論文 ASR と海水の複合作用を受けるコンクリート中の鉄筋腐食性状

藤村 友城*1・羽渕 貴士*2・鳥居 和之*3

要旨:安山岩砕石を含有する鉄筋埋設コンクリート試験体を海水中および飛沫帯に約6年間暴露し,ASR と 海水の複合的な劣化作用を受けるコンクリート中での鉄筋の腐食性状を比較検討した。また,鉄筋周囲の微 視的組織の変化や安山岩砕石の反応度を調べるために,コンクリート薄片の偏光顕微鏡観察などを実施した。 その結果,セメントの種類や暴露環境条件により,ASR によるコンクリートの膨張挙動とそれに伴う鉄筋の 腐食性状が相違することが判明した。とくに,R₂O=5kg/m³の試験体では暴露環境条件に関わらず鉄筋腐食の 抑制効果が長期的に確認され,鉄筋周囲のASR ゲルによる緩衝作用が効果的に寄与していると考えられた。 キーワード:複合劣化機構,ASR,海水,鉄筋腐食,屋外長期暴露,偏光顕微鏡観察

1. はじめに

コンクリート構造物の耐久性を検討する際に,実際の 環境作用を考慮した劣化機構を明らかにすることが重要 である。アルカリシリカ反応(以下, ASR)と塩害の単 独の劣化現象は,多くの研究者により検討されており, コンクリート構造物の維持管理に役立てられている。し かし,これらの劣化現象が同時に作用する複合的な劣化 現象が検討された事例1)は比較的少ない。とくに, ASR と塩害が同時に作用する場合の鉄筋の腐食性状は複雑で あることが知られている2)。これは,海水からのアルカ リの供給により ASR が助長され、ひび割れから侵入する 塩分により鉄筋腐食が促進される一方で,高いアルカリ 性をもつ ASR ゲルにより鉄筋腐食の進行が抑制される ことによるものと推察されている。鉄筋腐食の抑制効果 に関しては、鉄筋とセメントペーストの界面に ASR ゲル が滞留し,塩化物イオンの浸透に対して鉄筋を保護する 効果が期待できるとされている 1)。しかし,鉄筋腐食に 対する ASR ゲルの緩衝作用は、実構造物にて検証された ものではなく、また長期的な効果も明確ではない。なお, 海水からのアルカリ供給による ASR の助長に関しては, 実構造物の調査などから,海水程度の濃度であれば外部 からのアルカリの浸透量は非常に少ないといった報告3) もあり,さらなるデータの蓄積が望まれている。

そこで本研究では,反応性骨材を使用した鉄筋埋設コ ンクリート試験体を海洋環境下に長期間暴露し,ASRの 発生がコンクリート中の鉄筋腐食に与える影響について 検討した(鉄筋腐食シリーズ)。また,本研究では,コン クリート薄片の偏光顕微鏡観察を実施し,普通ポルトラ ンドセメント(以下,OPC)と高炉セメントB種(以下, BB)による ASR の抑制効果の違いについても検討した (ASR 抑制効果シリーズ)。

2. 実験概要

本実験で用いた鉄筋埋設コンクリート試験体は,暴露 開始後 2.2 年程度で腐食状況の確認のために埋設鉄筋 2 本のうちの1本の取り出した残りの部分を使用し 図-1 のように試験体を再度成形したものである。その後,当 初の暴露開始から約6年後まで暴露を継続した。なお, 暴露 2.2 年までの腐食状況などの結果は既往の研究⁴⁾に おいて報告されている。

2.1 試験体の種類およびコンクリートの配合

試験体の種類およびコンクリートの配合を表 - 1 に示 す。試験体の種類は,反応性粗骨材(安山岩砕石)の有 無,セメントの種類(OPCとBB),等価アルカリ量(R₂O) の相違を主たる要因として設定した。なお,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能 登産の両輝石安山岩砕石であり,既往の研究⁵⁾にその反 応性が報告されている。また,コンクリートの等価アル カリ量は,NaCl添加により調整した。



