

論文 ASR と内的塩害の複合劣化における鉄筋の腐食特性およびモルタルのひび割れ性状に関する研究

花田 真里*1・高谷 哲*2・山本 貴士*3・宮川 豊章*4

要旨: アルカリシリカ反応と内的塩害による複合劣化が生じたときの鉄筋腐食, ひび割れの特性を明らかにすることを目的とし, 非反応性骨材, 非反応性骨材+反応性骨材でアルカリ総量, 塩化物イオン量を調整したモルタルを作製し, 電気化学的測定およびひび割れ観察を行った。その結果, 非反応性モルタルでは腐食の傾向は塩化物イオン量に依存し, アルカリ総量の影響は見られなかった。反応性モルタルではアルカリ総量 8.0kg/m^3 の供試体でアルカリシリカ反応に起因するひび割れが発生したが, 内在する塩化物イオン量により, ひび割れ性状が変化することが明らかとなった。

キーワード: 内的塩害, ASR, 複合劣化, ひび割れ

1. はじめに

近年, アルカリシリカ反応 (以下 ASR) と塩害の複合劣化の事例が報告されているが, 複合劣化のメカニズム, 詳細な劣化原因, 被害状況に関しては不明な点が多く, それぞれ単独の劣化に対する維持管理方法を適用しているのが現状である。

塩害は, 塩化物イオンの作用により鉄筋腐食が加速される劣化現象であるが, 海砂の使用などによりコンクリートの打設時に塩化物イオンが含まれている場合 (内的塩害) と沿岸地域における飛来塩分の浸透や積雪地域における凍結防止剤の散布などにより建造物の供用期間中に周辺環境から塩化物イオンが侵入する場合 (外的塩害) では, 鉄筋に与える影響が異なると考えられる。本実験では, 内的塩害の危険性の高い建造物を想定し, ASR と内的塩害の複合劣化について, 鉄筋の腐食特性, コンクリートのひび割れ性状を明らかにすることを目的とした。ASR が発生するような高アルカリ環境下においては, 細孔溶液の pH は高く保たれ, 鉄筋の不動態化が起こり, 鉄筋は腐食しにくいとも考えられることから, 反応性骨材を含まない非反応性モルタルで, アルカリ総量と塩化物イオン量の違いによる腐食特性も合わせて検討した。なお, 本論文では, ASR ひび割れからの塩化物イオンの侵入により, 鉄筋腐食が促進される現象 (ASR と外的塩害の複合劣化) については扱っていない。

2. 実験概要

2.1 実験要因

実験要因は, 反応性骨材の有無 (2 パターン), アルカリ総量 (3 パターン), 塩化物イオン量 (6 パターン) と

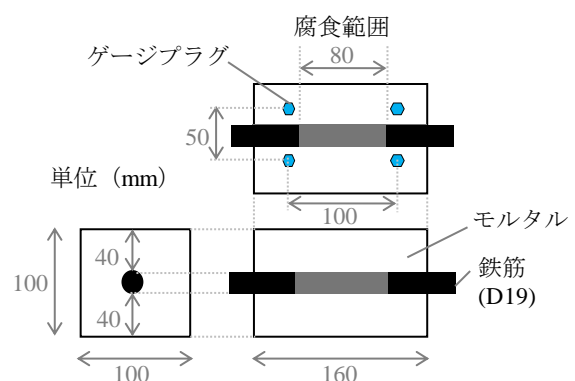


図-1 供試体

し, これらを組み合わせて 36 パターンを設定した。アルカリ総量は, R_2O 換算で 2.7 (セメント由来), 4.0, 8.0kg/m^3 とし, 水酸化ナトリウムを添加して調整した。塩化物イオン量は, 0.056 (セメント由来), 0.60, 1.2, 3.2, 6.8, 15kg/m^3 とし, 塩化カルシウムを添加して調整した。

2.2 供試体

供試体概要を図-1 に示す。供試体は $100 \times 100 \times 160\text{mm}$ の角柱供試体で, 断面中央にみがき異形鉄筋 D19 を一本配置した。かぶりは約 40mm である。鉄筋の中央 80mm を腐食範囲とし, 腐食させない部分についてはブチルゴムテープ, ビニルテープ, エポキシ樹脂により防食処理を行った。非反応性モルタルについては, 鉄筋端部に電気化学的測定用リード線を取り付けた。反応性モルタルについては, 膨張量測定のために, 鉄筋軸方向に 100mm, 鉄筋軸直角方向に 50mm 間隔で, 打設時にゲージプラグを埋め込んだ。このような供試体を各要因 3 体ずつ作製した。また, 供試体の作成と同時に, 強度試験,

