

論文 骨材からのアルカリ溶出性状と ASR による膨張に対する影響の評価

池田 隆徳*¹・濱田 秀則*²・佐川 康貴*³・山田 一夫*⁴

要旨:異なる溶液中での骨材からのアルカリ溶出性状の把握とアルカリ溶出の ASR 膨張に対する影響の評価を目的とし、骨材の溶液浸漬試験およびモルタルの膨張試験を行った。その結果、飽和水酸化カルシウム溶液中での溶出量に比べ、1N のアルカリ溶液中での溶出量が多く、アルカリ溶出に対し pH の影響が大きいことが分かった。また、本研究の範囲内では、モルタル膨張試験および溶液浸漬試験においてアルカリ溶出により ASR が促進される効果は認められなかった。

キーワード: ASR, アルカリ溶出, pH, 火山ガラス, 粘土鉱物

1. はじめに

近年、アルカリ骨材反応(以下 ASR)に対する関心が高まっている。特に、1986 年の国土交通省通達の ASR 抑制対策において見逃されている ASR リスクも存在し、現状の抑制対策が必ずしも完全なものではないとする指摘も多く¹⁾、より現状のリスクと合致した抑制対策の考案に関して、盛んに研究が行われている²⁾。

現在の抑制対策では、コンクリート中のアルカリ量を $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ 量で $3.0\text{kg}/\text{m}^3$ とすること、すなわちアルカリ総量規制を規定しているが、ここで規制の対象となるアルカリは、材料および配合から決定される量である。つまり、セメント、骨材、混和材料のアルカリ量と単位量から決まる。ただし、骨材に関しては、海砂使用を考慮したもので、Cl 量より $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ 量に換算した値であり、長石等に含まれる骨材中のアルカリを考慮したのではない。

しかし、近年、骨材からのアルカリ溶出による経時的なアルカリ量の増加が指摘されている³⁾。ここで、本論文における「骨材からのアルカリ溶出」は、骨材中の特定の相と空隙水の反応によりアルカリが空隙水中に放出される現象を指し、上記の骨材の付着塩分によるアルカリ供給は除くものとする。

骨材からのアルカリ溶出の可能性を指摘する研究として、例えば Berube *et al.* は、ASR を生じたダムより採取したコアのアルカリ量推定結果と配合上のアルカリ量の比較より骨材から最大で $3\text{kg}/\text{m}^3$ 程度のアルカリが溶出していることを指摘している³⁾。また、野村らも同様に実構造物のアルカリ量推定結果より、骨材からアルカリが供給されていることを示している⁴⁾。

したがって、アルカリ溶出を生じるような骨材を使用する場合には、アルカリ総量規制を厳しくする等の対策が必要であることも主張されている³⁾。また、それに伴

いアルカリ溶出性状を評価するための試験方法に関しても、多くの研究がなされている⁵⁾。

骨材からのアルカリ溶出の評価は、骨材の溶液浸漬試験により行われることが多い。例えば、野村ら⁶⁾は、国内でコンクリート用骨材として使用される 26 種類の骨材を、飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液(以下、CH 溶液)に浸漬し、アルカリ溶出性状を評価している。その結果、最大で $0.5\text{kg}/\text{m}^3$ に相当するアルカリ量が骨材から供給されることを示している。上記の検討は、飽和 CH 溶液による検討であり、実際のコンクリート中の空隙水組成を考えると、アルカリイオンの存在があり、飽和 CH 溶液に比べ、高い pH であることを考慮すべきであると言える。

骨材の溶液浸漬試験によるアルカリ溶出性状の評価は、多くの研究者により実施されているが、規格化された試験方法が無いため、各研究者によって試験条件が異なる。さらに、各試験要因での溶出挙動の違いを説明できる統一的な見解は、得られていないのが現状である。

