

## 論文 実構造物における骨材からのアルカリ溶出の検証

野村 昌弘<sup>\*1</sup>・西谷 直人<sup>\*2</sup>・清水 隆司<sup>\*2</sup>・鳥居 和之<sup>\*3</sup>

**要旨**：本研究では、北陸地方（新潟県，富山県，福井県）の実構造物から多数のコンクリート試料を採取し，コンクリートのアルカリ量の現状を調査した。また，アルカリの起源をセメントと骨材とに分類し，構造物の ASR 劣化度や岩種構成率との関係を調べた。その結果，骨材の全アルカリ量はセメントの全アルカリ量に対して 17～163%の範囲にあり，構造物の ASR 劣化度に影響を与えるとともに，骨材の種別として火山岩（安山岩，流紋岩，凝灰岩）および変成岩が増加するほど骨材の全アルカリ量が多くなった。また，骨材の境界部での EPMA 面分析より，川砂中の斜長石からのアルカリの溶出状況を確認した。

**キーワード**：アルカリ，アルカリ起源，骨材，アルカリシリカ反応，EPMA

### 1. はじめに

アルカリシリカ反応（以下 ASR）は，コンクリートの間隙溶液中の成分（アルカリ）と骨材中の反応物質との間の化学反応である<sup>1)</sup>。コンクリート中のアルカリは，セメントに由来するものがほとんどであると考えられてきた<sup>2)</sup>。セメントのアルカリは， $\text{Na}_2\text{SO}_4$  および  $\text{K}_2\text{SO}_4$  の形で存在し，その起源は粘土原料中の長石，雲母および粘土鉱物等に含まれているものである<sup>3), 4)</sup>。それらの中でも長石は地球上に広く分布し<sup>5)</sup>，火成岩，変成岩および堆積岩中にも存在する。一方，北陸地方の骨材の特徴として，アルカリ含有量の高いものが多くあり，アルカリ成分の一部が長期にわたり溶出し，コンクリートの間隙溶液中のアルカリ濃度を上昇させることが指摘されている<sup>6)</sup>。一般に ASR が進行すると骨材周囲に発生したゲルが生成する過程でアルカリイオンが消費され，次第に反応が収束すると考えられている。しかし，骨材からアルカリが溶出し，その供給が継続するとなると，ASR の進行に伴い，ASR 未反応部分からのアルカリ溶出で，ASR が長期にわたり継続する可能性が考えられる。

本論文では，北陸地方の道路構造物におけるコンクリート中のアルカリの起源をセメントと

骨材とに分類し，構造物の ASR 劣化度との関係について検討した<sup>7), 8), 9)</sup>。また，建設からの経過年数ならびに岩種構成率と骨材のアルカリとの関係を調べるとともに，構造物から採取したコアにて作成した研磨薄片の EPMA により，川砂中の斜長石からのアルカリの溶出状況を確認した。

### 2. 調査概要および試験方法

調査は，建設時に使用したコンクリートのセメントメーカーおよび川砂・川砂利を河川水系別に区分した構造物（1972～1985年に建設）の橋台，橋脚，カルバートボックスごとに，ASR による劣化度を分類した。また，コンクリートの水溶性アルカリ量，セメントのアルカリ量および川砂利の岩種構成率，反応性岩種の偏光顕微鏡観察と粉末 X 線回折を行った。さらに，コアから作成した研磨薄片（1×1cm）を使用して偏光顕微鏡によって岩種を特定し，炭素蒸着の後，波長分散型（WDS）の EPMA（日本電子製 JXA-8200）を用いて，砂とセメントペーストの境界部における Na, K, Si の分布状況を調べた。試験方法の概要を表-1 に示す。コンクリートの水溶性アルカリ量は，コンクリート表面からハンマードリル（φ20 mm）により 2cm ごとに深さ

\*1 (株) クエストエンジニア (正会員)

