

論文 融氷剤によるコンクリートの ASR 発生機構とその防止対策

小村 知美*¹・山戸 博晃*²・オスバルド アンドレ*³・鳥居 和之*³

要旨：本研究では、高濃度アルカリ塩によるセメント硬化体の物理・化学的劣化現象を解明するために、酢酸及び蟻酸のナトリウム塩による ASR の発生条件とその機構を ASTM C1260 に準拠した促進モルタルバー試験により調べた。その結果、わが国の代表的な反応性骨材である安山岩においても酢酸及び蟻酸のナトリウム溶液の浸透により ASR が発生することが明らかになった。また、鉱物質混和材（フライアッシュ及び高炉スラグ微粉末）を多量に添加することにより、モルタル中の水酸化カルシウム量をほぼゼロにすることが ASR の発生を抑制するのに有効であった。

キーワード：アルカリシリカ反応（ASR）、融氷剤、鉱物質混和材、ASR 発生機構、安山岩

1. まえがき

高濃度のアルカリ金属塩が存在する環境下におけるコンクリート構造物の物理的・化学的劣化現象に注目が集まっている。このことに関連して、カナダやアメリカの厳しい寒冷地域にある空港舗装では、より大きな融点降下の効果が期待できる酢酸及び蟻酸のアルカリ金属塩を融氷剤として使用している。この際、これらの融氷剤の使用によって、深刻なアルカリシリカ反応（以下、ASR）が発生することが Rangaraju により指摘されている¹⁾。Diamond らの報告²⁾では、ASR の発生はアルカリ金属塩とセメント硬化体中の水酸化カルシウムとの相互作用により、セメント硬化体の細孔溶液の pH が上昇することによるものであるとしているが、その発生機構は必ずしも明確になっていない。

これまでの概念では、ASR は「高い pH (13.0~13.5) をもつ細孔溶液と接した骨材中のシリカ鉱物やガラス相が溶解し、骨材の周囲または内部に ASR ゲルを生成する過程で、膨張が発生する現象である」と定義されている。しかし、酢酸及び蟻酸のアルカリ金属塩による ASR は Diamond らが指摘する pH Jump Effect²⁾だけでなく、新たな水和生成物が ASR の発生に関与している可能性も考えられる。そのため、従来の ASR の発生機構と同様の概念で説明できるかどうかは不明である^{4), 5)}。さらに、わが国で使用されている火山岩系の反応性骨材を使用したコンクリートに対して、酢酸及び蟻酸のアルカリ金属塩がどのような影響を及ぼすのかが不明である³⁾。

そこで本研究では、高濃度のアルカリ金属塩によるセメント硬化体の物理的・化学的劣化現象を解明するために、酢酸及び蟻酸のナトリウム塩による ASR の発生条件とその機構を ASTM C1260 に準拠した促進モルタルバー試験により調べた。また、Diamond らが提唱した pH Jump Effect²⁾

のメカニズムから判断すると、モルタル中の水酸化カルシウム量を大きく減らすことにより ASR を完全に抑制できると考えられる。このため、フライアッシュ及び高炉スラグ微粉末の添加によるモルタルの水酸化カルシウム量の低減効果とモルタルの膨張率との関係についても検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

セメントは普通ポルトランドセメント（OPC, T 社製、密度：3.16 g/cm³、ブレン粉末度：3300 cm²/g）を使用した。また、骨材は能登産の両輝石安山岩（Sc=170mmol/l, Rc=135 mmol/l, Sc/Rc=1.3）を使用した。両輝石安山岩の主要な反応性鉱物は火山ガラスとクリストバライトであり、この安山岩は火山ガラスを多く含有する、新鮮な安山岩である。安山岩の化学成分を表-1 に、X 線回折図を図-1 にそれぞれ示す。酢酸及び蟻酸ナトリウムはいずれも化学薬品（試薬一級品）を使用し、融氷剤の使用条件を考慮して 1N 及び 5N の水溶液とした。また、鉱物質混和材としては、フライアッシュ（FA, N 石炭火力発電所産、JIS II 種灰、密度：2.31g/cm³、ブレン粉末度：4380cm²/g）と高炉スラグ微粉末（BB, S 社製、密度：3.04g/cm³、ブレン粉末度：4090cm²/g）の 2 種類を使用し、セメントの内割り置換とした。本研究で使用した OPC, FA 及び BB の化学成分を表-2 に示す。