溶出試験の結果から、実際のコンクリート中での溶出挙動を予測することは、アルカリ溶出を考慮した ASR 抑制対策において必要不可欠であり、そのためにも、アルカリ溶出機構の解明と骨材中の鉱物種のアルカリ溶出に対する影響度の違いを明確にする必要があると言える。

また、骨材の溶液浸漬試験により得られた結果を、アルカリ総量規制値に反映させる方法は確立されておらず、溶出されたアルカリの ASR 促進効果を定量的に把握する必要があると考えられる。

以上より、本研究では、実際のコンクリート中の空隙水でのアルカリ溶出挙動を把握するための、基礎的な研究として、異なる溶液中におけるアルカリ溶出性状を整理し、アルカリ溶出の機構に関して考察した。

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

*4 太平洋セメント(株) 中央研究所 博士(工学) (正会員)

表-1 骨材の化学組成

	化学組成(mass%)											
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	L.O.I.	Total
An1	63.30	0.72	14.73	4.38	0.07	4.79	6.06	3.75	0.96	0.16	0.93	99.85
An2	60.78	0.85	17.92	4.42	0.11	1.67	6.88	3.80	2.56	0.31	0.54	99.84
An3	62.85	0.77	15.83	4.47	0.08	2.68	5.35	3.76	1.97	0.21	1.83	99.80
Tu1	68.50	0.50	13.03	2.99	0.06	2.73	2.10	2.24	4.14	0.10	3.34	99.73
Tu2	67.00	0.54	13.03	3.62	0.08	3.13	2.57	2.50	3.83	0.12	3.31	99.73
Tu3	64.54	0.57	14.95	4.08	0.12	3.78	2.95	3.16	2.98	0.14	2.59	99.86

表-2 鉱物組合せ

	鉱物含有量						
	qz	cr	tr	pl	pyx	cl	gl
An1		◎		◎	△		-
An2		+		◎	△		-
An3				◎	△		+
Tu1	◎			◎	△	△	-
Tu2	◎			◎	△	△	-
Tu3	◎			◎	△	+	-

含有量:◎>○>△>+>-

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, gl:火山ガラス

また、アルカリ溶出による ASR 膨張の促進効果の検討として、溶液の OH 濃度変化に着目した。さらに、アルカリ溶出を生じる骨材と一般的な反応性骨材を組み合わせ使用したモルタルの膨張試験によっても、アルカリ溶出の ASR 膨張の促進効果に関して検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用骨材

本研究では、3 種類の安山岩(An)および 3 種類の安山岩質凝灰岩(Tu)の計 6 種類の骨材を使用した。すべての骨材に対し、蛍光 X 線分析による化学組成の定量および粉末 X 線回折分析と偏光顕微鏡観察による鉱物組合せの分析を行った。表-1 および表-2 に骨材の化学組成および鉱物組合せを示す。

表-2 のうちアルカリを含有する相は、主に斜長石、粘土鉱物および火山ガラスである。斜長石は、すべての骨材に多く、粘土鉱物は、安山岩質凝灰岩に含まれ、特に Tu1 および Tu2 に多い。また、火山ガラスは、An3 に多い傾向があった。

2.2 溶液浸漬試験

本研究における骨材の溶液浸漬試験の条件を以下に示す。骨材は 0.3~0.15mm に粒度調整し、固液比を 25g/100ml とした。浸漬溶液は、飽和 CH 溶液、1N の NaOH および KOH 溶液の 3 種類とし、保管条件は温度 60°C の恒温水槽内とした。なお、飽和 CH 溶液については、常時、粉末状の CH が残存している状態を保つようにした。また、飽和 CH 溶液では、Na および K の溶出量を測定