\*2 中日本高速道路株式会社 金沢支社 金沢管理事務所 技術指導課

\*3 金沢大学大学院 自然科学研究科社会基盤工学専攻 教授 工博 (正会員)

表-1 試験方法の概要

試験項目	試験方法	
アルカリ量	コンクリートの水溶性アルカリ量	150 $\mu$ m 未満に粉砕した試料 10g を 40 $^{\circ}$ C の蒸留水 100ml に混合し、30 分攪拌した後、ろ過液のアルカリ濃度 (Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> ) を原子吸光光度法により測定し、(Na <sub>2</sub> O+0.658K <sub>2</sub> O) eq. を算出した。
	セメントのアルカリ量	採取したコアから研磨薄片を作成し、偏光顕微鏡にて未水和セメント粒子を識別し、その粒子を構成する C <sub>3</sub> S, $\beta$ C <sub>2</sub> S, C <sub>3</sub> A, C <sub>4</sub> F ごとのアルカリ量を EPMA (EDS) で測定した。
砂利の岩種含有率	コンクリートコア (φ100mm, 長さ 150~250mm) の表面に分布する φ5mm 以上の粒子に対し、その比率を 5 ミリメッシュのポイントカウント法にて岩種ごとの構成比率を算出した。	
偏光顕微鏡観察・粉末 X 線回折	コンクリートコアより、粗骨材の反応性の岩種を選び出し、偏光顕微鏡と粉末 X 線回折により、反応性鉱物の同定を行った。	
砂の EPMA 面分析	コアから作成した研磨薄片 (1×1cm) で、砂粒子の岩種を偏光顕微鏡で特定し、セメントとの境界部において Na, K, Si の分布状況を波長分散型 (WDS) の EPMA (日本電子製 JXA-8200) にて調べた。	

10cm までの試料を採取し、凍結防止剤や飛来塩分による外部からの Na の浸透がないことを確認した。セメントのアルカリ量は、片山ら<sup>9)</sup>が提案した手法で、コンクリート中の未水和の状態に残存しているセメント粒子を研磨薄片 (厚さ 20 $\mu$ m) で偏光顕微鏡観察により識別し、炭素蒸着後、化学組成をエネルギー分散型 (EDS) の EPMA (日本電子製 JED-2140 / JSM 5310 LV) を用いて、C<sub>3</sub>S,  $\beta$  C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>F ごとに定量分析することにより実施した。アルカリ量は等価アルカリ (Na<sub>2</sub>O+0.658K<sub>2</sub>O) に換算後、C<sub>3</sub>S,  $\beta$  C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>F の質量比率を 0.6 : 0.2 : 0.1 : 0.1 と仮定して計算した。なお、セメントのアルカリ量には、注水直後に溶解する硫酸アルカリなどの水溶性アルカリ量は含まれていない。

結果と普通ポルトランドセメントの平均アルカリ量を年代別に整理した結果<sup>10)</sup>を図-1に示す。

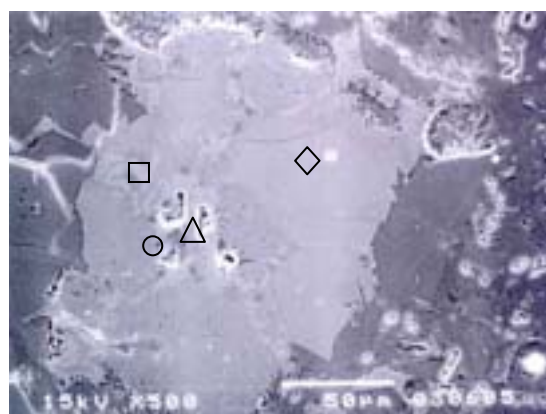


写真-1 コンクリート研磨薄片による未水和セメント粒子 (SEM 画像)

定量分析位置 ◇ : C<sub>3</sub>S, ○ :  $\beta$  C<sub>2</sub>S, △ : C<sub>3</sub>A, □ : C<sub>4</sub>F

