

論文 遅延膨張性の反応性骨材を使用したプレテンション方式 PC ホロー桁に生じた劣化組織の特徴

安藤 陽子*1・江良 和徳*2・高垣内 仁志*3・宮村 義之*4

要旨：供用後 30 年以上が経過したプレテンション方式 PC ホロー桁下面に多数のひび割れが認められた。蒸気養生が施されていることから DEF が疑われていたが、偏光顕微鏡観察および電子顕微鏡観察の結果、劣化原因は粗骨材の花崗岩カタクレサイトと細骨材に含まれるチャートに主として生じた ASR であることが判明した。本研究では、遅延膨張性の反応性鉱物を含む骨材を使用し劣化を生じたコンクリートにおいて、DEF に類似する劣化組織が認められた要因を岩石学的アプローチから考察した。また、高密度にひび割れを生成していたチャートについて、カルセドニーに含まれる反応性鉱物をラマン分析により検証した。

キーワード：DEF, ASR, 偏光顕微鏡観察, 電子顕微鏡観察, カルセドニー, チャート, 遅延膨張性

1. はじめに

土木工事における生産性向上を図るため、工場製品として製造したプレキャストコンクリート部材を現場で組み立てる工法が多く用いられている。プレキャストコンクリートは、強度発現および早期脱型を図るため、蒸気養生を用いて製造されるが、その際の温度管理が適切でないでエトリングaitの遅延生成による膨張・劣化(DEF)を生じる恐れがある。DEF は「マスコンクリートのひび割れ制御指針」¹⁾にひび割れ照査方法が提示され、近年、国内での関心が高まり始めた。この中で既存コンクリートを用いた劣化組織の判定手法として、電子顕微鏡を用いた反射電子像によるひび割れの観察が挙げられている。しかし、蒸気養生が施されているコンクリートであってもアルカリ骨材反応(ASR)によって劣化が生じている場合が多く、微視的視野を観察する電子顕微鏡観察だけでは、ASR の発生を見逃す恐れがある²⁾。

ASR は DEF 同様に実際のコンクリートに継続的に膨張を生じる原因として考えられ、実構造物における外観のひび割れの発生形態も類似している。ASR は 1970 年代から多くの研究がなされ³⁾、1984 年の「土木工事に係わるコンクリート用骨材の取り扱いについて」⁴⁾で ASR 抑制対策が通達された。その後改定を重ね、2002 年に「アルカリ骨材反応抑制対策」⁴⁾では、①コンクリート中のアルカリ総量の抑制(3.0kg/m³以下)、②混和材あるいは混合セメントの使用、③化学法あるいはモルタルバー法で無害と判定された骨材の使用、とされた。この中で③が多く用いられているが、遅延膨張性の ASR 反応性鉱物を含む骨材などが、無害として使用される場合がある。そのため、無害とされた骨材を使用した構造物で劣化が生じた場合に、ASR の可能性が排除され、さらに蒸気養

生が施されているという観点から、DEF が疑われ、電子顕微鏡観察あるいは粉末 X 線回折だけでエトリングaitを同定しようとする傾向が認められる。

偏光顕微鏡下で ASR は、使用骨材の岩石および反応性鉱物を同定するとともに、骨材からひび割れがセメントペーストへ進展していることを直接確認することができる。一方、DEF は、実際に膨張を生じるときのエトリングaitは電子顕微鏡でも観察不可能なゲル状物質であり⁵⁾、実際に組織観察で認められるエトリングaitは、セメントペーストの膨張により生成した骨材とセメントペースト界面の隙間およびセメントペーストのひび割れ内に溶解・析出したものという意見が優勢である⁶⁾。DEF の判定は、DEF による劣化が生じた後の状態としてエトリングaitが充填した骨材周囲の等間隔の隙間と、セメントペースト中の網目状のひびわれを偏光顕微鏡および電子顕微鏡観察で確認することで、初めて DEF が起きた可能性があることが分かる²⁾。

