

論文 長期暴露したフライアッシュコンクリート試験体を用いた遅延膨張型アルカリ骨材反応に関する研究

富山 潤^{*1}・知念 正昭^{*2}・大宜見 圭太^{*3}・山田 義智^{*4}

要旨：沖縄県のコンクリートに使用されている新川沖産海砂が、遅延膨張型のアルカリ骨材反応（ASR）を起こすことが明らかとなった。そこで本研究では、遅延膨張型 ASR の基礎研究として、塩害の研究目的で海岸に 10 年間暴露したフライアッシュコンクリート試験体（新川沖産海砂使用，JISⅢ種灰相当使用）を用い、岩石学的評価に基づく ASR 評価を行い、痕跡程度の ASR が生じていることを確認した。また、暴露試験体から採取したコンクリートコアを用いた促進膨張試験により、外来アルカリに対するフライアッシュの ASR 抑制効果の検証を行った。その結果、遅延膨張型 ASR に対するフライアッシュの有効性を確認した。

キーワード：遅延膨張性骨材，アルカリ骨材反応，フライアッシュ，岩石学的評価，促進膨張試験

1. はじめに

近年、沖縄県特有のアルカリ骨材反応（以下、ASR と称す）に関する新たな問題点が明らかになっている^{1),2)}。この問題点は、沖縄県で使用されているコンクリートの構成材料の一つである新川沖産海砂（細骨材）に微晶質石英や隠微晶質石英が含まれており、それらが遅延膨張型の ASR を起こすことである³⁾。現在でも ASR に関して未解明な部分が多くあり、特に遅延膨張性を示すアルカリ骨材反応に関する国内の研究は文献 1)，4) のように劣化診断を目的にした研究はあるが、作用機構の十分な解明には至っていない。また、ASR の抑制を目的にフライアッシュ（以下、FA と称す）などの混和材が用いられているが、遅延膨張性を示す有害な鉱物に対する FA の膨張抑制効果に関する国内の研究は、ほとんどないのが現状である。

そこで本研究では、塩害の研究目的で海岸に 10 年間暴露したコンクリート試験体（新川沖産海砂使用）⁵⁾を用いて遅延膨張型 ASR の基礎的検証を行った。対象としたコンクリート試験体は、塩害に対する FA の抑制効果を研究するために作製されたものであり、FA の混合されていないコンクリート試験体に加え、外割配合で置換率の異なる 4 ケースの外割 FA コンクリート試験体がある。

本研究では、外来アルカリ供給量の厳しい自然環境において 10 年間暴露されたコンクリート試験体に対して、はじめに外観観察を行いひび割れの有無を確認した。その結果、いずれの試験体にもひび割れは確認できなかった。つぎに、ASR ゲル生成の有無に関して岩石学的評価を行った。さらに、促進膨張試験により外来アルカリに対する FA の ASR 抑制効果の検討を行った。膨張試験と

して、JCI-DD2 法では遅延膨張型 ASR は検出できないことが知られている²⁾。そこで本研究は、NaOH 溶液浸漬法（1 N,80℃）と飽和 NaCl 溶液浸漬法（50℃）により試験体の膨張試験を行った。さらに、促進膨張試験後の試験体に対して膨張の原因と FA の ASR 抑制効果の確認を岩石学的評価により行った。以上の結果より、長期暴露コンクリート試験体（新川沖産海砂使用）に対する遅延膨張型 ASR の確認と FA（外割配合）の ASR 抑制効果の検証を行った。なお、同試験体より採取したコンクリートコアを用いて塩化物量試験と中性化試験も行い、その結果を記述する。

2. 暴露環境および暴露試験体

塩害研究のために作製された FA コンクリート試験体と暴露環境⁵⁾等を述べる。なお、暴露期間は 10 年である。

2.1 暴露位置・環境

暴露位置は、沖縄県本島中部の東シナ海に面し、冬の季節風の影響で飛来塩分も多く、さらに周囲に飛来塩分を遮蔽する建物がなく、強風時には波しぶきのかかる環境であることから、コンクリート構造物には厳しい塩害環境であると言える。暴露状況を写真-1 に示す。