### 3. 調査結果および考察

#### 3.1 コンクリートのアルカリ量の推定

##### (1) セメントのアルカリ量

構造物から採取したコアから作成した研磨薄片の反射画像より、未水和のセメント粒子を検出した。なお、調査を行った構造物のセメントは、すべて普通ポルトランドセメントであった。未水和セメント粒子 (セメント製造会社 : M) の SEM 画像と EDS による定量分析位置を写真-1に示す<sup>9)</sup>。セメントのアルカリ量の分析結果は、0.50% から高いもので 1.04% であった。これらの

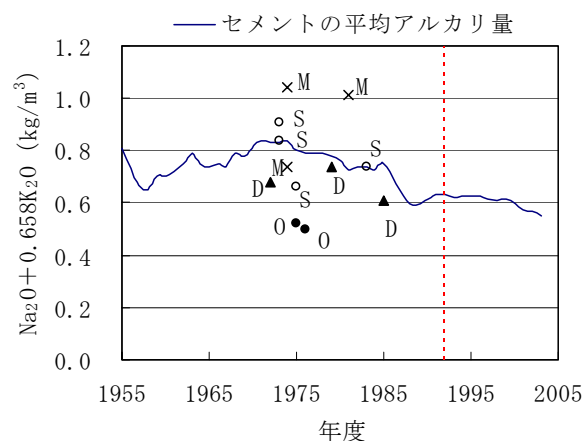


図-1 セメントのアルカリ量の推定結果 (図中の記号はセメント製造会社)

セメントのアルカリ量は 湿式分析によるのが一般的である。しかし、EPMA による今回の分析結果は、年代および製造会社に大きなバラツキはなく、妥当な分析結果であると考えられた。

## (2) アルカリ起源の区分

コンクリートの水溶性アルカリ量の分析と推定結果を表-2に示す。経過年数は、構造物の建設から調査を行った時点までの期間である。コンクリートおよびセメントの単位容積質量は、コンクリートの示方配合から計算したものであり、推定値は次のような仮定に基づいている。

(a)セメントのアルカリ量は、メーカーごとの分析値の平均 (M=0.93, D=0.68, O=0.51, S=0.79) を用いた。

(b)コンクリートの全アルカリ量は、水溶性 Na と非水溶性 Na の比を 0.6 : 0.4, 水溶性 K と非水溶性 K の比を 0.8 : 0.2 として、全アルカリ量を推定した<sup>11)</sup>。

(c)セメントの全アルカリ量は、注水直後に溶解する硫酸アルカリ等の比率を EPMA によ

り分析したセメントのアルカリ量の 20%と仮定し、加算した<sup>9)</sup>。

(d)骨材の全アルカリ量は、コンクリートの全アルカリ量からセメントの全アルカリ量を差し引いたものとした。

なお、本検討では化学混和剤からのアルカリは微量であり、その量は無視できるものとした。推定の結果、骨材の全アルカリ量の推定値は 0.4 ~4.8kg/m<sup>3</sup> となり、コンクリートの全アルカリ量の 14~62%, またセメントの全アルカリ量の 17~163%の範囲になった。現行の ASR 抑制対策ではコンクリートのアルカリ総量値を 3kg/m<sup>3</sup> 以下として、骨材のアルカリに関しては海砂または海砂利の塩分を NaCl 換算値として考慮することになっている。また、同対策では、セメントからのアルカリ量の上限値を 2.5 kg/m<sup>3</sup> としている。本調査結果から得られた骨材の全アルカリ量を考慮すると、コンクリートのアルカリ総量規制値を超えることが明らかになった。したがって、セメントからのアルカリのみならず、骨

