建設技術研究開発費補助金総合研究報告書

1．課題番号　第19号

2．研究課題名　　ASRの迅速判定およびハイブリッド陽極システムによる
　　コンクリート膨張抑制手法の開発

3．研究期間　平成20年度～平成21年度

4．代表者及び研究代表者、分担研究者

代表者	上田隆雄	徳島大学大学院・教授
研究代表者	上田隆雄	徳島大学大学院・教授
分担研究者	水口裕之	徳島大学・名誉教授
分担研究者	橋本親典	徳島大学大学院・教授
分担研究者	渡邉　健	徳島大学大学院・助教

5．補助金交付総額　13,000,000　　円

6．研究・技術開発の目的

コンクリート構造物の劣化機構のひとつであるASR（アルカリシリカ反応）は、その検出が困難であるとともに、有効な対策が極めて難しい。本研究では、近赤外分光法により現場で迅速にASRによる反応性を判定できる手法と、接着型ハイブリッド陽極システムにより、電気化学的にリチウムを浸透させ、コンクリートの膨張を抑制する手法の開発を目指す。

7．研究・技術開発の内容と成果

本研究・開発は大きく分けて２つの開発テーマからなる。以下にそれぞれについて内容と成果の概略を示す。

（１）近赤外分光法によるＡＳＲの評価・判定手法の開発

1.1　本項目の目的

コンクリート構造物の維持管理業務において、ASRの診断を行う場合、アルカリシリカゲルの有無や残存膨張率の推定が必要となるがこれらの測定には長い時間と多大な労力、高度な技術的判断力が必要となる。

そこで本項目では、現場で簡易に測定可能な近赤外分光法を応用することでコンクリート中のアルカリシリカゲルの有無やASRの検出および劣化程度把握の可能性について検討することにした。このため、反応性骨材を含むモルタル供試体およびコンクリート供試体を作製し、ASRが進行した時の近赤外分光法による吸光度スペクトルの変化を測定すると共に、人工アルカリシリカゲルによる検討も併せて実施した。

1.2　実験概要

1.2.1　はじめに

本項目で実施した実験の概要を**図1-1**に示す。ここに示されるように、あらかじめR_2O量が10kg/m^{3}となるようにNaCl、NaOHを混入した角柱コンクリート供試体および角柱モルタル供試体を作製し、促進ASR環境下で膨張率の測定を行い、所定の膨張率に達した時点で吸光度スペクトルの測定を行った。また、モルタル円柱供試体については、所定の膨張率に達した時点で細孔溶液抽出を行い、イオン分析を行った。さらに、人工生成したアルカリシリカゲルについて促進ASR環境下で吸光度スペクトルの経時変化を測定した。

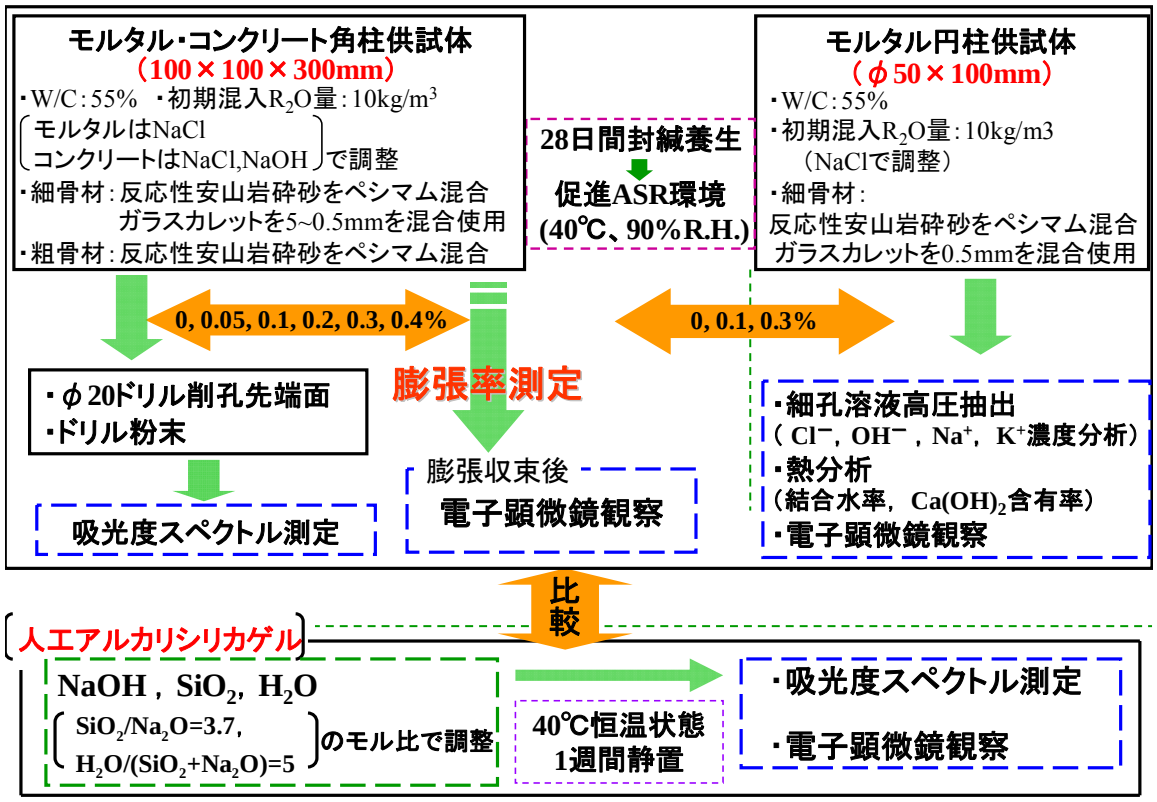

図1-1　実験の概要

1.2.2　コンクリート、モルタルの配合および使用材料

本研究で使用した材料の概要を表1-1に示し、モルタルおよびコンクリートの配合を表1-2、表1-3に示す。W/Cは55%の配合とし、セメントは普通ポルトランドセメントを用いた。また、モルタルは非反応性細骨材S1、反応性細骨材S2と、ガラスカレットS3を用い、反応性細骨材S2に関しては、非反応性細骨材S1と反応性細骨材S2を3：7の質量割合でペシマム混合としたものを用い、コンクリートには細骨材は非反応性骨材S1とガラスカレットS3としたが、非反応性粗骨材G1と反応性粗骨材G2を5：5の質量割合でペシマム混合としたものを用いた。さらに、モルタルおよびコンクリートの初期含有R_2O量が10.0 kg/m^{3}となるように、コンクリートの練混水に溶解した形であらかじめNaCl又はNaOHを混入した。コンクリートは、全ての配合にAE減水剤（ポゾリスNo.70）およびAE剤（ポゾリス303A）を混入した。モルタルおよびコンクリートについて、モルタルのフロー値および28日強度、コンクリートのスランプ、空気量はそれぞれ表2-6及び表2-7に示す通りであった。なお、配合の記号Mはモルタル、Nは反応性骨材無し、Clは塩化物イオン、OHは水酸化物イオンの添加を示し、その後に続く数字は細骨材の種類S1、S2、S3を表す。

表1-1　コンクリートおよびモルタル供試体の使用材料の概要

材料	種類	品質
セメント C	普通ポルトランドセメント	密度3.16g/cm^3、比表面積3210cm^2/g、R_2O 0.56 %
非反応性細骨材	徳島県鳴門市撫養町産砕砂	表乾密度2.56g/cm^3
反応性細骨材 S2	北海道産安山岩砕砂	表乾密度2.56 g/cm^3、Rc：135mmol/l、Sc：778mmol/l
ガラスカレット	福地工業(株)製	表乾密度1.3 g/cm^3
非反応性粗骨材G1	徳島県鳴門市撫養町産砕砂	表乾密度2.55 g/cm^3、粒度分布0.5mm～2.5mm
反応性粗骨材 G2	北海道産安山岩砕砂	表乾密度2.68 g/cm^3、Rc：135mmol/l、Sc：778mmol/l
AE剤	マイクロエア303A (BASFポゾリス(株)製)	主成分：アルキルエーテル系陰イオン界面活性剤、塩化物イオン量0.01%
AE減水剤	ポゾリスNo.70 (BASFポゾリス(株)製)	主成分：リグニンスルホン酸化合物とポリオールの複合体、塩化物イオン量0.03%

表1-2　モルタルの配合

配合名	W/C (%)	R_2O (kg/m^3)	単位量(kg/m^3)					
			W	C	S1	S2	S3	NaCl
MS1	55	10.0	298	542	1321	－	－	12.8
MS2					401	966		12.8
MS3					－	－	670	12.8

表1-3　コンクリートの配合

配合名	W/C (%)	s/a (%)	R_2O (kg/m^3)	単位量(kg/m^3)									
				W	C	S1	S3	G1	G2	NaCl	NaOH	WRA	AEA
ClNS1	55	48	10.0	186	338	807	－	871	－	12.8	－	1.3	0.02
ClS1								436	458				
ClS3						－	410	436	458				
OHNS1						807	－	871	－	－	12.8		
OHS1								436	458				
OHS3						－	410	436	458				

1.2.3　供試体の作製とドリル粉末の採取

本研究では**図1-2**に示すように、100×100×300mmの角柱モルタル供試体と角柱コンクリート供試体を各配合4体ずつ、φ50×100 mmの円柱モルタル供試体を各配合9体(各材齢3体ず

つ、3材齢)ずつ作製した。ここで、モルタルおよびコンクリート供試体の一覧を**表1-4、表1-5**に示す。全ての供試体は材齢1日で脱型を行い、封緘養生を20℃の恒温室中で28日間行った。角柱モルタルおよび、角柱コンクリート供試体については、コンクリート膨張量測定用の真鍮プラグを図1-2のように貼り付け後に、促進ASR環境(40℃、95%R.H.)で保管した。角柱供試体は2週間に1回の測定間隔で膨張率測定を行い、膨張率0、0.05、0.1、0.2、0.3、0.4%ごとに別の角柱供試体について**図1-3**に示す位置を集塵機能付きのコンクリート用ハンマードリルを用いて直径φ20mmのドリルビットにより1体の供試体につき3ヶ所削孔を行い、深さ0、10、20、30mmごとに約7gの紛体を採取し、後述する方法で、近赤外分光法による測定を行った。また、モルタル角柱供試体の膨張率が0、0.1、0.3%に達した際に、円柱モルタル供試体各配合3体中2体を用いて細孔溶液の高圧抽出を行い、残りの1体は熱分析を行った。

表1-4　円柱モルタル供試体一覧表

配合名	アルカリ種類	R_2O量 (kg/m^3)	反応性骨材	膨張率 (%)	本数(本)
MS1	NaCl	10.0	なし	0	3
				材齢3ヶ月	3
				材齢4ヶ月	3
MS2			あり	0	3
				0.1	3
				0.3	3
MS3			あり	0	3
				0.1	3
				0.3	3

*3体1体は熱分析、残り2体は高圧抽出用

表1-5　角柱モルタルおよびコンクリート供試体一覧表

配合名	アルカリ種類	R_2O量(kg/m^3)	反応性骨材	本数(本)
MS1	NaCl	10	なし	4
MS2			あり	4
MS3			あり	4
ClNS1	NaCl		なし	4
ClS1			あり	4
ClS3			あり	4
OHNS1	NaOH		なし	4
OHS1			あり	4
OHS3			あり	4

*4体中2体は膨張率測定用、残り2体は近赤外分光法測定用

表1-6　モルタルのフロー値および28日強度

配合名	W/C(%)	フロー (mm)	材齢28日圧縮応力(N/mm^2)
MS1	55	202.71	26.29
MS2		231.055	27.97
MS3		244.09	0.88

表1-7　コンクリートのスランプおよび空気量

配合名	スランプ (mm)	空気量 (%)	材齢28日圧縮強度 (N/mm^2)
ClNS1	1.5	3.9	—
ClS1	0.5	2.3	41.34
ClS3	14.5	6.5	17.18
OHNS1	2.5	4.5	—
OHS1	0.5	5.3	—
OHS3	0.5	6	—

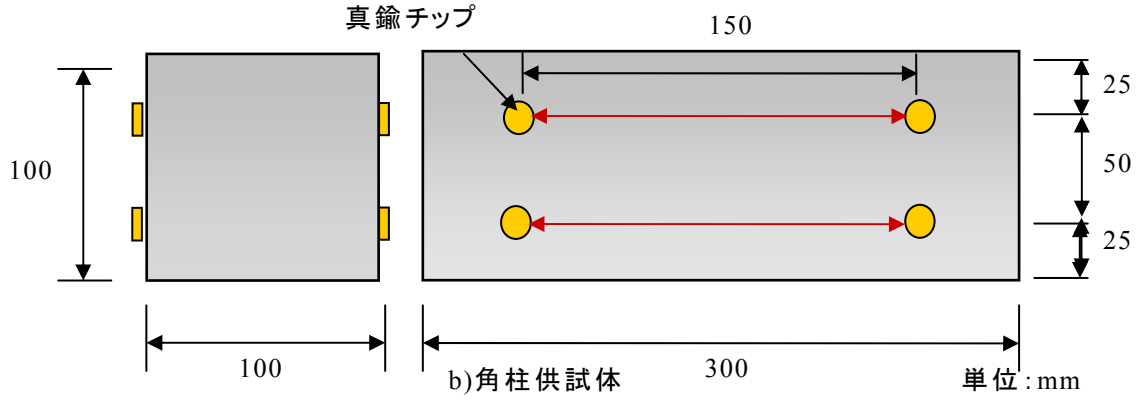

図1-2　角柱供試体概観図

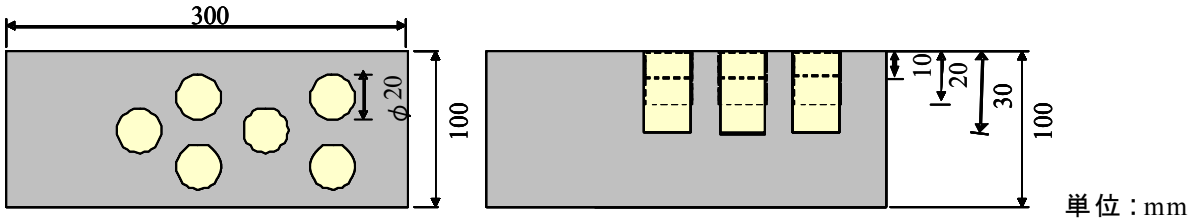

図1-3　角柱供試体のドリル削孔位置

1.2.4　近赤外分光法によるスペクトルの測定方法

近赤外分光法によるスペクトルの測定には、ASD社製のField spec pro（**写真1-1**）を用いた。この分光装置は室外でも使用可能であり、350～2、500nmの高波長域をサンプリング間隔1.4nmと2nmで高速スキャニングでき、連続波長をリアルタイムで表示可能である。直径φ20mmのドリルビットによる削孔先端面における測定にはリフレクタンスプローブ（**写真1-2**）を用い、3ヶ所の各穴について5回ずつ深さ0、10、20、30mmごとに合計15ヶ所の吸光度スペクトルを測定し、これらの値を平均した。ただし、コンクリート供試体については、粗骨材部分を除去するため、波長2、210nmや波長2、350nm付近のピークを示す骨材部を排除して、ペースト部だけの吸光度スペクトルを測定値として取り出し平均した。採取した紛体の計測にはφ20mmの範囲の平均値を読み取る光源受光一体型のコンタクトプローブ（**写真1-1**）、測定基準となる白板はセラミック製スペクトロン標準反射板を使用した。

実際の測定は、ハロゲン光源以外の日射等の影響を避けるために、白板および粉体試料を入れた専用セル（内径30mm×高さ13mm、計測内容量約10g）の石英ガラス面に対して、プローブを直接接触させ行った。ドリル削孔した供試体内部にプローブを直接接触させて以下の手順で計測した。

1) 白板の反射光の強さIs(λ)を測定
2) 試料の反射光の強さI(λ)を測定
3) 式(1-1)により反射率R(λ)を算定し、これを用いて式(2-2)により吸光度A(λ)を算出

$$R(\lambda) = \{I(\lambda) / Is(\lambda)\} \qquad (1\text{-}1)$$

$$A(\lambda) = \log\{1 / R(\lambda)\} \qquad (1\text{-}2)$$

写真1-1　コンタクトプローブ

写真1-2　リフレクタンスプローブ

1.2.5　モルタルおよびコンクリート膨張率の測定

作製したモルタル、コンクリート供試体の膨張量の測定は、**図1-2**より、供試体の側面に水平方向の2点、両面合計4点とし、定期的にコンタクトゲージを用いて行った。コンクリート膨張率は、養生終了直後を基点とし、式(1-3)を用いて表した。

$$\text{コンクリート膨張率}(\%)=\frac{L-L_0}{L_0}\times 100 \qquad (1\text{-}3)$$

L_0：養生終了直後の測定値　L：測定値

1.2.6　細孔溶液の高圧抽出

反応性骨材を含有するモルタル円柱供試体の各要因3体中2体は、膨張率0、0.1、0.3%で非反応性骨材を含有する場合は材齢3ヶ月、4ヶ月で**写真1-3**に示す細孔溶液高圧抽出装置を用いて、細孔溶液を抽出した。抽出装置は使用前に各部材（円柱部材、受け皿部材、バルブ、短棒部材、長棒部材）をよく水洗いし、水分を拭き取り、アセトンで洗浄した。その後、抽出孔にアセトンで洗浄したバルブを取り付け、長さ約5㎝のビニールチューブを介して、細孔溶液抽出用の注射器を取り付けた。これらの作業を行った後、試験装置内に円柱供試体を入れ、その上から側面にフッソグリースを塗ったテフロン板を挿入し、さらにその上から、短棒部材を差し込んで載荷を開始した。装置に加える荷重は最大で1200kNまでとし、細孔溶液が抽出されにくい場合は、900kN～1200kNの間で載荷と除荷を繰り返した。細孔溶液は5ml程度採取できるまで行い、採取した細孔溶液は、気中の二酸化炭素による炭酸化を防ぐため、抽出後すぐに密栓し、直ちにイオン濃度分析を行った。

1.2.7　細孔溶液中のイオン濃度分析

本研究では、採取した細孔溶液のCl^-とOH^-の2種類の陰イオン濃度とNa^+とK^+の2種類の陽イオン濃度分析を行った。まず、注射器の中の細孔溶液をよく撹拌した後、ホールピペットを用いて2mlを量り採り、200mlのメスフラスコに入れて100倍希釈溶液を作製した。

写真1-3　細孔溶液高圧抽出装置

この希釈溶液を、10mlずつ3つのフラスコに量り採ったものを直接滴定用試料とした。

OH^-濃度の直接滴定法は、上記のように準備した試料に指示薬としてフェノールフタレイン1%エタノール溶液を数滴入れ、これをスターラーで撹拌させながら、0.01Nの塩酸標準規定液により滴定を行った。Cl^-濃度測定は電位差滴定法で行った。電位差滴定法は、100倍希釈溶液2mlを200mlビーカーに採り、2N硝酸5mlを添加し、純水で100mlに希釈した溶液に対して、0.01N硝酸銀溶液で滴定を行った。Na^+およびK^+濃度測定は、100倍希釈溶液2mlを50mlメスフラスコに採取し、塩酸2mlを添加し純水でメスアップした溶液を用いて原始吸光度計（炎光法）で分析した。

1.2.8　示差熱熱重量分析法による熱分析

熱分析には、モルタル円柱供試体を水和停止した試料をさらに電動乳鉢で粉砕し、0.30ｍｍふるいを全通させた後、40℃乾燥を24時間行った試料を用いた。標準試料となるアルミナ（Al_2O_3）と試料を試料皿に30㎎程度量り採り、装置にセットする。温度プログラムは、設定温度1000℃、昇温速度10K/minとして示差熱熱重量分析法（TG－DTA）により測定を行った。なお、測定には差動型示差熱天秤Thermo Plus2 TG8120（(株)リガク製）を用いた。測定項目は、結合水率および$Ca(OH)_2$含有率とし、次式を用いて算出を行った。

結合水率は、室温から1000℃まで温度上昇させた際の105℃～1000℃間の熱重量減量とし、$Ca(OH)_2$は450℃付近でCaOとH_2Oに分解する際にH_2Oが減量するため、ピーク温度に対応する熱重量減量を求め、分子量の換算を行うことで含有率を求めることが可能である。

$$\text{結合水率（\%）} = \frac{\text{105℃～1000℃間の試料の減量値}}{\text{1000℃における試料質量}} \times 100 \qquad (1\text{-}4)$$

$$Ca(OH)_2\text{含有率(\%)} = \frac{\text{450℃域の減量値（mg）}}{\text{試料の量り取り量（mg）}} \times \frac{74}{18} \times 100 \qquad (1\text{-}5)$$

1.2.9　アルカリシリカゲルの人工生成と電子顕微鏡観察

NaOH、 SiO_2、H_2OをSiO_2/Na_2O=3.7、$H_2O/(SiO_2+Na_2O)$=5のモル比で調整した人工アルカリシリカゲルについて、40℃の恒温状態で1週間静置した後、吸光度スペクトルの測定および電子顕微鏡観察を行った。観察を行う試料は、モルタル、コンクリートからアルカリシリカゲルを含むように、砕いた試料を用いて、アルカリシリカゲルの表面観察を行った。なお、観察には3Dリアルサーフェスビュー顕微鏡VE－8800（（株）KEYENCE製）を用いた。

