

## 論文 安山岩骨材の岩石学的評価と ASR 膨張挙動の解析

川端 雄一郎<sup>\*1</sup>・山田 一夫<sup>\*2</sup>・松下 博通<sup>\*3</sup>・濱田 秀則<sup>\*4</sup>

**要旨**：種々の安山岩骨材について、岩石学的評価およびこれらの骨材を用いた促進養生試験によるモルタルの膨張量測定を行った。その結果、シリカ鉱物を含まないガラス質安山岩は化学法と JIS A 1146 に準拠したモルタルバー法において「無害でない」と判定されたが、温度 50°C の飽和 NaCl 溶液浸漬による促進試験では膨張を示さなかった。この原因について、モルタルの液相の pH および pH の異なるアルカリ溶液中における各鉱物の溶解挙動から考察した。その結果、ガラス質安山岩は総量規制を遵守すれば、凍結防止剤のような外部からのアルカリでは膨張しない可能性があることが明らかとなった。

**キーワード**：安山岩、岩石学的評価、火山ガラス、pH、細孔溶液、デンマーク法

## 1. はじめに

2003 年の国土交通省の通達では、ASR 抑制対策として(1)アルカリ総量  $3.0\text{kg/m}^3$  以下への規制、(2)抑制効果のある混合材の使用、(3)安全と認められる骨材の使用、の 3 点を挙げ、前者 2 点が優先される。また、現在の国内のセメントは低アルカリ型とされていないが実質的にアルカリ量は  $0.65\text{mass}\%$  以下である。よって、一般には総量規制が自然と達成され、ペシマムが顕著な骨材を除けば、ASR のリスクは低くなっている。

一方、近年、凍結防止剤や海水等の外環境からのアルカリ供給(外来アルカリ)により ASR が進行することが報告されている<sup>1)</sup>。このような環境を模擬した試験として飽和 NaCl 溶液に浸漬する促進養生試験(以下、デンマーク法)が挙げられる。デンマーク法は北陸地方における実構造物の劣化との相関が高いことも報告されている<sup>2)</sup>。よって、現在の ASR に関する重要な課題のひとつとして、外来アルカリを考慮し、従来と異なる手法で ASR のリスクを再検討すべきである。

本研究では、異なる産地から採取した安山岩骨材を用いて岩石学的評価を行い、外来アルカ

リを模擬したデンマーク法における安山岩骨材の膨張挙動について評価を行った。また、比較検討として現行の JIS A 5308 に準拠した促進試験も行った。さらに、モルタルの膨張挙動について、構成鉱物等によって解析した。

## 2. 実験概要

## 2.1 使用材料

セメントにはアルカリ量  $0.6\%$  の普通ポルトランドセメントを使用した。骨材は典型的な反応性骨材である安山岩を検討対象とした。全国 17 箇所から現場で安山岩と称されている岩石を収集した。表-1 に骨材の化学組成を示す。表-2 に偏光顕微鏡と粉末 X 線回折 (XRD) による相分析結果を示す。An(D)は閃緑岩、An(E)は玄武岩、An(G)、An(H)は石英安山岩、An(I)は流紋岩、その他の骨材は全て安山岩であった。

## 2.2 化学法

JIS A 1145 に準拠し、化学法を行った。また、An(N)、An(Q)については、NaOH 溶液の pH を 13.0、13.3、13.6、14.0 とした試験も行った。

\*1 九州大学大学院 工学府 建設システム工学専攻 修士(工学) (正会員)

\*2 太平洋セメント(株) 中央研究所研究開発部セメント化学チーム 博士(工学) (正会員)

\*3 九州大学大学院 工学研究院 建設デザイン部門 教授 工博 (正会員)

\*4 九州大学大学院 工学研究院 建設デザイン部門 助教授 博士(工学) (正会員)