表-2 アルカリ量の分析と推定結果

県名	構造物	種別	基本データ							分析値				推定値			骨材の全アルカリの占める割合	
			建設	経過年数	ASR劣化度	水系		コンクリートの単位容積質量 (kg/m <sup>3</sup> )	セメントの単位容積質量 (kg/m <sup>3</sup> )	セメントのアルカリ量 (%)	コンクリートの水溶性アルカリ量 (kg/m <sup>3</sup> )	セメントのアルカリ量 (%)	コンクリートの全アルカリ量	セメントの全アルカリ量	骨材の全アルカリ量	Ag/Co*	Ag/Ce**	
						川砂利	川砂											セメントメーカー
福井	F1Br	橋台	1974	24	A	Qz	Qz	M	2,351	290	—	4.25	0.93	7.4	3.2	4.2	56	130
富山	T1Br	橋脚	1972	25	B	Ji	Ji	D	2,358	290	0.68	1.64	—	2.8	2.4	0.4	14	17
富山	T2Br	橋台	1973	25	A	Sho	Sho	S	2,351	290	0.84	4.44	—	7.7	2.9	4.8	62	163
富山	T1Box	C-Box	1973	25	B	Sho	Sho	S	2,351	290	0.91	2.26	—	4.0	3.2	0.8	20	25
富山	T3Br	橋脚	1973	26	A	Joh	Joh	S	2,361	290	—	2.27	0.79	4.0	2.7	1.3	33	47
富山	T4Br	橋台	1975	27	B	Joh	Joh	S	2,350	290	—	2.77	0.79	4.9	2.7	2.2	45	80
富山	T5Br	橋台	1975	26	B	Joh	Joh	S	2,350	290	—	2.93	0.79	5.1	2.7	2.4	47	88
富山	T6Br	橋台	1975	25	A	Joh	Joh	S	2,350	290	—	2.78	0.79	4.8	2.7	2.1	43	76
富山	T7Br	橋台	1975	26	A	Joh	Joh	S	2,358	290	—	3.09	0.79	5.4	2.7	2.7	50	99
富山	T8Br	橋台	1974	23	A	Ji	Ji	S	2,350	290	0.74	2.01	—	3.5	2.6	0.9	25	35
富山	T9Br	橋台	1973	26	A	Ji,Ha	Ji,Ha	M	2,352	290	—	3.25	0.93	5.7	3.2	2.5	44	77
富山	T10Br	橋台	1974	23	A	Ji,Ha	Ji,Ha	M	2,358	290	1.04	3.30	—	5.7	3.6	2.1	37	58
富山	T11Br	橋台	1976	18	OK	Ha	Ha, Ka	O	2,353	290	0.50	1.85	—	3.2	1.7	1.5	46	85
富山	T12Br	橋台	1980	21	A	Ji	Ji	S	2,355	300	—	3.31	0.79	5.9	2.8	3.1	53	111
富山	T13Br	橋台	1979	18	A	Ha	Ha	D	2,370	300	0.74	2.51	—	4.3	2.7	1.6	38	62
富山	T14Br	橋脚	1979	19	A	Ha	Ha	D	2,370	300	—	2.51	0.68	4.4	2.4	2.0	45	81
富山	T15Br	橋台	1983	17	B	Ha	Ha	M	2,331	280	—	2.80	0.93	4.9	3.1	1.8	37	58
富山	T16Br	橋台	1983	17	B	Ha	Ha	A	2,334	280	0.77	3.20	—	5.6	2.6	3.0	54	116
富山	T17Br	橋台	1981	16	OK	Ha	Ha	M	2,331	280	1.01	2.97	—	5.2	3.4	1.8	34	52
富山	T18Br	橋台	1983	16	OK	Ku	Ku	S	2,353	280	0.74	2.81	—	4.9	2.5	2.4	49	95
富山	T19Br	橋台	1983	17	OK	Ku	Ku	D	2,393	290	—	2.06	0.68	3.6	2.4	1.2	33	51
富山	T20Br	橋台	1983	17	OK	Ku	Ku	O	2,361	280	—	1.57	0.51	2.7	1.7	1.0	37	60
富山	T21Br	橋台	1983	16	B	Og	Og	D	2,322	280	—	2.68	0.68	4.6	2.3	2.3	50	101
新潟	N1Br	橋脚	1985	13	A	Hi	Hi	D	2,170	300	0.61	3.16	—	5.5	2.2	3.3	60	151
新潟	N2Br	橋台	1980	20	OK	Shi	Shi	D	2,394	290	—	1.87	0.68	3.3	2.4	0.9	28	39
新潟	N3Br	橋台	1978	22	B	Shi	Shi	S	2,365	290	0.66	2.34	—	4.1	2.3	1.8	44	80
新潟	N4Br	橋台	1975	21	B	Agn	Agn, Shi	O	2,339	290	0.52	2.22	—	3.9	1.8	2.1	54	115
新潟	N5Br	橋台	1976	21	B	Agn	Shi	D	2,398	290	—	2.64	0.68	4.6	2.4	2.2	48	94

