

論文 アミノ酸を添加した断面修復材による補修効果に関する検討

谷口 沙耶佳*¹・上田 隆雄*²・飯干 富広*³・江里口 玲*⁴

要旨：アミノ酸の一種であるアルギニン混入したコンクリートは、海洋環境において表面への藻類の付着が促進され、魚類等の生物生息環境を改善できることや、塩害による鉄筋腐食が抑制されることが報告されている。本研究では、アルギニンの高い防食性に着目し、アルギニンを添加した断面修復材の基礎的物性および鉄筋コンクリートに適用した場合の補修効果を、フライアッシュを混和した場合も含めて検討した。この結果、アルギニンとフライアッシュを併用した断面修復材は、アルギニン無添加の場合と比較して圧縮強度が低下したが、RC 打継供試体の断面修復部分における鉄筋分極抵抗や電気抵抗が増大する傾向を示した。

キーワード：アルギニン、塩害、断面修復、電気化学的鉄筋腐食指標、フライアッシュ

1. はじめに

港湾構造物に環境調和機能を持たせるための新しいコンクリートの一つとして、天然に存在するアミノ酸の一種であるアルギニンを添加したコンクリートが開発されている¹⁾。アルギニンを混入したコンクリートはその表面上における微細藻類の生長促進効果が確認されており、今後、海洋環境において周辺の水質や生物生息機能に大きな影響を与える防波堤や護岸などの港湾コンクリート構造物に利用することで、海洋生態系形成の観点から環境との調和が期待される。

一方で、従来、消波ブロックなどの無筋コンクリートとして利用されてきたアルギニン混入コンクリートを、ケーソン式護岸などの鉄筋コンクリート構造物にも適用することを想定し、著者らは塩害抵抗性に関する検討を進めてきた²⁾。この結果、アルギニンの有する高い塩基性により、コンクリート中の鉄筋に対しては、防食効果が期待でき、鉄筋コンクリートとしての適用可能性は高いことが分かった。さらに、フライアッシュを混和したコンクリートにアルギニンを添加した場合には、鉄筋防食効果がさらに向上することも確認されている³⁾。

以上の研究結果を踏まえ、本研究では、アルギニンおよびフライアッシュを添加した断面修復材の適用可能性を検討することとした。厳しい塩害環境となる海洋構造物の干満帯における断面修復や、河川護岸、農業用水路などの、補修材としての性能に加えて生態系との調和が強く求められる場合における断面修復を想定し、環境性能と補修・防食性能を併せ持つ新しい断面修復材の開発を目指す。

供試体は断面修復部分を模擬した RC 打継供試体とし、母材コンクリート部分にはあらかじめ NaCl を混入した。

補修材は、フライアッシュ混和普通モルタルにアルギニンを添加したもの、またはポリマーセメントモルタル（以下 PCM とする）にフライアッシュとアルギニンを添加したものを設定した。このような RC 打継供試体中の鉄筋腐食を促進するため、40℃環境に保管しながら、定期的に電気化学的鉄筋腐食指標および打継部分周辺におけるマクロセル電流密度分布を測定し、断面修復による補修効果を評価した。

2. 実験概要

2.1 コンクリートと補修材の配合および使用材料

本実験で用いたコンクリートの配合を表-1 に示す。水セメント比 (W/C) は 60% とし、塩害劣化構造物を想定して初期混入 Cl⁻ 量が 8.0 kg/m³ となるように、あらかじめ NaCl を練混ぜ水 (上水道水) に溶解させて混入した。セメントは普通ポルトランドセメント (密度: 3.16 g/cm³, 比表面積: 3320 cm²/g) を用い、細骨材 S は大井川水系陸砂 (密度: 2.55g/cm³, 吸水率: 2.05%, 粗粒率: 2.70%), 粗骨材 G は青梅産碎石 (密度: 2.65g/cm³, 吸水率: 0.70%, 粗粒率: 6.37%, Gmax: 15 mm) を用いた。AE 減水剤はリグニンスルホン酸化合物とポリカルボン酸エーテルの複合体を、AE 剤はアルキルエーテル系陰イオン界面活性剤を主成分とするものを用いた。

