論文　塩害と ASR の複合劣化機構と電気化学的補修に関する検討

櫛田　淳二[*1]・上田　隆雄[*2]・塚越　雅幸[*3]・七澤　章[*4]

要旨：コンクリート構造物が塩害と ASR の複合劣化作用を受ける場合，環境温度の影響により，劣化機構が大きく変化するものと考えられる。本研究では，保管温度を 20℃から 40℃まで変化させたときの，コンクリートの膨張挙動と鉄筋腐食挙動の変化について実験的に検討した。この結果，30℃や 40℃で保管した場合には，ASR の進行が早いものの，膨張収束後のひび割れ閉塞効果や，アルカリシリカゲルによる防食効果が期待できる可能性があることが分かった。また，このような複合劣化対策として，種々のリチウム塩溶液を電解液とする電気化学的補修を試みた結果，温度が Li^+の浸透に与える影響が大きいことが分かった。

キーワード：環境温度，塩害，ASR，電気化学的モニタリング，リチウム，電気化学的浸透

1. はじめに

塩害と ASR はそれぞれ単独で深刻なコンクリート構造物の劣化形態であるが，これらが複合した劣化現象についても報告されている [1)]。例えば，海洋環境にある構造物では海水中の NaCl により，塩害を促進する Cl^-のみならず，ASR を引き起こす Na^+も多量に供給される。凍結防止剤が多量に散布される寒冷地においても同様の状況が考えられ，このような構造物が反応性骨材を含有する場合，塩害と ASR の複合劣化となる場合がある。ただし，その複合劣化機構は複雑であり，場合によっては，ASR により生成したアルカリシリカゲルが鉄筋周辺に保護被膜を形成するため，鉄筋の腐食は進行しないという指摘もある [2), 3)]。

このように，塩害と ASR の複合劣化機構については不明な点が多いため，著者らは，塩害と ASR の複合劣化状態を模擬した鉄筋コンクリート供試体を作製し，供試体を保管する温度条件を変化させたときの複合劣化機構の変化を，コンクリート膨張率と電気化学的鉄筋防食モニタリングにより検討してきた。既報では，供試体保管期間 160 日までの傾向として，添加アルカリの種類により，ひび割れ性状が異なることや，保管温度 30℃の場合に，ASR 進行に伴う鉄筋腐食の促進傾向が強いことなどを報告した [4)]。本論文では，保管期間が 1 年経過した時点までの劣化状況を報告する。

一方で，塩害と ASR の複合劣化に対する補修工法の選定は極めて難しく，現状では効果的補修工法の確立には至っていない [5)]。著者らは，電気化学的防食工法の電解液から電気化学的にリチウムイオン（Li^+）をコンクリート中に浸透させることを試みてきた [6)]。この手法により，コンクリート中に効率的に Li^+を供給できるとともに，ASR による膨張を抑制できることや，通電時の電解液温度を上げることで，Li^+をはじめとする各種イオンの電気化学的移動が活性化されることも併せて報告してきた [5)]。ただし，適切なリチウム塩や通電条件の選定が課題となっていることから，本研究では，種々のリチウム塩溶液を電解液とした通電による，イオンの移動状況を実験的に検討した。

2. 実験概要

2.1 コンクリート配合，フレッシュ性状および圧縮強度

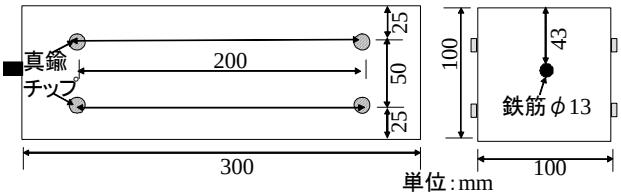
本実験で用いたコンクリートの配合を**表－1** に示す。水セメント比（W/C）は55%で一定とし，想定する劣化機構に応じて 3 種類の配合条件を設定した。すなわち，塩害単独劣化を想定したNCl配合は，非反応性骨材のみを用い，アルカリとしてNaClを添加した。塩害とASRの複合劣化を想定したRCl配合は，反応性骨材を用い，アルカリとしてNaClを添加した。さらに，ASR単独劣化を想定したROH配合は，反応性骨材を用い，アルカリとしてNaOHを添加した。初期混入R_2O量は，厳しい劣化促進状態を想定して10.0 kg/m^{3}となるようにNaClまたはNaOHで調整し，これらのアルカリは練混水に溶解した形でコンクリートに混入した。なお，電気化学的補修を行う供試体は，RCl配合のコンクリートのみとした。

