論文　促進養生試験による骨材のアルカリシリカ反応性の評価

鳥居和之*1・野村昌弘*2・山戸博晃*3・本田貴子*4

要旨：北陸地方で産出する川砂（6 種）及びガラス砂（2 種）の岩石・鉱物学的な検討を行うとともに，それらの骨材に対してアルカリシリカ反応性を調べる各種試験を実施し，骨材の鉱物組成の特徴とアルカリシリカ反応性試験の判定結果の適合性について検討した。その結果，北陸地方の特徴である，安山岩粒子が主要な反応性骨材である川砂及び非晶質なシリカからなるガラス砂については，デンマーク法が JIS A 1146 法及び ASTM C 1260 法と比較して骨材のアルカリシリカ反応性の判定に適していた。

キーワード：アルカリシリカ反応，促進養生試験，鉱物組成，川砂，ガラスのリサイクル

1. はじめに

骨材のアルカリシリカ反応性試験は，反応性骨材の鉱物学的特徴や実構造物でのアルカリシリカ反応(ASR)の発生の有無を確認し,それぞれの骨材に適した試験法を採用するべきである。しかし，骨材のアルカリシリカ反応性の試験は化学法（JIS A 1145-2001）及びモルタルバー法（JIS A 1146-2001）のみが規定されており，両試験法の一律の規準では適切に判定できない骨材があることが報告されている[1), 2)]。一方，現行の試験法の問題点に関連して，北陸地方の特徴である，川砂，川砂利の中に反応性を有する安山岩粒子が混入し，それが顕著なペシマム混合率をもつ場合には化学法のみで判定することは難しい。また，安山岩粒子がモンモリロナイトなどの粘土鉱物を含有する場合には，アルカリが粘土鉱物に吸着されるために，モルタルバーの膨張量が小さくなり，間違った判定がなされることもある[3), 4)]。さらに，北陸地方の安山岩粒子中の火山ガラスや長石からは比較的多量のアルカリが溶出することも知られている[1)]。同様に，北陸地方でリサイクルが検討されている，ガラス砂でも非晶質相に固溶されたアルカリの安定性やその溶出性状を明らかにすることが重要となる[5)]。

本研究は，北陸地方で産出する川砂（6 種）及びガラス砂（2 種）の岩石・鉱物学的な検討を行うとともに，それらの骨材に対してアルカリシリカ反応性を調べる各種試験を実施し，骨材の鉱物組成の特徴とアルカリシリカ反応性試験の判定結果の適合性について検討したものである。

2. 実験概要

2.1 骨材の種類と産出地域

北陸地方の主要な河川流域を代表する川砂 6 種（新潟県 H 川（A 略号）,富山県 J 川(B，C 略号)，石川県 T 川(D，E 略号)及び福井県 K 川(F 略号)）を選定した。河川産の骨材は，後背地からの岩石の供給，上流から下流にかけての骨材の堆積状況により，河川流域及び採取場所により骨材の岩種構成が大きく変化することが知られている。北陸地方の川砂には，高い反応性をもつことが知られている，火山岩（安山岩，流紋岩，凝灰岩など）以外にも，深成岩，堆積岩などの岩種が混在している。これらの骨材の中

*1　金沢大学　自然科学研究科社会基盤工学専攻　教授　工博（正会員）
*2　(株)クエストエンジニア　土木調査設計部（正会員）
*3　金沢大学　工学部土木建設工学科　技術官（正会員）
*4　金沢大学大学院　自然科学研究科環境基盤工学専攻

で，新潟県H川，富山県J川，福井県K川の流域で産出する川砂は安山岩の含有率が大きく，実構造物でのASRの発生が報告されている[2)]。一方，ガラス砂2種はパイレックスガラス瓶(PG略号)及びワインボトル瓶(GG 略号)を破砕し，粒度調整したものであり，コンクリート用細骨材としてのリサイクルが検討されている。