断面修復を模擬した打継供試体作製に用いた補修材は表-2 に示す 4 配合とした。配合名の FA はフライアッシュを混和した普通モルタルで、JIS A 6201 で規定された II 種フライアッシュを 20% 内割混和している。FAr は FA にアルギニンを添加した配合で、添加量は粉体量の 3% とした。P は断面修復用の PCM で、ドライモルタルの形で市販されているものである。セメント: ポリマ

*1 徳島大学大学院 先端技術科学教育部 知的力学システム工学専攻建設創造システムコース (学生会員)

*2 徳島大学大学院 理工学研究部社会基盤デザイン系教授 工博 (正会員)

*3 日建工学 (株) 技術部 (正会員)

*4 太平洋セメント (株) 中央研究所第 2 研究部インフラ保全技術チームリーダー (正会員)

表-1 コンクリートの配合

W/C (%)	s/a (%)	G _{max} (mm)	単位量(kg/m ³)							スランプ (cm)	空気量 (%)	28日圧縮強度(N/mm ²)
			C	W	S	G	WRA	AEA	NaCl			
60	48	15	300	180	816	927	1.8	0.006	13.2	18.0	6.1	34.1

*WRA: AE 減水剤, AEA: AE 剤

表-2 補修材の配合およびフロー値

配合名	W/B (%)	P/C (%)	単位量(kg/m ³)						フロー値 (mm)
			ドライモルタル			W	FA	Arg	
			C	P	S				
FA	45	0	430	—	1468	242	108	—	159
FAR	45		430		1436	242		16	195
P	45	8.0	1877			263	—	—	162
PFAr	45	8.0	1679			282	108	16	214

表-3 フライアッシュの物性値

種類	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	ガラス化率 (%)	強熱減量 (%)	化学組成 (%)						
					SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ Oeq
II種	2.33	3240	71.4	2.80	61.6	22.3	1.91	4.53	0.71	1.41	1.64

一：細骨材の質量割合を 15 : 1 : 35 とし、各材料の W/B が 45%となるように配合設計した。PFAr は P にフライアッシュとアルギニンとを混和した配合で、ドライモルタル質量の 10.5% (セメント代替で混和したと考えると 20%内割置換) のフライアッシュとアルギニンを混和した。また、アルギニンは粉体量の 3%を添加した。フライアッシュの物性一覧を表-3 に示す。化学成分は JIS M 8852 により定量し、ガラス化率はリートベルト法を用いた X 線回折法により結晶相を求め、それらの和を全体から除くことにより求めた。

各種補修材のモルタルフロー値 (JIS R 5201) を表-2 に示す。これによると、フライアッシュを混和した普通モルタル FA にアルギニンを添加した FAR は FA に比べてフロー値が大幅に増加している。過去の検討³⁾より、アルギニンを添加することでコンクリートの流動性が向上する結果が得られており、今回の実験でも、普通モルタル、PCM の違いによらず、アルギニンの添加がフロー値の増大に寄与したものと考えられる。また、PFAr は、球状体であるフライアッシュのボールベアリング効果もフロー値増大の一因となったものと考えられる。なお、アルギニンの添加によってフロー値が増大した場合でもブリーディング量の顕著な増大は認められなかった。

