論文　インドで発生したPC枕木のひび割れの原因究明とASRおよびDEFの相互作用

安藤　陽子[*1]・片山　哲哉[*2]・浅本　晋吾[*3]・長井　宏平[*4]

要旨：インドで使用されたPC枕木において，製造後6～9年後に長手方向に伸びるひび割れと亀甲状のひび割れが多くの使用箇所で生じた。コンクリートから作製した薄片の偏光顕微鏡と電子顕微鏡観察を行なった結果，片麻岩骨材には，中程度～顕著なASRの発生が認められた。その他に，骨材とセメントペースト界面の隙間と，この隙間を繋ぐ網目状のひび割れが認められた。これらの内部を充填するエトリンガイトは，二次的に生成したエトリンガイトが再溶解析出したものと考えられ，DEFを生じた可能性が高いと考えられた。ASRとDEFは，同時に起きていた期間のある可能性が組織観察から推察された。

キーワード：PC枕木，　ASR，DEF，ASRゲル，エトリンガイト，アルカリ量，SO_3量

1. はじめに

アルカリシリカ反応（ASR）はASR反応性鉱物を含む骨材をコンクリートに使用した場合に生じることがある劣化現象で，ASR反応性鉱物とコンクリート中のアルカリが反応してASRゲルを生成し，そのゲルの吸水膨張によって，骨材さらにはセメントペーストにまでひび割れが進展する。一方，遅れエトリンガイト生成（DEF）は高温で蒸気養生を施したコンクリート製品に見られる劣化現象であり，セメント水和初期に高温履歴を受けることでエトリンガイトが分解して，水和物にSO_3が吸着され，温度降下後セメントペースト中でエトリンガイトが再生成することで膨張する。近年，蒸気養生を施したコンクリート製品以外に，マスコンクリートの内部においてもDEFの発生が懸念されている[1)]。

DEFの判定方法として破断面の微小領域に生成したエトリンガイトを電子顕微鏡で観察しただけの事例が散見されるが，エトリンガイトは空隙に容易に析出し，また微小領域では他の劣化現象を把握できないため，正しくDEFを判定できているかが不確かである。本論文では，インドの鉄道で，製造後6～9年後に長手方向のひび割れと亀甲状のひび割れが，多くの使用箇所で生じたプレストレス製の枕木(以下，PC枕木)を対象とした。本PC枕木では，ASRもしくはDEFが劣化要因の可能性として疑われており[2)]，ひび割れの生じた試料を用いて，偏光顕微鏡観察と電子顕微鏡観察を併用した岩石学的手法により劣化原因の究明を実施した。

2. 試験概要

2.1 調査対象試料

インドのPC枕木は，インドの都市ライプールで使用されたものである。PC枕木の寸法は長さ2750mm，幅270mm，高さは中央部の長さ300mmの部分が180mm，両端が235mmであり勾配を有する形状である。配筋は直径3mmの鋼線を3本一束として，長手方向に計18セット設置されていた。劣化状況は，製造後6～9年後にプレストレスの弱い両端の上面に亀甲状のひび割れが，全体に長さ方向に平行なひび割れが生じた。単位セメント量453kg/m^3，水セメント比33%で，コンクリートの設計基準強度は55N/mm^{2}である。このPC枕木からφ=100，L=115mm（試料名：OCAI2002 Severe damage）のコンクリートコアを採取し，調査対象試料とした。

2.2 試験方法

(1) マクロ的なひび割れの観察

コンクリート構造物の表面を含むように，コンクリートコアを切断後，切断面に蛍光塗料含有エポキシ樹脂を含浸させ，研磨した後，切断面に紫外線を照射させ，マクロなひび割れの発生状況の観察を行なった。その他，生成物の有無の確認を実体顕微鏡下で行なった。

(2) 偏光顕微鏡観察

コンクリートの切断面から骨材とセメントペーストを含むようにチップを切り出し，常温で樹脂を用いて含浸硬化させ，研磨して，鏡面研磨薄片（25×35mm，厚さ20μm）を作製した。この薄片を用いて骨材の岩種，ひび割れおよび生成物の発生状況などについて偏光顕微鏡観察を行った。ASRが確認された場合は，片山の方法に従い[3,4)]，ASRの進行段階に基づき，劣化進行度を，軽微（骨材の反応リムの形成，骨材周辺のゾル・ゲルの取巻き），中程度（骨材内のひび割れ形成・ゲル充填，骨材を取巻くセメントペースト内のひび割れ形成・ゲル充填），顕著（骨材から離れたセメントペーストの気泡内へのゲルの