1.3　ASRの検出に関する検討

1.3.1　モルタルおよびコンクリート膨張率の経時変化

モルタルおよびコンクリート供試体の膨張率の経時変化測定結果を**図1-4、図1-5、図1-6**に示す。なお、供試体の記号Mはモルタル、Nは反応性骨材無し、Clは塩化物イオン、OHは水酸化物イオン、その後に続く数字は細骨材の種類S1、S2、S3を表す。

これらによると、反応性骨材であるガラスカレットを用いた供試体MS3、ClS3、OHS3は他の骨材を用いた供試体と比較して大きな膨張を示している。しかし、ひび割れはほとんど観察されなかった。一方で反応性細骨材を用いたMS2、反応性粗骨材を用いたClS1、OHS1については膨張率が0.15%を越えた辺りからひび割れが発生した。

ガラスカレットを用いた場合に膨張が顕著に見られたのは、他の骨材に比べ、シリカ成分が多く、また、ガラスカレットからアルカリ溶出が生じるため、液相のpHが低下せず、長期的に膨張が生じていると考えられる。ひび割れが生じにくかった理由としては、ガラスカレットを用いたモルタルあるいはコンクリートは強度が小さく剛性が小さいものと推定されることから、膨張しても発生する引張応力が比較的小さかったものと推定される。

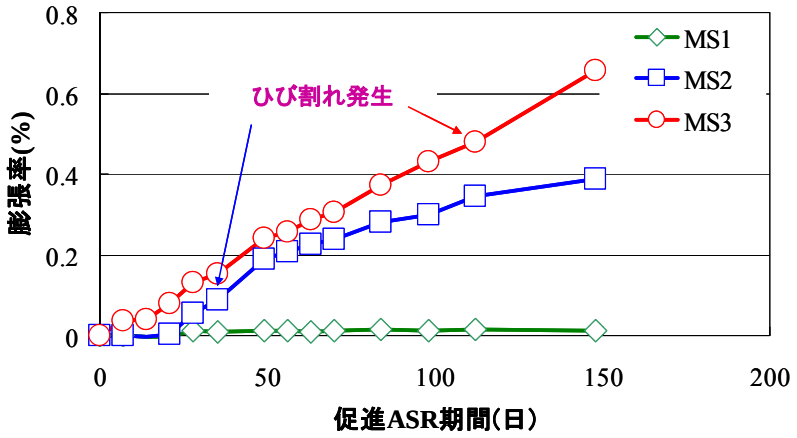

図1-4　モルタル供試体の膨張率の経時変化測定結果

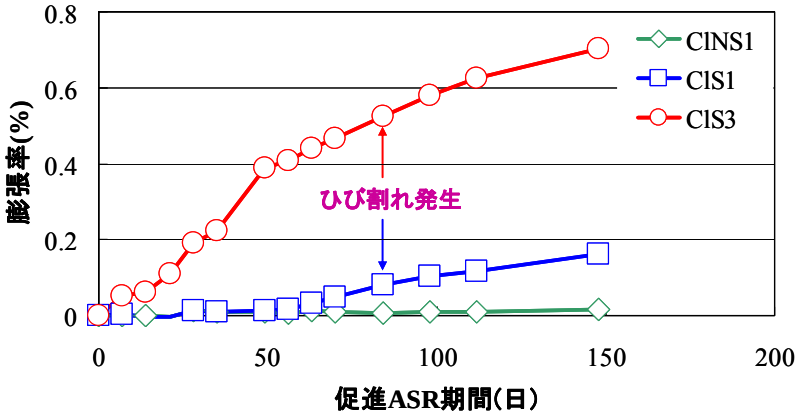

図1-5　NaCl混入コンクリート供試体の膨張率の経時変化測定結果

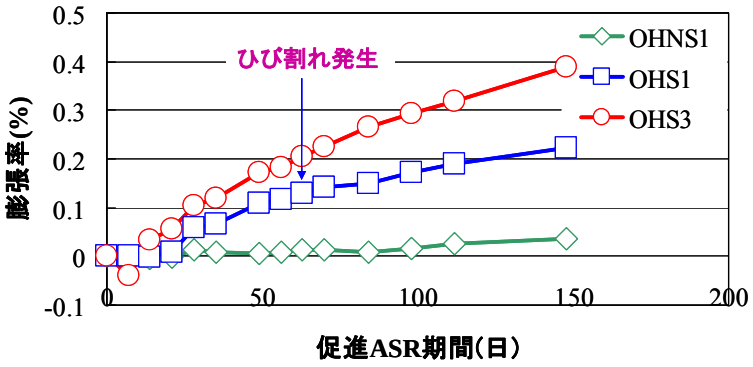

図1-6　NaOH混入コンクリート供試体の膨張率の経時変化測定結果

1.3.2　近赤外分光法によるASR反応の評価

(1)吸光度スペクトル

各膨張率に達した時点で供試体の深さ0、10、20、30mmの削孔先端面の平均値および採取したドリル粉末試料を用いて近赤外分光法により測定した吸光度スペクトルを**図1-7**から**図1-16**に示す。これによると削孔先端面の吸光度スペクトルに比べ、粉末試料の吸光度スペクトルに変化が見られにくい。その理由として、粉末試料には粗骨材の混入割合が大きいため、波長1410nm付近に吸光度のピークを示す粗骨材が混入している場合、ASRの反応を精度良く測定できない可能性が高いと考えられる。

膨張率の増加に伴い、波長1412nm付近のピークが減少し、逆に1450nm付近のピークが増加している。これは、波長1412nm付近のピークは$Ca(OH)_2$等のOH基の第1倍音の影響によるものである。これは、コンクリートの化学組成を考えると、近赤外域におけるグループ振動のピークが現れるのは、コンクリート中のH_2Oとセメント水和物中の$Ca(OH)_2$のOH基である。ここでは、H_2OとOH基に関するグループ振動数表を**表1-8**に示す。OH基の振動で注

意しなければならないのは、水素結合の形成によりOHの振動数が大きく長波長シフトすることである。アルコール、脂肪酸、フェノールの遊離のOH 基の伸縮振動の第1、第2倍音はそれぞれ1370～1425nmと920～985nmに観測されるが、水素結合を形成するとそれらが1430～1680nmと980～1200nmにそれぞれシフトする。このとき単にバンドがシフトするだけではなく、その幅が広くなる。水素結合は試料の濃度や温度によって敏感に影響を受けるので、OH倍音および結合音も濃度や温度の影響を大きく受ける。

また、ASRの多くは「アルカリシリカ反応」であり、**図1-7**に示すように水酸化アルカリOH^-等の影響によりシリカ鉱物が化学変化する。ASRが進行し$Si\text{-}OH + Na^+ + OH^- \rightarrow Si\text{-}O\text{-}Na^+ + H_2O$の化学式でアルカリシリカゲルを生成する際に$OH^-$が消費されたことにより、C-S-HゲルやCa(OH)$_2$が分解および消失するとされている。このことから、波長1412nm付近の吸光ピークの変化はASRに伴うCa(OH)$_2$の分解や消失によるものであると考えられる。

また、アルカリシリカゲル中にエトリンガイトが新たに生成し分相する可能性が報告されているが、エトリンガイトは波長1454nmに吸光度ピークが存在することから、波長1450nm付近の吸光ピークが増加しているのはエトリンガイトを検出している可能性があると考えられる。

一方で、MS1、ClNS1、OHNS1の反応性骨材を含有しておらず、ASRが生じていない供試体については、材齢の進行に伴って、セメントの水和反応が進み、モルタルやコンクリート中のCa(OH)$_2$含有量が若干増加するものと考えられる。これにより、**図1-8**、**図1-11**のように波長1410nm付近の吸光度スペクトルが増加したものと考えられる。

表1-8　近赤外グループ振動数表(OHを含む基の一部)

倍音，結合音		波長領域(nm)	備考
H_2O	結合音	1,930～1,940	OH伸縮+OH変角
	第1倍音	1,450～1,460	
	第2倍音	975～985	
	第3倍音	740～750	
遊離-OH	結合音	2,060～2,090	OH伸縮+OH変角
	第1倍音	1,395～1,425	
	第2倍音	2,370～2,390	OH変角振動の第2倍音
	第3倍音	940～955	OH変角振動の第2倍音
		730～745	
会合-OH	第1倍音	1,435～1,480	**分子内水素結合の場合**
		1,500～1,595	**分子間水素結合の場合**
	第2倍音	980～990	**分子内水素結合の場合**
		1,035～1,045	**分子間水素結合の場合**

反応種別	骨　材		細孔溶液		アルカリ骨材反応
アルカリ・シリカ反応	反応性シリカ鉱物	Si-O-Si	水酸化アルカリ		Si-ONa（ゲル）
	非石英質系	オパール トリジマイト（α型） クリストバライト（α型） シリカガラス	KOH NaOH	シロキサン結合の切断	SiO_2＋2NaOH＋8H_2O → $Na_2H_2SiO_4$・8H_2O nSiO_2＋2NaOH → Na_2O・nSiO_2＋H_2O 4SiO_2＋2NaOH → $Na_2Si_4O_9$＋H_2O SiO_2＋2NaOH → Na_2Si_3＋H_2O
	石英質系	結晶度が低い結晶質 多くの格子欠陥を有するもの	OH-	シラノール基の中和反応	$H_{0.38}SiO_{2.19}$＋0.38NaOH → $Na_{0.38}SiO_{2.19}$＋0.38H_2O $H_{0.38}SiO_{2.19}$＋1.62NaOH → 2Na^{2+}＋$H_2SiO_4^{2}$
アルカリ　炭酸塩反応	ドロマイト質石灰岩 酸不溶性粘土質を含む石灰質のドロマイト				$CaMg(CO_3)_2$＋2ROH → $Mg(OH)_2$+$CaCO_3$＋R_2CO_3 R_2CO_3＋$Ca(OH)_2$ → 2ROH＋$CaCO_3$
アルカリシリケート反応	雲母 バーミキュライト 火山ガラス（非晶質）				

図1-7　アルカリ骨材反応の概要

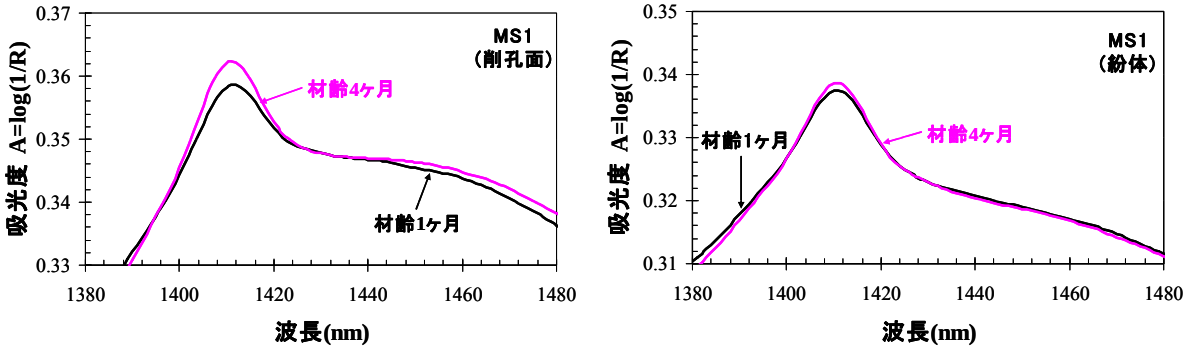

図1-8　材齢に伴う吸光度スペクトルの変化（MS1　左：削孔面、右：紛体）

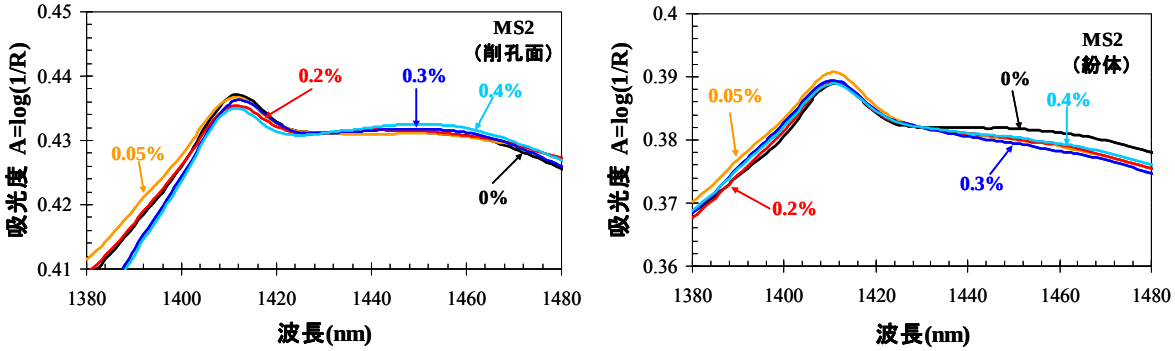

図1-9　膨張に伴う吸光度スペクトルの変化（MS2　左：削孔面、右：紛体）

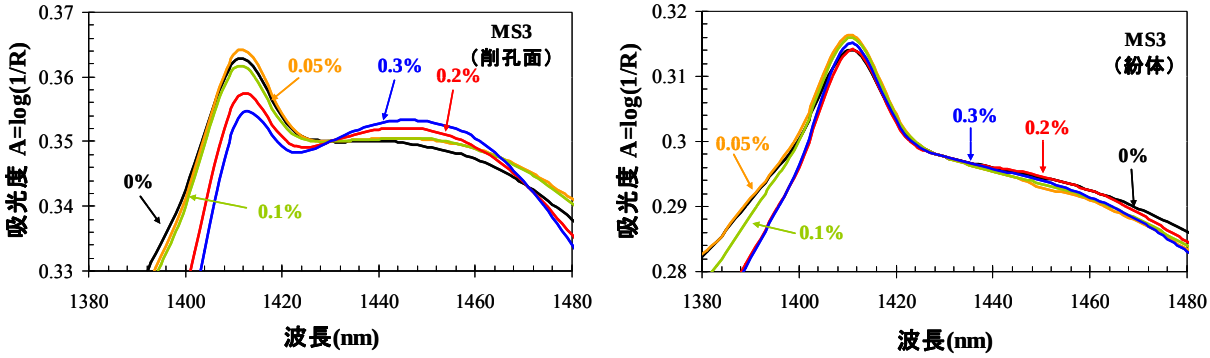

図1-10　膨張に伴う吸光度スペクトルの変化(MS3 左：削孔面、右：紛体)

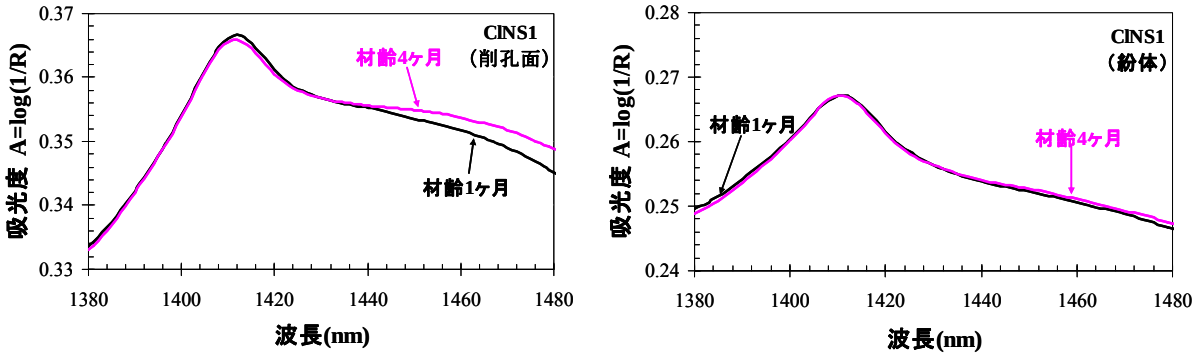

図1-11　材齢に伴う吸光度スペクトルの変化(CINS1 左：削孔面、右：紛体)

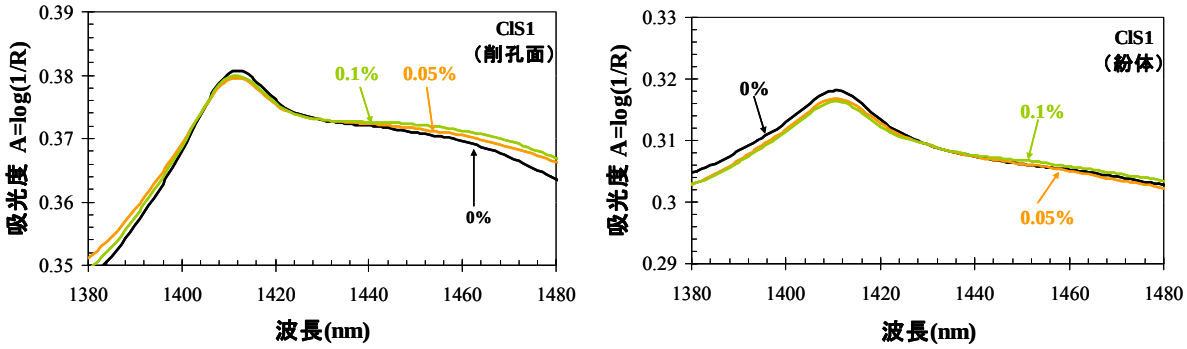

図1-12　膨張に伴う吸光度スペクトルの変化(CIS1 左：削孔面、右：紛体)

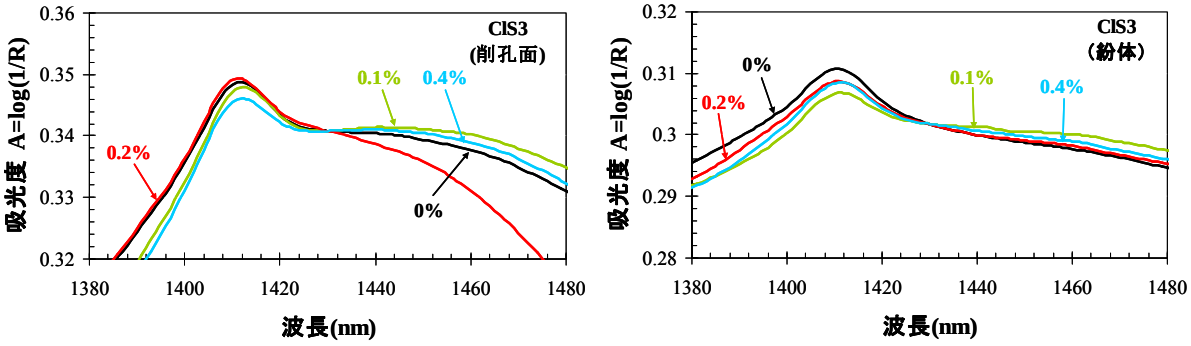

図1-13　膨張に伴う吸光度スペクトルの変化(ClS3 左：削孔面、右：紛体)

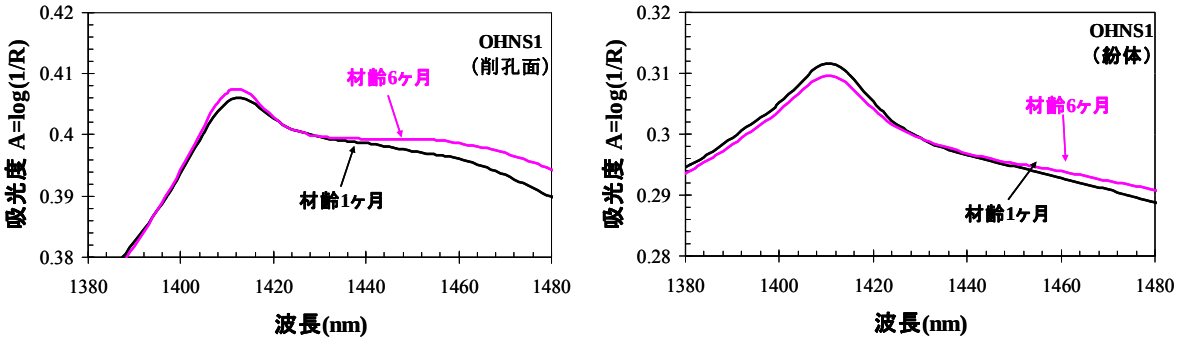

図1-14　材齢に伴う吸光度スペクトルの変化(OHNS1 左：削孔面、右：紛体)

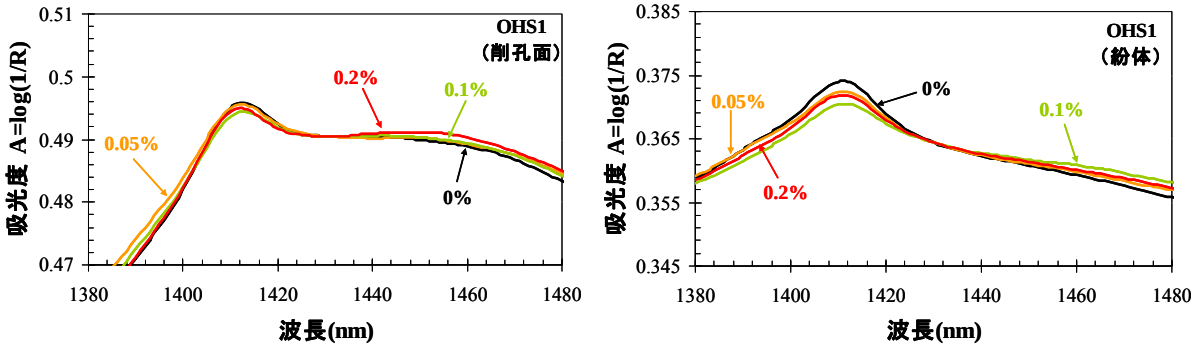

図1-15　膨張に伴う吸光度スペクトルの変化(OHS1 左：削孔面、右：紛体)