表－1 本研究で使用した安山岩の化学成分

試料	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI	Total
An(A)	58.02	0.89	17.81	7.50	0.14	2.39	7.64	3.38	1.82	0.18	0.05	99.81
An(B)	66.36	0.64	14.58	4.88	0.09	1.95	5.04	3.66	2.32	0.19	0.12	99.83
An(C)	63.05	0.63	15.57	5.74	0.10	2.84	6.71	3.55	1.44	0.16	0.05	99.85
An(D)	57.25	0.61	15.51	8.64	0.17	3.20	8.32	2.43	0.71	0.09	2.97	99.90
An(E)	48.27	1.01	15.66	10.99	0.18	9.66	9.18	2.82	1.41	0.26	0.29	99.73
An(F)	58.31	0.58	14.75	7.09	0.15	5.91	6.51	3.05	2.63	0.13	0.60	99.70
An(G)	68.18	0.32	13.94	3.19	0.05	3.10	3.41	3.65	2.97	0.10	0.89	99.80
An(H)	67.57	0.33	13.89	3.50	0.06	3.77	3.50	3.61	2.88	0.10	0.58	99.79
An(I)	61.98	1.00	15.42	6.12	0.06	2.77	5.74	3.85	2.32	0.20	0.33	99.79
An(J)	58.01	0.99	17.04	7.41	0.09	2.91	7.71	3.76	1.12	0.15	0.62	99.81
An(K)	71.61	0.42	12.86	4.63	0.05	0.36	1.94	4.80	2.72	0.08	0.33	99.80
An(L)	61.32	0.85	15.70	5.93	0.09	3.38	5.47	3.84	2.29	0.25	0.64	99.76
An(M)	62.74	0.93	14.72	5.73	0.16	1.67	6.01	2.94	2.30	0.25	2.30	99.75
An(N)	57.71	1.12	16.33	7.80	0.16	2.88	7.60	3.01	1.64	0.21	1.34	99.80
An(O)	62.74	1.10	14.00	7.03	0.15	1.16	5.09	3.17	1.71	0.32	3.30	99.77
An(P)	55.00	0.81	15.90	5.91	0.17	4.71	8.20	2.24	1.60	0.11	4.40	99.05
An(Q)	60.75	0.7	16.8	6.37	0.14	2.47	6.99	2.88	1.5	0.12	1.16	99.88

表－2 本研究で使用した安山岩の鉱物組成

試料	岩種	qz	cr	tr	pl	pyx	cl	cal	ze	gl
An(A)	安山岩	△	○		◎	◎				16
An(B)	安山岩	◎	△	○	◎	◎				11
An(C)	安山岩			◎	◎	◎				23
An(D)	閃緑岩	○			◎	◎	△		○	
An(E)	玄武岩				◎	◎				18
An(F)	安山岩		・		◎	◎				18
An(G)	石英安山岩	◎	○		◎	◎	・			15
An(H)	石英安山岩	◎	△		◎	◎	・			22
An(I)	流紋岩		○		◎	◎				19
An(J)	安山岩	△	○		◎	◎				11
An(K)	安山岩	○	△	◎	◎	◎				13
An(L)	安山岩	○	○		◎	◎	・			24
An(M)	安山岩				◎	◎				55
An(N)	安山岩				◎	◎				27
An(O)	安山岩		◎		◎	◎				37
An(P)	安山岩	◎			◎	◎	△	○		9
An(Q)	安山岩	○	◎		◎	◎	・			-

◎:1000cps<, ○:1000~500cps, △:500~250cps, ・: 250cps>  
 qz:石英, cr:クリストバライト, tr:トリディマイト,  
 pl:斜長石, pyx:輝石, cl:粘土鉱物, cal:方解石, ze:沸石  
 gl:火山ガラス(EPMAによる定量値(vol%))

2.3 モルタルの促進養生試験

外来アルカリを模擬する試験としてデンマーク法によって試験を行った。デンマーク法では、モルタルの膨張率が 0.1%未満で「無害」、0.1~0.4%で「不明」、0.4%以上で「有害」と判定される。

また、An(G)、An(N)に関しては JISA 1146 に準拠したモルタルバー法(以下、JIS 法)も行った。JIS 法はセメントのアルカリ量が 1.2mass%となるよう、NaOH 水溶液を添加した。