セメントは普通ポルトランドセメント（密度：3.16 g/cm^3，比表面積：3280 cm^2/g，R_2O：0.56%）を用いた。非反応性細骨材 S1 は，徳島県鳴門市撫養町産砕砂（表乾密度：2.56 g/cm^3，F.M.：2.79），反応性細骨材 S2 は，北海道産安山岩砕砂（表乾密度 2.56 g/cm^3，アルカリ濃度減少量 Rc：135 mmol/l，溶解シリカ量 Sc：778 mmol/l）を用い，S1：S2 は 3：7 でペシマム混合した。非反応性

*1 徳島大学大学院　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　ソシオテクノサイエンス研究部エコシステムデザイン部門教授　工博　(正会員)
*3 徳島大学大学院　ソシオテクノサイエンス研究部エコシステムデザイン部門助教　工博　(正会員)
*4 電気化学工業（株）青海工場　無機材料研究部　(正会員)

表－１　コンクリートの配合

配合名	W/C (%)	s/a (%)	スランプ (cm)	空気量 (%)	28 日圧縮強度 (N/mm^2)	単位量 (kg/m^3)							
						C	W	S1	S2	G1	G2	NaCl	NaOH
NCl	55	48	15	6.5	32.6	338	186	832	－	871	－	15.1	－
RCl	55	48	18	7	27.0	338	186	250	591	261	641	15.1	
ROH	55	48	3	6	20.1	338	186	250	591	261	641	－	10.3



図－１　鉄筋コンクリート供試体

粗骨材 G1 は, 鳴門市撫養町産砕石（表乾密度 2.55 g/cm^3, Gmax：15 mm）反応性粗骨材 G2 は，北海道産安山岩砕石（表乾密度 2.68 g/cm^3，Gmax：15 mm）を用い，細骨材同様 G1：G2 は３：７でペシマム混合した。なお，すべての配合に AE 減水剤を 1.5kg/m^3, AE 助剤を 0.02kg/m^3 添加した。

コンクリートのフレッシュ性状および材齢 28 日の圧縮強度を**表－１**に示す。これによると，初期添加アルカリとして NaOH を用いた供試体は, NaCl を添加した場合よりもスランプが著しく小さく，圧縮強度も小さくなっている。これは NaOH がセメントの急結により水和反応を阻害した[7]ことが原因と考えられる。

2.2 供試体の作製および養生

本研究で作製した供試体は，**図－１**に示すように，100×100×300 mm の角柱コンクリートの正方形断面中央部分に丸鋼φ13mm（SR235）を 1 本配置したものとした。これらの供試体は，打設翌日に脱型し，20℃の恒温室中で封緘養生を行った。

複合劣化機構検討用供試体は, 14 日間の封緘養生終了後，**図－１**に示すように，コンタクトゲージ用の真鍮チップを側面 2 面に 4 個ずつ貼付し，膨張測定は供試体長手方向に基長 200 mm で測定することとした。真鍮チップを貼り付けた供試体を湿布で包み，ジップ付きのビニール袋に入れて 20, 30, 40℃の恒温室に分けて保管した。

電気化学的補修適用供試体は, 28 日間の封緘養生を行った後に，通電面 1 面を除いて，他の５面についてはエポキシ樹脂を塗布して絶縁処理を行った。エポキシ樹脂塗布後に実施した通電処理は脱塩工法の標準レベルを想定し，陽極材にチタンメッシュ，陰極をコンクリート中の鉄筋として直流電流を供給した。電流密度はコンクリート表面に対して 1.0 A/m^2，通電期間は 8 週間とし，供試体を電解液中に浸漬して行った。本研究では，電解液として**表－２**に示す６種類の溶液を用意した。著者らの既往の検討[6]で実績のある, LiOH と Li_2CO_3 に加えて，Li_2SiO_4，$LiNO_3$ と，比較用に $Ca(OH)_2$ を選定した。いずれも比較的容易に入手可能で，有毒性の低いものである。Li 濃度は，難溶性の Li_2CO_3 を除いて，約 3%で一定となるように調整した。通電時の電解液温度は Li^+浸透を促進するために, 30℃を標準レベルとし, $LiNO_3$ 溶液のみ, 40℃の場合も設定した。通電中の温度制御は，棒状のヒーターを電解液中に挿入することで行った。