2.2 試験方法

(1) 骨材の化学成分及び鉱物組成

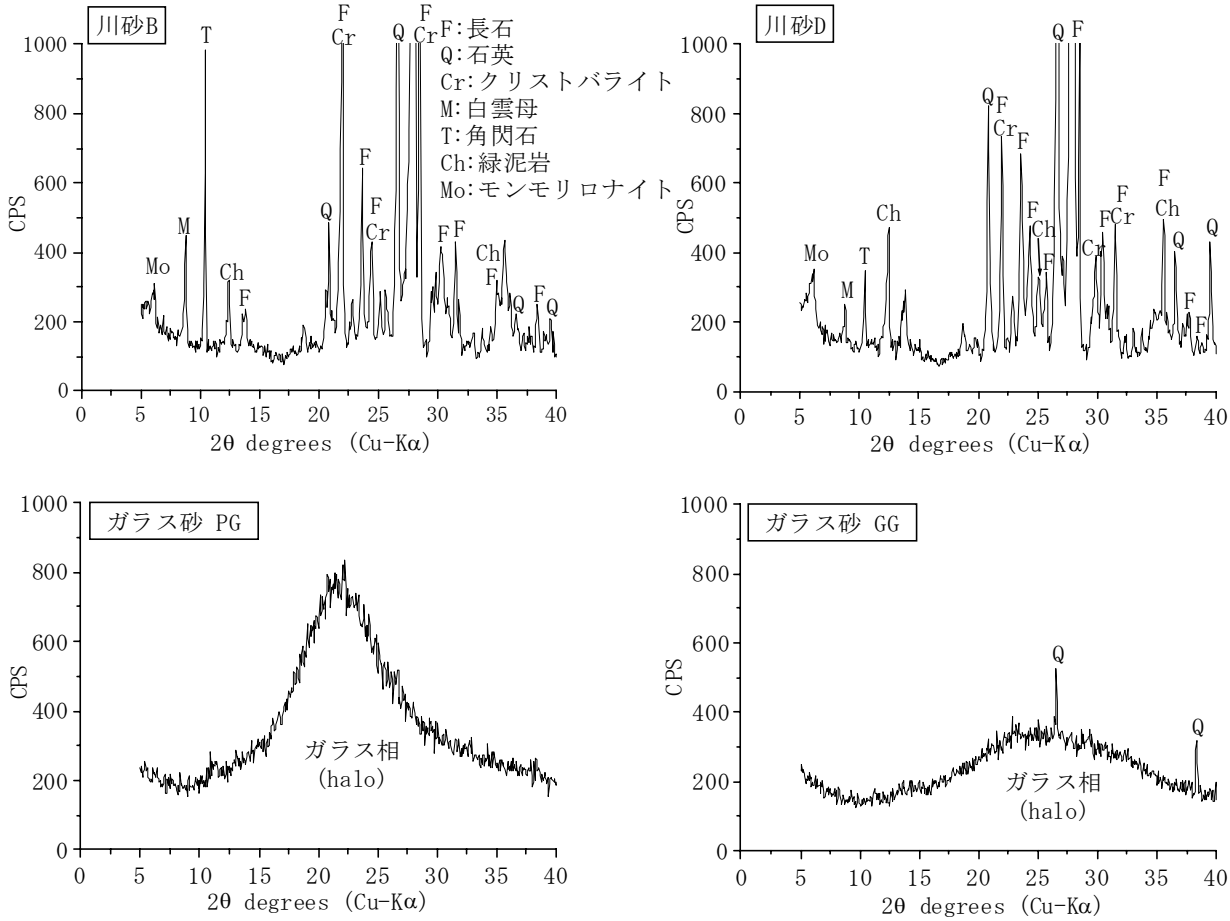
骨材の粉末試料を使用して，X 線回折装置（XRD, CuKα-Ni フィルター，40kV-20mA）及び示差走査熱量分析(DSC，常温ー1000℃)により構成鉱物(シリカ鉱物，ガラス相，粘土鉱物など)を同定した。また，骨材粒子の鏡面研摩試料(粒子径:1ー2mm)の走査型電子顕微鏡とエネルギー分散型 X 線回折との組み合わせによる分析（SEM-EDX)を二次電子画像及び反射電子画像にて実施し，骨材の化学組成を調べた。