*1 金沢大学　理工研究域　環境デザイン工学専攻　　(正会員)
*2 (株)太平洋コンサルタント　解析技術部　博士(理学)　　(正会員)
*3 埼玉大学　理工学研究科　環境科学・社会基盤部門　准教授　博士(工学)　　(正会員)
*4 東京大学　生産技術研究所 都市基盤安全工学国際研究センター　准教授　博士(工学)　　(正会員)

沈殿）の 3 段階で推定した。

(3) SEM 観察・EDS 定性分析

偏光顕微鏡観察で認められた膨張原因の可能性のある生成物の確認を行なうため，同一の鏡面研磨薄片を用いて走査電子顕微鏡（SEM）による観察を行った。照射される電子線の導通処理のために，鏡面研磨薄片の表面に炭素を蒸着した。顕微鏡写真の画像は背面散乱電子像（BEI）を用いた。化学成分の確認には，電子顕微鏡に装着したエネルギー分散型スペクトル検出装置（EDS）を用い定性分析した。測定条件は加速電圧 15kV・ビーム電流 0.5nA・測定時間 30 秒とした。

3. インドの PC 枕木の試験結果

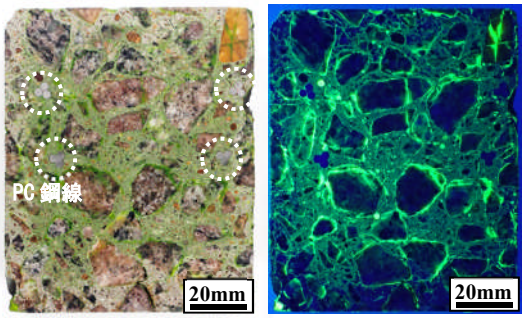
3.1 マクロ的なひび割れの観察

写真－1 に紫外線を照射した切断面を，**写真－2** に粗骨材周囲を拡大した実体顕微鏡写真を示す。粗骨材周囲には蛍光色で確認されるひび割れが多く生成していた。また実体顕微鏡下において，骨材内部にもひび割れが認められ，細骨材の周囲には白色生成物が生成していた。なお，**写真－1** の点線で囲んだ部分には PC 鋼線の断面が認められた。

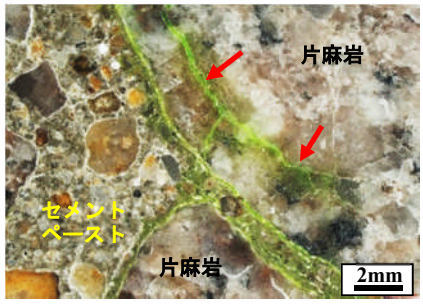
3.2 偏光顕微鏡観察

鏡面研磨薄片の偏光顕微鏡写真を**写真－3，4** に示す。粗骨材は最大寸法 20mm 程度で，すべて片麻岩からなる砕石であった（**写真－3A**）。細骨材も片麻岩を起源とする結晶片(石英，斜長石，カリ長石など)と岩片とからなり，ごく少量の細骨材サイズのスラグを含む。片麻岩は泥質あるいは砂質堆積岩を起源として，高温の変成作用による再結晶のため構成鉱物の結晶粒が大きくなり，一方で，片理や劈開などの片状組織は弱い変成岩である。本試料の片麻岩は，主に石英，斜長石，カリ長石，黒雲母，角閃石，緑泥石，不透明鉱物からなる。セメントペースト中の気泡は非常に少なく，non-AE コンクリートであった。セメントペースト中に高炉スラグ微粉末やフライアッシュは認められず，使用されたセメントはポルトランドセメントと考えられる。

