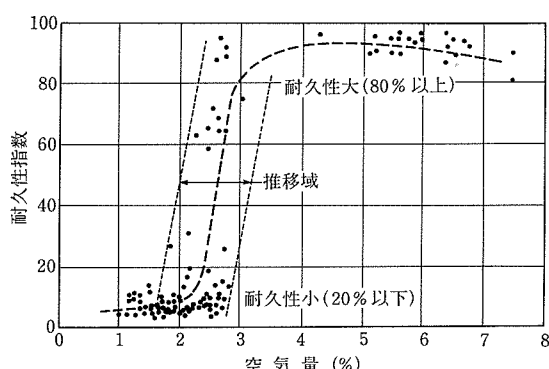


図-3 コンクリートの凍害と空気量との関係（種々の骨材・セメント量・水セメント比・空気量による結果）⁹⁾

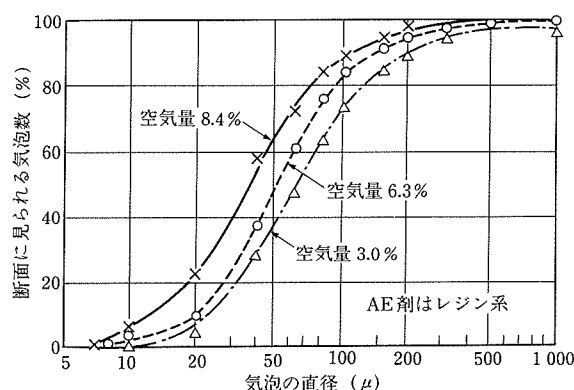


図-4 コンクリートの空気泡の分布¹⁰⁾

3.3 乾燥収縮

(1) 概要

乾燥収縮はコンクリートのひび割れの一要因であり、耐久性に対してさまざまな処置を施しても、ひとたび、ひび割れが発生すれば耐久性は低下する。

乾燥による収縮の機構にはいくつかの説があるが、近藤は、硬化体中に存在する毛細管空隙から水が逸散する際に、表面張力によって硬化体内部に収縮応力が発生している¹¹⁾。

コンクリートの乾燥収縮を防ぐには、① 単位水量の低減、② 弾性係数の大きい骨材の使用などが挙げられる。

(2) 乾燥収縮を低減する混和剤

1980年代にセメント水に大きな影響を及ぼすことなく、持続的に硬化体中の水の表面張力を低下させることができる収縮低減剤が登場した¹²⁾。有機系の収縮低減剤であるアルコールアルキレンオキシド付加物（以下、AAOと称す）は低級アルコールにアルキレンオキシド（以下、AOと称す）重合物を付加した組成物であり、AOの適切な重合度および付加する基の選定で、セメントの水和反応を阻害することなく乾燥収縮を低減できる組成物を得ることが可能になった。現在、市販・実用化されている収縮低減剤を表-3¹³⁾に示す。

コンクリートの乾燥収縮試験結果を図-5¹⁴⁾に示す。収縮低減剤の使用量によって、質量変化には明確な相違は認められないが、乾燥収縮の度合いは小さくなることが認められる。

