

論文 微細構造分析を用いたアルカリシリカ反応の骨材中の膨張の起点に関する一考察

藤島 実里*1・深谷 楷曼*2・三浦 泰人*3

要旨：本研究では、アルカリシリカ反応（ASR）による骨材中の膨張の起点の観察を試みた。アルカリ量の異なるセメントペーストに反応性骨材を一つ配置した試験体を用いて、骨材中のひび割れの発生を X 線 CT で観察し、その断面を SEM/EDS によって詳細に分析した。その結果、骨材内部に結晶が溶解した領域、骨材表層に反応生成物が再充填したとみられる領域を確認した。また、アルカリ添加量が比較的小さい場合は骨材表層に沿うひび割れが生じたが、多い場合には骨材中に蓄積した反応生成物からひび割れが放射状に発生した。以上より、アルカリ量によって膨張機構が変化し、ひび割れパターンが異なる可能性が示唆された。

キーワード：ASR, X 線 CT, SEM/EDS, ひび割れ, 膨張メカニズム

1. 序論

ASR はコンクリートの細孔溶液中のアルカリ金属と骨材中の反応性シリカとの反応により、反応生成物が生じることで骨材内部に膨張圧が蓄積し、コンクリートにひび割れを発生させる現象である。骨材内部に生じるひび割れとして、骨材表層に沿う onion skin crack と骨材を貫通する sharp crack の二種類が知られている。これらの異なるひび割れパターンは、骨材岩種によって骨材内部の膨張圧の発生機構が異なることで生じると考えられている¹⁾。日本で広く使用される骨材の一種である安山岩では前者のひび割れパターンが発生しやすい。この膨張機構は reaction rim model (RRM)²⁾として知られており、粘性の低い Na リッチな反応生成物が Ca 置換されることで粘性の高い反応生成物が骨材表層に生じ、この骨材表層部に膨張圧が蓄積する。一方、後者のひび割れパターンは Dunant ら³⁾によって gel pocket model (GPM) という膨張機構が提案されており、骨材内部に膨張圧が蓄積するゲルポケットが点在することで sharp crack が発生すると説明されている。しかし、実際に膨張の起点を観察することは難しく、骨材岩種以外にも様々な要因が影響するため、骨材中の膨張圧発生機構は非常に複雑となる。そこで本研究では、X 線 CT や SEM/EDS を用いて、

ASR による骨材中の膨張の起点を観察することを試みた。アルカリ量が異なるセメントペーストに反応性骨材を一つ配置した試験体を用いて膨張促進試験を行い、X 線 CT の経時測定によってひび割れの発生を確認した後、ひび割れ発生断面の SEM/EDS によって膨張の起点に関する情報の獲得を試みた。

2. 実験概要

2.1 試験体概要

本実験では、表-1 に示すように 1 体のリファレンス試験体と、NaOH の添加量が異なる 3 体の膨張試験体を用いた。試験体寸法は $\phi 18 \times 20 \text{mm}$ であり、セメントペーストの中に直径 8mm 程度の反応性骨材（安山岩）を 1 つ配置した（図-1）。骨材を 1 つとした理由は、骨材を複数配置すると、骨材内部の膨張圧の発達プロセスやひび割れの発生・進展が複雑になる可能性があるためである。本実験では、単位水量 175kg/m^3 、セメント量 350kg/m^3 のコンクリートにアルカリ総量（Na 換算）が 2.0, 5.0, 10.0kg/m^3 となるよう NaOH を添加したコンクリートを想定して、そこから骨材を除いたセメントペーストを対象とした。セメントペーストに使用した早強ポルトランドセメントに含まれるアルカリ金属は、一般的に Na_2O 換

表-1 試験体シリーズおよび配合

シリーズ	配合 [kg]			アルカリ総量	
	W	C	NaOH	[kg]	[mol/L]
Ref.	175	350	0.00	1.3	0.32
ASR-2kg			1.22	2.0	0.50
ASR-5kg			6.44	5.0	1.24
ASR-10kg			15.13	10.0	2.48