2.4 各試験におけるモルタルの液相の pH 測定

デンマーク法、JIS 法試験におけるモルタル中の液相の pH を評価するため、試験材齢 91 日において空隙水の圧搾抽出を行った。骨材には石灰石(Sc=3mmol/l, Rc=23mmol/l)を使用した。また、JIS 法についてはセメントのアルカリ量による液相の pH への影響を評価するため、アルカリ量を 0.6, 2.4mass%としたモルタルも作製した。

デンマーク法については、EPMA により内部まで十分にアルカリが浸透していることを確認した後に圧搾抽出を行った。

2.5 EPMA による骨材の岩石学的評価<sup>3)</sup>

加速電圧 15kV, プローブ電流 100nA とした。プローブ径は 2μm であり、300×300 点を 0.03mm おきに(9×9mm の領域), 各点 30ms の計測時間

で分析した。

図－1 に An(M)の光学顕微鏡と EPMA のマッピング像を示す。図中には、鉱物を同定するための Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と SiO<sub>2</sub> の散布図も示す。An(M)は風化の影響を受けていない班晶とガラスの基質が明確に確認できる。An(M)では K は斜長石や輝石

のような班晶には含まれず、火山ガラスに含まれることが分かる。高い空間分解能の EPMA ではこのような複雑な組織を定量的に把握できる。

本研究では、EPMA と顕微鏡を組み合わせることで火山ガラス(gl)の量を定量した。まず、EPMA により測定した各点について  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{SiO}_2$  の散布図によって分類する。また、散布図の組成から、主にシリカ鉱物、斜長石、輝石、不透明鉱物、ガラスが区分され、各種鉱物の割合を求めることができる。なお、石英(qz)、クリストバライト(cr)、トリディマイト(tr)のシリカ鉱物については、同じ化学成分であるが結晶構造が異なるため、これらを区分することはできない。図-1の右下にそれぞれの鉱物を区分した際のマッピング像を示す。EPMA から得られたこれらの組成像と顕微鏡観察像が概ね一致していることが分かる。また、gl と判断された領域については、その他の成分データを抽出することで、gl の組成を評価することができる。一般的に、gl 量の定量は非常に難しいが、EPMA のような機器分析によって比較的容易に判定が可能になった。EPMA によるそれぞれの骨材の gl 量の定量値は表-2 に示している。なお、EPMA による定量値は vol% である。

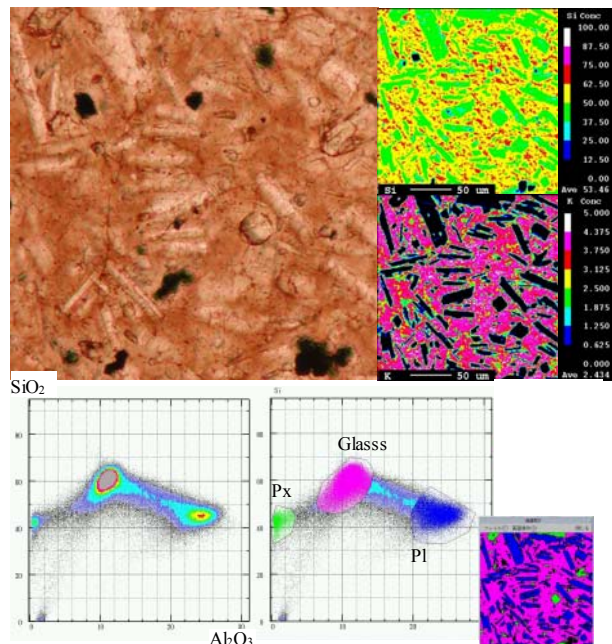


図-1 光学顕微鏡像および EPMA マッピング像(An(M))