2.2 試験方法

(1) 促進モルタルバー試験による膨張率の測定

促進モルタルバー試験は、ASTM C1260（温度 80°C, 1N NaOH 溶液浸漬）に準拠した。ASTM C1260 の判定基準は、材齢 14 日の膨張率で、0.1%未満が「無害」、0.1%~0.2%が「無害と有害の両者が存在」、0.2%以上が「有害」とさ

*1 東京工業大学 大学院理工学研究科土木工学専攻（正会員）

*2 金沢大学 理工研究域環境デザイン学系技術官（正会員）

*3 金沢大学大学院 自然科学研究科環境科学専攻（正会員）

*4 金沢大学 理工研究域環境デザイン学系教授 工博（正会員）

表-1 安山岩の化学成分 (%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Total
安山岩*1	58.44	23.19	5.11	5.89	0.94	3.14	2.17	ND	98.88

*1 石川県能登輪島市産

表-2 普通ポルトランドセメント、フライアッシュ及び高炉スラグ微粉末の化学成分 (%)

	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Total
セメント	0.10	21.22	4.93	3.35	66.44	1.29	1.91	0.34	0.47	99.95
フライアッシュ	3.40	67.18	21.27	7.43	2.53	0.79	0.07	0.30	1.23	100.00
高炉スラグ微粉末	0.10	33.07	14.87	0.28	43.05	5.57	1.98	0.26	0.29	99.37

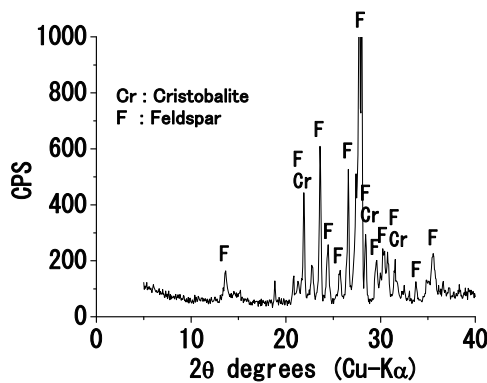


図-1 能登産の両輝石安山岩のX線回折図

れている。すなわち、供試体寸法は 25mm×25mm×285mm であり、モルタルを打込み後に、温度 80℃の水中に 1 日間浸漬し、そのときのモルタルの長さを基長とした。その後、温度 80℃の 1N 及び 5N の酢酸及び蟻酸ナトリウム溶液に浸漬し、28 日間モルタルの膨張率を測定した。また、鉱物質混和材を添加するシリーズとの比較のため、モルタルの打込み後に、温度 20℃の水中 28 日間の前養生を行った後、温度 80℃の水中に 1 日間浸漬し、そのときのモルタルの長さを基長とし、その後、温度 80℃の 1N 及び 5N の酢酸及び蟻酸ナトリウム溶液に浸漬し、28 日間モルタルの膨張率を測定する供試体も作製した。一方、鉱物質混和材を添加するシリーズでは、フライアッシュの置換率を 20% 及び 30% (以下、FA20 及び FA30)、高炉スラグ微粉末の置換率を 50% 及び 70% (以下、BB50 及び BB70) とし、モルタルを打込み後に温度 20℃の水中で 28 日間の前養生を行った後、温度 80℃の水中に 1 日間浸漬し、そのときのモルタルの長さを基長とした。前養生を行う目的は、フライアッシュ及び高炉スラグ微粉末の水和反応を進行させ、水酸化カルシウムの減少を促すためである。前養生終了後、温度 80℃の 1N 及び 5N の酢酸及び蟻酸ナトリウム溶液に浸漬し、28 日間モルタルの膨張率を測定した。なお、前養生なしのモルタルの膨張率が材齢 14 日目でオーバースケールとなっているのは、コンパレータの測定可能限界 1.5% を超えたためである。その後の実験においては、コンパレ