写真-1 試験体の暴露状況

*1 琉球大学 工学部環境建設工学科准教授 博士（工学）（正会員）

*2 元琉球大学 理学部物質地球科学科 学士（理学）

*3 琉球大学 工学部環境建設工学科

*4 琉球大学 工学部環境建設工学科教授 博士（工学）（正会員）

2.2 暴露試験体

表－1 にコンクリートの配合を示す。使用したセメントは、普通ポルトランドセメント（琉球セメント株式会社製、全アルカリ量：0.61%）、フライアッシュは、沖縄電力（株）具志川火力発電所産の石炭灰を用いており、JIS A6210 III種に分類される。用いたフライアッシュの品質を表－2 に示す。なお、コンクリートの推定アルカリ量は、 1.74kg/m^3 であり、アルカリ総量規制値 3.0kg/m^3 を超えていない。また、試験体寸法を図－1 に示す。試験体の上下面以外は、遮塩性樹脂が塗布されている。

表－1 コンクリートの配合

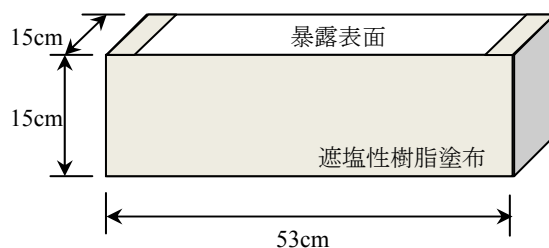
試験体名	W/C	W/B	W	C	FA	S*		G	AD**
	%		kg/m^3				S(1)	S(2)	
SL-0	65	65	185	285	0	544	203	1080	0.3
SL-1		35			244	317	118		0.9
SL-2		40			178	379	142		0.7
SL-3		45			126	427	160		0.6
SL-4		55			51	497	186		0.5

S* (1)：海砂，(2)：砕砂

AD**：高性能 AE 減水剤（ポリカルボン酸エーテル系）

表－2 フライアッシュの品質（Ⅲ種）

二酸化ケイ素(%)		59.3
湿分(%)		0.1
強熱減量(%)		5.6
比重		2.18
粉末度	45 μm ふり残分(%)	19
	比表面積(ブレーン法) (cm^2/g)	4440
フロー値比(%)		97
pH値		11.3



図－1 試験体寸法

3. 実験方法

3.1 ASR 判定法

(1) 岩石学的評価

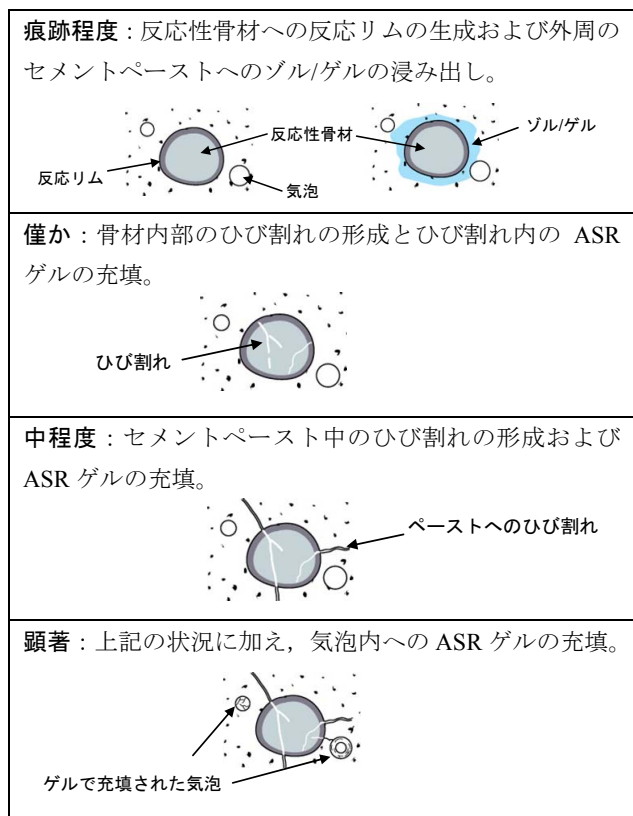
暴露試験体より採取したボーリングコアは、人為的なクラックを生じさせぬようにエポキシ樹脂を含浸させ固化した。エポキシ樹脂にはひび割れがわかりやすいように青色の染料を少量加えた。FA を混合していないブランク試料 (SL-0) は、上部と下部の各表面から約 3 cm までの深さのチップを、また FA が混合されている試料