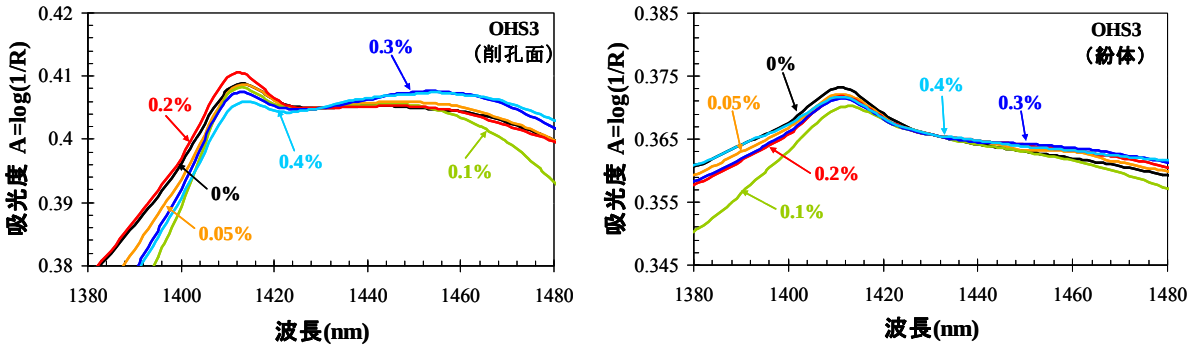

図1-16　膨張に伴う吸光度スペクトルの変化(OHS3 左：削孔面、右：紛体)

(2)差吸光度

供試体の表面からドリルで0、10、20、30mmの深さまで削孔し、それぞれの削孔先端面を近赤外分光法により測定を行った。吸光度の変化を定量的に表すために差吸光度を計算した。波長1412nm付近における差吸光度とは、図1-17に示すように、ほとんど吸光度が変化しない波長1430nmからの波長1412nmにおける吸光度のピーク高さを求めたものであり、モルタルおよびコンクリートの膨張率との関係を図1-18から図1-26に示す。なお、供試体の記号Mはモルタル、その後に続く数字は細骨材の種類S1、S2、S3を表す。

図1-18から図1-26によると、MS1、ClNS1などの反応性骨材を含有しておらず、ASRが生じていない供試体については、材齢の進行に伴って、セメントの水和反応が進み、モルタルやコンクリート中の$Ca(OH)_2$含有量が若干増加するものと考えられる。これにより、図1-18のように波長1412nmの差吸光度が増加したものと考えられる。

一方で、膨張率測定で膨張が確認されているMS2、MS3、ClS1、ClS3、OHS1、OHS3について、深さごとに多少ばらつきはあるが値が下がっていく傾向が見られる。表面から深度が増すほど顕著に差吸光度の減少が見られる。これは、供試体の表層に比べアルカリ溶出の少ない内部でASRが進行しやすいためであると考えられる。また、モルタルよりもコンクリートで明確な傾向が見えにくいのは、モルタル部分の測定を行っていても、粗骨材の影響を若干受けることと、材料としてのばらつきが大きいことが原因と考えられる。

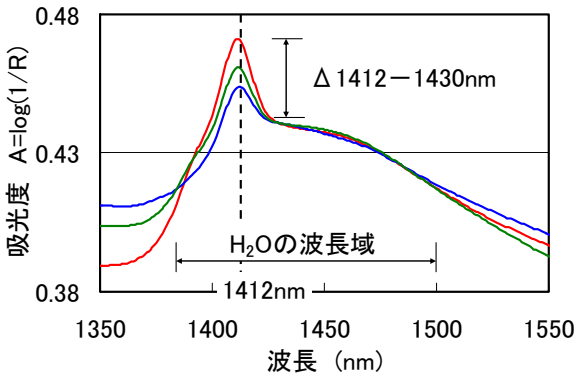

図1-17　差吸光度の定義

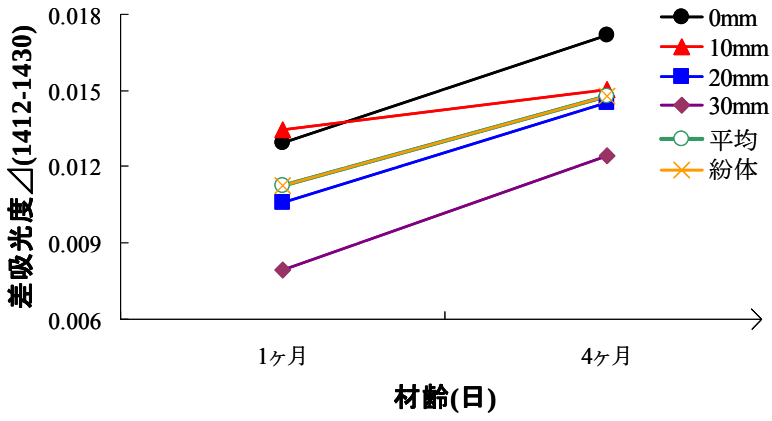

図1-18　差吸光度と膨張率の関係(MS1)

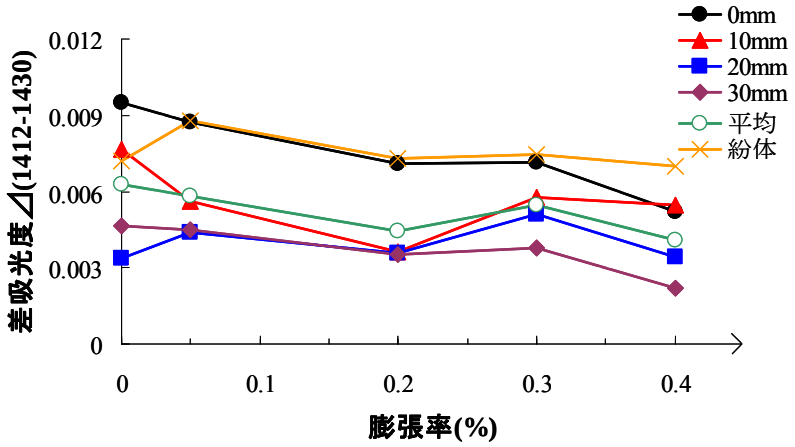

図1-19　差吸光度と膨張率の関係(MS2)

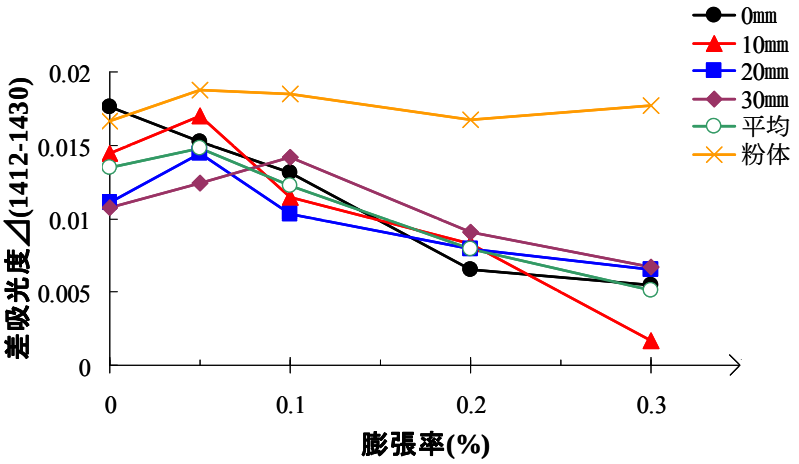

図1-20　差吸光度と膨張率の関係(MS3)

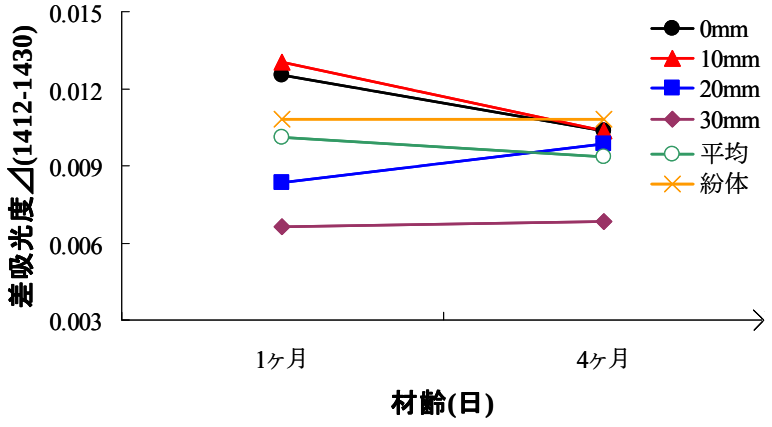

図1-21　差吸光度と膨張率の関係(CINS1)

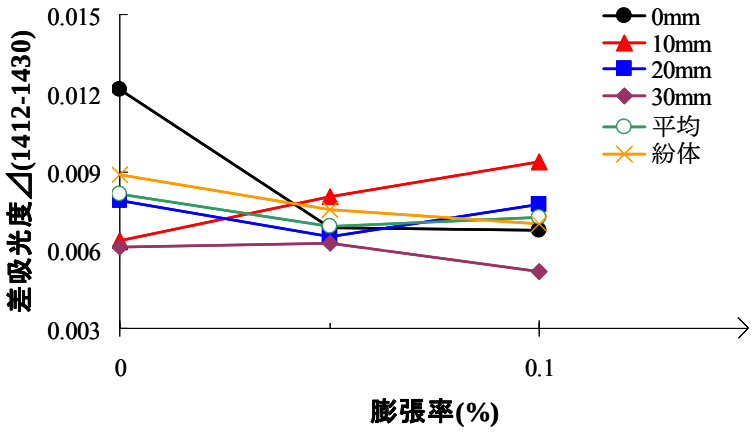

図1-22　差吸光度と膨張率の関係(CIS1)

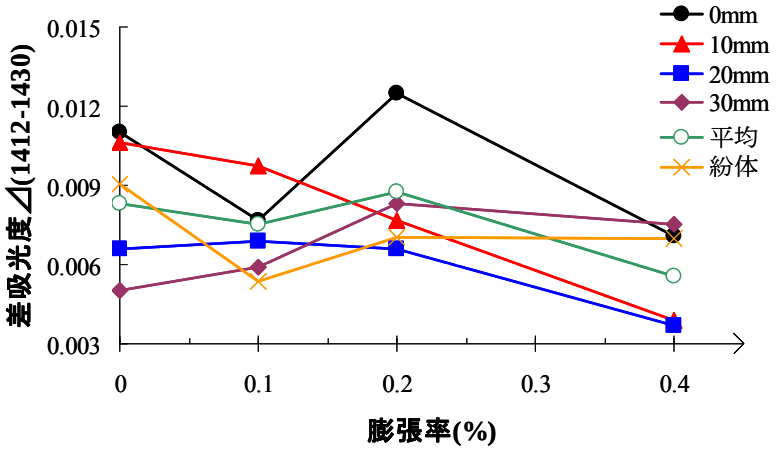

図1-23　差吸光度と膨張率の関係(CIS3)

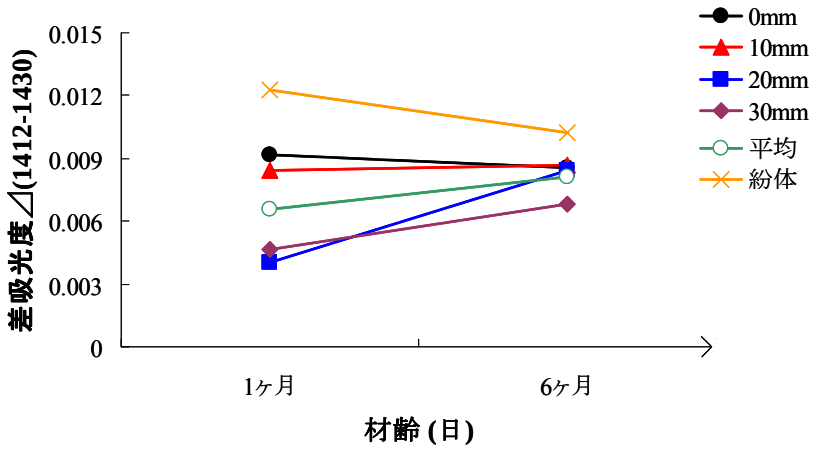

図1-24　差吸光度と膨張率の関係(OHNS1)

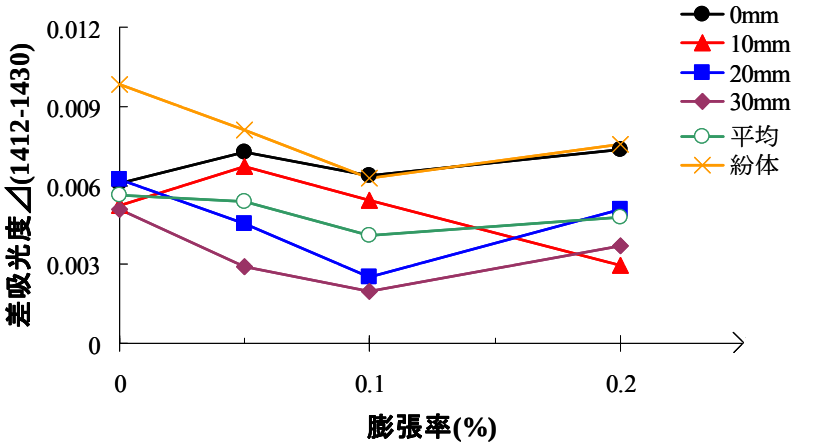

図1-25　差吸光度と膨張率の関係(OHS1)

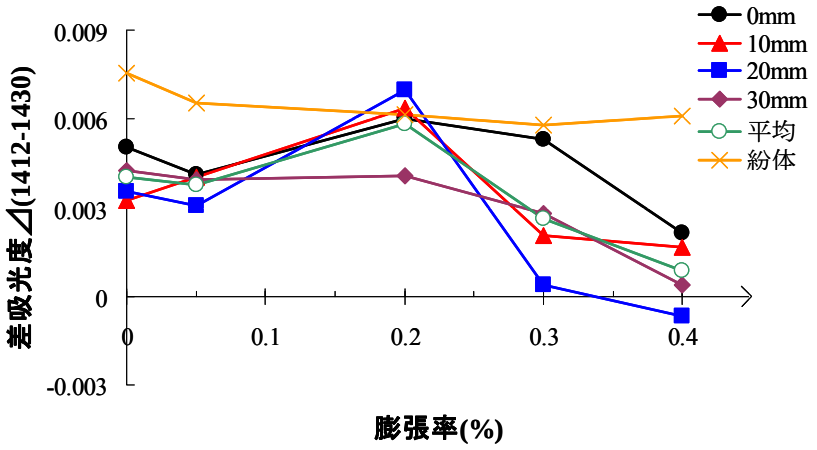

図1-26　差吸光度と膨張率の関係(OHS3)

1.4　細孔溶液中のイオン濃度分析

1.4.1　細孔溶液中のOH^-濃度

28日間封緘養生後、促進ASR環境に静置し、膨張率が0、0.1、0.3%となった時点でモル

タル円柱供試体から高圧抽出法によって細孔溶液を抽出した。ただし、MS2、MS3の供試体はそれぞれ0.3%の膨張率を迎えたときに写真1-4のようなひび割れが入っており、細孔溶液の値にひび割れ中の間隙水の影響が含まれている可能性がある。

写真1-4　膨張率0.3%のひび割れ状況(MS3)

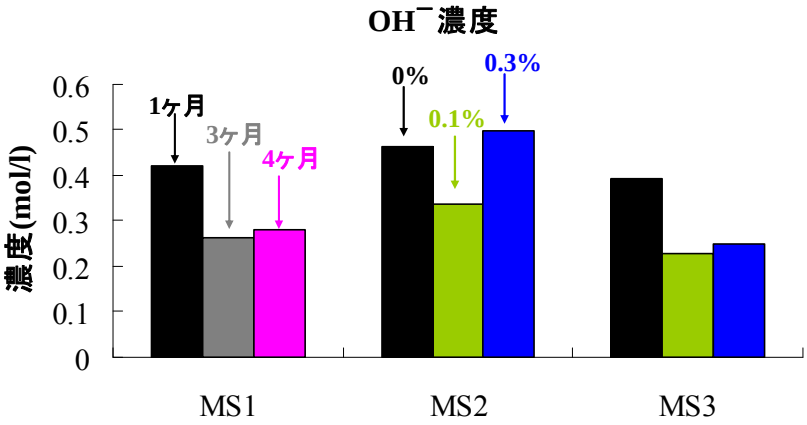

図1-27　細孔溶液中のOH⁻濃度

28日間封緘養生後、促進ASR環境に静置し、膨張率が0、0.1、0.3%となった時点でモルタル供試体から高圧抽出法によって抽出した細孔溶液中のOH^-濃度の比較を図1-27に示す。

OH^-濃度は、膨張率の増加に伴い減少する傾向が見られる。これは、細孔溶液中のOH^-が反応性骨材のシリカ成分と反応して$Si\text{-}OH + Na^+ + OH^- \rightarrow Si\text{-}O\text{-}Na^+ + H_2O$の化学式でアルカリシリカゲルを生成し、シリカの溶解が進むにつれ、OH^-イオン濃度が低下したものと考えられる。前述の吸光度スペクトルにおいてOH^-に相当する波長1412nm付近の吸光度スペクトルの低下は、このようなOH^-濃度低下と相関しているといえる。

1.4.2　細孔溶液中のCl^-濃度

28日間封緘養生後、促進ASR環境に静置し、膨張率が0、0.1、0.3%となった時点でモルタル供試体を高圧抽出法によって抽出した細孔溶液中のCl^-濃度の比較を図1-28に示す。

MS3のCl^-濃度は膨張率の増加に伴いも大きな減少傾向が見られる。

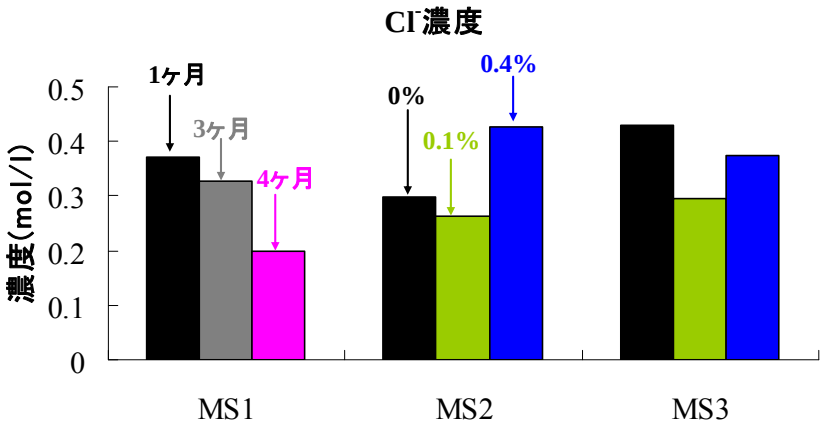

図1-28　細孔溶液中のCl⁻濃度

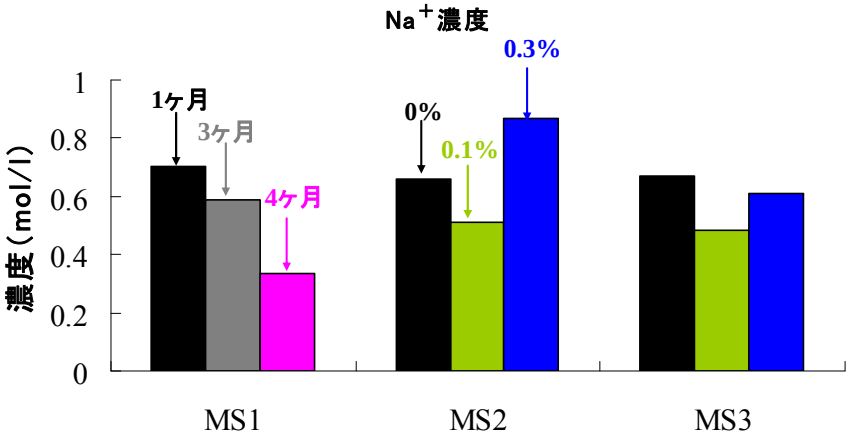

図1-29　細孔溶液中のNa^+濃度

川村らは、Cl^-イオンとアルカリシリカゲルとの間にLangmuir型の吸着現象が生じている可能性あると示唆している。アルカリシリカゲルの構造から考えて、細孔溶液中のCl^-イオンとアルカリシリカゲルの構造中のOH^-イオンとの間に陰イオン交換が生じていると考えられている。細孔溶液中のCl^-イオンを消費してASRが進行するためCl^-イオン濃度が低下したと考えられる。

1.4.3　細孔溶液中のNa^+濃度

28日間封緘養生後、促進ASR環境に静置し、膨張率が0、0.1、0.3%となった時点でモルタル供試体を高圧抽出法によって抽出した細孔溶液中のNa^+濃度の比較を**図1-29**に示す。

Na^+濃度は膨張率の増加に伴い減少傾向が見られる。これは、細孔溶液中のNa^+が反応性骨材のシリカ成分と反応してアルカリシリカゲルを生成したことによるものと考えられる。

1.5　モルタルの電子顕微鏡観察結果

28日間封緘養生後、促進ASR環境に静置し、膨張率が0、0.1、0.3%となった時点でモルタル円柱供試体をハンマーで砕き、**水和停止した後の試料について、電子顕微鏡観察を行**

