

# 論文 遅延膨張性骨材を使用したコンクリートの内部構造観察による ASR と塩害の複合劣化の損傷評価

屋嘉 俊也\*1・須田 裕哉\*2・富山 潤\*3・比屋根 方新\*4

**要旨：**本研究では塩害とアルカリシリカ反応の複合劣化環境における塩分浸透および鉄筋腐食に及ぼすアルカリシリカ反応の影響を評価することを目的とし、遅延膨張性骨材を使用したコンクリート供試体の膨張量試験、電気泳動試験、電気化学測定を行った。また、フライアッシュの置換や養生方法を変化させ鉄筋の腐食の進行を評価した供試体を対象にアルカリシリカ反応によるゲルの生成やひび割れの状況を走査型電子顕微鏡によって観察した。その結果、養生期間とともに塩分浸透が増加した供試体では反応性骨材に著しいひび割れが見られた。鉄筋を埋設した供試体では、塩分の浸透面よりも鉄筋近傍ほど骨材のひび割れの損傷が顕著であり、アルカリシリカ反応の発生により塩害の進行を促進している可能性が示唆された。

**キーワード：**遅延膨張性骨材, アルカリシリカ反応, 塩害, フライアッシュ, 複合劣化, 走査型電子顕微鏡

## 1. 背景および目的

沖縄県で使用されているコンクリート用細骨材は海砂が用いられている。現在使用されている海砂は微晶質石英や隠微晶質石英などの鉱物を含有しているため、遅延膨張性のアルカリシリカ反応（以下、ASR）を引き起こす可能性が指摘されている<sup>1)</sup>。また年間を通して塩分を多く含む強い風が吹くことに加え、高温多湿なため過酷な塩害環境である沖縄県では、コンクリート内部に塩化物イオンが浸透するだけでなくアルカリ ( $\text{Na}^+$ や $\text{K}^+$ ) や水分も供給されるため、塩害の進行が ASR の発生に影響を及ぼすと指摘されている<sup>2)</sup>。また、ASR の進行によるひび割れの発生はさらなる塩化物イオンや水分、酸素を供給させ、鋼材の腐食を促進させることも想定される。このことから、塩害にさらされる沖縄県のコンクリート構造物は塩害と ASR の複合劣化現象が起きる可能性があるといえる。

これまで筆者らの検討では、非反応性骨材を使用した供試体と比較して、遅延膨張性の ASR を引き起こす骨材を使用した供試体では、電気化学測定による結果から塩分浸透により鉄筋が腐食傾向にあることを示した<sup>3)</sup>。しかしながら、反応性骨材を使用した供試体の腐食傾向が ASR の発生の影響であるかは明確ではなかった。

本研究では海砂を使用した供試体の鉄筋腐食の傾向が ASR の発生により塩害の進行を加速させた結果であるかを検証するため、走査型電子顕微鏡（以下、SEM）を用いて供試体の内部構造の観察によってアルカリシリカ反応による損傷程度を評価することを目的とした。また、ASR の進行に対して有効なフライアッシュを混和し

た供試体の SEM 観察も行い、塩害と ASR の複合劣化におけるフライアッシュの効果も検討した。具体的には、反応性骨材を使用し、等価アルカリ量を  $5.5\text{kg/m}^3$  としたコンクリートにおいて、 $60^\circ\text{C}$  の促進環境下で ASR による膨張を示した供試体に対して SEM により骨材のひび割れ状況および ASR ゲルの元素組成を測定し、損傷程度を評価した。次に、同配合の供試体に対して塩水乾湿繰返し試験を行い、電気化学測定の結果から鉄筋腐食の傾向を示した供試体についても SEM 観察を行い、供試体内部のひび割れに共通した ASR の特徴が示されるのかを調査した。