(SL-1, SL-2, SL-3, SL-4) は、上部表面から約 3 cm までの深さのチップを切り出し観察試料に用いた。なお、切り出した位置は塩化物量の多い位置とした。

切り出したチップの表面を研磨（油研磨）した後に、デジタルスキャナーでスキャンを行った。また、実体顕微鏡で ASR の徴候のある骨材を観察した。これらの反射光による観察の後にチップを薄片用ガラスに貼り付け、余分な部分を切り取り、およそ 0.02 mm まで研磨して薄片試料を作製した。薄片試料は偏光顕微鏡を使用して観察を行った。さらに、細骨材の岩種構成を把握するため、偏光顕微鏡にメカニカルステージを取り付け、ポイントカウント法により構成比率を求めた。細骨材の粒径を考慮して仮想格子間隔を水平＝1/6mm，縦＝1/5mm とし、2000 点でカウントを行った。

(2) ASR 判定法

観察では Katayama ら¹⁾ の手法に沿って、ASR を起こす可能性の高い岩種について、1) 反応性骨材への反応リム生成および外周のセメントペーストへのゾル/ゲルの浸み出し、2) 骨材内部のひび割れ形成とひび割れ内の ASR ゲルの充填、3) セメントペースト中のひび割れの形成と ASR ゲルの充填、4) 上記の状況に加え、気泡内への ASR ゲルの充填、に注目して観察を行った。上記に示す観察ポイントを図－2 に示す。なお、図－2 は、Katayama らの論文をもとに作成したものである。



図－2 ASR 判定法

表-3 促進膨張試験概要

試験項目	試験方法	判定基準
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する。(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 0.2%以上:「潜在的に有害」
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する。	試験開始後 91 日の膨張で 0.4%以上:「膨張性あり」 0.1~0.4%:「不明確」 0.1%未満:「膨張性なし」

3.2 促進膨張試験

促進膨張試験として、NaOH 溶液浸漬法（1 N, 80℃, 以下、カナダ法と称す）、飽和 NaCl 溶液浸漬法（飽和, 50℃, 以下、デンマーク法と称す）の 2 種類の方法により膨張性を確認した。表-3 に各種方法の概要を示す。測定には、試験体から直径 5.5cm、高さ 15cm の大きさに採取したコンクリートコアを用いた。

3.3 塩化物量試験・中性化試験

コンクリート試験体から、直径 6.5cm、高さ 15cm のコアを採取し、JCI-SC5（硝酸銀滴定法）に準拠し、コンクリート中の全塩分量を測定した。測定間隔は、コア直径と最大骨材寸法 20mm を考慮し、20mm ピッチとした。

中性化深さは、JIS A 1152（フェノールフタレイン液散布）に準拠して行なった。

4. 結果および考察

4.1 ASR の岩石学的評価

10 年暴露したコンクリート試験体について ASR の判定を岩石学的評価により行った。以下にその結果を示す。

(1) 岩石種判定

暴露試験体の骨材には、粗骨材として沖縄県本部産石灰岩砕石、細骨材として沖縄県本部産石灰岩砕砂と沖縄県新川沖産海砂の混合砂が用いられている。

石灰岩は、岩石学的には結晶質炭酸塩岩に分類される。暴露試験体に用いられている細骨材は、大別すると堆積岩および変成岩が起源の粒子で構成されている。堆積岩には石灰岩砕砂のほか、砂岩、頁岩、泥岩が含まれており、変成岩には珪岩、粘板岩、珪質粘板岩、砂質片岩が含まれている。その他に苦鉄質片岩、安山岩、生物骨格粒子（サンゴ、有孔虫、石灰藻などの炭酸塩生物遺骸）等が微量に含まれている。岩種構成比率を図-3 に示す。

