

論文 石灰岩砕石と海砂を使用したコンクリート構造物のアルカリ骨材反応による劣化診断

林 建佑*1・河野 克哉*2・山田 一夫*3・原 健悟*4

要旨: 石灰岩砕石は、アルカリ骨材反応ならびに収縮を抑制できるため、コンクリート用骨材として使用される例が増加している。本検討では、粗骨材として石灰岩砕石が使用されたものの、アルカリ骨材反応を生じて経年劣化した九州地区のコンクリート構造物より採取したコアを分析用試料として用いた。そして、劣化原因の特定を行うとともに今後の劣化予測を行った。その結果、細骨材には洗浄除塩のなされていない海砂が使用されており、その砂中の堆積岩系粒子が遅延膨張性のアルカリシリカ反応を引き起こしていることや、粗骨材の石灰岩による劣化はないことが分かった。また、今後の反応は進行しないものと推定された。

キーワード: アルカリシリカ反応, 石灰石骨材, 遅延膨張性骨材, ペシマム現象, 岩石学的評価

1. はじめに

国土交通省の通達では、アルカリシリカ反応（以下、ASR）の抑制対策の一つとして、無害骨材（JIS 化学法もしくはモルタルバー法において無害と判定される骨材）の使用が提案されており、その代表的な無害骨材として、石灰岩砕石（以下、石灰石）が挙げられる。これまで、わが国で使用されてきた石灰石は良質のものが多く、アルカリ骨材反応性が無いものとされてきた¹⁾。しかしながら、コンクリートの ASR 抑制や収縮低減などの理由により、石灰石骨材の需要は増加しており、それに伴い、品質の確保が重要となる。また、石灰石はコンクリート細孔溶液中のアルカリ消費にはほとんど寄与しないため、高反応性の骨材との混合が行われた場合、ペシマムによる ASR 劣化が懸念される²⁾。そこで、本検討では、石灰石粗骨材を使用しているにも関わらず、ASR によると考えられるひび割れが認められるコンクリート構造物について、劣化原因を解明することを目的とした。また、3種類の残存膨張試験を行うことにより今後の劣化予測を行った。

2. 構造物概要とコア採取

分析対象としたのは、ひび割れの発生状況から劣化度が異なると思われる、施工後 30 年以上経過したトンネル

の抗門および擁壁である。各々からφ100mm およびφ50mm のコンクリートコアを採取した。なお、日射条件や水分供給などの影響は両者とも同様であり、山間部の構造物であること、冬季の融雪剤の散布が無いこと、より外部からのアルカリや塩分の供給はないものと考えられる。目視による劣化グレードの判定には、表-1³⁾を用いた。以下に対象とした 2 箇所の概要を示す。

2.1 トンネルの抗門

擁壁と比較すると劣化度が高く、図-1 に示すように幅 0.5~1.5mm のひび割れが顕著であり、最大で 2.0mm 以上のひび割れも認められた。ASR が発生しているとすると、グレードは状態 4 の劣化期であると考えられる。

2.2 擁壁

抗門と同年代、同配合で施工されたコンクリート構造物と推定され、周囲の擁壁にはひび割れが多数認められるものの、部分的にひび割れなどのコンクリートの変状がほとんど認められない箇所があり、そこからコアを採取した。目視による劣化度は低く ASR が発生しているとすると、状態 1 の潜伏期であると考えられる。

3. 実験概要

上記のコンクリート構造物より採取したコアを使用し、以下の分析を行った。また、以下では抗門から採取

表-1 ASR による影響を受けた構造物のグレーディング³⁾

グレード	劣化の状態
状態 1 (潜伏期)	ASR は発生しているが、外観上の変状が見られない
状態 2 (進展期)	ASR による膨張によってひび割れが発生し、変色ゲルの滲出が見られる
状態 3 (加速期)	ASR による膨張によるひび割れが進展し、ひび割れの本数、幅および密度が増大する
状態 4 (劣化期)	ASR によるひび割れが多数発生し構造物の変位・変形が大きくなる。段差およびずれが見られる場合がある。かぶりの部分的な剥離・剥落が発生する。鋼材腐食が進行し、錆汁が見られる。状況によっては鋼材の降伏および破断が発生する