## 2. 実験概要

### 2.1 供試体概要

#### (1) コンクリートの使用材料および配合

使用材料には普通ポルトランドセメント（密度  $3.16\text{g/cm}^3$ ，アルカリ量 0.48%）、遅延膨張性の ASR を生じる反応性骨材として変成岩や堆積岩が 80%以上を占めている新川沖産海砂（密度  $2.61\text{g/cm}^3$ ，粗粒率 2.44）<sup>4)</sup>、非反応性骨材として本部半島産石灰岩砕砂（ $2.67\text{g/cm}^3$ ，粗粒率 3.44）、粗骨材として本部産石灰岩砕石（密度  $2.67\text{g/cm}^3$ ，粗粒率 6.70）、フライアッシュ（JIS A 6201 II 種内割 0.18，密度  $2.44\text{g/cm}^3$ ，アルカリ量 1.84%）を使用した。本実験で用いた配合を表-1 に示す。水結合材比は標準的なコンクリートを想定し 50%とした。また、全ての供試体で ASR を促進させるため、セメントとフライアッシュに含まれるアルカリ量と添加 NaOH によるアルカリ量の合計が等価アルカリ量で  $5.5\text{kg/m}^3$  となるように調整

\*1 琉球大学 工学部工学科社会基盤デザインコース（学生会員）

\*2 琉球大学 工学部工学科社会基盤デザインコース准教授 工博（正会員）

\*3 琉球大学 工学部工学科社会基盤デザインコース教授 工博（正会員）

\*4 琉球セメント(株) 営業部 技術センター 工修（正会員）

表-1 コンクリート配合

	配合名	W/B	s/a	W	C	FA	砕砂	海砂	G	AE	AD	NaOH	NaCl
		%	%	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	g/m <sup>3</sup>	g/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>
ケース1	B-P-0	50	45	170	340	0	806	0	994	2040	1700	4.993	0
	B-P-5.0	50	45	170	340	0	806	0	994	2040	1700	4.993	5.0
ケース2	C-P-0	50	45	170	340	0	291	506	994	2040	1700	4.993	0
	C-P-5.0	50	45	170	340	0	291	506	994	2040	1700	4.993	5.0
ケース3	C-P-F-0	50	45	170	272	68	288	501	994	2040	1700	3.799	0
	C-P-F-5.0	50	45	170	272	68	288	501	994	2040	1700	3.799	5.0

した。本実験で用いた供試体は3ケースの配合で作製した。ケース1が非反応性骨材のみを使用した配合でB-P供試体とした。ケース2がASR膨張による塩害の影響を評価するため反応性骨材を使用した配合でC-P供試体とした。ケース3が塩害およびASRに対するフライアッシュの抑制効果を検証するためケース2の配合にフライアッシュを混和した配合でC-P-F供試体とした。また、塩害によるASRの影響も同時に評価するために3ケースの供試体に塩害で浸透してくる塩分要素としてNaClを5.0kg/m<sup>3</sup>添加した場合の供試体も作製して比較した。このためNaClを添加した供試体では等価アルカリ量は5.5kg/m<sup>3</sup>を上回っている。実験条件を表-2に示す。

(2) 供試体の寸法および鉄筋配置

膨張試験で使用する供試体はJCIの基準を参考としている<sup>5)</sup>。寸法は7.5×7.5×25cmとしコンタクトチップを20cmの間隔で表と裏に2か所ずつ設置した。電気泳動試験で使用する供試体の寸法はΦ10×20cmの供試体を試験時に中央部をΦ10×5cmにカットして測定を行った。電気化学測定で使用する供試体の寸法は10×10×20cmとしΦ10cmの異形鉄筋を1本配置した。鉄筋のかぶりりは5cmとし、鉄筋の両端1cmおよび中央10cmの領域を除いてエポキシ樹脂で塗布し、塗膜処理を施した。この鉄筋の両端3cmが供試体のコンクリート部分から突き出すように配置し、コンクリート中に埋め込まれた中央10cmの領域に対して電気化学測定を行った。

(3) 養生環境

ASR膨張量試験および非定常法<sup>6)</sup>による塩分浸透量から塩化物イオン拡散係数を求めた。これらの実験で使用する供試体は打込み後20°C環境で1日養生を行った。打込み後の翌日に脱型を行い、供試体の表面が常に湿潤状態に保たれるよう1.5mol/LのNaOH溶液で浸した不織布をあてた状態でラップを巻き、ASR膨張を促進させるために60°C環境で養生を行った。この養生方法をシリーズIとする。次に、シリーズIIでは、電気化学測定で使用する供試体を対象とし、表面に10wt%のNaCl溶液で浸したウエスをあてた状態でラップを巻き4日間60°C環境で養生を行った後、ウエスとラップを取り3日間40°C環境で乾燥させる塩水乾湿繰返しを行った。また、腐食診断機を用いて自然電位と分極抵抗から鉄筋腐食状

