

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 ASR 劣化コンクリートへの適用に関する検討

横山 直哉*1・上田 隆雄*2・塚越 雅幸*3・江良 和徳*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、特に母材コンクリートが反応性骨材を含有する場合に、各種補修材で断面修復を行うことで得られる、打継部分近傍の鉄筋腐食速度抑制効果が大きくなった。また、断面修復適用後の母材コンクリート部分の ASR によるコンクリート膨張は、無補修の場合よりも抑制された。

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

海洋環境や凍結防止剤の散布環境において、塩害と ASR によるコンクリート構造物の複合劣化が報告¹⁾されている。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（以下 RC とする）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が、コンクリートが反応性骨材を含有し、ASR による膨張進行の可能性がある場合には、一般に断面修復の適用は困難と考えられる。

一方で、現状では塩害と ASR の複合劣化に対する補修工法として確立されたものは存在せず、RC 構造物の延命化を図る場合には、鉄筋防食効果に加えてある程度の ASR によるコンクリート膨張抑制効果が期待できる工法が選定されていくものと考えられる。著者らは、既往の検討²⁾において、鉄筋防食効果^{3),4)}と ASR によるコンクリート膨張抑制効果^{5),6)}を有する亜硝酸リチウム（以下 LiNO_2 とする）と、体積変化および母材コンクリートとの電氣的不連続性を緩和するフライアッシュを、一般のポリマーセメントモルタル（以下 PCM とする）に添加した断面修復材による補修効果について検討した。この結果、塩化物イオン（以下 Cl^- とする）を含有する母材コンクリートと補修材との打継部分周辺のマクロセル腐食電流抑制等に効果的であることを明らかにした。

これに対して、母材コンクリートが反応性骨材を含有した RC 部材に、上記のような断面修復工法を適用した場合の、コンクリート膨張抑制効果や鉄筋防食効果については不明な部分が多く残されている。

そこで本研究では、塩害と ASR の複合劣化コンクリート構造物に対する断面修復工法の適用可能性および補

修効果を明らかにすることを目的として、実験的検討を実施した。

供試体は断面修復部分を模擬した RC 打継供試体とし、母材コンクリート部分にはあらかじめ NaCl を混入した。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た供試体として、コンクリートに反応性骨材を用いたものを作製した。これらの供試体を 40°C 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: $3280 \text{ cm}^2/\text{g}$, 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砂岩砕砂（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 3 : 7 で混合した。非反応性粗骨材 G1 は、徳島県板野町大坂砂岩砕石（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 , Gmax : 15 mm ）を用い、細骨材同様 G1 : G2 は 3 :

*1 徳島大学大学院 先端技術科学教育部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 理工学研究部社会基盤デザイン系教授 工博 (正会員)

*3 徳島大学大学院 理工学研究部社会基盤デザイン系助教 工博 (正会員)

*4 極東興和(株) 営業本部補修技術課課長 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/m ³)								
				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 補修材の配合およびフロー値

配合名	W/B	P/C	単位量 (kg/m ³)						フロー値 (mm)
			ドライモルタル			W	FA	40% LiNO ₂ 溶液	
			Cement	Polymer	Sand				
FA	42%	0%	544	—	1120	269	96	—	162
P		7%	1775			238	—	—	140
PFA		7%	1624			256	92	—	154
PFALi		7%	1624			192	92	64	125

表-3 フライアッシュの物性値

種類	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	ガラス化率 (%)	強熱減量 (%)	化学組成 (%)						
					SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ Oeq
Ⅱ種	2.33	3240	71.4	2.80	61.6	22.3	1.91	4.53	0.71	1.41	1.64

7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 48.3 N/mm² で, R が 48.5 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 4 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ある。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:細骨材の質量割合を 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, ドライモルタル質量の 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。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。PFALi は PFA に LiNO₂ を添加した配合で, 40%LiNO₂ 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 NO₂⁻の 70%がコンクリートに浸透して NO₂⁻/Cl⁻モル比が 1.5 となるように決定した。

各種補修材のモルタルフロー値 (JIS R 5201) を表-2 に示す。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

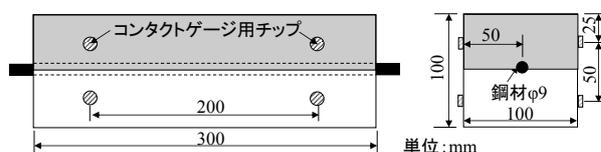


図-1 打継供試体の概要

動性が向上しており, 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, LiNO₂ 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。