った。MS2の膨張率0.3%、MS3の膨張率0.1%、0.3%のそれぞれの電子顕微鏡結果を**図1-30**、**図1-31**、**図1-32**に示す。

図1-30から**図1-32**から、MS2の膨張率の0.3%のSEM画像は、**図1-33**のアルカリ-カルシウム‐シリカ型のゲルの可能性が高く、MS3の膨張率0.3%のSEM画像は、左のアルカリ‐シリカ型と思われる。また、MS3の膨張率0.1%のSEM画像のエトリンガイトらしき周辺に見られたのは、**図1-35**に示すC-S-Hもしくは、**図1-34**に示すモノサルフェート水和物の可能性が考えられた。

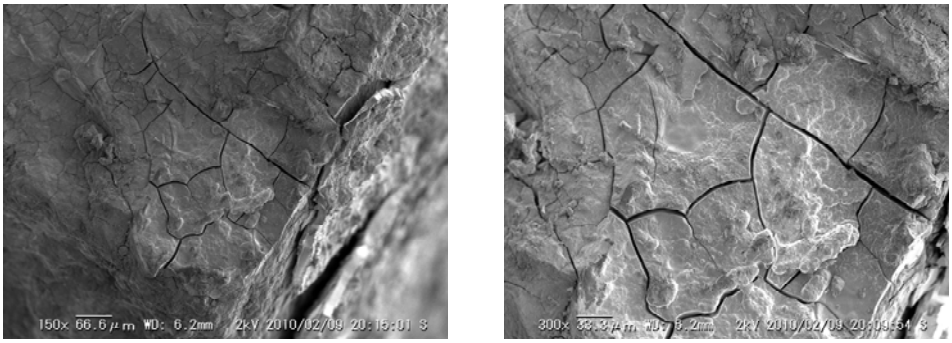

図1-30　膨張率0.3%のMS2のSEM画像（右：150倍　左：300倍）

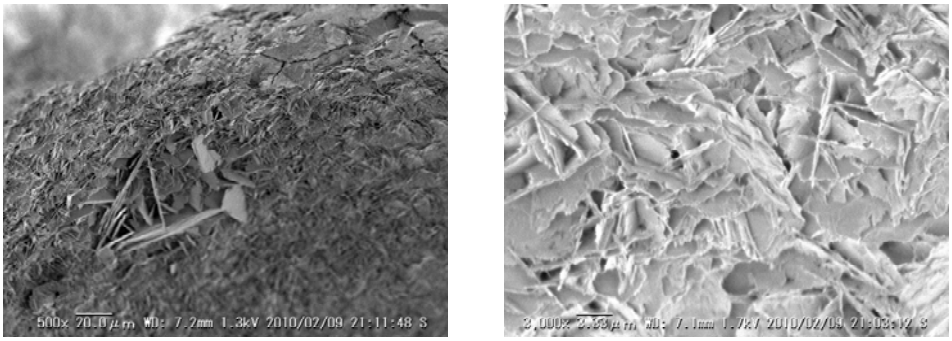

図1-31　膨張率0.1%のMS3のSEM画像（右：　500倍　左：3000倍）

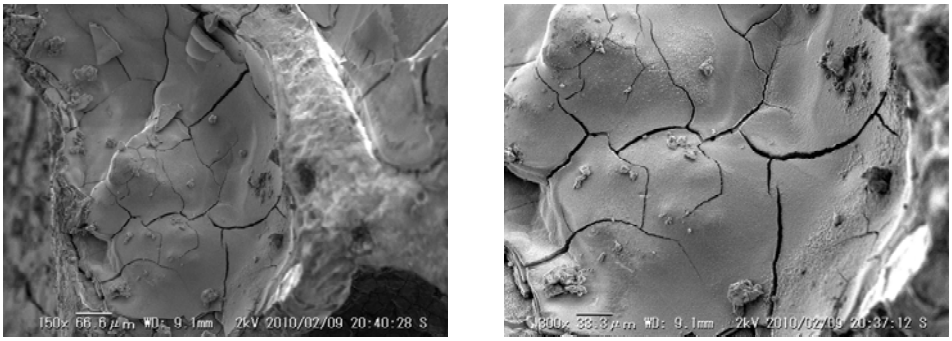

図1-32　膨張率0.3%のMS3のSEM画像（右：150倍　左：300倍）

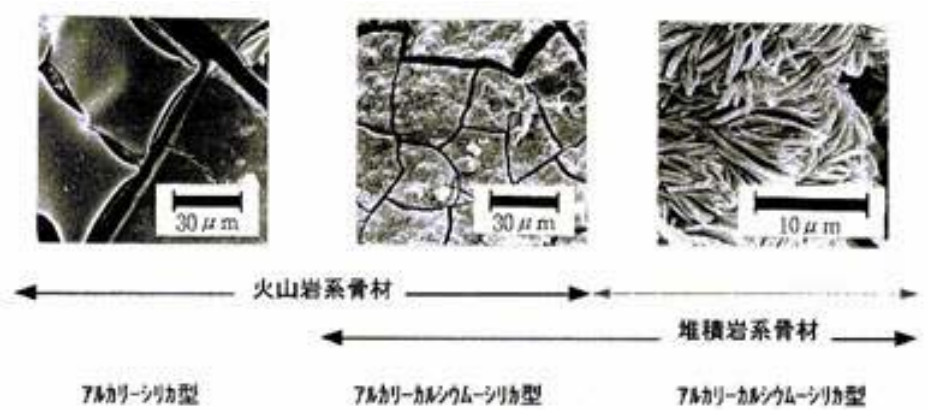

図1-33　アルカリ - シリカゲルの種類

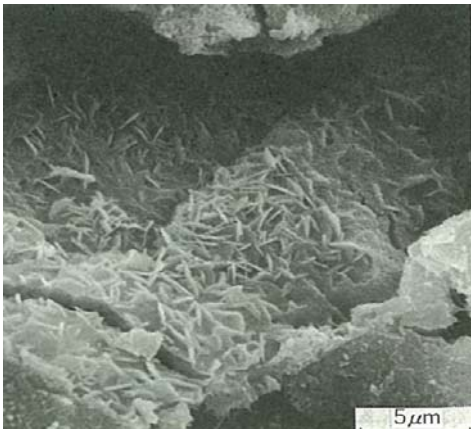

図1-34　普通セメントモルタル中のモノサルフェート

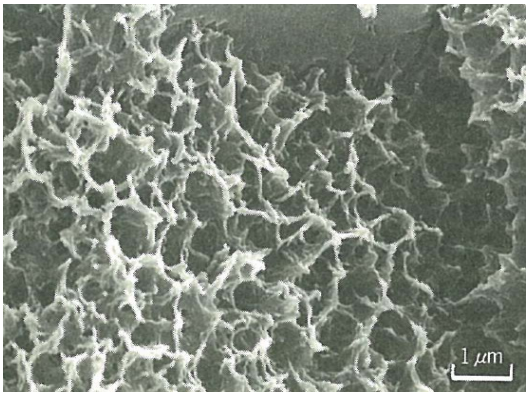

図1-35　TypeⅡ C-S-HのSEM画像

1.6　人工アルカリシリカゲルの合成と各種測定

NaOHとSiO_2、をSiO_2/Na_2O=3.7のモル比で調整し、H_2O についてはNaOHとSiO_2の総質量の約5分の1加え、40℃の恒温状態で1週間静置した後、40℃および100℃の恒温室で乾燥させた全体スペクトルを**図1-36**に示し、100℃の恒温室で乾燥させ、1週間の経時変化ごとの近赤外分光法の結果を**図1-37**、電子顕微鏡観察結果を**図1-38**に示す。

図1-36から100℃の恒温室で乾燥させた後に測定したスペクトルよりも40℃で乾燥させた後に測定したスペクトルの方がばらつきが少なかった。図1-37の結果から波長1412nm付近の吸光度にピークはあまり見られず、また図1-38よりアルカリシリカゲルを確認することが出来たと考えられる。

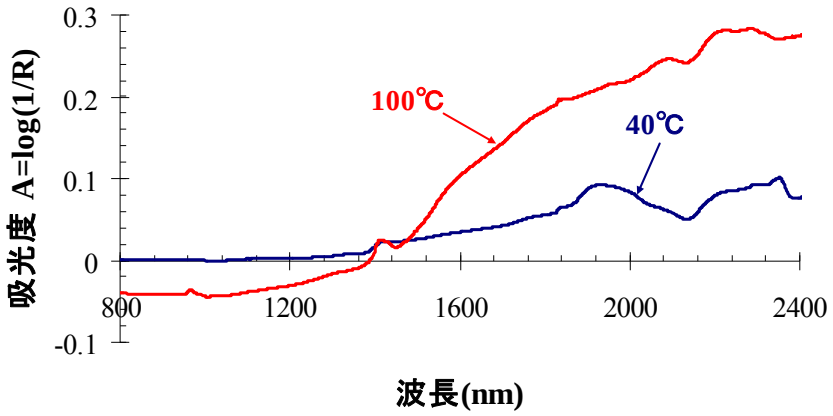

図1-36　吸光度スペクトル

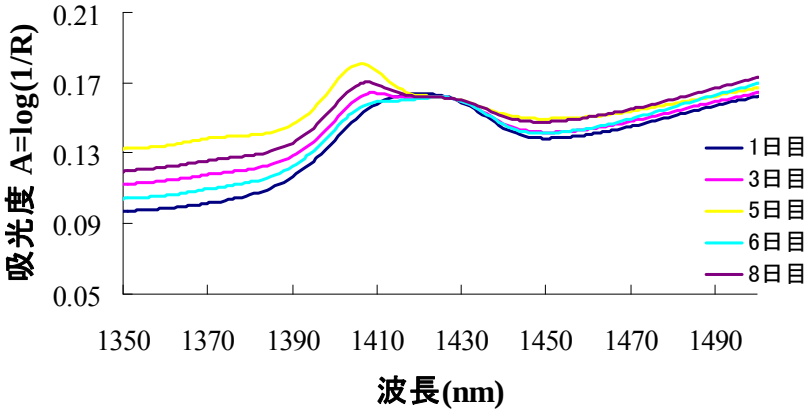

図1-37　吸光度スペクトルの経時変化

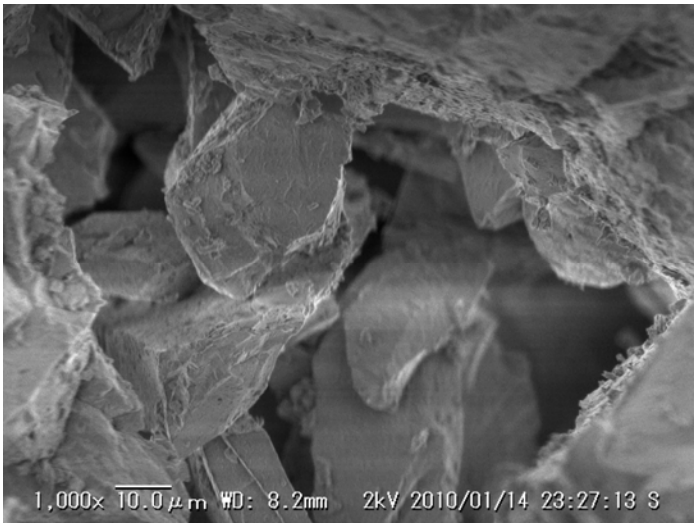

図1-38　アルカリシリカゲルのSEM観察(40℃で１週間静置した試料)

1.7　ASRにより劣化した実構造物コアサンプルを用いた測定

東北地方にあるアルカリ骨材反応が生じた橋梁構造物から採取したコアに対して、破砕面を近赤外分光法により吸光度を測定した。コア破砕面は測定直前にフェノールフタレインを噴霧して中性化の有無を確認した。この結果、**写真1-5**、**写真1-6**、**写真1-7**に示すように中性化は生じていなかった。測定に用いたプローブは**写真1-6**に示すように、近接により直径3mmの範囲が測定可能な細径棒状プローブを使用し、反応リムを有する骨材、白色ゲル部、モルタル部(ゲルやリムを除く無反応らしき箇所)を個別に測定した。その結果を**図1-39**に示すが、モルタル部は波長1412nmに吸光度のピークが存在しているのに対して、白色ゲル部は波長1412nmに吸光度のピークが存在していない。

また、実構造物の電子顕微鏡観察結果を**図1-40**に示す。**図1-40**によるとアルカリシリカゲルが生成していることが分かる。以上の点から、ASR膨張により劣化した構造物を近赤外分光法により判別することが可能であると考えられる。

写真1-5　実構造物から採取したコア

写真1-6　測定状況

写真1-4　測定箇所

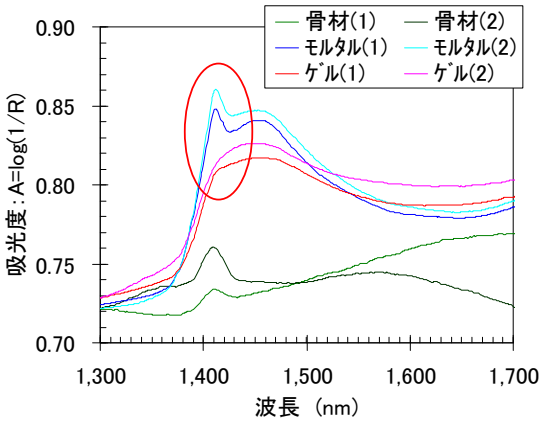

図1-39　コンクリートコアの吸光度スペクトル

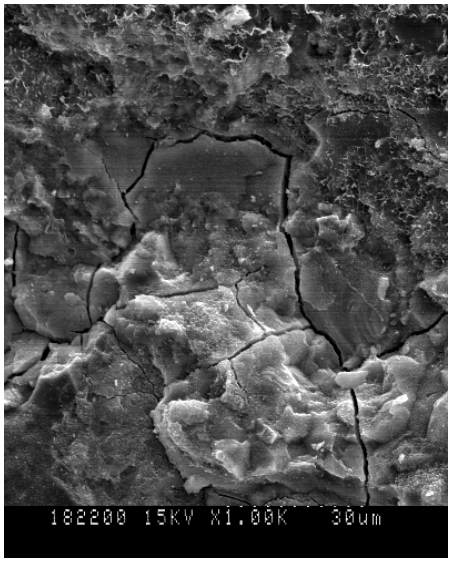

図1-40　白色ゲルのSEM観察結果

1.8　まとめ

本項目で得られた結果を以下にまとめる。

(1)　反応性骨材を用いたモルタルおよびコンクリート供試体はASR促進環境に保管して直ちに膨張を開始した。特に、ガラスカレットを細骨材に用いた供試体については大きな膨張を示した。

(2)　表面から深度が増すほど顕著に差吸光度の減少が見られ、ASRによる膨張が0.1%以上になると波長1412nmの差吸光度(dA1412-1430)に減少が見られた。また、このような差吸光度の減少は暴露表面からの深さが大きいほど大きくなった。

(3)　反応性骨材を含有するモルタルのASR膨張増大に伴い、モルタル細孔溶液中のOH^-濃度の減少と$Ca(OH)_2$に対応する波長1412nmにおける吸光度スペクトル値の減少が見られた。

(4)　ASRにより劣化した構造物から採取したコンクリートコアを用いて、近赤外分光法による吸光度スペクトルを測定した結果、アルカリシリカゲル生成部分では波長1412nmにおける吸光度のピークが消失していた。

（２）ハイブリッド陽極システムを用いた電気化学的コンクリート膨張抑制手法の開発

2.1　本項目の目的

塩害や中性化による鉄筋コンクリート構造物の劣化は、これまで多数報告されており、脱塩工法、再アルカリ化工法、電気防食工法といった電気化学的手法が開発され、実構造物への適用も増加している。電気化学的手法は、適切な通電処理を行うことができれば、ほぼ確実に補修効果を得られるという利点がある。しかしながら、塩害とASRの複合劣化構造物に対して電気化学的手法を適用するとコンクリート中の鉄筋近傍にアルカリ金属イオンが集積することから、ASRによる膨張を促進させる可能性が懸念される。

そこで本項目では、膨張拘束効果が期待されるHPFRCCにASR抑制効果が期待されるリチウム塩を含有させた接着型のハイブリッド陽極層を用い、塩害とASRの複合劣化に適用可能な電気化学的リハビリテーション手法の可能性を検討することとした。このため、反応性骨材を含有する鉄筋コンクリート供試体を作成し、本工法を適用した際の鉄筋の防食効果およびASR膨張抑制効果を実験的に検討した。

2.2　実験概要

2.2.1　はじめに

本項目では、防食効果およびイオン濃度分布シリーズとASR膨張抑制シリーズの2種類について検討を行った。各シリーズの全体的な流れを**図2-1**に示す。まず、防食効果およびイオン濃度分布シリーズにおいては、反応性骨材を含有した供試体に対し本工法を適用した場合の防食効果、Cl^-、Na^+、K^+、Li^+の濃度分布および陽極層と母材コンクリート間の接着強度の測定を行い、ASR膨張抑制シリーズについては反応性骨材種類、供試体形状を要因としたASR膨張に対するHPFRCCの膨張拘束効果とLi塩の膨張抑制効果について検討を行った。

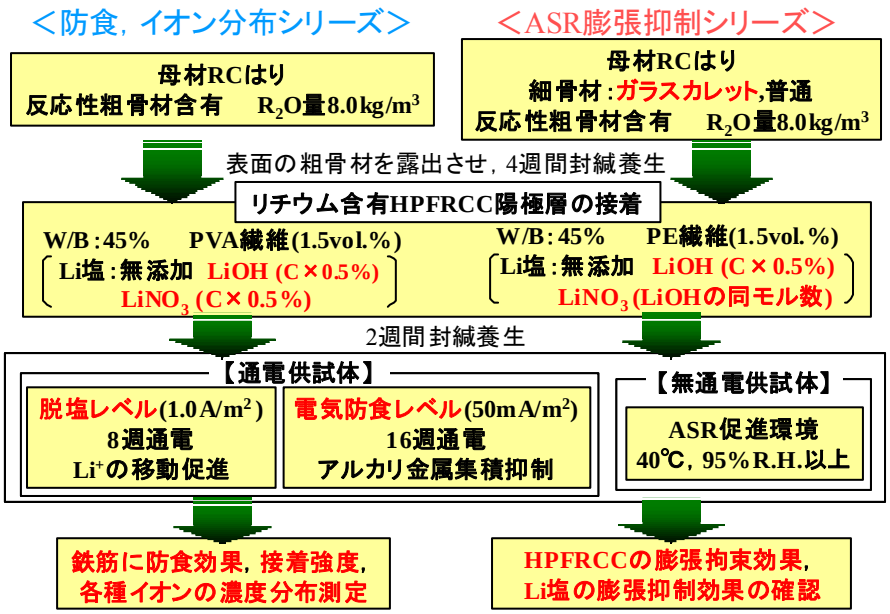

図2-1　本研究の概要

2.2.2　供試体の作製

(1)母材コンクリートおよびHPFRCCの配合

本研究でHPFRCC陽極層を接着するために作成した母材コンクリートの配合を表2-1、フレッシュ性状と圧縮強度を表2-2に示す。また、HPFRCCの配合を表2-3、セメントの化学的性質を表2-4、使用した繊維の物性を表2-5、ガラスカレットの化学法試験結果を表2-6、コンクリートおよびHPFRCCに使用した材料を表2-7に示す。母材コンクリートには初期混入R_2O量が8.0kg/m^{3}となるようにNaClを練混ぜ水に溶解して混入した。粗骨材は非反応性骨材G1と反応性骨材G2を混合し、ASR膨張抑制シリーズではASRによる膨張挙動をより明確に捉えるために、細骨材として非反応性S1の配合に加え、ガラスカレットS2を使用した配合も作成した。

HPFRCCは、結合材をセメントとフライアッシュⅡ種を合わせたものとし、W/B(水結合材比)を既往の検討から45%とした。この際、フライアッシュはセメント質量の20%を置換混入した。添加したリチウム塩の種類は水酸化リチウム(LiOH)および硝酸リチウム($LiNO_3$)をセメント質量に対して5%を練混ぜ水に溶解して混入した。この際、単位水量はリチウム溶解分だけ減少させた。ただし、ASR膨張抑制シリーズでは、LiOHをセメント質量に対して5%を練混ぜ水に溶解して混入し、$LiNO_3$を水溶液中のLi^+のモル数がLiOHと同モル数となるように混入した。この際、単位水量はリチウム溶解分だけ減少させた。混入繊維はPVA(ポリビニルアルコール)繊維とPE(ポリエチレン)繊維を使用し、繊維の混入率V_fを1.5%とした。また、増粘剤を単位水量の0.3%、SP剤を単位粉体量の0.1%混入した。

表2-1　母材コンクリートの配合

（防食効果およびイオン濃度分布シリーズ）

W/C (%)	s/a (%)	Gmax (mm)	単位量 (kg/m^3)							
			C	W	S1	G1	G2	WRA	AEA	NaCl
55	46	15	318	175	784	288	672	1.27	0.02	11.8

※ S1：非反応性細骨材、G1：非反応性粗骨材、G2：反応性粗骨材

（ASR膨張抑制シリーズ）

	W/C (%)	s/a (%)	Gmax (mm)	単位量 (kg/m^3)								
				C	W	S1	S2	G1	G2	WRA	AEA	NaCl
非反応細骨材	55	48	15	340	187	805	-	435	457	1.3	0.02	11.8
ガラスカレット	55	48	15	340	187		409	435	457	1.3	0.02	11.8