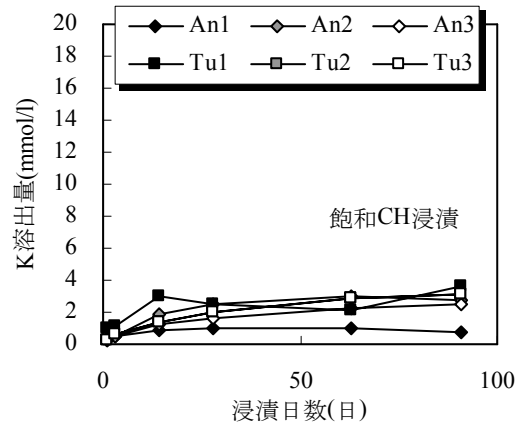


図-1 K 溶出挙動(飽和 CH 溶液浸漬)

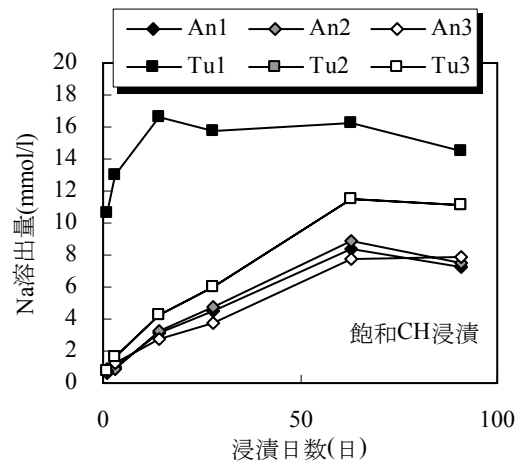


図-2 Na 溶出挙動(飽和 CH 溶液浸漬)

し、アルカリ溶液に関しては、NaOH 浸漬時に K の溶出量を、KOH 浸漬時に Na の溶出量を測定した。

さらに、K, Na 濃度の測定と同時に、OH 濃度および溶存シリカ濃度の測定も行った。

各種濃度の測定に際し、溶液の分取量は、K, Na 濃度測定用に 1ml、OH 濃度および溶存シリカ濃度測定用に 1ml の計 2ml で一定とし、溶液の分取後は、浸漬溶液と同種の溶液を分取量と同じ量だけ浸漬溶液に加え、固液比は常に一定とした。なお、K, Na 濃度は原子吸光度計により、OH 濃度は、中和滴定により、溶存シリカ濃度は、分光光度計により測定を行った。

K および Na 濃度の測定に際し、共存イオンの影響の

補正として、検量線溶液に対し、飽和 CH 溶液または NaCl, KCl 溶液を、測定溶液と同じ条件となるように加えた。

3. 骨材からのアルカリ溶出挙動

3.1 飽和 CH 溶液における溶出挙動

図-1 および図-2 に飽和 CH 溶液浸漬時の K および Na 溶出量の経時変化を示す。図より、Na 溶出が K 溶出に比べ大きく、骨材種類で比較すると、An シリーズに比べ、Tu シリーズのほうが大きい傾向にあることが分かる。

また、Na の溶出挙動に着目すると、Tu1 は、浸漬 1 日より溶出量が多い点が特徴的であり、その他の骨材に関しては、経時的な増加傾向を示した。特に、Tu1 のように浸漬 1 日目より多い溶出量を示す挙動は、野村らの検討結果⁹⁾では認められていない。これは、本研究で使用した Tu1 と野村ら⁹⁾の使用した骨材の鉱物組成等の違いによるものと推察される。

また、野村らの検討結果⁹⁾においては、アルカリ溶出量は $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ 量で、骨材 1g あたり 0.1~0.4mg/g であったのに対し、本研究結果では、 $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ 量で 1.2~2.3mg/g となり、野村らの結果の 6~10 倍程度の値となった。また、この量は、単位細骨材量を $800\text{kg}/\text{m}^3$ と仮定し、コンクリート中のアルカリ総量に換算すると、 $1.8\text{kg}/\text{m}^3$ 程のアルカリが骨材から供給される計算となる。

