

委員会報告 微視的機構に基づくコンクリート構造物中の内部膨張評価と予測に関する研究委員会

川端 雄一郎*1・高橋 佑弥*2・三浦 泰人*3・佐川 康貴*4・吉田 夏樹*5・宮本 慎太郎*6

要旨: 本委員会では、アルカリシリカ反応 (ASR)、遅延エトリンサイト生成 (DEF)、硫化鉄含有骨材の酸化などのコンクリートの内部膨張反応に着目し、適切な評価・予測手法を提案することを目的として調査研究を実施した。膨張反応の基礎理論に関する議論を行うと共に、主に ASR に関して、微視的機構に基づく構造物スケールの解析・モデリングの現状と将来展望を示した。また、DEF の機構理解やリスク評価のために必要な促進試験方法ならびに分析方法について、調査し、取りまとめた。更に、国内ではあまり認知されていない硫化鉄を含有する骨材の酸化による膨張のリスクについて検討を実施した。

キーワード: アルカリシリカ反応, 遅延エトリンサイト生成, 硫化鉄骨材, 内部膨張

1. はじめに

アルカリシリカ反応 (ASR) や遅延エトリンサイト生成 (DEF)、さらには骨材中の硫化鉄物の酸化によるエトリンサイト生成など、様々なコンクリートの内部膨張反応 (ISR) による劣化リスクが国内外で注目されているものの、これらの膨張現象の適切な評価・予測の手法の確立は未だ研究途上である。本委員会では、ISR に共通する膨張劣化の基礎理論を改めて見つけ直し、ISR に関する試験法のあるべき方向性や材料・構造のモデルのあり方を検討し、より効果的な実行性のある ISR リスク評価法を提示することを目指し、調査研究を実施した。具体的には、ASR や DEF の微視的機構、またミクロな膨張圧生成プロセスとマクロな構造物の劣化プロセス両者の相互影響を検討し、微視的機構に基づいたコンクリート構造物中の内部膨張の評価と予測に関する数値解析モデルや促進試験方法、劣化プロセス・ひび割れの分析手法を整理すること、また、硫化鉄含有骨材による劣化のメカニズムを整理するとともに、地質学的アプローチにより、日本における発生リスクを検討し、提示することに取り組んだ。

委員会の構成を表-1 に示す。基礎理論 WG (WG1) では、ISR に関する基礎理論について他分野の基礎理論を参考にしながら議論した。モデリング WG (WG2) では、ASR の微視的機構に基づいた数値解析モデルの在り方について議論を行った。微視的機構と巨視的挙動の相互作用に着目し、構造物スケールの劣化挙動を評価するうえで、着眼するべき微視的機構とそれらを考慮する重

要性について取り纏めた。試験・分析 WG (WG3) では、特に DEF を対象として、実務に即した膨張試験の在り方を議論し、共通試験を実施すると共に、試験・機器分析の意義・目的を取り纏めた。硫化鉄含有骨材 WG (WG4) では、硫化鉄を含む骨材の酸化による膨張の海外事例ならびに機構の研究事例を参照すると共に、潜在的リスクを評価する手法について検討した。

表-1 委員会構成

委員長: 川端 雄一郎 (港空研) 幹事: 高橋 佑弥 (東京大学) 佐川 康貴 (九州大学) 三浦 泰人 (名古屋大学) 宮本 慎太郎 (東北大学) 吉田 夏樹 (島根大学)	
【WG1: 基礎理論 WG】 ○高橋 佑弥 (東京大学) 川端 雄一郎 (港空研) 丸山 一平 (東京大学) 山田 一夫 (国環研) ※市川 恒樹 (北海道大学)	
【WG2: モデリング WG】 ○三浦 泰人 (名古屋大学) ○高橋 佑弥 (東京大学) 川端 雄一郎 (港空研) 浅本 晋吾 (埼玉大学) 上田 尚史 (関西大学) 川上 隆 (九州大学) 栗原 諒 (東京大学) 佐藤 賢之介 (山梨大学) 寺本 篤史 (広島大学) 戸田 圭彦 (JIP ティカ/サイエンス) 山本 大介 (大分高専)	
【WG3: 試験・分析 WG】 ○佐川 康貴 (九州大学) ○吉田 夏樹 (島根大学) 川端 雄一郎 (港空研) ◇安藤 陽子 (太平洋コンサルtant) 五十嵐 豪 (名古屋大学) 上田 尚史 (関西大学) 扇 嘉史 (太平洋セメント) 櫻庭 浩樹 (土木研究所) 佐藤 賢之介 (山梨大学) 西岡 由紀子 (竹中工務店) ◇丸山 一平 (東京大学) ◇山田 一夫 (国環研) 山本 大介 (大分高専)	
【WG4: 硫化鉄含有骨材 WG】 ○宮本 慎太郎 (東北大学) 川端 雄一郎 (港空研) ◇吉田 夏樹 (島根大学) 安藤 陽子 (太平洋コンサルtant) 関 友則 (住友大阪セメント)	
○: WG 幹事, ◇: オブザーバ, ※: 顧問	

*1 海上・港湾・航空技術研究所 港湾空港技術研究所 博士 (工学) (正会員)

*2 東京大学 大学院工学系研究科 社会基盤学専攻 博士 (工学) (正会員)

*3 名古屋大学 大学院工学研究科 土木工学専攻 博士 (工学) (正会員)

*4 九州大学 大学院工学研究院 社会基盤部門 博士 (工学) (正会員)

*5 島根大学 学術研究院 環境システム科学系 博士 (工学) (正会員)

*6 東北大学 大学院工学研究科 土木工学専攻 博士 (工学) (正会員)