図 - 1 鉄筋埋設コンクリート試験体の概要

*1 金沢大学大学院 自然科学研究科 社会基盤工学専攻 (正会員) *2 東亜建設工業(株) 技術研究開発センター 新材料・リニューアル技術グループ リーダー 工博 (正会員) *3 金沢大学 理工研究域 環境デザイン学系 教授 工博 (正会員)

試験体名*1	粗骨材の反応性	セメント種類	等価アルカリ 量 (kg/m ³)	塩化物イオン 量 (kg/m ³)	単位量 (kg/m³)					
					W	С	S*4	GR*5	GNR*6	NaCI
(1) R-OPC-2	反応性(GR)と 非反応性(GNR)の 粗骨材を1:1混合 (ペシマムを考慮)	普通ポルトラ ンドセメント (OPC) ^{*2}	2.0	0.00			701	583	583	0.00
(2) R-OPC-2.5			2.5	0.62						1.02
(3) R-OPC-5			5.0	3.48			121			5.73
(4) R-OPC-10			10.0	9.21	175	350				15.16
(5) R-BB-5		高炉セメント	5.0	4.36			716	580	580	7.18
(6) R-BB-10		B種(BB)*3	10.0	10.09						16.61
(7) NR-OPC-5	非反応性(GNR)	OPC	5.0	3.48			721		1166	5.73

表 - 1 試験体の種類およびコンクリートの配合

*1:試験体名の略号は,粗骨材の反応性-セメント種類-等価アルカリ量(kg/m³)を示す.

*2:普通ポルトランドセメント:密度3.16g/cm³,比表面積3300cm²/g

*3:高炉セメントB種:密度3.04g/cm³,比表面積3800cm²/g,高炉スラグ混入量43%

*4:細骨材(S):千葉県君津産山砂,表乾密度2.60g/cm³,吸水率1.53%,化学法(JISA 1145)により「無害」と判定

*5:反応性粗骨材(GR):能登産輝石安山岩砕石(火山ガラス,クリストバライトを反応性鉱物として含有)

Gmax=15mm, 表乾密度 2.63g/cm³, 吸水率 2.42%, 化学法で「無害でない」と判定(Rc=233mmol/L, Sc=609mmol/L)

*6: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



写真 - 1 安山岩および山砂の偏光顕微鏡写真(単ニコル) (左:能登産両輝石安山岩砕石 中,右:千葉県君津産山砂)

鉄筋腐食を評価する鉄筋腐食シリーズは,(1)R-OPC-2 ~(4)R-OPC-10,(7)NR-OPC-5 について比較検討した。ま た,高炉セメントによる ASR 抑制効果を評価する ASR 抑制効果シリーズは,(3)R-OPC-5,(4)R-OPC-10 および (5)R-BB-5,(6)R-BB-10 について比較検討をした。

2.2 試験体の概要

本試験体は図 - 1 に示すように,かぶり 20mm の位置 に鉄筋丸鋼(径 10mm)を配置し,端部に電気化学的測 定用のステンレス端子を取り付けたものである。また, 暴露面からのみ海水が浸透するように,暴露面以外の全 ての面を塩ビ板と弾性型エポキシ樹脂により被覆した。 2.3 試験体の養生方法および暴露条件

試験体は,脱枠後20 で湿布養生を実施した。その後, 材齢10日で暴露面以外を被覆した後に,材齢14日より 屋外暴露を開始した(平成14年6月下旬)。

屋外暴露の環境条件は,港湾コンクリート構造物での 劣化現象を想定して,東京湾内に位置する桟橋下側の海 水中および飛沫帯(海水中:L.W.L.より1.0m下方,飛沫 帯:H.W.L.より0.1m上方)とした。なお,飛沫帯では試 験体の暴露面を海面に向けて設置した。