ータによる測定が不可能になった時点から、ノギスによりモルタルの長さを測定し、膨張率を再度計算した。

(2) モルタルの内部組織の観察及び ASR ゲルの生成状況

高濃度のアルカリ金属塩による ASR の発生機構を解明するために、モルタル中での ASR ゲルの発生とそれともなう微細なひび割れの状況を確認することが必要である。このため、促進モルタルバー試験終了後 (材齢 28 日) に、モルタル破断面の ASR ゲルの生成状況を酢酸ウラニル蛍光法により調べた。また、モルタルの薄片研磨試料を作製し、骨材の ASR の発生状況を観察した。さらに、示差走査熱量分析 (DSC) によりモルタル中の水酸化カルシウム量の変化を定量的に分析した。

3. ASTM C1260 に準拠した促進モルタルバー試験

3.1 アルカリ溶液の種類及び濃度が膨張率に及ぼす影響

酢酸及び蟻酸ナトリウム溶液に浸漬した OPC モルタルの膨張率を図-2 に示す。酢酸及び蟻酸アルカリ金属塩溶液による ASR の発生は、アルカリ金属塩溶液とモルタル中の水酸化カルシウムとのイオン交換反応によって、水酸化アルカリによる高い pH の雰囲気形成されることによるものであるとされている³⁾。1N の酢酸及び蟻酸ナトリウム溶液に浸漬した場合、モルタルの膨張率は全体に小さくなり、ASTM C1260 の規格である 1N の水酸化ナトリウム溶液に浸漬したものよりも小さい値となった。それに対して、5N の酢酸及び蟻酸ナトリウム溶液に浸漬した場合、初期材齢から ASR が活発に進行し、モルタルにはコンパレータでの計測が不可能となるほどの大きな膨張が発生した。とくに、5N の蟻酸ナトリウム溶液に浸漬した場合、28 日材齢の試験終了時のモルタルの膨張率 4.9% となり、最大の膨張率となった。それに対して、5N の酢酸ナトリウム溶液に浸漬した場合の膨張率は 3.0% であり、蟻酸ナトリウム溶液の場合は酢酸ナトリウム溶液の場合と比較して 1.5 倍のモルタルの膨張率になった。モルタル試験体の観察結果より、5N の濃度条件のモルタルには、幅約 1mm のひび割れが試験体の表面全体に多数発生しており、大きなそれも観察された。このことは ASR によって過大な膨

