

論文 アルカリシリカ反応と塩分浸透の複合作用による鉄筋の腐食機構

羽瀧 貴士^{*1}・辻 裕和^{*2}・鳥居 和之^{*3}

要旨：反応性骨材を使用した鉄筋埋設コンクリート供試体を塩水噴霧，乾湿繰返しおよび湿気槽環境の3条件下に暴露し，ASR膨張の進行状況と鉄筋の電気化学的特性との関係について実験的に検討した。その結果，(1) 鉄筋位置で最大 3kg/m^3 程度の Cl^- が存在しても，ASRゲルの緩和作用により鉄筋が不動態化される可能性があること，(2) ASRの生じたコンクリート中の鉄筋腐食には， Cl^- による不動態被膜の破壊， NaCl 溶液とセメントの水和生成物との相互作用による OH^- の生成とそれに伴うASRゲルの生成，コンクリート組織の緻密化が複雑に関与していること，などが確認された。

キーワード：アルカリシリカ反応，塩分，複合劣化，鉄筋腐食，不動態被膜，ASRゲル

1. はじめに

反応性骨材を使用したコンクリート構造物が海洋環境における海水や積雪寒冷地における凍結防止剤などの供給を受ける場合，アルカリの影響によりアルカリシリカ反応（以下，ASR）が促進されるとともに，ASRによって生じたひび割れから侵入する塩分が鉄筋腐食を助長し，複合的な劣化現象が生じるものと考えられている¹⁾。しかし一方で，鉄筋周囲における塩化物イオン量が $1\sim 2\text{kg/m}^3$ 以下と比較的小さい場合には，ASRにより生成された高いアルカリ性を有するゲルによって不動態が再生されるという報告もなされている¹⁾。このように，ASRの発生と塩分浸透が同時に作用する場合にはその劣化機構はきわめて複雑となり，特に鉄筋の腐食性状に関して詳細に検討された例はほとんどないのが実状である。

そこで筆者らは，反応性骨材を使用したコンクリートに鉄筋を埋設した供試体を作製し，塩水噴霧環境，乾湿繰返し環境，100%湿気環境の3条件下に暴露し，ASR膨張の進行状況と鉄筋の電気化学的特性との関係について検討した。

2. 実験概要

2.1 供試体の形状

実験に用いた供試体は，図-1に示すようにかぶり20mmの位置に鉄筋R10mmおよびステンレス丸鋼 $\phi 10\text{mm}$ （標準対極）を埋設したコンクリート供試体であり，鉄筋およびステンレス丸鋼の端部に測定用端子としてステンレス端子を取り付けた。また，暴露面（底枡面）を除いた全ての面を塩ビ板または弾性型エポキシ樹脂により被覆した。なお，膨張量測定用ゲージプラグを図-1に示す位置に6ヶ所設置した。