2.2 供試体の作製および養生

本研究の RC 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上下打継供試体を各補修材に対し 2 体ずつ作製した。母材コンクリートは表-1 に示した N と R の 2 種類を用い, R の場合のみ, 長さ変化測定用の真鍮チップを図-1 に示す位置に貼り付けた。

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。供試体は補修材打設翌日に脱型し, 20°Cの恒温室中で 28 日間の封緘養生を行った。養生終了後, 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。なお, 鉄筋突出部の防食処理はコンクリート打設前に行った。

打継供試体のほかに, 補修材の曲げ強度および圧縮強

度測定用に 40×40×160 mm のモルタルバー供試体、コンクリートと補修材の圧縮強度と静弾性係数測定用に φ100×200 mm の円柱供試体、建研式接着強度試験機による補修材と母材コンクリートとの付着強度測定用の 100×100×400 mm 角柱供試体（打継供試体と同様の方法で打設面に厚さ 5 mm の補修材打継を実施）を 3 体ずつ作製し、所定の材齢まで 20℃水中養生を行った。

2.3 打継供試体の各種試験

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、電気化学的鉄筋腐食評価指標の測定と、Rを用いた供試体の長さ変化測定を定期的実施した。測定前日には、供試体を 20℃恒温室に移動して湿潤状態で測定を行った。

測定項目は、コンクリート中鉄筋の自然電位、分極抵抗、かぶり部分の電気抵抗と、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かぶり部分の電気抵抗を求めた。なお、今回の印加電流は100 μA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、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の母材コンクリート側および補修材側の表面に付着させてそれぞれ2点ずつ測定を行った。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. 各種補修材の基礎物性

本研究で用いた材齢 91 日における各種補修材の圧縮強度および圧縮強度に対する曲げ強度の比を図-2に示す。図-2によると、圧縮強度については、フライアッシュを混和した普通モルタル FA が最も大きかったが、比較的強度が低かった市販の断面修復材である P でも 55 N/mm² 以上の強度を確保している。P にフライアッシュを混和した FAP やさらに LiNO₂ を添加した FAPLi は、P に比べて圧縮強度がやや増加しているものの、圧縮強度に対する曲げ強度の比が低下していることがわかる。これより、P は補修材として普通セメントモルタルにポリマーを配合することで曲げ性能や延性を向上させているのに対して、フライアッシュを混和することで、やや硬く脆的な材料になっているものと考えられる。

各種補修材の静弾性係数および母材コンクリートに対する付着強度の測定結果をそれぞれ図-3に示す。図-2に示した圧縮強度や曲げ強度特性から、PFA や PFALi はやや脆的な材料となっていると考えられたが、図-

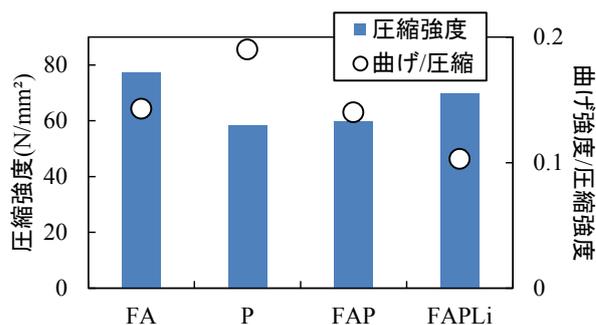


図-2 補修材の圧縮強度および曲げ強度比

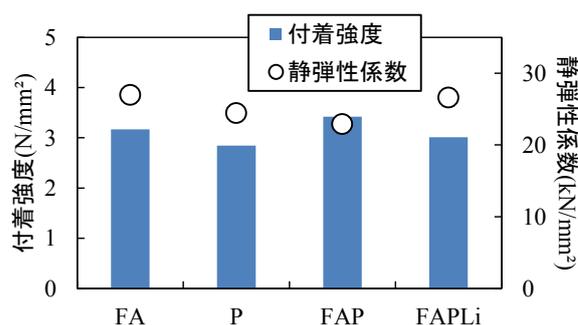


図-3 補修材の付着強度および静弾性係数

3 からは、各材料の静弾性係数、母材コンクリートとの付着強度はほぼ同程度であり、今回採用した 4 種類の補修材は、外力に対する変形性能やコンクリートからの剥離しやすさに大きな違いは無いものと考えられる。また、付着強度の値は、一般的に断面修復材に求められる 1.0 N/mm² を大きく上回っており、いずれの材料も基礎物性の観点からは実用上問題ないものと言える。