表-2 実験条件

実験条件		記号
細骨材の反応性	非反応性, 反応性	B, C
Cl量(kg/m <sup>3</sup> )	0, 5.0	0, 5.0
養生温度	60	なし

況を評価した。電気化学測定は脱型を1日で行い、3日後から測定を開始した。初期値を測るため、最初の3日間のみイオン交換水で浸したウエスをあて20°C環境に置いた。なお、詳細な実験概要については文献3)を参照されたい。

2.2 走査型電子顕微鏡による内部構造観察

走査型電子顕微鏡(SEM)による観察によって、反応性骨材の海砂に発生したひび割れやASRゲルの進展度を評価し、各供試体の損傷状況を比較した。まず、シリーズIにおけるASR膨張量試験で用いた供試体の中央部をコンクリートカッターで厚さ1.5cm程になるように切断し、切断後の試料を5mm角程度に粗砕して減圧環境下で40°C-24時間乾燥させた。シリーズIIの電気化学測定で用いた供試体はコンクリートドリルでコンクリートコアを採取し、暴露面から深さ0cm-1.5cmと3.5cm-5.0cmの部分で切断し、シリーズIと同様に5mm角の試料を採取し同条件下で乾燥させた。乾燥後の試料はエポキシ樹脂を用いて減圧環境下で樹脂を含浸し、固化後に研磨紙(#400, 800, 1200, 2000)で研磨した。その後、ダイヤモンドスラリー(3μm, 1μm)で鏡面研磨した後にSEMにより反射電子像による内部構造観察を行った。また観察における反応性骨材やセメントペーストのASRによる

表-3 ASR 損傷度による評価基準

ステージ	グレード	損傷状況
I	痕跡	反応リムの形成と反応性骨材粒子からのASRゲル・ゾルの析出
II	微小	反応性骨材粒子からひび割れの発達
III	中程度	反応性骨材粒子からセメントペーストへひび割れの進展
IV	甚大	連続的なひび割れ網の形成とASRゲルの気泡への侵入

る損傷規模の基準は表-3を参考にして判断した。また、エネルギー分散型X線分光法(EDS)を用いて、ASRゲルであるかを判断するため、アルカリ(Na, K)とシリカ(Si)、カルシウム(Ca)の元素組成の分析を行った。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 ASR膨張試験

ASR膨張試験で60°C環境の促進養生を行った供試体の膨張量の経時変化の測定結果を図-1に示す。C-P供試体は日数経過とともに膨張量は増加し、中でも反応性骨材を混和しNaClを5.0kg/m<sup>3</sup>添加したC-P-5.0では養生開始から14日でASR膨張が確認された。C-P-0も膨張は確認されたが、C-P-5.0よりも膨張量は小さく、材齢約120日以降で膨張量の増加が緩やかとなった。フライアッシュを混和したC-P-F供試体ではC-P-F-0、C-P-F-5.0のどちらの供試体でも膨張は大幅に抑制されており、フライアッシュを混和したことでポズラン反応によるpHの低下によって、ASRゲルの生成を抑制し、膨張量が低い傾向を示したと考えられる。また、NaClを5.0kg/m<sup>3</sup>添加したそれぞれの供試体に対してゲルフルオレッセンス法でASRの生成状況を確認した結果を写真-1に示す。発光状況によりC-P供試体では緑色の発光が観察され、内部にASRゲルが存在しているものと考えられる。一方で、C-P-F-5.0には発光が確認されず、ASRゲルの生成が僅かあるいは生成していないことが想定される。

#### 3.2 塩化物イオンの電気泳動試験

60°C環境で養生を行った供試体の電気泳動試験の経時変化を図-2に示す。図より、B-P-0では養生期間の進行によらず塩化物イオン拡散係数に大きな変化は見られなかった。C-P-0は養生期間が20日や40日ではB-P-0と同程度の値を示したが、養生期間が進行することで塩化物イオン拡散係数が増加し、B-P-0と比較して2倍程度の結果となった。一方で、C-P-F-0は養生期間によらずほぼ一定の値を示した。また、塩化物イオン拡散係数はC-P-0、B-P-0と比較すると小さい値を示している。

ここで、C-P-0は、ASR膨張量試験において、養生期間とともに膨張挙動を示し、塩化物イオンの拡散係数も経時的に増加した。しかしながら、供試体の外観観察を行った結果、ASR膨張量試験で使用した供試体では表面にひび割れは観察できなかった。そこで、本研究では内部構造の損傷状況を評価するため、シリーズIの供試体を対象にSEM観察を行い、拡散係数の変化の要因について更なる検討を行った。