*1 京都大学大学院 工学研究科 修士課程 (学生会員)

*2 京都大学大学院 工学研究科 助教 博士(工学) (正会員)

*3 京都大学大学院 工学研究科 准教授 博士(工学) (正会員)

*4 京都大学大学院 工学研究科 教授 工学博士 (正会員)

細孔溶液分析用のモルタルバー（40×40×160mm）も作製した。

供試体は脱型後1週間の水中養生を行い、非反応性モルタルについては、20℃、40%RHの室内環境下に置いた。反応性モルタルについては、2日間乾燥（20℃、40%RH）、5日間湿潤（40℃、95%RH）の繰り返し環境下に置いた。

本論文では、供試体名を「使用骨材（非反 or 反）－アルカリ総量（kg/m³）－塩化物イオン量（kg/m³）」と表示することとする。

2.3 配合

単位セメント量を 508kg/m³（早強セメントを使用）、水セメント比 0.50、砂セメント比 3.0 とした。水酸化ナトリウム、塩化カルシウムについては、練り混ぜ水に溶解し、混入した。非反応性モルタルの作製には、非反応性骨材のみを使用し、反応性モルタルについては、非反応性骨材と反応性骨材を体積比 1:1 の割合で使用した。本実験で用いた反応性骨材は、ASTM C 1260 によるアルカリシリカ反応性試験で有害であると判定されているものであり、シリカ鉱物としてトリディマイトとクリストバライトを含む。

2.4 実験項目

非反応性モルタルについては、電気化学的測定（自然電位、分極抵抗）を行った。測定には飽和銀塩化銀照合電極を使用した。また、塩害に起因するひび割れの観察も行った。

反応性モルタルについては、モルタル表面に ASR ひび割れが生じるため、電気化学的測定は行わなかった。定期的にコンタクトゲージ法による膨張量の測定、ひび割れの観察を行い、材齢 8 ヶ月時点での供試体表面の写真をもとに、ひび割れ幅、ひび割れ総延長などを算出した。

また、材齢 8 ヶ月時点で細孔溶液の抽出を行い、塩化物イオン量と水酸化物イオン量の測定を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 非反応性モルタル（内的塩害の検討）

3.1.1 自然電位および分極抵抗の経時変化

まず、自然電位、分極抵抗の経時変化を図-2、図-3に示す。塩化物イオン量 0.60、1.2 kg/m³については、0.056kg/m³と同様の傾向であったため、省略している。また、3～7 ヶ月目の自然電位は、機器の故障により測定できていない。

自然電位の測定結果を見ると、自然電位の値にはアルカリ総量の違いよりも塩化物イオン量の違いが顕著に表れているようである。そして、10 ヶ月目には、塩化物イオン量 15kg/m³のみが ASTM C 876 の基準による不確定域（-80～-230mV）にあり、塩化物イオン量 6.8kg/m³以下は非腐食域（-80mV 以上）にある。