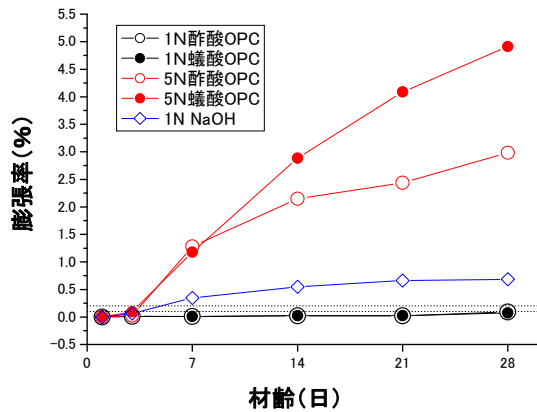


図-2 1N及び5Nの酢酸及び蟻酸ナトリウム溶液に浸漬したモルタルの膨張率（前養生あり）

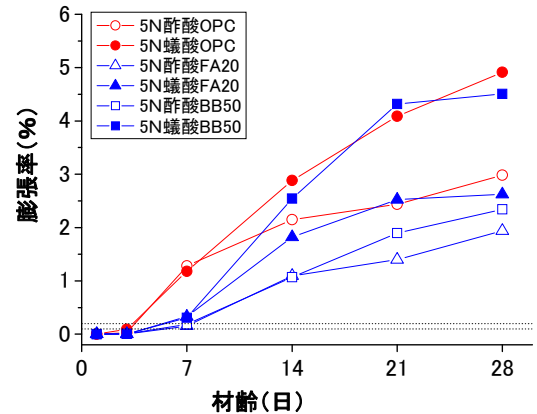


図-4 5Nの酢酸及び蟻酸ナトリウム溶液に浸漬したモルタルの膨張率

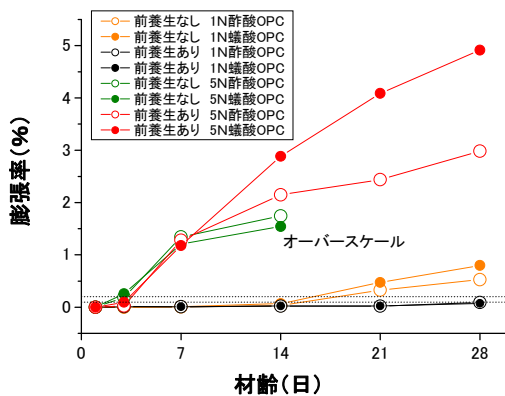


図-3 1N及び5Nの酢酸及び蟻酸のナトリウム溶液に浸漬したモルタルの膨張率（前養生の有無）

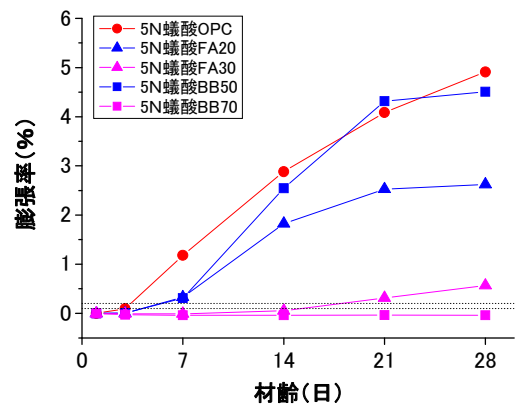


図-5 5N蟻酸ナトリウム溶液に浸漬したモルタルの膨張率

張がモルタルに発生したことを裏付けている。

3.2 前養生期間がモルタルの膨張率に及ぼす影響

1N及び5Nの酢酸及び蟻酸ナトリウム溶液に浸漬したOPCモルタル（前養生の有無）の膨張率を図-3に示す。OPCモルタルにおける前養生の有無の影響はアルカリ金属塩溶液の濃度により相違した。すなわち、1Nの浸漬溶液の濃度条件では、浸漬材齢14日以降に、前養生なしのモルタルの膨張率が前養生ありのものよりも若干増大した。これは、前養生（28日間）を実施すると、OPCモルタルの内部組織が緻密になり、溶液がモルタル内部へ浸透しにくくなったことの影響が大きいことによるものである。一方、5Nの浸漬溶液の濃度条件では、前養生の有無にかかわらず初期材齢から大きな膨張が発生した。その後、浸漬材齢14日以後において前養生ありのモルタルが前養生なしのモルタルよりも大きな膨張率を示した。これは、前養生によりモルタルの組織が緻密化したことが、浸漬溶液の濃度条件が5Nと高濃度であるため溶液の浸透度がほとんど変化せず、さらに、前養生によりモルタル内部により多くの水酸化カルシウムが生成されたため、前養生なしのモルタルよりも高いpHのアルカリ雰囲気形成され、

ASRが促進されたものと推察される。

3.3 鉱物質混和材がモルタルの膨張率に及ぼす影響

5Nの酢酸及び蟻酸ナトリウム溶液に浸漬したモルタルの膨張率（鉱物質混和材の種類とその置換率）を図-4及び図-5に示す。OPCモルタルは、材齢7日から大きな膨張が発生するのに対して、FA20及びBB50モルタルは材齢7日までの初期の膨張が抑制されていた。しかし、FA20及びBB50モルタルでも酢酸及び蟻酸ナトリウム溶液がモルタル内部まで浸透する材齢14日以後は膨張が発生しており、これらの置換率ではASRの発生を完全に抑制することができなかった。とくに、BB50モルタルは、材齢28日の膨張率がOPCモルタルと同程度となり、高炉スラグ微粉末により50%置換してもASRに対する膨張抑制効果が期待できないという興味深い試験結果が得られた。そこで、蟻酸ナトリウム溶液において、FA及びBBの置換率をさらに増大したFA30及びBB70モルタルについて検討すると、図-5に示すように、FA30及びBB70モルタルはFA20及びBB50モルタルと比較していずれも膨張率を大きく減少することができた。とくに、BB70モルタルは膨張がまったく発生せず、ASRの発生を完全に抑制できた。