3.4 混和剤を用いたコンクリートの密実化

1980年代から市販されるようになった高性能AE減水剤

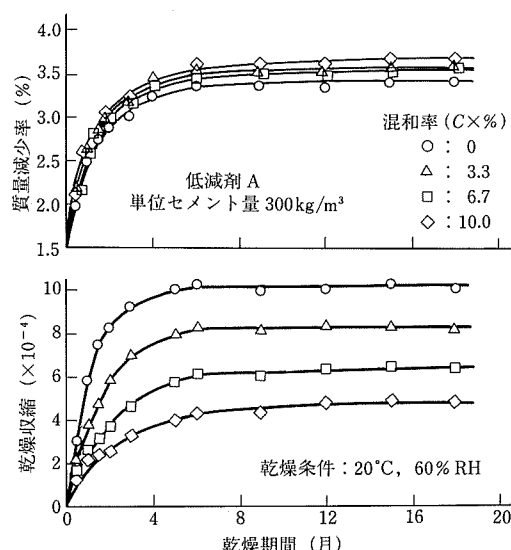


図-5 乾燥収縮および質量減少率の経時変化¹⁴⁾

表-3 市販収縮低減剤の特徴¹³⁾

記号	製品名	主成分	比重	用途	標準添加量
A	テトラガード AS21	低級アルコールアルキレンオキシド付加物	1.00～1.03	コンクリート全般	6 (kg/m ³)
B	ヒビガード 500	グリコールエーテル・アミノアルコール誘導体	0.96～1.01	コンクリート全般	10 (kg/m ³)
C	ヒビダン	ポリエーテル系界面活性剤	1.00～1.04	コンクリート全般	C×2%～6%

表-4 コンクリートの配合

コンクリートの種類	結合材の種類	目 標 スランブフロー (スランブ)	水結合材比 (%)	細骨材率 (%)	単位量 (kg/m ³)						混 和 剤	
					W	C	Slag	FA	S	G	種 類	使用量
超高流動 コンクリート	2成分系	60 cm	30.2	51.0	165	174	372	—	846	815	SP	B×1.4%
	3成分系		30.0	50.0	165	165	165	220	797	800		B×1.0%
常 用 コンクリート	普通 ポルトランド セメント	18 cm	55.0	47.0	176	320	—	—	839	948	P	250 ml / C=100kg

(使用材料) 普通ポルトランドセメント：密度=3.16 g/cm³，比表面積=3 350 cm²/g
 高炉スラグ微粉末：密度=2.91 g/cm³，比表面積=6 400 cm²/g
 フライアッシュ：密度=2.19 g/cm³，比表面積=3 370 cm²/g
 細骨材(大井川水系産陸砂)：表乾密度=2.62 g/cm³，吸水率=1.46%，F. M.=2.71
 粗骨材(青梅硬質砂岩碎石)：表乾密度=2.62 g/cm³，M. S.=20 mm，F. M.=6.65
 混和剤 SP：ポリカルボン酸エーテルと架橋ポリマーの複合体
 P：リグニンスルホン酸とポリオールの複合体