そこで、本研究では、「無害」と認識された骨材を使用し蒸気養生が施されたコンクリートにおいて、DEF が疑われた実構造物から採取したコアについて、偏光顕微鏡観察および SEM 観察・EDS 分析による岩石学的手法を用いて、劣化原因を推定した。また、電子顕微鏡観察あるいは粉末 X 線回折だけで DEF と誤認されやすい組織が認められた要因を、骨材の反応性およびひび割れの発生形態の特徴から考察した。

2. 調査概要

2.1 調査対象試料

三重県伊賀市の佐那具橋(1987 年竣工)のプレテンション方式 PC ホロー桁橋(PC 上部工)の桁下面において、

*1 (株) 太平洋コンサルタント ソリューション技術部 博士(工学) (正会員)

*2 (一社) コンクリートメンテナンス協会 博士(工学) (正会員)

*3 (一社) 三重県建設資材試験センター 専務理事 修士(工学) (正会員)

*4 (一社) 三重県建設資材試験センター 構造物調査室 室長

主として橋軸方向に卓越したひび割れが多数認められた。ひび割れは3 径間ある上部工のいずれの桁においても認められ、ひび割れ幅は最大で3mm を超えるものもあり、構造物の耐久性能に多大な影響を与える変状であると判断された（写真－1）。中性化試験の結果、コンクリートの中性化は一切生じておらず、塩害に関しても、立地条件が海岸線から遠いため飛来塩分の影響はなく、凍結防止剤の散布は僅かであったことから、PC 鋼材腐食に伴うひび割れの可能性は低い。試料には、PC ホロー桁下面から採取したコンクリートコアを用いた。なお、設計基準強度 50N/mm^2 に対し、コアの圧縮強度は 55N/mm^2 であった。

2.2 試験方法

(1) 実体顕微鏡観察

コンクリートコアを切断後、マクロ的なひび割れの発生状況の観察および生成物の有無のスクリーニング的な

確認を実体顕微鏡下で行なった。

(2) 偏光顕微鏡観察

試料より薄片試料を作製し、骨材の岩種、ひび割れの形態および生成物の発生状況などについて偏光顕微鏡観察を行った。

(3) SEM 観察・EDS 分析

偏光顕微鏡下で確認された膨張原因の可能性のある生成物の確認、および微細なひび割れの有無の確認を行うため、同一の鏡面研磨薄片を用いて電子顕微鏡（SEM）下で観察を行った。化学成分の確認には電子顕微鏡に付属のエネルギー分散型スペクトル検出装置（EDS）にて定性分析を行った。