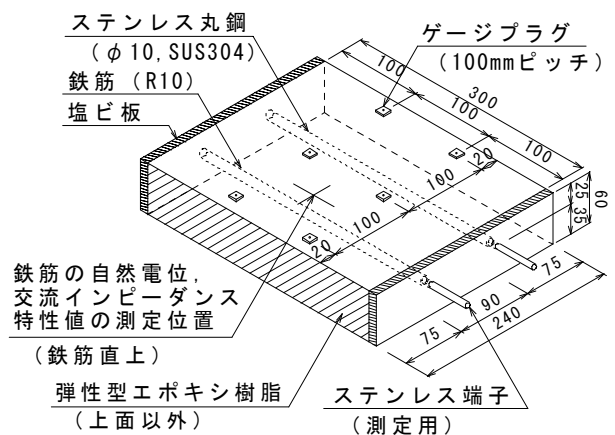


図-1 供試体の形状

*1 東亜建設工業（株） 技術研究所材料・構造研究室主任研究員（正会員）

*2 金沢大学大学院 自然科学研究科環境基盤工学専攻

*3 金沢大学 工学部土木建設工学科教授 工博（正会員）

表－1 供試体の種類およびコンクリートの配合

供試体名	粗骨材の反応性	セメント種類	等価アルカリ量(kg/m ³)		単位量(kg/m ³)						
			NaCl	NaOH	W	C	S	GR	GNR	NaCl	NaOH
(1) R-OPC-2.5-Cl	反応性(GR)と非反応性(GNR)の粗骨材を1:1混合(ペンナムを考慮)	普通ポルトランドセメント(OPC)	2.5	—	175	350	721	583	583	1.02	—
(2) R-OPC-5.0-Cl			5.0	—						5.73	—
(3) R-OPC-2.5-OH			—	2.5						—	0.697
(4) R-OPC-5.0-OH			—	5.0						—	3.92
(5) R-BB-5.0-Cl	高炉セメントB種(BB)	5.0	—	716			580	583	7.18	—	
(6) R-BB-5.0-OH		—	5.0						—	4.91	
(7) NR-OPC-2.5-Cl	非反応性(GNR)	OPC	2.5	—			721	—	1166	1.02	—
(8) NR-OPC-5.0-Cl			5.0	—						5.73	—

- ・普通ポルトランドセメント: 密度 3.16g/cm³, 比表面積 3300cm²/g
- ・高炉セメント B 種: 密度 3.04g/cm³, 比表面積 3800cm²/g
- ・細骨材(S): 千葉県君津市産山砂, 表乾密度 2.60g/cm³, 吸水率 1.53%, 化学法(JIS A 1145)で無害
- ・反応性粗骨材(GR): 能登産輝石安山岩砕石(火山ガラス, クリスタライト, 長石, モンモリロナイト等の反応性鉱物を含む), Gmax=15mm, 表乾密度 2.63g/cm³, 吸水率 2.42%, 化学法で無害でない(Rc=233mmol/L, Sc=609mmol/L),
- ・非反応性粗骨材(GNR): 鳥羽産カンラン岩砕石, Gmax=15mm, 表乾密度 2.98g/cm³, 吸水率 0.74%, 化学法で無害
- ・NaCl および NaOH によりコンクリートの等価アルカリ量を調整した。

表－2 供試体の暴露条件

暴露方法	暴露条件
(a) 塩水噴霧	塩水(5%NaCl 溶液)噴霧 8 時間 外気導入 16 時間 の繰返し(1 日/サイクル, 室温) (暴露開始時期は 7 月下旬)
(b) 乾湿繰返し	乾燥(40°C, R.H.50%)4 日間 湿潤(40°C, R.H.95%)3 日間 の繰返し(7 日/サイクル)
(c) 湿気養生	40°C, R.H.100%の湿気槽養生

に暴露したケースについては、側面を被覆した円柱供試体を同様に 1 年間 (364 日) 暴露した。その後、コンクリート中への塩分の浸透状況の測定と、X 線回折 (XRD) および示差走査熱量分析 (DSC) による反応生成物の同定を行った。

2.2 供試体の種類および配合

供試体の種類およびコンクリートの配合を表－1 に示す。供試体の種類の設定要因として、粗骨材の反応性の有無、セメントの種類、等価アルカリ量およびその調整方法 (NaOH または NaCl) の違いを考慮した。なお、使用した反応性粗骨材は、実構造物において ASR による損傷が確認された安山岩砕石であり、既往の研究²⁾においてその特性が確認されている。

2.3 供試体の作製方法および暴露条件

供試体は、各ケース 3 体を作製し、脱枠後 20°C での湿布養生を行い、材齢 10 日で暴露面以外の被覆を行った後に、材齢 14 日より表－2 に示す 3 種類の環境条件に暴露した。

2.4 測定内容与方法

測定は、暴露開始前 (初期値) および暴露開始後定期的に、暴露面に取り付けたゲージプラグによる膨張量、鉄筋の自然電位および交流インピーダンス特性値の測定を行った。また、等価アルカリ量 5.0kg/m³ の供試体を塩水噴霧環境