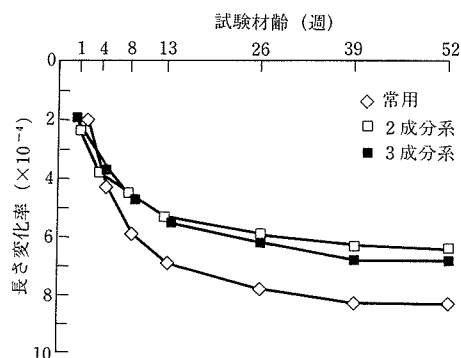


図-6 長さ変化

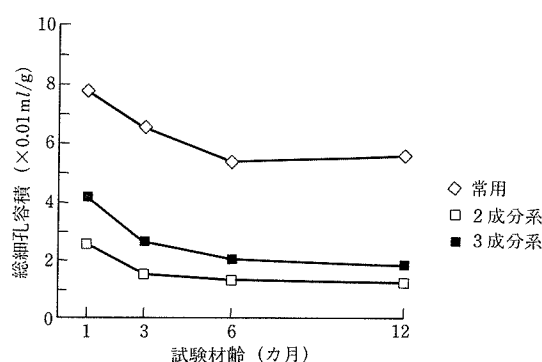


図-8 総細孔容積測定結果

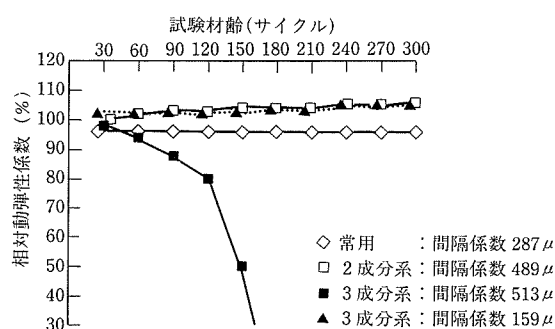


図-7 凍結融解試験結果

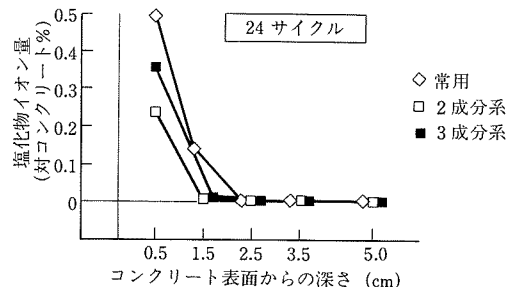


図-9 塩化物イオンの浸透性

は、それまでのAE減水剤に比べて、同じコンクリートの軟らかさを得るのに必要な水の量が10%以上も低減できるようになった。例を挙げると、所要のスランブを得るのにAE減水剤を使用した場合185 kg/m³の単位水量であったとすると、高性能AE減水剤を使用すれば、さらに単位水量の10%である15 kg/m³~20 kg/m³の水量の低減が可能になる。また、高性能AE減水剤を使用することで、それまでのAE減水剤では十分な軟らかさを得ることができなかった水セメント比が30%程度の領域でも、軟らかいコンクリートを作ることが可能になった。さらに、その軟らかさを1時間から2時間程度まで保てることも高性能AE減水剤の大きな特徴である。

一般に、コンクリートの品質を左右する大きな因子は水セメント比であり、耐久性の向上には低水セメント比にすることが不可欠である。ここでは、混和剤による耐久性改善の一例として、高性能AE減水剤を使用した高流動コンクリートの耐久性の一例について紹介する^{15), 16)}。

表-4に使用材料および高流動コンクリートの配合を示す。粉体の構成比は、2成分系と称するのが普通ポルトランドセメントに高炉スラグ微粉末を容積で70%置換したものであり、3成分系と称するのが普通セメント、高炉スラグ微粉末、フライアッシュの順に重量で3:3:4の比率で混合したものである。高性能AE減水剤はポリカルボン酸系のものである。このような高流動コンクリートの耐久性について、AE減水剤添加の通常コンクリートと比較した。

(1) 乾燥収縮

図-6に乾燥収縮試験による長さ変化の結果を示す。高流動コンクリートの長さ変化は結合材の種類にかかわらず同程度で、材齢4週以降では通常のコンクリートに比べて小さくなる傾向にある。

(2) 耐凍害性

図-7に凍結融解試験結果と気泡組織の測定結果を示す。空気を連行しなくとも十分な耐凍害性が得られている2成分系に対して、非空気連行の3成分系では著しい劣化を示して

いるが、空気を連行することにより耐凍害性を高めることができる。

(3) 総細孔容積

図-8に材齢1年までの総細孔容積の測定結果を示す。高流動コンクリートの総細孔容積は通常のコンクリートに比べて著しく小さく、低水セメント比にすることによって組織の緻密化が認められる。

(4) 塩化物イオン(Cl^-)の浸透性

図-9に塩水浸せき試験によるコンクリート表面からの距離と塩化物イオンの浸透量の関係を示す。コンクリート表面から1.5cmの箇所まで、高流動コンクリートの塩化物イオンの浸透性は通常のコンクリートに比べて小さいことが認められる。

(5) 透水性

表-5に透水性試験による拡散係数の結果を示す。拡散係数は、コンクリートの透水試験で得られる水の浸透深さに比例するものであるから、この値が小さいほど水が通りにくくてコンクリートの耐久性が高いことになる。これより、透水係数は通常のコンクリートに比べて非常に小さくなっており、高流動コンクリートは水密性の高い緻密なコンクリートであると判断できる。

(6) 中性化深さ

図-10に材齢26週までの促進中性化試験の結果を示す。高流動コンクリートの中性化の程度は粉体の構成によって異なり、3成分系では通常のコンクリートと同程度であるが、2成分系では中性化現象はほとんど認められない。