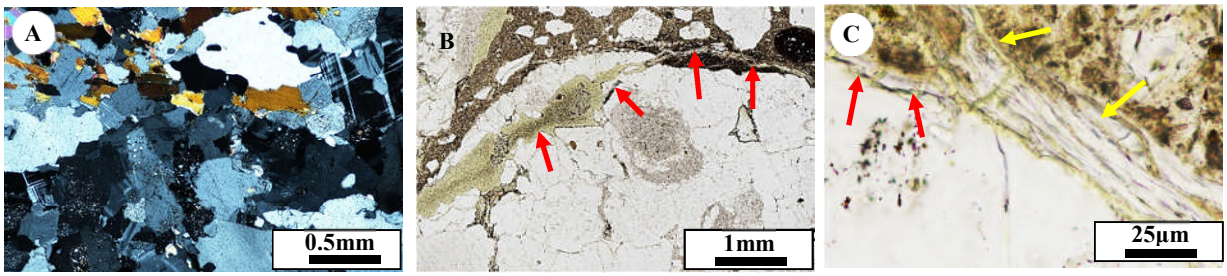
片麻岩の骨材中には ASR によるひび割れが認められた。骨材内部では幅の広いひび割れを生じているもの(**写真－3B**）や，骨材内部に同心円状のひび割れを形成しているものも認められた(**写真－2**)。骨材からセメントペーストへ放射状に伸びるひび割れ(**写真－3B, C**)も確認され，その後さらに骨材周囲を取り巻くように進展し(**写真－3B**)，気泡中に ASR ゲルが沈殿している状態も認められた。これらの観察結果から，ASR の劣化進行度は中程度～顕著（加速期）と判定した。なお，骨材とセメントペーストの界面に等間隔の幅を有する ASR ゲル脈が認められたが(**写真－3C**)，これがひび割れであるか，骨材界面の隙間に滲出したものであるかは不明である。ASR 反応性鉱物は片麻岩の粗粒な結晶の粒間に含まれる微晶質石英であった。



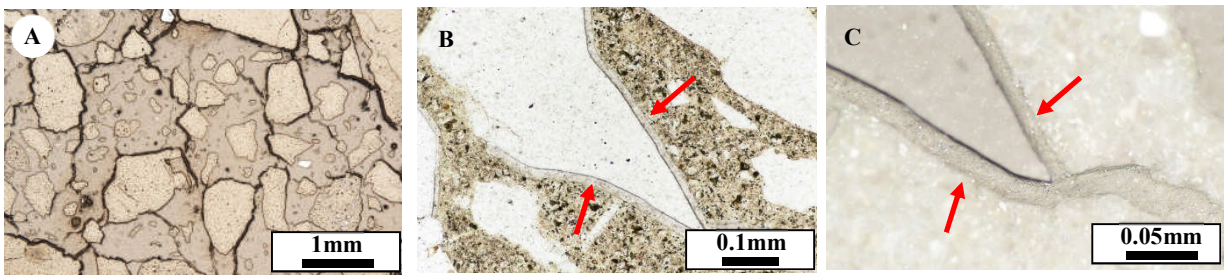
写真－1　コア切断面（左：可視光，右：紫外線）



写真－2　実体顕微鏡写真
骨材内のひび割れ(矢印)と細骨材周囲の白色生成物



写真－3　偏光顕微鏡写真
A：片麻岩(直交ニコル)。B：片麻岩に生じた ASR によるひび割れ(矢印)。ひび割れは骨材を取り巻くようにセメントペーストに進展している。C：骨材からセメントペーストへ放射状に進展するひび割れ(黄矢印)および骨材とセメントペースト界面の ASR ゲル脈（赤矢印）（B・C：単ニコル）



写真－4　偏光顕微鏡写真
A：骨材周囲の隙間とセメントペースト中の網目状のひび割れ(反射)，
B・C:細骨材とセメントペースト界面の隙間(矢印)（B:単ニコル，C：反射）

その他の変状として，骨材とセメントペースト界面に，骨材の起伏に沿い等間隔の幅でかつセメントペーストと明瞭な境界を有する隙間が認められ(**写真－4A～C**)，さらにこれらの隙間を繋ぐように網目状のひび割れがセメントペーストに生じていた(**写真－4A**)。この隙間やひび割れの内部には，電子顕微鏡観察で後述するがエトリンガイトの針状結晶が充填している状態が確認された。骨材界面の隙間は，骨材の粒径が 0.3mm 以上の粒子に多く認められた。隙間の幅は粗骨材・細骨材周囲ともに 10～40μm 程度であった。なお，細骨材サイズのスラグ粒子の周囲に隙間は認められなかった。