2.4 実験方法

コンクリートの膨張率は鉄筋軸方向および軸直角方 向の距離変動の平均値とし,暴露開始前(初期値)から



図 - 2 能登産両輝石安山岩砕石のX線回折分析結果

定期的に暴露面に取り付けたゲージプラグにより測定した。その後JCI-SC4法に従ってコンクリート中への塩分浸透状況を測定するとともに,示差走査熱量分析(DSC)で水和生成物の生成状況,X線回折分析(XRD)で砕石の鉱物組成を同定した。また,暴露終了後に鉄筋をはつり出し,鉄筋の腐食部分をメンディングテープに描き写し二値化画像処理により腐食面積を算出したのち,10%クエン酸ニアンモニウム溶液(60)に浸漬し,鉄筋の腐食減量を測定した。さらに,骨材の岩石・鉱物学的特徴およびASR劣化度を評価するために,鉄筋周囲のコン

クリートの薄片研磨試料(20×30mm,厚さ 20μm)を 2 枚ずつ作製し,偏光顕微鏡による観察に供した。

3. 実験結果および考察

3.1 安山岩および山砂の岩石・鉱物学的特徴

安山岩砕石および山砂の偏光顕微鏡観察結果の一例 を写真 - 1 に 安山岩砕石の X 線回折分析の結果を図 - 2 に示す。安山岩砕石は,斑晶鉱物(斜方輝石,単斜輝石) が少なく,火山ガラスとクリストバライトを含む両輝石 安山岩(写真-1・左)であった。また,安山岩砕石には 変質作用を受けた輝石やモンモリロナイトが含有されて おり,スメクタイト化が進んでいた。一方,山砂は関東 地方で広く使用されているものであり,軽質流紋岩(写 真 - 1・中) やチャート, 変質砂岩 (写真 - 1・右) など が混入していた。それらの中で,ガラス質に富んだ軽質 流紋岩にはアルカリシリカ反応性が認められた。なお、 この山砂は化学法(JISA1145)により「無害」と判定さ れたものであるが,反応性の岩種が多少とも含まれてお リ,例えば内在塩分が含まれる配合やアルカリが外部か ら供給される環境で使用する際には, ASR に対する注意 が必要であると考えられた。

3.2 コンクリートの膨張率の経時変化

鉄筋埋設コンクリート試験体の膨張率(鉄筋軸直角方 向)の経時変化を図-3および図-4に示す。

OPC を用いた鉄筋腐食シリーズ(図-3)に関しては, 暴露条件によらず, R₂O=10kg/m³の試験体のみにひび割 れの発生が確認された。しかし,ひび割れの発生時期(海 水中:暴露開始 120日,飛沫帯:暴露開始 1150日)やそ の後のコンクリートの膨張量は,暴露条件により相違し た。このひび割れの発生は,海水中および飛沫帯ともに ASR による膨張によるものと考えられた。これは,前者 では腐食に必要な酸素の供給が十分である飛沫帯でも同 時期に急激な膨張やひび割れが確認されなかったことや, 後者ではひび割れの発生の以前にも鉄筋の軸方向に 0.2%程度の膨張が発生したことから推察された。ASR に よる膨張に関しては、海水中の方が飛沫帯よりも ASR に よる膨張量が大きくなった。この結果は,海水の浸透に より ASR 膨張が促進されるとした竹内ら⁶⁾の報告とも 一致するものであった。また,アルカリ総量規制値以下 の R₂O=2kg/m³, 2.5kg/m³の海水中暴露試験体でも鉄筋直 角方向に膨張が発生した。しかし,R2O=5kg/m3のものに なると,膨張はほとんど発生しなかった。

一方,ASR 抑制効果シリーズ(図-4)に関しては, BB使用試験体(R₂O=10kg/m³)においても,OPC 試験体 と同様に暴露開始時より膨張が発生した。この試験体の ひび割れの発生時期は約160日であり,BBの使用によ るASR 抑制効果が効果的に発揮されることがなかった。



(海水中暴露試験体)

これは BB は活性の高いアルミナ分を多く含むために, OPC と同様に内在塩分を多量に含む条件下ではフリー デル氏塩⁷⁾の生成により細孔溶液のOH⁻イオン濃度が増 加し,ASR が発生する条件が整ったことによると考えら れた。図 - 5 に示す示差走査熱量分析の結果において, OPC とBB でフリーデル氏塩の生成量が同程度であった