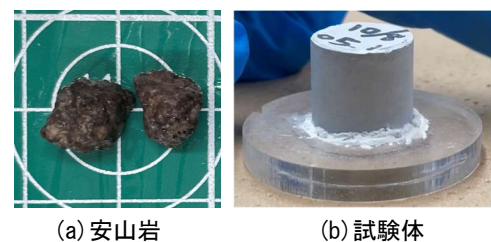


図-1 試験体概要

*1 名古屋大学大学院 工学研究科土木工学専攻 (学生会員)

*2 名古屋大学大学院 工学研究科土木工学専攻

*3 名古屋大学大学院 工学研究科土木工学専攻准教授 博士(工学) (正会員)

算で質量として 0.50%程度である。概算値となるが、Ref. のアルカリ総量は $C \times 0.50\% \times 2Na/Na_2O$ から 1.3kg と算出される。これを参考に、アルカリ総量が所定の値になるように NaOH の添加量を決定し、予め練混ぜ水に溶解させた。なお、練り混ぜ水のアルカリ濃度[mol/L]は表-1 に示した。試験体の作製は、セメントペーストを型枠の高さ 7 割程度まで打設した後、骨材を埋設し、残りのセメントペーストを打設した。脱型後、室温 20℃で 14 日間、封緘養生を行なった。養生終了後、表-1 に示したアルカリ量と同濃度の NaOH 溶液に試験体をそれぞれ浸漬し、40℃下で膨張促進試験を行った。

2.2 X 線 CT

ASR によるひび割れの発生を確認するために、膨張促進試験開始時から約 7 日ごとに X 線 CT の経時測定を行った。測定には、マイクロフォーカス X 線 CT スキャナ (SHIMADZU, inspeXio SMX-100CTDS) を使用し、管電圧は 100kV、管電流は 110μA とした。また、X 線 CT 画像の解像度は 0.014mm/pixel である。なお、試験体位置を毎測定時で揃えるために、養生期間中に試験体下部に貼り付けた厚さ 5mm のアクリル板 (図-1(b)) を X 線 CT 装置の測定治具に取付けることで試験体を固定した。また、試験体の乾燥を防ぐために、測定中は試験体を浸漬している溶液を染み込ませた紙とプラスチックフィルムで試験体を覆った。

2.3 SEM/EDS

骨材のひび割れ近傍の観察および元素分析を行うために、SEM/EDS (JEOL, JCM-7000 NeoScope™) を行なった。入射電圧は 15.0kV である。本研究では ASR によるひび割れ発生初期の試験体を SEM/EDS の対象としたため、X 線 CT によるひび割れ発生確認後、3 日以内に膨張試験を終了し、SEM/EDS を行うための前処理を行なった。なお Ref. は、養生終了後すぐに SEM/EDS の前処理を行なった。

前処理の手順として、試験体からアクリル板を取り外した後、φ25×20mm の型枠を用いて試験体をエポキシ樹脂で包埋した。樹脂硬化後、X 線 CT においてひび割れが確認された断面付近で試験体を切断した。次に試験体

をイソプロパノールに浸漬して 30 分以上真空引きした後、イソプロパノールから取り出して 24 時間以上真空引きすることで水和停止を行なった。その後、研磨紙を用いて観察断面があらわれるまで研磨を行った。さらに観察断面にエポキシ樹脂を含浸させた後、再度研磨を行い、金蒸着をした後、SEM/EDS を実施した。

3. 実験結果

3.1 X 線 CT によるひび割れ観察

X 線 CT によって得られた膨張試験開始時およびひび割れ発生時のスライス画像を図-2 に示す。X 線 CT によってひび割れが確認された時点は、ASR-2kg、5kg、10kg のケースでそれぞれ膨張試験開始後 35、27、34 日であり、赤色矢印はひび割れの位置を示している。なお、試験体下部の暗い領域は、アクリル固定板による X 線の減衰に起因するものである。骨材内部が不均質であることや画像の解像度、あるいは固定板の干渉によって骨材内部のひび割れが観察しにくいケースがあるものの、いずれのケースもセメントペーストのひび割れが確認された。