本研究結果と野村らの結果⁹⁾の相違は、試験条件と骨材性状の違いによるものと考えられる。試験条件に関しては、固液比が小さいほど、骨材粒度が細かいほど溶出量が多くなる傾向にあることが報告されている⁵⁾。本研究と野村ら⁹⁾の試験条件を比較すると、本研究では、固液比 1/4、骨材粒度は 0.3~0.15mm であり、野村らは、固液比 1/2、骨材粒度は 5~0.15mm で試験を行っている⁹⁾。つまり、本研究の試験条件が、アルカリ溶出に対し、溶出量が多くなるような条件である。一方、骨材性状に関しては、本研究では、単一の岩種について検討したのに対し、野村ら⁹⁾は、多様な岩種を含む川砂、陸砂等による検討であることも影響しているものと考えられるが、本研究の範囲内では、詳細を明らかにすることができなかった。

3.2 1N アルカリ溶液における溶出挙動

1N の NaOH 浸漬時の K 溶出挙動を図-3 に、KOH 浸漬時の Na 溶出挙動を図-4 に示す。

図より K, Na 溶出の両者ともに $\text{An3} > \text{Tu1} > \text{Tu2}$ の順で溶出量が多い傾向にある。飽和 CH 浸漬時と比べると 5 倍程度の溶出量であり、アルカリ溶出に対し、pH の影響が大きいことが推測される。また、飽和 CH 浸漬時では、An3 は顕著な溶出が認められなかったが、1N のアルカリ溶液浸漬とすることで、アルカリ溶出量が非常に多くなった。したがって、骨材種類によって pH の影響度が異

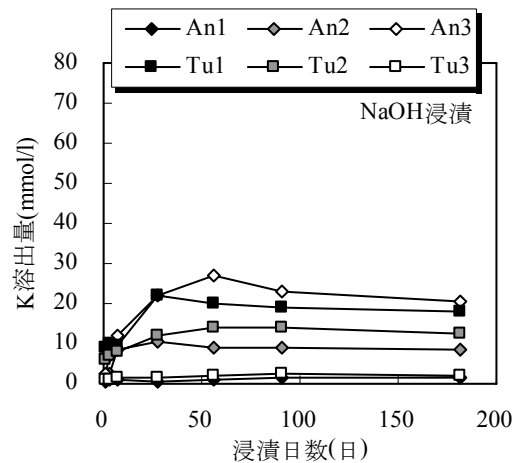


図-3 K 溶出挙動 (NaOH 浸漬)

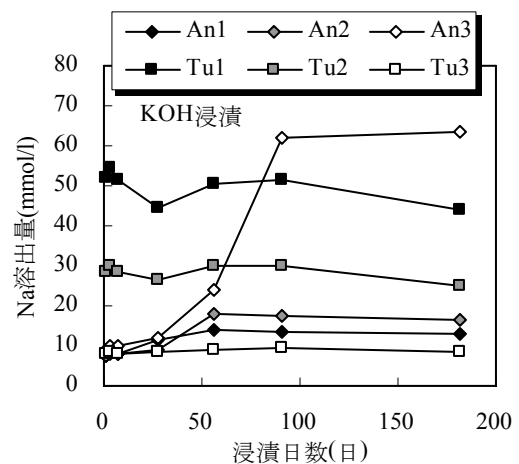


図-4 Na 溶出挙動 (KOH 浸漬)

なるものと推察される。

K と Na の溶出量を比較すると、Na の溶出量が多い傾向にあり、これは飽和 CH 浸漬時と同様の傾向であった。また、溶出挙動に着目すると、K 溶出は、溶出量は浸漬初期から経時的に増加し、浸漬 28 日程度で収束している。一方で、Na 溶出では、An3 については、浸漬期間とともに増加傾向にあるが、Tu1, Tu2 で浸漬 1 日から多い溶出量が見られる点が特徴的である。Tu1 については、飽和 CH 溶液浸漬時と同様の挙動であったが、Tu2 に関して、1N の KOH 溶液浸漬の場合(図-4)で、浸漬初期からの Na 溶出量が非常に大きくなる傾向が認められた。

