論文　フライアッシュと亜硝酸リチウムを用いた断面修復材料の適用性に関する検討

横山　直哉[*1]・上田　隆雄[*3]・高　玉荃[*2]・塚越　雅幸[*4]

要旨：塩害により劣化した鉄筋コンクリートの補修を行う際に一般に用いられる断面修復材であるポリマーセメントモルタルに対して，フライアッシュおよび亜硝酸リチウムを混和した場合の補修効果について，実験的検討を行った。また，塩害と ASR の複合劣化を想定した場合についても併せて検討を行った。この結果，特にフライアッシュと亜硝酸リチウムを併用したポリマーセメントモルタルを用いた場合に，打継部分近傍のマクロセル腐食電流密度が抑制されるとともに，母材コンクリートが反応性骨材を含む場合においても，ASR によるコンクリート膨張を抑制する効果が認められた。

キーワード：断面修復工法，フライアッシュ，亜硝酸リチウム，塩害と ASR の複合劣化，打継供試体

1. はじめに

塩害によるコンクリート中の鉄筋腐食に起因する鉄筋コンクリート構造物の補修を考える際，適用実績の多い工法として断面修復工法が挙げられる。この場合，塩害の劣化因子である塩化物イオン（以下 Cl^-とする）を含むコンクリートを除去するとともに，除去部分に補修材を充填することになるが，補修材としては一般にポリマーセメントモルタル（以下 PCM とする）が用いられる場合が多い。これは，母材コンクリートとの接着性や外部からの Cl^-等の劣化因子の再浸透抵抗性が高いことなどが理由として挙げられる [1)]。

これに対して，母材コンクリートに Cl^-が残存した場合や，補修材と母材コンクリートとの導電性の違いが顕著な場合に，打継部分付近でマクロセル腐食による再劣化が発生しやすいことが指摘されている [1)]。打継部分周辺のマクロセル腐食対策として，補修材に亜硝酸リチウム（以下 $LiNO_2$とする）を添加することが検討 [2)]され，亜硝酸イオンの母材コンクリートへの拡散とともに，マクロセル腐食抑制が可能であることが報告されている [3)]。一方で，セメントを多量に使用する PCM を用いた場合に，硬化収縮に伴い，補修材のひび割れや母材コンクリートからの剥離の可能性があることや，東日本大震災以降の我が国における電力供給を支える火力発電所から副産されるフライアッシュの有効利用が求められている状況を勘案して，本研究では，セメント代替でフライアッシュを混和することで環境にも配慮した断面修復材の適用性について実験的検討を実施することとした。特に本研究では，日本と似た環境条件を有する台湾での実施工も視野に入れ，日本産と台湾産の 2 種類のフライアッシュを用いた断面修復材について検討を行った。

供試体は断面修復部分を模擬した鉄筋コンクリート打継供試体とし，母材コンクリート部分にはあらかじめ塩分を混入した。打継方法としては，打継面が鉄筋鉛直方向になる場合と，鉄筋水平方向になる場合の 2 種類とした。補修材は，普通モルタルまたは PCM にフライアッシュを混和したもの，さらに $LiNO_2$を添加したものを設定した。また，塩害と ASR の複合劣化を想定し，母材コンクリートに反応性骨材を用いたものも作製した。これらの供試体を 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を測定し，補修効果を評価した。

2. 実験概要

2.1 コンクリート配合

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%で一定とし，非反応性骨材を用いた N と反応性骨材を用いた R の 2 配合として，各配合について，初期混入 Cl^-量が 8.0 kg/m^3 となるようにあらかじめ NaCl を練混ぜ水に溶解させて混入した。この場合，R 配合の R_2O 量は 8.8 kg/m^3 となる。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，徳島県阿波市市場町砕砂（表乾密度 : 2.57 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 5 : 5 で混合した。非反応性粗骨材 G1 は，徳島県板野町大坂砕石（表乾密度 2.57 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,

*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 国立台湾科技大学大学院
*4 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)