*1 太平洋セメント（株）中央研究所 研究開発 1 部セメント化学チーム 研究員 修士（理工）（正会員）

*2 太平洋セメント（株）中央研究所 研究開発 1 部セメント化学チーム 主任研究員 修士（工）（正会員）

*3 太平洋セメント（株）中央研究所 研究開発 1 部セメント化学チーム リーダー 博士（工）（正会員）

*4 太平洋セメント（株）中央研究所 研究開発 1 部補修診断チーム 研究員 修士（工）（正会員）

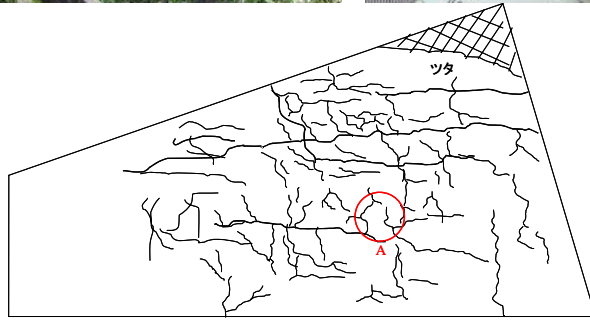


図-1 コア A 採取位置

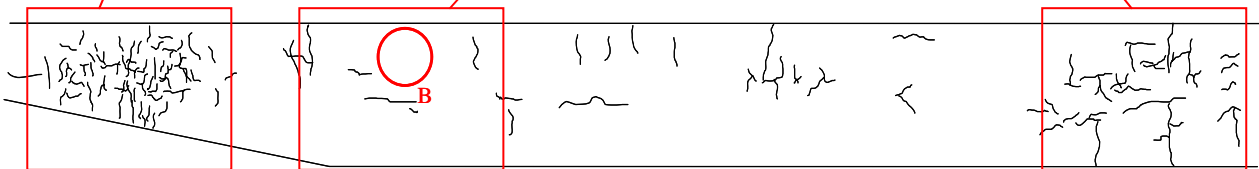


図-2 コア B 採取位置

したコアを A，擁壁より採取したものを B とする。

3.1 岩石学・鉱物学的評価

反応性骨材・鉱物の特定をするとともに，反応生成物の性状ならびに組成分析を行うことで今後の劣化予測を行った。分析は以下の手順に従った。

(1) 肉眼および実体顕微鏡による観察

採取したコンクリートコアをダイヤモンドカッターで切断し，破断面ならびに切断面を肉眼および実体顕微鏡下で，反応生成物やひび割れなど ASR に起因すると考えられる変状の観察を行った。

(2) 偏光顕微鏡による観察

(1)の観察にて使用したコンクリートコアより，20×25mm，厚さ 20 μ m 程度の研磨薄片を作製し，偏光顕微鏡を用いて，反応生成物の性状および使用骨材の観察，記載を行った。また，同顕微鏡下でポイントカウンティングを実施することにより，細骨材粒子を構成する岩片および結晶片の岩型および鉱物種の割合を求めた。ポイントインターバルは 0.5mm，測定点数は 500 点とした。



図-3 コア B 断面



図-4 反応リムを伴う細骨材

(3) EPMA 分析

偏光顕微鏡下にて ASR による変状（反応生成物）が認められた研磨薄片に炭素蒸着し，EPMA 分析用の試料とした。EPMA 分析では，二次電子像観察により分析箇所を特定し，面分析を行った。分析条件を以下に示す。

加速電圧：15 kV，試料電流：5.0 \times 10⁻⁸A，
測定時間：30msec/ピクセル，ピクセルサイズ：2 μ m
ピクセル数：縦 600 \times 横 600 (1.2 \times 1.2mm)
測定元素：Si，Ca，Na，および K

表-2 残存膨張試験概要⁵⁾

試験項目	試験方法	判定基準
JCI-DD2 法	コンクリートコアを温度 40±2℃、相対湿度 95%以上の湿気槽に保存し、膨張率の経時変化を測定した。	試験開始後 91 日の膨張率で 0.05%以上：「有害」
デンマーク法	コンクリートコアを温度 50℃の飽和 NaCl 溶液に浸漬し、膨張率の経時変化を測定した。	試験開始後 91 日の膨張率で 0.4%以上：「膨張性有り」 0.1～0.4%：「不明確」 0.1%未満：「膨張性無し」
カナダ法	コンクリートコアを温度 80±2℃、1N の NaOH 溶液に浸漬し、膨張率の経時変化を測定した。(ASTM C 1260 と同様の条件)	試験開始後 14 日の膨張率で 0.1%以下：「無害」 0.10%～0.20%：「有害と無害な骨材」 ※この場合試験を継続 0.20%以上：「潜在的に有害」