\*:コンクリートの全アルカリ量に対する骨材の全アルカリ量の占める割合 \*\*:セメントの全アルカリ量に対する骨材の全アルカリ量の占める割合

材のアルカリを考慮し、アルカリ総量規制値を見直す必要性が考えられた。

### 3.2 構造物の ASR 劣化度とアルカリ量

表-2 に示す構造物の ASR 劣化度は以下の 3 段階に分類した。

- (a)劣化度 OK は、ASR のひび割れが発生していないもの
- (b)劣化度 B は、構造物の隅角部などに ASR のひび割れがごく一部に発生しているもの
- (c)劣化度 A は、ASR のひび割れが構造物の約 1/3 以上の面積で発生しているもの

アルカリ量と ASR 劣化度との関係を図-2 に示す。構造物の ASR 劣化度が大きなものほどアルカリ量が増加する傾向があった。また、ASR 対策としてセメントのアルカリ量が 0.6%以下の低アルカリ形セメントを使用した場合には、劣化度 B の ASR の発生する可能性があるが、劣化度 A には至らない結果となった。さらに、コンクリートの水溶性アルカリ量が約 2kg/m<sup>3</sup>の場合でも劣化度 A に至るケースが確認された。骨材の全アルカリ量は ASR 劣化度が大きなものほど、そのバラツキが大きくなる傾向があった。

### 3.3 経過年数と骨材の全アルカリ量

北陸地方の安山岩中のガラス相は、風化・変質することにより、モンモリロナイトやパーミキュライトに変化し、スメクタイト化の過程でアルカリが放出されることが知られている<sup>5),6)</sup>。

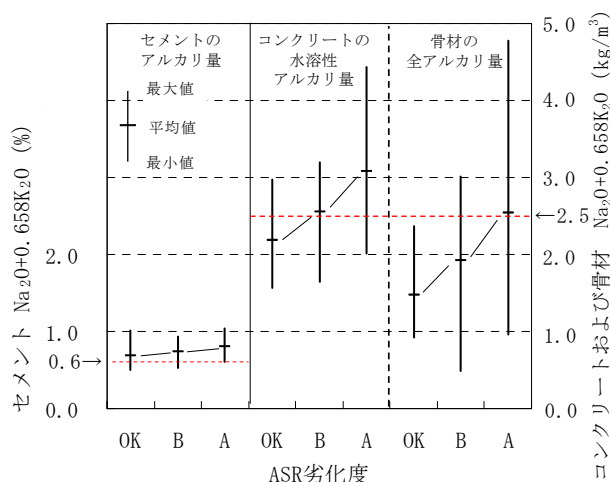


図-2 アルカリ量と ASR 劣化度との関係

コアより ASR を生じていた火山岩系の粗骨材を選別し、粉末 X 線回折や偏光顕微鏡観察を行った結果、長石や火山ガラスの含有形態が確認された。骨材の全アルカリ量と経過年数との関係を図-3 に示す。ASR 劣化度が OK および B のものでは、年数の経過に関係なく、骨材の全アルカリ量がほぼ横ばいであるのに対して、ASR 劣化度 A のものでは年数の経過とともに骨材の全アルカリ量が大きく変動している。この現象は含有鉱物の風化・変質過程や ASR の進行過程が構造物の環境や骨材の岩種構成により相違したためと推察された。