4. 打継供試体の電気化学的測定

4.1 自然電位

養生終了後に 40℃湿空保管を行った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鉄筋自然電位の経時変化を図-4に示す。なお、比較のため打継を行わず、全断面母材コンクリートとした RC 供試体のデータを「無補修」として併せて示す。今後の電気化学的測定結果は 2 体の供試体の平均値を示す。これによると、反応性骨材含有の有無に関わらず、母材コンクリートは初期混入 Cl⁻量が 8.0 kg/m³ であるため、すべての供試体で、鉄筋の自然電位は、ASTM C876-91 の判定基準における腐食領域 (E<-0.23 V vs Ag/AgCl) で推移している。ただし、PFALi は他の補修材を打継した場合より貴な電位で推移しており、さらに経時的に自然電位の貴変が見られる。これは、PFALi に添加された LiNO₂ による防食効果が発揮されたものと考えられる。

母材コンクリートの違いに着目すると、普通コンクリ

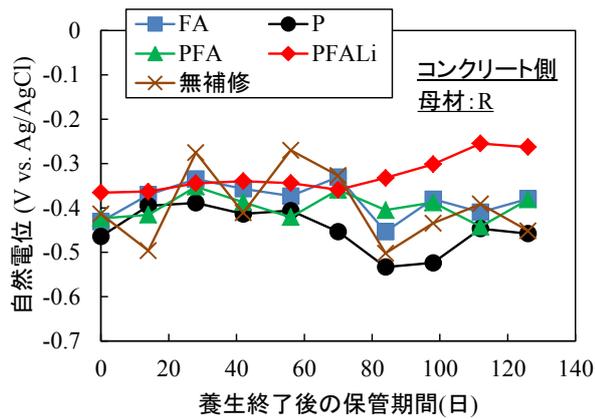
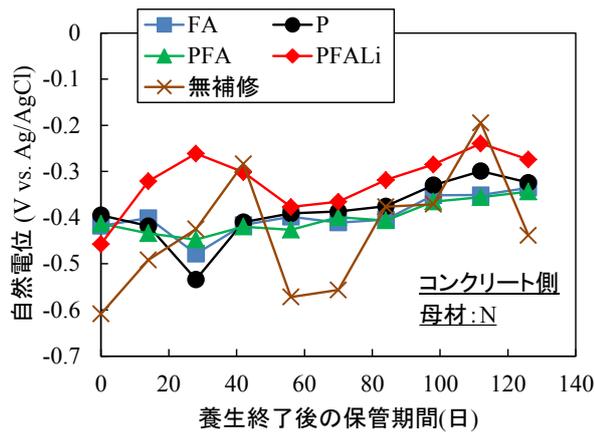


図-4 打継供試体の鉄筋自然電位経時変化
(コンクリート側測定)

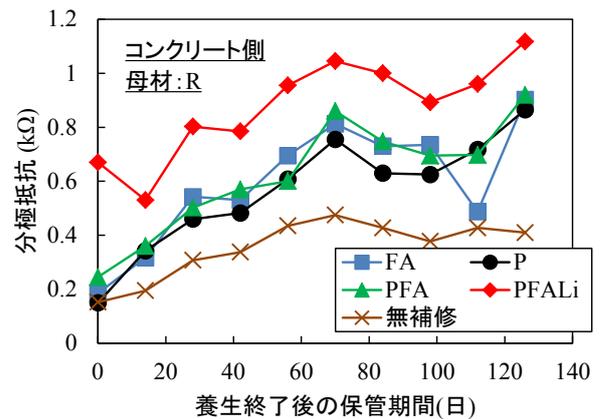
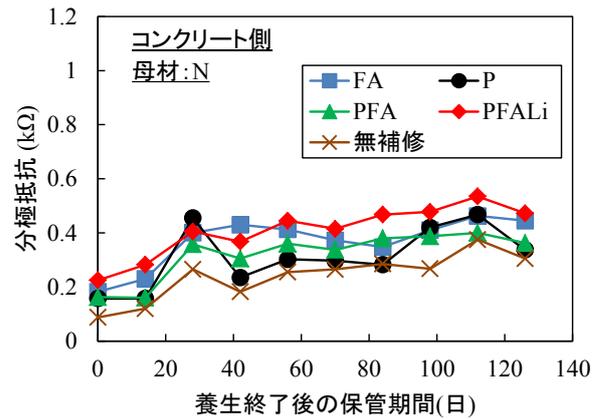