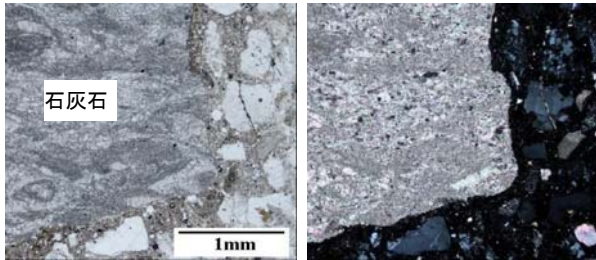


図-5 石灰石骨材とマトリクスの境界
(左：下方ローラーのみ、右：直交ローラー)

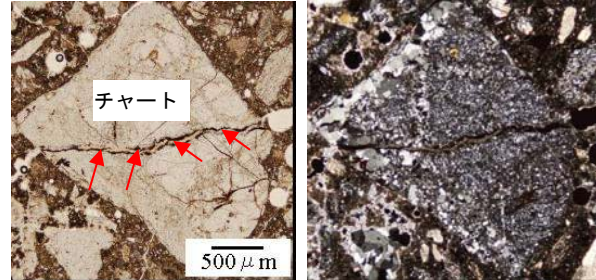


図-6 チャート中に生成した反応生成物（赤矢印）
(左：下方ローラーのみ、右：直交ローラー)

3.2 化学分析

コンクリート中のアルカリ量および塩化物イオン量を分析し劣化因子を推定した。分析内容は以下の通りである。

(1) コンクリート中の水溶性アルカリ量推定

採取したコンクリートを粉砕し、総プロ法⁴⁾に準じてコンクリート中の水溶性アルカリ量を測定した。

(2) 全塩化物イオン量の分析

採取したコア中の全塩化物イオン量を JIS A 1154 に準じて測定した。

3.3 残存膨張試験

コア採取後は乾燥しないよう保存し、20℃、相対湿度 95%の条件にて開放膨張を 28 日測定した。開放膨張終了後、残存膨張試験を実施し、今後の劣化予測を行った。本検討では、JCI-DD2 法、デンマーク法およびカナダ法の 3 種類の方法により、残存膨張性を確認した。表-2 に各試験方法の概要⁵⁾を示す。ただし、コア B ではデンマーク法を行っていない。

4. 結果

4.1 肉眼および実体顕微鏡による観察

コア B (φ50mm) の切断面を図-3 に示す。石灰石粗骨材の周囲には、反応りムなどの ASR による変状は認められなかった。一方、細骨材は多種の岩片および鉱物片で構成されており、その中には図-4 に示すような反応りムおよび滲出したゲルが顕著な骨材も多数認められ、これらはコア A、B 両者に共通していた。