表－1　コンクリートの配合

配合名	W/C (%)	s/a (%)	G_{max} (mm)	単位量（kg/m³）								
				C	W	S1	S2	G1	G2	NaCl	WRA*	AEA*
N	60	48	15	300	180	820		903		13.2	0.5	0.0095
R	60	50	15	308	185	426	426	438	438	13.2	0.463	0.012

*WRA: AE 減水剤，AEA: AE 剤

表－2　補修材の配合

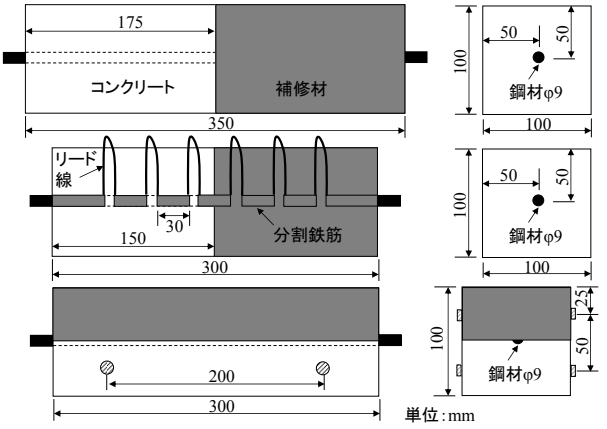
配合名	W/B	P/C	単位量(kg/m³)						
			ドライモルタル			W	Ⅱ種 FA	台湾 FA	40% $LiNO_2$溶液
			C	P	S				
FA(J)	42%	0%	544	－	1120	269	96	－	－
FA(T)		0%	544	－	1120	269	－	91	－
P		7%	1775			238	－	－	－
PFA(J)		7%	1624			256	92	－	－
PFA(T)		7%	1624			256	－	88	－
PFA(J)Li		7%	1624			192	92	－	64
PFA(T)Li		7%	1624			192	－	88	64

表－3　フライアッシュの物性値

種類	密度 (g/cm³)	比表面積 (cm²/g)	ガラス化率(%)	強熱減量 (%)	化学組成（%）						
					SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	Na_2Oeq
Ⅱ種	2.33	3240	71.4	2.80	61.6	22.3	1.91	4.53	0.71	1.41	1.64
台湾産	2.25	2530	75.3	2.82	60.7	20.7	2.71	5.70	1.18	1.24	2.00

Gmax：15 mm）を用い，細骨材同様 G1：G2 は 5：5 で混合した。コンクリートの封緘養生後材齢 28 日圧縮強度は N が 36.9 N/mm² で，R が 35.2 N/mm² であった。

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 7 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，(J)は日本の JIS A 6201 で規定されたⅡ種フライアッシュ，(T)は台湾産のフライアッシュの混和を示す。P は断面修復用の PAE 系ポリマーセメントモルタル（以下 PCM とする）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：ポリマー：細骨材の重量割合を 14：1：29 として各材料の W/B が 42%となるように配合設計した。PFA は P にフライアッシュを混和した配合で，ドライモルタル重量の 8.5%（セメント代替で混和したと考えると 15%内割置換）のフライアッシュを混和している。W/B 計算はⅡ種フライアッシュで行い，台湾産フライアッシュはⅡ種フライアッシュと同体積となるように混和した。2 種類の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。台湾産フライアッシュはⅡ種フライアッシュより密度および比表面積は小さいが，活性度に寄与する CaO 含有率は高い特徴を有する。PFALi は PFA に $LiNO_2$ を添加した配合で，40%$LiNO_2$ 溶液を練混ぜ水置換で混入した。添加量は，母材コンクリートの Cl^- 濃度に対して，練混ぜた NO_2^- の 70%がコンクリートに浸透して NO_2^-/Cl^- モル比が 1.5 となるように決定した。



図－1　打継供試体の概要

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，母材コンクリートN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 380 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 7 つの要素に分割した。各鉄筋にはリード線を接続し，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，このタイプのみ，母材コンクリートで N と R の 2 種類を用いた。R の場合のみ，長さ変化測定用の真鍮チップを貼り付けた。

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することで，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 28 日間の封緘養生を行った。養生終了後，鉄筋突出部を含む供試体端面は，エポキシ樹脂で被覆することで防食処理を行った。