(2) 骨材のアルカリシリカ反応性

骨材のアルカリシリカ反応性を化学法(JIS A 1145-2001) 及びモルタルバー法（JIS A 1146-2001)により実施した。また，さらに厳しい条件(外部よりアルカリが常に供給される)での判定として，ASTM C 1260 法(温度 80 ℃の 1N･NaOH 溶液に浸せき)及びデンマーク法(温度 50℃の飽和NaCl 溶液に浸せき)をそれぞれの規格に準拠して実施した。ASTM C 1260 法では 14 日材齢にて 0.1 %未満(無害)，0.1-0.2 %(無害と有害の両者が存在する)，0.2 % 以上(有害)と，デンマーク法では 3 ヵ月材齢にて 0.1 %未満(無害)，0.1-0.4%(不明)，0.4 %以上(有害)と判定する。

(3) ASR ゲルの生成状況と化学組成

モルタルバー試験の終了後の破断面における ASR ゲルの生成状況を酢酸ウラニル蛍光法(画像解析により蛍光発色領域を 2 値化)により調



図ー1 川砂及びガラス砂の X 線回折図

べるとともに，モルタルの破断面より試料を採取し，骨材周囲に生成したASRゲルの形態及び化学組成をSEM-EDX（5箇所の点分析の平均値）により検討した。

3. 実験結果及び考察

3. 1 骨材の岩石・鉱物学的性質

川砂及びガラス砂の代表的なX線回折図を**図-1**に示す。実構造物にてASRが確認されている新潟（A），富山（B，C）の川砂は反応性の高い安山岩粒子を含有しており，川砂中の安山岩粒子の含有率と反応性鉱物の種類が重要であると判断された[2)]。このため，川砂中の安山岩粒子（黒色，茶色）を選別し，XRD及びDSCにより分析した。通常，安山岩粒子の主要な反応性鉱物はクリストバライトと火山ガラスであるが，この地方の安山岩は風化により火山ガラスの多くが変質しており，同時にモンモリロナイト，緑泥岩などの鉱物を含有していた。一方，ガラス砂(PG，GG)は非晶質相から構成されており，ガラス相の量はGGよりもPGの方が多くなっていた。X線回折図にてhalo（ガラス相の存在を示すブロードなピーク）の最大ピーク位置が相違しているが，これは固溶するアルカリの量とその形態が両ガラス砂にて異なることによるものである。

川砂中の安山岩粒子及びガラス砂の代表的な化学組成を**表-1**に示す。安山岩粒子の主要な化学成分はシリカ分及びアルミナ分であり，それらの合計は65～90％の範囲で変動した。とくに，川砂B(黒色)，D（黒色），F（茶色）はシリカ分が少なく，アルミナ分が多い化学組成であり，ナトリウム(Na_2O)を13～15％と多く含有していた。安山岩中のアルカリ分は火山ガラスや長石に由来するものである。また，ガラス砂の化学組成に関して，PGはシリカガラスで構成されているが，それに対してGGはシリカガラスの中に多量のアルカリが固溶されていることが確認された。

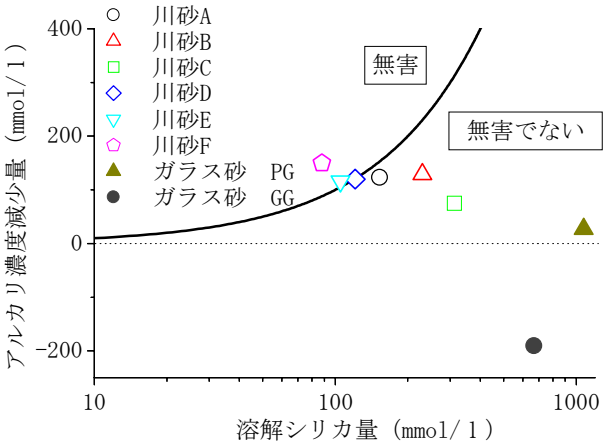
表－1 川砂及びガラス砂の化学組成(%)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
A(黒)	70.4	13.6	2.3	3.0	0.0	6.5	1.7
B(黒)	39.9	25.7	0.4	10.5	6.7	13.2	0.9
B(茶)	73.4	12.4	0.0	3.8	0.0	6.1	0.1
D(黒)	44.0	24.7	0.1	8.8	4.1	15.0	0.6
D(茶)	69.3	14.1	0.0	4.3	0.0	7.4	0.1
F(黒)	86.9	5.2	0.2	1.6	0.1	3.1	0.0
F(茶)	57.8	20.5	0.1	3.1	0.5	14.5	1.5
PG	81.4	2.7	0.1	0.5	0.0	10.7	0.0
GG	63.6	2.2	0.3	3.5	6.4	21.0	0.6