※ S1：非反応性細骨材、S2：ガラスカレット、G1：非反応性粗骨材、G2：反応性粗骨材

表2-2　母材コンクリートのフレッシュ性状および圧縮強度

（防食効果およびイオン濃度分布シリーズ）

スランプ(cm)	空気量(%)	圧縮強度(N/mm^2)
11	3.7	－

（ASR膨張抑制シリーズ）

	スランプ(cm)	空気量(%)	圧縮強度(N/mm^2)
非反応性細骨材	15.5	6.0	41.3
ガラスカレット	18	5.7	17.2

表2-3　HPFRCCの配合

（防食効果およびイオン濃度分布シリーズ）

リチウムの種類	W/B (%)	S/C (%)	単位量 (kg/m^3)							
			C	W	S	FA	Li	PVA繊維	増粘剤	SP
無混入	45	0.5	750	422	375	188	0	19.5	1.27	0.94
LiOH	45	0.5	750	385	375	188	37.5	19.5	1.27	0.94
$LiNO_3$	45	0.5	750	360	375	188	37.5	19.5	1.27	0.94

（ASR膨張抑制シリーズ）

リチウムの種類	W/B (%)	S/C (%)	単位量 (kg/m^3)							
			C	W	S	FA	Li	PE繊維	増粘剤	SP
無混入	45	0.5	750	422	375	188	0	15	1.27	0.94
LiOH	45	0.5	750	385	375	188	37.5	15	1.27	0.94
$LiNO_3$	45	0.5	750	360	375	188	61.6	15	1.27	0.94

表2-4　セメントの化学的性質

	化学的性質				
	酸化マグネシウム	三酸化硫黄	強熱減量	全アルカリ	塩化物イオン
宇部三菱セメント	1.15	2.15	2.03	0.49	0.016
電化セメント	1.03	2.04	2.56	0.56	0.016
JIS規格	5.0以下	3.0以下	3.0以下	0.75以下	0.035以下

表2-5　使用繊維の物性

繊維種類	繊維長 (μm)	繊維径 (μm)	密度 (g/cm^3)	引張弾性率 (GPa)	破断強度 (GPa)
PVA	12	40	1.3	40	1.60
PE	12	12	1.0	73	2.58

表2-6　ガラスカレットの化学法試験結果

アルカリ濃度減少量 (m mol/l)	溶解シリカ量 (m mol/l)	JIS A 1145による判定区分
-49	508	無害でない

表2-7　使用材料

材料名	種類	物性
セメントC (防食効果、イオン濃度分布シリーズ)	普通ポルトランドセメント (宇部三菱セメント(株)製)	密度：3.16g/cm^3 R_2O量：0.49% 比表面積：3260cm^2/g

セメントC (ASR膨張抑制シリーズ)	普通ポルトランドセメント (電化セメント)	密度：3.15g/cm^3 R2O量：0.56% 比表面積：3210cm^2/g
非反応性細骨材S1 (母材コンクリート)	鳴門市撫養町産砕砂	密度：2.56g/cm^3 吸水率：1.94% F.M：6.63
ガラスカレットS2 (母材コンクリート)	福池工業製	密度：1.3g/cm^3
細骨材S (HPFRCC)	7号珪砂	密度：2.59g/cm3 耐火度SK：32℃ pH：6.6
フライアッシュFA	Ⅱ種：JIS A 6201規定	密度：2.36g/cm^3 比表面積：4100cm^2/g
AE減水剤	ポゾリスNo.70	密度：1.27g/cm^3 全アルカリ量：1.0% 塩化物イオン量：0.03%
AE剤	マイクロエア404A	密度：1.06g/cm^3 全アルカリ量：1.1% 塩化物イオン量：0.01%
増粘剤	hiメトローズ	セルロース系
SP剤	レオビルド SP8SBM X2	ポリカルボン酸エーテル系 密度：1.09g/cm^3 全アルカリ量：1.1%

2.2.3　HPFRCCの練混ぜとHPFRCC供試体の作製

HPFRCCの練混ぜは30リットルモルタルミキサーを用い、以下の手順により行った。練混ぜ時の様子を**写真2-1**に示す。

①水とSP剤および増粘剤を混ぜた溶液中にあらかじめ繊維を浸しておく。

②セメントと珪砂を投入し30秒間空練りする。

③①で作製した繊維入り溶液を投入し、さらに3分間練混ぜる。

④羽に付着した繊維等を落とし、さらに3分間練混ぜる。

⑤スランプフロー試験と、空気量試験を行う。

写真2-1　HPFRCCの練混ぜ状況

HPFRCCの力学的性質を確認するために曲げ載荷試験用に作製した供試体は100×100×400mmの角柱供試体とし、圧縮試験用にはφ100×200mmの円柱供試体を作製した。

2.2.4　HPFRCC陽極層接着供試体作製

防食効果およびイオン濃度分布シリーズおよびASR膨張抑制シリーズにおいて作成したHPFRCC陽極層接着RCはり供試体の外観図をそれぞれ**図2-3**、**図2-4**に示す。母材コンクリートは、100×80×300mm(防食効果およびイオン濃度分布シリーズ)、100×100×300mm(ASR膨張抑制シリーズ)とし、丸鋼鉄筋φ13を1本、それぞれかぶり30mmの位置およびコンクリート中央に配置した。使用した鉄筋の物性を**表2-8**に示す。鉄筋はあらかじめ切断部分とコンクリートから出る部分にエポキシ樹脂を塗布し絶縁処理した。まず、母材コンクリートを打設し、2時間経過時に硬化遅延剤(フローリック)を打設面に噴霧(接着面が2面の供試体に対しては型枠の片側側面に硬化遅延剤を含浸させたシートをあらかじめ接着した状態で打設)した。脱型の際、良好な陽極層の接着面を得るために打設表面のペースト部を除去し粗骨材を露出させた。その後4週間の封緘養生を行い、HPFRCC陽極層を接着した。HPFRCC接着方法はHPFRCC、チタンメッシュ、HPFRCCの順で接着するものとした。この際、チタンメッシュの一部はHPFRCC層から露出させ、リード線接続部分とした。HPFRCC接着後、再び2週間の封緘養生を行った。

養生期間終了後に通電供試体は、通電処理面であるHPFRCC陽極層接着面を残してエポキシ樹脂を塗布し絶縁した後、通電処理を行った。無通電供試体は、HPFRCC接着後2週間封緘養生した後、湿布を巻きASR促進環境(40℃、相対湿度95%以上)にて静置した。また、比較用にHPFRCC陽極層を接着しない無補強供試体を作成し、同様にASR促進環境にて静置した。

表2-8　使用鉄筋の物性

	引張試験			化学成分(%)					
	降伏点 (N/mm^2)	引張強さ (N/mm^2)	伸び (%)	C	Si	Mn	P	S	Cu
SR235　φ13	352	473	28	13	18	52	15	25	24

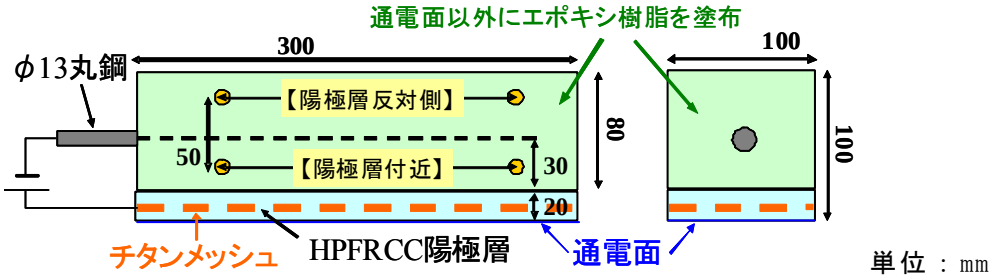

図2-3　防食効果およびイオン濃度分布シリーズ供試体概観図

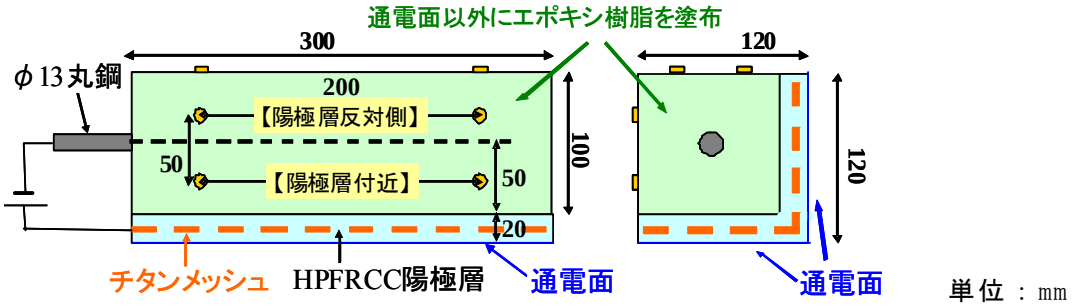

図2-4　ASR膨張抑制シリーズ供試体概観図

2.2.5　通電方法

供試体の通電は、電解液で満たされたポリ容器の中に供試体を静置して行った。HPFRCC陽極層内に配置したチタンメッシュを陽極、コンクリート中の鉄筋を陰極として外部電源装置を用いて直流電流を流した。

電流密度1.0A/m^{2}の供試体は、脱塩工法を想定したレベルとして設定しており8週間の通電を行った。電流密度が50mA/m^{2}の供試体については、電気防食工法を想定したレベルとして設定しており16週間の通電を行った。電解液には0.1NのLi_3BO_3水溶液を用いた。ここで、電流密度はコンクリート表面に対する値としている。通電処理した供試体の通電概要を**図2-5**に、通電処理の様子を**写真2-2**に、作製した供試体の一覧を**表2-9**、**表2-10**に示す。

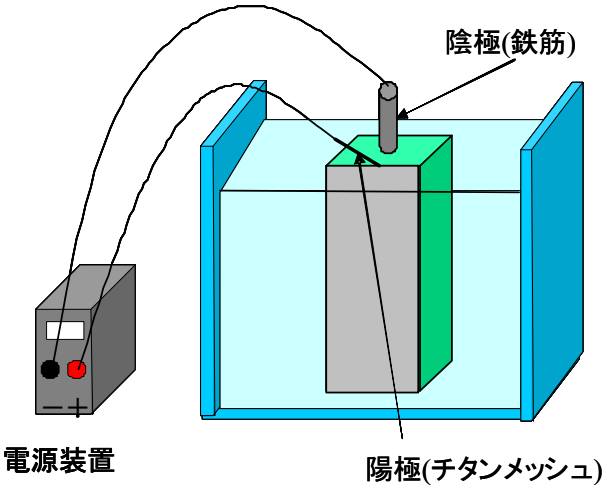

図2-5　通電処理の概要

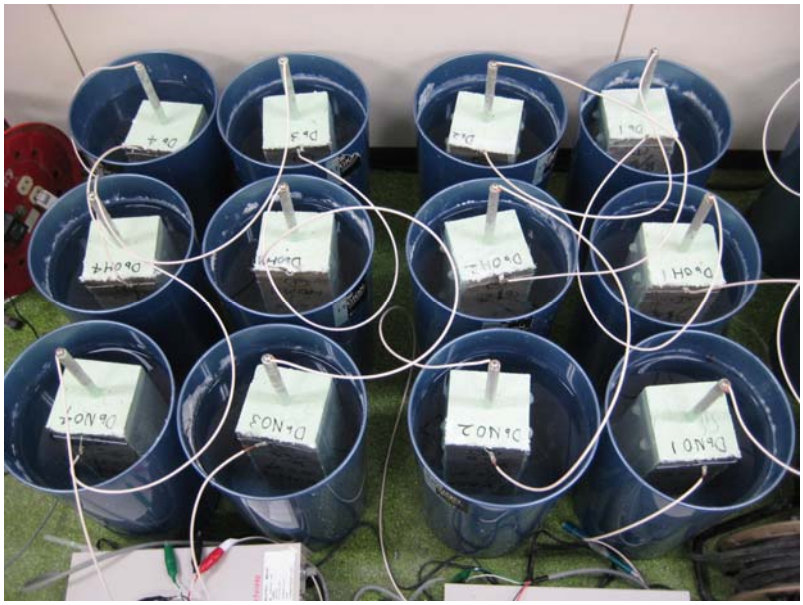

写真2-2　通電処理状況

表2-9　供試体一覧(防食効果およびイオン濃度分布シリーズ)

電流密度(A/m^2)	陽極層	Li塩種類	本数	No.
0	なし（無接着）	―	3	N
	HPFRCC	無	4	NH
		LiOH	4	NHOH
		LiNO3	4	NHNO
1	HPFRCC	無	4	DaH
		LiOH	4	DaOH
		LiNO3	4	DaNO
0.05	HPFRCC	無	4	Db
		LiOH	4	DbOH
		LiNO3	4	DbNO

表2-10　供試体一覧(ASR膨張抑制シリーズ)

電流密度(A/m^2)	陽極層	Li塩種類	本数	No.
0	なし（無接着）	―	2	無通電、無接着
			2	無通電、無接着(g)
	HPFRCC	LiOH	2	N(LiOH)
			2	N(LiOH) g
1	HPFRCC	無	2	1.0A

			2	1.0A g
		LiOH	2	1.0A(LiOH)
			2	1.0A(LiOH) g
		$LiNO_3$	2	1.0A($LiNO_3$)
			2	1.0A($LiNO_3$) g
0.05	HPFRCC	LiOH	2	0.05A(LiOH)
			2	0.05A(LiOH) g

※各要因4体の内訳は、細骨材として非反応性骨材とガラスカレット骨材を2対ずつとした。ここで、ガラスカレット骨材を使用したものには配合記号としてgと表記している。また、圧縮試験用円柱供試体(φ100×200)を別途で作成した。

2.2.6　各種試験方法

(1)　HPFRCC供試体の強度試験

材齢28日のHPFRCC円柱供試体を用いてJIS A 1108「コンクリートの圧縮強さ試験方法」に準拠して圧縮強度試験を実施した。測定項目は圧縮強度、縦横方向のひずみとした。

材齢28日のHPFRCC角柱供試体を用いてJCI「高靭性セメント複合材料の性能評価と構造利用研究委員会報告書」中の「構造利用のための引張性能評価法試案」に準じた曲げ載荷試験を行った。この試験は、スパン長が300mmの中央２点集中載荷で行った。測定項目は荷重、中央変位、コンクリートひずみ、ひび割れ幅(π型)、ひび割れ状況とした。中央変位の測定には、供試体両側面中央に25mm容量の変位計を2本設置し、コンクリートひずみの測定には、側面1箇所と底面3箇所の計4箇所にひずみゲージを設け、ひび割れ幅の測定には、供試体の暴露面の側面3箇所に容量2mm、基長50mmのπ型ゲージを設けた。曲げ載荷試験方法の概略図について**図2-6**、**図2-7**に、載荷試験状況について**写真2-3**に示す。

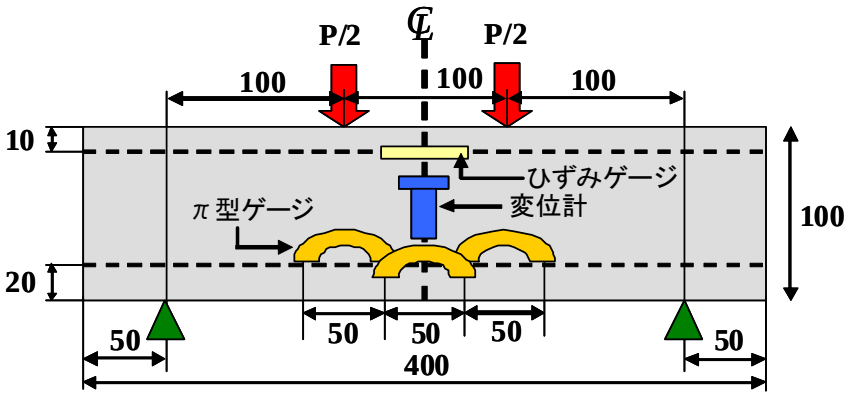

図2-6　曲げ載荷試験の概略図(側面)

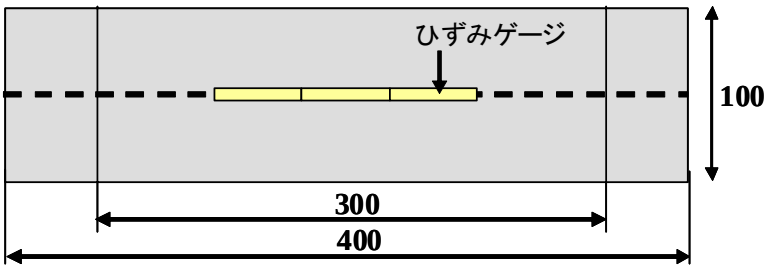

図2-7　曲げ載荷試験の概略図(底面)

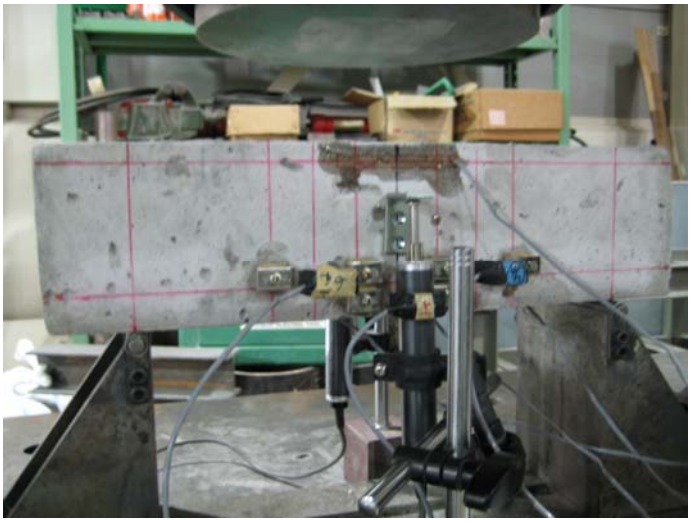

写真2-3　載荷状況

(2)　コンクリート中鉄筋の電気化学的特性値測定

RCはり供試体に関しては、腐食モニター7635(東方技研(株))を用い、鉄筋腐食モニタリングを行った。照合電極としては飽和塩化銀電極(Ag/AgCl)を、対極にはチタンメッシュを用いた。通電処理を行った供試体については、通電の前後に、通電処理を行わない供試体は、湿潤環境への静置前後に測定した。測定項目は、自然電位、分極抵抗およびコンクリート抵抗の3項目とした。自然電位の測定方法はJSCE-E601-2000「コンクリート構造物における自然電位測定方法」に従って測定した。分極抵抗およびコンクリート抵抗は矩形波分極法により測定した。周波数は800Hzおよび0.1 Hzとした。電気化学的特性値測定の概略図を図2-8に示す。

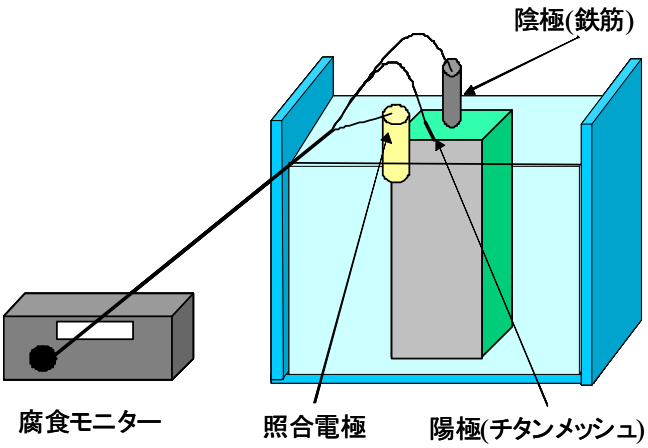

図2-8　電気化学的特性値測定の概略図

(3)　陽極鉄筋間電位差測定および復極試験

通電処理中に、陽極材と陰極であるコンクリート中鉄筋間の電位差を一週間間隔でテスターにより測定した。電気防食工法を想定して通電を行ったものには、2週間間隔で復極量試験をあわせて行った。復極量は日本土木学会「電気化学的防食工法　設計施工指針(案)」を参考に、オン電位E_{on}(V vs Ag/AgCl)、インスタントオフ電位E_{io}(V vs Ag/AgCl)、オフ電位E_{off}(V vs Ag/AgCl)を測定し、オフ電位とインスタントオフ電位の差から求めた。

(4)　鉄筋腐食減量測定

通電および無通電供試体を用いて、コンクリート中の鉄筋腐食減量率を測定した。測定方法は日本コンクリート工学協会の基本案JCI-SC1「コンクリート中の鋼材の腐食評価方法」に準拠して行った。まず試験後供試体から鉄筋をはつり出し、供試体に埋め込まれていた部分のみを用い、約25cmの長さに切断した。その後10%クエン酸二アンモニウム溶液(60℃)に24時間浸漬させ、腐食生成物および黒皮を除去した。鋼材の腐食減量率は以下に示す式を用いて算出した。

$$\text{腐食減量率}(\%) = \frac{\text{最初の鋼材質量(mg)} - \text{浸漬後の鋼材質量(mg)}}{\text{最初の鋼材質量(mg)}} \times 100 \qquad (2\text{-}1)$$

(5)　接着強度試験

通電処理が終了した供試体およびASR促進環境にて16週間静置した無通電供試体を使用し、建研式接着強度試験機を用いて、HPFRCC陽極層と母材コンクリート間の接着強度を測定した。接着強度試験の概要を**図2-10**に、試験状況を**写真2-4**に示す。供試体のHPFRCC陽極層接着面に対して、**図2-10**に示すように、コンクリートカッターで、母材コンクリートまで切込みを入れた後、40×40×10mmの鋼製プレートをエポキシ系樹脂で接着した。1時間の静置後、鋼製プレートに引張用治具を取り付け、接着強度試験を行った。