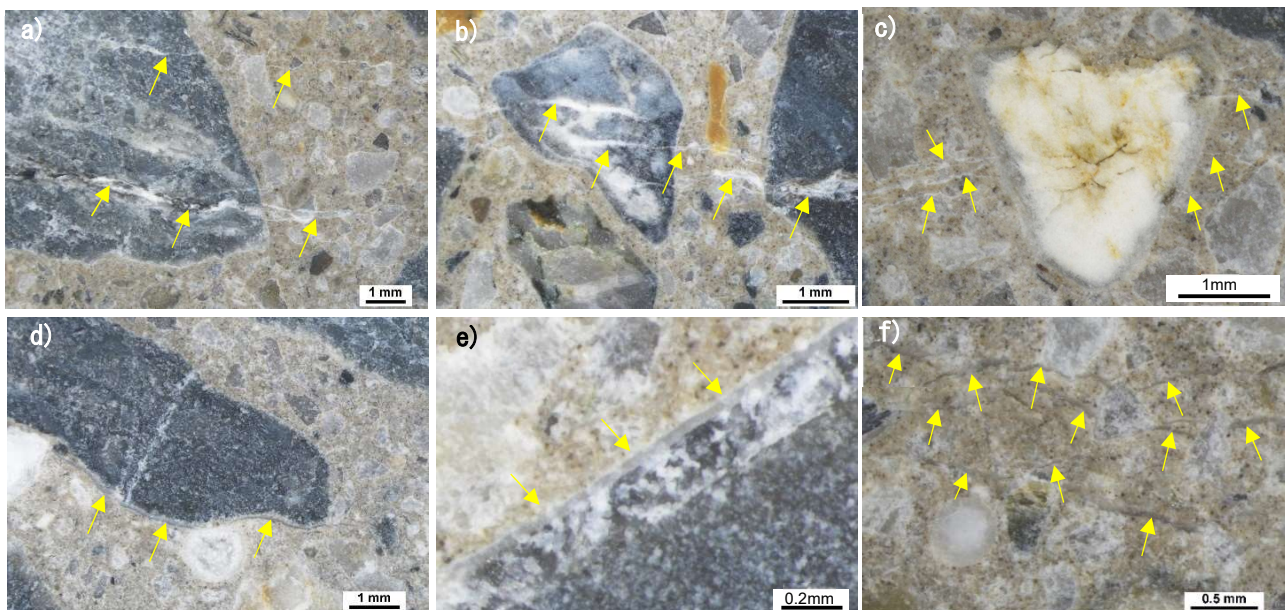
3. 試験結果

3.1 実体顕微鏡観察

実体顕微鏡写真を写真－2 に示す。実体顕微鏡下に



写真－1 佐那具橋桁下面の劣化状況



写真－2 切断面におけるひび割れの発生状況（実体顕微鏡写真）

a) 粗骨材を貫通するひび割れ（矢印）、b) 細骨材（左）と粗骨材（右）を貫通するひび割れ（矢印）、c) 細骨材を貫通する多数のひび割れ（矢印）、d) e) 骨材界面を縁取る白色生成物（矢印）を伴うひび割れ、f) セメントペースト中の多数のひび割れ（矢印）

においてコア切断面には、粗骨材と細骨材を貫通するひび割れが、橋軸方向に平行に進展している状態が認められた。セメントペーストと骨材の界面にはひび割れが認められ、セメントペースト中には、実体顕微鏡下でも確認できる橋軸方向に平行な多数のひび割れが認められた。いずれの内部にも半透明な白色生成物が充填していた。

3.2 偏光顕微鏡観察

偏光顕微鏡写真を写真-3 に示す。偏光顕微鏡観察の結果、粗骨材は花崗岩を起源とするカタクレサイトの碎石であった。カタクレサイトは地下浅所の低温低圧下で脆性破壊を生じた断層岩で、固結性を保持したまま、機械的な破碎を受け、再結晶を伴わない組織を示すことで特徴づけられる。なお、石英や長石などの碎屑粒子を主とする砂岩もあるが、粒子の円磨度と淘汰（粒径による分級）が極めて悪く、水流により運搬されて、堆積した粒子からなる砂岩とは異なる。細骨材は、チャート、花崗岩、流紋岩質溶結凝灰岩などの岩片と、石英、斜長石などの結晶破片から構成される砂であった。粗骨材の花崗岩カタクレサイトと細骨材のチャート、流紋岩質溶結凝灰岩に、ASR によるひび割れが骨材からセメントペーストへ進展している状態が認められた。これにより、実体顕微鏡下で認められた骨材粒子を貫通するひび割れが ASR によることが判明した。特に細骨材のチャートからは、チャートを起点とする ASR のひび割れがセメントペースト中に高密度に生成していた。偏光顕微鏡観察の結果、写真-2 d), e), f) に示す骨材界面とセメントペ

ースト中のひび割れは、いずれも骨材粒子から発生した ASR によるひび割れが骨材界面あるいはセメントペースト中に進展したものであった。また、骨材界面とセメントペースト中のひび割れ内を充填する白色生成物は、エトリンサイトと推測される針状結晶であった。ASR の劣化進行度は Katayama⁷⁾ の判定に基づくと、顕著（加速期～劣化期）と判定された。

ASR を生じた骨材に含まれる ASR 反応性鉱物は、いずれも遅延膨張性の隠微晶質石英であった。チャートにはその他に急速膨張性と遅延膨張性の中間的な反応性を示すカルセドニーが含まれていた。偏光顕微鏡下においては、ASR から進展するひび割れ以外の骨材界面を通るひび割れやセメントペースト中の微細なひび割れは確認されなかった。セメントペーストの特徴として、AE 剤による連行気泡は認められず、非常に密実なセメントペーストであった。