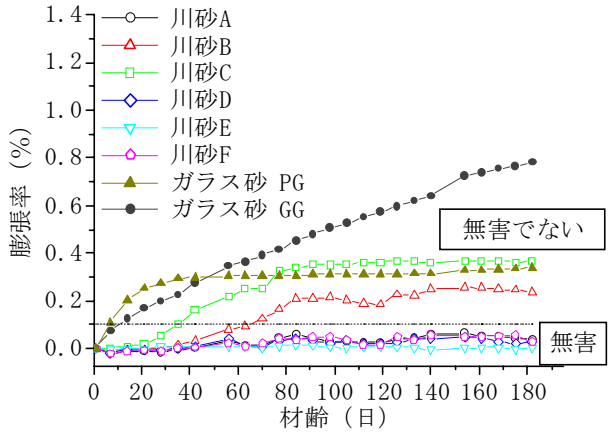
3. 2 骨材のアルカリシリカ反応性の判定

骨材の化学法の試験結果を**図-2**に示す。化学法の結果より，川砂A，B，C，Dが「無害でない」，川砂E，Fが「無害」と判定された。しかし，北陸地方の川砂の場合，化学法の判定図の境界線付近にプロットされるものが多くあり，岩種の構成比率により判定結果が変動するので，化学法の結果のみでアルカリシリカ反応性を判定することは危険であると考えられた。また，ガラス砂PG，GGは「無害でない」と判定されているが，アルカリ濃度の減少量がゼロまたはマイナスになっている点に注目する必要がある。この結果は化学法の試験中にASRで消費されるより多いアルカリがガラス砂から溶出していることを示唆している。

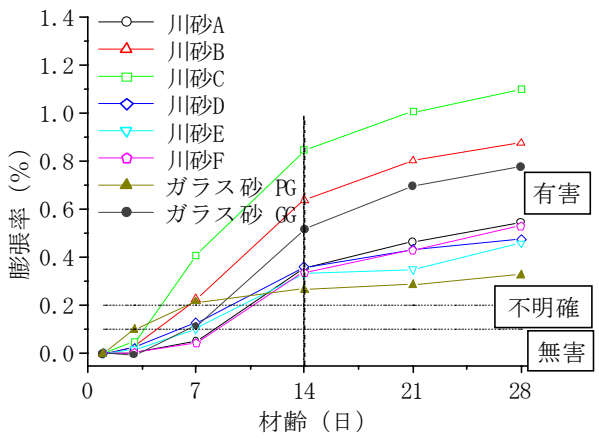
モルタルバーの促進膨張試験（JIS A 1146，ASTM C 1260及びデンマーク法）の結果を**図-3**，**図-4**及び**図-5**に示す。JIS A 1146法では，川砂B，C及びガラス砂PG，GGは早期に膨張を開