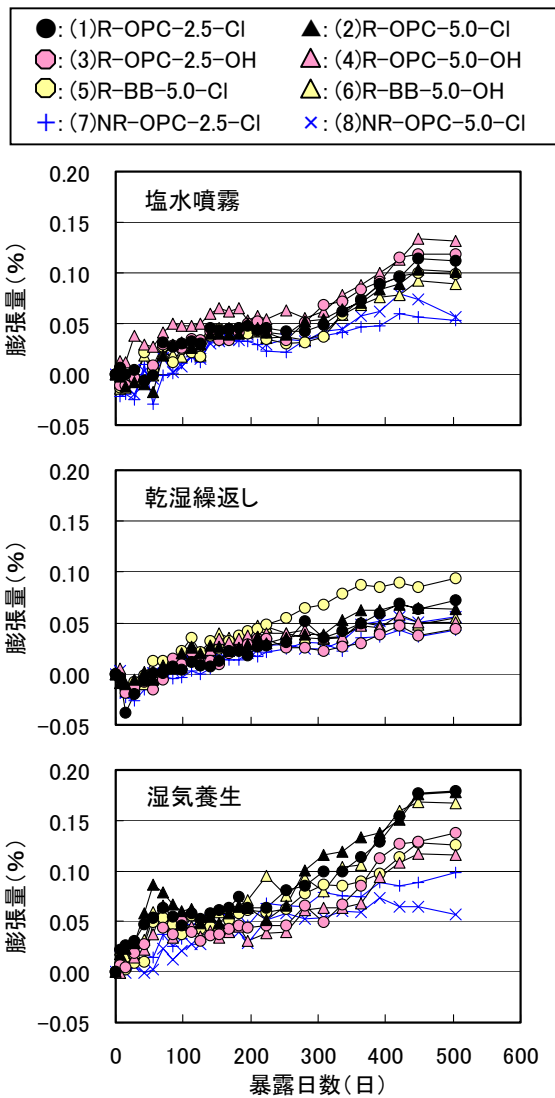
3. 実験結果および考察

3.1 コンクリートの膨張量

暴露開始後約 500 日までの鋼材方向と鋼材直角方向の膨張量の関係は各ケースでほぼ同様の傾向を示した。そこで、鋼材による拘束の小さい軸直角方向の膨張量測定結果を図－2 に示す。

塩水噴霧の場合の膨張量は、非反応性骨材を用いたケースは暴露 500 日程度で約 0.05%であったのに対し、それ以外のケースでは 0.09～0.13%程度の値となった。このとき、添加アルカリとして NaOH を用いた方が NaCl よりも大きく、またセメントに OPC を用いた方が BB よりも膨張が増大する傾向があった。しかし、等価アルカリ量 2.5kg/m³ であっても 5kg/m³ の場合と同等の膨張を示しており、これは安山岩砕石中の火山ガラスや長石から供給されたアルカリによって ASR が促進された影響と考えられる²⁾。

これに対し、乾湿繰返しの場合には、供試体(5)で若干大きめの値を示したものの、概ね 0.05% の膨張量に留まっており、今回の測定範囲では、乾燥時の水分逸散の影響によって ASR の進行が



図－2 膨張量の経時変化（軸直角方向）

抑制されていた。

一方、湿気養生の場合には、セメントに OPC、添加アルカリとして NaOH を用いた供試体(3)(4)を除いて、塩水噴霧の場合よりも大きな膨張量を示し、温度・湿度ともに最も厳しい暴露条件であったことが推察できる。なお、セメントと添加アルカリの種類のコラボレーションでは、OPC の場合には NaCl を、BB の場合には NaOH を用いた方が膨張量は大きくなったが、それらの反応機構はさらに検討が必要である。

なお、暴露期間約 500 日での膨張量は、概ね湿気養生 > 塩水噴霧 > 乾湿繰返しの順番で大きくなった。また、今回の膨張量の範囲では全ての供試体について ASR によるひび割れは確認されなかった。

3.2 鉄筋の自然電位

鉄筋の自然電位の測定結果を図－3 に示す。自然電位は -126mV (vs.SCE) より貴側が非腐食領域、 -276mV (vs.SCE) より卑側が腐食領域、その中間が不確定領域と評価される³⁾。自然電位は、開始直後に若干卑な値を示すケースがあったが、各暴露条件によってその配合条件は異なっていた。しかし、その後は時期の前後や期間の差はあるものの、全ての供試体で非腐食領域を推移するようになった。

反応性骨材を用いたケースで暴露 200～300 日以降に膨張傾向を示した塩水暴露および湿気養生の場合に着目すると、等価アルカリ量 5kg/m^3 とした供試体(2)(4)(6)は、暴露開始直後を除けば常に非腐食領域を推移した。一方、反応性骨材を使用し等価アルカリ量を 2.5kg/m^3 とした供試体(1)(3)は暴露条件にもよるが不確定領域または腐食領域に近い値を示す場合があり、非反応性骨材を使用した供試体(7)(8)も同様であった。