2. 微視的機構に基づくモデリングの方向性

WG1 および WG2 において、コンクリートの膨張劣化に共通する膨張－ひび割れ－力学特性変化の相互の関係を、その異方性に起因する特徴を踏まえて議論した。国内外の文献調査結果に基づいて、膨張異方性のモデルを導入した構造解析モデルを概観すると共に、内部膨張劣化が生じた構造物の性能評価に関して、微視的視点や膨張異方性のモデル化の必要性を議論した。文献調査の一例として、ASR 膨張が生じたコンクリートの構造性能評価を目的とした解析的研究の統計結果を図－1 に示す。ASR 劣化した構造部材の力学挙動を評価可能な解析手法を有する国は限られており、その中でも日本の割合が高いことが分かった。詳細な情報は別途レビュー論文にて投稿中である。

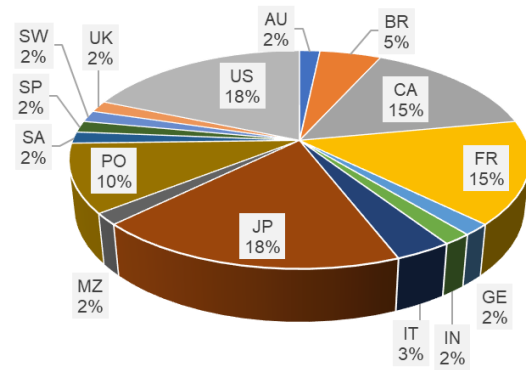
2.1 膨張劣化のモデル化に関する議論

ASR および DEF を対象として、劣化モデルを導入した国内の解析事例の話題提供・議論を委員会内で実施し、膨張劣化解析に必要なモデル化について議論した。取り上げた解析は、①汎用 FEM に IFSTTAR (現・Université Gustave Eiffel) で提案された ASR の膨張異方性等のモデルを導入した構造解析、②汎用 FEM に簡易膨張モデルが導入された ASR および DEF によって劣化した PC 梁部材の載荷解析、③東京大学が開発を進める ASR に関する微視的視点をモデル化した梁や床版の膨張解析事例²⁾である。これらの解析事例を用いた議論から、現在提案されている解析手法で再現が困難な現象が確認された。特に、膨張の経時変化を精緻に評価・予測する上で ASR ゲルの生成プロセスに関わる微視的視点を考慮したモデル化の重要性を共有した。さらに、拘束条件下で、膨張異方性を考慮することはもとより、拘束の影響によって生じるひび割れの方向性による力学特性変化の異方性をモデル化しなければ、一般的な構成則では部材の剛性や耐力の変化を再現することができないことを確認した。

2.2 微視的視点のモデル化の必要性

ASR 劣化構造物の将来の性能変化を予測するためには、一般に構造物からコアを採取し、促進試験を行うことでそのコアの残存膨張性を判断する。

解析的検討を活用する場合、特にマクロモデルでは、コンクリートの膨張試験で得た室内試験の自由膨張ひずみを入力条件として構造解析を行うのが一般的である。しかしながら、自由膨張ひずみを用いて性能評価・予測を行うことの妥当性は明確でない。例えば、コアは構造物よりも寸法が小さく、促進試験中の境界条件の影響を強く受ける。室内試験では、コアが水分に触れるとコアに含まれるアルカリが外部に溶脱する³⁾。これによって膨張が早期に収束し、残存膨張性が小さいと判断される場合がある。一方で、構造物においては、特に構造物中



図－1 ASR の構造性能影響に関する解析的研究の論文の著者が所属する研究機関の国のカウント結果

心部分などでは十分なアルカリが存残しているため膨張が継続するとも考えられる。反応性鋳物とアルカリイオンとの化学反応過程から反応生成物量を用いて膨張量を算出する際に、このようなアルカリ溶脱の影響が考慮されないと、実構造物に生じうる膨張が過小評価される可能性がある。

このように、構造物コアや試験体スケールで生じうるアルカリ溶脱の影響など、微視的な視点をモデルで考慮することで、構造物中のコンクリートの潜在的な膨張量を適切に評価・予測することが可能となると考えられる。

2.3 膨張異方性のモデル化の必要性

ASR 劣化構造物のコンクリートの物性（強度、弾性係数等）を評価する上で、構造物からコアを採取し、その物性を入力値として性能評価を行う場合がある。一方で、拘束下での ASR 膨張は異方性を示し、ひび割れの分布等も拘束状態に強く影響される^{4),5)}。したがって、構造物のある一方向からコアを採取し、物性を評価したとしても、拘束条件等によってその物性の意味するところは大きく異なる^{6),7)}。現状として、拘束条件が ASR 劣化したコンクリート物性の異方性に与える影響についてはデータが乏しく、今後研究が必要な点である。

2.4 膨張－ひび割れ－力学特性変化の異方性について

ASR や DEF の膨張異方性の理解・モデル化において、大きく 2 つの課題が挙げられる。一つは expansion transfer (膨張の再分配) の発生メカニズムが未解明であることであり、もう一つは拘束下における力学特性の異方性に関する実験データが非常に少ないことである。

前者は、ASR 膨張のモデル化においてしばしば議論になっており、拘束直交方向の膨張が自由膨張よりも大きくなる expansion transfer の発生の有無に関する判断が研究者により分かれており、発生要因が未だ未解明である点として残っている^{4),5)}。これは、構造解析において膨張異方性のモデルを考慮するか否かに関わる。そのため、ASR 劣化した構造物の将来膨張予測をする上で、使用さ

れたコンクリートが expansion transfer が生じるかどうかを把握しておく必要がある。近年の三浦らの研究⁸⁾により、骨材内部のひび割れで観察される sharp crack と onion skin crack の発生メカニズムが骨材中の膨張相の分布に依存することが明らかにされるとともに、この膨張相の分布は骨材の岩種によって異なる可能性が言及されている(図-2)。さらに、骨材内部のひび割れパターンの違いによって、expansion transfer の発生のしやすさが異なることを示唆する結果が得られている。