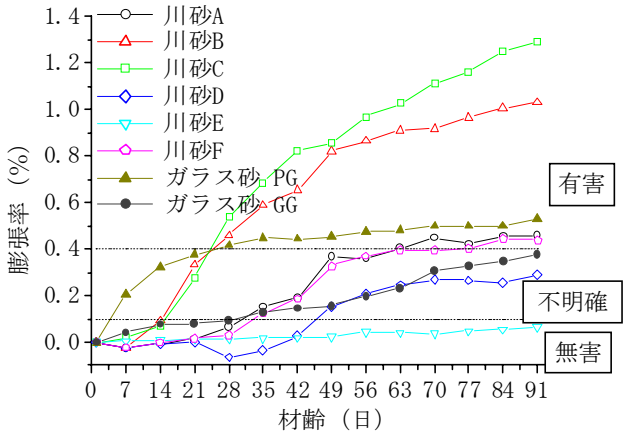
図－2 化学法（JIS A 1145-2001）の判定結果



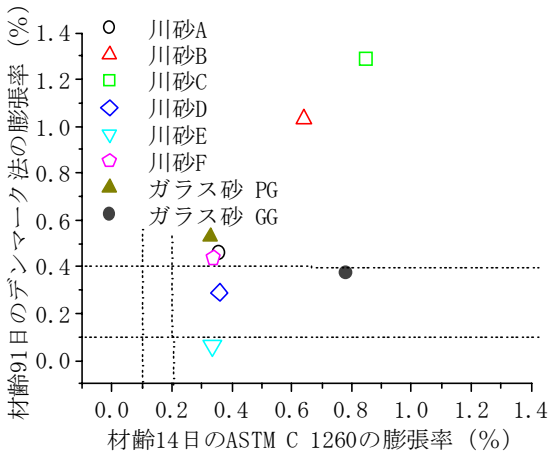
図－3　モルタルの膨張挙動（JIS A 1146 法）



図－4　モルタルの膨張挙動（ASTM C 1260法）



図－5　モルタルの膨張挙動（デンマーク法）



図－6　ASTM 法とデンマーク法の膨張量の比較

始し，3 ヵ月材齢にて「無害でない」と判定された。また，ガラス砂 PG は比較的早期に膨張が終了するが，ガラス砂 GG はガラス相から溶出したアルカリの影響で，モルタルの膨張が長期にわたり継続した。さらに，川砂 B，C 以外のものは反応性骨材（安山岩粒子）の量が少ないために，モルタルの膨張量が全体に小さくなり，3 ヵ月材齢までは膨張挙動に明確な相違が認められなかった。JIS A 1146 法では，アルカリが練り混ぜ時のものに限られていることや，促進養生中に試験体からアルカリが多量に漏出することの理由により，骨材中に反応性鉱物が残存していたとしても，モルタルの膨張が終了する可能性があった。一方，ASTM C 1260 法及びデンマーク法では，アルカリが外部から常に供給される条件下で養生されていることから，モルタルの膨張が早期に始まり，最終的な膨張量も JIS A 1146 法と比較してかなり増大した。ASTM C 1260 法及びデンマーク法ともに，安山岩粒子を多く含有する川砂 B，C はガラス砂 PG，GG よりもモルタルの膨張量が大きくなり，判定基準となる養生期間中に膨張が収束しなかった。このように，両促進養生試験法では，川砂及びガラス砂を使用したモルタルの間に明確な膨張挙動の相違が認められることから，骨材のアルカリシリカ反応性の早期判定が容易であることが明らかになった。

モルタルの判定基準となる ASTM C 1260（材齢 14 日）とデンマーク法（材齢 91 日）の膨張量の比較を**図-6** に示す。外部からアルカリが供給される両促進養生試験法では，川砂中の反応性骨材（安山岩）の含有率に比例してモルタルの膨張量が増大する傾向があり，川砂 6 種に関しては ASTM C 1260（材齢 14 日）とデンマーク法(材齢 91 日)との膨張量に相関が認められた。しかし，ASTM C 1260 法の判定基準では，使用

実績から非反応性であると判断される,川砂 D, E も「有害」と判定された。この結果より，安山岩が主要な反応性骨材であることが多いわが国では，ASTM C 1260 法を適用する際には判定基準の値（材齢）を見直す必要があると考えられた。また，ガラス砂 PG, GG は両促進養生試験法にて「有害」と判定されたが，判定基準となる材齢におけるモルタルの膨張量の大小関係が相違した。これらの判定結果を総合すると，北陸地方のように安山岩が主要な反応性骨材である川砂やガラス砂については，判定までの期間が長くなる欠点があるが，測定精度の点でデンマーク法がより適していると判断された。