これらのことから、供試体(2)(4)(6)では ASR ゲルにより鉄筋の不動態が保たれていた可能性が高いと考えられる。既往の研究では、塩化物イオン量が $1\sim 2\text{kg/m}^3$ 程度と比較的小さい場合には ASR ゲルにより鉄筋が再不動態化されるとの報告はなされているが¹⁾、供試体(2)のように初期混入塩分として 3.5kg/m^3 の塩化物イオンを含む場合でも、ASR ゲルの存在により不動態状態が保たれる場合があることが示唆された。しかし、等価アルカリ量 5kg/m^3 であっても、 Cl^- を 4.4kg/m^3 の初期塩化物イオンとして添加した供試体(5)では湿気養生の場合において若干卑な値を示しており、不動態が不安定になりやすい状態であったことが考えられる。

一方、乾湿繰返しの場合には、非反応性骨材を用いて Cl^- を 3.5kg/m^3 混入した供試体(8)であっても、不確定領域に移行するまでに他の暴露条件と比較して最も時間がかかっており、鉄筋腐食の面においても最も緩い暴露条件であったことが推察される。

なお、常に不動態状態にあった供試体(2)(4)(6)

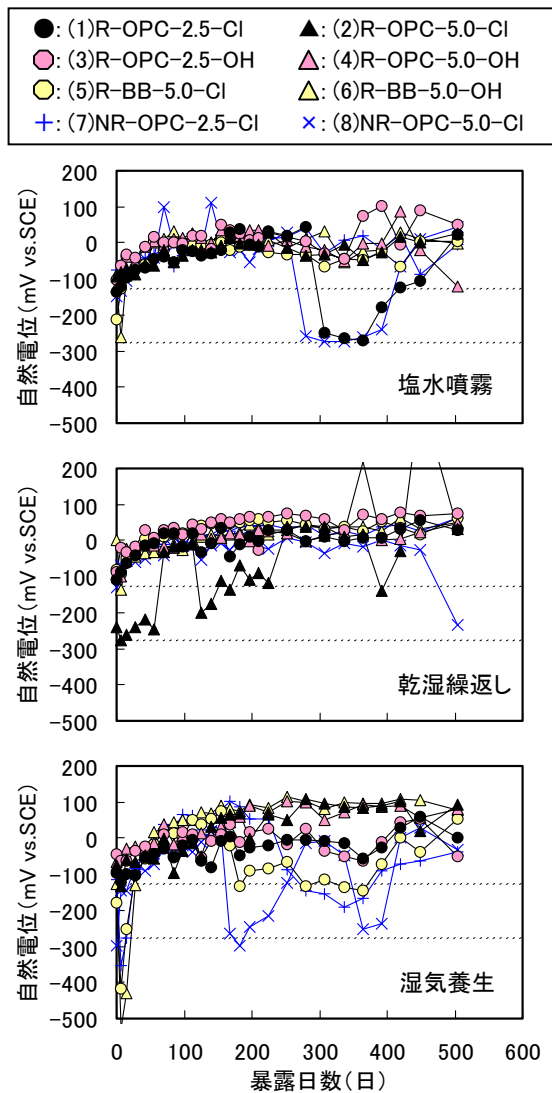


図-3 鉄筋の自然電位の経時変化

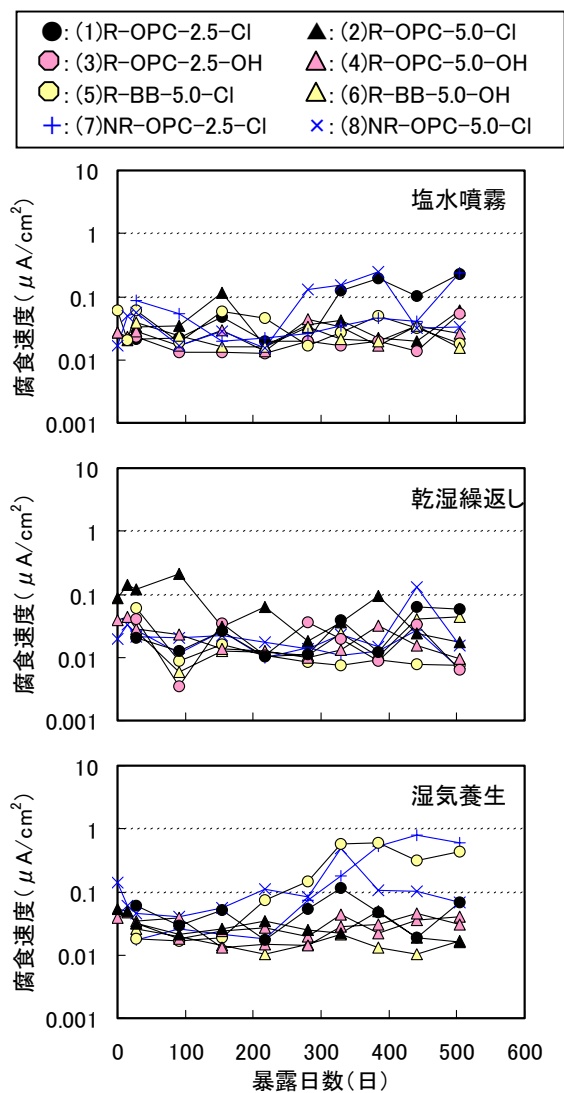


図-4 鉄筋の腐食速度の経時変化

に着目して各暴露条件での自然電位を比較すると、塩水噴霧、乾湿繰返し、湿気養生の順番で卑な値となっていた。

