

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360197

研究課題名(和文)塩害とASRの複合劣化機構の解明とリチウム塩を用いた対策工法に関する研究

研究課題名(英文) Investigation on complex deterioration of chloride attack and ASR followed by a repair method using lithium salt

研究代表者

上田 隆雄 (UEDA, Takao)

徳島大学・ソシオテクノサイエンス研究部・教授

研究者番号：20284309

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円、(間接経費) 3,990,000円

研究成果の概要(和文)：塩害とASRの複合劣化機構は環境温度の影響で複雑に変化し、特に外来アルカリが供給される場合には、表層部分のASRの進行によりCl⁻の浸透が抑制された。また、このような複合劣化に対する補修工法として、各種リチウム塩の中でも硝酸リチウム溶液を電解液とした電気化学的手法の効果が高く、特に電解液温度が40℃の場合にLi⁺の浸透が顕著に促進されるとともに、通電後のコンクリートの膨張が抑制された。

研究成果の概要(英文)：The complex deterioration mechanism of chloride attack and ASR was intensively affected by the environmental temperature, and in the case of the alkali supply from outside of concrete, the penetration of Cl⁻ was suppressed by the progress of ASR around the surface layer of concrete. Moreover, as a repair method against such a complex deterioration mechanism, an electrochemical technique using an electrolyte solution containing the lithium nitrate among various kinds of lithium salt. Especially, when the environmental temperature was 40 degrees Celsius, the penetration of Li⁺ was promoted remarkably and the expansion of concrete after the treatment was suppressed.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学、構造工学・地震工学・維持管理工学

キーワード：塩害 ASR 複合劣化 リチウム塩 電気化学的手法

1. 研究開始当初の背景

我が国の社会基盤整備方針は、従来のような多額の公的財源を用いた新設重視から、既存の社会資本をより有効に長期にわたって利用する維持管理重視へと大きく変換しつつある。これに対して、社会基盤構造物の中核を占めるコンクリート構造物は、塩害、中性化やアルカリシリカ反応（以下 ASR とする）などによる早期劣化現象が深刻な状況となっており、劣化機構に応じた根本的かつ効果的な対策を講じていく必要がある。

各種劣化機構の中でも、塩害の劣化メカニズムとその対策については国内外で研究も進んでおり、申請者もこれまでの研究において、電気化学的防食工法が有効であることを明らかにしてきた。一方で、ASR による劣化は劣化機構が複雑でありその根本的な対策工法は未だ確立されていないのが現状である。特に、寒冷地での凍結防止剤として塩化物が供給される場合や海洋構造物では、外部から供給される塩化物により ASR が促進される塩害と ASR の複合劣化事例が数多く報告されている。ただし、このような複合劣化機構は未解明な部分が多く残されており、そのことが効果的な対策を困難にする一因となっている。

2. 研究の目的

コンクリート構造物の早期劣化現象の中でも、塩害と ASR は特に深刻な劣化機構との認識のもと、その劣化機構および効果的な対策に関して国内外で多くの研究がなされてきた。これに対して、塩害と ASR の複合劣化機構は、アルカリの供給状況や環境温度などに依存して複雑に変化するものと考えられるが未解明な部分が多く、その対策も困難なのが現状である。

本研究では、従来型の電気化学的鉄筋腐食評価手法や ASR 評価手法に加えて、近年申請者が検討を進めている近赤外分光法も利用して塩害と ASR の劣化機構を解明するとともに、その対策工法として、複合劣化機構に応じた種々のリチウム塩を劣化構造物に効果的に供給することで ASR および鉄筋腐食を抑制する手法をシステムとして確立することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 平成 23 年度は、複合劣化供試体の作製と異なる温度条件での劣化進行モニタリングを通じて、複合劣化機構の考察を行うとともに通電によるリチウム塩の供給に関する基礎実験を行った。

(2) 平成 24 年度は、アルカリの供給形態が異なる場合の劣化進行モニタリングを通じて、複合劣化機構の考察を行うとともに、通電によるリチウム塩の供給を行った供試体の長期的な挙動を把握した。

