

[1100] アルカリ骨材反応生成物の特徴とコンクリートの劣化

正会員 ○立松 英信 (鉄道総合技術研究所)

正会員 高田 潤 (鉄道総合技術研究所)

1. はじめに

近年、わが国においてもアルカリ骨材反応（以下AARと略記する）に起因するコンクリート構造物の劣化が見出され、多くの研究成果とともに、最近では、構造物の調査方法、補修方法についても検討がなされている。

筆者らは、コンクリート構造物の劣化原因究明とその対策に資するため、コンクリート構造物からコアを採取して、物理化学的手法による検討を進め、粗骨材割裂面において認められる反応生成物の化学的特性によるキャラクタリゼーションを行った⁽¹⁾。この化学的特性はAARの進行と密接に関係することが考えられ、コンクリートの劣化性状との相関性を把握することを目的として、コンクリート供試体によるAARモデル試験を計画した。

今回は、各種の試薬により高アルカリ濃度に調整し、火山岩系および堆積岩系の典型的な骨材を使用したAARモデル試験結果の概要を報告する。

2. 試験概要

2.1 供試体の作成

(1) 使用セメントおよびアルカリ量の調整

使用したセメントは、アルカリ量が $0.44\text{R}_2\text{O}$ ($0.26\text{Na}_2\text{O}$, $0.28\text{K}_2\text{O}$)の普通ポルトランドセメントで、試薬の NaOH , NaCl , Na_2SO_4 および KOH をそれぞれ単独に加えて、全アルカリ量が $3.0\text{R}_2\text{O}$ になるよう調整した。

(2) 骨材

粗骨材は、火山岩系として香川県産の輝石安山岩、堆積岩系として広島県産の粘板岩および砂岩からなる碎石を使用した。これらの粗骨材中に含まれる主な鉱物は表-1に示すとおりである。また、ASTM・C-289（化学法）による判定は、前者は潜在的有害、後者は無害であるが、後者は溶解シリカ量($S_c = 38.3\text{mmol/l}$)に比較してアルカリ濃度減少量($R_c = 28.9\text{mmol/l}$)が少なく、有害域との境界付近に位置し、含まれる石英の多くは $5\sim 20\mu\text{m}$ の微晶質なものである。なお、細骨材は、豊浦産の標準砂あるいは八王子産の砂岩を使用し、化学法による判定はいずれも無害である。

表-1 粗骨材の鉱物組成

産 地	岩 石	鉱 物
香川県	輝石安山岩	石英・長石類 クリソ パライト・火山ガラス
広島県	粘板岩・砂岩	石英・長石類・雲母

(3) コンクリートの配合と供試体の寸法

コンクリート供試体の配合は表-2に示すとおりで、観察・分析のための化学用と膨張試験のための物理用の2種類を作製し、形状はそれぞれ、 $5\phi \times 10(\text{cm})$ の円柱、 $10 \times 10 \times 40(\text{cm})$ の角柱である。

表-2 コンクリート供試体の配合

供試体の種類	水セメント比 W/C (%)	細骨材率 s/a (%)	単 位 量 (kg/m ³)			
			セメント	水	粗骨材	細骨材
化学用供試体	50	42	446	223	893	670
物理用供試体	55	47	350	193	884	807

2.2 観察・分析・測定

各供試体は、温度38℃、相対湿度100%の条件で促進養生を行い、所定の材令毎に以下の観察・分析・測定を実施した。化学用供試体については、表面におけるひびわれの状態、破面における粗骨材の割裂状態、割裂面の反応生成物の浸出状態などの目視観察、走査電子顕微鏡（SEM）およびエネルギー分散型X線分析装置（EDXA）による反応生成物の形態観察および成分分析を実施し、粗骨材を除く200mesh以下の細粒分は、熱分析により水酸化カルシウム Ca(OH)_2 を定量した。物理用供試体については、JIS・A-1129「モルタルおよびコンクリートの長さ変化試験方法」に準拠して長さ変化率を求め、この値を膨張量とした。