2.2 供試体の作製および養生

本研究で作製した鉄筋コンクリート供試体は、図-1 に示すような母材コンクリートと補修材の打継供試体とした。図-1 上段は、左右打継供試体とし、母材コン

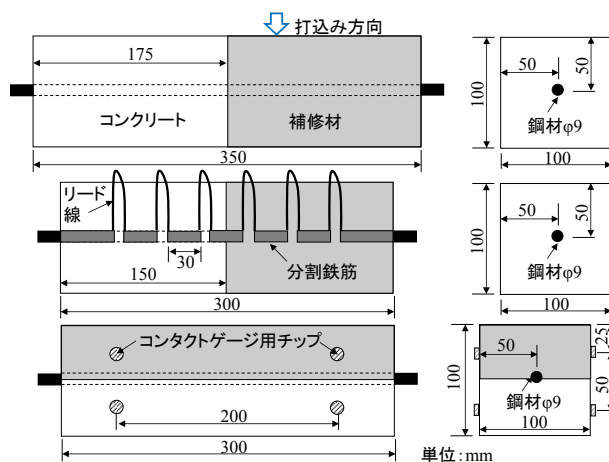


図-1 打継供試体の概要

クリートと補修材を打ち継いだ角柱の正方形断面中央位置に長さ 350 mm の丸鋼鉄筋 φ9 (SR235) を 1 本配置した。図-1 中段は、左右打継分割鉄筋供試体とし、打継部分周辺のマクロセル電流を測定するために、分割鉄筋を埋め込んだ⁴⁾。各分割鉄筋長さ 30 mm とし、両端部鉄筋を含めて 6 つの要素に分割した。各鉄筋にはリード線を接続し、電気的には 1 本とみなせる鉄筋とした上で、鉄筋要素間の流入および流出電流量を測定した。図-1 下段は、上下打継供試体とし、コンクリートと補修材の打継面に鉄筋を水平に配置するように作製した。図-1 に示したように、材料の打込み方向は鉄筋軸直交方向としたため、鉄筋腐食や補修材の付着へのブリーディング

の影響が大きくなるものと考えられる。

母材コンクリート打設翌日に、打継部分表層のペースト部分をワイヤーブラシで除去し、打設表面の骨材の凹凸部分を露出させた後、補修材を打ち継いだ。これらの供試体は補修材打設翌日に脱型し、20℃の恒温室中で14日間の封緘養生を行った。養生終了後、供試体端面は、エポキシ樹脂で被覆することで防食処理を行った。なお、鉄筋突出部の防食処理はコンクリート打設前に行った。

打継供試体のほかに、補修材の曲げ強度および圧縮強度測定用に40×40×160 mmのモルタルバー供試体、コンクリートと補修材の圧縮強度と静弾性係数測定用にφ100×200 mmの円柱供試体、建研式接着強度試験機による補修材と母材コンクリートとの付着強度測定用の100×100×400 mm角柱供試体（打継供試体と同様の方法で打設面に厚さ5 mmの補修材打継を実施）を作製し、所定の材齢まで20℃封緘養生を行った。

2.3 各種試験

養生が終了した打継供試体は、湿布で包み、ビニール袋で密封し40℃恒温環境で保管しながら、電気化学的鉄筋腐食指標の測定を定期的実施した。なお、測定の前日には、供試体を20℃恒温室に移動して測定を行った。

測定項目は、コンクリート中鉄筋の自然電位、分極抵抗、補修材の電気抵抗と、分割鉄筋供試体を用いたマクロセル電流量とした。電気化学的測定は、矩形波電流分極法で、高低2周波数（800 Hzおよび0.1 Hz）の矩形波電流の重畳パルスを印加し、両周波数のインピーダンス値の差から分極抵抗を、高周波数側のインピーダンス値から電気抵抗を求めた。なお、今回の印加電流は100 μAで一定とした。これらの電気化学的測定に関して、照合電極には飽和Ag/AgCl電極、対極にはチタンメッシュ（20×20 mm）を使用し、左右打継供試体は、打継部分を中心として水道水で湿らせたスポンジを介して照合電極と対極を供試体表面に付着させながら供試体中の分布を測定した。上下打継供試体は、母材コンクリートと補修材表面にそれぞれ照合電極を付着させ、測定を実施した。マクロセル電流量は、リード線が無抵抗電流計に接続し、分割鉄筋要素間を流れる電流量を測定した。

3. 各種補修材の基礎物性

本研究で用いた材齢91日における各種補修材の圧縮強度および圧縮強度に対する曲げ強度の比を図-2に、静弾性係数および母材コンクリートに対する付着強度の測定結果をそれぞれ図-3に示す。なお、母材コンクリートのデータを併せて示した。図-2によると、圧縮強度については、フライアッシュを混和した普通モルタルFAが最も大きかったが、アルギニンを添加することで圧縮強度が23%低下している。既往の検討^{2), 3)}による