測定項目は、接着強度および剥離状況とした。接着強度の算出は（**2-2**）**式**を用い、3点以上の平均値を平均接着強度とした。

$$\text{接着強度}\ (\text{N/mm}^2) = \frac{\text{最大引張荷重(N)}}{\text{接着面積}(1600\text{mm}^2)} \qquad (2\text{-}2)$$

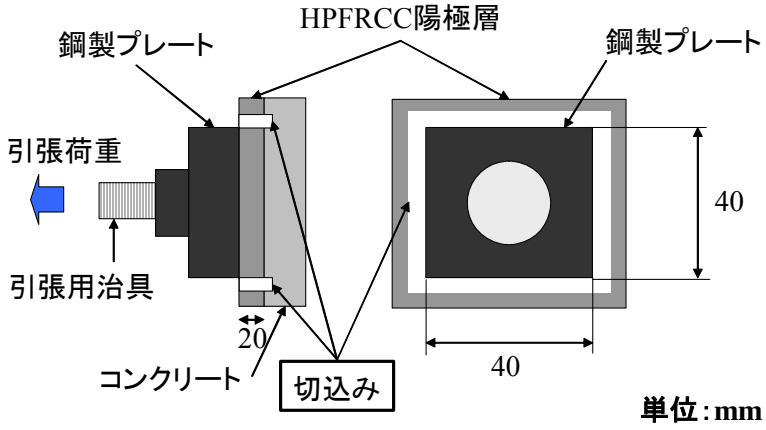

図2-10　接着強度試験の概要

写真2-4　接着強度試験状況

(6)　化学分析

通電処理を行った供試体については、所定の通電処理終了直後に、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。化学分析時の供試体の切断方法を**図2-11**に示す。なお、プレートを切り出す際に、供試体の上下3cmを切除するものとした。試料作成方法として、供試体から切り出した5枚のプレートを全量粉砕し、0.15mmふるいを全通させ、さらに100℃の乾燥器で約3時間乾燥したものを使用した。Cl^-濃度は、JCI-SC4「硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法」に準じて全塩分量および可溶性塩分量を測定した。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。

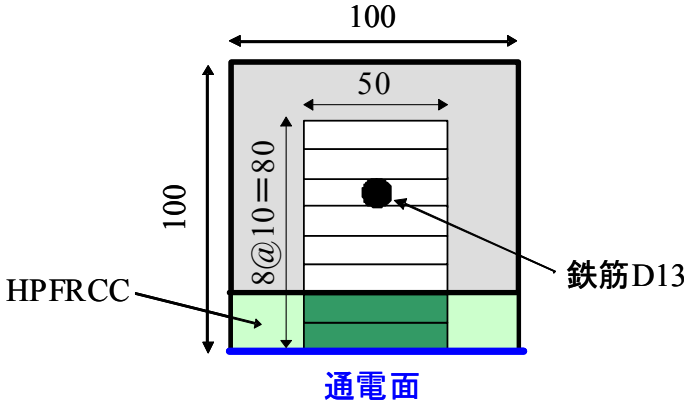

図2-11　化学分析切断図

(7)　コンクリート膨張率の測定

28日封緘養生後、通電処理を行わない無通電供試体は、促進ASR環境(40℃、95%R.H.)に静置した。一方、通電処理を行う供試体については、通電処理を行い、通電終了日からASR促進環境に静置した。コンクリートの膨張量の測定にはコンタクトゲージを用いた。膨張量を測定する位置は、**図2-4**より、陽極層付近、陽極層反対側、垂直方向×2の4点とし、測定面2面の合計8点とした。コンクリートの膨張量は、養生終了直後を基長とし、無通電供試体については養生終了後直ちに測定を開始し、通電供試体については所定の通電期間終了後測定を開始した。その際、膨張率算出には次式を用いた。

$$\text{コンクリート膨張率}(\%)=\frac{L-L_0}{L_0}\times 100 \qquad (2\text{-}3)$$

L_0：基長、L：測定値

2.3　Li含有HPFRCCのフレッシュ性状

2.3.1　Li塩を添加したセメントペーストの流動性

HPFRCCに添加するリチウム塩の種類と添加量を決定するために、これらの要因を変化させて添加したリチウム塩がセメントペースト(W/C＝45%)の流動性に与える影響を検討した。流動性の指標としてモルタルフロー値を測定した結果を**表3-1**に示す。リチウム塩としては、炭酸リチウム(Li_2CO_3)、水酸化リチウム(LiOH)そして硝酸リチウム($LiNO_3$)の粉末を用いた。**表2-11**によると、Li_2CO_3を添加した場合は、無混入の場合に比べてフロー値が30～40%程度低下している。このような炭酸アルカリの添加によるセメントの凝結促進作用については、報告がなされている。一方、コンクリートやモルタルにNaOHやKOHといった水酸化アルカリを添加した場合も、セメントの凝結促進により流動性が低下すると共に、水和反応を阻害する場合があることが指摘されている。ただし、ここではLiOHをセメント質量の5%添加した場合でも、フロー値は無混入の場合から4%程度の低下にとどまっている。$LiNO_3$を添加した場合には、他のリチウム塩を添加した場合に比べて、ペーストの流動性が大きくセメント質量の5%まで添加してもフロー値の低下はほとんど見られなかった。

表2-11　リチウム塩を添加したセメントペーストのフロー値

リチウム塩種類	添加量(%)	コーン除去直後	10回落下後
無添加	－	186	279
Li_2CO_3	1	95	183 (-34.6%)
	5	94	166 (-40.4%)
LiOH	1	181	275 (-1.6%)
	5	198	268 (-4.1%)
$LiNO_3$	1	211	273 (-2.4)
	5	208	274 (-1.9%)

2.3.2　Li塩を添加したHPFRCCのフレッシュ性状

各種HPFRCCのフレッシュ時における空気量とモルタルフロー値の一覧を**表2-12**に示す。なお、各種HPFRCCの練上がり状態を観察した結果、いずれの配合においても繊維は良好に分散しており、大きなダマなどは見られなかった。**表2-12**より、HPFRCCは一般的なセメントモルタルに比べ、大きな空気量を示している。これは多量の短繊維によって導入された空気が、繊維の分散性を確保するために添加した増粘剤の影響により粘性の強いペーストを形成し、練り混ぜ時に解放されにくく、HPFRCCに内包されやすくなったためと考えられる。

フロー値を比べると、LiOHを添加したHPFRCCはLi無添加のものに比べスランプフロー値が小さくなっている。これは、コンクリートやモルタルにNaOHやKOHといった水酸化アルカリを添加した場合、セメントの凝結促進により流動性が低下すると共に、水和反応を阻害する場合があることが指摘されていることからLiOH添加による凝結促進の影響が考えられる。また、LiOHを添加した配合は空気量の値もLi無添加のものに比べ減少している。これは、前述したようにLiOHを添加することにより、セメントの凝結促進によりHPFRCCの粘性が低下し、内包される空気量が減少したことが原因と推定される。一方、$LiNO_3$を添加したものは、スランプフロー値および空気量の低下はほとんど見られなかった。Li塩を添加したHPFRCCの打設時における施工性に関して、HPFRCCに必要な粘性と流動性が確保されていたが、$LiNO_3$を添加した配合に比べLiOHを添加したものは経時的にモルタルがこわばることから、施工時間が長くなるにつれて不利となる可能性がある。

表2-12　フレッシュ性状

リチウム塩種類	空気量(%)	モルタルフロー値
Li無添加	9.5	209
LiOH	7	165
$LiNO_3$	9	204

2.4　HPFRCCの硬化性状

2.4.1　圧縮強度

HPFRCC供試体の材齢28日の圧縮強度を**図2-12**に示す。Li塩無添加のものと比較して、$LiNO_3$を添加したものは、ほぼ同程度の圧縮強度が得られている。一方で、LiOHを添加したものは、圧縮強度が40%程度低下している。これは、前述したLi塩の混入によるセメントの凝結促進効果がセメントの水和反応を阻害したことが原因と考えられる。この圧縮強度の低下傾向は、**表2-12**に示したモルタルフロー値の減少傾向と高い相関がある。これより、リチウム塩を添加した時のHPFRCCの力学的挙動を予測する際に、フレッシュ時の流動性が一つの指標となる可能性がある。

次に、圧縮試験によって得られた圧縮応力-縦ひずみ曲線を**図2-13**、圧縮応力-横ひずみ曲線を**図2-14**に示す。ただし、これらのグラフは代表例を示したものとする。**図2-13**によると、圧縮強度が同程度であった無添加と$LiNO_3$を添加したものを比較すると、$LiNO_3$の方がやや大きな傾きとなっている。このことから、リチウム塩の添加により静弾性係数が大きくなる場合があることが分かる。この原因は、Li塩の添加による空気量の低下が影響しているものと考えられる。

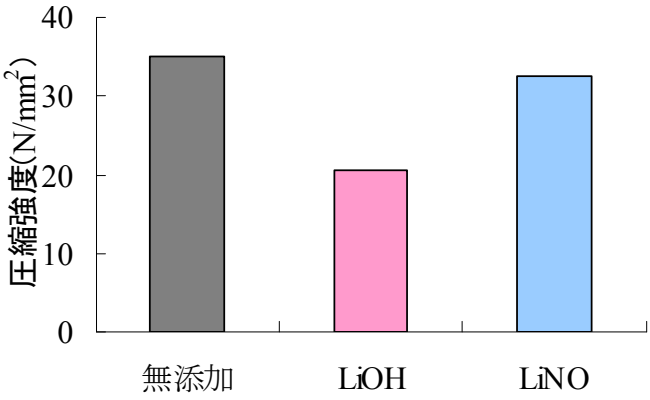

図2-12　圧縮試験結果

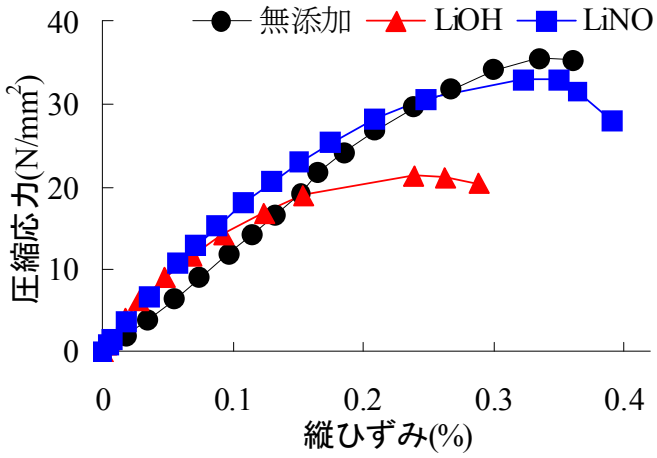

図2-13　圧縮応力 - 縦ひずみ曲線

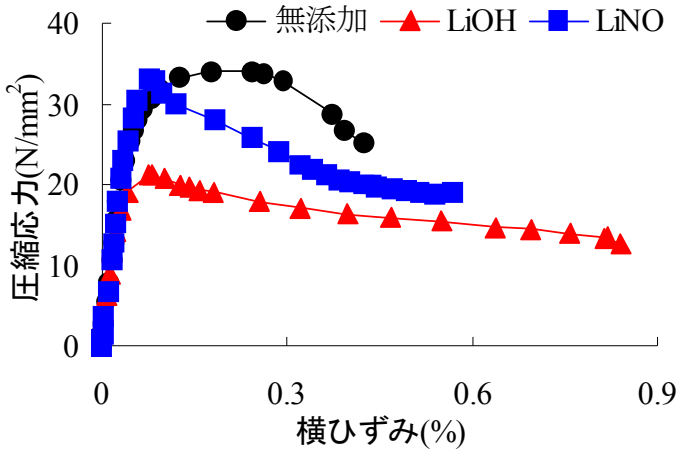

図2-14　圧縮応力 - 横ひずみ曲線

図2-14によると、どの曲線も応力がピークを迎えた後、緩やかに低下するような形状を示している。このような応力低下挙動は、圧縮方向に対して垂直に働く引張応力に対して、短繊維が抵抗しながら、モルタルマトリックスから引き抜かれることにより、発生したものと考えられる。

2.4.2　曲げ強度

HPFRCC**供試体の**曲げ載荷試験における曲げ荷重-中央変位曲線を**図2-15**に示す。今回作成した供試体は、すべて曲げひび割れ発生後も荷重と変位が増加するたわみ硬化特性を示した。Li塩無添加の配合とLiOHを添加したものを比較すると、LiOHの添加によってHPFRCCの曲げじん性は大きく低下しているが、$LiNO_3$を添加したものは無添加と同程度のじん性を確保している。これは、**図2-12**に示した圧縮強度の結果と相関関係にある。これらより、Li塩を添加したHPFRCCでも、繊維種類や配合条件を適切に選定すれば、無添加の場合と同程度の曲げじん性が得られることが確認された。

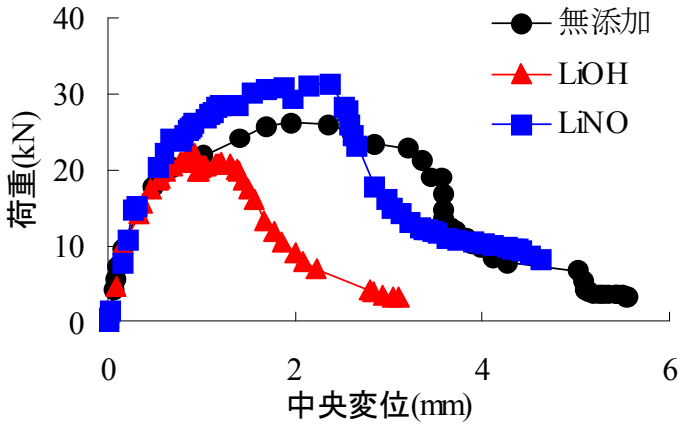

図2-15　曲げ-中央変位曲線

2.5　通電状況

脱塩レベルおよび電気防食レベルで通電処理を行ったHPFRCC陽極層接着供試体について、通電処理中の陽極-鉄筋間電位差測定の結果を**図2-16**に示す。なお、以後脱塩レベルには1.0A、電気防食レベルには0.05A、無通電供試体はNと表すこととする。またLi塩を添加したものについては、LiOH、$LiNO_3$と表記することとする。グラフによると、いずれの供試体においても通電開始後、電位差が上昇している。これはHPFRCC陽極層の養生期間が短かったため、通電期間においても、セメントの水和反応およびフライアッシュのポゾラン反応が進行して細孔構造が緻密化し、HPFRCCの電気抵抗が上昇したためと考えられる。脱塩レベルで通電処理を行った供試体は、電気防食レベルのものと比較して電位差の上昇勾配が大きい。これは、流れる電流が大きいほど抵抗値の上昇も大きくなるため、一定の電流を供給するための電位差大きくなるからであると考えられる。

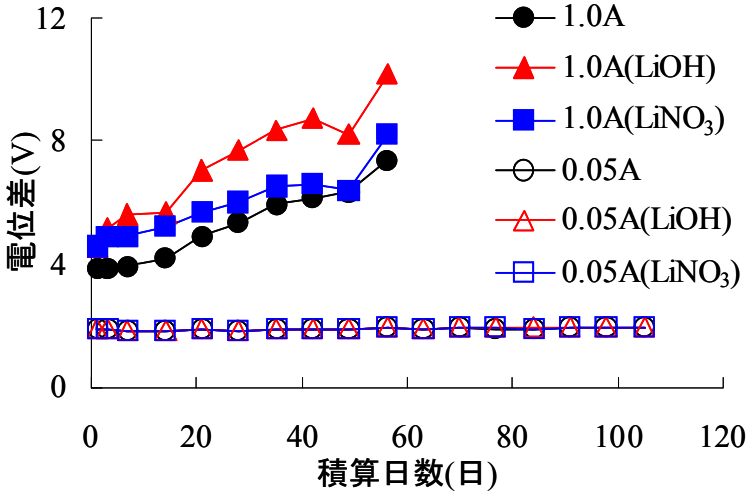

図2-16　陽極－鉄筋間電位差

2.6　脱塩状況

脱塩工法を想定し、電流密度1.0A/m^2で8週間通電した供試体を用いて、全塩分濃度分析を行った結果を**図2-17**に示す。母材コンクリートには初期混入R_2O量が8.0 kg/m^3となるようにNaClを混入したことから、コンクリート中におけるCl^-含有量は7.2kg/m^3であった。

図3-6において、表面から2cmはLi塩含有HPFRCC陽極層であり、陽極材であるチタンメッシュは暴露表面から約1.5cmの位置にある。電流密度1 A/m^2の通電処理において、あらかじめ混入した塩化物イオンが鉄筋近傍では7.2kg/m^3 のCl^-量から2.0kg/m^3程度まで減少し、HPFRCC陽極層内に埋め込まれた陽極材であるチタンメッシュ近傍に集積している。このことから、陰極である鉄筋近傍を中心に脱塩効果が得られていると考えられる。鉄筋付近での脱塩率を計算した場合、約72%程度である。なお、この値はチタンメッシュを陽極とした脱塩工法で得られた既往の検討結果と同程度であったため、今回用いた陽極システムにおいても従来型の脱塩工法と同程度の脱塩効果が期待できるといえる。また、初期Cl^-含有量の7.2kg/m^3から考えると、陽極付近に蓄積されるCl^-量が少ない。これは通電期間中に電解液に溶出したCl^-があるものと推測される。しかし、LiOHを添加したものは脱塩効果が得ら

れているものの、陽極層に移動したCl^-量は他の配合に比べ若干少ない。LiOHを添加した供試体ではLi^+の輸率が大きくなったことで脱塩効果が若干低下した可能性がある。一方、電流密度50mA/m^2の場合には通電に伴う陽極層へのCl^-の移動はほとんどみられない。

本工法では脱塩効果および鋼材の防食効果に加え、HPFRCCによる補強効果も期待できる工法を想定しているため、従来型のように通電終了後、陽極層を除去しない。これにより陽極層中のチタンメッシュを対極とした鉄筋腐食モニタリングを継続させることで再劣化の判定が可能であり、腐食が再発した場合には、再び通電処理を行うなどして対処が可能である。**図2-17**に見られるように、HPFRCC陽極層内のチタンメッシュ近傍に集積したCl^-が濃度勾配によってコンクリート内部へ再び拡散する可能性が考えられるため、その兆候が見られる場合、再度通電処理を行う必要がある。

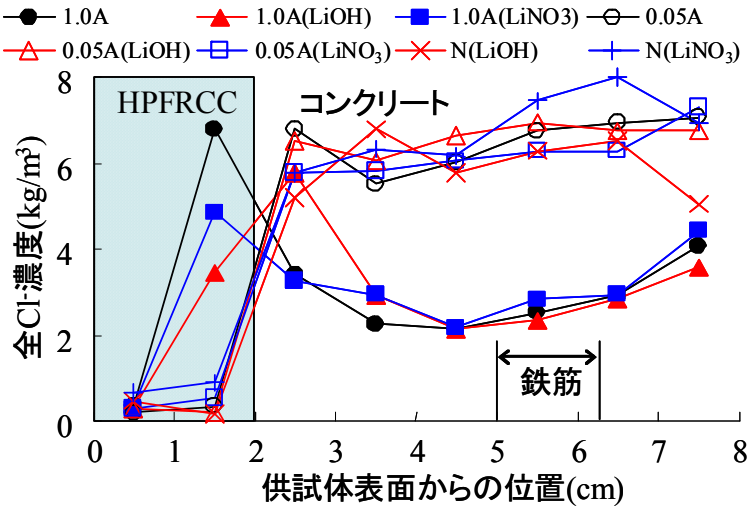

図2-17　全塩分濃度分布

2.7　防食状態(電気防食レベル供試体)

電気防食工法を想定した通電処理を行った供試体の防食状態を管理するために行った復極試験の結果を**図2-18**に示す。なお通電中の電位をE_{on}、電源オフ直後の電位をE_{io}、1日オフ後の電位をE_{off}として表す。一般に、電気防食工法における鉄筋防食効果を得るためには、自然電位から100mV以上の電位シフトが目安となっている[28)]。そこで、オフ電位（E_{off}）とインスタントオフ電位（E_{io}）の差である復極量が100mV以上を満足することを防食基準とした。**図2-18**によると、いずれにおいても100mV以上の復極量が達成されており、通電期間中は十分な防食電流が供給されていたものと考えられる。LiOHを添加したものは比較的復極量が小さくなっているが、これは復極がやや遅れたためである。この復極の遅れは、0.05A、0.05A($LiNO_3$)、0.05A(LiOH)の順に大きくなっている。これは、供試体内におけるLi^+濃度と整合している。よってLi^+の電気的な影響が復極を遅れさせた可能性がある。