3.3 鉄筋の腐食速度

交流インピーダンス法により求めた鉄筋の腐食速度の測定結果を図-4に示す。腐食速度は $0.1 \sim 0.2 \mu A/cm^2$ 未満が不動態状態、 $1 \mu A/cm^2$ 以上が高い腐食速度と評価される⁴⁾。さらに、塩水噴霧による暴露を行った供試体について、交流インピーダンス特性値のコール・コールプロットを図-5に示す。この図では、その半円が小さくなるにつれて腐食速度が大きくなり、また始点の位置が右にずれるほどコンクリート抵抗が大きいものと判断される。測定された鉄筋の腐食速度は自然電位の測定結果と良い相関を示して

おり、自然電位によって非腐食領域と判断されるときには暴露条件に関わらず $0.1 \mu A/cm^2$ 未満の腐食速度（不動態状態）となっていた。

また、塩水噴霧暴露された各供試体のコール・コールプロットにおける半円の半径の変化からは、図-4の腐食速度の変化傾向と同様に、供試体(2)~(6)ではほぼ暴露期間約500日を通して腐食速度が小さく、供試体(1)(7)(8)ではそれぞれ385、504、273日程度において腐食速度が大きくなったことが確認できる。なお、供試体(2)~(6)がASRゲルによって不動態が保たれたのに対して、供試体(1)では等価アルカリ量が小さく、また塩分も鉄筋周辺まで十分には到達していないためにASRゲルが鉄筋周囲に十分には生成されておらず、供試体(3)のようにNaOHも添加さ