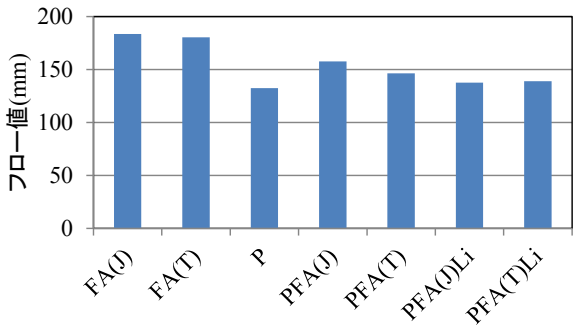
2.3 各種試験

養生が終了した打継供試体は，湿布で包み，ジップ付きのビニール袋に入れて40℃恒温環境で保管しながら，電気化学的鉄筋腐食評価指標の測定と，Rを用いた上下打継供試体の長さ変化測定を定期的に実施した。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。

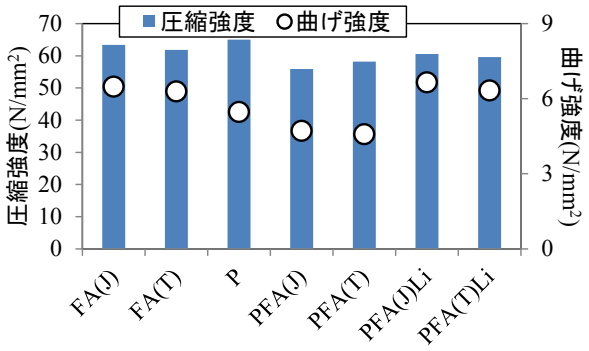
測定項目は，コンクリート中鉄筋の自然電位，分極抵抗，コンクリート抵抗と，分割鉄筋供試体を用いたマクロセル電流量，コンクリートの膨張率とした。電気化学的測定は，矩形波電流分極法で，高低2周波数（800 Hz および0.1 Hz）の矩形波電流の重畳パルスを印加し，両周波数のインピーダンス値の差から分極抵抗を，高周波数側のインピーダンス値からコンクリート抵抗を求めた。なお，今回の印加電流は100μAで一定とした。これらの電気化学的測定に関して，照合電極には飽和Ag/AgCl電極，対極にはチタンメッシュ（20×20 mm）を使用し，左右打継供試体は，打継部分を中心として7 cm の測定間隔で水道水で湿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。マクロセル電流量は，リード線を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。コンクリート膨張率は，40℃保管を開始する直前の測定値を基長として，コンタクトゲージ法により経時的長さ変化を測定した。