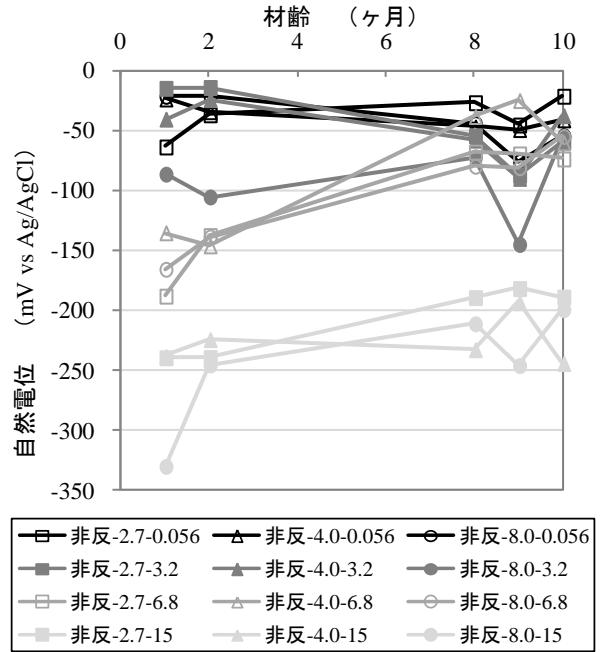


図-2 自然電位の経時変化

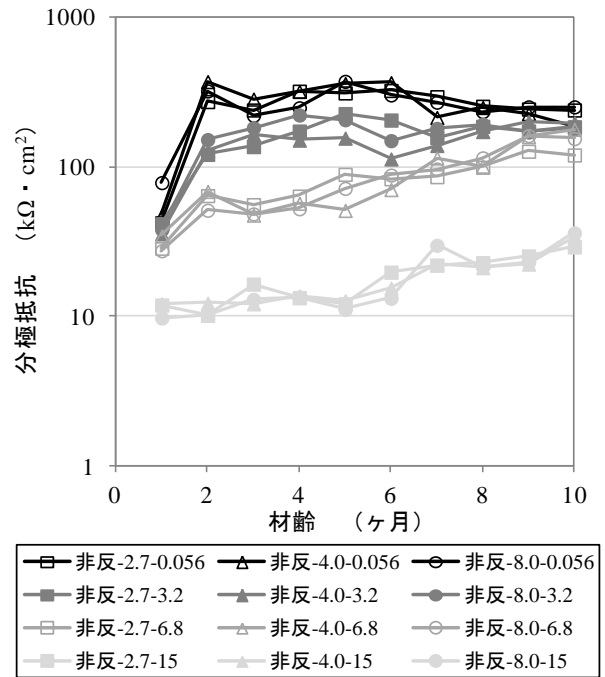


図-3 分極抵抗の経時変化

続いて分極抵抗については、塩化物イオン量の少ないものほど値は大きく、腐食速度が小さい傾向にある。塩化物イオン量が最大の 15 kg/m³の供試体のみが CEB の基準で高い腐食速度とされる 26kΩ・cm²を下回っており、腐食が進行していると推察される。中程度の腐食速度とされる 26～130kΩ・cm²に該当するのが塩化物イオン量 6.8kg/m³であり、塩化物イオン量 3.2 kg/m³以下は不動態域（130 kΩ・cm²以上）にあり、ほとんど腐食していないと考えられる。

これらの測定結果を用いて、以下、アルカリ総量や塩化物イオン量の影響について、さらに詳細に考察を行うこととする。

(1) アルカリ総量の比較

まず、自然電位の経時変化（図-2）について、アルカリ総量の違いを考える。しかし、自然電位の経時変化を見る限りでは、アルカリ総量の違いによる明確な差は見られず、傾向があるとは言い難い。図-4には、細孔溶液中の水酸化物イオン量の分析結果を示しているが、アルカリ総量と水酸化物イオン量との間に明確な相関関係は見られない。本実験では塩化カルシウムで塩化物イオン量を調整した供試体に対して水酸化ナトリウムを用いて pH 調整をしている。塩化カルシウムと水酸化ナトリウムを混ぜると、溶解度の低い水酸化カルシウムが生成する可能性がある。そこで、別途水溶液実験を行い、塩化物イオン量とアルカリ量をそれぞれ塩化カルシウム、水酸化ナトリウムで調整し、pH 測定を行った。その結果を表-1に示す。表を見ると、塩化カルシウムを添加しない場合には pH は理論値に近い値が得られているが、塩化カルシウムを添加すると、pH が理論値よりも小さくなっていることが分かる。また、塩化カルシウムを混入した水溶液では白色沈殿が生成し、水酸化カルシウムの生成が確認された。以上より、塩化カルシウムと水酸化ナトリウムを混入した供試体では、水酸化カルシウムが生成し、大きな pH の上昇が見られなかったと推察される。