後者の拘束下における力学特性の異方性は、ひび割れが拘束と平行方向に進展する場合などに確認できる。例えば、PC 構造物に ASR が生じた場合を想定すると、橋軸方向に導入されるプレストレス力によってひび割れは橋軸方向に進展する。この場合、橋軸方向(ひび割れ平行方向)の力学特性の低下は小さいが、ひび割れ直交方向の力学特性が著しく低下すると考えられている。現在、Hansen ら⁹⁾や Anca ら⁷⁾の ASR 膨張したコンクリートの実験データが公表されているが、限定的であり、力学特性低下の異方性のメカニズムを議論するだけの実験データは得られていないのが現状である。

上述の expansion transfer の発生メカニズムと力学特性の異方性のメカニズムについて、内部のひび割れ情報が重要であることは想像に難くない。したがって、骨材内部およびモルタル中のひび割れ情報(幅、密度、角度など)から定量的な指標を模索することで、これらの膨張異方性に関する課題を解決できる可能性がある。すなわち、コンクリート内部のひび割れ情報を如何に抽出するかが重要となる。今後、実験データを拡充して拘束下における膨張の異方性、ひび割れの発生領域(骨材、セメントペースト)、分布、密度、方向などのひび割れ情報と物性の異方性の相互の関係を解明することが望まれる。

3. 内部膨張反応の促進試験方法に関する検討

内部膨張反応(ISR)によるリスクが国内外で注目されている中、未だ統一された試験および評価方法は無い。そこで、WG3 では、ISR のうち DEF に焦点を当て、DEF のメカニズムの理解やリスク評価のための試験法や各種分析手法を基にした評価・診断方法について検討を行った。まず、DEF に関する国内外の研究における促進試験に関する文献調査を行うとともに、DEF 促進試験方法を提案し、共通試験を開始した。

3.1 DEF 促進試験方法

フランスの LCPC (その後 IFSTTAR, 現・Université Gustave Eiffel) は、コンクリート試験体の膨張試験方法として、LPC Test method No.66 を提案している⁹⁾。実配合のコンクリートで作製した試験体を、実環境を模擬して高温養生を行った後、「20°C 水中で 7 日間、38°C

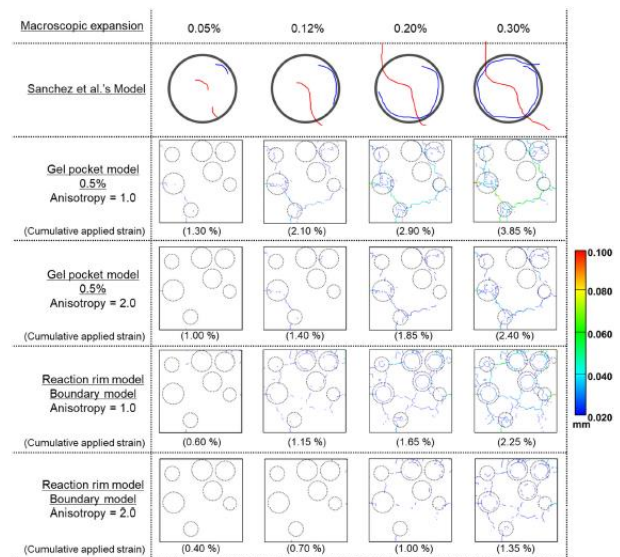


図-2 各膨張相モデルによるひび割れ進展プロセスの変化と実際のひび割れとの対応⁸⁾

RH30%で7日間」を2サイクル行った後、20°C の水中へ少なくとも12ヶ月浸漬する。なお、ここでの高温養生は、蒸気養生またはマスコンクリートで生じる温度条件を想定しているもので、具体的な温度や時間は定められていない。

LPC Test method No.66 の提案は、Duggan らの検討¹⁰⁾および Pavoine らの検討^{11), 12)}に基づくものである。Duggan らの方法は「Duggan test」と呼ばれている。3×3×14 inch のプリズム試験体を作製し、2時間の前養生を行った後、促進養生(85°C, 4時間)を行う。その後、プリズム供試体から直径 22mm×高さ 50±5mm のコアを採取し、長さ変化を測定する。3日間の水中養生を行い、82°C と 21°C の温冷繰返しを2回与えた後に蒸留水について長さ変化を測定する。温冷繰返しは、試験体にマイクロクラックを生じさせるために行われ、これによりコンクリート中への水の供給が容易になることから、DEF が促進されると考えられている。文献¹⁰⁾の中で、水セメント比(W/C)が0.40の条件でセメントの種類、骨材の種類、SO₃/Al₂O₃比を変化させて試験が行われており、SO₃/Al₂O₃比が1.0付近で膨張量が最大となることが報告されている。

また、Pavoine ら^{11), 12)}は、Duggan testなどを参考に検討を加え、LPC Test method No.66の方法を提案するに至っている。乾湿繰返しは、局所的にエトリンガイトの飽和度を上昇させる効果と、マイクロクラックの発生またはクラック幅を大きくし、水分移動を容易にする効果を持ち、これらにより DEF が促進されると考えられている。文献¹¹⁾では、90°C・10時間の加熱養生を行った場合に対し、その後の養生方法として、乾湿繰返し開始までの時間、水中浸漬期間、乾湿繰返しサイクルの周期、回