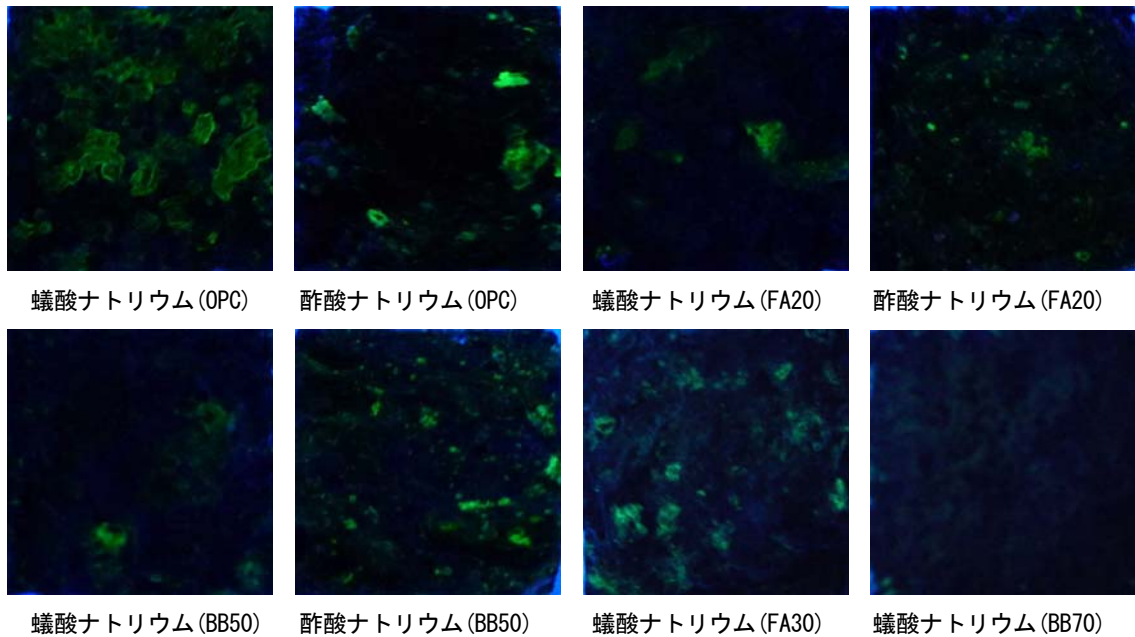


写真-1 5Nの蟻酸及び酢酸ナトリウム溶液に28日間浸漬したモルタル破断面の酢酸ウラニル蛍光法による発色状況（緑色呈色部：ASRゲル）

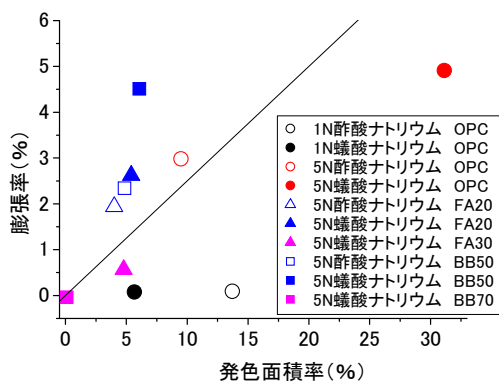


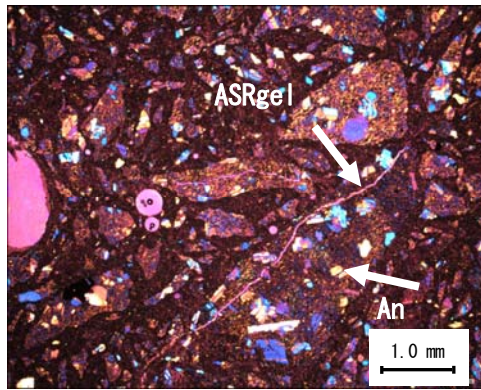
図-6 酢酸ウラニル蛍光法によるモルタルの膨張率と発色面積率との関係

4. 酢酸ウラニル蛍光法によるモルタル破断面の観察結果

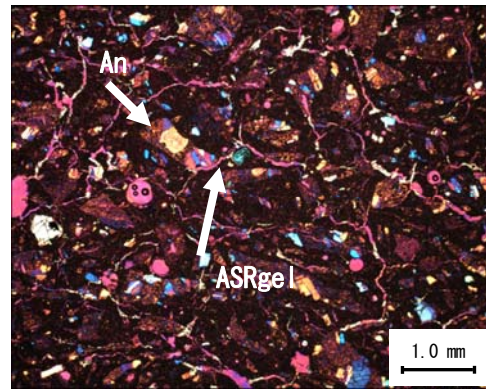
酢酸ウラニル蛍光法によるモルタル破断面の観察結果を写真-1に示す。また、モルタルの膨張率と蛍光発色箇所との2値化によるモルタル破断面の発色面積率 (%) との関係を図-6に示す。最大の膨張を示した5Nの蟻酸ナトリウム溶液に浸漬した OPC モルタルは、破断面全体が発色しており、ASRゲルが骨材の周囲に多量に生成していた。それに対して、膨張が発生しなかった BB70 モルタルは発色がまったくなく、ASRゲルが生成していないことが確認できた。多少のばらつきはあるものの、モルタルの膨張率と発色面積率とに相関性がみられた。測定の際のばらつきの原因として、酢酸ウラニル蛍光法による観察範囲が 25mm×25mm と小さいために、その領域にたまたま存在した骨材の個数に変動が生じたことによるものと推察された。

5. 偏光顕微鏡によるモルタル薄片試料の観察結果

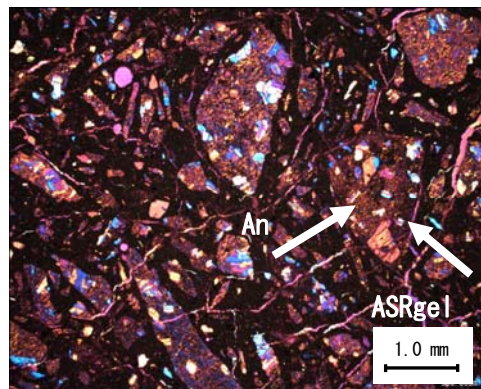