### 3.4 岩種と骨材の全アルカリ量

コアより分析した粗骨材の岩種構成率と骨材の全アルカリ量との関係を図-4 に示す。骨材の全アルカリ量は、直線回帰により火成岩(火山岩, 深成岩), 火山岩系の反応性骨材(安山岩, 流紋岩, 凝灰岩) および変成岩の構成率が増加するほど多くなる傾向が認められた。変成岩は、変成作用を受けた温度の影響により、生成鉱物が異なり、そのことがアルカリ量を大きく左右する。一般に変成温度が低い場合、沸石や緑泥岩などのアルカリ含有量が多い鉱物ができやすい傾向があり<sup>12)</sup>、これらの鉱物が由来でアルカリ量が多くなるものと推察された。一方、骨材の全アルカリ量と堆積岩の構成率との間には、関係は認められなかった。

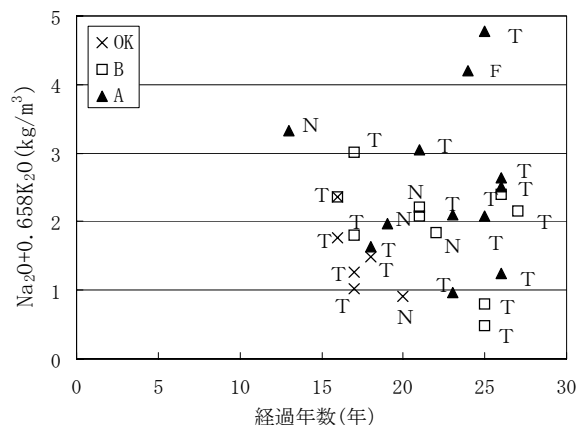


図-3 骨材の全アルカリ量と経過年数との関係 (F: 福井, T: 富山, N: 新潟 A, B, OK は ASR 劣化度)