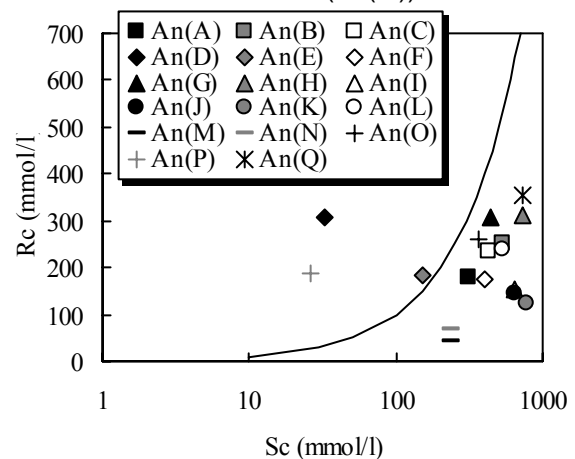


図-2 化学法による試験結果

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 化学法

化学法の結果を図-2 に示す。An(D), An(E), An(P)の 3 点を除いて全てのデータは「無害でない」と判定された。An(D)は閃緑岩, An(E)は玄武岩である。An(P)は安山岩であるが、風化が進んだ状態にあり、反応性シリカ鉱物が反応性の無い qz になったと考えられたものである。

また、An(M)と An(N)の Rc が小さいことが分かる。Rc は風化過程で生成される粘土鉱物によって増加することが知られている。この 2 種類の安山岩は gl のみを含有していた。

#### 3.2 デンマーク法におけるモルタルの膨張挙動

デンマーク法による膨張率の経時変化を図-3 に示す。膨張挙動は骨材の種類によって様々

であり、5 種類の骨材は膨張を示さなかった。

デンマーク法におけるモルタルの膨張挙動の特徴のひとつとして、膨張を開始する材齢が異なる点が挙げられる。ある材齢までは全く膨張挙動を示さず、膨張が開始すると、ほぼ全ての骨材が同様の膨張傾向を示す。よって、デンマーク法における膨張挙動は、膨張開始材齢と材齢 91 日における膨張量によって整理できる。

膨張開始材齢に着目すると、以下のグループに分けることが出来た。まず、試験材齢初期から大きな膨張挙動を示したグループは tr を含有している An(B), An(C), An(K)である。21~35 日付近で膨張を開始しているグループは An(A),

An(F), An(O), An(I), An(J)といった cr を含有している骨材である。また、56 日以降において膨張を開始しているグループは An(L), An(G), An(H)といった qz を含有し、若干の cr を含有している骨材である。

さらに、全く膨張を示していないグループに An(D), An(E), An(M), An(N), An(P)が分類される。玄武岩である An(E)はシリカ鉱物を含有せず、閃緑岩である An(D)は非反応性の qz のみを含有していたため、膨張しなかったものと推察される。また、風化した安山岩である An(P)は元来膨張性であった可能性はあるものの、同じ岩体の非風化岩には含まれる cr が非反応性である qz に変化したため、膨張しなかったと考えられる。

最も特徴的な点は An(M)と An(N)がガラス質安山岩であることである。EPMA による gl 量は An(M)で 55vol%, An(N)で 27vol%である。よって、ガラス質安山岩が膨張しなかった原因は gl 量が少ないためではなく、gl がほとんど反応していないためと考えられる。ガラス質安山岩は反応性骨材として知られているが、これらは既往の研究において高アルカリセメントによって試験を行ったものである。以上から、デンマーク法において安山岩中の gl は非反応性であると考えられる。

### 3.3 安山岩の鉱物組成と膨張量の関係

ここで、反応性シリカ鉱物量と膨張量の関係について考察する。本研究では、シリカ鉱物の量ではなく、XRD によって得られたピーク強度によって評価した。また、反応性鉱物ごとに膨張への寄与度が異なると想定されることから、cr の寄与度 1 に対する tr の寄与度として係数を乗じることでその影響を加味した。本研究では、tr の係数が 5 のとき、最も相関係数が高かったため、tr の係数には 5 を用いた指標(cr+5tr)とした。なお、それぞれのピーク強度はリートベルト法のデータベースから、同一含有質量割合の qz, cr, tr の回折強度の相対的回折強度比を示すと、それぞれ 1.53, 2.31, 1.00 となる。