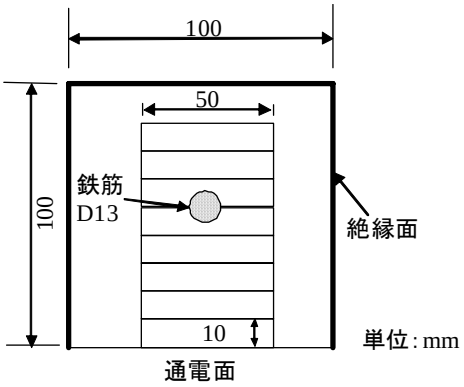
表－２　電解液一覧

溶質名	濃度（%）	Li 濃度（%）	温度（℃）
LiOH	10	3.0	30
Li_2CO_3	1.2（飽和）	0.22	30
Li_2SiO_4	23	2.9	30
$LiNO_3$	30	3.0	30
			40
$Ca(OH)_2$	0.2（飽和）	0	30

2.3 各種試験

各温度で保管した複合劣化機構検討用供試体について，定期的にコンクリート膨張率および，鉄筋腐食に関する電気化学的指標の測定を行った。コンクリート膨張率測定前日にはすべての供試体を 20℃の恒温室に移動し，コンクリートの長さ変化をコンタクトゲージにより測定した。コンクリート膨張率は，養生終了直後の測定値を原点として計算した。また，鉄筋腐食評価指標として，供試体中の鉄筋自然電位，分極抵抗およびコンクリート抵抗も併せて測定を行った。測定に用いた照合電極は飽和 Ag/AgCl 電極, 対極にはチタンメッシュを用いた。分極抵抗は矩形波電流分極法で印加電流 100 μA, 周波数 800 Hz と 0.1 Hz のインピーダンス値の差から求め, コンクリート抵抗は高周波数側（800Hz）のインピーダンス値として求めた。各要因で同一試験を行う供試体は３体ずつ作製した。

電気化学的補修適用供試体の通電処理終了後には，コンクリート中の各種イオン（Cl^-，Na^+，K^+，Li^+）濃度分布を測定した。化学分析時のコンクリート供試体の切断方法を**図－２**に示す。コンクリート中の各イオン濃度測定は，**図－２**に示すように切出した厚さ 10mm のコンク



図－２　化学分析用供試体の切断方法

写真－１　RCl 供試体（20℃保管）

写真－２　RCl 供試体（30℃保管）

写真－３　RCl 供試体（40℃保管）

リートプレート８枚をそれぞれ微粉砕し，0.15 mm のふるいを全通させ，100℃の乾燥器で３時間乾燥させたものを分析試料とした。Cl^-濃度は，JIS A 1154 に準拠した電位差滴定法により全 Cl^-濃度および温水抽出 Cl^-濃度を測定した。その他の陽イオン濃度については，硝酸抽出により作成した試料に対して原子吸光光度計を使用して定量した。

写真－４　ROH 供試体（20℃保管）

写真－５　ROH 供試体（30℃保管）

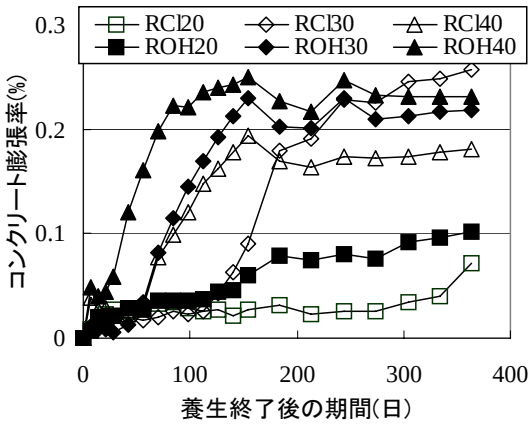
写真－６　ROH 供試体（40℃保管）

3. 供試体の外観状況

養生終了後 1 年経過した時点の複合劣化機構検討用供試体の外観例を**写真－１～写真－６**に示す。各写真は供試体の中の長さ変化を測定した真鍮チップ間部分を拡大して示しており，写真の高さ位置中央付近水平方向に鉄筋が入っている。