3.3 SEM 観察・EDS 分析

電子顕微鏡による反射電子像を写真-4 に示す。ASR によるひび割れ内は、骨材中では ASR ゲルであるが、セメントペーストに進展した部分では針状結晶のエトリンサイトが充填していることが、SEM 観察・EDS 分析により確認された。すなわち、反応性骨材粒子から進展した骨材とセメントペースト界面を通るひび割れ内、およびセメントペースト中のひび割れ内にはエトリンサイトが充填していることが確認された。電子顕微鏡下においても、ASR から進展するひび割れ以外の骨材界面を通るひ

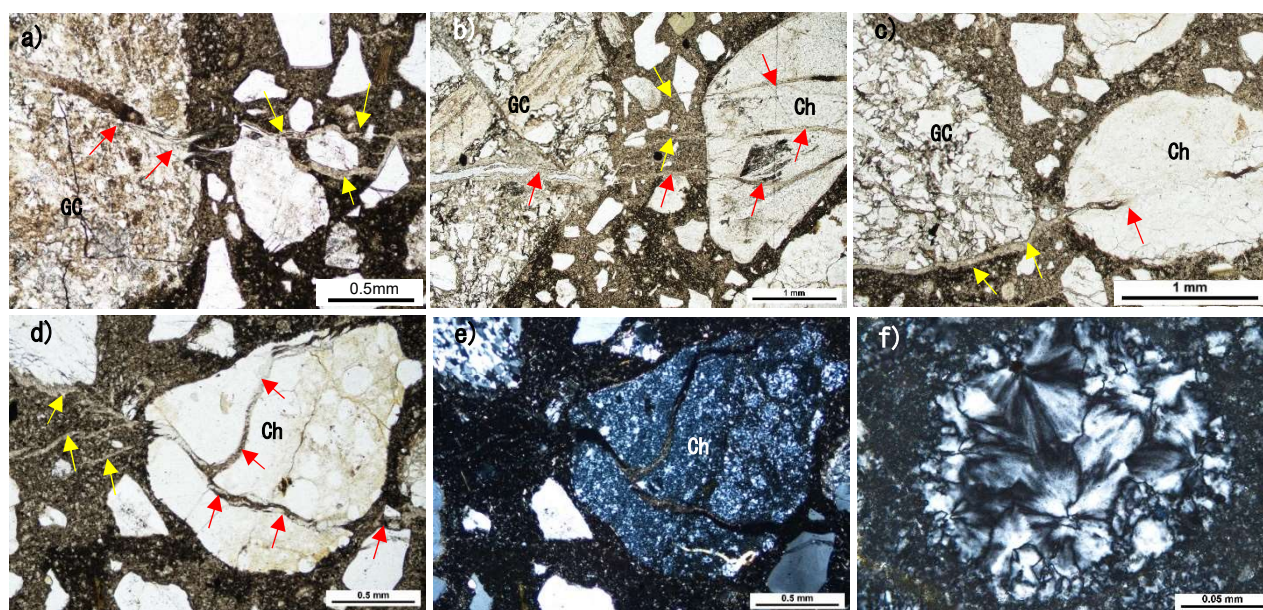


写真-3 偏光顕微鏡写真

写真の左右方向は橋軸方向に対応。a) 花崗岩カタクレサイト (GC) の ASR によるひび割れ (矢印), b) チャート (Ch) から生成した多数の ASR によるひび割れ (矢印), c) チャートの ASR によるひび割れ (矢印) が粗骨材の界面に進展, d) カルセドニーを含むチャートから生成した多数のひび割れ (矢印), e) d) と同視野の直交ニコル, f) チャート中のカルセドニー (直交ニコル)