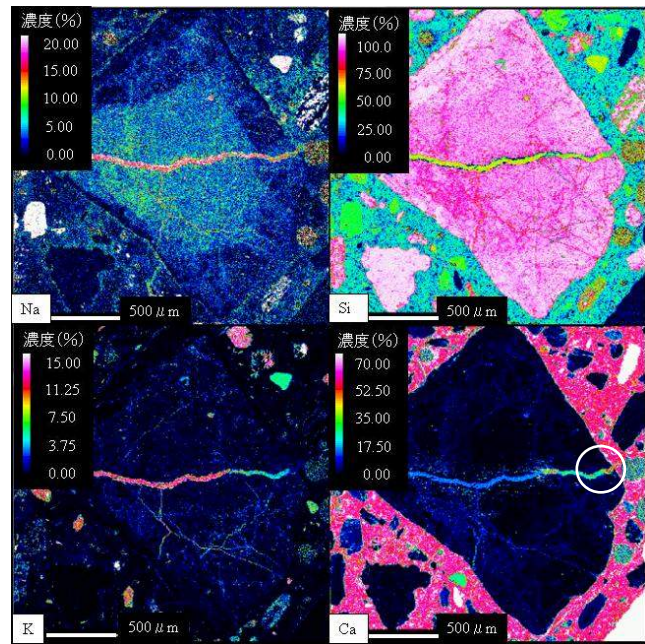


図-8 EPMA 面分析結果

4.2 偏光顕微鏡による薄片観察

(1) コンクリート

研磨薄片を偏光顕微鏡下で観察した。粗骨材は石灰石、細骨材はやや円磨された多種の岩片を主とする天然砂からなるものであった。セメントペーストに高炉スラグ微粉末やフライアッシュなどは認められず、ポルトランドセメントのみが使用されているものと考えられる。また、AE 剤などにより導入されたエントレインドエアと考えられる径 100µm 以下の気泡が認められた。

(2) 粗骨材

Katayama らは、石灰石を用いたコンクリートに生じる膨張劣化として認識されてきたアルカリ炭酸塩反応は、石灰岩中に含まれる隠微晶質石英による ASR に帰結できることを報告している⁶⁾。本検討において、粗骨材の石灰石は、隠微晶質ないし微晶質な基質を主体としているものの、構成鉱物は、ほとんど方解石からなるため ASR を生じるものとは考えられない。図-5 に偏光顕微鏡下における石灰石骨材とセメントペーストとの界面を示す。石灰石においては、骨材とセメントペーストとの境界および骨材内部での ASR による変状は認められないことが確認された。

(3) 細骨材

細骨材においては、図-6 に示すチャートのほか、頁岩、砂岩などのアルカリシリカ反応性を有する岩片で粒子内部を充填しセメントペーストへと連続するゲル状および結晶状の反応生成物が顕著であった。図-7 にコア A, B に認められた細骨材粒子の構成割合を示す。両者とも、円磨された多種の岩片と結晶片からなり、生物起源の二枚貝や巻貝などの遺骸殻を伴うもので、海砂あるいは海底に堆積した陸源砕屑物を起源とする山砂などから生産されたものであると考えられる。全般に岩片に富んだもので、多くは珪質～泥質ないし砂質の堆積岩と石英片岩である。しかし、構成粒子の割合は、チャートの含有比がコア A では 35% であるのに対してコア B では 4% 程度しか含まれておらず、両者で大きく異なっていた。

4.3 EPMA 分析

図-8 に EPMA 面分析を行った元素のうち、Si, Ca, Na および K の結果を示す（分析した試料と範囲は図-6 と同一）。反応した細骨材はチャートであり、Si 濃度が非常に高い。また、岩片を貫きマトリクスへ伸びた反応生成物脈の組成変化を測定した。マトリクス境界から約 500 μm まで骨材内部に生成しているゲル状生成物では、著者らの既報⁷⁾と同様に、マトリクスから骨材内部に向かって（図-8・Ca 分析結果、白丸の範囲）アルカリ濃度は増加し、Ca 濃度は減少するような組成の変化傾向が認められた。一方、それより内部に生成した結晶状の生成物の化学組成は、ゲル状のものと比較すると、K に富むことが分かった。

4.4 化学分析

コア A 中の水溶性アルカリ量を表-3 に、塩化物イオン濃度の分析結果を表-4 に示す。水溶性アルカリ量は 2.55 kg/m³ でありそれほど高い値は示さなかったものの、塩化物イオン濃度は 1.76 kg/m³ と現在の規定値である 0.3 kg/m³ を超え、非常に高いことが分かった。

4.5 残存膨張試験結果

残存膨張試験の結果を図-9 に示す。コア A, B とも

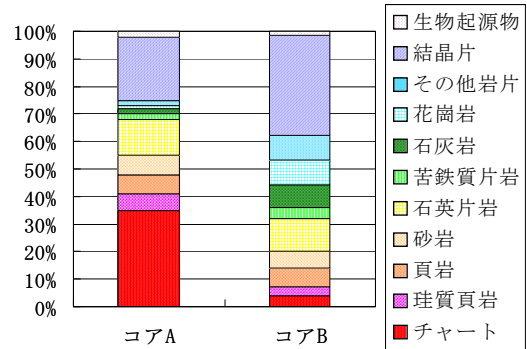


図-7 細骨材粒子の構成割合

表-3 コア A 中の水溶性アルカリ量

試料名	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O _{eq} [*]	
	mass%	mass%	mass%	kg/m ³
コア A	0.08	0.05	0.11	2.55