3.2 SEM による骨材内部の観察

図-2 で示した断面において、SEM によって得られた骨材界面のモンタージュ画像を図-3 に示す。Ref. では、骨材内部において緻密な構造が確認できる。また、岩石の生成過程で生じたと考えられる微細な亀裂が確認できる。ASR-2kg では、Ref. と比較して骨材の結晶粒界が若干明瞭になったことが確認できる。これは、反応性シリカがアルカリ金属との反応により、粒界から溶解したためと考えられる⁴⁾。また、骨材内部では表層に沿う onion skin crack とみられるひび割れが発生しており、ASR によって生じたひび割れであると考えられる。既往研究⁴⁾では、ひび割れ中を反応生成物が充填する様子が観察されているが、本実験ではひび割れ中には生成物が見られなかった。これは、前処理によってゾル状の反応生成物が流失したためと考えられる。

ASR-5kg では、onion skin crack が発生しており、明色の反応生成物がひび割れを所々充填していることがわかる。一方、ASR-10kg では、骨材内部で sharp crack が生じ

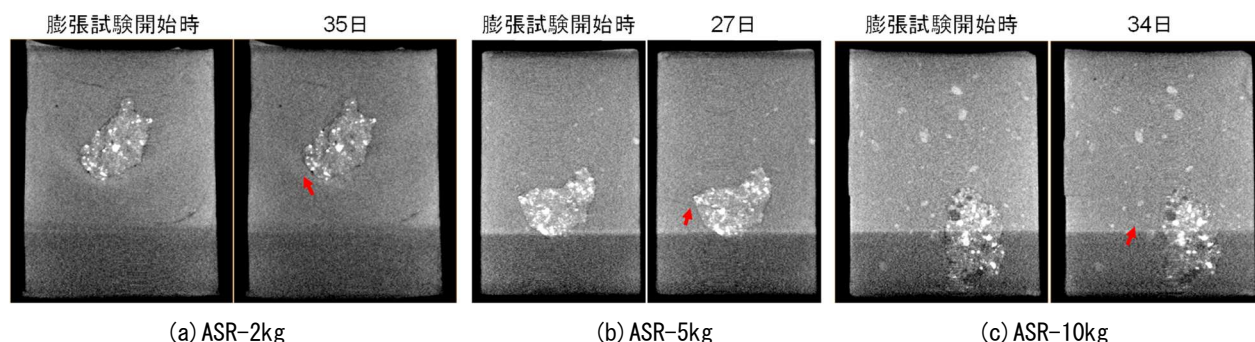


図-2 X 線 CT 測定結果

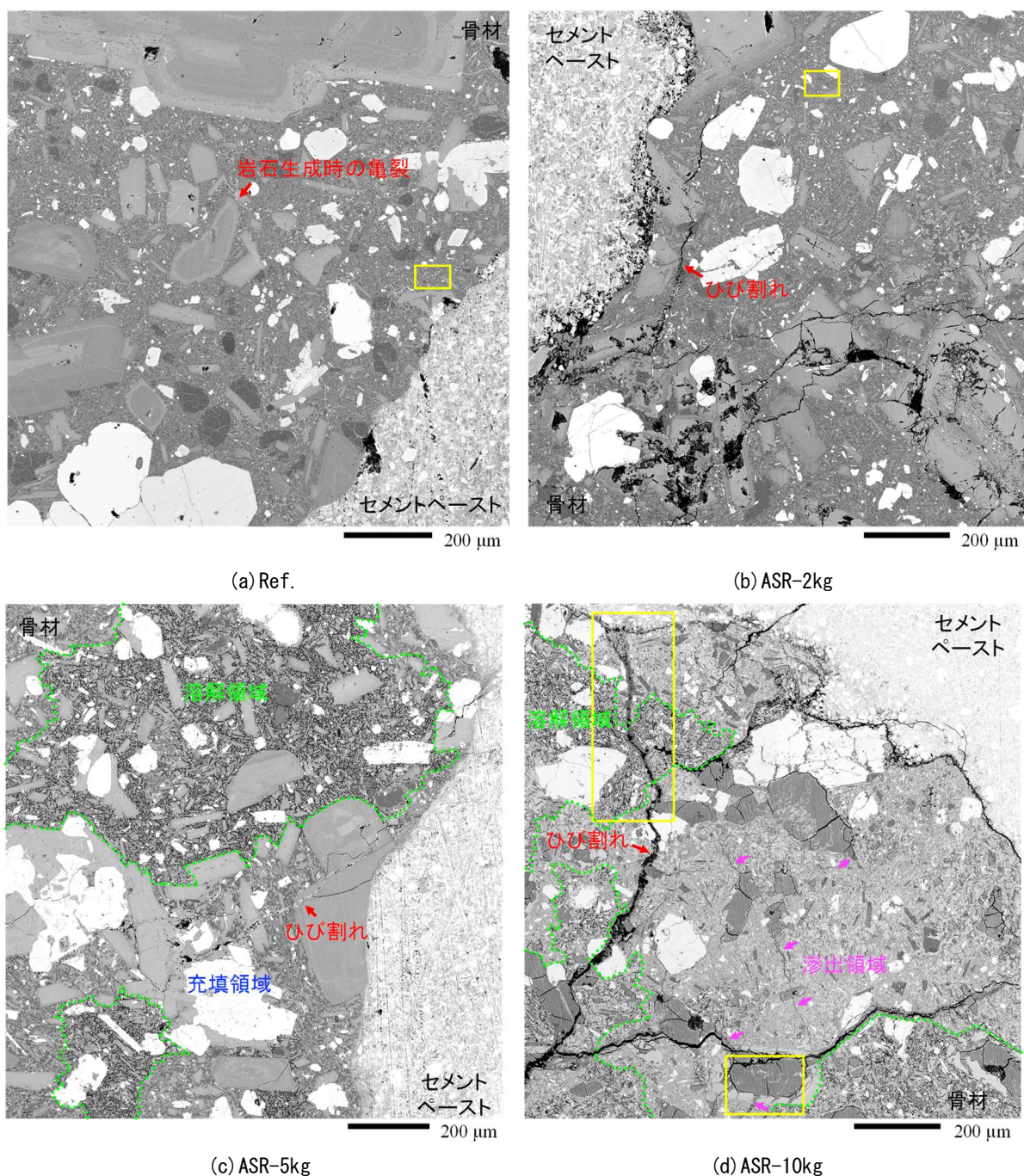


図-3 SEM モンタージュ画像

ており、特に骨材表層部ではひび割れが暗色の反応生成物で充填されている。この生成物はひび割れ壁面に堆積しており、ひび割れ中央部では大きな空間が生じた。これは、前処理の際にゾル状の反応生成物が流出した、あるいは反応生成物の収縮によってひび割れが生じたと考えられる。