4. おわりに

コンクリートの耐久性を向上させる混和剤について概説してきたが、混和剤だけで耐久性を確保することは当然のことながら限界がある。小樽港のコンクリートが100年経過しても健全な状況で今なお残っているのは、少ない単位水量で締固めを丁寧に行った結果であるとされている¹⁷⁾。今後、100年は供用できるようなコンクリート構造物を造り上げていくには、使用材料や配合さらには施工方法をうまく組み合わせることが重要であると思われる。

参 考 文 献

- 1) 鬼頭ほか：超高性能コンクリートへのアプローチ S.Q.Cの開発, セメント・コンクリート, No.632, pp.84~90, 1999.10
- 2) 日本コンクリート工学協会：コンクリート技術の要点'99, p.81, 1999
- 3) 梶田：防せい剤, コンクリート工学, Vol.26, No.3, pp.80~

表-5 透水性試験結果

コンクリートの種類	拡散係数 ($\times 10^{-4}$) (cm^2/sec)
常 用	6.0
2成分系	1.1
3成分系	1.4

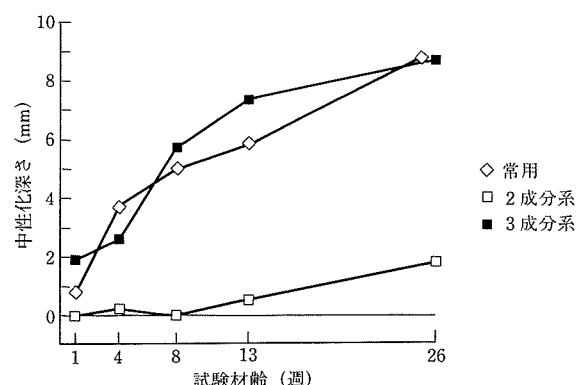


図-10 促進中性化試験結果

- 84, 1988.3
- 4) 笠井ほか：コンクリート試験方法 下巻, 技術書院, p.177, 1993.6
- 5) 依田ほか： CO_2 促進した中性化コンクリートの性質, 日本建築学会大会学術講演梗概集A(東海), pp.117~118, 1985.10
- 6) 齊藤ほか：超高耐久性コンクリートの開発から実用へ, 建築の技術, 施工, pp.60~64, 1990.12
- 7) 友澤ほか：防せい剤大量添加による環境塩害の抑制に関する実験的研究(その1. 高濃度塩分下における防せい剤の効果について), 日本建築学会大会学術講演梗概集A, pp.291~292, 1987
- 8) 田端：凍害, C&Cエンサイクロペディア, セメント協会, pp.230~232, 1996.7
- 9) Cordon: Requirements for Freezing and Thawing Durability for Concrete, Proc. ASTM, Philadelphia, 1963
- 10) 西林：AE剤, コンクリート工学, Vol.16, No.3, pp.14~19, 1978.3
- 11) 近藤：硬化セメントペーストの物理的諸性質の研究, 博士論文, 1959
- 12) 富田ほか：収縮低減剤を用いたコンクリートの乾燥収縮性状, セメント技術年報, No.37, pp.386~389, 1983
- 13) 富田：収縮低減剤, ファインケミカル, Vol.24, No.8, pp.39~50, 1995
- 14) 富田：収縮低減剤を用いたコンクリートの乾燥収縮性状, 第39回土木学会年次学術講演会講演概要集V, pp.159~160, 1984
- 15) 梅沢ほか：高流動コンクリートの強度および耐久性に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.14, No.1, pp.959~964, 1992
- 16) 岡澤ほか：構成成分の異なる結合材を用いた高流動コンクリートの耐久性に関する一考察, 第47回土木学会年次学術講演会講演概要集V, pp.348~349, 1992
- 17) 長瀧 監：コンクリートの長期耐久性 [小樽港百年耐久性試験に学ぶ], 技報堂出版, 1995.11

[2000年5月11日受付]