3. 結果および考察

3.1 目視観察結果

(1) 外観観察

目視観察による外観上の特徴は、火山岩系骨材を使用した供試体では、材令1箇月からひびわれが多く認められるのに対し、堆積岩系骨材を使用した供試体では、ひびわれは材令3箇月までほとんど認められない。しかし、堆積岩系骨材の場合でも、材令6箇月以降になるとひびわれは顕著となり、その密度は低いものの、幅は拡大しかつ長くなる傾向がある。なお、添加したアルカリ（NaOH, KOH）およびアルカリ化合物（NaOH, NaCl, Na_2SO_4 ）の種類による外観上の違いはない。

(2) 破面観察

破面の目視観察によれば、粗骨材の多くはモルタルとの界面付近の脆弱部分で割裂するが、堆積岩系骨材は中心部で割裂するものがある。この理由としては、全体的に均質な火山岩ではモルタルとの界面から、層理の発達した堆積岩ではある層に沿って、反応が進行すると考えられる。

次に、粗骨材の割裂状態と反応生成物の浸出状態についてみると以下のような特徴がある。

火山岩系骨材を使用した供試体は、材令1箇月で多くの粗骨材が割裂し、その割裂面には透明な反応生成物（以下この種の反応生成物をAとする）が多量に存在する。材令2箇月でも、基本的には同様であるが、割裂面の一部には白色の反応生成物（以下この種の反応生成物をBとする）が存在する。これらの反応生成物は含水あるいは湿潤状態で存在するが、室温で風乾すると、Aは透明で光沢、Bは白色を呈するものである。材令4箇月になると、割裂面はAに代わってBの反応生成物が卓越し、さらに、反応生成物は確認できないが、明らかに脆弱化した粗骨材も認められる。この時期にモルタル中の反応生成物が多く認められるようになることを考慮すると、脆弱化した粗骨材の存在は、反応生成物のモルタルへの流出を示唆している。

堆積岩系骨材を使用した供試体では、材令1箇月から粗骨材は割裂するが、割裂面は層理に沿

ったもので反応生成物は認められず、反応はほとんど進んでいない。材令3箇月でもAに類似の反応生成物が一部の割裂面に部分的に認められるにすぎない。材令6箇月以降になると、割裂する粗骨材は増加し、AあるいはBに類似の反応生成物が認められるようになるが、多量に存在することはない。なお、外観観察と同様、アルカリおよびアルカリ化合物の種類による違いはない。

3.2 反応生成物のSEM観察およびEDXA分析結果

化学用供試体の粗骨材割裂面に認められる反応生成物について、その典型的な形態および主な成分の分析結果の範囲を表-3に示す。

火山岩系骨材を使用した供試体は、材令初期から反応生成物が多量に存在するが、材令1～2箇月で存在するAの反応生成物（表-3〔a〕）は、ゼリー状で滑らかな形態を呈し、アルカリ濃度が高く、Ca濃度が極端に低い組成の典型的なアルカリ-シリカ型である。また、材令4箇月以降で存在するBの反応生成物（表-3〔b〕）は、Aと同様ゼリー状で、滑らかな場合と微細粒子状の場合があるが、一般的には微細粒子状を呈し、Ca濃度がアルカリ濃度と同等かあるいはより高い組成のアルカリ-カルシウム-シリカ型である。

堆積岩系骨材を使用した供試体は、材令初期では反応生成物は認められず、材令3箇月以降でAまたはBに類似の反応生成物が存在する。Aに類似の反応生成物（表-3〔c〕）は、形態はAに類似しているものの、組成は典型的なAとは異なり、いくらかBの傾向を有するもので、Bに類似の反応生成物（表-3〔d〕）は、形態、組成ともにBに近いものである。

さらに、これらのゼリー状の反応生成物の他に、Bの反応生成物と共存してロゼット状の反応生成物（表-3〔e〕）が観察されることがある。この反応生成物は、どちらかといえば堆積岩系骨材で、かつKOHを添加した場合に発達し易く、実際の構造物において、多くは堆積岩系骨材中にKに富む組成として認められる事実⁽¹⁾とよく対応している。