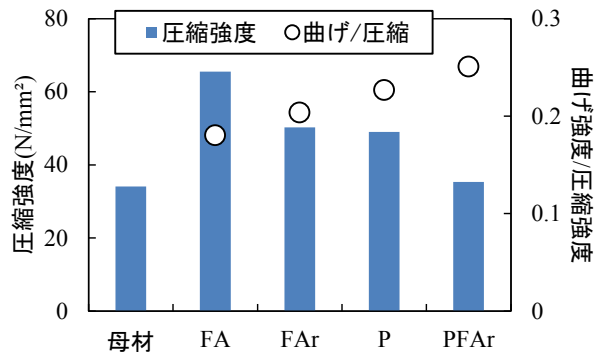


図-2 補修材の圧縮強度および曲げ強度比

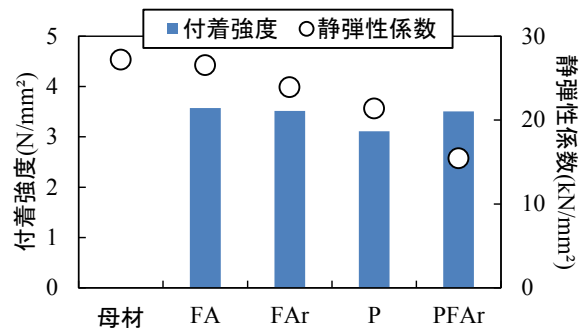


図-3 付着強度および補修材の静弾性係数

と、アルギニンを添加することでコンクリートの圧縮強度は3~10%程度低下する傾向を示したが、本研究では、コンクリートよりもセメント量の多いモルタルであるため、アルギニンにより強度低下程度が大きくなったものと考えられる。市販の断面修復材であるPにフライアッシュとアルギニンを添加したPFArも、フライアッシュの内割混和の影響と、アルギニン添加の影響で、Pに比べて圧縮強度が27%低下している。

これに対して、圧縮強度に対する曲げ強度の比は、アルギニンを添加することで増加している。Pは補修材として普通セメントモルタルにポリマーを配合することで曲げ性能や延性を向上させているため、FAよりも曲げ強度比が大きい。この場合も、PFArとすることでさらに曲げ強度比が増加している。また、図-3によると、アルギニンを添加することで、静弾性係数は低下する傾向が見られる。既往の検討から、アルギニンのようなアミノ酸はエトリンガイトなどのセメント水和物結晶構造に影響することが指摘⁵⁾されていることも考慮すると、アルギニンを添加することでセメントの水和生成物やフライアッシュの反応生成物の物理特性が変化し、圧縮強度は低下するものの、曲げ性能への影響は小さかったものと推定される。

さらに、図-3より、各補修材の母材コンクリートとの付着強度はほぼ同程度であり、アルギニンを添加した

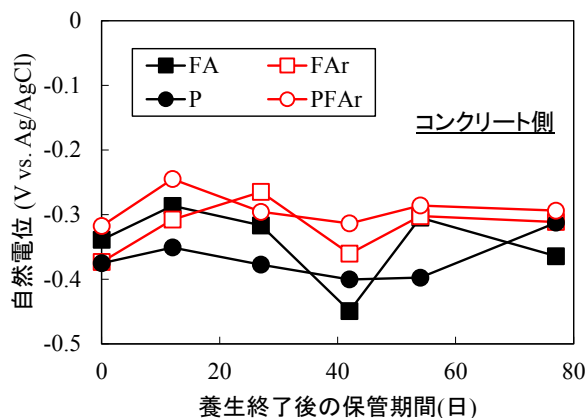


図-4 打継供試体の電気化学的指標経時変化
(コンクリート側測定)