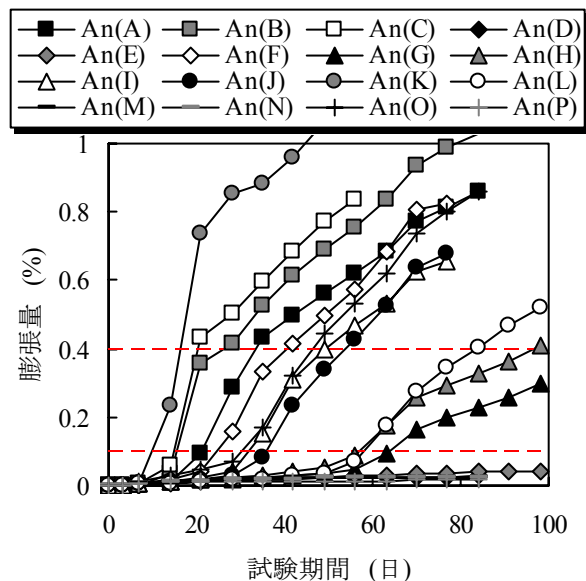


図-3 モルタルの膨張挙動(デンマーク法)

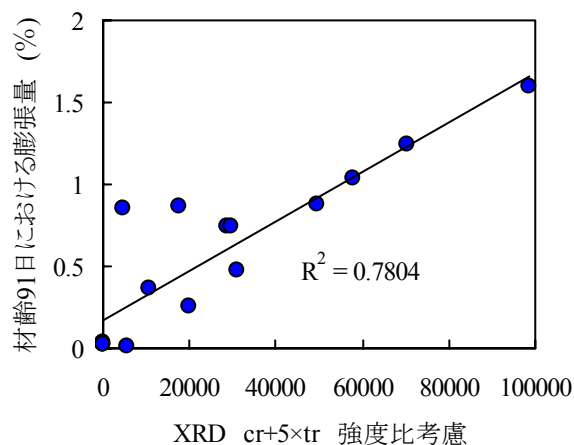


図-4 (cr+5tr)と膨張量の関係

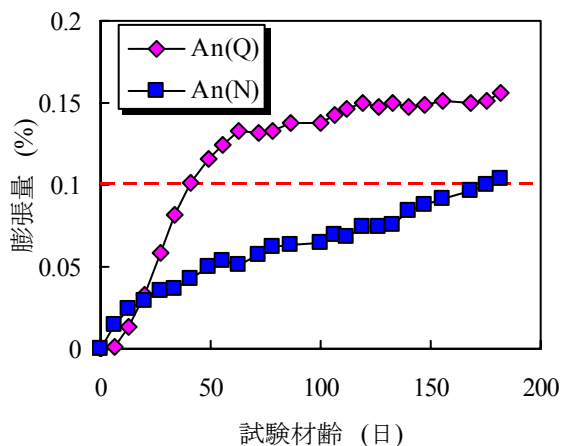


図-5 モルタルの膨張挙動(JIS法)

図-4 に(cr+5tr)と膨張量の関係を示す。(cr+5tr)と膨張量には正の相関関係が認められた。なお、qz や gl を考慮しても、相関が良くならなかった。よって、デンマーク法による膨張量は主に tr と cr の寄与が大きいといえる。また、一

定含有量あたりで考えると、tr は cr よりも膨張に寄与している。また、gl はデンマーク法においては非反応性であるといえる。

### 3.4 JIS 法におけるモルタルの膨張挙動

図-5 にセメントのアルカリ量を 1.2% としたモルタルバーの膨張挙動を示す。ガラス質安山岩 An(N)、cr 含有安山岩 An(Q) ともに膨張挙動を示している。An(Q) は Sc、Rc とともに非常に高く、ASTM C 289 に準拠した判定法では「潜在的有害」と判定された。この領域の骨材はペシマム現象が顕著な骨材が多く<sup>3)</sup>、膨張量が 0.15% と極端には大きくなっていないものと推察される。

An(N) については、デンマーク法では膨張しなかったのに対して JIS A 5308 法では明確な膨張挙動が確認できる。モルタルバー法においては An(N)、An(Q) ともに「無害でない」と判定された。これらの原因として、各試験法におけるモルタル中の液相の pH と反応性鉱物の溶解挙動の関連によるものと推察される。