図-5 打継供試体の鉄筋分極抵抗経時変化
(コンクリート側測定)

ート N の場合には、どの供試体も自然電位が経時的に貴変する傾向が見られる。これは高温高湿環境下でセメントの水和反応が経時的に進行し、鉄筋腐食環境が徐々に改善されているものと推察される。これに対して、反応性骨材含有コンクリート R の場合には、PFALi を打継いだ場合を除いて、自然電位は徐々に卑変する傾向を示している。これは、コンクリート中の水和反応とともに生成される $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が ASR により消費され、鉄筋の不動態化に影響を与えているものと考えられる。

4.2 分極抵抗

養生終了後に 40℃ 湿空保管を行った打継供試体のコンクリート側から測定した鉄筋分極抵抗経時変化を図-5 に、補修材側から測定した結果を図-6 に示す。同じ供試体でもコンクリート側から測定した場合と補修材側から測定した場合には傾向が大きく異なるが、これは、鉄筋の断面内においてコンクリートに接している部分と補修材に接している部分では鉄筋腐食速度が大きく異なるためと考えられる。

コンクリート側から測定した場合に、母材コンクリート種類によって分極抵抗値の傾向が異なる。普通コンクリート N の場合には、補修材の違いによる分極抵抗値の違いはさほど大きくないものの、どの補修材を打継いだ

場合でも、無補修の供試体よりは大きな分極抵抗を示しており、分極抵抗の逆数に比例する腐食速度抑制の観点からはある程度の効果が認められる。これに対して、反応性骨材含有コンクリート R の場合には、N の場合に比べて各種補修材を打継ぐことによる無補修に対する分極抵抗の上昇が大きく、特に LiNO_2 を含有する PFALi を打継いだ場合に顕著に大きな分極抵抗を示している。この結果より、塩害の単独劣化の場合と、塩害と ASR の複合劣化の場合では、コンクリート中の Cl^- 濃度が同じであってもコンクリート中の鉄筋腐食状態は異なり、本研究のような断面修復を行った場合の防食・補修効果は、塩害と ASR の複合劣化状態を模擬した母材コンクリートが R の場合の方が塩害単独の N の場合より大きいと言える。特に塩害による鉄筋腐食と ASR によるコンクリート膨張の双方に対して抑制効果が期待できる LiNO_2 を含有する PFALi は大きな防食効果が得られることが確認された。また、現時点では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・浸透状況を確認し、母材コンクリート側の分極抵抗値との相関関係について検討を進める予定である。

一方で、図-6 によると、補修材側から測定した鉄筋分極抵抗値は、コンクリート側から測定した値よりも全

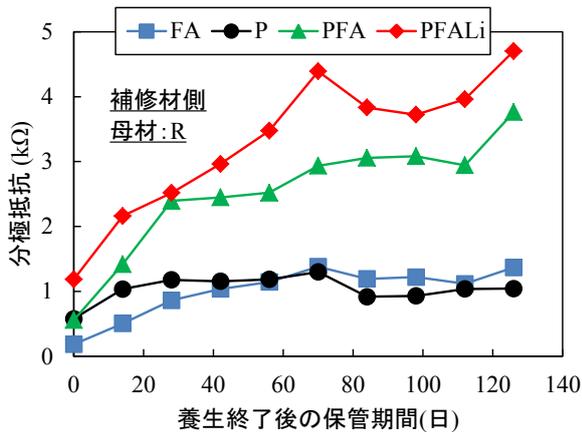
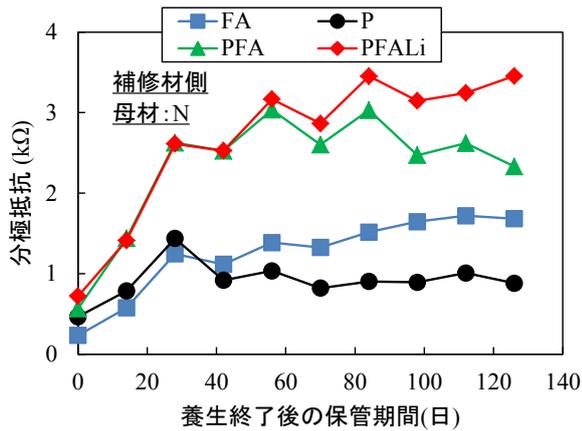