数、乾燥温度、浸漬溶液の種類をパラメータとし、タグチメソッドで最適化実験を行っている。その結果、No.66の方法が提案されている。また、溶液の種類（水道水、飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）の役割は副次的であること等についても報告されている。また、文献¹²⁾では上記の提案された方法を用いて、橋梁に用いられるコンクリートと、プレキャスト部材用のコンクリートを対象に検証実験を行っている。その結果、橋梁用コンクリートについては、実部材と同様の温度履歴（最高約 80°C ）を与えたところ、ある配合（ $\text{W/C}=0.47$ 、 $\text{DEF Index}=0.88$ 、 $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3=0.92$ ）では、材齢 170 日で約 0.10%の膨張が生じ、別の配合（ $\text{W/C}=0.54$ 、 $\text{DEF Index}=1.07$ 、 $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3=1.03$ ）では、材齢 130 日で約 1.5%の膨張が生じている。一方、プレキャストコンクリートでは、 $80^\circ\text{C} \cdot 1$ 時間の温度履歴を与えた試験体で試験を行ったところ、膨張は生じなかった（最大膨張量約 0.01~0.02%）としている。この原因として、最高温度の継続時間が短かったことを挙げている。

これらの他に、Paris ら¹³⁾は、(a) 前置き（ 23°C ）4 時間の後、 95°C 、 $\text{RH}95\%$ で 12 時間加熱した後に飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液に浸漬する方法、(b) 加熱時間を 36 時間にする方法、(c) 前置きを 1 時間に短縮するが、 85°C 加熱する工程を追加する方法の 3 つの方法について比較を行っている。その結果、(b)の方法が最もモルタル中の DEF による損傷の開始とその程度を加速させることを実験的に示している。

海外では元来、セメントの DEF index あるいは $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ が高い条件にあり、高温養生後の温冷繰返し、または、乾湿繰返しで促進しているのに対し、国内では、 K_2SO_4 の添加と高温養生の組合せが主である。両者とも、DEF は生じているが、モルタルあるいはコンクリートの内部で生じている物理的・化学的現象が異なる可能性があるとともに、半経験的手法で行われているのが現状である。また、単に膨張率だけで評価してよいのか、さらに、反応メカニズムを理解したりモデリングしたりする上で必要なデータが促進試験で本当に得られるのか、等についてはさらなる研究が必要である。

3.2 共通試験

DEF の促進試験には、以下のように二つの意義があると考えられる。一つは、使用する材料、配（調）合、養生方法等の条件下 DEF が生じる可能性があるかどうかを判定し、DEF の可能性がある場合には抑制対策を検討するためである。もう一つは、DEF 膨張の予測および評価を高度化・高精度化するために必要となるモデルの開発に資する情報を取得するためである。前節に示したような主に海外で用いられている高温養生後の温冷繰返し、あるいは、乾湿繰返しを行う促進方法と、主に国内で用いられている K_2SO_4 添加の方法とを直接比較した事例は

ほとんど無い。そこで、国内でよく用いられる K_2SO_4 の添加により促進する A 法（水中保管）と、IFSTTAR の方法（LPC Test method No.66）を基に作成した B 法（温冷繰返し後、水中保管）の試験要領を定め、複数の機関で試験を実施する共通試験を行った。配（調）合の条件は、 $\text{W/C}=0.50$ （早強ポルトランドセメント使用）、 $\text{W}=175 \text{ kg/m}^3$ とした。 K_2SO_4 の添加量（または添加率）の設定方法については、複数の意見が出されたが、今回は、 SO_3 添加量として、0%、1%、2%の 3 通り（セメント質量に対する比率）とした。型枠を取り外すまでの加熱養生（もしくは蒸気養生）の条件として、前置き 4 時間、昇温・降温速度 20°C/h 、最高温度 $90^\circ\text{C} \cdot 12$ 時間とした。加熱用の装置（プログラム式恒温器など）があれば、その他は特殊な機器が無くても、コンクリート関係の一般的な実験器具で実施することができる。結果は、別途、報告予定である。

4. DEF 診断の留意点とひび割れの定量的評価

4.1 他の劣化現象に留意した DEF の診断

WG3 においては、内部膨張の反応の診断の留意点についても取りまとめた。DEF に着目すると、DEF の診断において、外観の劣化現象が類似する ASR や、微視的な特徴が類似する他の劣化現象（外部硫酸塩劣化、骨材の乾燥収縮、凍害）と見分けることが重要である¹⁴⁾。

DEF を生じたコンクリートを偏光顕微鏡や電子顕微鏡で観察すると、骨材周囲に「ギャップ」が認められる特徴がある（写真-1）¹⁵⁾。これは、エトリンガイトがペースト中で成長し、ペーストが膨張するためと考えられており^{16) 17)}、多くの場合はギャップ内にエトリンガイトの生成を伴う。ただし、ギャップの観察において、拘束条件下では DEF によるギャップ幅が小さくなり、観察が難しくなるため注意が必要である¹⁸⁾。

ASR では、骨材粒子から周囲のペーストまで伸びるひび割れや ASR ゲルなどが観察される（写真-2）¹⁹⁾。ASR と DEF は、それぞれ単独で生じるだけではなく、相互に化学的影響を及ぼし、複合劣化を生じることが報告され

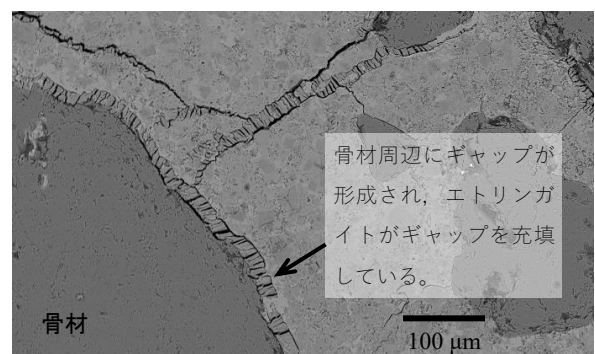


写真-1 DEF 膨張による骨材周囲のギャップ¹⁵⁾

ている²⁰⁾。現状として、ASR と DEF を明確に区別することは容易ではないが、前述のとおり、DEF として骨材周囲のギャップとエトリングایت、ASR として骨材内部からペーストに進展するひび割れや ASR ゲルに着目し、ひび割れの連続性や生成物の充填状況を詳しく観察することが重要である。また、コアの膨張試験により、DEF と ASR の潜在性を区別する手法が提案されており²¹⁾、観察と組み合わせる用いることが望ましい。