表-3 反応生成物の典型的形態と成分範囲（その1）

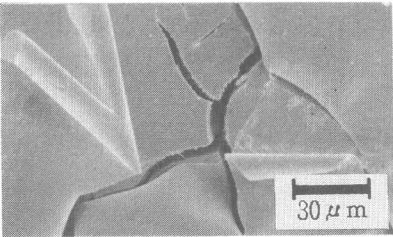
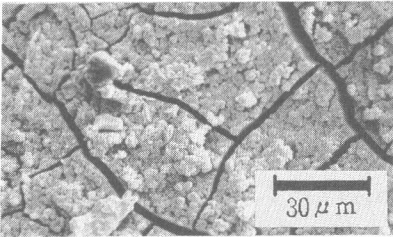
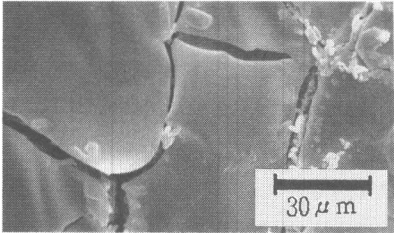
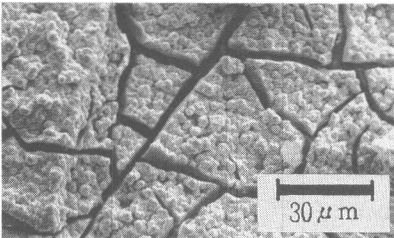
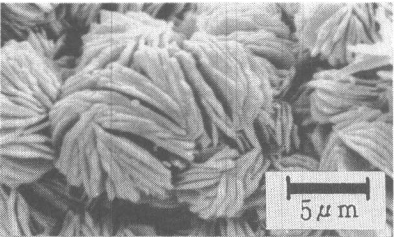
	典型的形態	成分範囲 (wt%) *	
		Na系	K系
a		SiO ₂ : 70～80 Na ₂ O : 15～25 K ₂ O : 3以下 CaO : 3以下	SiO ₂ : 60～70 Na ₂ O : 3以下 K ₂ O : 30～35 CaO : 3以下
b		SiO ₂ : 60～75 Na ₂ O : 5～15 K ₂ O : 3以下 CaO : 10～25	SiO ₂ : 55～65 Na ₂ O : 3以下 K ₂ O : 15～25 CaO : 10～25

表-3 反応生成物の典型的形態と成分範囲 (その2)

	典型的形態	成分範囲 (wt%) *	
		Na系	K系
c		SiO_2 : 70~80 Na_2O : 7~10 K_2O : 3~5 CaO : 4~6	SiO_2 : 55~65 Na_2O : 3以下 K_2O : 30~35 CaO : 4~7
d		SiO_2 : 55~65 Na_2O : 5~15 K_2O : 4~6 CaO : 15~30	SiO_2 : 55~65 Na_2O : 3以下 K_2O : 15~25 CaO : 10~25
e		SiO_2 : 60~75 Na_2O : 9~12 K_2O : 3以下 CaO : 15~25	SiO_2 : 40~65 Na_2O : 3以下 K_2O : 15~35 CaO : 15~30

* 成分範囲 (wt%) は多くの分析結果を集約したものである

また、これらの反応生成物とともに、いずれの骨材でも Na_2SO_4 を添加した供試体に限っては、材令4箇月以降モルタル中に、針状あるいは柱状を呈するエトリンガイトが顕著に晶出するのが特徴的である。

以上述べたようなゼリー状、ロゼット状の反応生成物およびエトリンガイトの発達の様相は、実際の構造物から採取したコアの観察結果⁽¹⁾とよく類似している。

3.3 膨張特性

物理用供試体について、膨張特性、すなわち材令の経過に伴う膨張量の推移を図-1に示す。

火山岩系骨材を使用した供試体は、全体的に初期材令から急速に膨張し、材令4~6箇月では収束する傾向にあるが、添加したアルカリおよびアルカリ化合物の種類によって膨張特性は異なっている。アルカリの種類に着目すれば、KOH添加の供試体の膨張量はNaOH添加の供試体よりかなり小さくなる。また、NaOH添加の供試体を基準に、材令12箇月の膨張量を比較すると、NaCl添加の供試体は、膨張の開始が最も遅いにもかかわらずいくらか大きくなり、 Na_2SO_4 添加の供試体は逆にかなり小さくなる。