## 4. ガラス質安山岩の膨張性に関する考察

ガラス質安山岩である An(M)、An(N) はデンマーク法では全く膨張挙動を示さず、JIS 法では An(N) は膨張した。この原因についてモルタル中の液相の pH と gl の溶解挙動から考察する。

### 4.1 ガラス相の溶解挙動

図-6 に cr 含有安山岩 An(Q)、ガラス質安山岩 An(N) の pH と Sc の関係を示す。図より、Sc は pH の影響を非常に強く受けていることが分かる。An(N) は pH = 14 において Sc = 242mmol/l を示した。この値は反応性骨材として十分に高い値である。しかし、pH = 13.6 においては 39mmol/l まで急激に減少する。図-7 に K 濃度と Sc の関係を示す。図より、K 濃度と Sc には直線関係が認められた。K が gl 相に存在するため、An(N) から得られた Sc は gl の溶解によるものといえる。An(Q) については、K 濃度が低く、Sc のほとんどは主に cr 由来であると考えられる。以上の結果から、cr の溶解は gl よりも低い pH から生じることが推察される。

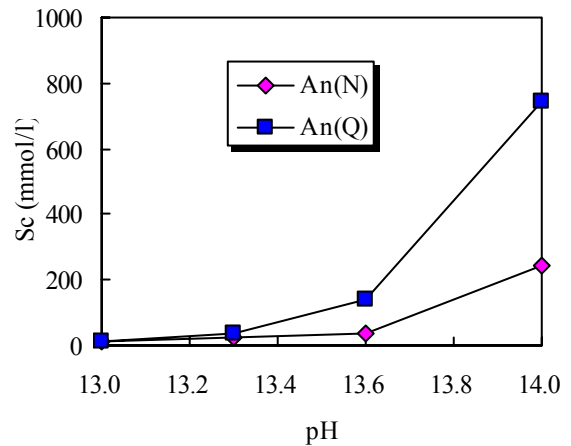


図-6 pH と Sc の関係

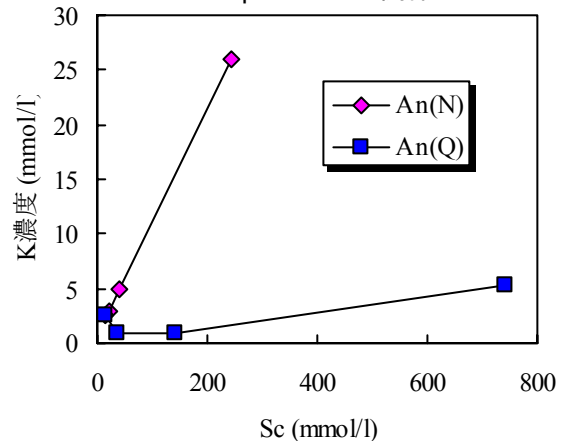


図-7 Sc と K 濃度の関係

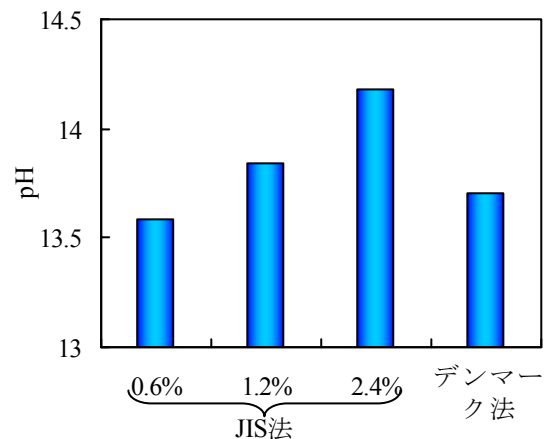


図-8 各促進養生試験における液相の pH

### 4.2 促進試験を行ったモルタル中の液相の pH

図-8 に各試験材齢 91 日におけるモルタルの液相の pH を示す。JIS 法においてセメントのアルカリ量を変化させた場合、セメントのアルカリ量に比例して pH が高くなる傾向が確認できる。JIS 法においてセメントのアルカリ量が 1.2mass% の場合、液相の pH は約 13.8 であった。