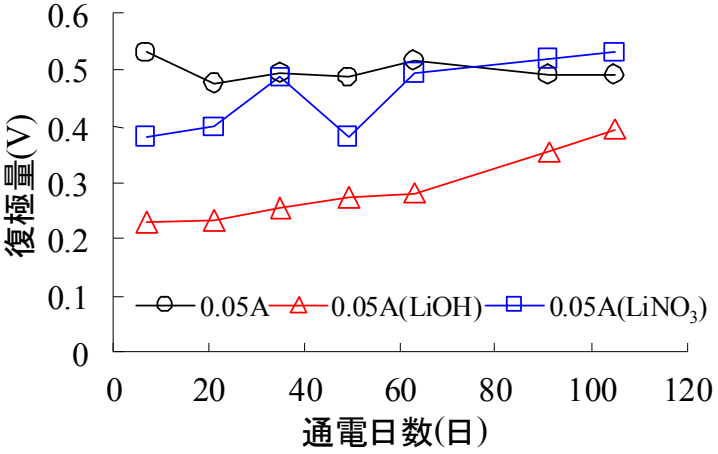

図2-18　復極量の経時変化

2.8　電気化学的モニタリングによる鉄筋防食効果の評価

ASR促進環境に静置したLi含有HPFRCC陽極層接着および無接着供試体と、脱塩レベルおよび電気防食レベルの電流密度で通電した供試体についてモニタリングを行った結果を以下に示す。供試体中鉄筋と陽極層表面間の自然電位の径時変化を無通電供試体については**図2-19**、通電供試体については、通電処理前後の自然電位を**図2-20**、自然電位の経時変化を**図3-21**に示す。また、ASTMの腐食判定基準を**表3-3**に示す。**図2-19**によると、前述したように今回使用した供試体にはあらかじめ、内在塩分として7.2kg/m^{3}と発錆限界を大幅に上回るCl^-を混入しているため、ASR環境静置前の自然電位はASTM基準において腐食領域の値を示しており、 ASR環境静置期間中の自然電位は、静置前と同程度であった。一方で、**図2-20**によると、通電処理を行う前の自然電位はASTM基準において腐食領域の値を示しているが、通電期間終了後の自然電位は、電流密度および添加したLi塩の種類、有無に関わらず防食領域(自然電位が-0.74Vより卑)の値を示している。しかし、**図2-21**によると、すべての供試体で通電処理終了後、自然電位は経時的に上昇しており、最終的には通電処理を行う前の自然電位と同程度となった。これは、通電処理後、鉄筋近傍に残存したCl^-が鉄筋を再腐食させ自然電位を上昇させたものと思われる。

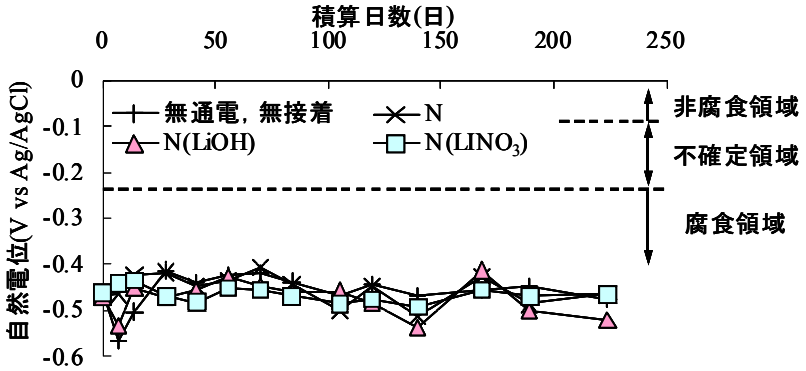

図2-19　無接着、無通電供試体の自然電位の経時変化

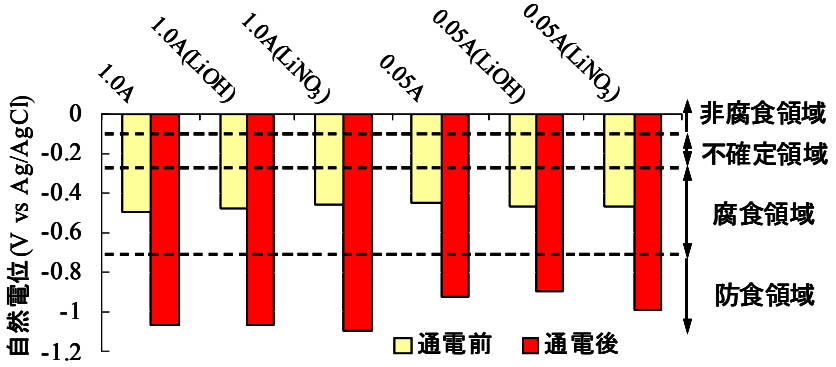

図2-20　通電前後における供試体の自然電位

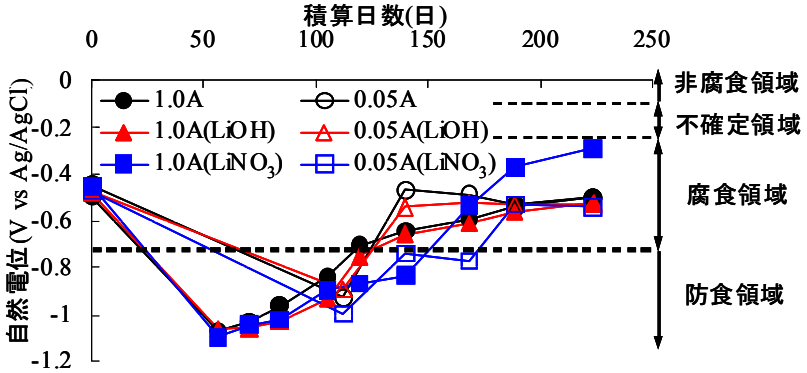

図2-21　通電供試体の自然電位の経時変化

表2-13　ASTMの腐食判定基準

電位(V vs Ag/AgCl)	腐食基準
-0.09より貴	90%以上の確立で腐食は生じていない
-0.24~-0.09	不確定
-0.24より卑	90%以上の確立で腐食は生じている

分極抵抗は、分極における電位変化分ΔEを電流変化分Δiで除した値であり以下の(2-4)式で求めることができる。

$$\text{分極抵抗値}Rp = \Delta E / \Delta i \qquad (2\text{-}4)$$

鋼材の腐食速度と分極抵抗の逆数が比例関係にあることを利用して、分極抵抗から鋼材の腐食速度を推定することができる。無接着、無通電供試体の分極抵抗の経時変化を図2-22に、通電供試体の通電前後の分極抵抗および分極抵抗の経時変化をそれぞれ図2-23、図2-24に示す。

図2-22より、通電処理を行っていない供試体は、すべての供試体で約100日経過時点まで

分極抵抗は増加している。これは、ASR促進環境にて静置することによりセメントの水和反応およびフライアッシュのポゾラン反応が進行し、内部構造が緻密化し、腐食速度を遅らせる構造を形成したためと考えられる。しかし、100日経過時以降時徐々に分極抵抗の値が減少しており腐食が促進されている傾向にある。HPFRCC陽極層を接着したものは無接着のものに比べ分極抵抗の減少が緩やかであり腐食速度を遅らせている。一方、**図2-23**、**図2-24**より通電処理を行った供試体については、通電期間終了後、通電密度に関わらず大きく減少している。一般に通電処理を行った場合には特殊な電気化学的状態を形成するため、分

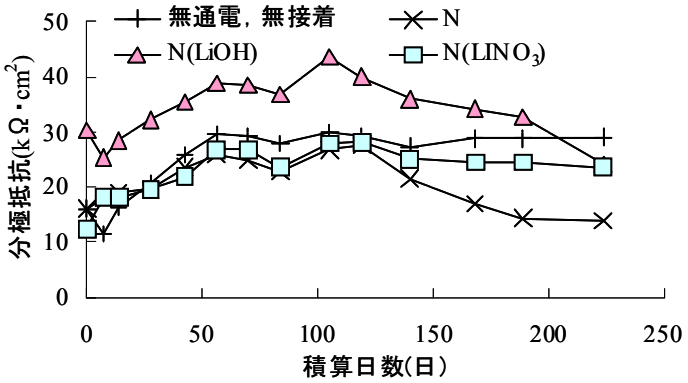

図2-22　無接着、無通電供試体の分極抵抗の経時変化

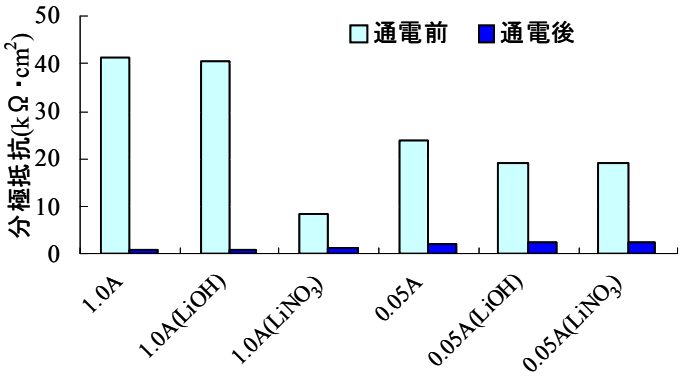

図2-23　通電前後の分極抵抗

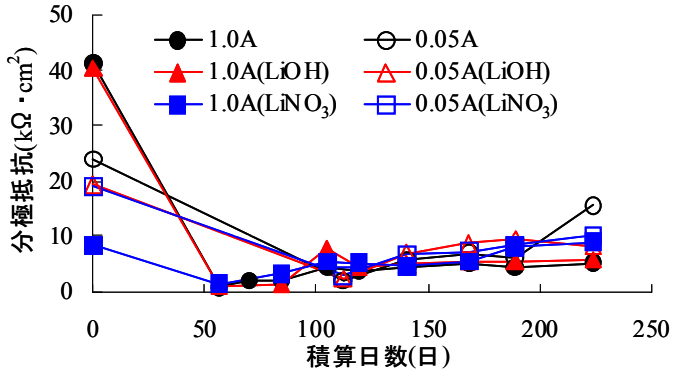

図2-24　通電供試体の分極抵抗の経時変化

極抵抗が小さい値を示すことが確認されている。ゆえに、この分極抵抗の減少は、通電処理によって腐食速度の増加を意味するものではない。

さらに、無接着、無通電供試体のコンクリート抵抗の経時変化を**図2-25**に、通電供試体の通電前後のコンクリート抵抗およびコンクリート抵抗の経時変化をそれぞれ**図2-26**、**図2-27**に示す。これより、すべての供試体においてコンクリート抵抗が経時的に増加してい

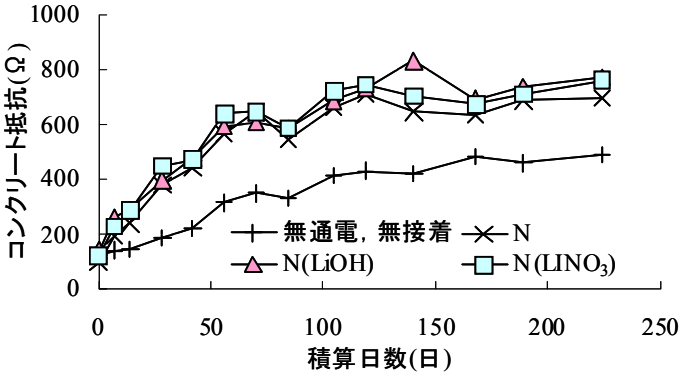

図2-25　無接着、無通電供試体のコンクリート抵抗の経時変化

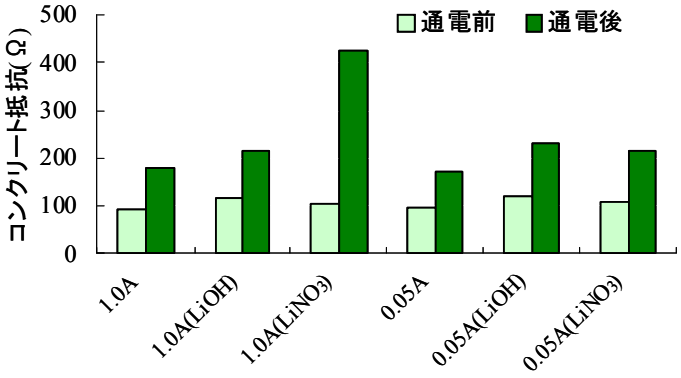

図2-26　通電前後のコンクリート抵抗

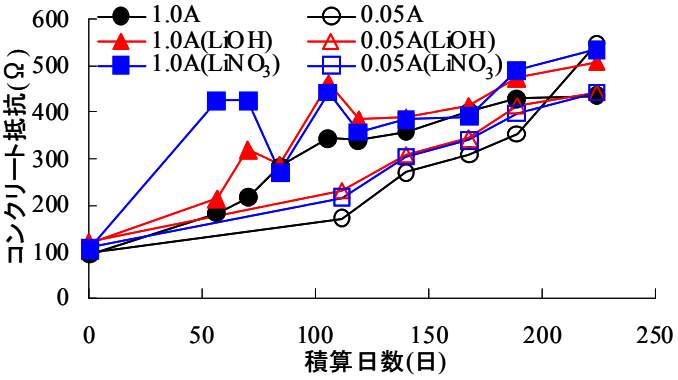

図2-27　通電供試体のコンクリート抵抗の経時変化

る。これは、HPFRCCの養生期間が2週間と、比較的短かったため、陽極層接着後の通電処理中にセメントの水和反応およびフライアッシュのポゾラン反応が進行し、細孔組織が緻密化したためと考えられる。ASR促進環境供試体においても、静置後のコンクリート抵抗が上昇しておりこちらも上記と同様のことが言える。

2.9　鉄筋腐食減量率

養生終了後300日の時点で供試体からはつり出した鉄筋の腐食減量率を測定した結果を**図2-28**に示す。これによると、通電処理を行った鉄筋は、無通電のものに比べ腐食減量率が小さいことが分かる。また、電流密度で比較すると脱塩レベルで通電処理を行った方が電気防食レベルで通電を行ったものに比べわずかに腐食減量率が小さい。これは、**図2-17**で見られたように、Cl^-がHPFRCC陽極層側へ移動することにより腐食因子が減少したことが原因と考えられる。しかし、**図2-28**における0.05A($LiNO_3$)の結果に見られるように、Cl^-が鉄筋近傍に多く残存している場合においても脱塩レベルと同程度以下の腐食減少率に抑えられていることから、電気防食レベルで通電処理を行った場合においても十分な防食効果が得られているといえる。

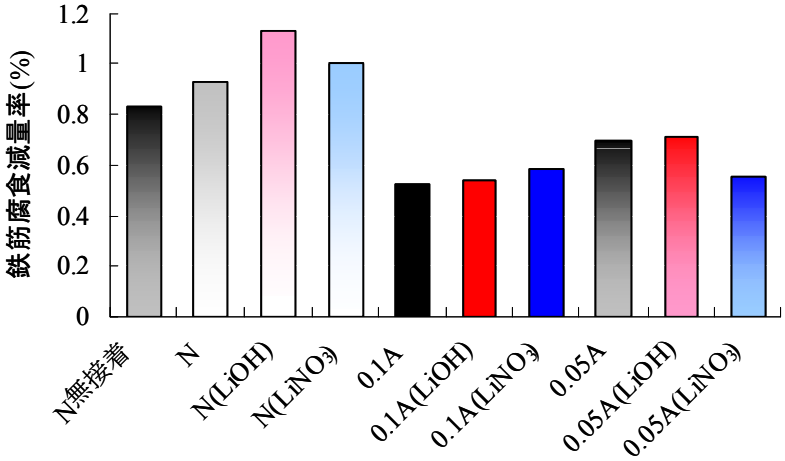

図2-28　鉄筋の腐食減量率測定結果

2.10　化学分析

2.10.1　Li+浸透効果

通電処理適用後におけるHPFRCC陽極層接着供試体内部のLi^+濃度分布を**図2-29**に示す。これによると、$LiNO_3$を添加したものに比べてLiOHを添加した場合の方がHPFRCC陽極層内のLi^+濃度が大きい。これは、LiOHの分子量(23.95)は$LiNO_3$の分子量(68.95)に比べて小さいため、同じ単位質量でLi塩を混入した際、HPFRCC陽極層内でのLi^+量はLiOHを混入した方が大きくなるためである。これにより、母材コンクリートへのLi^+浸透量もLiOHを混入した場合の方が大きくなっている。また、脱塩レベルで通電処理を行った場合の方が電気防食レベルで通電を行ったものに比べLi^+浸透深さおよび浸透量は大きくなっている。これにより脱塩レベルで通電処理を行った供試体の方が電気防食レベルのものに比べLi^+によるASR抑制効果が高いことが分かる。

電気防食レベルで通電処理を行った場合は、Li^+浸透深さおよび浸透量は無通電供試体とほぼ同程度であった。しかし、一般的に、電気防食は長期的に電流を流すものであり今回のような限られた期間で通電処理を行うものではない。このため、長期的な通電処理を行うにあたってLi^+がコンクリート内部へ徐々に浸透する可能性がある。一方で、Li^+のような陽イオンがセメント硬化体中を移動する場合には、細孔表面で正に帯電した電気二重層からの反発力を受けるために、拡散係数が小さくなることが報告されている。電離度の高いLiOHや$LiNO_3$はLi^+として細孔内部を電気泳動するため、正に帯電した層からの反発を受けることが推測され、コンクリート内部へLi^+を電気泳動により供給することは困難であるものと予想される。

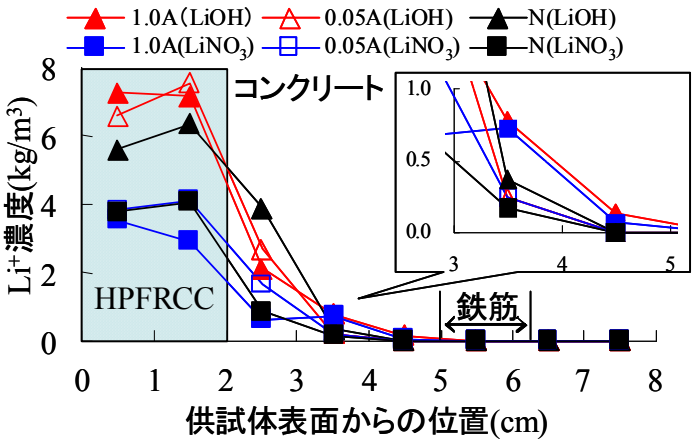

図2-29　Li^+の浸透効果

2.10.2　アルカリ総量(R_2O量)分布

コンクリート中のNaおよびKの含有量から計算されるアルカリ総量をR_2Oで表す。なお、R_2O量は、Na_2OとK_2Oを用いて以下に示す(2-5)式で求めることができる。

$$R_2O = Na_2O + 0.658K_2O \ (kg/m^3) \qquad (2\text{-}5)$$

(2.4)式により求めたR_2O量を図2-30に示す。これによると、脱塩レベルの通電処理を行った供試体は、鉄筋位置近傍においてR_2Oが集積している。これは、通電処理に伴い、コンクリート中の陽イオンであるNa^+やK^+が陰極である鉄筋近傍に電気泳動したことに起因するものと考えられる。また、LiOHを混入した供試体は、脱塩レベルの通電処理を行った場合において集積するR_2O量が若干小さい。これは、前述したようにLi^+の輸率の影響によりR_2Oの輸率を低下させた可能性が考えられる。しかし、鉄筋近傍部に多くのR_2Oが集積していることからASRの促進が懸念される。一方で、電気防食レベルで通電処理を行った供試体は、鉄筋近傍へのR_2Oの集積はあまり見られない。これより、電流密度が小さい場合には鉄筋近傍部におけるASRを誘発する可能性が低いといえる。

以上のことから、先に述べたLi^+の浸透効果では、脱塩レベルで通電を行った場合の方が電気防食レベルで通電を行ったものに比べASR抑制効果が期待されるが、R_2Oの分布状況では、電気防食レベルで通電を行った場合の方が脱塩レベルで通電を行ったものに比べASR

を促進させる可能性が小さい。これらの結果は、電流密度により相反する結果となっている。そこで、現段階での有効とされる電流密度を判定することは難しいため、それぞれの電流密度で通電処理を行った供試体の膨張挙動を確認することにより適切な電流レベルを設定することが望ましい。

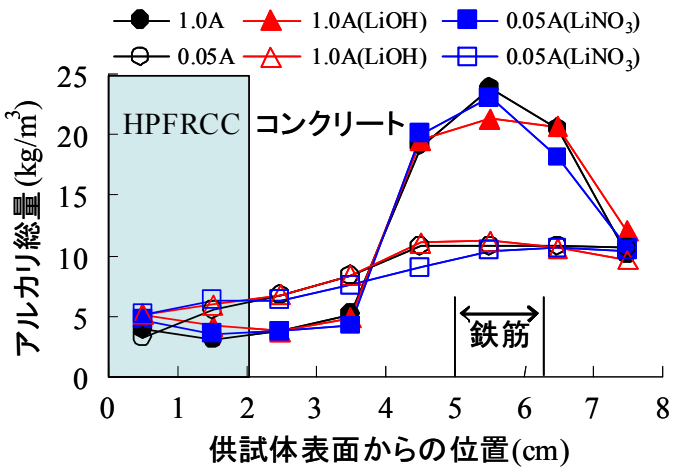

図2-30　アルカリ総量(R_2O量)分布

2.10.3　Li/Naモル比分布

Li塩がASRによる膨張を抑制するための1つのメカニズムとされているのがアルカリシリカゲル中のNa^+と添加されたLi^+とのイオン交換によるアルカリシリカゲルの化学組成変化(非膨張化)である。亜硝酸リチウムを事前混入した場合、Li/Naモル比0.4以上、内部圧入した場合、Li/Naモル比0.6以上でASR膨張を十分抑制できると報告されている。本工法は電気的にLi^+をコンクリート内部に供給するものであるため、Li/Naモル比1.0以上をASR膨張抑制のための1つの目安とした。そこで、本工法適用後の各供試体内部におけるLi/Naモル比の分布を**図2-31**に示す。これによると、コンクリート表面からの距離が大きくなるにし