3.3 電子顕微鏡観察

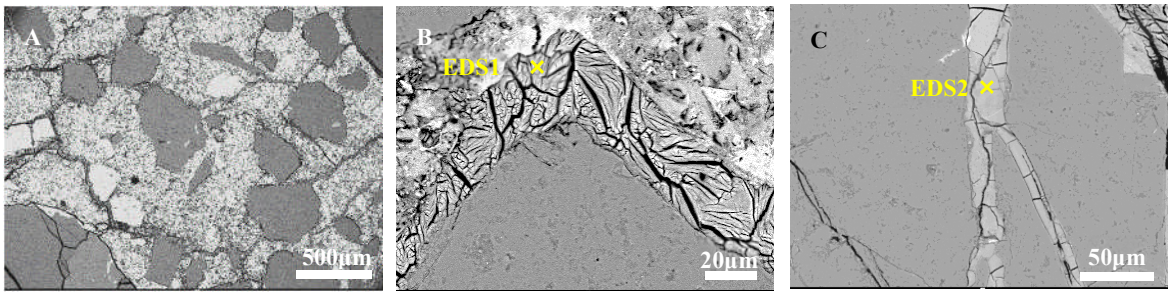
鏡面研磨薄片の SEM による BEI を**写真－5** に示し，EDS による成分分析結果を**図－1** に示す。骨材とセメントペースト界面の隙間およびセメントペースト中のひび割れ内の生成物には，Ca，S，Al が検出され，そのピークの高さの比からエトリンガイトの針状結晶が充填している状態が確認された。また骨材中の ASR ゲルは Ca のピークが低く，非常にアルカリに富むものであった。

4. 考察

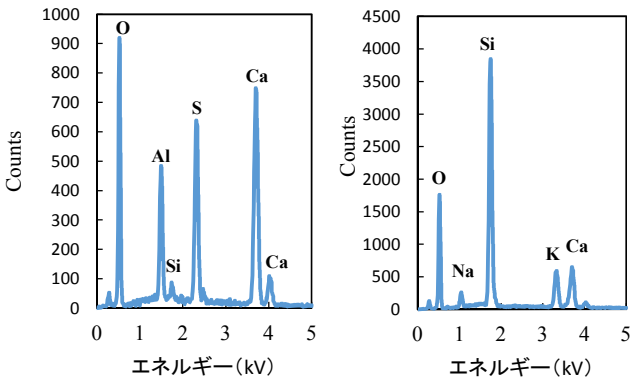
4.1 インドの PC 枕木のひび割れの原因推定

偏光顕微鏡観察から片麻岩の骨材に ASR が生じていることは明瞭に確認された。一方，エトリンガイトが認められる劣化現象として，外部から硫酸塩が浸入する硫酸塩劣化が考えられるが，本 PC 枕木の表面に析出物は認められずその可能性は無いと考えられる。また寒冷地域では凍害の可能性も考えられるが，ライプールは熱帯気候に属することから，凍害の影響も無いと考えられる。その他に中性化フロントの空隙やひび割れ内にエトリンガイトが生成することも知られているが，コンクリート全体にエトリンガイトが認められることから，その影響もないと考えられる。したがって，蒸気養生が施されたコンクリート製品として DEF の可能性が考えられた。

DEF の膨張機構として，骨材とセメントペースト界面に生成したエトリンガイトの結晶成長が直接的に膨張を生じる結晶成長圧説と，セメントペースト中に生成した多くの微細なエトリンガイト結晶が均一的な膨張をもたらし，その結果，骨材とセメントペースト界面の隙間やセメントペースト中にひび割れが発生し，この隙間およびひび割れに二次的にエトリンガイトが生成するペースト膨張説とがある [5,6]。現在では後者の説が有力であり，Taylor によると [6]，DEF は水和初期に 70℃以上の高温履歴を受けるとエトリンガイトが分解しモノサルフェートが生成され，それと同時に硫酸イオンが C-S-H に吸着される。その後，常温で C-S-H 内に吸着された硫酸イオンが溶出してモノサルフェートと反応してエトリンガイトを生成し，内部水和物に近いほど膨張圧を発揮すると考えられている。なお，隙間やひび割れの中の粗大なエトリンガイトは，本質的に不安定な微細なエトリンガイト結晶が再結晶析出したものであり，膨張には寄与しないと考えられている。したがって，本試料に認められた骨