3. 補修材のフレッシュ性状および圧縮強度

本研究で用いた各種補修材のモルタルフロー値（JIS R 5201）を**図－2** に，材齢 91 日の圧縮強度（JIS A 1108）



図－2　補修材のモルタルフロー値



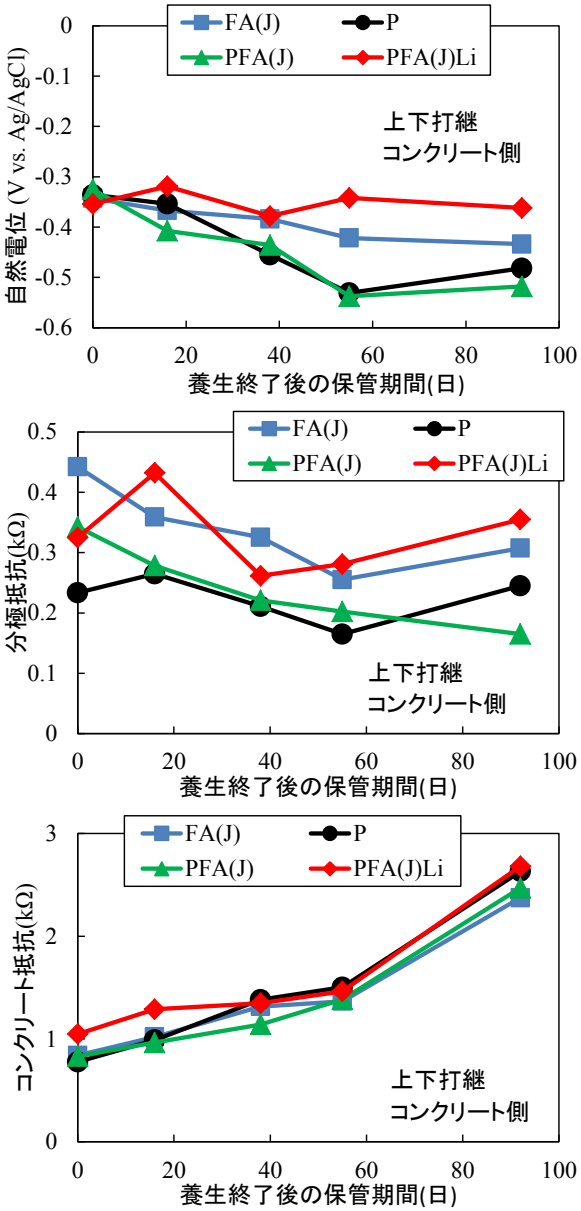
図－3　補修材の圧縮強度および曲げ強度

を**図－3** に示す。**図－2** によると，フライアッシュを混和した普通モルタル FA と比較して，PCM は全体的にフロー値が小さく，ポリマー添加の影響で粘性の高い材料となっている。ただし，標準 PCM の P と比較してフライアッシュを混和すると流動性が向上しており，特にPFA(J)では最も大きな流動性向上が見られた。これは，球状体であるフライアッシュのボールベアリング効果によるものと推定される。また，$LiNO_2$ を添加した PFALi は PFA に比べてやや流動性が低下する傾向を示した。

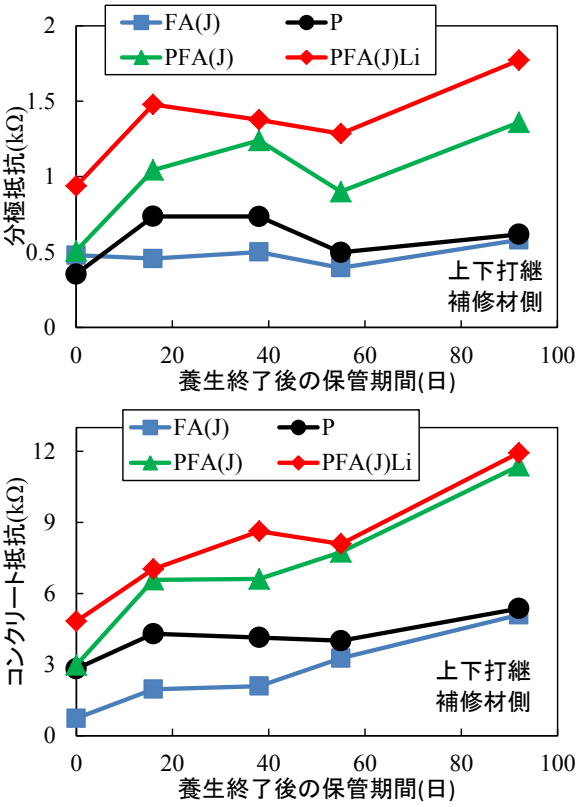
図－3 によると，圧縮強度については，市販の断面修復材である P の強度が最も大きかったが，比較的強度低下が大きかった PFA でも 55 N/mm^2 以上の強度を確保しており，実用上問題無いと思われる。曲げ強度に関しても，PFA は P に比べて強度が低下しているが，PFALi は強度が大きく改善している。これは，堀らが指摘[5]しているように，$LiNO_2$ を添加することで，PFA の細孔構造が変化したことが一因と考えられる。なお，今回の実験条件では日本のⅡ種フライアッシュと台湾産フライアッシュの違いが強度に与える影響は小さかった。

4. 上下打継供試体の測定結果

養生終了後に 40℃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電気化学的指標値の経時変化を**図－4** に示す。これによると，コンクリート側から測定した自然電位や分極抵