ASR-5kg, 10kg では、骨材の結晶粒界が非常に明瞭であり、反応性シリカの溶解した領域が骨材深部にまで到達していることがわかる。ASR-5kg では骨材表層やひび割れ近傍にはこのような領域はみられず、暗色の生成物が溶解した領域を充填しているように見える。一方、ASR-10kg ではこのような暗色の生成物が充填している

領域はみられず、溶解した領域も明らかに少ない。アルカリ金属との反応が生じていないとは考えにくく、全体が比較的光明であることから、反応性シリカの溶解領域が比較的重い元素を含む生成物によって充填されたと考えられる。また、ASR-10kg では、暗色の結晶または反応生成物の蓄積した領域が点在しており、この物質から微細なひび割れが放射状に発生した。また、このひび割れに暗色の物質が浸出している様子が確認できる。この物質には、前処理過程において収縮によって生じたと思われるひび割れがみられた。以下、粒界が明瞭な領域、反応生成物によって充填された領域、暗色の物質から生じた微細なひび割れにこの物質が浸出した領域を、それぞ

れ「溶解領域」,「充填領域」,「滲出領域」と呼ぶ。

3.3 EDS 分析結果

前節から, ASR-5kg, 10kg では, ひび割れ中に反応生成物が確認され, 骨材表層とひび割れ近傍では反応生成物によって充填された充填領域が, それ以外の領域では結晶粒界が明瞭な溶解領域が確認された。本節ではこれらの特徴的な領域を対象に, EDS を用いて元素分析を行った結果を示す。分析対象領域が図-3 に含まれるケースでは図中に黄色の枠線で示した。なお, 各分析点の EDS の結果は表-2~表-5 に示しており, 表中の値は O を除いた元素の相対的な割合 (atom-%) である。