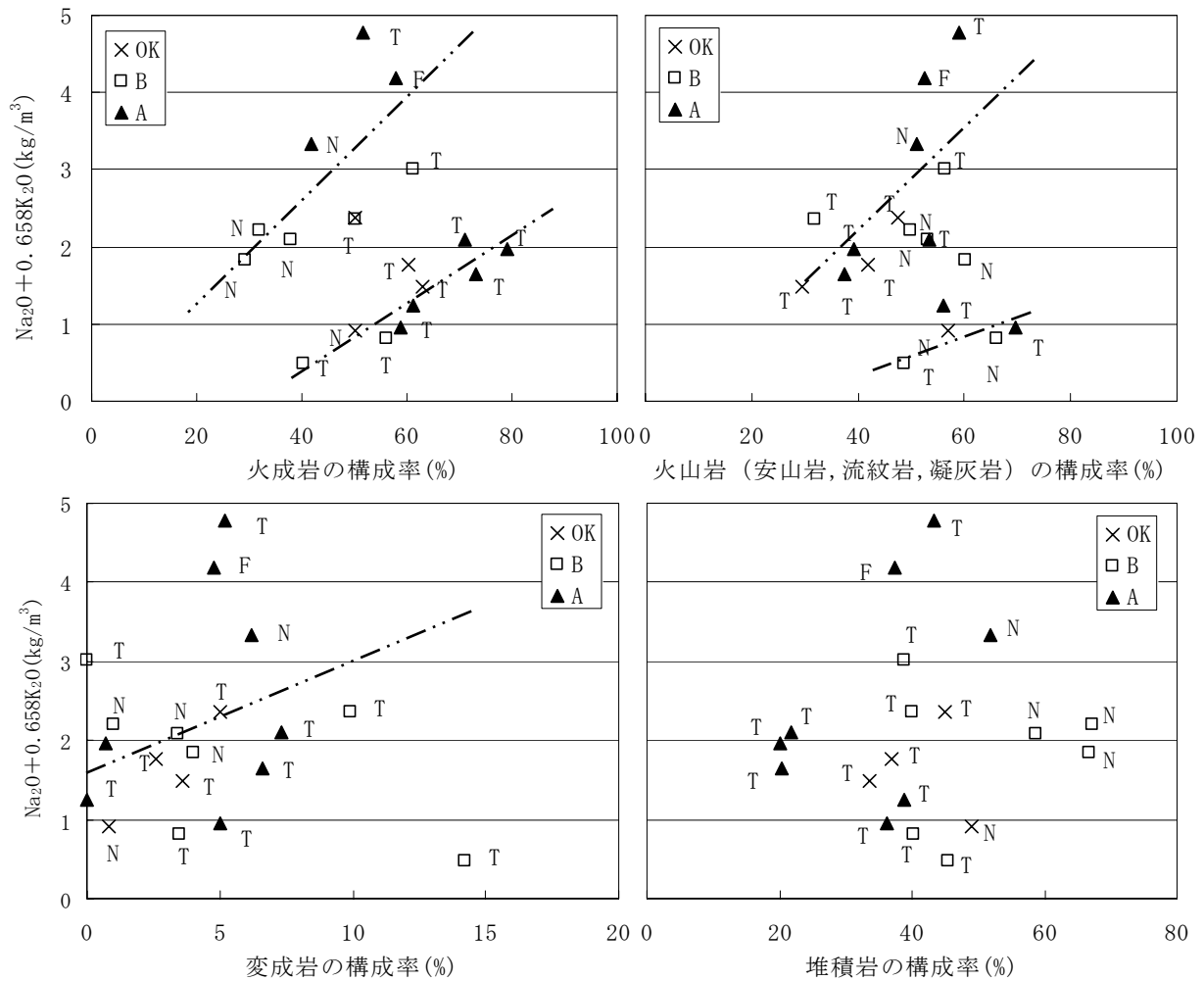


図-4 骨材の全アルカリ量と岩種構成率との関係

F: 福井, T: 富山, N: 新潟, OK, B, A は ASR 劣化度 —··—: 直線回帰  
 火成岩: 火山岩 (流紋岩, 安山岩, 玄武岩) および深成岩 (花崗岩, 閃緑岩, 斑れい岩)  
 変成岩: ホルフェンス, 石英脈, 蛇紋岩 堆積岩: 凝灰岩, 礫岩, 砂岩, チャート, 頁岩

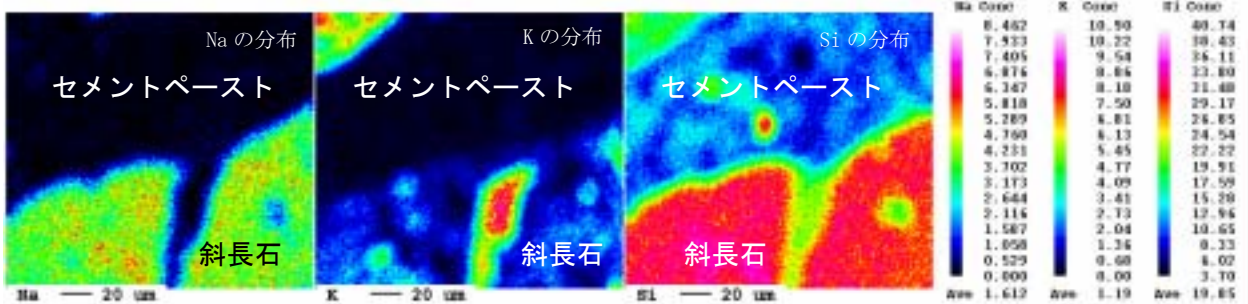


図-5 斜長石のセメント境界部における面分析の結果

### 3.5 EPMA による砂粒子の面分析

実構造物より採取したコアで作成した研磨薄片で偏光顕微鏡にて斜長石を特定し、セメントペーストと骨材の境界にて EPMA により、Na, K, Si の面分析を行った。分析結果を図-5 に示