(2) 塩化物イオン量の比較

図-2、図-3を見ると、塩化物イオン量による違いは、アルカリ総量による違いよりも明瞭に表れているようである。まず、自然電位については、塩化物イオン量 15kg/m^3 の供試体が他に比べて卓となり、前述の通り、不確定域にある。 6.8kg/m^3 以下の混入量では、ほとんど腐食がないとされる -80mV を多くが上回り、腐食は開始していないと考えられる。分極抵抗の経時変化を見ると、塩化物イオン量が多いほど分極抵抗は小さく、腐食速度が大きくなっている。特に、 15kg/m^3 は高い腐食速度の範囲 ($26\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下) にあり、自然電位の評価と合わせると、腐食が進行している可能性が高いと考えられる。また、中程度の腐食速度 ($26 \sim 130 \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) を示す 6.8kg/m^3 は、自然電位では非腐食域にあるが、塩化物イオン量 3.2kg/m^3 以下のものよりも分極抵抗が小さく保たれている。しかし、塩化物イオンが 6.8kg/m^3 混入された状態であっても、材齢 1 年程度では腐食可能性は低いという測定結果であり、腐食が進行していない可能性が高い。すなわち、コンクリートの内部環境は、鉄筋腐食に対して抵抗性が高いものであることを裏付ける結果となった。

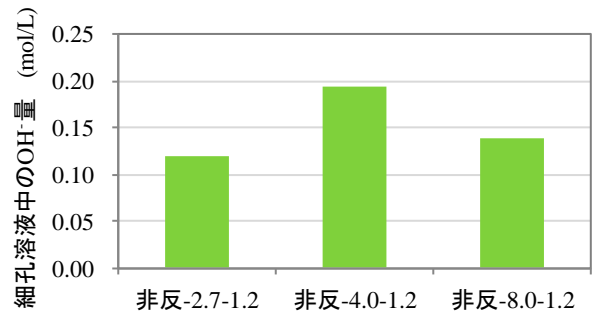


図-4 細孔溶液中の水酸化物イオン量
(塩化物イオン量 1.2kg/m^3 、材齢 8 ヶ月)

表-1 水溶液実験の pH

		塩化物イオン添加			塩化物イオン無添加		
Na ₂ O		2.7	4.0	8.0	2.7	4.0	8.0
Cl		1.2	1.2	1.2	0	0	0
pH	実測値	12.86	12.98	13.16	13.03	13.15	13.36
	計算値	12.94	13.10	13.41	12.94	13.10	13.41

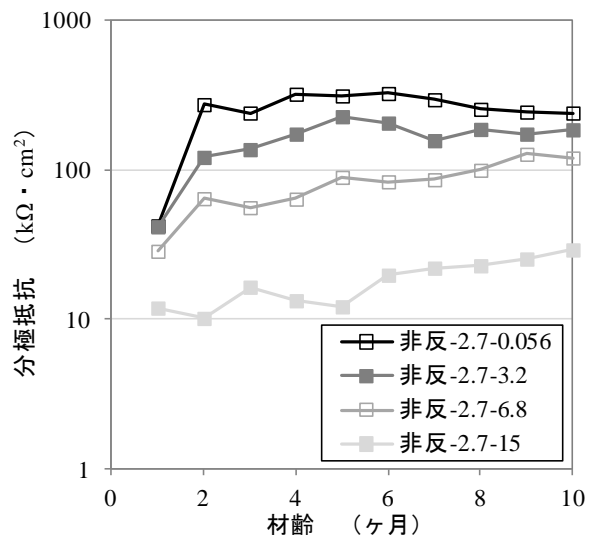


図-5 分極抵抗の経時変化（アルカリ総量 2.7kg/m^3 ）

さらに図-5に、塩化物イオン量の影響を比較するために、アルカリ総量 2.7kg/m^3 とした場合の分極抵抗の経時変化を示す。塩化物イオンが 0.056kg/m^3 では、1ヶ月目から2ヶ月目にかけて大きな傾きで、分極抵抗が上昇しているが、塩化物イオン量が $3.2, 6.8, 15\text{kg/m}^3$ のグラフでは、塩化物イオン量が増えるにつれて、この傾きが緩やかになっている。1年を通して見ると、塩化物イオン量が多いものは、1ヶ月～2ヶ月目の上昇は小さいものの、その後も徐々に上昇が見られる。塩化物イオンを 15kg/m^3 混入したものでも、半年を過ぎたころからは継続的に分極抵抗は上昇した。このことより、塩化物イオンの混入量が多い場合には、分極抵抗の回復が遅れるとも言える。塩化物イオンの混入により、打設後、鉄筋表面が安定化するまでの間に塩化物イオンが存在し、鉄筋