(3) 平成 25 年度は、内在塩分複合劣化供試体に対して、通電によるリチウム塩の供給を

行った後に、さらに長期的な鉄筋腐食・膨張挙動を把握した。

4. 研究成果

(1) 内在アルカリを含む複合劣化供試体のコンクリート膨張率経時変化を図 1 に示す。図に示した凡例で、RCI はアルカリとして NaCl を混入し、ROH は NaOH を混入している。またその後の数字は供試体の保管温度を示している。図中の各点は、3 体の供試体で測定された膨張率の平均値とした。

これによると、最も早期に膨張を開始したのは 40 で保管した ROH 供試体である。これは、最も ASR の促進に有利な保管条件であるとともに、アルカリとして NaOH を添加しているため、NaCl 添加配合よりもコンクリート中の OH⁻ 濃度が高くなっていることや、他の配合よりもコンクリートの強度が小さかったことが影響していると考えられる。次に膨張を開始したのは、40 保管の RCI 供試体および 30 保管の ROH 供試体となっている。また、そこからさらに遅れて養生終了後 100 日程度から 30 保管の RCI 供試体の膨張が大きくなっており、1 年経過した時点での膨張は最も大きくなっている。この供試体は、外観上も大きなひび割れを呈していた。20 保管の場合も含めて、膨張速度が小さい場合の方が劣化が長期間にわたって進行するため、最終的な劣化状態が深刻化する場合もあるものと考えられる。

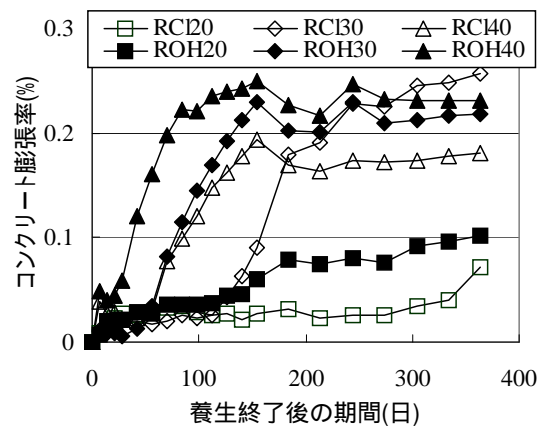


図 1 コンクリート膨張率の経時変化

(2) 外来アルカリとして 10%NaCl 溶液の浸透を受ける供試体の場合について、塩水浸漬 175 日後のコンクリート中における全 Cl⁻ 濃度分布を測定した結果、反応性骨材を含まない N 配合、反応性骨材を含む R 配合ともに温度が上昇するにつれて全 Cl⁻ の浸透量が大きくなっている。さらに N 配合より R 配合の方が、Cl⁻ の浸透が抑制されていた。

この結果に、フィックの拡散則を適用して算出した Cl⁻ の見かけの拡散係数を図 2 に示す。これによると、N 配合では、高温ほど

拡散係数が大きくなっている。これは、高い温度ほどコンクリート中の Cl^- の移動が活発化したことを示している。これに対して、R 配合では、高い温度ほど拡散係数が小さくなっている。これは、R 配合では、コンクリートの膨張は生じてないものの、保管温度が高い場合には、アルカリの供給が大きいコンクリート表面付近を中心に ASR がゆるやかに進行し、生成した ASR ゲルが Cl^- の浸透経路である反応性骨材とペーストの界面を充填したことが原因と推定される。