写真－5　BEI
A:骨材界面の隙間とセメントペースト中の網目状のひび割れ，B:隙間に生成したエトリンガイト，
C:骨材中の ASR ゲル



図－1　EDS 成分分析結果
左:エトリンガイト(EDS1), 右:ASR ゲル(EDS2)

材とセメントペースト界面の隙間，およびセメントペースト中の網目状のひび割れは，このペースト膨張説の結果を示していると見られ，これらを充填しているエトリンガイトは二次的に生成したエトリンガイトが溶解再析出したものと考えられ，DEF を生じた可能性が高いと考えられた。

4.2 DEF の検証

(1) SO_3 量とアルカリ量の推定

DEF が生じる要因として，温度，水（湿度），セメント中の硫酸塩とアルミネート相の含有率，コンクリートのアルカリ含有量が大きく関与する。そこで，インドの PC 枕木工場 3 社で使用されているセメント 3 試料について蛍光 X 線分析を実施した結果を**表－1** に示す。一例として日本の普通ポルトランドセメント（OPC）の成分分析結果も示す。インドのセメントの SO_3 含有率は日本のポルトランドセメントとほぼ同等であるが，K_2O の含有率は約 4 倍近く高い値であった。ボーグ式により鉱物組成を計算すると，No.1 は日本の中庸熱ポルトランドセメント，No.2 と No.3 は普通ポルトランドセメントに相当するものと考えられる。また，PC 枕木の単位セメント量 453kg/m³ を用いて算出した，PC 枕木に含まれる SO_3 量

表－1　セメントの成分分析結果（mass%）

	No.1	No.2	No.3	OPC（日本）
ig.loss	1.60	1.68	1.92	2.18
SiO_2	21.24	20.34	20.55	20.45
Al_2O_3	5.81	5.31	5.41	5.15
Fe_2O_3	3.35	3.24	3.25	3.02
CaO	61.37	62.64	62.27	63.50
MgO	2.45	2.54	2.35	2.34
SO_3	2.03	2.10	2.12	1.95
Na_2O	0.27	0.27	0.27	0.18
K_2O	1.28	1.30	1.28	0.35
TiO_2	0.36	0.32	0.33	0.28
P_2O_5	0.09	0.09	0.09	0.23

*Ig. loss は，975℃における減量値

表－2　セメントの成分分析結果から計算した SO_3 量とアルカリ量

セメント試料	セメントの成分分析結果 (mass%)				アルカリ量 (kg/m³)	SO_3 量 (kg/m³)
	Na_2O	K_2O	SO_3	$Na_2O_{eq.}$*		
No.1	0.27	1.28	2.03	1.11	5.03	9.20
No.2	0.27	1.30	2.10	1.13	5.11	9.51
No.3	0.27	1.28	2.12	1.11	5.03	9.60
平均	0.27	1.29	2.08	1.12	5.07	9.42

*$Na_2O_{eq.} = Na_2O + 0.658 \times K_2O$
単位セメント量 453kg/m³ として計算

とアルカリ量の計算結果を**表－2** に示す。その結果，SO_3 量は 9.42kg/m³，アルカリ量は 5.07kg/m³ となった。

(2) 最高温度履歴の検証

Awasthi[2]によると，インドの PC 枕木は蒸気養生サイクルの最高温度到達点が 75℃で 4 時間保持されており，蒸気養生時に高さ方向に 8 層のレイヤーを組み，ボトム側から蒸気を噴霧している。また蒸気養生時の実測結果から，レイヤーのボトム側の PC 枕木の縁では内部が 80℃，PC 枕木中央部の内部では 84℃に達することが判明している。したがって，PC 枕木工場の実測結果は 80℃を超えていたことから，本試料は DEF を生じる 70℃以上の高温履歴[6]を受けていたと考えられる。