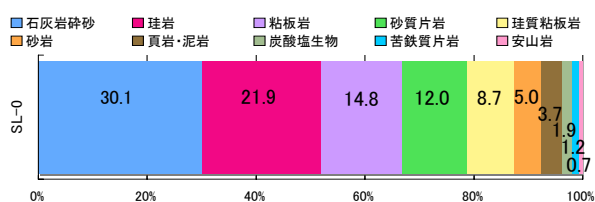


図-3 細骨材の岩種構成比率 (SL-0)

(2) ASR の進行状態

本観察における ASR の進行程度は、図-2 の ASR 判定法に基づき判定した結果、すべてのケースにおいて痕跡程度であった。その観察結果を以下に述べる。

a) 粗骨材（石灰岩砕石）

白色の石灰岩はほぼ方解石により構成され、微晶質であり、モザイク状の組織をなす。灰色の石灰岩では、微晶質方解石基質中に自形のドロマイト（苦灰石）が認められる。たとえば写真-2a（SL-0）に示すように、これらの石灰岩骨材の周囲に炭酸塩ハロ（Carbonate halo）が認められる。しかし、本試験体に含まれる石灰岩には、ASR の原因となる隠微晶質石英、微晶質石英は特に観察されていない。また、ASR によるひび割れも認められない。なお、細骨材に使用されている石灰岩砕砂も同様である。

b) 細骨材（新川沖産海砂）

新川産の砂粒子には、FA 混合の有無にかかわらず、微晶質から隠微晶質石英を含む泥岩、頁岩、砂岩、砂質片岩、粘板岩、珪質粘板岩、安山岩のほか、一部の珪岩において反応リムが認められる。また、それらの骨材粒界からセメントペーストに ASR ゲル/ゾルの浸み出しが認められる。写真-2b に示すように FA が混合されていない試料（SL-0）には、ごく一部の頁岩と安山岩骨材内部においてひび割れが認められる。FA の混合された試料（SL-1, 2, 3, 4）には、まれに骨材-セメントペーストに至るひび割れが生じている。しかし、これらのひび割れは、写真-2c に示すように骨材内部の粘土鉱物脈沿いに生じている場合や、写真-2d に示すようにセメントペーストのひび割れが骨材内で止まっている場合などであり、ASR により生じたとは判断できない。

以上より、SL-0 ではごく一部に「僅か」の損傷程度が見られるが、全体として ASR の損傷の程度は「痕跡程度」である。その他の FA を混合した試料では、骨材内部およびセメントペーストにおいても ASR によるひび割れは確認できないため「痕跡程度」と判断される。

今回確認された細骨材の ASR は、作製時のコンクリートの推定アルカリ量 (1.74 kg/m³) がアルカリ総量規制値 (3.0 kg/m³) を超えていないことから、外来アルカリの影響を受けたものだと考えられる。

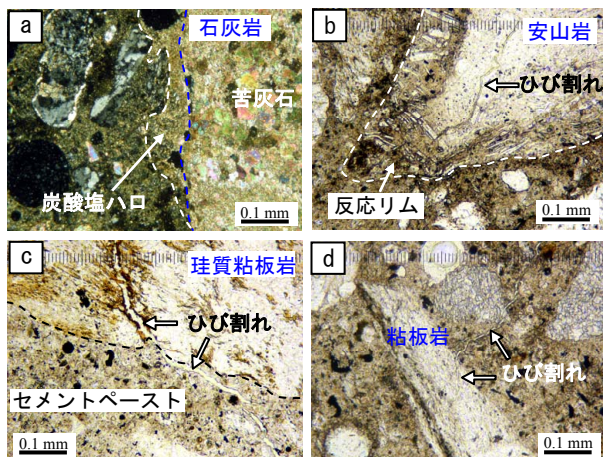


写真-2 10年暴露したコンクリートの偏光顕微鏡写真
(a: 直交ニコル, b c d: 単ニコル)