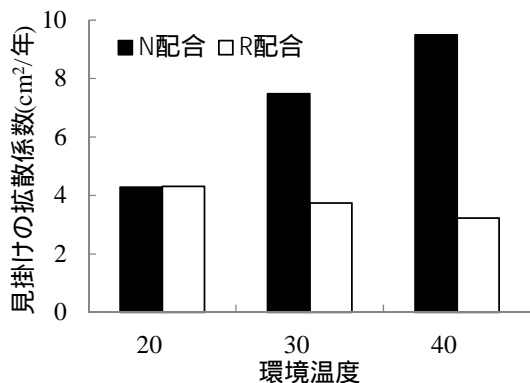


図2 コンクリート膨張率の経時変化

(3) 電気化学的補修適用供試体中における通電後の Cl^- (全塩分) R_2O ($=\text{Na}_2\text{O}+0.658\text{K}_2\text{O}$) 量および Li^+ 濃度分布を図3に示す。横軸は供試体コンクリート表面からの距離で、0 mm が通電表面となる。また、図中には鉄筋配置場所を示した。なお、通電前のコンクリートにはひび割れは見られなかったが、通電終了後にはすべての供試体に微細なひび割れが観察された。

Cl^- 濃度および R_2O 量分布より、電解液種類によらず、通電を行った供試体は、無通電供試体(N)と比較して Cl^- 濃度が低減される脱塩効果が得られるとともに、陰極であるコンクリート中の鉄筋を中心にアルカリの集積が確認できる。リチウム塩種類の影響は比較的小さいが、 LiOH 溶液は、かぶり部分の脱塩量がやや低い。この原因として、 OH^- の輸率が大きくなった可能性がある。40 の LiNO_3 溶液は、他の30電解液よりも脱塩効果が大きく、逆にアルカリの集積は抑制されている。これは、 Li_2CO_3 溶液で著者が確認した傾向と一致している。

図3の Li^+ 濃度分布によると、リチウム塩溶液を電解液として通電を行うことで、コンクリート表面付近の Li^+ 濃度が大きくなっているが、30の電解液では、リチウム塩種類によらず、 Li^+ の浸透深さは25 mm程度にとどまっている。これに対して、40の LiNO_3 溶液を電解液とした場合には、 Li^+ の浸透量および浸透深さともに顕著に増大しており、陰極である鉄筋付近まで到達している。著者の既往の検討では、 Li_2CO_3 溶液を用いて

40で通電したところ、鉄筋近傍に Li^+ が集積した。ただし、この際には電流密度として 2 A/m^2 を採用しており、今回の実験とは通電条件が異なる。今後は、通電後のコンクリート膨張挙動と併せて、適切な通電条件およびリチウム塩種類の選定を進める必要がある。

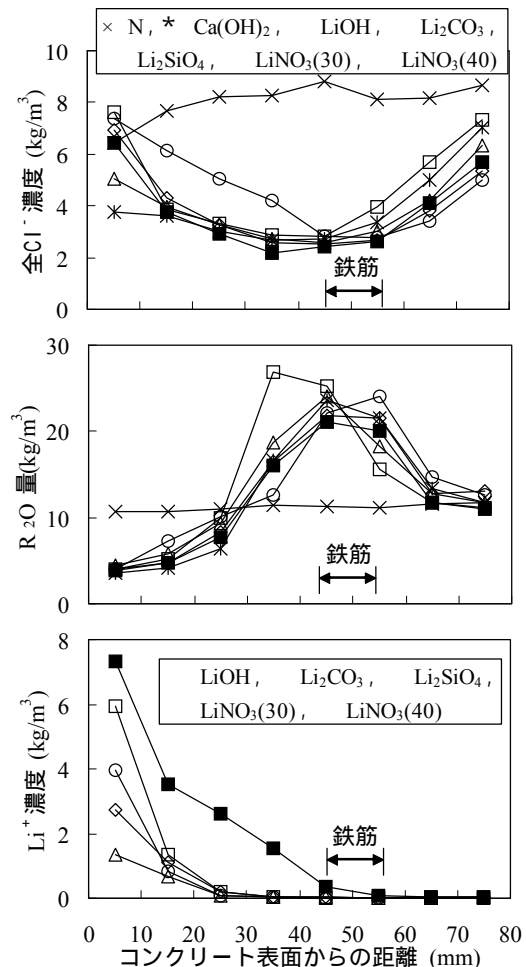


図3 通電後 Cl^- 濃度、 R_2O 量および Li^+ 濃度分布

(4) 各種電解液により通電後のコンクリート膨張率経時変化を図4に示す。鉄筋軸方向の膨張に関しては、無通電のNに対して通電を行った供試体の膨張率が抑制されている。これは、通電に伴い Li^+ がコンクリート中に浸透した(図3)ことに起因するものと考えられ、特に Li^+ の顕著な浸透が認められた40の LiNO_3 溶液を用いた場合に最も大きな膨張抑制効果が得られている。