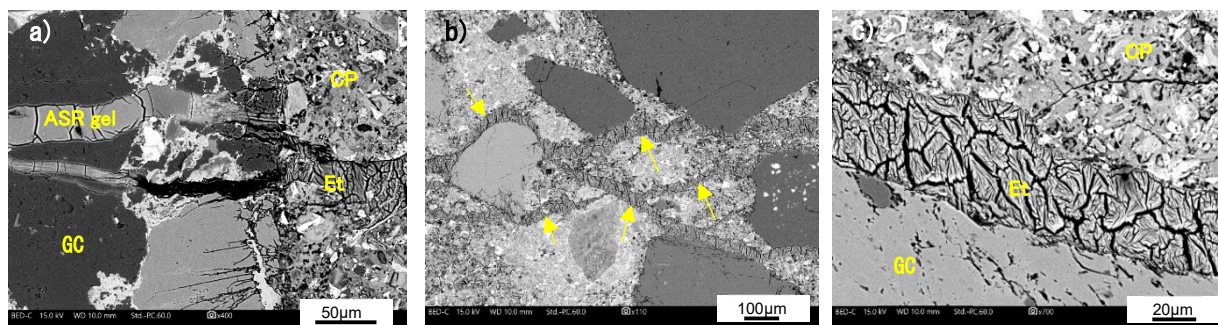


写真-4 反射電子像 (SEM)

- a) 花崗岩カタクレサイト (GC) 骨材内のひび割れを充填する ASR ゲル (ASR gel) とセメントペースト (CP) 中のひび割れ内に生成したエトリンガイト (Et), b) セメントペースト中のひび割れ (矢印) を充填するエトリンガイト, c) 骨材界面を通るひび割れを充填するエトリンガイト

ひび割れやセメントペースト中の微細なひび割れは確認されなかった。したがって、DEF による劣化の可能性は低いと判断された。

4. 劣化原因の推定と検証

4.1 コンクリートの潜在膨張性

顕微鏡観察の結果、PC ホロー桁の劣化は ASR に起因するものであることが判明したが、DEF による潜在膨張性を検証するため、飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液浸漬法 (20℃の飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液に浸漬) による促進膨張試験を行った。また、同様に ASR による潜在膨張性を検証するため、アルカリ溶液浸漬法 (80℃・1N の NaOH 溶液に浸漬)⁸⁾ を実施した。いずれの試験にも $\phi 50\text{mm}$ のコアを用い、それぞれの溶液に 28 日間浸漬した。飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液浸漬法とアルカリ溶液浸漬法による促進膨張試験の結果を合わせて図-1 に示す。アルカリ溶液浸漬法の結果、浸漬期間 21 日での膨張率は 0.17% であった。Katayama を⁹⁾ 参考に促進膨張試験 (アルカリ溶液浸漬法) の結果を評価すると、促進期間 21 日時点の膨張率が 0.1% を超えており、“潜在膨張性あり”と判定された。一方、飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液浸漬法では浸漬期間 28 日でも殆ど膨張は確認されず、促進膨張試験からも DEF による劣化の可能性が低いことが裏付けられた。施工後 30 年を経過し、チャートの ASR によって劣化した構造物から採取したコアにおいて、ASR による残存膨張性を示す報告があるように¹⁰⁾、本試料でもチャートを使用したコンクリートは反応が長期間継続することが示唆された。

4.2 チャートの ASR 反応性鉱物の検証

粗骨材の花崗岩カタクレサイトと細骨材に含まれるチャートからは多数の ASR によるひび割れが生成していたが、写真-3 b) に示すように、チャートから生じるひび割れの方が高密度に形成されていた。花崗岩カタクレサイトとチャートはいずれも ASR 反応性鉱物と