堆積岩系骨材を使用した供試体の膨張特性は、火山岩系骨材を使用した供試体とは全く異なり、膨張は非常にゆっくりで、かつ長期間に亘って継続する。すなわち、初期材令での膨張量は著しく小さいが、その後徐々に膨張し、材令12箇月を経過した時点でも依然として膨張は継続している。また、NaOH添加とKOH添加の供試体の膨張量はほとんど差がなく、骨材によっては、必ずしもNaはKより膨張効果が大であるとは限らないことが明らかとなった。なお、アルカリ化合物の効果は、火山岩系骨材の場合ほど大きくはないが、傾向は全く同様である。

3.4 化学的特性と膨張特性の相関

最初に、火山岩系骨材についてみると、割断面における反応生成物はアルカリ-シリカ型からアルカリ-カルシウム-シリカ型へ変化する。この変化は材令2～4箇月の間に起こるが、膨張特性も時期を同じくして、収束の方向へ転換する。すなわち、骨材のモルタル界面付近において、典型的なアルカリ・シリカ反応によるアルカリ-シリカ型の反応生成物が生長し、吸水する間、供試体は大きな膨張を生じ、次の段階として、この反応生成物は、モルタル中の成分とのイオン交換などによりカルシウムを活発に取り込み、アルカリ-カルシウム-シリカ型に変化する。この変化は非膨張性になると同時に流動性を増して、モルタルへも流出し、膨張圧は急速に低下すると考えられ、反応生成物へのCaの侵入とそれに伴う剛性の変化に関する川村ら⁽²⁾の結果とよく符合する。

次に、堆積岩系骨材についてみると、割断面における反応生成物は、基本的には火山岩系骨材の場合と同様の変化が伺えるが、膨張特性との相関性は認め難い。この理由としては、反応生成物の量が少なく、かつ典型的なアルカリ-シリカ型の反応生成物が認められないことから、反応、とくに材令初期での反応速度は極めて遅く、アルカリ-シリカ型の反応生成物の生長とこの反応生成物のアルカリ-カルシウム-シリカ型への変化はいずれかが卓越することなく、並行して進行することによると考えられる。しかし、この場合の膨張速度は遅いにもかかわらず、最終的には火山岩系骨材を使用した供試体と同等かあるいはそれ以上の膨張量を示すことも予想され、反応機構と併せて膨張挙動の解析が待たれるところである。

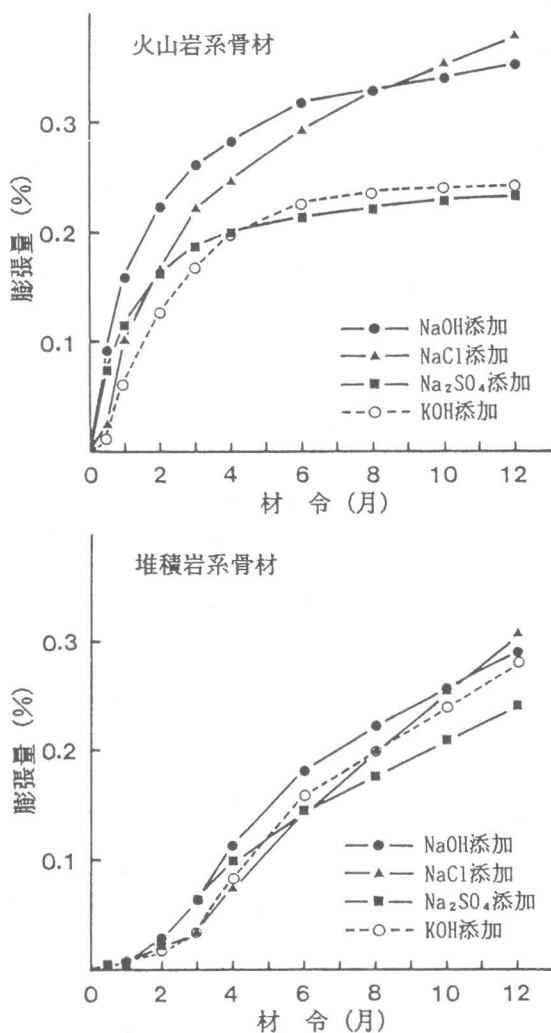


図-1 膨張特性

また、 Na_2SO_4 添加の供試体は、材令4箇月以降でモルタル中にエトリンガイトが晶出するが、この供試体の膨張量は小さいのに加えて、火山岩系骨材の場合のように、材令4箇月以降ではすでに膨張が収束していることを考慮すると、本試験条件では、エトリンガイトの晶出による膨張の助長作用はないと考えてよい。