軸直交方向の膨張率は、鉄筋拘束の影響がないことから全体が大きくなっているが、鉄筋軸方向の場合と同様に、 LiNO_3 溶液の膨張抑制効果が大きく、次に Li_2CO_3 溶液の効果が大きい。 LiNO_3 を添加したモルタル細孔溶液中の OH^- 濃度は LiOH などを添加した場合と比較して低くなることが確認されており、このことが、膨張抑制効果増進の一因となっているものと考えられる。

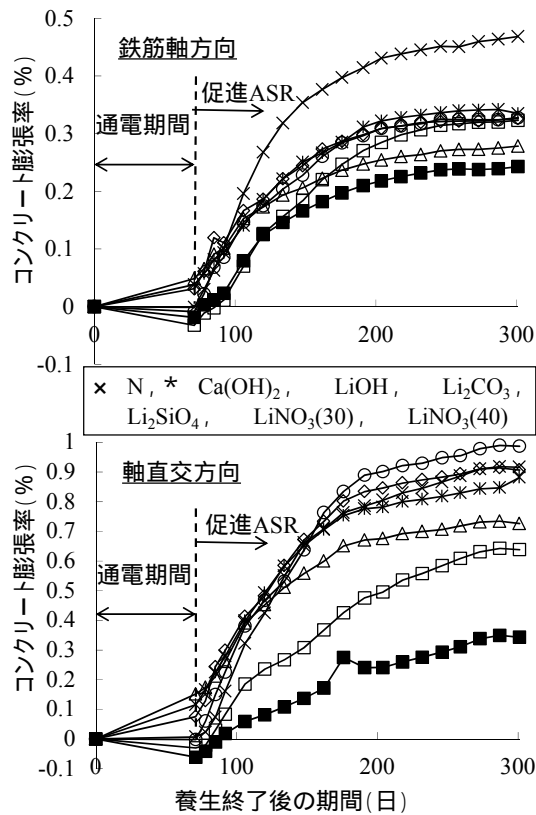


図4 通電後のコンクリート膨張率経時変化

(5) 複合劣化後の通電検討用供試体に関して、養生終了後350日間恒温(20、30、40)環境に保管した供試体のコンクリート膨張率経時変化を図5に、鉄筋自然電位経時変化を図6に示す。また、350日間高温環境に保管した供試体からは取り出した鉄筋の腐食状況を図7に示す。これらの供試体には初期混入 R_2O 量として 10 kg/m^3 となるようにNaClを混入することで調整を行っている。

図5より、ASRによるコンクリート膨張挙動は温度依存性が高く、保管温度が高いほど早期に膨張が開始し、膨張速度も大きく最終膨張率も大きくなっている。

図6によると、すべての供試体で初期混入Cl⁻濃度が大きいことから、恒温保管開始直後から腐食可能性の高い卑な電位を推移しているが、30保管あるいは40保管の場合には、一度低下した電位が膨張率の増加とともに貴変する傾向が見られる。既報でもASRの進行とともに、分極抵抗やコンクリート抵抗が増加する現象が見られ、鉄筋周辺のASRゲルが保護物質として鉄筋腐食環境を改善したものと考えられる。

図7によると、20保管の場合には、鉄筋の全面腐食となっているが、ASR膨張が大きかった30あるいは40保管の場合には、鉄筋にASRゲルと思われる白色物が付着し、付着物の少ない部分で腐食が進行しているように見える。各保管温度の供試体中鉄筋腐食減量率と、コンクリートの(温水抽出塩分/全塩分)の関係を図8に示す。ここに示され