写真に示していない NCl 配合の供試体については，保管温度に関わらず，供試体にひび割れは認められなかった。これは，今回作製した供試体のかぶりが 43 mm 程度と比較的大きかったことから，塩害単独劣化による腐食ひび割れがコンクリート表面に表れにくかったためと考えられる。

一方，**写真－１～写真－６**に示したように，反応性骨材を含むすべての供試体にはひび割れが見られた。また，ひび割れの発生形態にはコンクリート配合の影響が強く見られ，ROH 配合では，網目状のひび割れが見られるのに対して，RCl 配合の場合には，鉄筋軸に沿ったひび割れが卓越していることが分かる。これは RCl 配合では ASR によるひび割れに鉄筋腐食の影響が複合されるため，結果として腐食ひび割れが卓越したものと考えられ



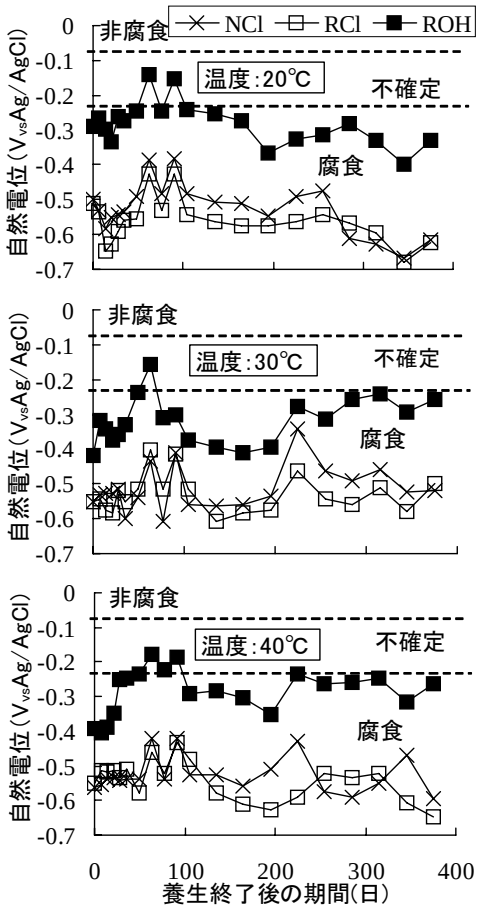
図－３　コンクリート膨張率の経時変化

る。このようなひび割れ形態の傾向は，既報[4]の保管期間 160 日の時点で既に確認されており，１年経過後も大きな変化は認められなかった。ただし，20℃で保管した供試体については，保管期間 160 日の時点では顕著なひび割れなどの目立った外観上の変化は見られなかったのに対して，１年経過後は明確な変状が見られる。RCl 配合は，ひび割れは微細であるが，供試体表面が錆汁により顕著に変色している。ROH 配合の供試体は，隅角部を中心に ASR に起因する網目状のひび割れが見られる。保管温度 30℃の場合には，RCl 配合で既報よりもひび割れ幅が大きくなっているものの，ROH 配合では，既報と同様のひび割れ状況となっている。40℃保管の場合は，30℃保管の場合よりもひび割れ幅が抑制されているようである。このような傾向は保管期間 160 日の場合にも見られたが，この原因として，温度が高く水分の供給が十分であったことから，40℃保管では自己治癒効果によってひび割れが閉塞したものと推測される[8]。

4. コンクリート膨張率の経時変化

複合劣化機構検討用供試体のコンクリート膨張率経時変化を**図－３**に示す。図に示した凡例で，配合名の後の数字は供試体の保管温度を示している。図中の各点は，３体の供試体で測定された膨張率の平均値とした。

これによると，最も早期に膨張を開始したのは 40℃で保管した ROH 配合供試体である。これは，最も ASR の促進に有利な保管条件であるとともに，アルカリとして NaOH を添加しているため，NaCl 添加配合よりもコンクリート中の OH^- 濃度が高くなっていることや，他の配合よりもコンクリートの強度が小さかったことが影響していると考えられる。次に膨張を開始したのは，40℃保管の RCl 供試体および 30℃保管の ROH 供試体となっている。また，そこからさらに遅れて養生終了後 100 日程度から 30℃保管の RCl 供試体の膨張が大きくなっており，１年経過した時点での膨張は最も大きくなっている。