蟻酸ナトリウム溶液に浸漬したモルタルの薄片研磨試料の偏光顕微鏡による観察結果を図-7に示す。1Nの蟻酸ナトリウム溶液に浸漬した OPC モルタルでは骨材の内部とその周囲に ASR による微細なひび割れが発生していた。それに対して、5Nの蟻酸ナトリウム溶液に浸漬した OPC モルタル（前養生あり）では全体に激しい ASR の痕跡が観察され、骨材とその周囲のセメントペーストを貫く、連続したひび割れ網が形成されていた。また、観察したひび割れはすべて ASR ゲルによって充填されていた。モルタルの ASR 劣化度を表-3に示す。偏光顕微鏡によるモルタルの内部組織の観察では、ひび割れの発生率と ASR ゲルの生成量により、ASR 劣化度を軽度より 1 から 4 までに分類した。その分類結果を表-4に示す。1Nの蟻酸ナトリウム溶液に浸漬した OPC モルタル（前養生あり）は、骨材にひび割れが発生しているが、ひび割れは骨材の内部にとどまっており、セメントペースト相には進展していないために、レベル 2 と判定した。一方、5Nの蟻酸ナトリウム溶液に浸漬した OPC モルタル（前養生あり）は、前述したように骨材内部からセメントペースト相へひび割れが進展し、連続したひび割れ網が形成されており、多量の ASR ゲルが生成していたために、レベル 4 と判定した。また、鉱物質混和材を添加した FA20 及び BB50 モルタルも、5Nの蟻酸ナトリウム溶液に浸漬した OPC モルタル（前養生あり）と同様な連続したひび割れ網が観察された。とくに、BB50 モルタルは、ひび割れ幅も大きく、多量の ASR ゲルが生成しており、激しい ASR 劣化が発生していた。これらから、FA20 及び BB50 モルタルはレベル 4 と判定



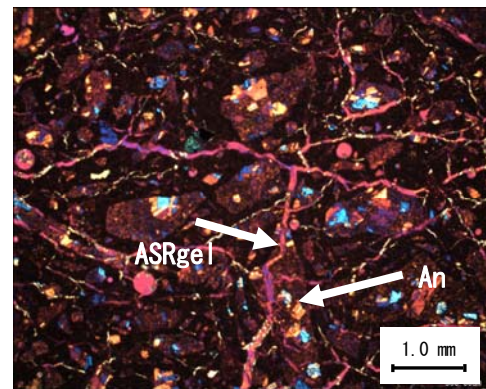
1N 蟻酸ナトリウム OPC (前養生あり) (レベル 2)



5N 蟻酸ナトリウム OPC (前養生あり) (レベル 4)