外部硫酸塩劣化、骨材の乾燥収縮、凍害においても DEF との類似点が報告されている。外部硫酸塩劣化においては、硫酸イオンの浸透状況や、エトリングایت以外の共存物質（二水石膏など）を捉えることで、DEF と区別できる¹⁴⁾。粘土鉱物を含む骨材では、骨材粒子の周囲にひび割れを生じる場合があるため、骨材種を区別して DEF と見分ける必要がある²²⁾。「水」の作用に関わる凍害では、溶液を介して生成したエトリングایتが気泡などに普遍的に認められるが、骨材周囲のギャップの有無を慎重に観察することで、DEF と区別できる¹⁹⁾。

4.2 ひび割れの定量的評価

ひび割れの観察結果から、ASR による損傷を受けたコンクリートの劣化状態を半定量的に評価する手法として、DRI (Damage Rating Index) 法が提案されている²³⁾。DRI 法では、コンクリートから切り出した平板状試料の表面にグリッド線を引き、各グリッド内で表-2 に例示した特徴をカウントして、重み係数を掛けて合算する²⁴⁾。算出した DRI 値でコンクリートの劣化度が評価される。なお、DRI 法で観察する岩石学的特徴や重み係数は研究者によって異なり、現状では DRI 値の算出過程は統一されていない。

DRI 法のように「観察」によりひび割れを定量的に捉えたデータは、劣化の「解析」に有用となる可能性がある。ここで、ひび割れを定量的に評価する方法は、デジタル技術や AI の進歩を含めて、様々な方法が報告されている。具体的には、コンクリート構造物、試験体等の撮影画像を加工せずに解析する手法、研磨加工を行ってから撮影する手法、DRI のようにグリッド線を描画して観察する手法、試験体に蛍光染料を含んだ樹脂を含浸させてから加工する手法、撮影面にランダムなドット模様を描いてデジタル画像相関法（DIC 法）により評価する手法がある。

無加工画像による技術では、デジタル画像からウェーブレット変換を用いた画像解析によってひび割れを抽出し、コンクリート構造物のひび割れ図を半自動的に描画して、ひび割れ長さのヒストグラム、ひび割れ総延長、平均ひび割れ幅、ひび割れ密度を自動で算出する技術が提案されている²⁵⁾。今後、このような最新技術が、コンクリートの劣化解析に応用されることが期待される。

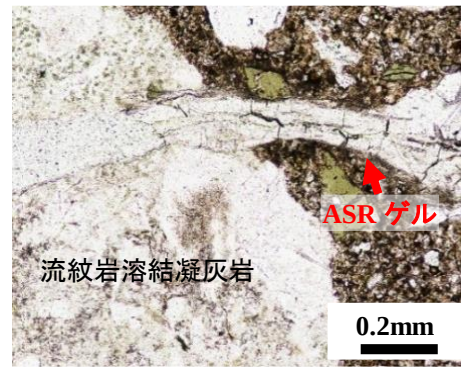


写真-2 ASR によるひび割れ¹⁹⁾

表-2 DRI 法により観察する特徴と重み係数の例²⁴⁾

観察する特徴	重み係数
細骨材中のひび割れ	0.25
粗骨材中の貫通ひび割れ	2
粗骨材中の ASR ゲルに充填されたひび割れ	2
割れた粗骨材	3
割れた、もしくは反応痕をもつ骨材片	2
ペースト中のひび割れ	3
ペースト中の ASR ゲルに充填されたひび割れ	3

5. 硫化鉄を含有する骨材を使用したセメント硬化体の内部膨張劣化に関する検討

5.1 劣化の概要

日本ではこれまで大きな問題として取り上げられてはいないが、硫化鉄を含有する骨材をコンクリートに使用することで劣化が生じる可能性が指摘されている。劣化の種類については、硫化鉄の反応によって内部膨張破壊やポップアウトが起こるなどが確認されており、後者については日本でも度々報告されることがある。WG4 では世界で報告されている当該劣化の事例を表-3 のとおり取りまとめた²⁶⁾。表-3 より、構造物を劣化させた硫化鉄の鉱物種は様々であるが、これらの中でも pyrrhotite（磁硫鉄鉱）と pyrite（黄鉄鉱）が劣化を生じさせた事例として多いことがわかった。さらには、pyrite は単相として存在している場合はほとんど無く、多くの場合は pyrrhotite と共存していることがわかった。さらに、ひび割れが発生するような致命的な劣化を生じた事例の多くで pyrrhotite が検出されていることがわかった。これらの結果を総合的に判断すると、硫化鉄の中でも pyrrhotite がコンクリート構造物にひび割れを生じさせるような致命的な劣化に強く影響している可能性が示唆された。