4.3 ASR の発生原因

コンクリートに使用された骨材の片麻岩に含まれる ASR 反応性鉱物は遅延膨張性の微晶質石英であるが，中程度～顕著な ASR が確認された。ASR を生じるためには，反応性鉱物以外に水とアルカリが必要となる。インドのセメント 3 試料平均のアルカリ量 5.07kg/m³ は，セメント由来だけでも日本のコンクリートにおけるアルカリ総量規制値 3kg/m³ を優に超えている。またアルカリ含有率（$Na_2O_{eq.}$）1.12%は，モルタルバー法（水酸化ナトリウムを添加してセメントの全アルカリ含有率を 1.2%とする）にほぼ等しい高いアルカリ含有率である。本 PC 枕木が使用されたインドの都市ライプールは熱帯気候に属し，夏場の気温が 39～50℃あり，6 月から 9 月のモンスーン時期の降水量は 1200mm である。これは実環境で促進膨張試験を行なっているような状態であり，遅延膨張性の ASR 反応性骨材であっても容易に ASR が生じたと考えられる。

4.4 インドの PC 枕木に見られる ASR と DEF の相互作用

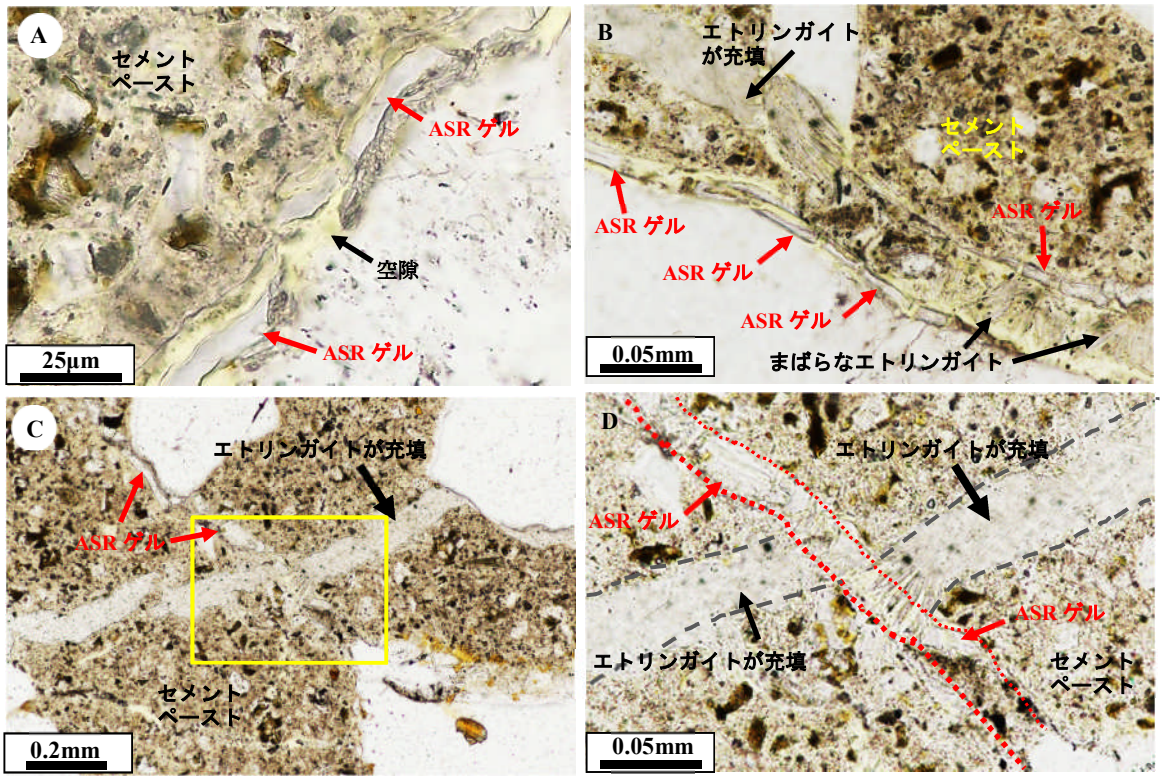
ASR と DEF の相互作用については，ASR を生じた骨材の周囲でアルカリが減少することにより pH が下がり，その部分に局所的に DEF が生じることが，Diamond & Ong[7] で述べられている。また，Shayan[8] による蒸気養生を施したモルタルの実験から，アルカリイオン濃度が高い場合に，エトリンガイトは生成しにくく，細孔溶液