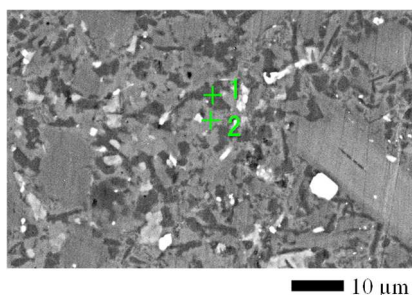


図-4 安山岩の EDS 分析箇所 (Ref.)

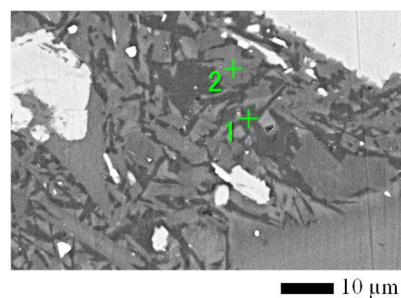


図-5 安山岩の EDS 分析箇所 (ASR-2kg)

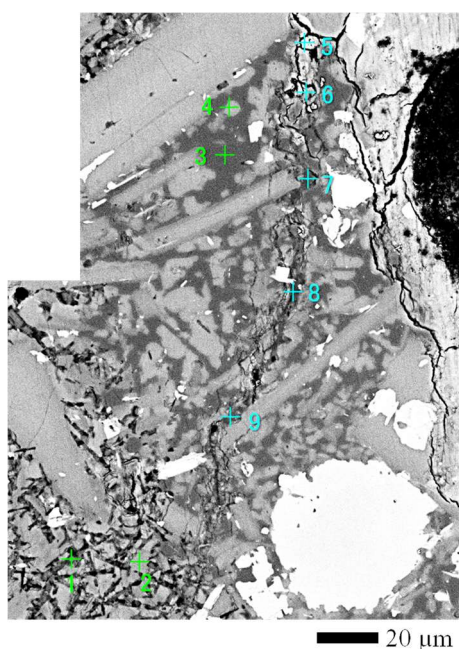


図-6 EDS 分析箇所 (ASR-5kg)

(1) 安山岩の組成

反応前の安山岩の組成を確認するために, Ref. に対して行った EDS 分析箇所と結果を図-4, 表-2 に示す。なお, 膨張試験体において溶解反応が生じた領域を対象として, 暗色および明色の箇所の元素分析を行った。明色の箇所では, 暗色の箇所より Ca, Al が多いことが確認された。暗色領域では, Al が若干多いものの Si の割合が非常に高く, それ以外の元素が少ないことから, 純粋な SiO_2 に近いと判断できる。なお, ASR-2kg について同様に暗色と明色の箇所に EDS 分析を行った結果 (図-5, 表-3), Ref. と類似の傾向が確認された。

(2) 反応後の安山岩および反応生成物の組成

ASR-5 kg について, 溶解領域と充填領域の暗色・明色の箇所と骨材表層に沿うひび割れ中の反応生成物について元素分析を行った。分析箇所と結果を図-6, 表-4 に示す。なお, 元素分析を行なった 2 週間後に再び断面の研磨を行い, モンタージュ画像 (図-3) を撮影したため, 観察断面がわずかに異なることに注意されたい。

溶解領域を対象とした No. 1, 2 に着目すると, Ref. および ASR-2kg と同様の傾向であることが確認できる。また, 充填領域に着目すると, 暗色箇所には Si のみを含む純粋な SiO_2 が存在しており, 明色箇所は Ref. と同様の組成であった。したがって, 反応性シリカの溶解領域に SiO_2 が充填したと考えられる。ただし, 骨材表層に Na や Ca を

表-2 安山岩の EDS 分析結果 (Ref.)