特徴的な点として、デンマーク法におけるモルタル中の液相の pH は約 13.7 であり、セメン

トのアルカリ量が 0.6mass%から 1.2mass%の間付近の値となっている。よって、外部からアルカリの供給があっても、JIS法の液相よりも pH 条件は低いといえる。

#### 4.3 ガラスの反応性に関する考察

gl は pH = 13.6 では急激に溶解せず、さらに高い pH で溶解を開始する。一方、cr は pH = 13.6 から溶解を開始する。JIS 法におけるモルタルの液相中の pH は約 13.8 と非常に高い。この場合、cr, gl とともに溶解し、「無害でない」という判定に至る。また、化学法も pH = 14.0 における試験であるため、gl, cr とともに溶解する。一方、デンマーク法の pH は 13.7 である。この pH レベルにおいて cr は溶解するが、gl は十分に溶解しない。よって、ガラス質安山岩は膨張に至らない。

現在、セメントのアルカリ量は約 0.6mass%と低く、アルカリ総量  $3.0\text{kg/m}^3$  を十分に遵守できる。このような状況では、ガラス質安山岩が実際に膨張するとは言い難い。また、飽和 NaCl 溶液に浸漬するデンマーク法においてガラス質安山岩が膨張しないことから、ASR が促進される外来アルカリ環境においても、ガラス質安山岩は膨張するとは限らない。よって、十分な総量規制を行うことで、ガラス質安山岩は膨張しない可能性がある。

#### 5. 結論

本研究は種々の安山岩骨材について岩石学的評価を行い、促進養生試験によるモルタルの膨張量試験を行い、岩石学的特徴と環境条件の違いによる安山岩の膨張挙動の解析を行った

- (1) 飽和 NaCl 溶液に浸漬するデンマーク法において、モルタルの膨張量への寄与度は、トリディマイト、クリストバライトの順に大きい。本条件では、デンマーク法において石英およびガラスは非反応性である。
- (2) 火山ガラスはデンマーク法においては全く膨張挙動を示さず、「無害」と判定された。一方、JIS に準拠した化学法、モルタルバー法においては「無害でない」と判定され、試験方法

によって異なる判定結果となる。

- (3) 溶解を始める pH はガラスの方がクリストバライトよりも高い。また、溶解する K 濃度と Sc には相関関係が認められる。
- (4) デンマーク法におけるモルタルの液相は pH = 13.7 と、セメント中のアルカリ量 1.2mass% の場合の pH = 13.8 よりも低く、アルカリ量 0.6mass% の場合の pH = 13.6 よりも高い。
- (5) 安山岩中のガラスは pH=14.0 付近においては反応性であるが、pH の低下に伴って急激に溶解量が低下する。デンマーク法におけるモルタル中の液相の pH は約 13.7 であること、pH=13.6 付近でガラスがほとんど溶解しないことから、ガラス質安山岩はデンマーク法において膨張を示さない。
- (6) 外来からアルカリの供給を受ける環境において、コンクリートのアルカリ総量規制を十分満足できる場合では、これまで高反応性と考えられてきたガラス質安山岩であっても膨張しないものと考えられる。従って、今後、骨材の反応性や ASR 反応性判定試験についても、岩石学的知見から再度見直す必要があるものと思われる。

謝辞: 本研究の遂行において、太平洋セメント(株)鉱業部と中央研究所の方々に多大なご協力をいただきました。ここに謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) M. A. Berube et al.: Laboratory and field investigations of the influence of sodium chloride on alkali-silica reactivity, *Cement and Concrete Research*, Vol.33, pp.77-84, 2003
- 2) 鳥居和之, 野村昌弘, 本田貴子: 北陸地方の反応性骨材の岩石学的特徴と骨材のアルカリシリカ反応性試験の適合性, *土木学会論文集*, No.767/V-64, pp.185-197, 2004
- 3) 藤井亨: 岩石学的観点からのアルカリ-シリカ反応性評価へのアプローチ, 九州大学大学院地球資源システム工学専攻修士論文, 2006