※Na₂O_{eq}=Na₂O+0.658K₂O

表-4 コア A 中の全塩化物イオン量

試料名	全塩化物イオン量	
	mass%	kg/m ³
コア A	0.076	1.76

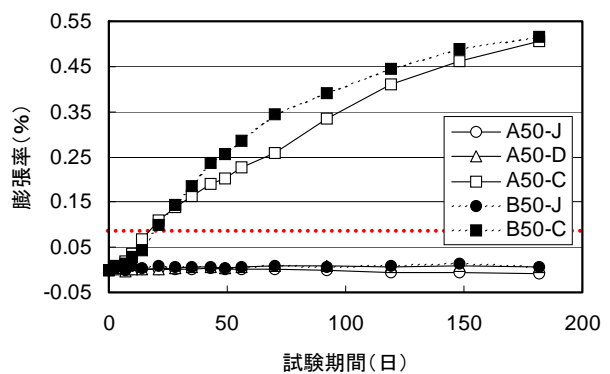
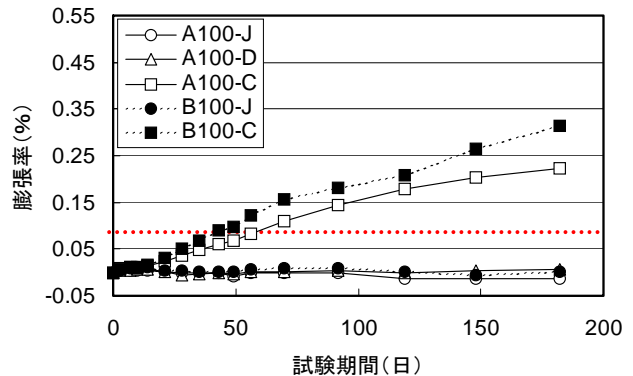
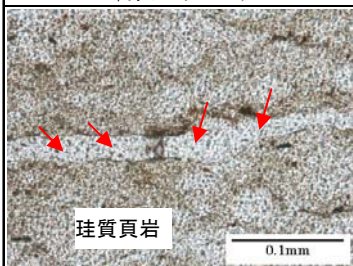
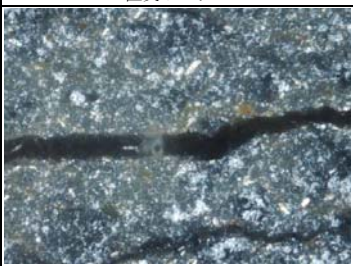
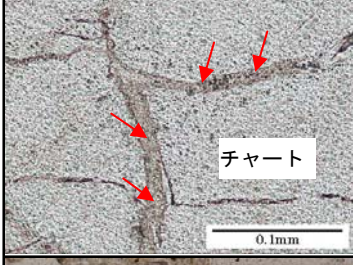
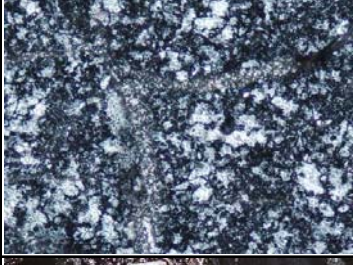
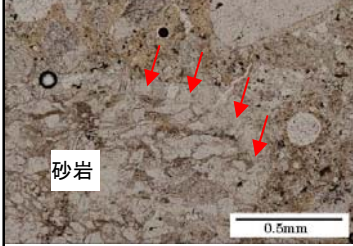
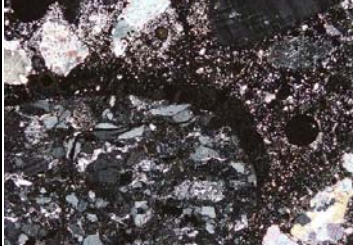


図-9 残存膨張試験結果

※凡例は、コア名・コア直径 (mm) - 試験方法の順であり、試験方法については、J: JCI DD2 法, D: デンマーク法, C: カナダ法、である。

に、径の大きさに関わらず、JCI-DD2 法およびデンマーク法で検討した場合には、182 日の時点での膨張は認められず、残存膨張性は無いものと考えられる。一方、カナダ法で検討した場合には、14 日での膨張量は判定基準