図－４　鉄筋自然電位の経時変化

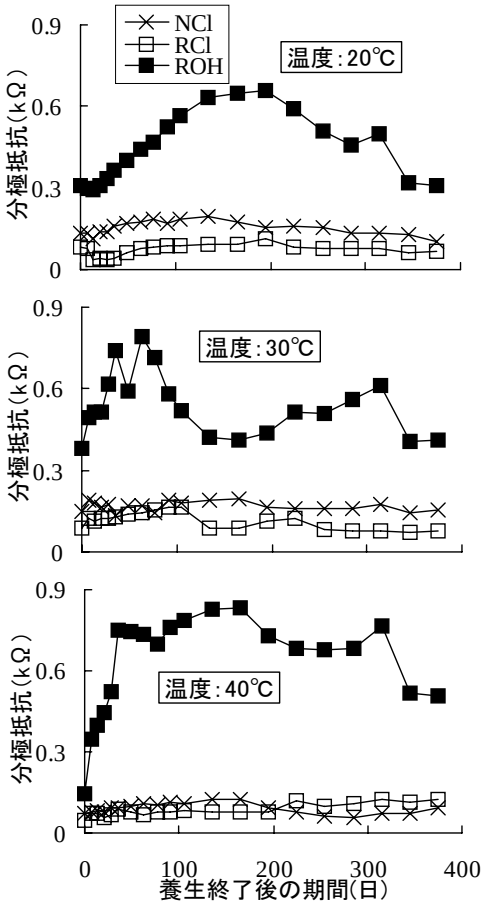
外観上も**写真－２**に示すように，大きなひび割れを呈していた。20℃保管の場合も含めて，膨張速度が小さい場合の方が劣化が長期間にわたって進行するため，最終的な劣化状態が深刻化する場合もあるものと考えられる。

5. 電気化学的鉄筋腐食モニタリング

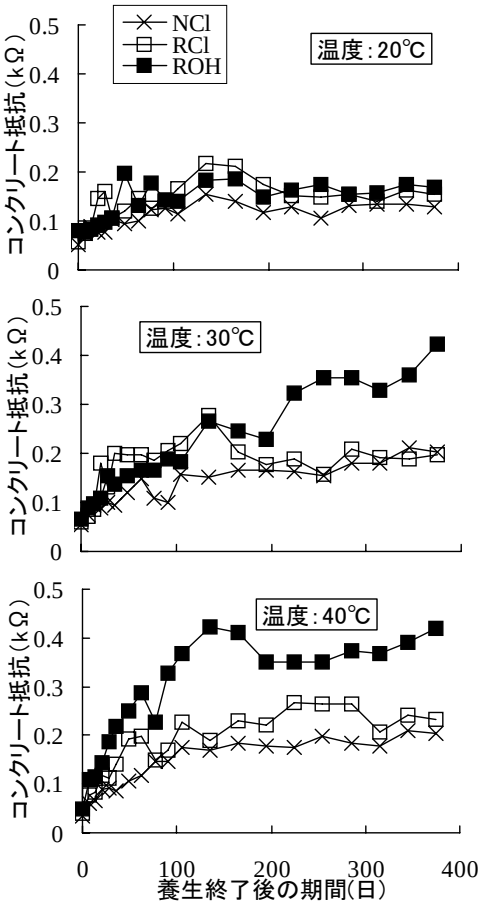
5.1 自然電位

各温度条件で保管した複合劣化機構検討用供試体中鉄筋の自然電位経時変化を**図－４**に示す。なお，図中には参考のため ASTM C876-91 の腐食判定基準を示した。これによると，供試体保管温度に関わらず，アルカリとして NaCl を添加した NCl と RCl 配合の供試体は全体的に腐食領域の卑な電位で推移している。羽渕らは Cl^- 濃度が 3.0 kg/m^3 程度であれば，アルカリシリカゲルの生成により鉄筋の不動態被膜が再生する可能性があることを指摘している[3]が，今回作製した供試体には 9.1 kg/m^3 という，発錆限界を大幅に上回る Cl^- を混入しているため，鉄筋腐食促進効果の方が卓越したものと考えられる。