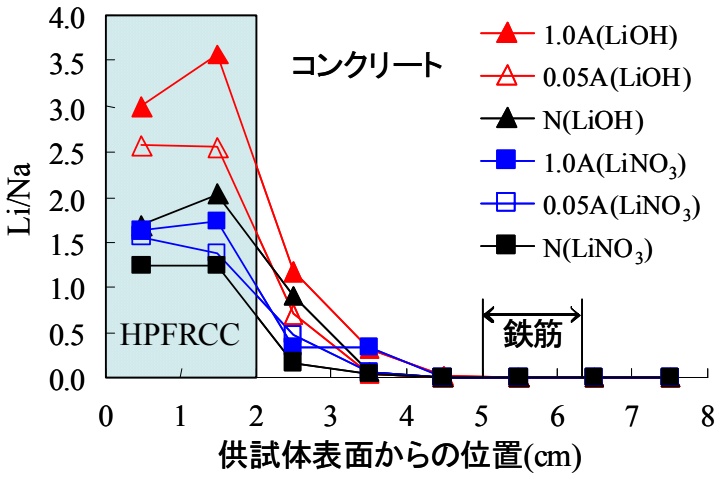

図2-31　供試体中のLi/Na分布

たがってLi$^+$濃度も大きく低下し、鉄筋付近ではほとんど検出されていなかったことから、Li/Naモル比の値が0.6以上となるのは通電表面付近に限定されている。また、$LiNO_3$を混入した供試体は、HPFRCC陽極層内におけるLi$^+$濃度が少なかったため、Li/Naモル比はコンクリート表面においても低い値を示した。

2.11　接着強度試験

母材コンクリートとHPFRCC陽極層間の建研式試験による接着強度結果を**図2-32**に示す。これによると、すべての供試体においてLi塩添加による接着強度の低下が見られる。特に、通電処理を行った供試体ではLi塩の添加による接着強度の低下は大きい。これはリチウム塩の添加がHPFRCCの力学的性能を低下させ、母材コンクリートとの一体化を阻害したためと推測される。

通電処理による接着強度の低下の原因として、HPFRCC中に埋め込まれたチタンッシュにおけるアノード反応により、HPFRCCの接着界面が劣化したことが考えられる。すなわち、アノード反応により発生する酸素が、接着界面を通ることにより、HPFRCCに圧力を加えることでHPFRCCと母材コンクリートとの接着強度を低下させた可能性が考えられる。著者らが行った既往の研究では、電気防食レベルの小さい電流密度では、無通電と同程度の接着強度が得られると考えられていたが、ここでは、電気防食レベルでの通電処理を行った場合においても接着強度の大きな低下が見られる。この詳細なメカニズムは不明のため、今後検討していく必要がある。

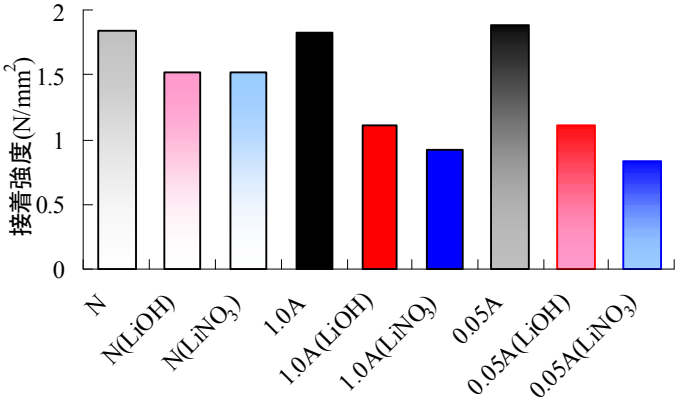

図2-32　接着強度試験結果

2.12　HPFRCCのフレッシュ性状〈ASR膨張抑制シリーズ〉

HPFRCCのフレッシュ性状を**表2-14**に示す。また、本シリーズにおいても各種HPFRCCの練上がり状態に関して繊維は良好に分散しており、大きなダマなどは見られなかった。ここでのHPFRCCは混入繊維としてPE繊維を使用しており、$LiNO_3$の混入量は防食効果、イオン濃度分布シリーズに比べ多くなっている。前シリーズと比べ、空気量は同様の傾向を示したが、スランプフローの値は小さくなっている。これは、混入繊維であるPE繊維はPVE繊維に比べ繊維の直径が小さく、同体積中に含まれる繊維の本数が多くなるため、練混ぜ水の拘束効果が大きくなったためと考えられる。

表2-14　フレッシュ性状

リチウム塩の種類	空気量(%)	スランプフロー値
Li無添加	9	171
LiOH	2	140
$LiNO_3$	9.5	160

2.13　ASR膨張抑制効果

HPFRCC陽極層付近および陽極層反対側(無接着供試体の場合は暴露面および暴露面反対側)におけるコンクリートの膨張率の径時変化を以下に示す。まず、無接着および無通電供試体について、普通細骨材およびガラスカレットを使用した配合の膨張率の径時変化をそれぞれ**図2-33**、**図2-34**に示す。**図2-33**より、陽極層を接着したものは、陽極層無接着のものに比べて、半分以下の膨張率を示している。これは、HPFRCCによるASR膨張の力学的拘束効果が発揮されたものと思われる。また、陽極層を接着したものは、陽極層側と反対側で同程度の膨張率を示している。**図2-34**によると、ガラスカレットを使用したことによりコンクリートの膨張量が普通細骨材の場合よりも顕著に大きくなっている。また、陽極層を接着した供試体では、陽極層反対側の膨張率が大きくなっている。これは、ガラスカレットを使用した場合には、非拘束面となる側に膨張量が集中したためであると考えられる。

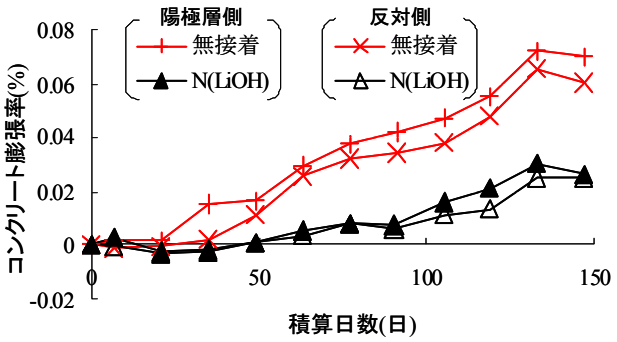

図2-33　無接着および無通電供試体の膨張率経時変化(普通骨材)

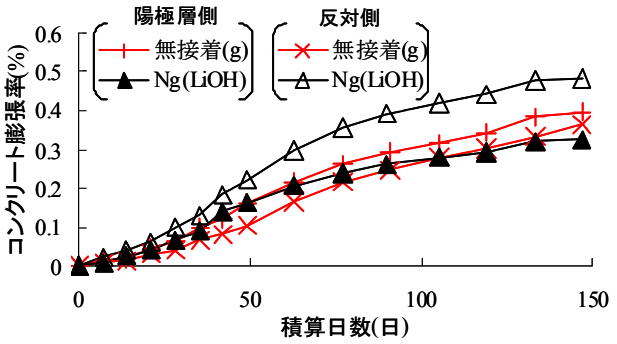

図2-34　無接着および無通電供試体の膨張率経時変化(ガラスカレット)

次に、無通電供試体および脱塩、電気防食レベルで通電処理を行った配合におけるコンクリート膨張率の径時変化を普通骨材およびガラスカレットを使用したものについてそれぞれ**図2-35**、**図2-36**に示す。これらによると、ASR促進期間がそれぞれの配合によって違うため単純には比較はできないが、全体的にHPFRCC陽極層側の膨張率は、HPFRCC陽極層反対側の膨張率に比べASR膨張が抑制されている。これは、Li塩による化学的ASR抑制効果とHPFRCCによる力学的膨張拘束効果が複合的に働いたことによるものと考えられる。一方で、陽極層反対側では、ASR膨張の速度が大きい。

また、通電処理を行った供試体は、無通電の供試体と比較して膨張率は小さい。通電処理によってASR膨張を促進させる危険性が懸念されているが、現在までのところASR膨張が促進されている傾向は見られない。しかし、無通電供試体と通電供試体は、ASR促進期間が異なり、**図2-36**のHPFRCC陽極層反対側における通電供試体(1.0Ag(LiOH)、0.05Ag(LiOH))に見られるようなASR膨張速度が徐々に大きくなっている傾向も見られるため、より長期的にコンクリート膨張率を測定する必要がある。

HPFRCC陽極層側において、電気防食レベルで通電を行った供試体に比べ、脱塩レベルで通電を行った供試体は膨張率が抑制されている。これは、脱塩レベルで通電処理を行ったものは、Li^+の浸透効果が大きいため、Li^+がASR膨張を抑制しているものと考えられる。一方、陽極層反対側では、脱塩レベルで通電を行った供試体は、電気防食レベルで通電を行った供試体に比べ膨張率が大きくなっている。脱塩レベルで通電を行ったものは、鉄筋近傍にR_2Oの集積が見られたことから、母材コンクリート表面付近の膨張は抑制する効果は高いが、より鋼材に近い位置においてのASR膨張を促進させた可能性が考えられる。ただし、ペシマム量が存在するため、集積したR_2O量が大きいほどASR膨張も大きくなるとは限らない。

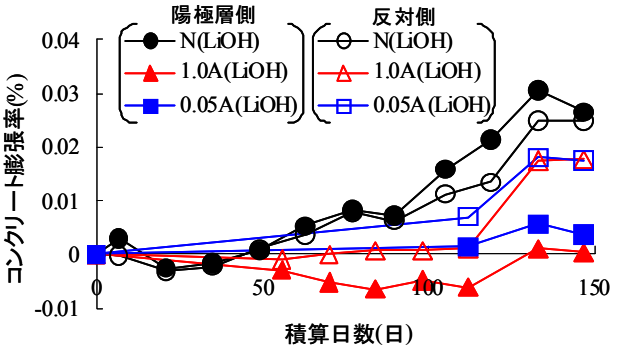

図2-35　電流密度がコンクリート膨張率に与える影響(普通骨材)

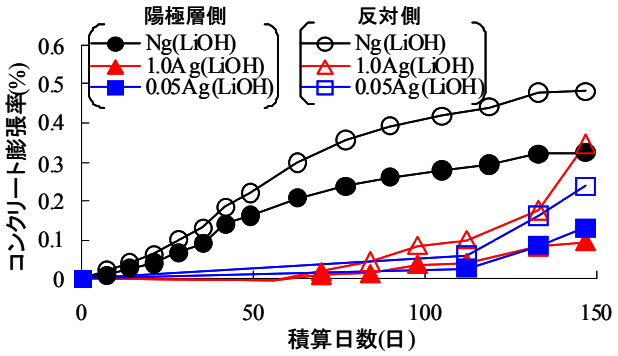

図2-36　電流密度がコンクリート膨張率に与える影響(ガラスカレット)

さらに、脱塩レベルで通電を行った配合に関して、Li塩無添加、LiOHおよび$LiNO_3$を添加した供試体の膨張量の経時変化を、普通細骨材およびガラスカレット使用したものについてそれぞれ、**図2-37**、**図2-38**に示す。これらによると、HPFRCC陽極層側において、Li塩を添加したものは、Li塩無添加のものと比べASR膨張を抑制している。これは、通電処理によりコンクリート内部に Li^+が供給され、Li^+のASR膨張抑制効果が発揮された可能性が高い。

また、LiOHを添加した供試体は、HPFRCC陽極層側では、コンクリート膨張率が抑制されているが、HPFRCC反対側ではコンクリートの膨張速度が比較的速い。DiamondはLiOHを添加量に関して、ASR膨張を抑制するためにはある臨界値が存在し、添加量がその臨界値を下回る場合OH^-の影響でコンクリート内部のpHが上昇することからASR膨張を促進させる危険性があると報告している。このことから、LiOHの添加により鉄筋近傍部でASRを助長した可能性がある。一方、$LiNO_3$を添加した供試体は、全体的にコンクリート膨張率が小さい。$LiNO_3$を添加した場合には、コンクリート内部でLiOHを添加した際にみられたようなpHの上昇は起こらないとされている。これにより、$LiNO_3$を添加した供試体は、全体的にコンクリート膨張抑制効果が発揮されているものと思われる。以上のことから、LiOHと$LiNO_3$を添加した供試体を比較すると、$LiNO_3$の方が高いASR膨張抑制効果が期待できる可能性がある。しかし、これらの膨張は進行段階であるため、膨張が収束するまで継続的な膨張率の測定を行い最終的な判断を行うことが必要とされる。

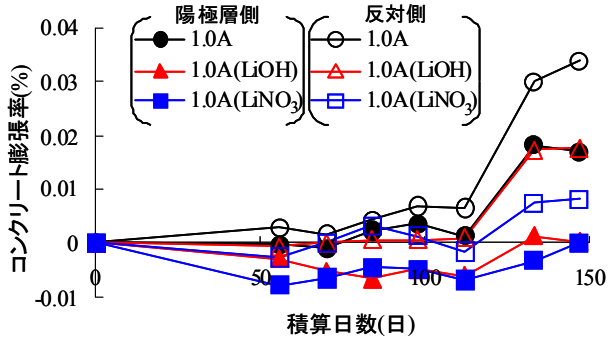

図2-37　Li塩の種類がコンクリート膨張率に与える影響(普通骨材)

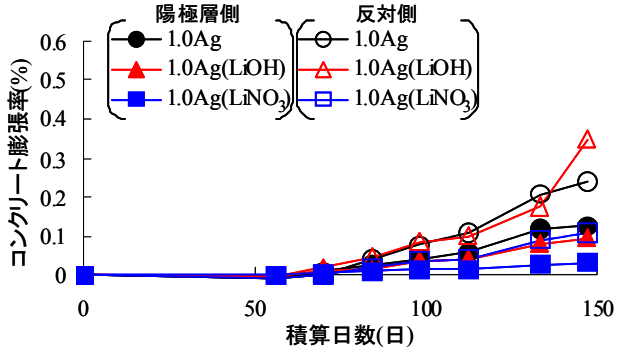

図2-38　Li塩の種類がコンクリート膨張率に与える影響(ガラスカレット)

2.14　まとめ

本研究によって得られた結果をまとめると以下の通りである。

1) Li 塩を含有させた HPFRCC の力学的性質は、$LiNO_3$ を添加した場合に、Li 塩無添加の場合と同程度の曲げじん性が得られることが確認された。

2) 電流密度 1.0A/m^2 での通電処理により供試体中の鉄筋近傍部における脱塩効果が得られた。電流密度 50mA/m^2 での通電処理により鉄筋-陽極層間の復極量を測定した結果、十分な防食電流が通電期間中供給されたことが確認された。また、通電処理後供試体について電気化学的モニタリング行った結果、供試体中の鉄筋と HPFRCC 陽極層間の自然電位は、電流密度や Li の種類によらず防食領域の値を示した。以上のことから本研究で採用した電流密度において本工法による鋼材の防食効果が確認された。

3) Li 塩含有 HPFRCC 陽極層から母材コンクリートへの Li^+の浸透が確認された。その際、電流密度 1.0A/m^2 の場合に Li^+の浸透が最も大きかったが、アルカリ総量の集積も大きかった。一方、電流密度 50mA/m^2 の場合には Li^+の浸透は小さいが、各種イオンの移動も緩やかであるため鉄筋近傍部へのアルカリ総量の集積が抑制された。

4) 膨張率測定の結果より、HPFRCC 陽極層による ASR 拘束効果および Li 塩による ASR 膨張抑制効果が確認された。その際、電流密度 1.0A/m^2 の場合には、HPFRCC 陽極層を接着したコンクリート表面における膨張量は抑制され、Li^+がコンクリート内部へ浸透されたことによる ASR 抑制効果が得られた。一方、電流密度 50mA/m^2 の場合には、HPFRCC 陽極層反対側における膨張量は比較的抑制傾向にあり、通電処理による ASR 膨張の促進がみられなかった。また、LiOH を添加した場合は、コンクリート表面の膨張量は抑制されたが、鉄筋近傍部での膨張量が比較的大きくなった。一方、$LiNO_3$ を添加した場合は、全体的に ASR 膨張の抑制効果が確認された。

（３）本研究開発のまとめ

本研究開発では，現状で診断や評価が難しいASRによる劣化構造物を対象とした，迅速な検査手法として，近赤外分光法を応用した手法を提案するとともに，ASR劣化構造物あるいは塩害とASRの複合劣化構造物を対象とした新しい電気化学的リハビリテーション手法を提案した。

実験的検討を行った結果，近赤外分光法によるASRの検出・評価は可能であることが分かった。すなわち、波長1412nmにおける吸光度のピークがASRの進行とともに減少することが実験室における検討と実構造物から得られたコアの両方で確認された。本検討結果を踏まえて、今後はデータを蓄積し、さらに検討を継続することで本手法の実用化は十分可能と判断できるが、以下のような課題が挙げられる。

・反応が進行している場合には、$Ca(OH)_2$の減少によって吸光度の変化が現れるが、本手法では反応が進行する前に今後の劣化予測を行うことは難しい。

・診断精度を上げるためには、1412nm以外のASRと相関のある波長を見つけ、複数の指標で判断することが望ましい。

・中性化やポゾラン反応の影響などとASRの影響の区別が明確にできるかどうか、検討の必要がある。

・局部的な反応を検出した時に、構造物としての劣化診断につなげる方法を考える必要がある。

HPFRCC陽極層をコンクリート表面に接着する電気化学的リハビリテーション手法については、実験室レベルで実施した本検討の範囲内で、十分な防食効果が確認された。ASR膨張抑制効果については、さらに長期的なデータが必要であるが、陽極付近を中心に膨張抑制効果が確認された。本検討では、電流密度として脱塩レベルと電気防食レベルの２水準で実験を行ったが、鉄筋近傍へのアルカリ集積を抑制しつつ防食効果を挙げるためには電気防食レベルの通電が望ましいと考えられる。また、リチウム塩の種類については、本検討の範囲内では$LiNO_3$の効果が大きかった。今後の実用化のために克服すべき課題は以下の通りである。

・力学的性能の低下しないリチウム塩のHPFRCCへの配合方法の検討。

・コンクリート中へのLi^+の電気化学的浸透促進を可能とする通電条件の検討。

・実構造物への試験施工の実施と、実用化のためのコストに関する検討。

8. 研究成果の刊行に関する一覧表

刊行書籍又は雑誌名（雑誌のときは雑誌名、巻号数、論文名）	刊行年月日	刊行書店名	執筆者氏名
・セメント・コンクリート論文集、No. 63、リチウム含有HPFRCCを陽極システムに用いた電気化学的リハビリテーション手法に関する研究	2009.12	セメント協会	上田隆雄、亀田貴文、前田崇雄、七澤　章
・コンクリート工学年次論文集、Vol.31、No.1、含有するリチウム塩の種類がHPFRCCの諸特性に与える影響	2009.7	日本コンクリート工学協会	亀田貴文、上田隆雄、前田崇雄、水口裕之

9．研究成果による知的財産権の出願・取得状況

知的財産権の内容	知的財産権の種類、番号	出願年月日	取得年月日	権利者名

10．成果の実用化の見通し

近赤外分光法は、農学、化学、薬学分野ではすでに多くの活用実績があり、研究も進んでいる手法である。これに対して、建設分野での利用例はほとんど見られなかったが、近年になってコンクリート中の塩化物イオンを検出する手法として注目されてきた。本検討の結果、近赤外分光法によってASRによる劣化の判定と劣化程度の推定ができる可能性があることを見出した。現在、徳島県内のコンサルタント会社と共同研究を継続し、販売用の試作機の作製も計画していることから、今後、データを蓄積することで、本手法が実用化される可能性は極めて高い。

塩害や中性化などで劣化した鉄筋コンクリート構造物の防食・補修を目的とした電気化学的手法としては、電気防食工法、脱塩工法、再アルカリ工法などが既に実用化され、その優れた防食・補修効果が高く評価されている。今回提案する手法は、このような既存の電気化学的工法をさらに進化させたものである。一方で、今回の提案手法においてASR膨張抑制効果および力学的性能向上を担うのが、高じん性セメント複合材料であるが、この材料は数年前から国内外で活発な研究が行われ、実施工にも利用されている。本検討の結果、防食性能およびASRによる膨張抑制性能が確認できたことから、実構造物への試験施工等が可能となり、コストを下げることができれば、今回提案する手法が実用化される可能性は極めて高い。

11．その他

特になし。

（注）

1．用紙の大きさは、日本工業規格で定めるA列4とし、縦位置左綴とすること。
　各項目の記入にあたっては、数字、図表等を用いて詳細に説明すること。記入量に応じて、適宜、欄を引き伸ばして差し支えない。

2．「課題番号」について
　交付決定通知に示された諷題番号を記入すること。

3．「研究課題名」について
　平成　　年度建設技術研究開発費補助金交付申請書に記載した研究課題名を記入すること。

4．「研究期間」について
　当該研究課題について補助金が交付された期間（年度）を記入すること。

5．「代表者及び研究代表者、分担研究者」について

（1）「代表者は1人又は1法人を記入すること。研究代表者は1人を記入すること。分担研究者は、研究に参加している者全てを記入すること。

（2）研究組織の変更により代表者又は研究代表者を交替している場合は、交替後の研究者

名を記入すること。

6. 「7. 研究・技術開発の内容と成果」について

（1）当該研究期間に行った研究によって得られた成果を、各年度の交付申請書の「研究・技術開発の目的及び目標」「本年度の実施計画」と対比させてわかりやすく記入すること。

（2）主要な研究方法、手段等の経過を詳細に記入すること。

7. 「8. 研究成果の刊行に関する一覧表」について

（1）記入した書籍又は雑誌については、その刊行物又は別刷り一部を添付すること。

8. 「9. 研究成果による知的財産権の出願・取得状況」

（1）説明上必要な書類を、適宜、添付すること。

9. 「10. 成果の実用化の見通し」について

（1）研究・技術開発の成果による実用化について、具体的な計画がある場合にはその内容を記載すること。