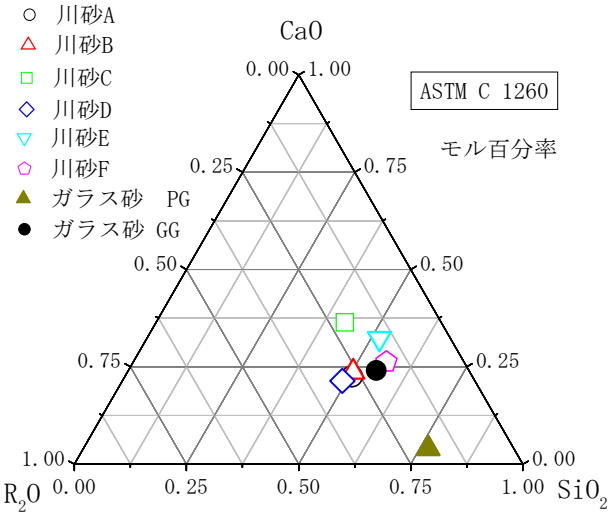
3.3　ASR ゲルの生成状況と化学組成

酢酸ウラニル蛍光法によるモルタル破断面の蛍光発色領域の面積率を**表-2** に示す。ASTM C 1260 法ではガラス砂を使用したモルタルの破断面の全域に，ASR ゲルの生成を示す蛍光発色（緑黄色）が観察された。したがって，ガラス砂を用いたモルタルではガラス砂が NaOH 溶液と均一に反応し，ASR ゲルの生成及び流動が生じていると推察された。一方，デンマーク法では川砂（6 種）の安山岩粒子（黒色，茶色）の周囲にのみ ASR ゲルの生成が認められ，とくに川砂 B,C は他のものよりも ASR ゲルの生成が顕著であった。この結果はデンマーク法におけるモルタルの膨張挙動とも一致していた。

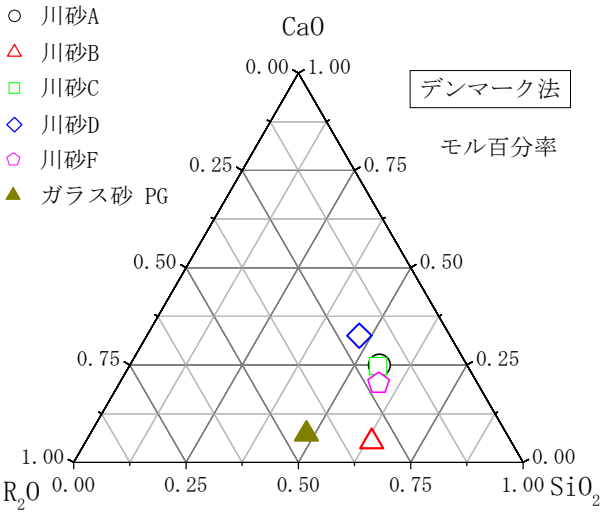
ASR ゲルの化学組成を**図-7** 及び**図-8** に示す。ASTM C 1260 法では，非反応性と判断される川砂 D, E を含めて，すべての川砂にて ASR ゲルの生成が観察された。また，ASTM C 1260 法では，骨材自身の溶解の痕跡が顕著であり，実際の環境下では反応しないと考えられる，造岩鉱物（石英，長石など）も反応に携わっていることを示唆していた（**写真-1 参照**）。一方，デンマーク法では，安山岩粒子（黒色，茶色）が選択的に反応しており，実際の構造物での ASR ゲルの生成状況及び形態とも概ね一致していた（**写真-2 参照**）。また，**図-7** 及び**図-8** の比較より明らかなように，ASR ゲルの化学組成

表－２　酢酸ウラニル蛍光法によるモルタル破断面の蛍光発色領域の面積率（%）

	ASTM C1260	デンマーク法
川砂 A	30.7	19.2
川砂 B	25.4	47.9
川砂 C	24.0	31.2
川砂 D	45.3	13.6
川砂 E	81.6	0.1
川砂 F	56.6	21.6
ガラス砂 PG	63.4	—
ガラス砂 GG	87.4	—



図－7　ASR ゲルの化学組成（ASTM C 1260 法）



図－８　ASR ゲルの化学組成（デンマーク法）

(SiO_2-CaO-Na_2O(K_2O)のモル構成比率）は，川砂とガラス砂，ASTM C 1260 法とデンマーク法，により大きく相違していた。したがって，ASR ゲルの生成量だけでなく，ASR ゲルの化学組成