3.3 鉱物組成に基づく骨材のアルカリ溶出性状の整理

アルカリ溶出量と表-1 の化学組成を比較すると、K, Na の溶出量とともに、骨材のアルカリ含有量とは明確な相関がないことが分かる。すなわち、アルカリを含む各相によってアルカリ溶出に対する影響度が異なると言える。そこで、骨材の含有鉱物より整理すると、An3 に多く含まれる火山ガラスや Tu1, Tu2 に多い粘土鉱物がアルカリ溶出に対し影響度が大きいことが推察される。アルカリ溶出に関する既往の知見では、アルカリ溶出相と

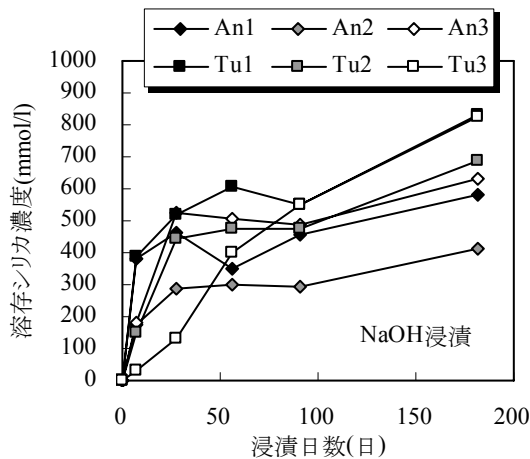


図-5 溶存シリカ濃度の経時変化(NaOH 浸漬)

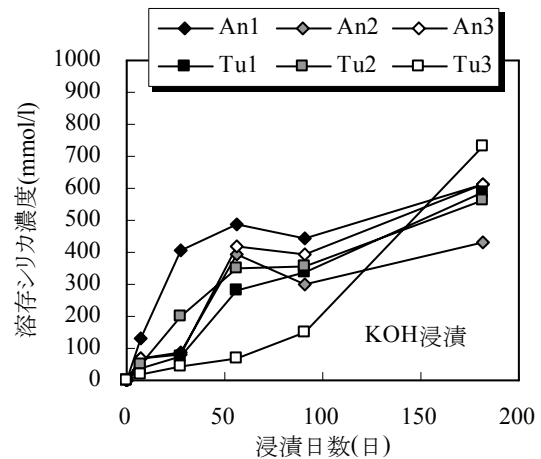


図-6 溶存シリカ濃度の経時変化(KOH 浸漬)

しては、斜長石が主に着目されている⁷⁾が、本研究で使用した骨材では、火山ガラスおよび粘土鉱物からの溶出が卓越しており、斜長石からの溶出は小さいものと推察された。ただし、今回は鉱物組合せと溶出量を関連付けた簡易的な評価であるため、今後、薄片の溶液浸漬試験等によって、溶出相を確認する必要がある。

3.4 アルカリ溶出のメカニズムの考察

本節では、アルカリ溶出のメカニズムについて考察する。相の溶解を示す指標として溶存シリカ濃度に着目した。図-5および図-6にNaOH浸漬時およびKOH浸漬時の溶存シリカ濃度の経時変化を示す。図-3と図-5を比較すると、溶存シリカ濃度変化とアルカリ濃度変化には、ある程度対応関係が認められ、火山ガラスの溶解に伴いアルカリ溶出が生じていることが推察される。ただし、Tu3のように溶存シリカ濃度は、アルカリ溶出を伴わないシリカ鉱物のみの溶解も含んでいるため、アルカリ溶出を生じている相の確認が今後必要である。

ここで着目すべき点は、Na溶出で浸漬初期から溶出が認められたTu1およびTu2である。すなわち、図-4と図-6を比較すると、Tu1およびTu2のNa溶出が顕著である浸漬初期に溶存シリカ濃度は高いわけではない。つまり、溶解を伴わずにアルカリ溶出を生じていることが分かる。したがって、Tu1およびTu2のNa溶出は、粘土鉱物のイオン交換反応によるものと考えられる。