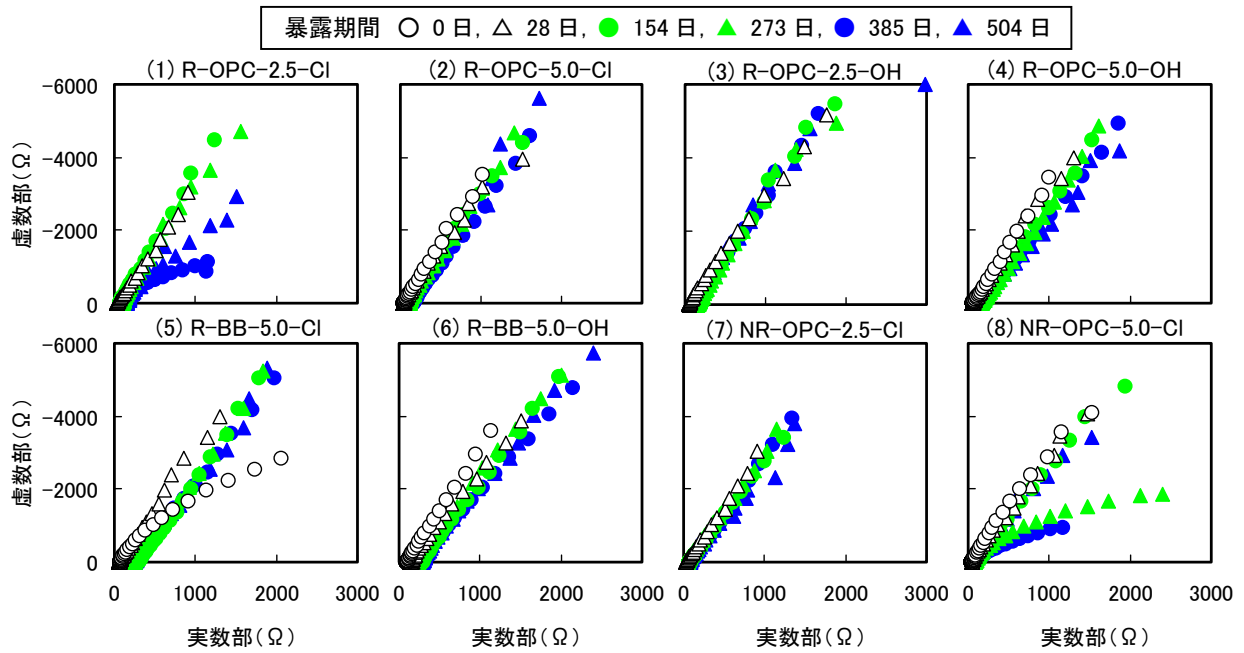


図-5 コール・コールプロットの経時変化（塩水噴霧）

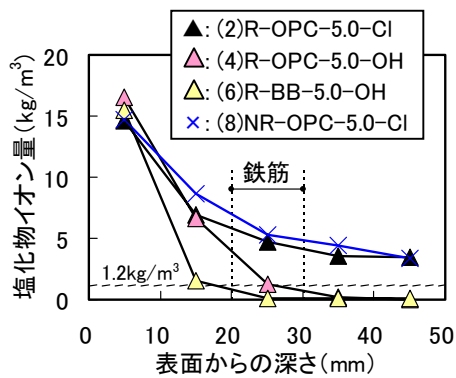


図-6 塩化物イオン量分布（塩水噴霧 1年）

れていなかったために鉄筋が腐食に対して不安定な状態になりやすかったものと考えられる。また、供試体(7)(8)では ASR ゲルが生じなかったことにより、外部から浸透した塩化物イオンによって鉄筋腐食が進行したものと考えられる。さらに、セメントに BB を使用した供試体(5)(6)では、プロットの始点が右にずれる傾向を示しており、OPC を用いる場合よりもコンクリート組織の緻密化（電気抵抗性の増加）が進行していたことが確認された。

3.4 塩水噴霧暴露における塩分浸透

塩水噴霧暴露を 1 年間行った円柱供試体の塩化物イオン量分布を図-6 に示す。この結果より、表面付近には 15kg/m^3 程度の多くの塩化物イオンが浸透していることがわかる。また、セメ

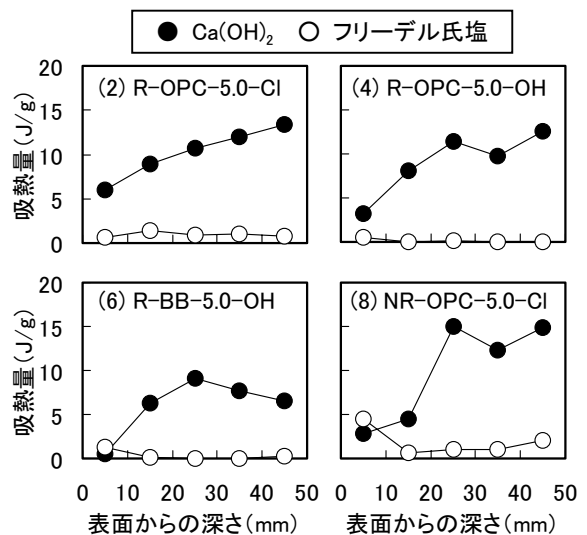


図-7 示差走査熱量分析結果（塩水噴霧 1年）

ントに OPC を用いた供試体(4)よりも BB を用いた供試体(6)の方が内部に浸透した塩化物イオンは少ないことから、供試体(6)が高炉スラグの影響によりコンクリート組織が緻密化され、塩分浸透抵抗性に優れていたことがわかる。