表面の安定化が妨げられた可能性がある。

3.1.2 分極特性

図-6 に材齢 8 ヶ月時点での自然電位と腐食電流密度の関係を示す。腐食電流密度は、分極抵抗の測定値をもとに以下の式(1)により算出した。

$$I_{\text{corr}} = \frac{K}{R_p} \times 10^6 \quad (1)$$

ただし、 I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$): 腐食電流密度, K (V): 比例定数 (=0.026), R_p ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$): 分極抵抗としている。

図-6 に表示された各要因の測定値は、アノード分極曲線とカソード分極曲線との交点と考えることができる。右肩下がりに並んでいる点を近似的に結ぶとカソード分極曲線となる。多少のばらつきはあるが、アルカリ総量や塩化物イオン量の違いによるカソード曲線の傾きの変化は小さいと考えられる。この測定値の範囲内でカソード曲線を直線近似すると、図-7 のような形になる。

一方、アノード分極曲線については、塩化物イオン量の影響を強く受けていると考えられる。塩化物イオン量の増加に従い、自然電位は卑に、分極抵抗は小さく(腐食電流密度が大きくなる)になっていることを考慮すると、分極曲線はおおよそ図-7 のような形になると考えられる。アノード分極曲線についても、カソード分極曲線と同様に直線と仮定し、腐食電流密度 $0.001 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、自然電位 -730mV の点と測定値を結ぶように引いている。ここで、測定値を結ぶ基準点として設定している腐食電流密度 $0.001 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ は 0 に近い値として採用し、自然電位 -730mV については、Kuhn の提案している防食基準電位 $-850\text{mV vs Cu}/\text{CuSO}_4$ を Ag/AgCl に換算した値である。図-7 を見ると、塩化物イオン量が多いほどアノード分極曲線の傾きは小さくなっている。これは既往の研究で報告されている結果²⁾と同様の傾向であった。

以上の非反応性モルタルの内的塩害に関する結果を踏まえて、内的塩害と ASR の複合劣化について考える。内的塩害においてアルカリ総量の増加は水酸化物イオン量の増加につながらず、鉄筋腐食に影響を与えなかった。しかし、ASR においては、アルカリ総量の増加によりナトリウムイオンなどのアルカリ金属イオンが増加し、ASR の進行に働く可能性がある。ASR が進行してひび割れが発生すると、ひび割れを通じて水や酸素などの腐食因子が侵入する。鉄筋表面への酸素の供給量が増えるとカソード曲線の傾きは緩やかになる³⁾ことから、図-7 におけるアノード分極曲線とカソード分極曲線との交点は、ASR ひび割れの発生により、さらに腐食電流密度が大きくなる方向に移動すると考えられる。したがって、内的塩害単独の劣化が生じた場合よりも、内的塩害と

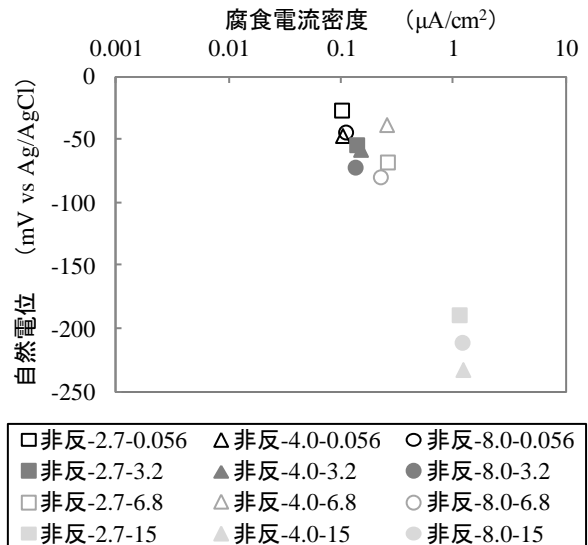


図-6 自然電位と腐食電流密度の関係 (材齢 8 ヶ月)