一方で，ROH 供試体については，Cl^- の影響が無いことから他の供試体よりも貴な電位で推移している。特に 30℃および 40℃で保管した供試体では膨張は大きいものの，長期的に電位が貴変する傾向が見られる。この理



図－５　鉄筋分極抵抗の経時変化



図－６　コンクリート抵抗の経時変化

由として，前述したような自己治癒効果によるひび割れの閉塞や，アルカリシリカゲルの生成による鉄筋腐食環境の改善が考えられる。これに対して，膨張の小さかった 20℃保管の場合は，上述のような効果が小さいためか，ASR の進行に伴って電位が卑変しているようである。

5.2 分極抵抗

各温度条件で保管した供試体中鉄筋の分極抵抗経時変化を**図－５**に示す。これによると，自然電位の測定結果にも見られたように，NCl および RCl 供試体は初期含有 Cl^-の影響で分極抵抗が小さく，腐食速度は大きいことがわかる。30℃保管の RCl 供試体に関しては，保管期間が 160 日頃までは 20℃あるいは 40℃の場合よりも大きな分極抵抗を示していたが，その後ひび割れが拡大したためか，分極抵抗は低下している。逆に 40℃保管の RCl 供試体は，NCl よりも大きな分極抵抗を示している。

一方，ROH 供試体については，保管温度によって分極抵抗の変化傾向が異なるが，いずれの場合も ASR による膨張の増大傾向と分極抵抗の増加傾向が一致している。この現象は，アルカリシリカゲルの生成が腐食速度抑制に寄与していることを示していると言える。いずれの場合も，ひび割れの影響が卓越すると分極抵抗が低下していると考えられるが，40℃保管の場合には，ASR 進行後も分極抵抗値は大きな値を保持しており，自己治癒によるひび割れ閉塞がアルカリシリカゲルによる保護効果を持続させたものと推定される。

5.3 コンクリート抵抗

各温度条件で保管した供試体のコンクリート抵抗経時変化を**図－６**に示す。これによると，全体的な傾向として，ASR 膨張が大きい供試体で大きなコンクリート抵抗値を示している。これらの供試体は，分極抵抗が低下した後も，コンクリート抵抗は低下していないことから，かぶりコンクリートの健全性は大きくは損なわれていないものと考えられる。

6. 通電によるイオンの移動

電気化学的補修適用供試体中における通電後の Cl^-（全塩分），R_2O（$=Na_2O+0.658\ K_2O$）量および Li^+濃度分布を**図－７**に示す。横軸は供試体コンクリート表面からの距離で，0 mm が通電表面となる。また，図中には鉄筋配置場所を示した。なお，通電前のコンクリートにはひび割れは見られなかったが，通電終了後にはすべての供試体に微細なひび割れが観察された。

Cl^-濃度および R_2O 量分布より，電解液種類によらず，通電を行った供試体は，無通電供試体（N）と比較して

Cl^-濃度が低減される脱塩効果が得られるとともに，陰極であるコンクリート中の鉄筋を中心にアルカリの集積が確認できる。リチウム塩種類の影響は比較的小さいが，LiOH 溶液は，かぶり部分の脱塩量がやや低い。この原因として，OH^-の輸率が大きくなった可能性がある。40℃の $LiNO_3$ 溶液は，他の 30℃電解液よりも脱塩効果が大きく，逆にアルカリの集積は抑制されている。これは，Li_2CO_3 溶液で著者らが確認した[6)]傾向と一致している。

図－7の Li^+濃度分布によると，リチウム塩溶液を電解液として通電を行うことで，コンクリート表面付近の Li^+濃度が大きくなっているが，30℃の電解液では，リチウム塩種類によらず，Li^+の浸透深さは 25 mm 程度にとどまっている。これに対して，40℃の $LiNO_3$ 溶液を電解液とした場合には，Li^+の浸透量および浸透深さともに顕著に増大しており，陰極である鉄筋付近まで到達している。著者らの既往の検討[6)]では，Li_2CO_3 溶液を用いて 40℃で通電したところ，鉄筋近傍に Li^+が集積した。ただし，この際には電流密度として 2 A/m^2 を採用しており，今回の実験とは通電条件が異なる。今後は，通電後のコンクリート膨張挙動と併せて，適切な通電条件およびリチウム塩種類の選定を進める必要がある。