中の SO_4^{2-}イオン濃度が高くなることが知られている。

そこで，ASR と DEF の相互作用に着目して偏光顕微鏡観察を行なった結果を**写真－6** に示す。**写真－6A** では，骨材とセメントペースト界面の ASR ゲル脈の隙間が，広げられている状態が認められた。さらに**写真－6B** のように，ASR ゲル脈の隙間が開いた空隙にエトリンガイトが析出しているが，充填していない箇所も確認された。これは ASR ゲル自体が DEF により生成した隙間に流れ込んだものであるかは不明であるが，ASR ゲル脈生成後に，DEF を生じた結果として，その隙間がさらに開いたと考えられる。一方，**写真－6C** においては，セメントペースト中の再溶解析出によるエトリンガイトが充填した網目状のひび割れを，ASR ゲルが充填したひび割れが切断し，エトリンガイトが充填したひび割れにずれが生じている状態が認められた。これは ASR によるひび割れが DEF の影響下で生じたひび割れよりも後で発生したことを示していると考えられる。したがって，観察結果から，局所的には ASR, DEF のいずれもが先行して生じていると考えられた。

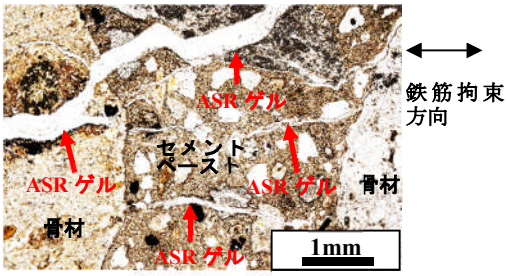
モンスーンの影響を受けるインドにおいて，PC 枕木は数ヶ月間，水に浸漬される状態となることに加え，気温が高い。そのため Shayan[8] を参考にすると，アルカリの溶脱が進行したため，エトリンガイトが生成する pH となり，DEF も生じた可能性が考えられる。また観察結果と照らし合わせると，ASR が先に生じたとしても DEF が生じた後も，ASR は継続して起きていたと考えられ，ASR と DEF は同時進行で生じていた期間もあると考えられる。一般に，ASR によるひび割れは**写真－7** に示すように，骨材から放射状にセメントペーストに進展し，PC 製品など鉄筋の拘束が強い場合には，ひび割れは鉄筋の拘束方向と同一の方向に進展する。しかし，インドの PC 枕木においては ASR によるひび割れは鉄筋の拘束方向には依存せず，骨材周囲を取り巻くように進展している状況が多く認められた。これに関しては DEF によって骨材周囲に隙間が形成されたあとに ASR ゲルが滲出した可能性も考えられるが，骨材とセメントペーストとの付着が弱く，その弱い部分に ASR によるひび割れが進展したとも考えられる。

本試料で ASR，DEF およびその複合劣化が，膨張にどのように影響しているかを，隙間あるいはひび割れを充填する物質で分類し，骨材の粒径との関係で示した結果を**図－2** に示す。骨材とセメントペーストの界面がエトリンガイトで充填されている隙間は DEF によるものと考えられるが，エトリンガイトや ASR ゲル以外に空隙を含むもの，何も充填していない空隙だけの隙間も認められた。このような隙間に ASR や DEF，乾燥収縮などにより形成された隙間が含まれると考えられる。DEF によって生じたと考えられる隙間の幅は 10～40μm であるが，