す。Na や Si ではセメントペーストの境界付近に薄い接触層が形成されており、Na および Si の濃度が斜長石内部から外部に向かうにつれて減少していることが確認された。セメントに水溶性アルカリが存在する場合には、骨材の一部が間

隙水と反応して、骨材中の珪酸分( $\text{SiO}_2$ )を溶出させることが報告されている<sup>13)</sup>。この現象により、同時にNaも溶出し、コンクリートのアルカリ濃度が増加するものと推察された。

#### 4. 結論

火山岩系の岩石を含有する川砂利に関して、本研究で得られた主要な結果をまとめると、以下のようなものである。

- (1) コンクリートのアルカリの起源をセメントと骨材とに区別した結果、骨材の全アルカリ量はセメントの全アルカリ量の17~163%に相当した。したがって、セメントのアルカリだけでなく骨材のアルカリをも考慮し、アルカリの総量規制値を見直す必要性があった。
- (2) コンクリートのアルカリ量が多いものほど構造物のASR劣化度が増大した。また、コンクリートの水溶性アルカリ量が $2\text{kg}/\text{m}^3$ 程度でもASRの発生が実際に確認された。
- (3) 低アルカリ形セメント(0.6%以下)を使用した場合にも、骨材のアルカリにより、ASRが発生する可能性があった。
- (4) 骨材中の火山岩(流紋岩, 安山岩, 玄武岩)および変成岩の構成率が増加するほど骨材の全アルカリ量が増大した。
- (5) EPMAの面分析より、斜長石からのアルカリの溶出状況を確認できた。

**謝辞:** 本研究を実施するに当たり、ご協力いただいた、川崎地質(株)片山哲哉氏に感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 川村満紀, 榎場重正: アルカリ・シリカ反応のメカニズム, コンクリート工学, Vol. 22, No. 2, pp. 6-15, 1984.
- 2) (社)セメント協会: コンクリートの耐久性,

pp. 225-260, 2003.

- 3) 荒井康夫: セメント材料化学, 大日本図書, pp. 244-249, 2002.
- 4) 川村満紀, 榎場重正: アルカリ・シリカ反応とその防止対策, 土木学会論文集, No. 348 / V-1, pp. 13-26, 1984.
- 5) Andrews, J et. al.: 地球環境化学入門, シュプリンガー・フェアラーク東京, pp. 63-143, 2003.
- 6) 鳥居和之ほか: 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.
- 7) 野村昌弘ほか: コアによるコンクリート構造物のアルカリシリカ反応の判定, コンクリート工学年次論文集, Vol. 23, No. 1, pp. 1147-1152, 2001.
- 8) 野村昌弘ほか: 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法, コンクリート工学論文集, Vol. 13, No. 3, pp. 105-114, 2002.
- 9) Katayama, T. et. al.: Alkali-aggregate reaction under the influence of deicing salts in the Hokuriku district, Japan, Materials Characterization 53, pp. 105-122, 2004.
- 10) 日本コンクリート工学協会: セメント系材料・骨材研究委員会報告書, pp. 8, 2005.
- 11) 土木研究センター: 建設省総合技術開発プロジェクトコンクリートの耐久性向上技術の開発, pp. 130, 1989.
- 12) 都城秋穂, 久城育夫: 岩石学II, 共立全書, pp. 112, 2003.
- 13) 日本コンクリート工学協会: アルカリ骨材反応のメカニズムに関する研究討論会報告, pp. 35-36, 1989.