4.2 促進膨張試験

促進膨張試験により外来アルカリに対するFAのASR抑制効果の検討を行った。促進膨張試験は、暴露試験体から採取したコンクリートコア(φ5.5×15cm)についてカナダ法、デンマーク法を行った。カナダ法は、試験開始から14日目の膨張率を判断基準としているが、測定日の諸事情より15日目に測定し、14日目の値は直線補間により求めた。また、試験は38日まで続けた。

図-4に示すカナダ法の結果より、FAの混合されていないSL-0は、14日において0.255%(線形補間値)を超え、その後も膨張を続け38日で0.4%を超えている。また、FA混合量の最も少ないSL-4の14日目における膨張は、FAのASR抑制効果によりSL-0に比較し0.16%(線形補間値)と小さく、判定としては不明確領域である。しかし、その後も膨張を続け38日で0.25%を超えている。SL-1, SL-2, SL-3は、FAのASR抑制効果が表れ14日目の膨張は0.05%程度に抑えられている。

以上の結果より、遅延膨張性骨材のASRに対してもFAのASR抑制効果は有効であると考えられる。なお、SL-3の初期において異常膨張が見られるが、その後の膨張から判断して、測定ミスによるものと考えられる。

図-5に示す浸漬期間91日におけるデンマーク法の結果には、いずれのケースも有害な膨張は認められていない。しかし、今回の研究対象が遅延膨張型ASRであることと、自然環境下においても「痕跡程度」のASRが生じていることから、デンマーク法においても長期的に観察を継続すれば有害な膨張を起こす可能性も予想される。今後、継続して観察を続ける予定である。

カナダ法とデンマーク法の結果の相違は、促進養生条件の違いから反応機構が異なると言われている²⁾。今回の結果より、遅延膨張性骨材に関しても同様なことが言えると考えられ、今後、遅延膨張性骨材に関するデータ

を蓄積し、詳細な検討を行う必要がある。

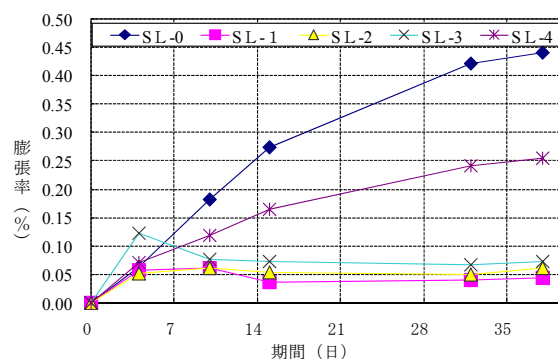


図-4 膨張試験結果(カナダ法)

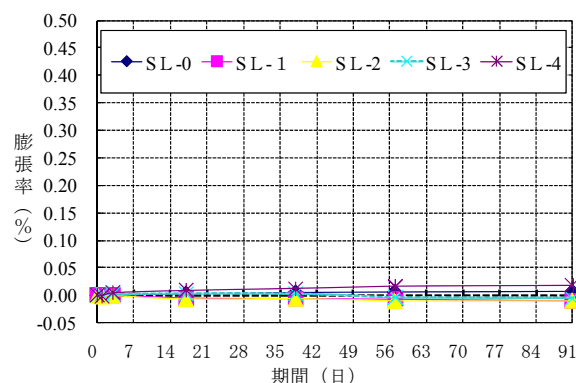


図-5 膨張試験結果(デンマーク法)