	No.	Si	Na	K	Ca	Al	Fe	(Na+K)/Si	Ca/Si
暗	1	93.93	0.93	1.70	-	2.90	0.54	0.028	0.000
明	2	69.07	4.38	9.83	0.60	15.71	0.41	0.206	0.009

表-3 安山岩の EDS 分析結果 (ASR-2kg)

	No.	Si	Na	K	Ca	Al	Ti	Fe	(Na+K)/Si	Ca/Si
暗	1	94.83	0.65	1.15	0.47	2.90	-	-	0.019	0.005
明	2	55.42	8.06	2.62	7.19	26.03	0.06	0.61	0.193	0.130

表-4 EDS 分析結果 (ASR-5kg)

	No.	Si	Na	K	Ca	Al	Ti	Fe	(Na+K)/Si	Ca/Si
骨材 (溶解領域)	暗 1	93.40	1.70	0.75	0.55	3.47	0.12	-	0.026	0.006
	明 2	51.35	8.92	-	10.00	29.74	-	-	0.174	0.195
骨材 (充填領域)	暗 3	100.00	-	-	-	-	-	-	0.000	0.000
	明 4	64.42	5.48	10.38	0.82	18.90	-	-	0.246	0.013
反応生成物	5	75.69	5.93	1.96	14.84	1.31	0.26	-	0.104	0.196
	6	79.53	7.54	2.11	9.02	1.14	0.66	-	0.121	0.113
	7	74.01	14.59	2.51	6.51	1.54	0.60	0.24	0.231	0.088
	8	75.91	10.94	2.04	7.29	2.88	0.65	0.30	0.171	0.096
	9	72.52	16.14	2.19	6.20	2.60	0.35	-	0.253	0.085

含まない SiO₂ が充填されたメカニズムは不明である。

ひび割れ中の反応生成物について、骨材界面近傍 (No. 5) から内部 (No. 9) にかけて元素分析を行った結果、ひび割れ中の反応生成物は骨材界面近傍では Ca が多いが、骨材内部に向かうにつれて Ca の割合は減少し、Na の割合が増加したことがわかる。Ca/Si 比をみると、骨材表層では 0.196 であり、一般的な C-S-H と比較すると Ca の割合は小さいものの、Na リッチな反応生成物が骨材界面近傍からペースト由来の Ca と置換したと考えられる。

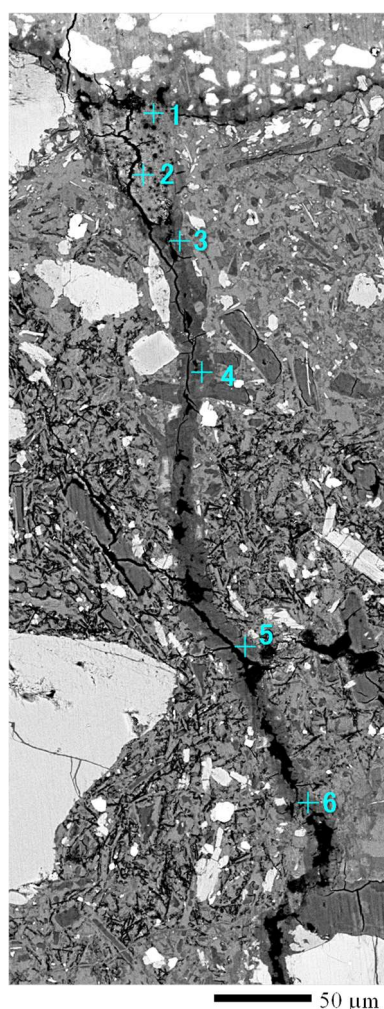
同様に ASR-10kg について、ひび割れ中の反応生成物、滲出領域について元素分析を行った結果を図-7、表-5