5.2 劣化メカニズムの概要

Pyrrhotite は Fe_{1-x}S の化学式で表される化学量論的には不定形の鉱物であり、化学式中の x は 0~0.125 の範囲を

表 - 3 硫化鉄を含有する骨材をコンクリートに使用した際の実際の劣化事例

文献	発生地	年代	構造	変状	使用された骨材			推定された劣化原因
					岩種	含有硫化鉄	共存鉱物	
Lugg et al. ⁵⁾	イギリス	1900～1950	ブロック	A	硫化鉄鉱滓	Py,Po	—	・骨材の膨張
Moum et al. ⁶⁾	ノルウェー	1959	住宅基礎	A	ミョウバン頁岩	Po	—	・硫酸塩劣化 (thaumasite) ・硫酸劣化
Martna et al. ⁷⁾	スウェーデン	1960～	水力発電所	A,B	頁岩	Po	—	・硫酸劣化
Vasquez et al. ⁸⁾	スペイン	1962～1995	建築物,住宅基礎, 橋梁,ダム	A,B,F	頁岩	Py,Po	石灰岩,千枚岩	・硫酸塩劣化 (ettringite)
Bérard et al. ⁹⁾	カナダ	1975	住宅基礎,橋梁	C,D	頁岩	Po	石灰岩,珪藻土	・gypsumによる膨張
Geiss et al. ¹⁰⁾	U.S.A.	1980～2016	住宅基礎	A,C	—	Po	—	・Poの同定と過去事例との照合
Oberholster et al. ¹¹⁾	南アフリカ	1984	住宅基礎,床スラブ	A,B	粘板岩	Py,Po,Ccp	磁鉄鉱	・硫酸塩劣化 (thaumasite)
Shayan ¹²⁾	オーストラリア	1988	床スラブ	D	頁岩	Py	—	・jarosite,gypsum,halotrichiteによる膨張
Macleod et al. ¹³⁾	スコットランド	1990	橋梁	D,F	輝緑岩	Py,Po	—	・錆 (iron hydroxide) による膨張 ・硫酸塩劣化 (ettringite)
Ayora et al. ¹⁴⁾	スペイン	1998	ダム	A,B,C	片岩	Po	—	・硫酸塩劣化(ettringite) ・gypsum,melanteriteによる膨張
Rodrigues et al. ¹⁾	カナダ	2004～2008	住宅基礎,床スラブ	A,B	斑レイ岩	Py,Po,Ccp,Pn	灰長石,菱鉄鉱	・錆 (iron oxyhydroxide) による膨張 ・硫酸塩劣化 (ettringite, thaumasite)
Dubey et al. ¹⁵⁾	インド	2004	ダム	B,E	片岩	Po	—	・硫酸塩劣化 (ettringite) ・gypsumによる膨張
Tagnit-Hamou et al. ¹⁶⁾	カナダ	2005	住宅基礎,床スラブ	B,C	灰長石	Po	雲母	・錆 (goethite) による膨張 ・硫酸塩劣化 (ettringite, thaumasite)
Schmidt et al. ¹⁷⁾	スイス	2011	ダム	A,E	片岩	Py,Po,Ma	長石,石英,黒雲母,白雲母	・錆 (iron oxide, iron hydroxide) による膨張
Hawkins et al. ¹⁸⁾	アイルランド	2012	床スラブ,舗装	A,B	石灰泥岩	Py	—	・硫酸塩劣化 (ettringite)

変状 : A (膨張変形) , B (巨視ひび割れ) , C (亀甲状ひび割れ) , D (ポップアウト・剥落) , E (錆・錆汁) , F (斑点・変色)

含有硫化鉄 : Py (Pyrite) , Po (Pyrrhotite) , Ccp (Chalcopyrite) , Pn (Pentlandite) , Ma (Marcasite)

取る²⁷⁾。いくつかの研究を参考にすると^{28),29)}、硫化鉄含有骨材がコンクリートの内部膨張を引き起こす原因について、pyriteと比較して反応性の高いpyrrhotiteが酸化されることでgoethite(針鉄鉱)やferrihydrite(水酸化鉄の一種)、limonite(褐鉄鉱)などのFeを含むサビが形成し、この反応により一次的な膨張が生じる。その後、酸化したpyrrhotiteから系内に硫酸イオンがリリースされることでセメントマトリックス中においてettringiteやthaumasiteが析出することで二次的な膨張が生じると整理することができる。

一方で、Schmidtらはダムから採取したコンクリートコアとダムに使用された骨材と類似の骨材を用いたコンクリートサンプルを作製して化学分析を行った結果、骨材に含有する硫化鉱物の80 mass%程度がpyrrhotiteで占めており、pyriteとpyrrhotiteは表面から酸化や変質が生じ、初めに酸化鉄(Fe₂O₃)に変化し、その後、二次的に水酸化鉄(goethite, Fe(OH)₃)に変化していたことを報告している³⁰⁾。加えて、pyrrhotiteやpyriteの酸化により生成されるgoethiteとFe(OH)₃が1:1の割合で生成すると仮定した場合、酸化に伴う硫化鉄含有骨材の最大膨張率は0.07%で骨材に十分ひび割れが生じるレベルの膨張率であることを理由として、硫化鉄含有骨材を使用したコンクリートの内部膨張の主要因は硫化鉱物の体積膨張

であるとしている。加えて、ettringiteの内部膨張への影響については不明な点が残されているとしている。

5.3 硫化鉄含有骨材の潜在的风险評価手法

Rodriguesらは、硫化鉄含有骨材をコンクリートに使用した際の安全性を確認する試験を提案している^{31),32)}。この試験ではまずフェーズ1として骨材に含まれる硫黄の量や硫化鉱物の含有比率を評価する。そして骨材に含まれる総硫黄量が1 mass%を越える場合には排除し、0.1 mass%未満の場合は安全と判断する。ここで、総硫黄量が0.1 mass%以上で1 mass%未満の場合にはフェーズ2の試験に移行する。

フェーズ2では骨材をカラムに封入し、酸素消費量を測定する。そして酸素消費量が5.0%未満の場合には安全と判断し、5.0%以上の場合にはフェーズ3の試験に移行する。

フェーズ3の試験は第1段階と第2段階に分かれている。第1段階の試験はアルカリシリカ反応(ASR)と硫化鉄骨材の酸化反応に着目し、酸化剤を用いた酸化環境においてモルタルバーを90日間曝露する。そして、第1段階の試験において0.1%を超える膨張が観察された場合には、ASRあるいは硫化鉄骨材の酸化に起因する内部膨張が生じたと考え有害な骨材と判定する。第1段階で0.1%以下の場合には第2段階の試験に移行する。

表－4 EDS で取得した硫化鉄およびその近傍の化学組成 (wt%)