4.3 促進膨張試験後のASR評価

ここでは、カナダ法で最も膨張の大きかったSL-0と最も膨張量の小さかったSL-1について岩石学的な分析を行い、膨張の主要因が遅延膨張性を示す新川沖産海砂に起因するものかを確認し、また、FAのASR抑制効果の確認を行った。

作製した薄片試料は、促進膨張試験に用いられた円柱コアの中間部より図-6に示すように切り出した。

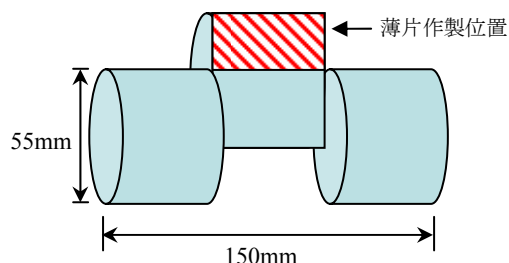


図-6 コアの薄片作製位置

偏光顕微鏡観察から、粗骨材の石灰岩砕石および細骨材の石灰岩砕石には、膨張試験前の試料と同様に内部に微晶質石英は認められず、SL-0およびSL-1とも粗骨材からセメントペーストに至るひび割れは確認できない。

目視および実体顕微鏡観察から、細骨材には写真-3に示すように両試料ともNaOH溶液に接する表面付近に

において骨材の白濁化が認められる。実体顕微鏡観察では、ひび割れを伴わずに ASR ゲルが骨材周囲へ浸み出している様子や、偏光顕微鏡観察では、写真-4 に示すように白濁化した骨材から ASR ゲルを伴う骨材-セメントペースト間のひび割れが生じている様子が認められる。膨張試験前の試料には、泥岩、頁岩、砂岩、砂質片岩、珪質粘板岩等の微晶質・隠微晶質石英を多く含む珪質骨材には白濁は認められない。従って、膨張試験後の本試料での白濁化と ASR ゲルを伴うひび割れが認められたことは、これらの珪質骨材中の微晶質・隠微晶質石英が反応し、ASR ゲルを生成したものと考えられる。

SL-0 には、この白濁化が約 8mm の幅で分布する。白濁化した骨材は珪質粘板岩、泥岩、砂岩および砂質片岩であり、写真-5 に示すように SEM の反射電子像では骨材内部において著しく反応している様子が観察されている。写真-5 の PG, AG 点の EDX による ASR ゲルの化学成分の定量分析結果を表-4 に示す。偏光顕微鏡観察によると、明瞭な骨材-セメントペースト間のひび割れが認められたのは NaOH 溶液に接するコア表面より深さ約 15mm までである。損傷の程度は珪質粘板岩、砂岩および砂質片岩では「顕著」、珪岩では「中程度」、泥岩と頁岩では「僅か」、粘板岩では「痕跡程度」である。

SL-1 は、白濁した骨材の分布幅が約 3mm で、白濁化した骨材は SL-0 と同様に珪質粘板岩、砂岩、泥岩である。本試料でもごくわずかに骨材-セメントペースト間のひび割れが存在する。これは白濁の分布幅内にあり、NaOH 溶液に接するコア表面より深さ約 2mm までである。損傷の程度は、骨材-セメントペースト間のひび割れが認められた泥岩が「中程度」、砂岩および砂質片岩が「僅か」、珪岩、頁岩、粘板岩および珪質粘板岩が「痕跡程度」である。