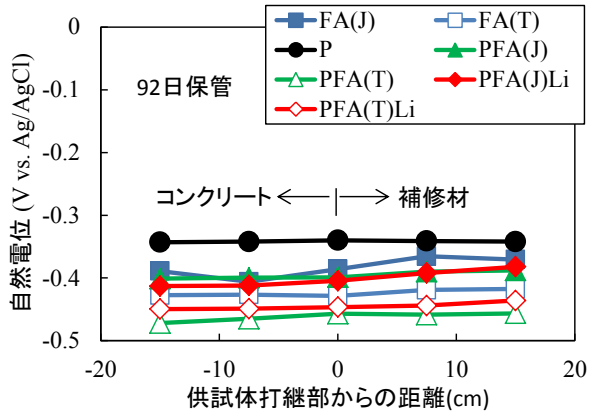
図－4　上下打継供試体の電気化学的指標経時変化
（コンクリート側測定）

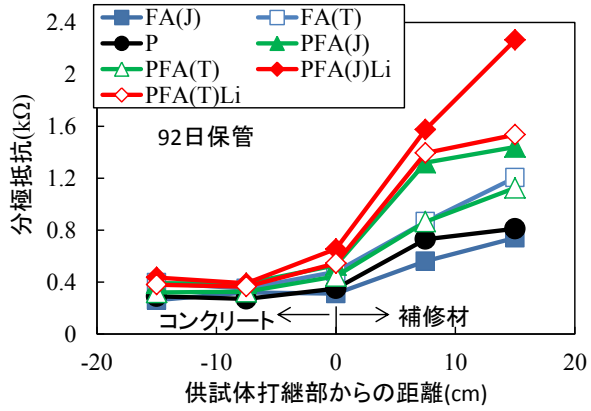


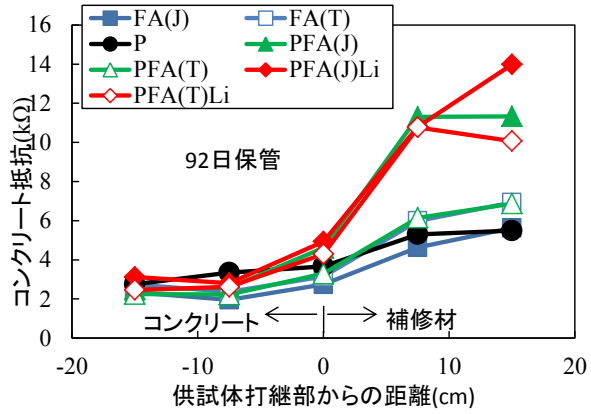
図－5　上下打継供試体の電気化学的指標経時変化
（補修材側測定）

抗値からは，FA と PFALi の防食効果が P や PFA よりも高いと言える。P や PFA はポリマーを含有しているため絶縁性が高く，母材コンクリート電気伝導性の差が大きくなる。上下打継供試体では，鉄筋内に補修材とコンクリートとの打継部分が生じるため，P や PFA を用いた場合には，この打継部分での電位差が大きくなった可能性がある。一方で，FA は母材コンクリートとの電気的性質の差が小さく，PFALi は $LINO_2$ の添加による防食効果が発揮されたものと考えられる。また，コンクリート側から測定したコンクリート抵抗値は，補修材種類の影響を受けず，40℃保管によるセメント水和反応の促進によって経時的に増大している。

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電気化学的指標値の経時変化を図－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，分極抵抗とコンクリート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 PFA および PFALi の値が大きくなった。鉄筋の腐食速度は分極抵抗の逆数に比例するため，この結果からは PFA と PFALi の防食効果が高いことになる。ただし，分極抵抗を測定する際には微弱な電流を対極から印加しているため，PCM のような絶縁性の高い材料を介して測定する場合には，正確な測定になっているか，実際の腐食状況と比較検証を行う必要がある。図－5 下図に示したコンクリート抵抗の測定値は，各補修材かぶり部分の電気抵抗が示されている。PFA および PFALi はフライアッシュ添加の効果で P よりも大きな抵抗値を示すとともに，経時的な増加傾向が見られる。フライアッシュ混和モルタルである FA は養生終了直後のコンクリート抵抗は PCM よりも小さいが，その後の 40℃湿空保管期間におけるポゾラン反応の進行によって，P と同程度までコンクリート抵抗が増大している。コンクリート抵抗は Cl^-の拡散係数などとの相関性が確認されている [6]ことから，長期的には FA は P と同程度の物質移動抵抗性を有するものと考えられる。