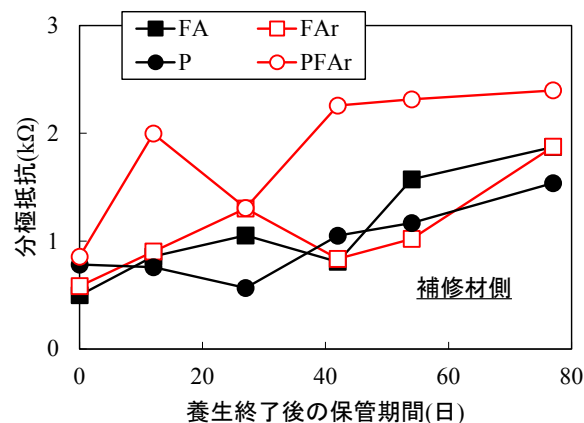
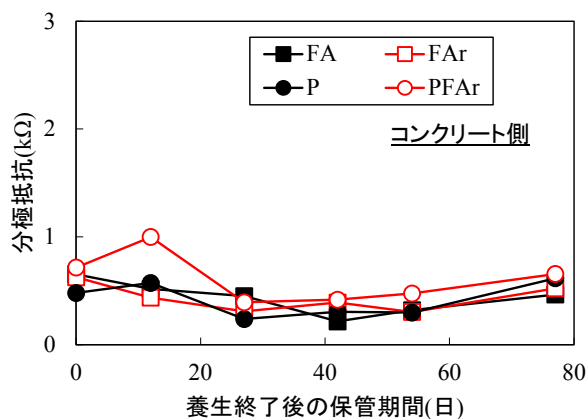


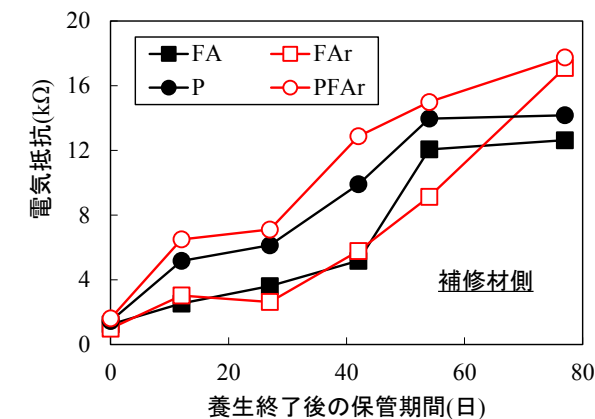
図-5 打継供試体の電気化学的指標経時変化
(補修材側測定)



場合も含めて、今回用いた4種類の材料は、断面修復材として重要な性能である母材コンクリートと一体性については同程度であるものと考えられる。測定値として得られた付着強度の値は、補修材を上から打継ぐという本実験の条件では一般的に断面修復材に求められる 1.0 N/mm^2 を大きく上回っており、いずれの材料も基礎物性の観点からは実用可能なものと言える。

4. 上下打継供試体の測定結果

養生終了後に 40°C 湿空保管を行った上下打継供試体について、コンクリート側表面に電極を設置して測定した供試体中の鉄筋自然電位および分極抵抗の経時変化を図-4に示す。本研究で作製した打継供試体の母材コンクリートは初期混入 Cl^- 量が 8.0 kg/m^3 であるため、すべての供試体で、鉄筋の自然電位は、ASTM C876-91の判定基準における腐食領域 ($E < -0.23 \text{ V vs Ag/AgCl}$) で推移している。ただし、アルギニンを添加した補修材 (FAr および PFAr) を打継いだ場合は、無添加の補修材 (FA および P) を打継いだ場合より貴な電位で推移しており、アルギニンによる防食効果が発揮されたものと考えられる。打継供試体中の鉄筋の分極抵抗値についても、自然電位と同様の傾向を示しており、P にフライアッシュ



とアルギニンを添加した PFAr を打継いだ場合に比較的大きな分極抵抗を示している。分極抵抗の逆数は鉄筋腐食速度に比例するので、PFAr を打継ぐことで、他の補修材を打継いだ場合よりもコンクリート側の鉄筋腐食速度が抑制されていると考えられる。ただし、補修材から母材コンクリートへのアルギニンの溶出・拡散がどの程度あり、それが鉄筋腐食状態にどの程度影響しているのかは、今後検討を進める必要がある。