に示す。ひび割れ中の暗色の領域 (図-7(a)) において、骨材界面近傍から深さ方向 (No. 1~6) にかけて元素分析を行った結果に着目する。ペーストに近い No. 1, 2 では、Ca が多いことから、ペースト由来の Ca と反応生成物の Na との置換反応が生じたと推察される。Ca/Si 比は 1.2~1.4 程度と C-S-H の組成に近い値であるが、Al の割合も大きいことが確認できる。Leemann⁵⁾によると、反応生成物では Ca, Na, Si 以外に Al, Fe など他の元素も確認されていることから、本実験で確認された Al は反応性シリカの溶解に付随して溶解した骨材中の Al と考えられる。骨材界面から離れるにつれて Ca/Si 比は 0.12~0.34 程度に減少し、(Na+K)/Si 比は 0.43~1.29 程度と増加した。Leemann⁵⁾の実験結果では (Na+K)/Si 比が 0.22~0.35, Ca/Si 比が 0.23~0.61 であり、本実験では多量のアルカリを添加しているため (Na+K)/Si 比は大きい、Ca/Si 比は概ね同程度であった。

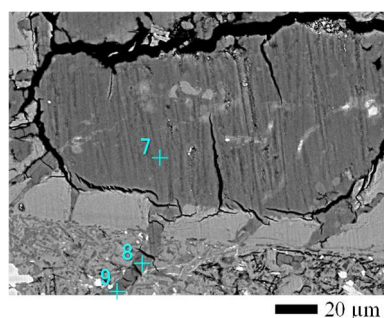
暗色の結晶あるいは反応生成物から微細なひび割れが生じた滲出領域に着目する (図-7(b))。この暗色領域の中心部 (No. 7) と微細ひび割れに滲出した領域 (No. 8, 9) を比較すると、微細ひび割れに滲出した領域の方がアルカリ量は多く Al が少ないものの、概ね同様の組成である。また、これらの組成は骨材内部のひび割れ中の反応生成物の組成 (No. 3~6) と類似している。したがって、この暗色の結晶と思われたものは Na リッチな反応生成物であると考えられ、ゲルポケットのように膨張の起点となることで微細なひび割れが生じた可能性がある。

4. 骨材内部の膨張の起点に関する考察

本実験では、アルカリ量によって骨材のひび割れパターンが異なることが明らかとなった。すなわち、アルカリ総量が 5kg 以下では骨材表層に沿った onion skin crack が発生し、10kg では sharp crack が発生することを確認した。本章では、特に特徴的な傾向が見られた ASR-5kg と ASR-10kg のケースに着目して膨張の起点について考察



(a) ひび割れ



(b) 滲出領域

図-7 EDS 分析箇所 (ASR-10kg)

表-5 EDS 分析結果 (ASR-10kg)

	No.	Si	Na	K	Ca	Al	Fe	(Na+K)/Si	Ca/Si
反応生成物	1	33.69	2.09	-	46.86	10.58	4.09	0.062	1.391
	2	36.17	3.51	-	43.51	10.30	3.66	0.097	1.203
	3	33.99	39.93	1.28	1.15	23.64	-	1.212	0.034
	4	34.07	43.03	0.96	0.57	21.04	0.33	1.291	0.017
	5	47.89	19.22	1.56	0.64	30.69	-	0.434	0.013
	6	43.28	28.67	1.51	0.53	26.01	-	0.697	0.012
滲出領域	7	44.78	10.14	0.92	0.28	42.82	1.06	0.247	0.006
	8	38.80	24.33	1.14	0.35	35.38	-	0.656	0.009
	9	46.03	21.46	1.52	0.41	30.59	-	0.499	0.009

する。

ASR-5kg のケースの特徴として、アルカリ金属と反応性シリカとの反応によって骨材内部に結晶粒界が明瞭な溶解領域が生じ、骨材表層部では溶解した箇所を SiO_2 が充填する領域が観察された。この骨材表層の充填領域内においてひび割れが発生したことから、この領域において膨張圧が蓄積したと推察される。これは、Ca 置換された反応生成物で形成される反応リムが、内部から生成されるゾル状の生成物のペーストへの流出を妨げることで膨張圧が蓄積するという、Ichikawa ら²⁾が提案する膨張機構に近いと考えられる。しかしながら、本実験の骨材表層部は Ca が非常に少なく、その代わりに SiO_2 が表層部を充填していた。これが内部で生成されるゾル状の生成物のペーストへの流出を妨げることで、膨張圧が発生してひび割れが生じた可能性がある。Kawabata ら⁴⁾の SEM/EDS の結果においても Ca を含む反応リムは確認されていないことから、アルカリ添加量は異なるものの、表層部の組成は Kawabata らの結果に近い可能性がある。また、ひび割れ中の反応生成物の組成をみると、骨材表層では Ca リッチであり、骨材内部ほど Na リッチであった。このことから、粘性の高い Ca リッチな ASR ゲルが骨材表層のひび割れの先端において蓋のように機能することで膨張圧が生じるという、RRM をひび割れ部に拡張した Kawabata ら⁴⁾の提案した膨張機構が生じていたと考えられる。