5N 蟻酸ナトリウム FA20 (レベル 4)



5N 蟻酸ナトリウム BB50 (レベル 4)

図-7 蟻酸ナトリウム溶液に 28 日間浸漬したモルタルの薄片研磨試料の偏光顕微鏡による観察結果 (直交ニコル (鋭敏色検板使用), ASRgel : ASR ゲル, An : 安山岩骨材)

した。OPC (前養生あり), FA20 及び BB50 モルタルは蟻酸ナトリウム溶液に浸漬した際に大きな膨張率を示しており, モルタルの内部組織の観察結果とモルタルの膨張率との間には明確な関係が認められた。

6. モルタルの水酸化カルシウム量の測定結果

DSC 曲線から求めたモルタル中の水酸化カルシウム量 (質量比%) を図-8 に示す。図-9 及び図-10 に示す DSC 曲線から明らかなように, いずれのモルタルでも溶液への浸漬前後で DSC 曲線における水酸化カルシウムの吸熱ピーク (約 460°C) が大きく減少していた。これは, 酢酸及び蟻酸のナトリウム溶液がモルタル内部に浸透する過程で, モルタル中の水酸化カルシウムが分解し, ASR の発生過程で水酸化カルシウムが消費されていることを裏付けていた。また, 鉱物質混和材を使用したモルタルは, 内割りによるセメント量の減少だけでなく, 前養生期間中のポズラン反応や潜在水硬性の発揮による水酸化カルシウムの低減効果がさらに期待できた。5N の蟻酸ナトリウム溶液に浸漬したモルタルについて比較すると, OPC モルタル (前養生あり) の水酸化カルシウム量が最も多くなり, 以下 FA20, FA30, BB50 及び BB70 モルタルの順番で水酸化カルシウム量が大きく減少した。膨張率と比較すると, 5N

表-3 薄片研磨試料の ASR 劣化度のグレーディング基準

レベル	薄片研磨試料のひび割れや ASR ゲル生成状態
1	ASR 反応なし
2	骨材周辺に軽度のひび割れの発生及び ASR ゲルの生成
3	骨材からセメントペースト相へひび割れの進展, ASR ゲルの生成
4	幅の大きなひび割れの発生, 連続的なひび割れ網が形成, ASR ゲルの生成及び空隙への ASR ゲルの侵入

表-4 薄片研磨試料の ASR 劣化度の分類結果

供試体	レベル
1N 蟻酸ナトリウム OPC (前養生あり) モルタル	2
5N 蟻酸ナトリウム OPC (前養生あり) モルタル	4
5N 蟻酸ナトリウム FA20 モルタル	4
5N 蟻酸ナトリウム FA30 モルタル	3
5N 蟻酸ナトリウム BB50 モルタル	4
5N 蟻酸ナトリウム BB70 モルタル	1
1N 水酸化ナトリウム OPC モルタル	2

の蟻酸ナトリウム溶液に浸漬したモルタルは, OPC モルタルが最も大きく, 以下 BB50, FA20, FA30 及び BB70 モル

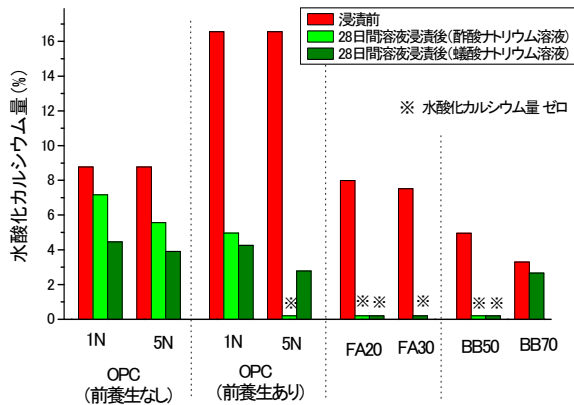


図-8 5Nの各種浸漬溶液におけるモルタル中の水酸化カルシウム量の変化

タルの順番で膨張率が減少しており、モルタル中の水酸化カルシウム量と膨張率との間に明確な関係が認められた。このことから判断すると、酢酸及び蟻酸のアルカリ金属塩溶液による ASR の発生を抑制するためには、鉱物質混和材を多く使用することにより、ASR の発生要因となるモルタル中の水酸化カルシウム量を無くすることが有効であると結論付けられる。したがって、融氷剤を使用する空港のコンクリート舗装の ASR 抑制対策としては、フライアッシュやシリカフェーム、高炉スラグ微粉末などの鉱物質混和材を多量に添加したコンクリートの使用が有効であると考えられる。