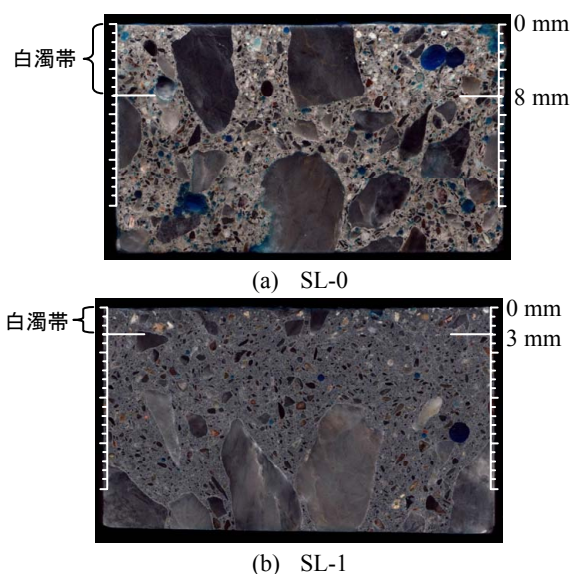


写真-3 促進膨張試験後の細骨材の白濁帯

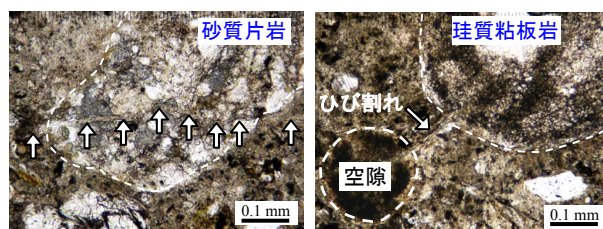


写真-4 促進膨張試験後の偏光顕微鏡写真（単ニコル）
（白抜きの矢印は ASR ゲルを伴うひび割れ）

以上の結果から、試験後のコンクリートの膨張の原因は海砂に由来するものであることが確認できる。また、本研究でみられた FA の ASR 抑制効果に関しては、ASR ゲルの生成領域がコンクリートコア表面付近であることから、FA を混合することでコンクリート組織が緻密化し、NaOH 溶液の浸透が抑制されたことが主要因で、コンクリート内部における ASR ゲル生成が抑制されたものと考えられる。

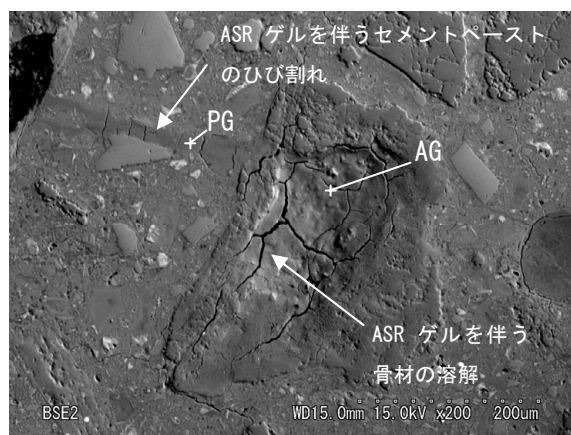


写真-5 ASR により白濁化した珪質粘板岩（SEM 観察）

表-4 ASR ゲルの化学成分の定量分析結果と測定条件

(w.t.%)	PG	AG	測定条件
SiO ₂	45.71	41.28	加速電圧=15kv
TiO ₂	0.32	0	照射電流=0.5nA
Al ₂ O ₃	1.76	0.56	ビーム径=2μm 以下
FeO	0.94	0.13	測定時間=100 秒
MnO	0.21	0	D.T.=25～30%
MgO	0.35	2.89	スタンダード=あり
CaO	15.69	12.33	補正=ZAF
Na ₂ O	9.12	6.57	
K ₂ O	0.81	0.47	
SO ₃	0.91	0.23	
Total	75.82	64.46	

4.4 塩化物量試験および中性化試験

ここでは、10 年間暴露したコンクリート試験体の塩化物量分析結果および中性化試験結果を示す。

図-7 に塩化物量分布を示す。なお、図中の表面とは試験体の上面のことであり、表面から 150mm が試験体の下面となっている。この結果より FA の混合量の差異による遮塩効果の違いが表れ、10 年暴露においても外割 FA コンクリートは未混合に比べ優れた遮塩効果が確認できる。また、表-5 に中性化試験結果を示す。これより、中性化深さの最大値が 2.1mm であることから、すべての試験体でほとんど中性化していないと言える。