Spot	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	Cl	Total
E1*	0.12	0.00	0.01	59.06	0.00	0.00	0.69	0.13	0.10	36.39	0.01	0.08	96.58
E2	0.34	0.00	0.03	63.68	0.01	0.03	12.20	0.71	0.02	2.91	0.00	2.01	79.93
E3	7.53	0.15	14.04	4.94	0.00	0.18	39.65	0.48	1.36	1.36	0.00	8.00	69.69
E4	1.42	0.28	13.90	2.21	0.04	0.15	40.15	0.18	0.65	0.65	0.15	10.43	59.78

*E1 は、酸化していない金属として、元素の質量濃度を示した。

＜鉱物ごとに理論値に基準化した組成式＞

E1 : pyrrhotite $\text{Fe}_{0.93}\text{S}_{1.00}$

E3 : friedel's salt $(\text{Ca}_{3.35}, \text{Na}_{0.05})_{3.40}(\text{Al}_{1.30}, \text{Si}_{0.59}, \text{Fe}_{0.29})_{2.19}[(2\text{Cl})_{0.53}, (\text{SO}_4)_{0.08}, (2\text{OH})_{0.39}]_{1.00} \text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

E4 : friedel's salt $(\text{Ca}_{4.08}, \text{Na}_{0.02})_{4.10}(\text{Al}_{1.56}, \text{Si}_{0.13}, \text{Fe}_{0.16})_{1.85}[(2\text{Cl})_{0.84}, (\text{SO}_4)_{0.05}, (2\text{OH})_{0.11}]_{1.00} \text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

第2段階では ettringite や thaumasite の析出に着目し、これらの水和物が析出しやすいとされる低温・高湿度環境にモルタルバーを移して 90 日間曝露する。ここで、第二段階に移行して膨張が進行しなければコンクリート用骨材として利用できるが、内部膨張がより進行した場合には、thaumasite や ettringite の析出による内部膨張が生じたと判断され、骨材としての使用は不可となる。

5.4 潜在的リスク評価手法の妥当性の検証

WG4 では硫化鉄含有骨材を使用したセメント硬化体の内部膨張劣化の詳細なメカニズムの解明と評価手法の妥当性を検証する目的のもと 5.3 で紹介したモルタルバーによる試験を実施した。この試験により以下の結果が得られた。

- 1) モルタルバーの外観の観察から、モルタル表面においてポップアウトが認められた。さらには、表面から深さ 5 mm 程度までに存在していた pyrrhotite は酸化していた。
- 2) SEM-EDS により試験が終了したモルタル内部の元素組成を観察した結果、ひび割れが生じている劣化部において ettringite や thaumasite の生成は認められなかった（表－4）。
- 3) SEM-EDS により試験が終了したモルタル内部の元素マッピングを行った結果、モルタル内部の硫酸イオンが系外に溶出していることがわかった。この理由については、酸化を促進させる際に使用した次亜塩素酸ナトリウムの影響により、系内では friedel's salt が安定したため硫酸イオンが液相に溶解し、最終的に系外に溶出した可能性が考えられた。すなわち、本試験では ettringite や thaumasite の生成による二次的な膨張を評価することは難しい可能性が示唆された。

6. おわりに

本研究委員会では、ISR に共通する膨張劣化について、その根源となる微視的機構を見つめ直すとともに、劣化

構造物の性能評価の観点で必要な基盤技術について整理を行い、ISR リスク評価法のあるべき姿を議論した。ISR の微視的機構に関しては未だ不明な点が多いが、その結果として発生する（微細）ひび割れをどのように取り扱うかが観察・解析いずれの観点でも極めて重要になることが改めて認識された。本研究委員会の成果として、具体的なリスク評価法の提示にまでは至らなかったが、そのために必要な要素技術や技術体系の一端は示すことができたと考えている。現状では、観察（特に材料系）と解析（構造系）には大きな隔たりがあり、このギャップを埋めることが、構造物の劣化診断から性能評価までを一貫通貫で実施する上で最も重要な点である。そのためには材料および構造の技術者・研究者が相互理解することが重要であり、本研究委員会で両者の委員が積極的に活動できたことは今後の目標に向けた第一歩を踏み出したものと考えている。

なお、本研究委員会の活動成果は報告書に取りまとめるとともに、コンクリート工学のレビュー論文や Journal of Advanced Concrete Technology に投稿し、対外発表等も積極的に行った。これは、コロナ禍で活動を開始した本研究委員会において、委員会活動の対価を論文発表などで対外的に明示することで、委員のモチベーションを高めることを意図したものである。本研究委員会をきっかけとして、各委員の研究活動および本分野の研究が精力的に進められることを期待したい。

参考文献

- 1) Kawabata, Y., Seignol, J.F., Martin, R.P. and Toutlemonde, F. (2017). “Macroscopic chemo-mechanical modeling of alkali-silica reaction of concrete under stresses.” Construction and Building materials, 137, 234-245.
- 2) Takahashi, Y., Tanaka, Y. and Maekawa, K. (2018). “Computational Life Assessment of ASR-damaged RC Decks by Site-Inspection Data Assimilation.” Journal of