して遅延膨張性の隠微晶質石英が含まれているが、チャートには、急速膨張性と遅延膨張性の中間的な反応性を示すカルセドニーも含まれていた。

チャートによる ASR は東海地方において、多くの事例報告がされており、岩石の大部分が反応性鉱物からなるため、反応性のシリカが十分にあり、アルカリと水が供給されることによって反応が長期間継続することができる¹⁰⁾。チャートは放散虫や珪藻など主に海生生物の骨格の非晶質シリカが堆積したものであり、日本では多くがジュラ紀付加体に分布している。ジュラ紀付加体のものは、地質年代を通じての続成作用において、非晶質シリカ (オパール) が、安定な石英に結晶化しているものの、この石英は未だ結晶性が低い隠微晶質石英であり、コンクリート用骨材として ASR に対して不安定である¹¹⁾。非晶質シリカは隠微晶質石英以外に、カルセドニーにも変化している。カルセドニーは繊維状の微細な石英の集合体であり、本試料では、放散虫化石の骨格がそのまま置き換わった形態でチャート中に存在していた。カルセドニーの微細な繊維状の石英の間隙には非晶質のシリカすなわちオパールが充填されていて反応性が高いという見解¹²⁾の他、カルセドニーは石英であり、結晶水としてではなく、空隙に水を保持しているという見解もある¹³⁾。

そこで、当該コンクリートにおけるチャートの反応性の高さが、カルセドニーにオパールを含有するためであるかを確認するために、ラマン分析を実施した。ラマン分析は鏡面研磨薄片を用いて、写真-3 f) 中のカルセドニーと隠微晶質石英の 2 か所で行った。その結果、カルセドニーと隠微晶質石英から検出されるピーク (図-2) に差は認められず、オパールの存在は確認されなかった。また、両者の結晶性にも差は認められなかった。

水を含んでいた痕跡の空隙を確認するためにも、鏡面研磨薄片を用いて、カルセドニーの部分電子顕微鏡下で観察を行った。その結果、写真-5 に示すようにカル

セドニー周囲の隠微晶質石英からなり粘土鉱物を含む部分にやや空隙が認められるのに対し、カルセドニーの部分は密実であり、水を含んでいた痕跡を示す空隙は確認されなかった。

したがって、偏光顕微鏡の直交ニコルでは、光学的方位の異なる多数の繊維状石英の集合体であることが認識できるが、ラマン分析および電子顕微鏡観察の結果より、本試料のチャートにおけるカルセドニーはオパールを含むものではなく、水の存在を示唆する空隙を含むものでもないことが確認された。また、石英の結晶性も隠微晶質石英と同等であった。一般には、カルセドニーが繊維状の石英のため比表面積が非常に大きく ASR 反応性が高い可能性もあるが、本試料においては、隠微晶質石英とその反応性に違いは示唆されなかった。

4.3 遅延膨張性骨材によるひび割れの発生形態

ASR により膨張を生じるためには、骨材内に ASR ゲルが蓄積され、かつ反力を生じるための反応障壁が必要である。反応障壁は骨材の表面部分の ASR ゲルとセメントペースト中の Ca^{2+} の反応によって生成され、反応リムがそれであるとする見解もある¹⁴⁾。火山岩の安山岩などでは、反応障壁となる反応リムが形成され、反応リムに沿って骨材内にひび割れが生成し、そのひび割れがセメントペーストに進展し膨張圧が開放されるとする見解もある¹⁵⁾。しかし、堆積岩や変成岩では反応リムは必ずしも存在するものではなく、骨材周囲の C-S-H、骨材中の鉱物自体も反応障壁となりうる。主に隠微晶質石英からなり非常に密実堅硬な岩石であるチャートは、反応リムの形成も認められるが、構成鉱物の殆どが反応性鉱物であるとともに、非常に堅硬であるため鉱物自体が反応障壁となることで¹⁶⁾、多数のひび割れを生成した可能性もある。骨材すべてが反応性鉱物ではないが、粗骨材の花崗岩カタクレサイトも花崗岩の石英が破砕された隠微晶質石英を多量に含むため、反応性鉱物自体が反応障壁ともなり、比較的多くのひび割れを形成した可能性がある。

佐那具橋において ASR によるひび割れは、遅延膨張性

の反応性鉱物からなるチャートを主な起点として、PC 鋼材の拘束方向に沿って平行なひび割れが高密度に生成されていた。ひび割れは反応性骨材同士をつないで伝播するほかに、特に高強度コンクリート中では、本試料を含めて相対的に弱い箇所となる骨材とセメントペースト界面の遷移帯を通る傾向が強く、DEF に特徴的な骨材周囲の隙間に類似した組織を形成するケースが多くなると考えられる。