写真 - 2 鉄筋 - セメントペースト界面の偏光顕微鏡観察結果(海水中暴露試験体 直交ニコル(鋭敏色検板使用)) (左:(3) R-OPC-5 中:(5) R-BB-5 右:(4) R-OPC-10)



写真-3 両輝石安山岩(An)のASR反応度(海水中暴露試験体 *:反応環あり 単ニコル) (左:(3)R-OPC-5 中:(4)R-OPC-10 右:(6)R-BB-10)

表 - 2	薄片研磨試料による	5 ASR 劣化度の評価	(海水中暴露試験体)
-------	-----------	--------------	------------

	アルカリシリカ反応性の程度								
試験体名	両輝石安山岩砕石						ASR 劣化度		
	反応環	骨材周囲のAS	ひび割れ*1			気泡のゲル充填性	*2		
	*1	小	大	小	大	小	大	*1	
(3)R-0PC-5			()	()	()				I
(4)R-0PC-10		()	()				()		111
(5)R-BB-5			()						-
(6)R-BB-10	()		()						11
*1:反応程度	: 顕:	著 :中程	度 ():	僅か 空欄	:なし				

*2:ASR 劣化度 |||:顕著 ||:中程度 |:僅か -:なし

ことにも示されている。

3.3 鉄筋界面の微視的構造

鉄筋界面の組織の緻密性および水酸化カルシウム (CH)の有無は鉄筋腐食と密接に関係していることが知 られている⁷⁾。偏光顕微鏡による鉄筋-セメントペース ト界面組織の観察結果の一例を写真-2に示す。

R₂O=5kg/m³ 試験体(写真 - 2・左,中)では,いずれ も鉄筋の界面領域おいて水酸化カルシウムの特徴的な層 状組織が観察された。しかし,OPCとBBとではCH層 の緻密度および厚みが相違し,OPC 試験体ではCHの層 厚が 50~380μm で凹凸のある粗な組織であったのに対 して,BB 試験体ではCHの層厚が 25~120μm で均一か つ緻密な組織であった。また,BB 試験体の鉄筋界面の 一部はCH 層が完全に消失していた。

一方, R₂O=10kg/m³試験体の場合, OPC 試験体(写真-2・右)では CH 層が消失し, その部分に錆層が生成していたのに対して, BB 試験体では錆層は生成しておらず, 30~70μm 程度の CH 層の存在が確認された。この

BB 使用に伴う CH の消失や, R₂O の増加に伴う ASR の 活発化による CH の減少は,図-5 に示す示差走査熱量 分析の結果にも示されている。これらの結果より, Page ら⁸⁾の報告にあるように,鉄筋界面に存在する水酸化カ ルシウム層の消失と錆層の形成が ASR と海水の作用を 受けるコンクリート中の鉄筋腐食の進行にも重要な役割 を果たしていると推察された。

3.4 安山岩砕石の ASR 反応の進行度

コンクリート断片の偏光顕微鏡観察により各種条件 下における安山岩砕石の ASR の進行度を比較検討した。 それらの観察結果の一例を写真 - 3 に, ASR の進行度の 評価結果を表 - 2 に示す。なお,偏光顕微鏡観察により 山砂中の流紋岩粒子の一部にも軽微な ASR の痕跡が確 認されたが 膨張圧を発生させる量の ASR ゲルの生成は 観察されず, ASR 膨張に与える影響は無視できるものと 考えて,安山岩砕石のみの評価とした。