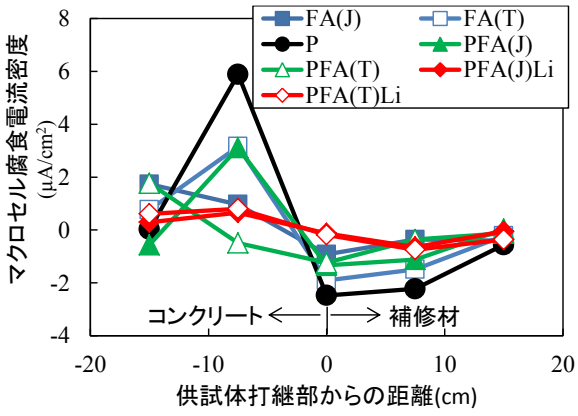




図－6　左右打継供試体中の電気化学的指標値分布

5. 左右打継供試体の測定結果

養生終了後に 92 日間の 40℃湿空保管を行った左右打継供試体について，電気化学的指標値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<－0.24 V vs Ag/AgCl）に入っている。これは，母材コンクリートが鋼材発錆限界 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

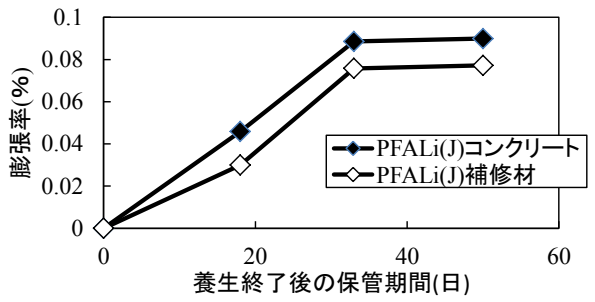


図－7　左右打継供試体中のマクロセル腐食電流分布

分布を検出できなかったものと考えられる。

これに対して，分極抵抗とコンクリート抵抗については，供試体中の分布が検出されており，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，PFA(J)Li，PFA(T)Li と PFA(J)である。これらの補修材は，上下打継供試体の測定結果も良好であり，高い物質移動抵抗性と防食性が期待できる補修材と言える。また，この段階で補修材から母材コンクリートへの $LiNO_2$ の浸透程度は不明であるが，今後，$LiNO_2$ の拡散・浸透が進むことで，母材コンクリート側の分極抵抗値が増大していくものと予想される。フライアッシュの種類に関しては，台湾産フライアッシュを用いた PFA(T)は，PFA(J)よりも小さな抵抗値を示しているが，FA(T)は FA(J)より大きな抵抗値を示した。これは，**表－3** に示したフライアッシュ特性の違いに起因するものと考えられる。日本のⅡ種フライアッシュは台湾産フライアッシュよりも比表面積が大きいため，フィラー効果による PCM の緻密化への寄与が大きかったものと推定される。一方，普通モルタルにフライアッシュを混和した場合，今回の実験条件では，比表面積の影響に対して CaO 含有率やガラス化率に代表されるフライアッシュ反応性の影響が大きかったものと推定される。

養生終了後に 92 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，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ることがわかる。マクロセル腐食電流密度の値として最も大きいのは P を補修材とした場合であり，最も小さいのは PFALi を補修材とした場合である。本実験結果より，市販の PCM 補修材である P を用いても，母材コンクリート部分に多量の Cl^-が残存している場合には，マクロセル腐食電流が大きくな



図－8　上下打継供試体の ASR 膨張率経時変化

る可能性を示している。これに対して，フライアッシュを混和した普通モルタル FA や PCM である PFA でもある程度のマクロセル電流抑制が可能であるが，最も抑制効果が高いのは，フライアッシュに加えて防錆効果のある $LiNO_2$ を含む PFALi となった。ただし，この場合も $LiNO_2$ の拡散・浸透程度の影響が大きいので，今後，母材コンクリート中の NO_2^-分布を測定し，フライアッシュとの相乗作用も含めてマクロセル腐食電流の抑制メカニズムについて，考察を加える予定である。