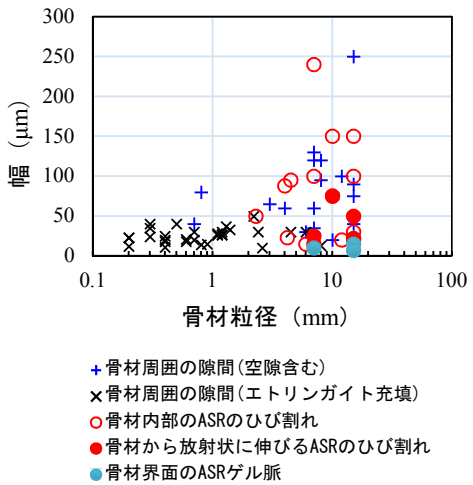


写真－6　偏光顕微鏡写真（単ニコル）

A：ASR ゲル脈の隙間が広がり，空隙を有する。B：骨材界面の ASR ゲル脈が DEF によって開き，その空隙にまばらにエトリンガイトが析出している。C：DEF により生じたと考えられるひび割れ（エトリンガイトが充填）を ASR によるひび割れが切断している。D：C の□部を拡大。



写真－7　偏光顕微鏡写真（単ニコル）
鉄筋の拘束を受けたコンクリートの一般的な ASR



図－2　ひび割れ・隙間の幅と骨材粒径との関係

その数は非常に多い。一方，ASR と DEF の複合劣化を含むと考えられる隙間は，100μm 程度に達しているが，主に粗骨材界面に認められるため DEF による隙間と比べると発生個数は少ない。ASR と DEF，さらにその複合が PC 枕木の膨張にそれぞれどれだけ寄与しているかについての究明は，今後の課題としたい。

5. まとめ

(1) 薄片の偏光顕微鏡観察を行なった結果，片麻岩からなる砕石には，骨材からセメントペーストに進展する ASR によるひび割れが認められ，中程度～顕著な ASR の発生が確認された。

(2) 骨材とセメントペースト界面の隙間およびセメントペースト内に網目状のひび割れが認められ，これらの中に再溶解析出によると考えられるエトリンガイトが充填していることから，DEF を生じている可能性が高いと考えられた。

(3) インドのセメントの成分分析結果から，インドのセメントのアルカリ量が非常に高いことが判明した。

(4) 広範囲の観察が可能な偏光顕微鏡下で DEF 以外の劣化要因の有無や，生成物と骨材などの構成要素との位置関係による生成順序や因果関係を把握できる。その上で，偏光顕微鏡では確認しにくい数μm 以下のひび割れ，およびそれらのひび割れ内や気泡中の生成物についても，SEM 観察・EDS 分析で確認することにより，DEF を正しく判定できると考えられる。

謝辞：

本研究にて，海上・港湾・航空技術研究所　川端雄一郎博士，金沢大学　鳥居和之教授・久保善司准教授ならびに（株）太平洋コンサルタント　広野真一博士には内容についてご教授いただき深く感謝します。

参考文献

1) 日本コンクリート工学会：マスコンクリートのひび割れ制御指針 2016，pp.151-163, 2016

2) Awasthi. A., Matsumoto, K., Nagai, K., Asamoto, S. and Goto, S.: Investigation on possible causes of expansion damages in concrete – a case study of sleepers in Indian Railways, Journal of Asian Concrete Federation, Vol.3, No.1, pp.49-66, June.2017

3) Katayama, T., Oshiro, T., Sarai, Y., Zaha, K. and Yamato, T.: Late-Expansive ASR due to Imported Sand and Local Aggregates in Okinawa Island, Southwestern Japan, Proceedings, 13th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR), Trondheim, Norway, pp.862-873, 2008

4) Katayama, T.: Late-expansive ASR in a 30-year old PC structure in Eastern Japan. Proceedings, 14th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR), Austin, Texas, USA. 10p. paper 030411-KATA-05, 2012

5) 平尾宙：硫酸劣化事例－エトリンガイトの遅延生成（DEF）に関する研究－，コンクリート工学，Vol.44, No.7, pp.44-51, 2006

6) Taylor, H.F.W., Famy, C. and Scrivener, K.L.: Delayed ettringite formation, Cement and Concrete Research, No.31, pp.683-693, 2001

7) Diamond, S. and Ong, S.: Combined effects of alkali silica reaction and secondary ettringite deposition in steam cured mortars, in E.M. Garter, H. Uchikawa (Eds.), Cement Technology, Ceramic Transactions, Vol.40, American Ceramics Society, USA, pp.79-90, 1994

8) Shayan, A. and Ivanusec, I.: An experimental clarification of the association of delayed ettringite formation with alkali aggregate reaction, Cement and Concrete Composites, Vol.18, pp.161-170, 1996