筆者らはさらに、化学的特性の一つとして、熱分析によりモルタル中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量を求めた。代表的な熱分析曲線（火山岩系骨材、材令1箇月）は図-2に示すとおりで、いずれの骨材でも、 NaOH 添加の場合と比較すると、 NaCl 添加の場合は僅かに増加し、 Na_2SO_4 添加の場合は著しく減少する。膨張特性との相関については、なお検討を要するが、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量の増加に伴って膨張量も増加する傾向があり、モルタルバー試験による岸谷ら⁽³⁾の検討結果とよく一致する。

4. まとめ

AARの化学的特性と膨張挙動との相関性を把握するため、コンクリート供試体によるモデル試験を実施した結果、反応生成物の形態・組成は実際の構造物から採取したコア中のものとよく一致し、モデル試験の妥当性を確認するとともに、以下のような知見が得られた。

- ①火山岩系骨材割裂面の反応生成物はある時期に化学的特性が変化し、膨張挙動の変化と時期を同じくすることから、両者はよい相関性を示すが、堆積岩系骨材では様相が異なり、相関性は認められない。
- ②アルカリの種類の膨張に及ぼす効果は骨材によって異なり、必ずしも NaOH が KOH より勝るとは限らない。また、高アルカリ濃度の条件下では、アルカリ化合物の種類の膨張に及ぼす効果は大小の差はあるものの、基本的には骨材によらず、 $\text{NaCl} > \text{NaOH} > \text{Na}_2\text{SO}_4$ の順である。
- ③モルタル中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量と膨張量とは正の相関を有するが、エトリンガイトの生成は必ずしもAARの膨張を助長しない。

なお、本研究に際しては、三菱鉱業セメント（株）中央研究所の御協力を得たことを付記し、謝意を表する。

〔参考文献〕

- (1) 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リゼーション, 粘土科学, 第26巻, 第3号, p.p.143-150, 1986
- (2) 川村満紀, 竹本邦夫, 柳場重正: シリカフェームのアルカリ・シリカ膨張に及ぼす影響, セメント・コンクリート, 第469号, p.p.29-35, 1986
- (3) 岸谷孝一, 尹在煥, アルカリ・シリカ反応における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の影響, 第38回セメント技術大会講演要旨, p.p.58-59, 1984

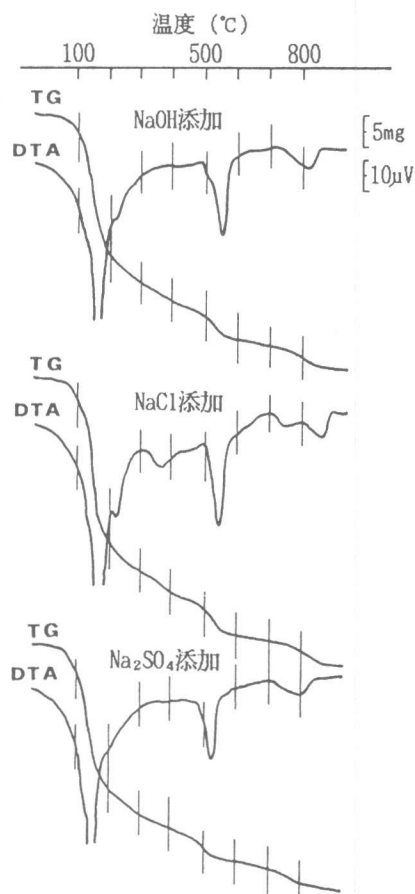


図-2 熱分析曲線