るように、本実験条件では保管温度が高いほど鉄筋腐食減量率が小さくなり、(温水抽出塩分/全塩分)の値も小さくなっている。これより、ASR反応生成物は、前述したように直接鉄筋の保護膜として作用するだけでなく、Cl⁻固定化にも寄与する可能性があると考えられる。

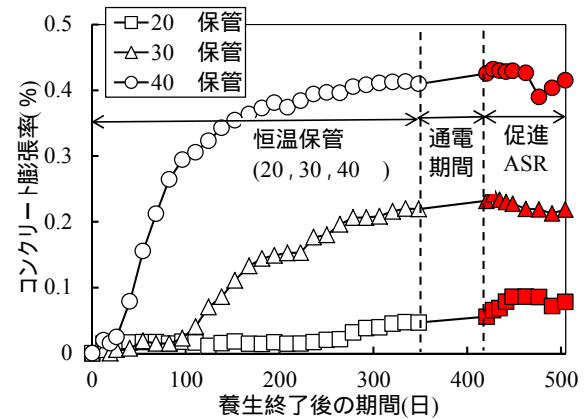


図5 複合劣化後通電供試体の膨張率経時変化

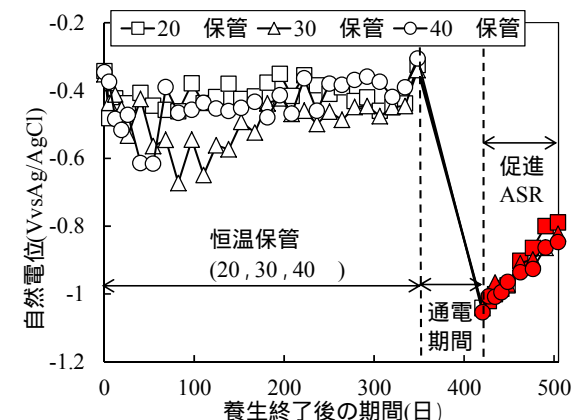


図6 複合劣化後通電供試体の自然電位経時変化

(6) 通電後のコンクリート膨張率の経時変化、および、鉄筋自然電位経時変化をそれぞれ、図5および図6の赤いプロットで示す。なお、ここでの通電には、電解液としてLiNO₃ 50%溶液を用い、一日24時間の中で8時間だけ40に制御した上で8週間通電を実施している。

通電後約90日間の促進ASRを実施しているが、本実験の範囲内では通電前の膨張率の大きさに関わらず、通電による膨張促進は認められない。またカソード分極の影響で大きく低下した電位が、鉄筋不動体被膜の再生とともに促進ASR環境下で徐々に貴変している。コンクリート膨張率、防食指標ともに今後さらに長期的な測定を継続する予定である。

通電後のコンクリート面は茶褐色に変色しており表面のペースト部分が溶解していた。これは、電極反応により発生したH⁺とLiNO₃のNO₃⁻との反応によりHNO₃が生成し電

解液 pH が低下したためと考えられる。本実験では LiNO_3 の高濃度溶液を採用したことも一因と考えられるため、適切な電解液濃度や電解液 pH を保持するための混合物質について今後検討を進める予定である。