もモルタルの膨張性状及びASRゲルの流動性に関与しているものと推察された。

4. まとめ

北陸地方で産出する川砂（6 種）及びガラス砂（2 種）の岩石・鉱物学的な検討及びそれらの骨材に対して実施したアルカリシリカ反応性試験で得られた主要な結果をまとめると，以下のようである。

(1) 川砂中の主要な反応性骨材は安山岩粒子であり，反応性鉱物として火山ガラス，クリストバライトとともに風化・変質の過程で生成した鉱物（モンモリロナイト，緑泥岩）を含有していた。

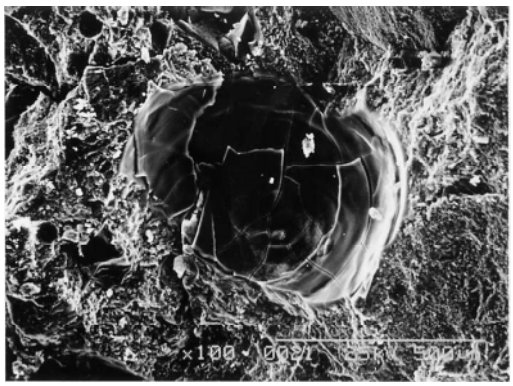
(2) 川砂及びガラス砂はアルカリ分を多く含有しており，骨材からのアルカリの溶出がモルタルの ASR 膨張を助長する可能性があった。

(3) 川砂の化学法（JIS A1145)による判定では「無害」と「無害でない」との境界線付近にあるものが多く，化学法のみで骨材のアルカリシリカ反応性を判定するのは危険であった。

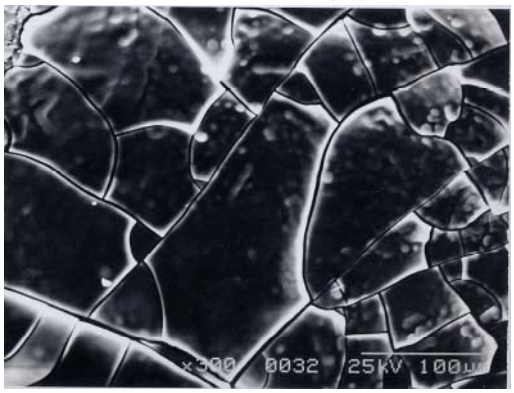
(4) 川砂及びガラス砂のモルタルバー法による判定では測定精度の点でデンマーク法がJIS A 1146 法及びASTM C 1260 法よりも適していた。

(5) ASRゲルの生成量およびその化学組成は,川砂とガラス砂, ASTM C1260 とデンマーク法,にて大きく相違しており，それらがモルタルの膨張性及び ASR ゲルの流動性に大きく関与していた。

謝辞：本研究を実施するに当たり，ご指導いただいた，金沢大学川村満紀教授に感謝の意を表します。



写真－1　骨材粒子（E）の反応痕跡（ASTM C 1260 法）



写真－2　骨材粒子（C）の周囲に生成したASRゲル（デンマーク法）

参考文献

1) 鳥居和之，友竹博一：アルカリシリカ反応によるモルタルの膨張挙動に及ぼすセメントと反応性骨材の組合せの影響,土木学会論文集, No.739/V-60, pp.251-263, 2003.

2) 野村昌弘，青山實伸，平　俊勝，鳥居和之：北陸地方における道路構造物の ASR による損傷事例とその評価手法，コンクリート工学論文集，Vol. 13, No.3, pp.105-114, 2002.

3) 斉藤広志，田村　博，福島礼規，松浪良夫：河川産骨材のアルカリシリカ反応性の評価方法，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 12-1 ，pp.757-760, 1990.

4) 白木亮司，丸　章夫，小林一輔：火山岩中のガラスの定量と組成分析，日本コンクリート工学協会・コンクリート構造物の耐久性診断に関するシンポジウム論文集, pp.25-30, 1988.

5) P.P. Hudec, R.C. Ghamari：Ground Waste Glass as an Alkali-silica Reactivity Inhibitor, Proc. of 11th Inter. Conf .on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, pp.663-672, 2000.