#### 3.3 SEMによる内部損傷観察とASRゲルの組成分析

図-1より、著しい膨張が見られたC-P-5.0のSEMによる内部構造の様子とその元素組成の分布を写真-2に示す。C-P-5.0から得られた写真(a)のSEM観察像より

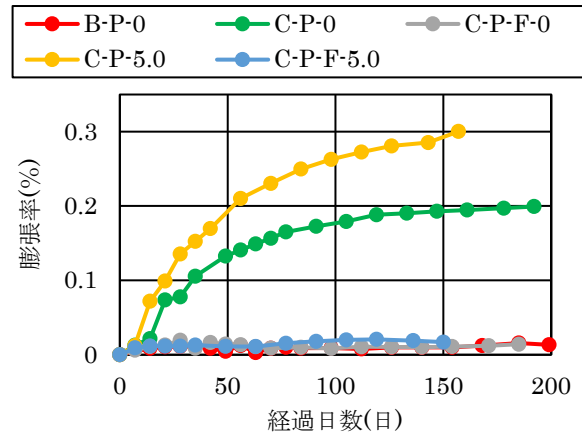


図-1 ASR膨張量

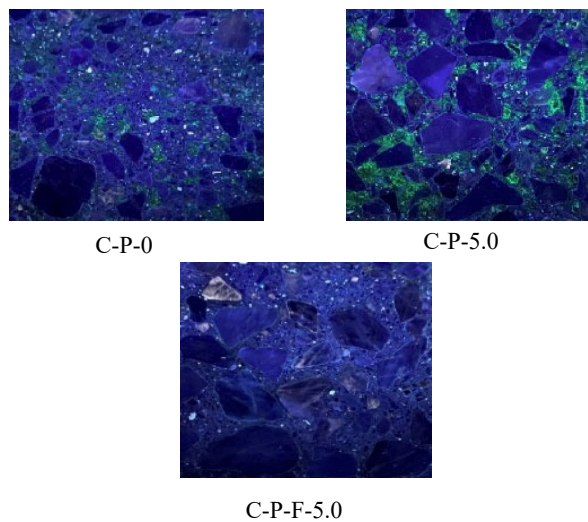


写真-1 ASRゲルの発光状況

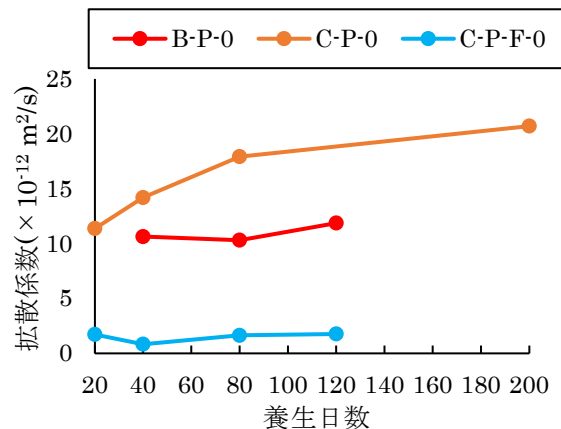


図-2 塩化物イオン拡散係数の経時的変化

反応性骨材中にひび割れが観察された。ひび割れ箇所の一部を拡大した観察像を写真(b)に示す。写真(b)の一部の領域に対してEDSにより元素分析を行い、原子数の分布状況の評価した結果を(c)に示す。元素分析の結果、Siが多く分布している領域は反応性骨材(海砂)で