一方で、同じ上下打継供試体を用いて、補修材側表面に電極を設置して測定した供試体中鉄筋の分極抵抗および補修材の電気抵抗経時変化を図-5に示す。なお、自然電位の測定値はコンクリート側からの測定値とほぼ同じであったため、分極抵抗と補修材電気抵抗の経時変化のみ示した。これによると、補修材側から測定した分極抵抗値は、コンクリート側から測定した値よりも全体的に大きくなり、特に PFAr の値が大きくなった。

これまでの著者らの検討^{2),3)}においても、アルギニン添加による鉄筋防食効果が確認されており、ここでの分極抵抗も同様の傾向を示した。そのメカニズムについては、不明な部分も多いが、アルギニンの持つ高い塩基性が腐食の進行を抑制していることや、鉄筋表面にアミノ酸が吸着されることで孔食の形成を抑制^{6),7)}しているこ

などが考えられる。本研究では、上下打継供試体の鉄筋内軸方向に打継面が存在し、補修材に接する部分と母材コンクリートに接する部分との間でマクロセル腐食が発生する可能性がある。今回の測定結果には、母材コンクリート内あるいは補修材内におけるミクロセル腐食と両材料間のマクロセル腐食の影響が混在している可能性があるため、今後長期的な測定を行うとともに、終了後には鉄筋をはり出して、鉄筋内における腐食生成物の分布状況と腐食形態を確認する予定である。

図-5 下図は供試体のかぶり部分における補修材電気抵抗の経時変化を示している。これより、いずれの補修材も 40℃保管によるセメント水和反応の促進によって経時的な電気抵抗値の増大が見られる。また、全体的に、普通フライアッシュモルタルに比べて、絶縁性の材料であるポリマーを配合した PCM をベースにした材料が大きな抵抗値を示しているが、特にフライアッシュとアルギニンを併用した FAr と PFAr で顕著な電気抵抗値の増大が見られ、FAr は普通モルタルにも関わらず、PFAr と同程度の電気抵抗値に達している。著者らの既往の検討³⁾でも、フライアッシュコンクリートにアルギニンを添加することで、無添加の場合よりコンクリート抵抗が増大した。アルギニンの高い塩基性によってフライアッシュのポゾラン反応が活性化された可能性もあるが、詳細なメカニズムについては今後の検討課題としたい。

5. 左右打継供試体の測定結果

養生終了後に 95 日間 40℃湿空保管を行った左右打継供試体について、電気化学的鉄筋腐食指標の供試体中における分布を図-6 に示す。自然電位の測定値については、供試体中における変動は小さく、コンクリート側、補修材側の区別なく、ASTM C876-91 の判定基準における腐食領域 ($E < -0.23$ V vs Ag/AgCl) に入っている。これは、母材コンクリートが鋼材腐食発生限界 Cl^- 濃度を大きく上回る 8.0 kg/m^3 の初期混入 Cl^- を含有しているためであり、補修材側端部での腐食はほとんど発生していないはずであるが、今回の実験で用いた供試体の大きさが小さく、腐食部分の影響が大きかったために、電位の細かい変動分布を検出できなかったものと考えられる。ただし、FAr と PFAr を打ち継いだ場合には、コンクリート側の電位に対して補修材側の電位が若干上昇しており、補修材としての防食効果を示していると思われる。

分極抵抗と電気抵抗については、供試体中の分布が明確であり、いずれの場合も補修材側で大きな値を示している。特に大きな値が測定されている補修材は、FAr と PFAr である。このような傾向は、上下打継供試体の測定結果とも整合しており、アルギニンとフライアッシュの組み合わせによって、高い物質移動抵抗性と防食性が期