ここで、Clは Fick の拡散則に従って浸透する（表面塩分量は時間の平方根に比例、拡散係数は一定と仮定）と考えると、かぶり 20mm の位置で 1.2kg/m^3 （腐食発生限界値と仮定）となるのは、初期 Cl混入量が 0kg/m^3 である供試体(4)においては暴露開始後 150 日程度、供試体(6)におい

ては 550 日程度と推測できる。供試体(4)に関しては、比較的早期に既に 1.2kg/m^3 を上回り暴露開始後 500 日程度では 4kg/m^3 程度まで増加していたことと、電気化学的な測定により常に不動態状態にあったと推定されることから、 $1\sim 2\text{kg/m}^3$ を上回る外来の塩化物イオンが存在しても、ASR ゲルによって鉄筋が腐食しにくい状態を保った可能性が示唆された。

3.5 塩水噴霧暴露における水和生成物の特徴

前述の 3.4 と同様の円柱供試体に対する示差走査熱量分析 (DSC) 結果を図-7 に示す。ここで、DSC の吸熱量は水和物の生成量を示す一つの指標である。いずれの供試体においても、外部から浸透する NaCl はセメント水和物中の C_3A 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との反応でフリーデル氏塩と NaOH を生成するため²⁾、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量は表層から内部に向かって大きくなる傾向を示している。また、フリーデル氏塩の生成量は、若干ばらつきはあるものの、NaCl が浸透する表層にて多くなっている。なお、供試体(2)(8)は NaCl を初期に 5.7kg/m^3 混入したことから内部でもフリーデル氏塩の生成が確認された。

また、塩水噴霧暴露 1 年経過時の鉄筋位置における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量は、非反応性骨材を用いた供試体(8)が最も多く、反応性骨材とセメントに BB を用いた供試体(6)が最も小さかった。一方、同時期の電気化学的測定の結果では供試体(8)のみ腐食領域に近い値であり、その他はいずれも不動態が存在すると判断されていたが、供試体(8)においても暴露開始後約 420 日 (9 月下旬) 以降は非腐食領域に移行している。これは、室内にて実施している塩水噴霧暴露における温度の影響とも考えられる。また、今回の実験の範囲では鉄筋周囲の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量と鉄筋腐食 (不動態の安定性) の関係を明確にすることはできなかった。

さらに、供試体(6)ではセメントに BB を用いたため $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量が少なかったが、添加した NaOH が高炉スラグ微粉末の水和反応および ASR ゲルの生成を促進したため高いアルカリ

性を保持しやすかったことや、BB によるコンクリート組織の緻密化によって酸素や水の移動度を小さくできたことにより、鉄筋の腐食を抑制できたものと考えられる。

4. まとめ

本研究の結果をまとめると以下ようになる。

- (1) 外来塩分・内在塩分に関わらず、鉄筋位置で最大 3kg/m^3 程度の Cl^- が存在しても、ASR ゲルの作用により鉄筋が不動態化される可能性がある。
- (2) ASR の生じたコンクリート中の鉄筋腐食は、 Cl^- の浸透による不動態被膜の破壊、NaCl の作用による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の消失による促進要因と、ASR ゲルによる鉄筋の不動態化、コンクリート組織の緻密化による抑制要因とが複雑に関与していることが確認された。
- (3) ASR の生じたコンクリート中の鉄筋に対しても、電気化学的手法による腐食性状の評価は有効である。

今後は、ASR による損傷がさらに進行した段階での鉄筋の腐食性状を確認するとともに、電気化学的手法による腐食評価と実際の鉄筋腐食状況の関連性についても検討する予定である。

参考文献

- 1) 複合劣化コンクリート構造物の評価と維持管理計画研究委員会報告書, 日本コンクリート工学協会, pp.41-47, 2001.5
- 2) 鳥居和之・友竹博一: アルカリシリカ反応によるモルタルの膨張挙動に及ぼすセメントと反応性骨材の組合せの影響, 土木学会論文集 No.739/V-60, pp.251-263, 2003.8
- 3) ASTM C 876-91 : Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Steel in Concrete (1999)
- 4) CEB Working Party V/4.1 : Strategies for Testing and Assessment of Concrete Structures Affected by Reinforcement Corrosion, BBRI-CSTC-WTCB (1997)