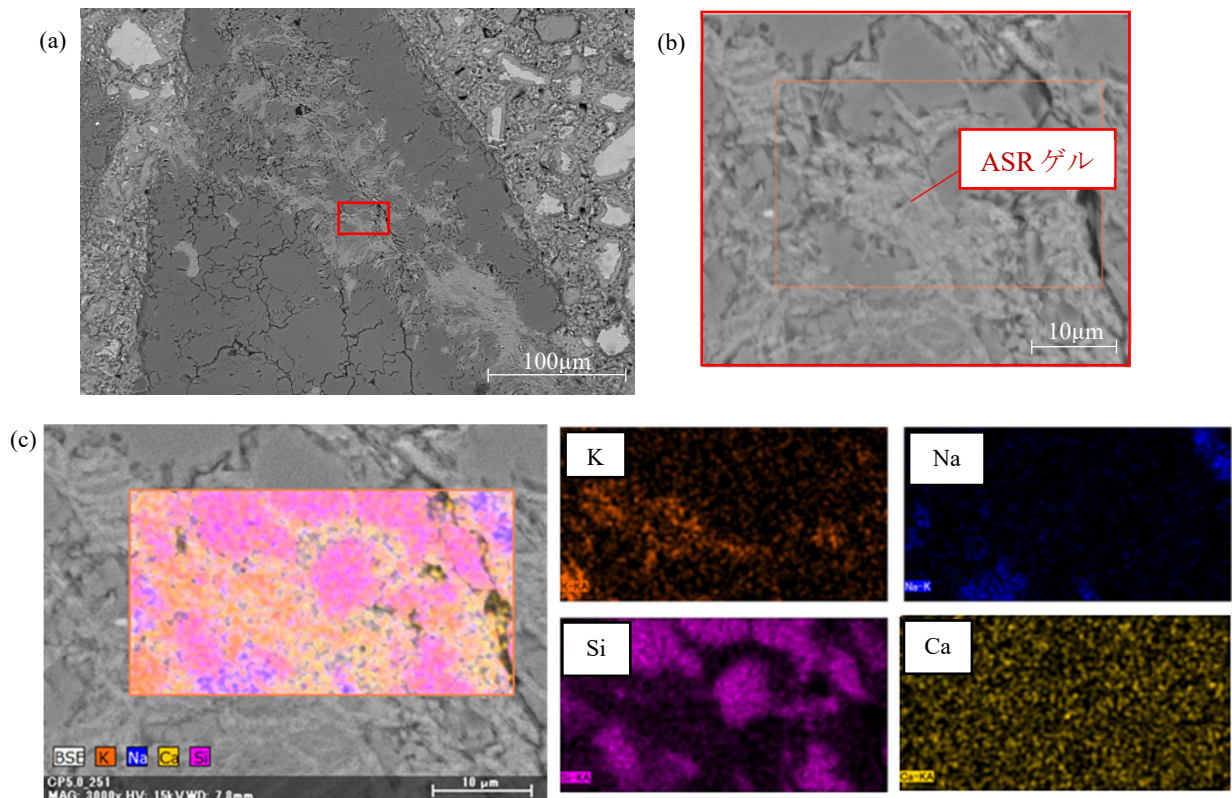


写真-2 反応性骨材内部に生成した ASR ゲルとその元素組成

あり、これら Si の間を充填するようにアルカリ (K, Na) が分布していた。アルカリが分布している領域に対して、元素の点分析を行い、Ca/Si モル比と Ca/(Na+K) モル比の関係性を評価した結果を図-3 に示す。図より、両者の関係は比例関係を示し、Katayama et al.や宮野らが示した結果<sup>7-8)</sup>とほぼ同様の結果を示した。以上のことから、反応性骨材に生成された物質は ASR ゲルと判断でき、写真 (a) はひび割れから ASR ゲルが滲出した損傷状況であるといえる。これらの損傷状況を表-3 の損傷度の評価基準と比較すると、ステージIIの微小程度と判断される。

### 3.4 拡散係数による内部ひび割れの違い

次に、塩化物イオンの拡散係数において経時的な増加を示した C-P-0 とフライアッシュを置換した C-P-F-0 に対して SEM 観察を行った結果を写真-3 に示す。C-P-0 では骨材内部や骨材間を結ぶようにひび割れが見られ、骨材内部のひび割れを拡大するとひび割れ内に ASR ゲルが滲出している様子が見られた。また、C-P-F-0 ではひび割れは見られたものの C-P-0 ほどひび割れの量や幅は小さく、またひび割れに滲出した ASR ゲルの生成も見られなかった。両者を比較すると、C-P-0 では骨材内部が激しく損傷しており、連続的なひび割れが確認できるが、C-P-F-0 では、ひび割れが確認できるもののその程度は僅かであった。これにより ASR の発生により連続的なひび割れが発生した影響で外来からの塩分の浸透が促進されたものと考えられる。