4.4 エトリンガイトの生成要因

骨材からセメントペーストに進展した ASR のひび割れ内には、エトリンガイトが生成、あるいは ASR ゲルを置換して生成しているため、ASR のひび割れを追跡しないと、DEF と見誤りかねない劣化組織であった。また、実際に ASR が DEF と誤認される事例は多い。一般に、エトリンガイトは酸性環境と強アルカリ環境 ($\text{pH} > 13$) では不安定なことが知られており、間隙水中のエトリンガイトの安定領域は $\text{pH} 10.5 \sim 12.5$ の範囲とされている¹⁷⁾。ASR によるひび割れ内にエトリンガイトが生成した要因として、ASR の進行に伴うアルカリの消費により、セメントペースト中の pH が低下し、エトリンガイトの安定領域に入ったことが考えられる。それに加え、密実なセメントペーストであることから、富配合のセメント使用量により、セメントペースト中の SO_3 、 Al_2O_3 量が高いこともエトリンガイトの生成を促進させた可能性がある。さらに、エトリンガイトはその組成 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) に多量の水を必要とするが、ASR により生じた多数のひび割れを通して、外部からの水分浸入が内部まで十分に行われたことも挙げられる。

DEF の診断を行う上で、使用された骨材および ASR 反応性鉱物を同定し、ASR によるひび割れの有無を確認することは必須条件である。そのうえで、ASR 以外の微細なひび割れおよび生成物の生成箇所を把握し、劣化原因を判定することが重要である。

5. まとめ

佐那具橋の PC ホロー桁下面に認められたひび割れの

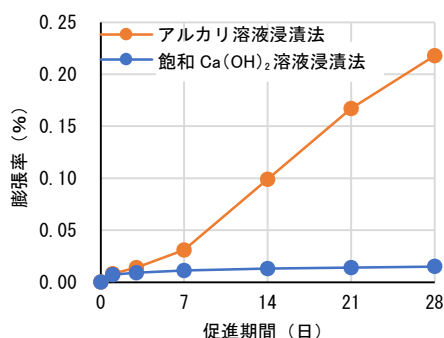


図-1 促進膨張試験結果

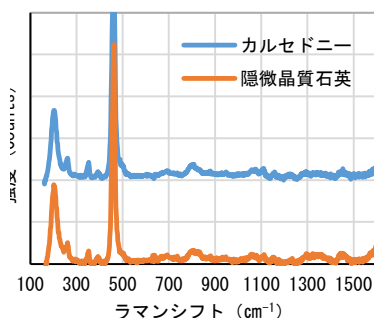


図-2 ラマン分析結果

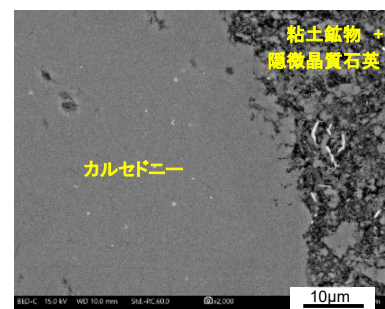


写真-5 カルセドニーの反射電子像

原因について調査を行った結果、以下の結果が得られた。

- (1) ひび割れの劣化原因は、粗骨材の花崗岩カタクレサイトおよび細骨材に含まれるチャートなどによる ASR であった。いずれにも ASR 反応性鉱物として隠微晶質石英が含まれ、チャートにはカルセドニーも含まれていた。
- (2) より多数のひび割れを生成していたチャートについて、カルセドニーの含有鉱物をラマン分析により確認を行った結果、オパールは確認されなかった。また、電子顕微鏡下においては、カルセドニー内に水の存在を示す空隙も確認されなかった。したがって、カルセドニー自体の隠微晶質石英と比較した ASR 反応性の高さは確認できなかった。
- (3) チャートに多数のひび割れを生じた原因は、本試料のものについては、カルセドニーの反応の高さよりも、主に密実堅硬な隠微晶質石英の集合体からなるチャートの反応性鉱物自体が反応障壁となったためと推測された。
- (4) DEF に類似した劣化組織は、チャートから生成した多数の ASR によるひび割れがセメントペースト中に高密度に生成した以外に、骨材とセメントペースト界面の遷移帯を通ったことにより形成されたと考えられる。さらに、これらひび割れを通して水分供給が十分に内部までされることによりエトリングライトが生成したことも要因である。