4. アルカリ溶出のASR膨張に対する影響度評価

4.1 OH濃度変化

アルカリ溶出のASR膨張に対する影響の評価として、骨材浸漬試験におけるOH濃度変化に着目し、アルカリ溶出のASRに対するリスクについて考察した。図-7に飽和CH浸漬時のOH濃度の経時変化を示す。また、図-8および図-9にNaOHおよびKOH浸漬時のOH濃度の経時変化を示す。いずれの浸漬溶液においても、ア

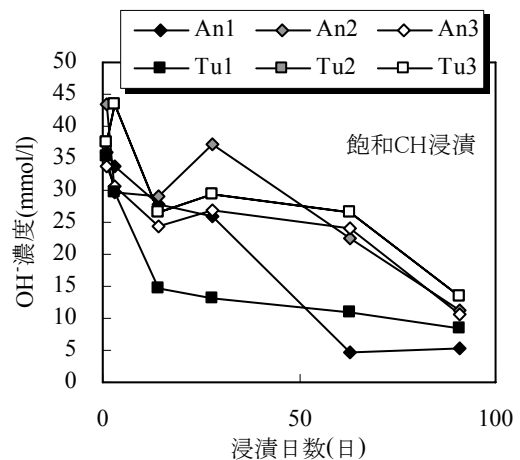


図-7 OH濃度の経時変化(飽和CH溶液浸漬)

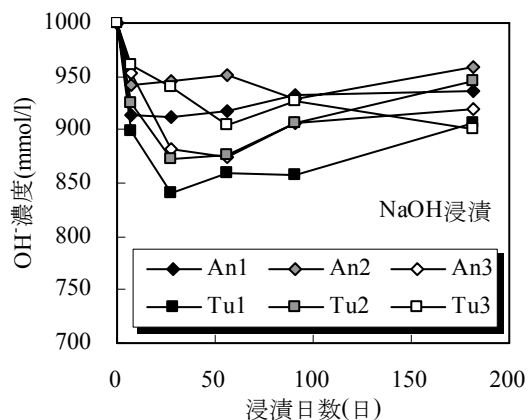


図-8 OH濃度の経時変化(NaOH 浸漬)

ルカリ溶出量の大小によらず、OH濃度は低下傾向にあり、アルカリ溶出によって空隙水のpHは必ずしも上昇するわけではないことが分かる。

すなわち、アルカリ溶出によって、必ずしもASRが促進されない可能性が示唆された。

4.2 モルタル膨張試験

溶液浸漬試験により、アルカリ溶出によって、必ずしも ASR が促進されない可能性が示唆された。そこで、モルタル膨張試験によって、検証を行った。

(1) 試験概要

上記の溶液浸漬試験より、アルカリ溶出量が多い骨材として An3 および Tu2 をモルタル膨張試験に供した。なお、アルカリ溶出の ASR 膨張に対する影響の評価のため、一般的な反応性骨材としてクリストバライトを含む安山岩(R)および非反応性と考えられる石灰石骨材(NR)を組合せて使用し、表-3 に示す水準で、それぞれ2種類を50mass%ずつ混合し、各要因の膨張率の比較よりアルカリ溶出の ASR 膨張に対する影響度を評価した。

セメントには、普通ポルトランドセメント(密度 3.14g/cm³, ブレーン比表面積 3370cm²/g, Na₂O_{eq}=0.55%)を使用した。配合は、水セメント比を 0.50, 砂セメント比を 2.25 とした。また、アルカリ溶出量は、空隙水の pH が高いほど多くなる⁵⁾ことから、アルカリ溶出を促進する目的でセメントアルカリ量が 1.20%となるよう NaOH 溶液を添加した。