ASR 抑制効果シリーズに関しては R₂O=10kg/m³の BB 試験体でも, OPC 試験体と同様に安山岩砕石に ASR の 痕跡が明確に確認された。しかし, OPC 試験体と比較す ると, BB 試験体は安山岩砕石の反応環の有無や骨材周 囲のひび割れの程度(ひび割れ幅やひび割れ数)は大き く低減されていた。ひび割れ幅は OPC 試験体の骨材内部 で最大 200µm 程度, セメントペースト部で最大 170µm 程度であったのに対し,BB 試験体では骨材内部とセメ ントペースト部ともに最大 60µm 程度であった。このよ うな傾向は ASR の発生が軽微であった R₂O=5kg/m³の BB 試験体でも同様であった。すなわち,多量の内在塩 分が存在する場合にはスラグ置換率43%程度のBBの使 用によって ASR を完全に抑制することはできないが, OPC と比較して反応性骨材の ASR の発生レベルをかな り抑制できると考えられた。また, R₂O=10kg/m³の OPC および BB 試験体の骨材の反応環とひび割れの観察結果 は, Ichikawa ら⁹⁾が提案する骨材の反応環を考慮した ASR の発生モデルと類似していた。この発生モデルは, シリケートイオンが骨材内部に蓄積され,かつ外部から アルカリイオンが浸透することで反応が継続し,アルカ リシリケートとCa²⁺の反応によって反応環が生成される とするものである。このモデルは Chatteji¹⁰⁾が説明する ASR 膨張に果たす CH の役割とも関係しており,興味深 いものと考えられた。

3.5 コンクリート中の塩化物イオン量と鉄筋腐食量 コンクリート中の塩化物イオン量の分布を図-6 に示 す。鉄筋位置(かぶり 2cm)での塩化物イオン量はすべ ての試験体で腐食発生限界量を大きく超えていた。

OPC 試験体の初期混入 R2O 量と鉄筋の腐食減量 ,腐食 面積率の関係を図 - 7 および図 - 8 に 暴露試験終了後の 鉄筋の腐食状況を写真 - 4 に示す。ひび割れが確認され た R₂O=10kg/m³の試験体では,ひび割れを通して海水お よび酸素が鉄筋に直接作用したことにより、腐食が進行 したものと考えられた。しかし、R2O=5kg/m3の試験体で は鉄筋位置において塩化物イオン量が多く存在していた にも関わらず,暴露条件によらず鉄筋腐食がそれほど顕 著ではなく,とくに海水中暴露のものは鉄筋腐食が大き く抑制されていた。このような鉄筋腐食の抑制効果は, Kawamura ら¹⁾が指摘するように,鉄筋周囲のASR ゲル による緩衝作用が効果的に寄与しているものと考えられ た。すなわち、鉄筋界面の偏光顕微鏡観察の結果を考慮 すると、鉄筋腐食から保護する役割のある ASR ゲルによ る緩衝作用は,鉄筋界面の水酸化カルシウム層の消失と も密接に関係していると推察された。この ASR ゲルによ る鉄筋腐食の抑制効果は以下の3つの結果から実験的に 検証された。(1)アルカリ量(NaCl添加)の増加に伴っ て、Cl⁻の増加とASRの発生によるOH⁻の減少などから 細孔溶液の Cl⁻/OH⁻比は大きくなり,より腐食しやすい 状態になると考えられたが,実際にはR2O=5kg/m³の腐



図 - 8 等価アルカリ量と鉄筋の腐食面積率の関係

食は R₂O=2.5kg/m³以下と比べて軽微であった。(2)反応 性骨材と非反応性骨材の比較では,とくに飛沫帯に暴露 した R₂O=5kg/m³の試験体において非反応性骨材の腐食 面積率が26.8%であったのに対し,反応性骨材では14.8% と大きく低減されていた。(3)安山岩砕石のASRの進行 度に関して,とくに海水中に暴露した R₂O=5kg/m³ 試験 体においては偏光顕微鏡観察によりASR に伴う膨張が 確認されたが,骨材周囲およびセメントペーストのひび 割れはほとんどがASR ゲルにより充填されていた。

鉄筋腐食性状に関しては,海水中および飛沫帯の暴露 条件により相違していた。すなわち,海水中暴露試験体 では,酸素が供給されないので,ASRによってひび割れ



写真 - 4 鉄筋の腐食状況 (暴露面側 左:海水中 右:飛沫帯 上から(1)R-OPC-2~(4)R-OPC-10,(7)NR-OPC-5)