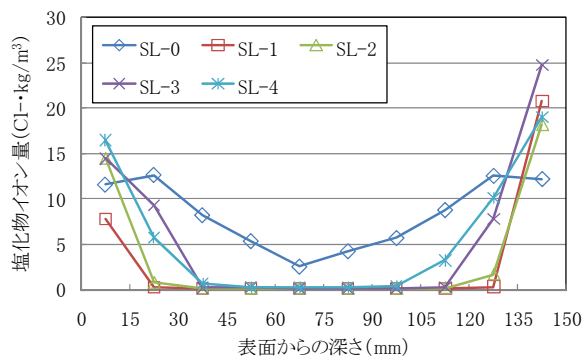


図-7 塩化物イオン量分布

表-5 中性化試験結果

試験体	SL-0	SL-1	SL-2	SL-3	SL-4
中性化深さ(mm)	0.7	1.6	2.1	1.8	0.5

5. まとめ

本研究では、外来アルカリ供給量の厳しい自然環境に 10 年間長期暴露した外割 FA コンクリート試験体を用いて遅延膨張型 ASR に関する研究を行い、以下の知見を得た。

- (1) 今回の条件下において、FA 混合の有無によらず、長期暴露した全ての暴露試験体の ASR 判定は、痕跡程度であることが確認できた。
- (2) 促進膨張試験により FA の ASR 抑制効果の検討を行った。カナダ法では、SL-0 と SL-4 は膨張したが、それ以外のシリーズでは膨張が抑制され、FA の ASR 抑制効果が認められた。デンマーク法においては、全ての試験体で有害な膨張は確認できていない。今後継続して観察を続ける予定である。
- (3) カナダ法による促進膨張試験後の試験体の岩石学的分析から、SL-0 は、試験体表面から約 15mm の領域に ASR ゲルが生成し、それが海砂に含まれる微晶質石英や隠微晶質石英が反応し、その結果生成された

ものであることを確認した。また、多量に FA が混合されている SL-1 は、SL-0 と比較して ASR ゲルの生成領域が試験体表面から約 3mm と狭い領域に限定されていた。この結果から、FA を混合することでコンクリート組織が緻密化し、NaOH 溶液の浸透が抑制されたことが主要因で、コンクリート内部において ASR ゲルの生成が抑制されたものと考えられる。

- (4) 塩害の厳しい環境に暴露した外割 FA コンクリート試験体の塩分量試験から、10 年間暴露されても FA の十分な遮塩効果が確認された。また、中性化深さは、最も深いところで約 2mm と中性化もほとんど見られなかった。
- (5) 今後、コンクリート中のアルカリ量も調べ、遅延膨張性 ASR に対する FA の ASR 抑制効果を詳細に調べる予定である。

謝辞：本研究の一部は、日本建築学会九州支部沖縄支所の 2009 年度研究助成を受けて行った。また、本研究を遂行するうえで大城武琉球大学名誉教授、伊良波繁雄琉球大学工学部教授、新城竜一琉球大学理学部教授に有益な助言を頂きました。また、塩分量分析、中性化試験は（財）沖縄県建設技術センターで実施して頂きました。学部 4 年次安次富豪君、野原輝君には、試験の協力をして頂きました。ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Katayama, T., Oshiro, T., Sarai, Y., Zaha, K., and Yamato, T.: Late-expansive ASR due to imported sand and local aggregates in Okinawa Island, southwestern Japan. Proceedings of the 13th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Trondheim, Norway, pp.862-873, 2008
- 2) 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，（社）日本コンクリート工学協会，2008.9
- 3) Katayama, T.: Petrography of alkali-aggregate reactions in concrete - reactive minerals and reaction products-, Supplementary papers of East Asia Alkali-Aggregate Reaction Seminar, pp.45-59, 1997
- 4) 林建佑，河野克哉，山田一夫，原健吾：石灰岩碎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，コンクリート工学年次論文，Vol.31, No.1, pp.1249-1254, 2009
- 5) SORN VIRA：フライアッシュを細骨材の一部として代替したコンクリートの遮塩性と防食性能に関する研究，琉球大学学位論文，2002