また、骨材は、すべて JIS A 1146(モルタルパー法)規定の粒度に調整した。促進養生条件は、JIS A 1146 に従い、40°C, 100%R.H.とした。

(2) 試験結果および考察

図-10 にモルタルの膨張率の経時変化を示す。最も膨張率が高い要因は、R と NR の組合せ(R-NR)であり、アルカリ溶出骨材を混合した An3-R, Tu2-R の膨張率は R-NR と比較して低くなった。特に、Tu2 を R と混合した場合(Tu2-R)には全く膨張を生じなかった。このように、今回の実験結果からは、骨材からのアルカリ溶出による ASR 膨張の促進効果は認められなかった。すなわち、溶液浸漬試験と定性的に一致する結果が得られた。ただし、Tu2 は吸水率が 3.2%と大きいため、OH⁻濃度の低下だけでなく、ゲルの膨張圧が緩和され膨張が抑制された可能性もあることから、今後、詳細な検討が必要である。

一方、Yujiang *et al.*は、本研究と同様に、アルカリ溶出骨材と反応性骨材および非反応性骨材の3種を組合せて作製したモルタルの膨張試験を行っており、その結果、セメントアルカリ量が小さい場合で、アルカリ溶出により ASR 膨張が大きくなることを報告している⁸⁾。しかし、本研究のようにセメントのアルカリ量を増加させ、骨材からのアルカリ溶出量を高めた場合には、アルカリ溶出による ASR 膨張の促進効果は得られていないこととは対応していない。これらの結果を総合すると、骨材から供給されるアルカリのすべてが ASR 促進に繋がるわけではない可能性が示唆され、アルカリ溶出によって ASR 膨張が促進されるには、満たすべき条件があるものと推

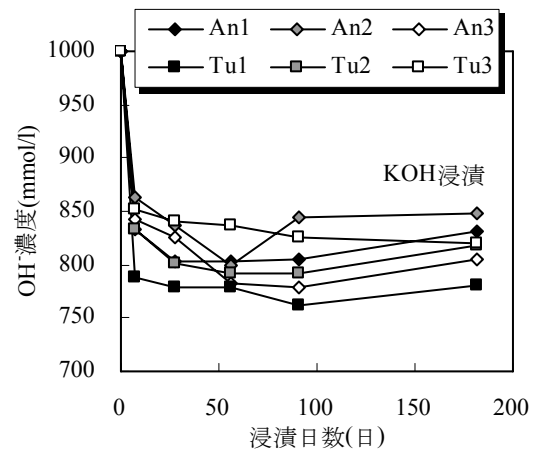


図-9 OH⁻濃度の経時変化(KOH浸漬)

表-3 骨材の混合割合

要因名	アルカリ溶出骨材		反応性骨材	非反応性骨材
	An3	Tu2	R	NR
An3-R	50	-	50	-
Tu2-R	-	50	50	-
An3-NR	50	-	-	50
Tu2-NR	-	50	-	50
R-NR	-	-	50	50

(mass%)

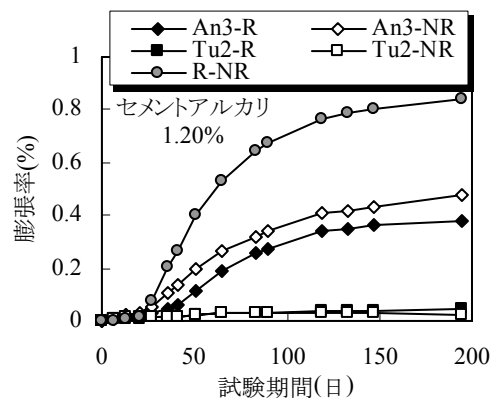


図-10 モルタル膨張率の経時変化

察される。本研究の範囲内では、アルカリ溶出が ASR 膨張を促進する条件については、明らかにできなかったため、今後の検討課題としたい。

5. 結論

本研究では、骨材の溶液浸漬試験より、骨材からのアルカリ溶出性状を把握するとともに、溶液の OH⁻濃度変化およびモルタルの膨張試験よりアルカリ溶出による ASR の促進効果について検討した。以下に、本研究で得られた知見を示す。