が発生した試験体(R₂O=10kg/m³)でも鉄筋の暴露面側 は錆びていたが,その裏側は腐食が抑制されていた。一 方,飛沫帯暴露試験体では,酸素の供給が容易であるた め,鉄筋の腐食が顕著であり,鉄筋の暴露面側と背面側 にほぼ同程度の腐食が発生していた。全体的な傾向とし て,前者は断面欠損を伴う腐食(孔食)が顕著であった のに対し,後者は表面的な腐食であると言えた。また, ASR の発生に伴う鉄筋腐食の抑制効果は,表面的な腐食 である飛沫帯より断面欠損を伴う腐食が顕著となる海水 中ほど明確であり,またその効果は約6年におよぶ実海 洋環境下における長期暴露試験後においても確認された。

4.まとめ

反応性骨材を使用した鉄筋埋設コンクリート試験体 の実海洋環境下における長期暴露試験により以下の結果 が得られた。

鉄筋腐食シリーズに関して

- (1) R₂O=5kg/m³の試験体では暴露環境条件に関わらず, 鉄筋腐食の抑制効果が確認され,鉄筋周囲のASRゲルによる緩衝作用が効果的に寄与していると考えられた。この腐食抑制効果は,表面的な腐食である飛沫帯より断面欠損を伴う腐食が顕著となる海水中ほど明確であり,またその効果は約6年におよぶ長期暴露試験後においても確認された。
- (2) 偏光顕微鏡観察の結果より, ASR ゲルによる緩衝作 用は鉄筋界面に存在する水酸化カルシウム層および 錆層の存在とも密接に関係しており, ASR と海水の 作用を受けるコンクリート中の鉄筋腐食の進行に重 要な役割を果たしていることが確認された。

ASR 抑制効果シリーズに関して

- (3) 多量の内在塩分が存在する場合には、スラグ置換率 43%の BB の使用によっても ASR を完全に抑制する ことはできなかった。しかし、偏光顕微鏡観察で安 山岩砕石の ASR 反応の進行度を評価した結果、OPC と比較して反応環の有無や骨材周囲のひび割れの程 度は大きく低減されていることが確認できた。
- (4) R₂O=10kg/m³の試験体での反応性骨材の反応環とひび割れの観察結果は, Ichikawa らが提案する骨材の反応環を考慮した ASR の発生モデルと類似していた。

参考文献

- M.Kawamura, D.Shinghal and Y.Tsuji : Effects of ASR on corrosion of reinforcement in concrete under saline environment, Proceedings of East Asia Alkali-Aggregate Reaction Seminar, Tottori, pp.179-190, 1997.
- 2) 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
- 古賀裕久,渡辺博志,中村英佑:コンクリート中に 外部から侵入するナトリウムイオン量についての 調査結果,日本材料学会・コンクリート構造物の補 修,補強,アップグレード論文報告集,第7巻,pp.1-6, 2007.10
- 4) 羽渕貴士,濱田洋志,鳥居和之:海洋環境において ASR を生じたコンクリート中の鉄筋の腐食性状に 関する検討,日本材料学会,コンクリート構造物の 補修,補強,アップグレード論文報告集,第5巻, pp.45-50,2005.10
- 5) 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
- 6) 竹内勝信,川村満紀,鳥居和之,谷川伸:自然環境
 下に暴露したコンクリートのアルカリシリカ反応
 による膨張とひび割れ,コンクリート工学論文集, 第6巻第1号, pp.38-46,1995
- 7) 川村満紀,S.チャタジー:コンクリートの材料科学, 森北出版, pp.88-89, pp.176-207, 2002
- Page,C.L. : Mechanism of corrosion protection in reinforced concrete marine structures, Nature, Vol.258, pp.514 -515, 1975
- T.Ichikawa and M.Miura : Modified model of alkali-silica reaction, Cement and Concrete Research, Vol.37, pp.1291-1297, 2007
- S.Chatteji : Mechanism of alkali-silica reaction and expansion, Proceeding of the 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, pp.101-105, 1989