図-6 打継供試体の分極抵抗経時変化
(補修材側測定)

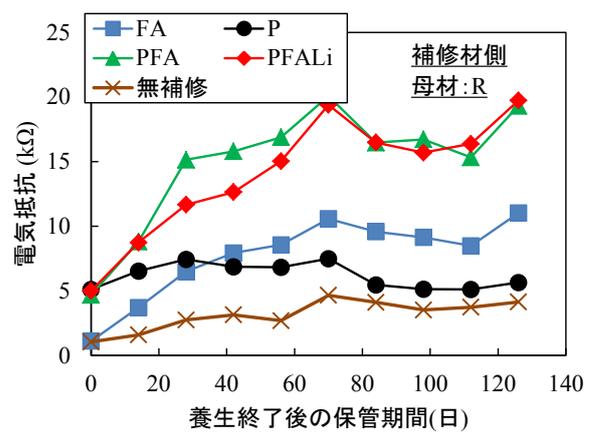
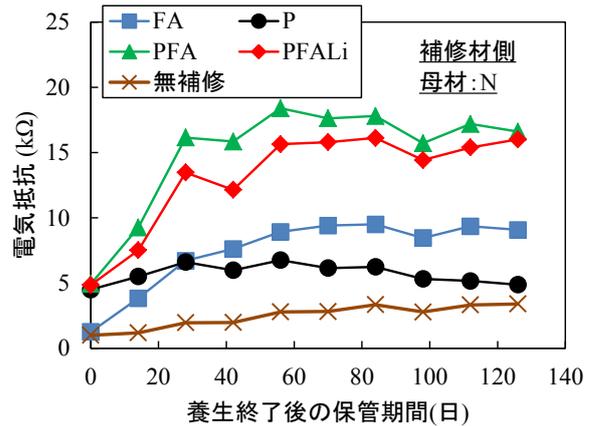


図-7 打継供試体の補修材電気抵抗経時変化

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り、市販の PCM である P にフライアッシュを混和することで、補修材としての防食性能は大きく向上していると考えられる。ただし、断面修復工法を適用した場合に大きな問題となる打継部分近傍のマクロセル腐食について、ASR が複合した場合も含めて今後検証していく必要がある。

4.3 補修材の電気抵抗

40℃湿空保管を行った打継供試体の補修材側から測定した電気抵抗経時変化を図-7 に示す。これらの測定値は、各補修材かぶり部分の電気抵抗が示されている。なお、比較のため無補修供試体で測定した母材コンクリートの電気抵抗(コンクリート抵抗)の測定値も併せて示す。これによると、すべての補修材の電気抵抗値は母材コンクリートの値よりも大きく、鉄筋の腐食電流が流れにくい材料であることがわかる。これらの中でも特に 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、フライアッシュのポズラン反応に伴う細孔構造の緻密化に起因すると考えられる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 は養生終了直後の電気抵抗は母材コンクリートと同程度で P よりも小さいが、その後の 40℃湿空保管期間におけるポズラン反応の進行によって、P の 2 倍程度まで電気抵抗が増大している。既往の検討では、このような電気抵抗値が Cl^- の拡散係数と関連することが報告⁷⁾されており、大きな電気抵抗値を有する補修材は、補修後の高い物質浸透抵抗性が期待できる。一方で、母材と補修材の電気的物性差が大きいとマクロセル腐食を促進するという指摘⁸⁾もあり、補修材の適切な電気抵抗や物性については、今後コンクリート中の鉄筋腐食状況と併せて判断する必要がある。

後述するように、現時点では打継供試体の ASR によるコンクリート膨張率は小さいので、母材コンクリート種類の影響は小さいが、今後、R 配合でコンクリートの膨張率が大きくなった場合に、補修材の延性などによって、得られる補修効果や電気的な特性値も変化することが予想されるため、今後の長期的な測定結果を踏まえて、効果的な補修材選定について判断をしていきたい。