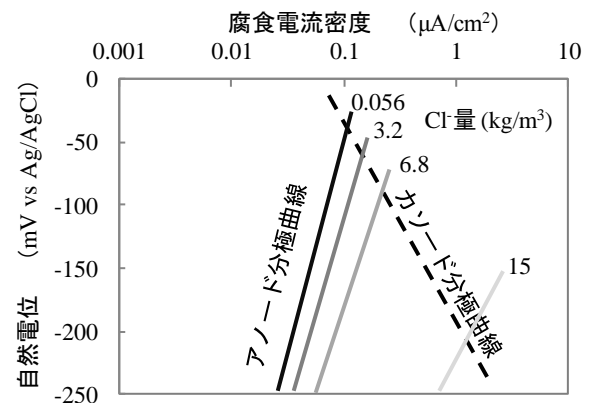


図-7 分極曲線の形態 (材齢 8 ヶ月)

ASR との複合劣化が生じた場合の方が、鉄筋の腐食は加速される可能性があると考えられる。

3.1.3 ひび割れの観察

自然電位や分極抵抗の結果からも分かるように、現時点では鉄筋の腐食量は小さいと考えられ、材齢 1 年現在において、全ての供試体において、塩害による腐食ひび割れは発見されていない。

3.2 反応性モルタル (ASR の検討)

3.2.1 膨張量

アルカリ総量 $8.0\text{kg}/\text{m}^3$ の供試体では、材齢 1 ヶ月頃から膨張量の増加が見られ、3 ヶ月前後でひび割れが入り、8 ヶ月では軸直角方向で $3000 \sim 5000 \mu$ の膨張が見られた。ひび割れの発生と同時に、モルタル表面にはアルカリシリカゲルの溶出も見られた。アルカリ総量 $2.7, 4.0\text{kg}/\text{m}^3$ については、材齢 1 年を過ぎた現在も膨張量が 500μ 以下を推移し、ひび割れの発生は見られず、ASR が大きくは進行していないことから、アルカリ総量の増加が ASR の進行を促進していると言える。