一方で、ASR ゲルが空隙やひび割れを充填し始めると、コンクリートが緻密になり塩分の浸透を抑制することも

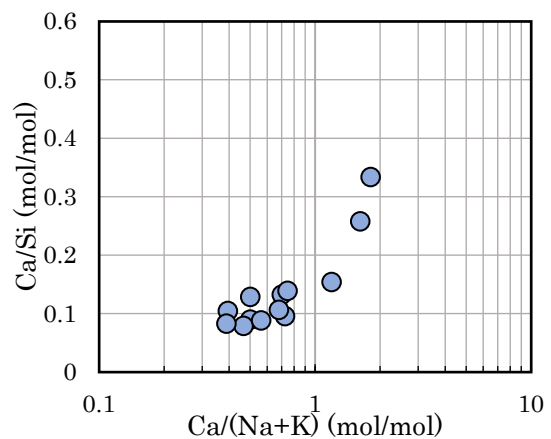


図-3 点分析により得られた ASR ゲルの組成

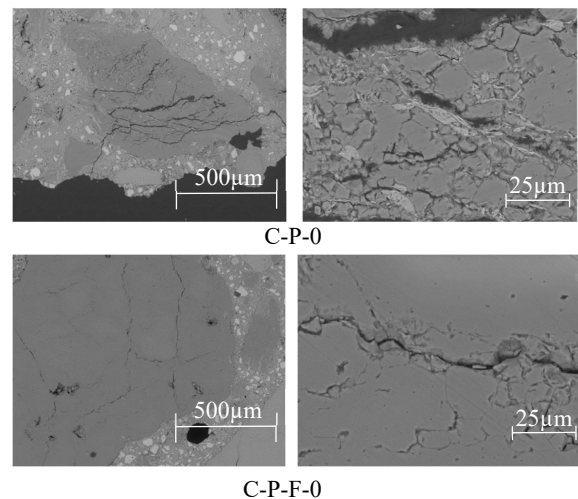


写真-3 C-P-0 と C-P-F-0 の内部の様子

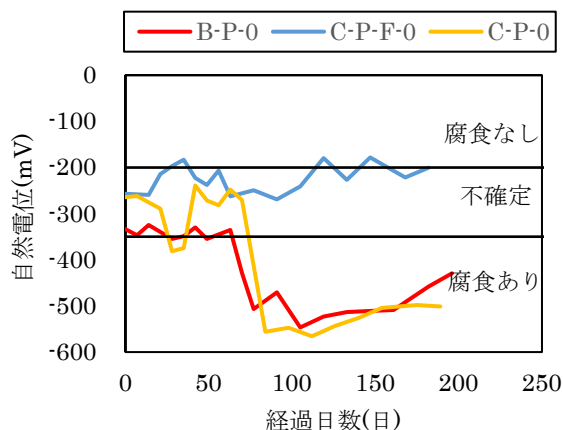


図-4 NaCl 無添加の自然電位

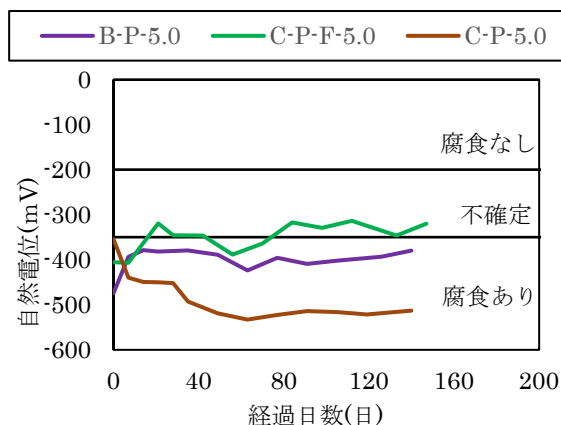


図-5 NaCl を添加した自然電位

推察されるため、緻密化とひび割れの影響により、図-3 に示される塩化物イオン拡散係数は緩やかに増加したものと考えられる。また、C-P-F-0 はフライアッシュを混和したことでポズラン反応により組織が緻密化し塩分の浸透を抑制したことで塩化物イオン拡散係数が小さく、ASR の進行自体も抑制したことで経時的な拡散係数の増加がみられなかったと考えられる。

シリーズ I の SEM 観察の結果から、海砂で生じた ASR の発生により、骨材内部のひび割れが進展することで塩化物イオンの浸透が促進されることが示唆された。次節では、シリーズ II の供試体に対しても SEM 観察により ASR によるひび割れおよびゲルの生成状況を評価し、鉄筋の腐食性状について検討を行った。