表-5 反応生成物の形状と組成（反応生成物を赤矢印で示す）

偏光顕微鏡写真		生成場所	組成範囲 (wt%)	形状
下方ポーラーのみ	直交ポーラー			
		骨材内部	Si:31.2~70.7 Ca:12.8~55.2 K:0.8~4.6 Na:9.9~15.5	ゲル状
		骨材内部	Si:53.7~56.7 Ca:13.3~15.0 K:11.3~12.4 Na:15.5~18.6	結晶
		骨材とマトリクスとの境界 セメントペースト中 マトリクス気泡中	Si:35.0~55.0 Ca:35.9~61.5 K:0.1~2.5 Na:0.4~1.4	ゲル状

である0.1%（図-9中、赤点線）を超えなかったため残存膨張試験の結果としては、同様に無害と判定できるものの、長期にわたり継続的な膨張挙動を示した。

5. 考察

5.1 ASRの発生原因

使用骨材の観察から、反応性骨材として細骨材中のチャート、頁岩および砂岩が特定され、反応性鉱物としては、それらに含まれる微晶質ないしは隠微晶質な石英が認められた。これは、オパール、クリストバライトおよびトリディマイトなどの高反応性のものとは異なり、高濃度のアルカリ条件下でゆっくりと反応する遅延膨張型のASRを発生させると考えられている^{例えは⁸⁾}。また、化学分析の結果において、塩化物イオン濃度が高い値を示したことより、このコンクリートに使用された天然砂は、洗浄除塩がされていない海砂であることが推察された。このことより、現時点では、コンクリート中の水溶性アルカリ濃度はそれほど高い値を示さなかったものの、施工時にはセメント由来以外のアルカリが加えられることにより高アルカリ濃度であったことも考えられる。そして、これがASR発生の一因となっていることが推察された。以上のことより、本コンクリート構造物の劣化は、粗骨材の石灰石はアルカリを消費しにくいいため、施工当時の高濃度のアルカリが全てチャートや頁岩中を構成する微小石英の反応に消費されたことによる遅延膨張型

ASRが原因であると考えた。

5.2 コアAとコアBにおける劣化度の相違

コアBはASRによる変状がほとんど認められなかった箇所から採取したものである。しかし、微視的な観察では、劣化度の高いコアAと同様にASRによる反応生成物は認められた。水分供給や日射の影響などは両者の間に差がないものと考えられる。細骨材の粒子の組合せは、ほぼ同様であるものの、反応性骨材であるチャートや頁岩の含有比が異なっており、コアAとコアBの劣化度の違いは、これに起因するものと考えられた。

5.3 反応生成物組成

本検討において認められた反応生成物の偏光顕微鏡下における形状、生成場所およびその組成を表-5にまとめる。生成場所や形状から、大きく3つに分別できた。骨材内部のゲル状生成物では、Caの置換が進むことによるアルカリおよびCaの濃度変化が認められ、結晶状の生成物では、高アルカリ濃度、特にKの含有量が高いことが特徴的であり、その組成（面分析の結果を点分析することにより求めた）の変動範囲は比較的狭いことが分かった（例えばゲル状生成ではSiが31.2~70.7wt%の組成範囲であるのに対して結晶では53.7~56.7wt%など）。立松らは、結晶状の反応生成物が、ASRにより生成したゲル中でKの含有量が卓越することによる二次的な生成物とし、さらに、主に堆積岩系の骨材に生成しやすいことを報告している⁹⁾。本検討においても同様であり、反

応当初はゲル状の生成物であったものが、反応の進行とともにイオンの移動が行われ、Kの含有量が約10%を超えることで結晶化すると考えられた。また、骨材とマトリクスとの境界やペースト中のひび割れを充填したゲルは、ほぼSiとCaで構成されており、膨張を示さないゲルであると推定された⁸⁾。