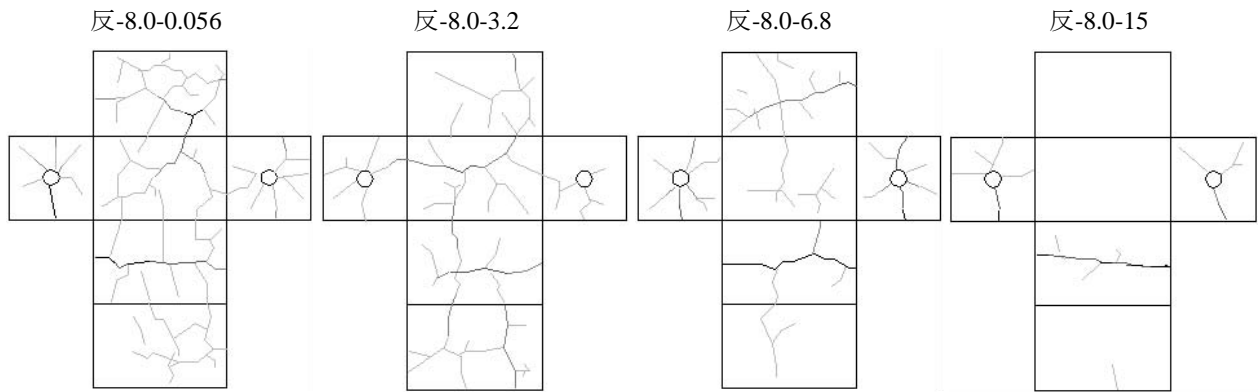


図-8 ひび割れ展開図（材齢 8 ヶ月）

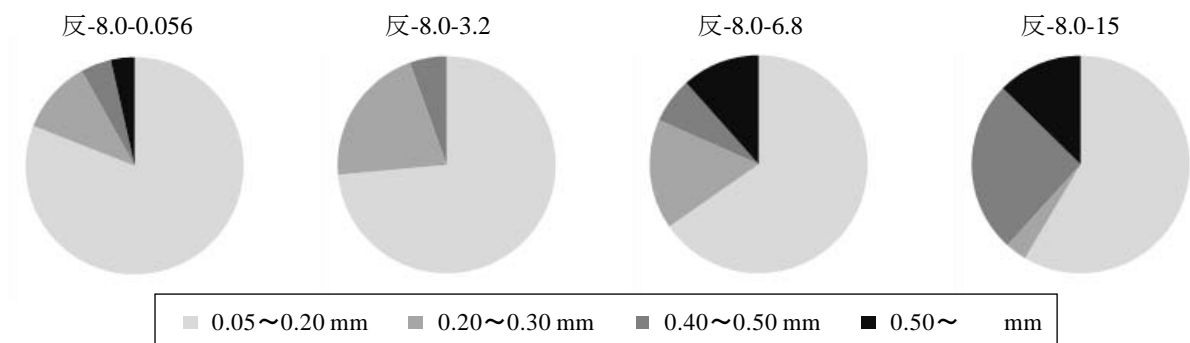


図-9 ひび割れ幅の割合（材齢 8 ヶ月）

3.2.2 ひび割れ性状

アルカリ総量 8.0kg/m^3 の供試体では、ASR ひび割れ発生直後は 0.050mm 程度のひび割れが数本見られる程度であったが、時間の経過とともにひび割れの本数、長さ、幅が増大した。材齢 7 ヶ月目以降は新たなひび割れ発生はほとんどなく、既存のひび割れの幅の拡大が進行した。ひび割れが発生した供試体の中から、材齢 8 ヶ月目のひび割れ状況を図-8、図-9、図-10 に示す。各要因の代表例について、図-8 では供試体の 6 面のひび割れ状況を表す展開図を示し、図-9 ではひび割れ幅ごとに長さ合計を求め、総延長（6 面のひび割れ長さ合計）に占める割合として示している。図-10 には要因ごとにひび割れ総延長を示している。塩化物イオン量 $0.60, 1.2\text{kg/m}^3$ については、 0.056kg/m^3 とほぼ同じ傾向を示したため、紙面の都合上省略する。

ひび割れの展開図を比較すると、塩化物イオン量が少ない供試体ほど、亀甲状のひび割れが数多く入っていることが分かる。塩化物イオン量が増加するにつれて、亀甲状ひび割れが減り、ひび割れ全体に占める軸方向のひび割れの比率が大きくなり、ひび割れ幅も拡大している。特に、塩化物イオン 15kg/m^3 を加えた供試体では、ひび割れがほとんど軸方向のみであった。一方で、塩化物イ

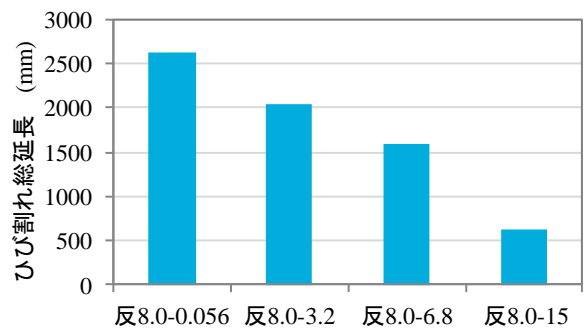


図-10 ひび割れ総延長（材齢 8 ヶ月）

オンの増加とともに、ひび割れ総延長は減少する。このようなひび割れ性状の違いが生じた原因について、以下の2つを考えた。

(1) 塩化物イオンの影響

上田ら⁴⁾は、反応性骨材を使用した ASR 劣化供試体について、アルカリとして水酸化ナトリウムを添加した場合には網目状のひび割れが発生するが、アルカリとして塩化ナトリウムを添加した場合には鉄筋軸に沿ったひび割れが卓越すると報告している。本実験では、アルカリとして作用する水酸化ナトリウムに加えて、塩化カルシウムを添加した供試体において、塩化カルシウム量の

増加に従い、ひび割れ形状が亀甲状から軸方向になる傾向が見られた。このことから、ひび割れ形状に差が生じる原因は、塩化物イオンによる影響である可能性が高いと考えられる。

図-11 にアルカリ総量 8.0 kg/m^3 の場合の細孔溶液中の塩化物イオン量を示す。塩化カルシウムの混入量が多いほど細孔溶液中の塩化物イオン量の増加が見られた。また、非反応性モルタルと反応性モルタルの間には、塩化物イオン量に大きな差が生まれた。この結果から、ASR の進行により細孔溶液中の塩化物イオンの増加が生じる可能性が示された。また、反応性モルタルは乾湿繰り返し環境下に置いており、室温環境下の非反応性モルタルよりも鉄筋腐食に対して厳しい環境である。したがって、アルカリ総量、塩化物イオン量がともに多い供試体では、ASR の発生下において内的塩害による鉄筋腐食が進行し、ひび割れが鉄筋の軸方向に優先的に入ったと考えられる。