5. 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。なお、比較のため作製した、打継供試体と同じ寸

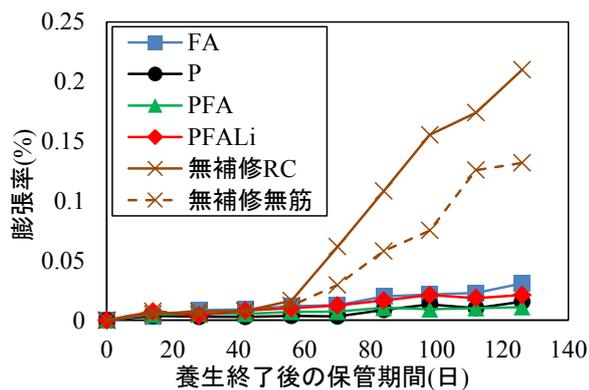


図-8 打継供試体の膨張率経時変化

法の無補修 RC 供試体および無補修無筋供試体のコンクリート膨張率も併せて示す。これによると、無補修のコンクリート膨張率は鉄筋の有無に関わらず、0.1%を超える値となっており、コンクリートには ASR 膨張が原因と考えられるひび割れが見られた。これに対して、各種補修材で打継ぎを行った供試体については、母材コンクリート、補修材ともにひび割れの発生は認められず、図-8からもコンクリートの膨張はほとんど認められない。

コンクリートの膨張が抑制された原因として、補修材による膨張拘束効果と、PFALiについては LiNO_2 のコンクリートへの浸透の可能性が考えられる。ASR で劣化したコンクリート構造物の補修工法として、 LiNO_2 などの ASR 抑制効果を有する Li^+ をコンクリート中に供給する手法が提案されている^{5), 6)}が、複雑な劣化機構を有する ASR を完全に食い止めることは困難である。従来型の断面修復工法を行っても反応性骨材を含有するコンクリートは残るため、ASR のリスクは残存するが、特に塩害との複合劣化を考えた場合には、補修材や施工方法の適切な選定によって構造物を延命化することは可能であると考えられる。

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。

6. まとめ

本研究結果をまとめると次のようになる。

- (1) 市販の断面修復用 PCM にフライアッシュを混和することで圧縮強度は若干増加したが、圧縮強度に対する曲げ強度の比が減少した。
- (2) 打継供試体を用いた検討の結果、反応性骨材を含有する母材コンクリートと補修材を打継ぐことで得られる鉄筋分極抵抗値が、普通コンクリートと補修材を打継いだ場合より大きくなった。また、各種補修材の中でもフライアッシュと LiNO_2 を併用した PCM である PFALi を用いた場合の鉄筋分極抵抗が高い傾

向が示された。

- (3) 打継供試体を用いて、補修材の電気抵抗を測定した結果、市販の PCM である P にフライアッシュを混和した PFA および PFALi は P よりも顕著に大きな電気抵抗値を示すと同時に、フライアッシュのポズラン反応に起因すると考えられる経時的な増加傾向が見られた。
- (4) 反応性骨材を含有するコンクリートに各種補修材を打継いだ打継供試体のコンクリート膨張率を測定した結果、無補修供試体の場合に比べて顕著な膨張抑制効果が確認された。

謝辞：本研究を遂行するに当たり、四国電力（株）からフライアッシュのご提供をいただいた。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 羽瀨貴士，鳥居和之：アルカリシリカ反応と海水との複合的な作用によるコンクリートの劣化現象とその評価手法の検討，土木学会論文集，No. 774，pp. 149-161，2004.11
- 2) 横山直哉，高 玉荃，上田隆雄，塚越雅幸：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，コンクリート工学年次論文集，Vol. 38，No. 1，pp. 1905-1910，2016.7
- 3) 堀 孝廣，山崎 聡，榊田佳寛：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
- 4) 行徳圭洋，樋原弘貴，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
- 5) 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
- 6) 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
- 7) 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
- 8) 宮崎悠太，宮里心一，網野貴彦，花岡大伸：断面修復材の種類と母材コンクリートの塩分含有量が鉄筋腐食に及ぼす影響，土木学会第 71 回年次学術講演会講演概要集，V-409，pp. 817-818，2016.9