6. コンクリート膨張率

反応性骨材含有コンクリート R を用いた上下打継供試体を，40℃湿空環境に保管した時の膨張率経時変化を**図－8** に示す。この場合，補修材は PFALi のみとした。一般に ASR で劣化したコンクリート構造物の補修は困難であるが，$LiNO_2$ などの Li^+をコンクリート中に供給することでコンクリートの膨張を抑制できることが報告[7),8)]されている。現状では，ASR の補修に断面修復工法を適用することは効果的とは考えられていないが，塩害と ASR の複合劣化の場合には，リチウム塩を含有する ASR にも有効な断面修復材を用いることで有効な補修工法となる可能性がある。

図－8 より，ASR 促進環境下でコンクリートが膨張し，それに伴って補修材部分の膨張も測定されている。ただし，50 日の促進終了時点でコンクリート部分の膨張率が 0.1%程度と比較的小さく，供試体に目視で確認できるひび割れは生じていない。著者らが過去の検討[8)]で同種の反応性骨材を用いて同様の配合コンクリートの鉄筋コンクリート供試体で実験を行ったところ，2 ヶ月程度の促進期間で 0.15%程度膨張し，ひび割れが発生したことから，今回の供試体は膨張が抑制されていると言える。この原因として補修材による膨張拘束効果と $LiNO_2$ のコンクリートへの浸透効果が考えられる。

今後は $LiNO_2$ の浸透状況や鉄筋腐食状況を確認するとともに，より実構造物に近い条件で，補修効果や膨張抑制効果を確認していく予定である。

7. まとめ

本研究結果をまとめると次のようになる。

(1) 本実験で用いた断面修復用補修材は，フライアッシュ混和に伴って流動性が向上し，顕著な強度低下も見られなかった。

(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やコンクリート抵抗の測定値は，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 $LiNO_2$ を併用した PCM である PFALi 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，マクロセル腐食抑制効果も含めて，PFALi の効果が高かったが，Ⅱ種フライアッシュを PCM に混和した PFA(J)や台湾フライアッシュを混和した普通モルタル FA(T)も高い抵抗値を示した。

(4) 反応性骨材を含有するコンクリートに PFALi を打継いだ上下打継供試体の膨張率を測定した結果，50 日の促進期間で 0.1%未満の膨張率となった。

参考文献

1) 土木学会:コンクリートライブラリー119　表面保護工法設計施工指針（案），2005.4
2) 堀　孝廣，山崎　聡，桝田佳寛：防錆モルタルに関する研究，コンクリート工学論文集，Vol. 5，No. 1，pp. 89-98，1994.1
3) 行徳圭洋，櫨原弘貴，添田政司，大和竹史：亜硝酸塩がポリマーセメントモルタルに与える影響に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.34，No. 1，pp. 1684-1689，2012.7
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) 堀　孝廣，北川明雄，中村裕二：亜硝酸塩含有モルタルの中性化抑制効果，セメント・コンクリート論文集，No. 45，pp.550-555，1991.2
6) 皆川　浩，久田　真，榎原　彩野，齊藤佑貴，市川聖芳，井上浩男：コンクリートの電気抵抗率と塩化物イオンの見掛けの拡散係数との関係に関する基礎的研究，土木学会論文集 E，Vol. 66，No.1，119-131，2010.3
7) 江良和徳，岡田繁之，三原孝文，河原健児：亜硝酸リチウム高圧注入によるアルカリ骨材反応抑制工法(リハビリ高圧注入工法)の開発，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレードシンポジウム論文報告集，Vol.4，pp. 117-122，2004.11
8) 七澤　章，櫛田淳二，上田隆雄，塚越雅幸：内在塩分による塩害と ASR の複合劣化と各種リチウム溶液による電気化学的補修効果，コンクリート工学年次論文集，Vol. 36，No. 1，pp. 1954-1959，2014.7