(2) 強度の影響

モルタルバーの圧縮試験の結果、塩化物イオン量が $0.056 \sim 3.2 \text{ kg/m}^3$ では 30 N/mm^2 前後の圧縮強度であったが、 6.8 kg/m^3 では 37 N/mm^2 、 15 kg/m^3 では 43 N/mm^2 となり、明らかな強度増加が見られた。かぶり部分の強度が増すことで、アルカリシリカゲルの膨張に対してひび割れ発生時の抵抗力が増し、ひび割れ総延長の減少が生じた可能性がある。既往の研究によると、海水練り、海砂コンクリート（塩化物イオン量 4.5 kg/m^3 程度）では、初期強度、長期強度ともに高く維持され、透水係数も低く緻密性が得られると報告されている⁵⁾。本実験においても、塩化カルシウムの混入により同様の現象が生じ、内部構造の緻密化により強度増加が起こっていると考えられる。

3.3 ASR と内的塩害の複合劣化の進行

非反応性モルタル、反応性モルタルの結果をまとめると、アルカリ総量の増加は、鉄筋腐食に影響を与えず、ASR において劣化進行に働いた。また、塩化物イオン量の増加は、鉄筋腐食に対して腐食速度増大、ASR に対してひび割れ幅の拡大を生じることが分かった。したがって、アルカリ総量、塩化物イオン量の増加は ASR と内的塩害の両方に対して促進要因となる。そして、複合劣化が生じると、(1)ひび割れ幅の増大による劣化因子の侵入、(2)細孔溶液中の塩化物イオン量増加、により、さらに劣化は進行する。このように、ASR と内的塩害は互いに作用しながら、複合劣化を加速させる可能性が高いと考えられる。

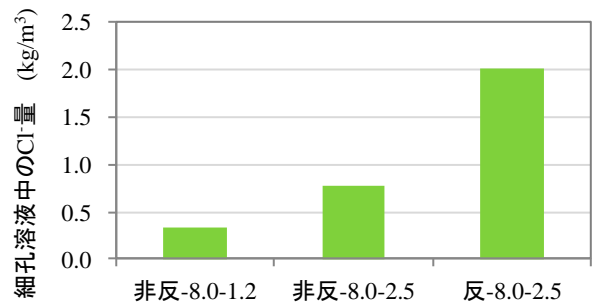


図-11 細孔溶液中の塩化物イオン量
(アルカリ総量 8.0 kg/m^3 、材齢 8 ヶ月)

4. まとめ

本研究で得られた主な結論を以下に示す。

- (1) 非反応性モルタルでは、塩化物イオン量の違いが腐食の進行に影響を与えたが、アルカリ総量による違いは見られなかった。
- (2) 反応性モルタルでは、アルカリ総量の多い要因で ASR 進行が見られた。塩化物イオン量の増加に伴い、ひび割れの形状は亀甲状から軸方向に変化し、ひび割れ総延長は短く、大きなひび割れ幅の割合は増加した。これは、内在塩分による鉄筋腐食への影響に加えて、物理的、化学的要因が複雑に組み合わせられて生じている現象と考えられる。
- (3) アルカリ総量、塩化物イオン量の増加は ASR と内的塩害の促進要因となる。そして、ASR と内的塩害は互いに作用しながら複合劣化を加速させる可能性があると考えられる。

参考文献

- 1) 藤井哲雄：目で見てわかる金属材料の腐食対策，日刊工業新聞社，pp.222-223，2009.3
- 2) 審良義和，山路徹，小林浩之：電気化学的測定による鉄筋腐食と塩化物イオン濃度の関係，コンクリート工学年次論文集，Vol.33，No.1，pp.1133-1138，2011.6
- 3) 清水昭之ほか：コンクリート診断技術 09，日本コンクリート工学協会，pp.42，2009.2
- 4) 上田隆雄，浜田和也，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) 竹田宣典，石関嘉一，青木茂，入矢桂史郎：海水および海砂を使用したコンクリート（人工岩塩層）の開発，コンクリート工学，Vol.49，No.12，pp.17-22，2011.12