7. まとめ

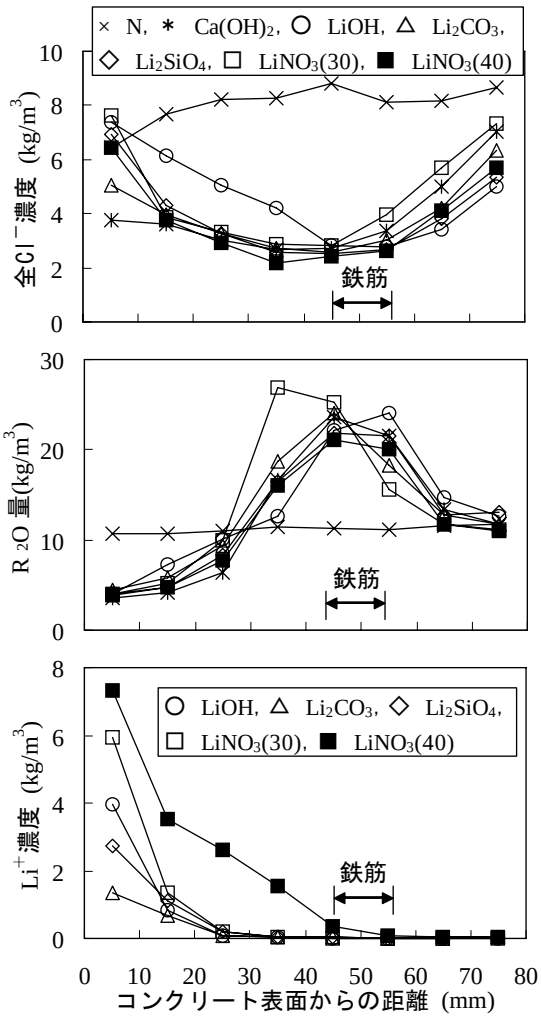
本研究結果をまとめると次のようになる。

(1) 塩害単独劣化供試体では，腐食ひび割れは見られなかったが，塩害と ASR の複合劣化供試体は，鉄筋軸に沿ったひび割れが卓越し，ASR 単独劣化供試体は，網目状のひび割れが形成された。

(2) 20℃で保管した供試体は，ASR の進行は緩やかであるが，ひび割れの導入後は鉄筋腐食傾向が比較的強く，30℃や 40℃で保管した場合には，ASR の進行が早いものの，膨張収束後のひび割れ閉塞効果や，アルカリシリカゲルによる防食効果が期待できる可能性がある。

(3) ひび割れの影響が卓越するまでは，ASR の進行に伴って，コンクリート中鉄筋の分極抵抗およびコンクリート抵抗は増大する傾向を示した。

(4) 電解液温度が 30℃の場合には，リチウム塩種類が通電によるコンクリート中のイオン移動に与える影響は比較的小さかったが，電解液温度が 40℃の $LiNO_3$ 溶液を用いた場合には，他の場合と比べてコンクリート中への Li^+の浸透が顕著に促進された。



図－7　通電後の Cl^-濃度，R_2O 量および Li^+濃度分布

参考文献

1) 久保善司，鳥居和之：アルカリ骨材反応によるコンクリートの劣化損傷事例と最新の補修・補強技術，コンクリート工学，Vol. 40，No. 6，pp. 3-8，2002.6

2) 土木学会:2007 年制定　コンクリート標準示方書[維持管理編]，2007.3

3) 羽渕貴士，辻裕和，鳥居和之：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，コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp. 1017-1022, 2004.7

4) 上田隆雄，松本義章，松坂裕介：温度変化が塩害と ASR の複合劣化機構に与える影響，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，Vol. 11，pp. 457-462，2011.10

5) 日本材料学会 : ASR に配慮した電気化学的防食工法の適用に関するガイドライン（案），2007.11

6) T. Ueda, Y. Baba and A. Nanasawa: Effect of electrochemical penetration of lithium ions on concrete expansion due to ASR，Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.9, No.1, pp. 31-39, 2011.2

7) 中部セメントコンクリート研究会：コンクリート構造物のアルカリ骨材反応，理工学社，1990.11

8) 進藤義勝，宗金昌典，上田隆雄，渡邉　健：フライアッシュコンクリートの自己治癒効果に関する検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.32，No.1，pp. 137-142，2010.7