### 3.5 自然電位の経時変化

塩水乾湿繰返し養生を行った供試体の自然電位の測定結果について、図-4 に NaCl 無添加の結果を図-5 に NaCl を 5.0kg/m<sup>3</sup> 添加した結果を示す。図-4 より、NaCl 無添加の C-P-0 と B-P-0 は卑側の値を示す傾向が見られ、C-P-F-0 は貴側の値を示す傾向が見られた。

NaCl を 5.0 kg/m<sup>3</sup> 添加した供試体を比較すると NaCl を添加すると自然電位が早期から卑側の値を示す傾向が見られた。これらの傾向から、添加した内在塩分の影響により早期から鉄筋の不動態被膜が破壊された可能性が考えられる。B-P-5.0 と C-P-5.0 を比較すると、反応性骨材を使用した供試体では自然電位がより卑側に推移する傾向を示した。フライアッシュを混和した場合は、C-P-F-5.0 は貴側に推移する傾向を示した。既報ではフライアッシュを混合することでコンクリート比抵抗が大きくなる傾向を示しており<sup>3)</sup>、C-P-F-0 や C-P-F-5.0 ではポズラン反応により組織が緻密化したことを示している。したがって、フライアッシュを混和した場合、ポズラン反応による組織の緻密化で水分や酸素の供給を抑制し、鉄筋の不動態化が継続したことや NaCl を 5.0 kg/m<sup>3</sup> 添加した供試体では、NaCl の添加によるポズラン反応の促進効果

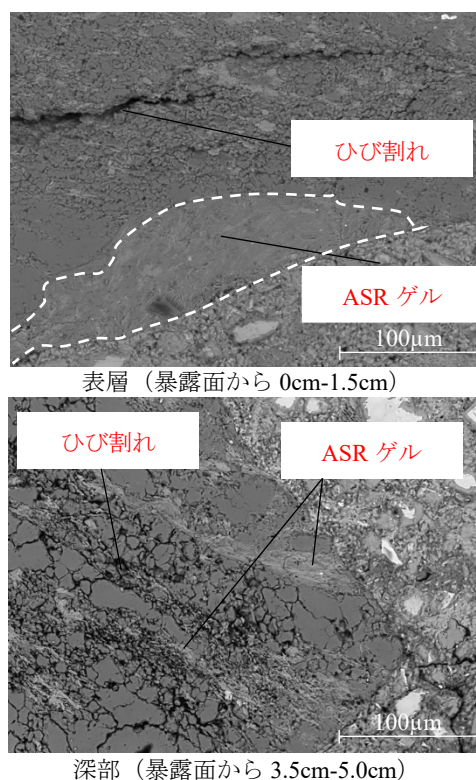


写真-5 表面深さによる骨材内部の損傷状況

やフリーデル氏塩の生成による可溶性塩分の減少なども考えられる。ただし、これらについては今後詳細な検討が必要である。

### 3.6 曝露面からの深さ方向の違いによる内部損傷比較

図-5 より鉄筋腐食の影響が大きかった C-P-5.0 の供試体を対象に表層部 (曝露面から 0cm-1.5cm) と深部 (曝露面から 3.5cm-5.0cm) の内部構造を SEM で観察した結果を写真-5 に示す。表層部の反応性骨材内部にはひび割れが発生しており、反応性骨材とセメントペーストの界面部分では ASR ゲルと思われる領域も観察された。また、深部では、表層部と比較すると骨材内部に著しいひび割れが観察され、そのひび割れから ASR ゲルが滲出したと思われる領域が見られた。