7. 結論

高濃度のアルカリ金属塩によるコンクリートの物理的・化学的劣化機構を解明する研究の一環として、融氷剤として使用される酢酸及び蟻酸のナトリウム溶液による ASR の発生機構とその防止対策について検討した。

本研究により得られた主要な結果は以下のようである。

- (1) わが国の代表的な反応性骨材である安山岩でも酢酸及び蟻酸のナトリウム溶液の浸透により ASR が発生した。
- (2) OPC モルタルの場合、酢酸ナトリウム溶液よりも蟻酸ナトリウム溶液の方が、1N の溶液よりも 5N の溶液の方が、ASR によるモルタルの膨張率が増大した。
- (3) OPC モルタルの場合、前養生期間を長くするとモルタルの膨張率が増大した。これは試験開始時点におけるモルタル中の水酸化カルシウム量が増大したことによるものであった。
- (4) 鉱物質混和材(フライアッシュ及び高炉スラグ微粉末)を多量に添加することにより、モルタル中の水酸化カルシウム量をほぼゼロにすることが融氷剤による ASR の発生を抑制するのに有効であった。

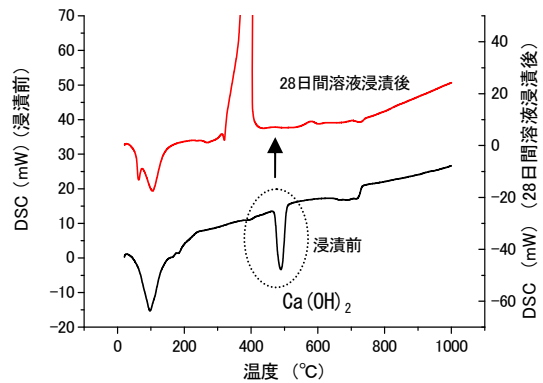


図-9 5Nの酢酸ナトリウム溶液に浸漬した OPC モルタル (前養生あり) の DSC 曲線

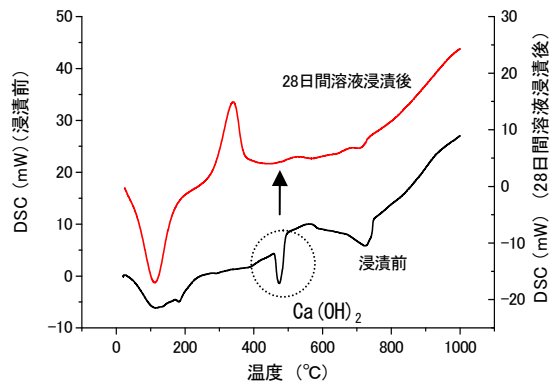


図-10 5Nの蟻酸ナトリウム溶液に浸漬した FA30 モルタルの DSC 曲線

参考文献

- 1) P.R. Rangrarju et al. : Potential for Development of Alkali-Silica Reaction (ASR) in the Presence of Airfield Deicing Chemicals, Proceedings of 8th International Conference on Concrete Pavements, pp.1269-1289, 2005
- 2) S. Diamond et al.: Chemical Aspects of Severe ASR Induced by Potassium Acetate Airfield Pavement De-Icer Solution, Proceedings of Marc-Andre Berube Symposium on Alkali-Aggregate Reactivity in Concrete, pp.261-279, 2006
- 3) 山戸博晃, 劉泰丞, 小村知美, 鳥居和之: 高濃度のアルカリ塩溶液によるアルカリシリカ反応の発生機構, セメント・コンクリート論文集, No.63, pp.393-399, 2009
- 4) J.Stark et al.: Influence of Acetate and Formate Based Deicers on ASR in Airfield Concrete Pavements, Proceedings of 13th International Conference on Alkali Aggregate Reaction in Concrete, pp.686-695, 2008
- 5) J.Olek et al.: A Microstructural Study of ASR Induced by Alkali Acetate and Formate Deicers, Proceedings of 13th International Conference on Alkali Aggregate Reaction in Concrete, pp.622-630, 2008