(1) 骨材を飽和水酸化カルシウム溶液に浸漬し、アルカリ溶出挙動を評価した結果、本研究で使用した骨材

は Na の溶出量が特に大きく、安山岩質凝灰岩での溶出が顕著であった。

- (2) 骨材を 1N の NaOH および KOH 溶液に浸漬し、K 溶出および Na 溶出挙動を評価した結果、火山ガラスおよび粘土鉱物を含む骨材で、K および Na の溶出量が多い傾向にあった。また、K 溶出に比べ Na 溶出量が多い傾向にあった。
- (3) 飽和水酸化カルシウム溶液浸漬に比べ、1N のアルカリ溶液浸漬では、5 倍程度のアルカリ溶出量となった。したがって、アルカリ溶出に対し、溶液の pH の影響が大きいことが明らかとなった。
- (4) アルカリ溶出挙動と溶存シリカ濃度の経時変化の比較より、本研究で用いた骨材は、ガラスの溶解または粘土鉱物のイオン交換反応によってアルカリ溶出を生じていることが推察された。
- (5) アルカリ溶出による ASR 促進効果について、骨材の溶液浸漬試験における OH⁻濃度から考察した。本研究で検討したいずれの溶液においても、アルカリ溶出量の大小に依らず OH⁻濃度は低下傾向を示した。すなわち、アルカリ溶出が必ずしも ASR 膨張に寄与するわけではないことが明らかとなった。
- (6) アルカリ溶出骨材と一般的な反応性骨材を混合したモルタルの膨張試験より、本研究の範囲内では、アルカリ溶出による ASR 膨張の促進効果は認められなかった。

謝辞

本研究の骨材の分析に際し、(株)太平洋コンサルタント広野真一氏の御協力を頂きました。本研究で使用した原子吸光光度計は、九州大学応用地質学研究室の機器を使用いたしました。また、(独)港湾空港技術研究所の

川端雄一郎博士には、示唆に富む御指摘を頂きました。ここに付記し、関係者各位に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 鳥居和之: アルカリシリカ反応にいかに対応するか、セメント・コンクリート, No.696, pp.1-9, 2005
- 2) 松下博通, 田中慎一郎, 山田一夫: 骨材のアルカリ反応性判定方法に関する問題点, コンクリート工学, Vol.43, No.10, pp.9-17, 2005
- 3) Berube, M. A., Duchesne, J., Dorion J. F. and Rivest, M.: Laboratory Assessment of Alkali Contribution by Aggregates to Concrete and Application to Concrete Structures Affected by Alkali-Silica Reactivity, Cement and Concrete Research, Vol.32, pp.1215-2337, 2002
- 4) 野村昌弘, 西谷直人, 清水隆司, 鳥居和之: 実構造物における骨材からのアルカリ溶出の検証, コンクリート工学年次論文集, Vol. 28, No. 1, pp. 791-796, 2006
- 5) Berube, M. A. and Fournier, B.: Alkalies Releasable Aggregate in Concrete -Significance and Test Methods, Proceedings of the 12th International Conference on Alkali Aggregate Reaction in Concrete, pp.17-30, Beijing, 2004
- 6) 野村昌弘, 渡辺暁央, 鳥居和之: 砂のアルカリ溶出性状と構造物における骨材からのアルカリ溶出の検証, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, 2007
- 7) Constantiner, D. and Diamond, S.: Alkali Release from Feldspers into Pore Solutions, Cement and Concrete Research, Vol.33, pp.549-554, 2003
- 8) Yujiang, W., Min, D. and Mingshu, T.: Alkali Release from Aggregate and the Effect on AAR expansion, Materials and Structures, Vol.41, pp.159-171, 2008