ASR-10kg のケースでは、ASR-5kg と同様のひび割れ中の反応生成物の分布が確認された。さらに、これと概ね同様の組成の反応生成物が骨材内部に点在しており、そこから放射状に微細なひび割れが発生していたことから、これらが連結することで sharp crack が発生したと考えられる。この様子は、図-3(d)のモニタージュ画像においても確認できる。本実験ではこの反応生成物の起源については判断できなかったが、ゲルポケットのように膨張相が点在することでひび割れを発生させる GPM の膨張機構が生じていたと推察される。

5. 結論

本研究では、アルカリシリカ反応 (ASR) の膨張の起点を X 線 CT と SEM/EDS によって評価することを目的として実験を行った。その結果、アルカリ添加量が異なると骨材内部に形成される膨張機構が異なり、結果として骨材に生じるひび割れパターンが異なることが示唆された。本研究により得られた結果を以下に示す。

- 1) アルカリ総量が 5kg の場合、骨材表層に沿う onion skin crack が観察された。骨材内部と表層部では、それぞれ反応性シリカが溶解した領域とそれを SiO_2 が充填する領域が明確に観察され、onion skin crack

は SiO_2 の充填領域内で生じた。したがって、骨材表層部の SiO_2 の充填領域が、骨材内部で生成される Na リッチなゾル状の生成物の流出を妨げるように機能することで膨張圧が蓄積し、onion skin crack が生じたと推察される。これは reaction rim model に近い膨張機構である。

- 2) アルカリ総量が 10kg の場合、骨材内部には sharp crack の発生が確認された。このひび割れ中の反応生成物と同様の組成の生成物が骨材内部に点在しており、その生成物から放射状の微細ひび割れが発生していたことから、これらが互いに連結することで sharp crack が発生したと考えられる。したがって、この反応生成物がゲルポケットのように膨張の起点となることで、gel pocket model の膨張機構が形成されたと推察される。
- 3) ひび割れを充填する反応生成物の組成は、骨材表層から内部にいくにつれて Ca が減少し、Na が増加した。ペーストに近いひび割れ先端部において、Ca リッチな反応生成物が蓋の役割をすることで膨張圧が蓄積する reaction rim model をひび割れ部に拡張した膨張機構が形成されていたと推察される。

謝辞

本研究では、名古屋大学五十嵐豪准教授が保有する X 線 CT 装置をお借りしたことを付記し、謝意を表す。

参考文献

- 1) Miura T., Multon S., Kawabata Y.: Influence of the expansive sites distribution on alkali-silica reaction expansion under applied stress: Crack orientation as a key factor for expansion transfer, Cement and Concrete Composites, Vol.140, 105300, 2023
- 2) Ichikawa T., Miura M.: Modified model of alkali-silica reaction. Cement and Concrete Research, Vol.37, pp.1291-1297, 2007
- 3) Dunant C., Scrivener K.: Micro-mechanical modeling of alkali-silica-reaction induced degradation using the AMIE framework. Cement and Concrete Research, Vol.40, pp.517-525, 2010
- 4) Kawabata, Y., Dunant, C., Yamada, K., Scrivener, K.: Impact of temperature on expansive behavior of concrete with a highly reactive andesite due to the alkali-silica reaction. Cement and Concrete Research, Vol.125, 105888, 2019
- 5) Leemann A.: Raman microscopy of alkali-silica reaction (ASR) products formed in concrete, Cement and Concrete Research, Vol.102, pp.41-47, 2017