謝辞：

本稿執筆にあたり、佐那具橋における検討結果の公表をご快諾いただいた伊賀市建設部道路河川課の皆様にお礼申し上げます。また、(株)太平洋コンサルタント 広野真一博士には内容についてともに議論していただき深く感謝します。

参考文献

- 1) 日本コンクリート工学会：マスコンクリートのひび割れ制御指針 2016, 日本コンクリート工学会, 2016
- 2) 安藤陽子ほか：コンクリート劣化組織におけるエトリングラ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, 2019.3
- 3) 榎場重正, 川村満紀, 岡田光芳：アルカリ骨材反応に関する基礎的研究, 材料, Vol.26, No.290, pp.1078-1084, 1977
- 4) 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, pp.45-47, 2008.9
- 5) Taylor, H. F. W., Famy, C., Scrivener, K. L. : Delayed ettringite formation, Cement and Concrete Research, No. 31, pp. 683-693, 2001
- 6) Scrivener, K. L., Guidoum, A., Mathier, V.: Role of cracks in delayed ettringite formation, Proceedings of the International RIREM TC 186-ISA Workshop on International Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation, pp.259-262, 2002
- 7) Katayama, T. et al.: Late-Expansive ASR due to Imported Sand and Local Aggregates in Okinawa Island, Southwestern Japan, Proceedings, 13th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR), Trondheim, Norway, pp.862-873, 2008
- 8) 川端雄一郎, 松下博通：高温蒸気養生を行ったコンクリートにおける DEF 膨張に関する検討, 土木学会論文集 E2(材料・コンクリート構造), Vol.67, No.4, pp.549-563, 2011
- 9) Katayama, T. et al.: Alkali-aggregate reaction under the influence of deicing salts in the Hokuriku district, Japan, Materials Characterization, Vol.53, nos.2-4, pp.105-122, Special Issue 29. Printed version of the Proceedings, 9th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials (EMABM), Trondheim, Norway, 2004
- 10) 岩月栄治, 森野奎二：愛知県の ASR 劣化構造物と反応性骨材に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.1, pp.999-1004, 2008
- 11) 広野真一ほか：我が国の代表的な反応性骨材と ASR の発生に関するデータ整理, コンクリート工学年次論文集, Vol.38, No.1, pp.1035-1040, 2016
- 12) 岩月栄治, 森野奎二：珪質堆積岩のアルカリシリカ反応の膨張挙動と新たな抑制対策珪質堆積岩のアルカリシリカ反応の膨張挙動と新たな抑制対策, 材料, Vol.57, No.10, pp.967-972, 2008
- 13) Pelto, C. R.: A study of chalcedony, American Journal of Science, Vol.254, pp.32-50, 1956
- 14) Ichikawa, T., Miura, M.: Modified model of alkali-silica reaction, Cement and Concrete Research, Vol.37, pp.1291-1297, 2007
- 15) Sanchez, L.F.M.: Contribution to the assessment of damage in aging concrete infrastructures affected by alkali aggregate reaction, Philosophiae Doctor (PhD), Québec, Canada, 2014
- 16) 川端雄一郎, 広野真一, 岩波光保, 加藤絵万：岩石学的観察に基づく ASR による各種反応性骨材の損傷形態と損傷過程の評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.1031-1036, 2011
- 17) Stark, J., Bollmann, K.: Delayed ettringite formation in concrete, Nordic Concrete Reserch - Publications, 23, pp.4-28, 2000