5.4 今後の劣化進行予測

偏光顕微鏡による観察を行ったところ、反応性骨材のチャートや頁岩の中には、未反応の粒子も含まれており、今後の劣化進行が懸念されたものの、JCI-DD2やデンマーク法では残存膨張挙動を示さなかった。一方、カナダ法においては14日の時点では、それほど膨張は認められないものの、それ以後には徐々に膨張を開始した。近年、遅延膨張型ASRを示す骨材は、モルタルバー法およびデンマーク法などの骨材試験では反応性の有無の検知が困難であり、より高濃度のアルカリで検討するASTM C 1260法での検討が望ましいことが報告されている¹⁰⁾。さらに、Shayanらの検討によると、ASTM C 1260の条件下でも判定基準を14日で0.1%とするのではなく21日で0.1%もしくは14日で0.08%とすることが望ましいとしている¹¹⁾。本検討のカナダ法の結果では、φ100mmのコアではA、Bともに14日で0.01%、21日で0.02%程度の膨張量であったものの、反応自体は継続しており、骨材は反応性を有していることが確認された。しかし、本検討で対象としたコンクリート構造物は外部からのアルカリ供給は無視できる環境にあるため、内部アルカリのみで判断するJCI-DD2法の結果を用い、今後の反応継続はほとんど無いものと推察した。

5.5 残存膨張試験におけるコア径の影響

本検討では、φ100mmとφ50mmの2種類のコア径を用いて残存膨張試験を行った。JCI-DD2法およびデンマーク法では膨張を示さなかったものの、カナダ法ではφ50mmのコアの方が、コアA、Bともに大きな膨張を示している。一般的にJCI-DD2法では、コア表面からのアルカリ溶脱が影響し、コア径が大きい物ほど膨張が大きくなることが知られている。これとは逆に、外来のアルカリによる試験方法では、コア径の小さいものの方が内部までアルカリが浸透しやすく、膨張率が大きくなるものと推定された。したがって、判定基準の値をどのように考えるかは今後の課題といえる。

6. まとめ

(1) 本検討におけるコンクリート構造物の劣化は、a)洗浄除塩のなされていない海砂の使用によるコンクリート中の高アルカリ濃度、b)アルカリを吸着しない石灰石粗骨材、c)構成鉱物として微小石英を含むチャート、頁岩および砂岩が海砂中に存在している

こと、による遅延膨張型のASRによるものと考えた。

- (2) ASR発生の原因となった遅延膨張型の骨材を検知できたのは、カナダ法の条件で長期間反応させたときのみであった。
- (3) 反応生成物の形状、生成場所および化学組成を整理した。
- (4) 外来アルカリによる残存膨張試験における、コア径の影響についての問題点を示唆した。

謝辞

本研究を行うにあたり、太平洋コンサルタント社の小川洋二氏、広野真一氏、倉内英敏氏、大竹淳一郎氏には、コア採取のみならず様々なご助力、ご助言をいただいた。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) (社)セメント協会コンクリート専門委員会：石灰石骨材のアルカリ炭酸塩岩反応に関する調査・研究，セメント・コンクリート，Vol.573，pp.29-36,1994
- 2) 尾花祥隆，鳥居和之：プレストレストコンクリート・プレキャストコンクリート部材におけるASR劣化の事例検証，コンクリート工学年次論文集，Vol.30，No.1，pp.1065-1070，2008
- 3) (社)日本コンクリート工学協会：コンクリート診断技術'06，pp.195-199，2006
- 4) 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」報告書<第二編>，pp.141-142，1988
- 5) (社)日本コンクリート工学協会：作用機構を考慮したアルカリ骨材反応の抑制対策と診断研究委員会報告書，p.208，2008
- 6) Katayama, T and Sommer, H : Further investigation of the mechanism of so-called alkali-carbonate reaction based on modern petrographic techniques, Proceedings of 13th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, pp.850-860, 2008
- 7) 林建佑，河野克哉，山田一夫：EPMAを用いたASR劣化構造物におけるゲルの化学組成分析，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレードシンポジウム論文報告集，Vol.8，pp.167-172，2008
- 8) Katayama, T et al.: Late-expansive alkali-silica reaction in the Ohnyu and Furikusa headwork structures, central Japan, Proceedings of 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, pp.1086-1094, 2004
- 9) 立松英信・高田潤・滝永進：アルカリ骨材反応生成物のキャラクターゼーション，粘土科学，Vol.26，No.3，pp.143-150，1986
- 10) (社)日本コンクリート工学協会：作用機構を考慮したアルカリ骨材反応の抑制対策と診断研究委員会報告書，p.82，2008
- 11) Shayan, A. and Morris, H. : A comparison of RTA T363 and ASTM C 1260 accelerated mortar bar test methods for detecting reactive aggregate, Cement and Concrete Research, Vol.31, pp.655-663, 2001