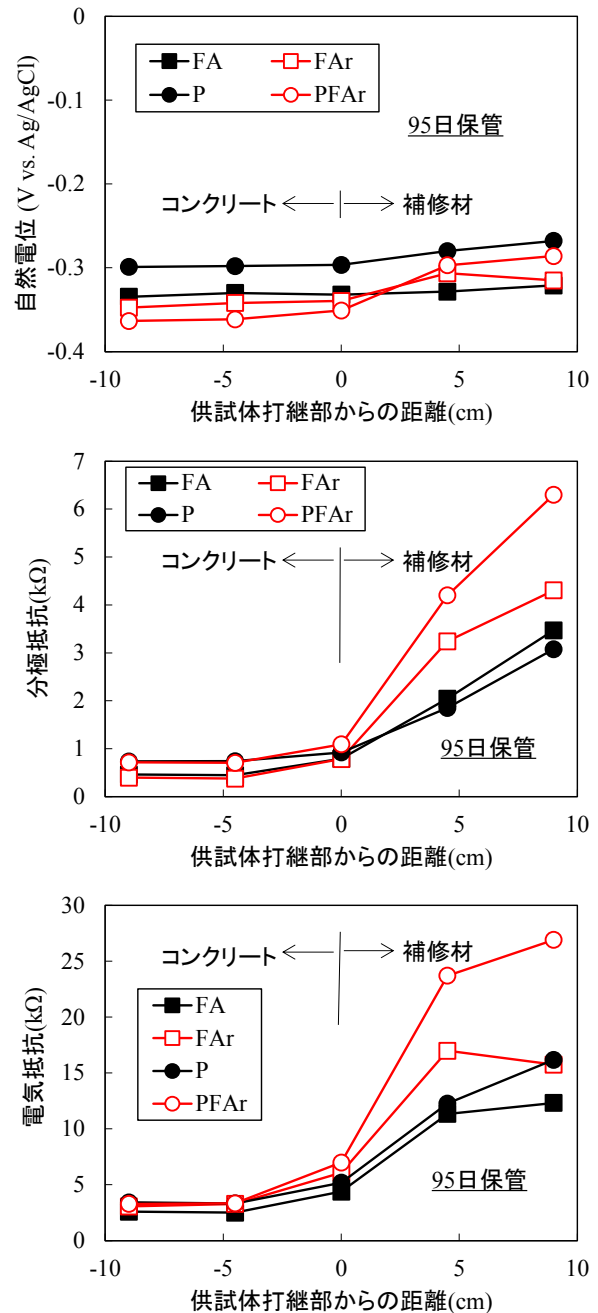


図-6 左右打継供試体中の電気化学的指標値分布

待できる補修材となっている。ただし、このような補修材を打ち継いだ場合の、アルギニン浸透等による打継部分近傍コンクリート部分の腐食改善効果はこの時点では小さいことから、今後、アルギニンの分布状況とともに補修効果を把握したい。また、母材と補修材の電気的物性差が大きいとマクロセル腐食を促進するという指摘⁸⁾もあり、補修材の適切な電気抵抗や物性については、今後鉄筋腐食状況と併せて判断する必要がある。

養生終了後に 95 日間の 40℃湿空保管を行った左右打継分割鉄筋供試体について、マクロセル腐食電流密度の供試体中における分布を図-7 に示す。これによると、全体的な傾向として、補修材側で検出された電流値は小