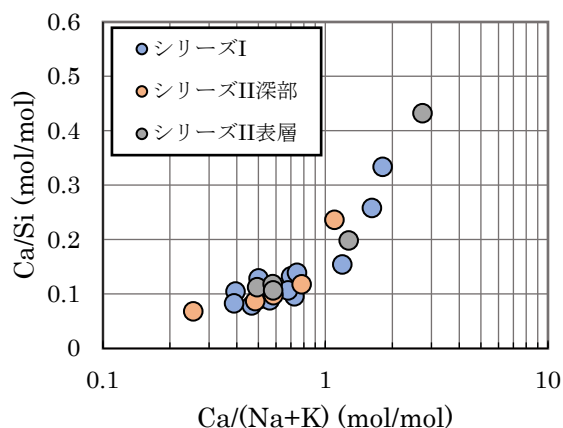


図-6 シリーズ I とシリーズ II の供試体の ASR ゲルの化学組成

SEM で観察された ASR ゲルと推察される領域を EDS により元素分析を行い、Ca/Si 比と Ca/(Na+K) 比の関係を評価し、シリーズ I の ASR 膨張試験の供試体と比較した結果を図-6 に示す。図より、反応性骨材の界面やひび割れ内部の点分析の結果がシリーズ I の ASR 膨張供試体と同様の関係を示した。これら結果より、養生条件が異なるシリーズ II の供試体でも ASR が発生していたと判断できる。また、その損傷規模を表-3 の基準で判断すると NaCl 溶液で浸したウエスをあてた表層部ではステージ I の痕跡レベルであったが、より鉄筋に近づいた深部ではステージ II の痕跡レベルの損傷が見られ、暴露面の深さで損傷度が異なる結果を示した。これはシリーズ II では、養生方法として塩水乾湿繰返し試験を行っており、供試体の表層部では塩水による供試体からの水酸化物イオンの溶出に伴う pH 低下や乾燥による水分逸散が生じるため、ASR の進行が緩やかになり、一方で、鉄筋近傍の深部では、イオンの溶出や水分逸散の影響が表層部ほど小さくなく ASR の進展が進みより著しいひび割れが見られたと考えられる。

#### 4. まとめ

本研究では塩害と ASR の複合劣化環境における遅延膨張性骨材を用いたコンクリートの劣化特性について SEM による内部構造観察を行った。得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 塩害により NaCl が浸透した状況を想定し、あらかじめ NaCl を添加した供試体では多量の ASR ゲルが生成され、膨張量が大きくなった。また、SEM 観察による損傷程度はステージ II の微小程度であった。これより塩害によって ASR の影響が大きくなることが遅延膨張性骨材の使用でも示唆された。
- (2) ASR 膨張が発生した供試体において、ASR 膨張による微細なひび割れの発生が塩分浸透に影響を及

ぼすことが遅延膨張性骨材の使用でも示唆された。

- (3) フライアッシュを混和することで ASR 膨張を抑制するとともに、ポゾラン反応が進行しコンクリートが緻密化することで水分や酸素や塩分の浸透を抑制し、鉄筋への防食効果が期待できる。
- (4) 塩水乾湿繰返しに曝された鉄筋を埋設した供試体では、表層部と内部で損傷度が異なった。表層領域では、塩水の作用による供試体からの水酸化物イオンの溶出に伴う pH 低下と乾燥による水分逸散が生じるため、ASR の進行が緩やかになり、内部では、イオンの溶出や水分逸散の影響が表層ほど小さくなく ASR の進展が進み、より著しいひび割れが発生していた。

#### 参考文献

- 1) 富山潤, 大城武, 新城竜一, 金城和久: 遅延膨張性を示す細骨材に起因したアルカリ骨材反応に関する基礎研究と抑制対策, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.1049-1054, 2011
- 2) 羽瀧貴士, 鳥居和久: アルカリシリカ反応と海水の複合的な作用によるコンクリートの劣化現象とその評価手法の提案, 土木学会論文集, No774/V-65, pp.149-161, 2004.11
- 3) 坪井星那, 須田裕哉, 富山潤, 比屋根方新: 遅延膨張性骨材を用いた ASR 発生コンクリートの塩分浸透・鉄筋腐食性状の評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.44, No.1, pp.634-639, 2022
- 4) 富山潤ほか: 遅延膨張性骨材に対するコンクリートプリズムを用いた ASR 加速試験の適応性に関する研究, 土木学会第 70 回年次学術講演会, pp.1093-1094, 2015.9
- 5) JCI 基準 コンクリートのアルカリシリカ反応性試験方法, JCI-S-010-2017
- 6) 中村英佑, 水戸健介, 古賀裕久: 高炉スラグやフライアッシュを用いたコンクリートの遮塩性能の迅速評価手法, コンクリート工学年次論文集, Vol.40, No.1, pp.219-224, 2018
- 7) 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
- 8) 宮野 暢紘, 鳥居 和之: ASR によるコンクリートの内部ひび割れの形成・進展過程の偏光顕微鏡観察 コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.1043-1048, 2011