- Advanced Concrete Technology, 16(1), 46-60.
- 3) Lindgård, J., Thomas, M. D.A., Sellevold, E. J., Pedersen, B., Andiç-Çakır, Ö., Justnes, H. and Rønning, T. F.: Alkali-silica reaction (ASR) – performance testing Influence of specimen pre-treatment, exposure conditions and prism size on alkali leaching and prism expansion, Cement and Concrete Research, Vol. 53, pp. 68-90, 2013
 - 4) Multon, S. and Toutlemonde, F.: Effect of applied stresses on alkali-silica reaction-induced expansions, Cement and Concrete Research, Vol. 36, pp. 912-920, 2006
 - 5) Dunant, C. F. and Scrivener, K.: Effects of uniaxial stress on alkali-silica reaction induced expansion of concrete, Cement and Concrete Research, Vol. 42, pp. 567-576, 2012
 - 6) Hansen S.G. and Hoang L.C.: Anisotropic compressive behavior of concrete from slabs damaged by alkali-silica reaction, Construction and Building Materials, Vol.267, 120377, 2021
 - 7) Anca C.F., Frank J.V. : Mechanical Properties of Alkali-Silica Reaction-Affected Concrete, ACI Materials Journal, Vol.119-M21, pp.251-262, 2021
 - 8) Miura, T., Multon, S. and Kawabata Y.: Influence of the distribution of expansive sites in aggregates on microscopic damage caused by alkali-silica reaction: Insights into the mechanical origin of expansion, Cement and Concrete Research, Vol.142, 106355, 2021
 - 9) LCPC: LPC Test method No.66; Reactivity of a concrete mix design with respect to delayed ettringite formation - Performance testing, 2017 (in French)
 - 10) Grabowski, E., Czamecki, B., Gillott, J. E., Duggan, C. R. and Scott, J. F.: Rapid test of concrete expansivity due to internal sulfate attack, ACI Materials Journal, Vol.89, pp.469-480, 1992
 - 11) Pavoine, A., Divet, L., Fenouillet, S.: A concrete performance test for delayed ettringite formation: Part I optimization, Cement and Concrete Research, Vol.36, pp.2138-2143, 2006
 - 12) Pavoine, A., Divet, L., Fenouillet, S.: A concrete performance test for delayed ettringite formation: Part II validation, Cement and Concrete Research, Vol.36, pp.2144-2151, 2006
 - 13) Jerry M. Paris et al.: A Novel Test Method for the Determination of Delayed Ettringite Formation in Mass Concrete, Advances in Civil Engineering Materials, Vol.11, No.1, 2022
 - 14) 吉田夏樹, 安藤陽子, 佐藤賢之介, 扇嘉史, 川端雄一郎: 遅延エトリンサイト生成 (DEF) の診断-DEFの微視的特徴と観察において留意すべき点-, コンクリート工学, Vol.61, No.3, pp.273-282, 2023.3
 - 15) 吉田夏樹: エトリンサイトの遅延生成 (DEF) によるコンクリートの劣化現象, GBRC, Vol.46, No.1, pp.31-40, 2021
 - 16) Taylor, H.F.W., Famy, C. and Scrivener, K.L.: Delayed Ettringite Formation, Cement and Concrete Research, Vol.31, pp.683-693, 2001
 - 17) Famy, C.: Expansion of Heat-Cured Mortars, Ph.D Thesis, University of London, 1999
 - 18) Kawabata, Y. et al.: The Influence of Restraint on the Expansion of Concrete due to Delayed Ettringite Formation, Cement and Concrete Composites, Vol. 121, 104062, 2021
 - 19) 安藤陽子, 広野真一, 片山哲哉, 鳥居和之: コンクリート劣化組織におけるエトリンサイトの生成場と形態の顕微鏡観察, セメント・コンクリート論文集, Vol.72, pp.370-377, 2019
 - 20) Shimada, Y. et al.: Chemical Path of Ettringite Formation in Heat-Cured Mortar and Its Relationship to Expansion: A Literature Review, Portland Cement Association, 2005
 - 21) Thomas, M. et al.: Diagnosing Delayed Ettringite Formation in Concrete Structures, Cement and Concrete Research, Vol.38, pp.841-847, 2008
 - 22) Poole, A.B. and Sims, I.: Concrete Petrography 2nd Edition, CRC Press, 2016
 - 23) Champagne, M.: Applying the Damage Rating Index for the spatial damage assessment in concrete specimens affected by alkali-silica reaction, Ph.D thesis, Laval university, 2020
 - 24) Sanchez, L.F.M.: Contribution to the assessment of damage in aging concrete infrastructures affected by alkali-aggregate reaction, PhD thesis, Laval university, 2014
 - 25) 堀口賢一, 本澤昌美, 野村儒生: AIと画像解析を用いたコンクリートのひび割れの自動検出・定量評価技術, 計測と制御, Vol.60, pp.796-800, 2021
 - 26) 宮本慎太郎, 安藤陽子, 川端雄一郎, 関友則, 吉田夏樹: 骨材に含まれる硫化鉄がコンクリートの膨張劣化に及ぼす影響, コンクリート工学, Vol.59, No.10, pp.894-900, 2021
 - 27) N. Belzile, A review on pyrrhotite oxidation, Journal of Geochemical Exploration, Vol.84, pp.65-76, 2004
 - 28) A. Rodrigues, J. Duchesne, B. Fournier, B. Durand, P. Rivard, M. Shehata, Mineralogical and chemical assessment of concrete damaged by the oxidation of sulfide-bearing aggregates: Importance of thaumasite

- formation on reaction mechanisms, *Cement and Concrete Research*, Vol.42, pp.1336-1347, 2012
- 29) A. Tagnit-Hamou, M. Saric-Coric, P. Rivard, Internal deterioration of concrete by the oxidation of pyrrhotite aggregates, *Cement and Concrete Research*, Vol.35, pp.99-107, 2005
- 30) T. Schmidt, A. Leemann, E. Gallucci, K. Scrivener, Physical and Microstructural Aspects of Iron Sulfide Degradation in Concrete, *Cement and Concrete Research*, Vol.41, pp.263-269, 2011
- 31) A. Rodrigues, J. Duchesne, B. Fournier, A new accelerated mortar bar test to assess the potential deleterious effect of sulfide-bearing aggregate in concrete, *Cement and Concrete Research*, Vol.73, pp.96-110, 2015
- 32) A. Rodrigues, J. Duchesne, B. Fournier, B. Durand, M. H. Shehata, P. Rivard, Evaluation Protocol for Concrete Aggregates Containing Iron Sulfide Minerals, *ACI Materials Journal*, Vol.113, No.3, pp.349-359, 2015