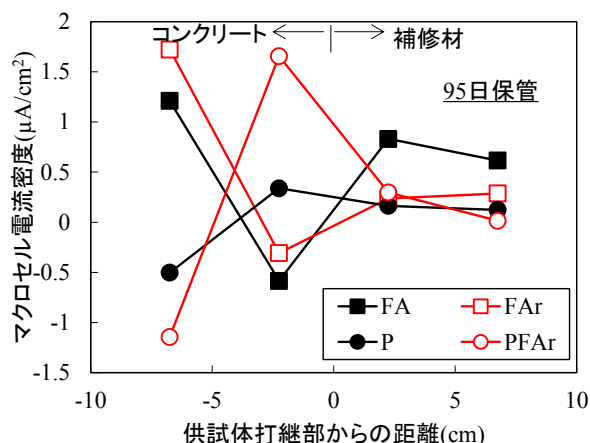


図-7 左右打継供試体中のマクロセル腐食電流分布

さく、母材コンクリート側で比較的大きな十の電流が検出されている。著者らの既往の検討⁹⁾で同様の供試体を作製した結果、母材コンクリート側で+の電流、補修材側で-の電流が検出されており、母材コンクリート部分をアノード、補修材部分をカソードとするマクロセル腐食電流が測定できていたが、本研究では、補修材の電気抵抗が比較的大きくなったことから、補修材側で電流が流れにくく、主として母材コンクリート内でマクロセルが形成されたものと考えられる。補修材種類の影響については、普通モルタルベースのFAとFArは、打継面近傍がカソードとなり、母材コンクリート側供試体端部付近がアノードとなるマクロセルが形成され、PCMベースのPおよびPFArはこれと逆のマクロセル腐食電流が流れている。補修材種類がこのようなマクロセル形成に与える影響は不明であるが、少なくともこの時点ではPを打継いだ場合のマクロセル電流密度が最も小さく、補修材からのアルギニン供給による打継面付近のマクロセル腐食抑制効果は認められない。今後、測定を継続し、母材コンクリート中のアルギニン分布を測定した上で、フライアッシュとの相乗作用も含めてマクロセル腐食抑制の可能性を検討していきたい。

7. まとめ

本研究結果をまとめると次のようになる。

- (1) 本実験で用いた断面修復用補修材は、アルギニンの添加に伴って流動性が向上し、圧縮強度が低下したが、圧縮強度に対する曲げ強度の比が大きくなり、母材コンクリートに対する付着強度の低下は認められなかった。
- (2) 鉄筋軸方向に打継面を有する上下打継供試体を用いた検討の結果、コンクリート側からの分極抵抗の測定値は、補修材側からの測定値と大きく異なる傾向を示したが、いずれの場合もフライアッシュとアル

ギニンを併用したPCMであるPFArの防食効果が高い傾向が示された。

- (3) 鉄筋軸鉛直方向に打継面を有する左右打継供試体を用いた検討の結果、アルギニンを添加したFArやPFArを打継いだ場合に補修材部分で高い腐食抵抗性が示されたが、打継面付近の腐食改善や母材コンクリートと補修材間のマクロセル腐食抑制効果については明確な傾向は見られなかった。

謝辞：本研究を遂行するに当たり、四国電力（株）からフライアッシュのご提供をいただいた。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 上月康則ほか：アミノ酸混和コンクリート表面上での付着微細藻類の生長特性に関する研究，土木学会論文集B3(海洋開発)，Vol. 26，pp. 111-116，2010
- 2) 上田隆雄，佐藤和博，飯干富広，宮川豊章：アルギニンを混入したコンクリートの塩害抵抗性能に関する研究，セメント・コンクリート論文集，Vol. 68，pp. 330-336，2015.3
- 3) 上田隆雄，河野惇平，飯干富広，江里口 玲：アミノ酸の添加がフライアッシュコンクリートの塩害抵抗性に与える影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.38，No.1，pp. 1221-1226，2016.7
- 4) 宮里心一，大即信明，小長井彰祐：分割鉄筋を用いたマクロセル電流測定方法の実験的・理論的検討，コンクリート工学年次論文集，Vol. 23，No. 2，pp. 547-552，2001.7
- 5) A.M. Codya, H. Leeb, R.D. Codya, P.G. Spry: The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite $[Ca_3Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$, Cement and Concrete Research, Vol. 34, pp. 869-881, 2004.
- 6) 津留 豊ほか：水酸化カルシウム飽和水溶液中での鋼板の腐食に及ぼす溶液pH，塩化物イオンおよびアミノ酸の影響，材料，Vol. 51，No. 11，pp. 1197-1202，2002.11
- 7) K. F. Khaled and S. R. Al-Mhyawi: Electrochemical and Density Function Theory Investigations of L-Arginine as Corrosion Inhibitor for Steel in 3.5% NaCl, Int. J. Electrochem. Sci., Vol. 8, pp. 4055-4072, 2013.
- 8) 宮崎悠太，宮里心一，網野貴彦，花岡大伸：断面修復材の種類と母材コンクリートの塩分含有量が鉄筋腐食に及ぼす影響，土木学会第71回年次学術講演会講演概要集，V-409，pp. 817-818，2016.9
- 9) 横山直哉，高 玉荃，上田隆雄，塚越雅幸：フライアッシュと亜硝酸リチウムを用いた断面修復材の適用性に関する検討，コンクリート工学年次論文集，Vol. 38，No. 1，pp. 1905-1910，2016.7