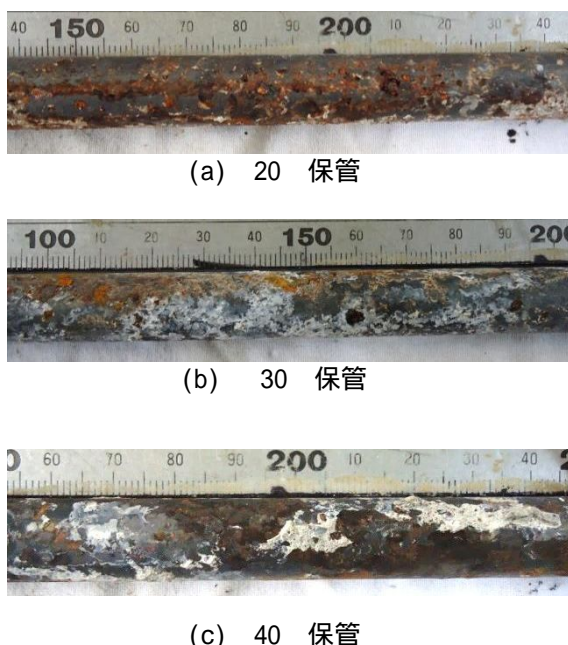


図7 恒温保管後の供試体からはとり出した鉄筋の外観

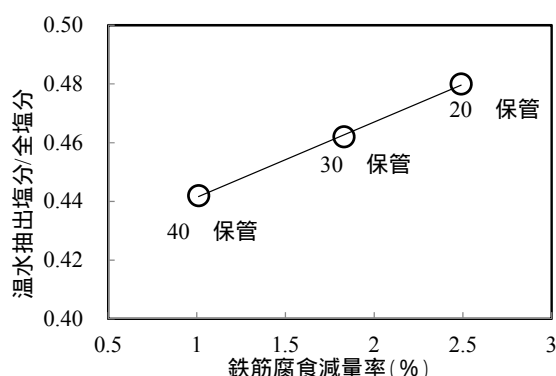


図8 腐食減量率と温水抽出塩分/全塩分の関係

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 6 件)

T. Ueda, J. Kushida, M. Tsukagoshi and A. Nanasawa, Influence of temperature on electrochemical remedial measure and complex deterioration due to chloride attack and ASR, Construction and Building Materials, Vol.40, 2014, peer review (in press) <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.020>

上田隆雄、濱田祐太郎、郡 政人、七澤章、塚越雅幸、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. 13、2013、pp. 433-438、査読有

T. Ueda, J. Kushida and A. Nanasawa, Electrochemical penetration of lithium into concrete from various kinds of lithium solution, Proceedings of The 11th Symposium on Electrokinetic Remediation, No.1, 2012, pp. 43-45, peer review

榎田淳二、上田隆雄、塚越雅幸、七澤章、塩害と ASR の複合劣化機構と電気化学的補修に関する検討、コンクリート工学年次論文集、Vol.34、No.1、2012、pp. 988-993、査読有

上田隆雄、松本義章、松坂裕介、温度変化が塩害と ASR の複合劣化機構に与える影響、コンクリート構造物の補修・補強・アップグレード論文報告集、Vol. 11、2011、pp. 457-462、査読有

松本義章、上田隆雄、山本晃臣、近赤外分光法による ASR 劣化コンクリートの診断に関する検討、コンクリート工学年次論文集、Vol.33、No.1、2011、pp. 1787-1792、査読有

〔学会発表〕(計 3 件)

七澤章、榎田淳二、上田隆雄、塚越雅幸、塩害と ASR の複合劣化に対する電気化学的補修工法の検討、土木学会第 68 回年次学術講演会、2013 年 9 月 1 日、日本大学(千葉県)

榎田淳二、上田隆雄、塚越雅幸、七澤章、塩害と ASR の複合劣化モニタリングと対策工法に関する検討、平成 24 年度土木学会四国支部技術研究発表会、2012 年 5 月 19 日、高知工科大学(高知県)

上田隆雄、新田建也、松本義章、七澤章、各種リチウム塩による ASR 抑制効果に関する検討、土木学会第 66 回年次学術講演会、2011 年 9 月 1 日、愛媛大学(愛媛県)

6. 研究組織

(1)研究代表者

上田 隆雄 (UEDA TAKAO)

徳島大学・大学院リサーチセンター研究部・教授
研究者番号：20284309

(2)研究分担者

橋本 親典 (HASHIMOTO CHIKANORI)

徳島大学・大学院リサーチセンター研究部・教授
研究者番号：10180829

渡邊 健 (WATANABE TAKESHI)

徳島大学・大学院リサーチセンター研究部・准教授

研究者番号：50332812

塚越 雅幸 (TSUKAGOSHI MASAYUKI)

徳島大学・大学院リサーチセンター研究部・助教

研究者番号：50579711