

# アルカリシリカ反応によるモルタルの膨張挙動 に及ぼすセメントと反応性骨材の組合せの影響

鳥居和之<sup>1</sup>・友竹博一<sup>2</sup>

<sup>1</sup>正会員 工博 金沢大学教授 工学部土木建設工学科 (〒920-8667 金沢市小立野 2 丁目 40 番 20 号)

Email: torii@t.kanazawa-u.ac.jp

<sup>2</sup>正会員 金沢大学大学院自然科学研究科地球環境科学専攻 (〒920-8667 金沢市小立野 2 丁目 40 番 20 号)

Email: h\_tomotake@mail.hokukon.co.jp

本研究では、セメントとして、普通ポルトランドセメント、高炉セメントB種、エコセメント（速硬型および普通型）の4種類、反応性骨材として、実際にアルカリシリカ反応による損傷が構造物で発生した、川砂利、チャート碎石、2種類の安山岩碎石の4種類、を組合せてモルタルを作製し、モルタルの膨張挙動に及ぼすアルカリシリカゲルの生成量とその化学組成の影響に着目することにより、現行の促進養生試験法による骨材のアルカリシリカ反応性の判定の適合性について検討した。

**Key Words** : Alkali-silica reaction, cement, reactive aggregate, accelerated mortar bar test, chemical composition of ASR-gel

## 1. はじめに

アルカリシリカ反応 (ASR 略記) は、骨材中のシリカ鉱物と細孔溶液中の水酸化イオン (OH<sup>-</sup>イオン) との反応で、吸水膨張性をもつ ASR ゲルが骨材の周囲に生成することにより、コンクリートにひび割れを発生させる現象であると定義されている<sup>1), 2)</sup>。Diamond<sup>3)</sup> は、ASR の発生は細孔溶液中の OH<sup>-</sup>イオン濃度に依存し、その値はセメントの等価アルカリ量 (Na<sub>2</sub>O+0.658K<sub>2</sub>O) に比例すると指摘している。しかし、セメントに関しては、セメントの等価アルカリ量やアルカリの構成比率 (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O) だけでなく、セメントの化学成分や鉱物組成も ASR の発生および膨張量に影響を及ぼすものと予想される<sup>1)</sup>。一方、外部からアルカリ (NaCl) が浸透する場合は、フリーデル氏塩の生成や水酸化カルシウムの分解の過程で細孔溶液中の OH<sup>-</sup>イオン濃度が上昇し、ASR が促進されることが指摘されている<sup>4)</sup>。また、フリーデル氏塩、モノサルフェート水和物、エトリンサイトなどの AFm (モノサルフェート水和物など)、AFt (エ

トリンサイトなど) の生成物が果たす役割についても、Shayan<sup>5)</sup>、Gratten-Bellew<sup>6)</sup>、川村<sup>7)</sup>らによって検討されてきたが、明確な結論は得られていない。それらの水和物の生成過程ではセメントの鉱物組成の中で C<sub>3</sub>A および SO<sub>3</sub> 量が関与しているものと考えられる。

一方、わが国では、反応性骨材として、火山岩系の骨材 (安山岩、流紋岩、凝灰岩など) が多く確認されているが、近年、堆積岩系の骨材 (硬質砂岩、チャートなど) による損傷も報告されている。骨材のアルカリシリカ反応性は、反応性鉱物の種類とその含有量に影響されるので、最初に岩石・鉱物学的試験を実施して骨材の岩種や反応性鉱物の特徴を把握することが重要であるが、わが国では試験機関が少なく、これらの試験の実施はきわめて稀である。通常、骨材のアルカリシリカ反応性は、化学法 (JIS A 1145) およびモルタルバー法 (JIS A 1146) により判定されている。しかし、化学法およびモルタルバー法は、すべての骨材を適切に判定できるわけではなく、試験法の問題点も明らかになっている<sup>8)</sup>。

表-1 使用セメントの化学成分および鉱物組成 (%)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	C <sub>3</sub> S	β C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	C <sub>11</sub> A <sub>7</sub> ·CaCl <sub>2</sub>
OPC	20.46	5.21	2.75	64.4	1.34	1.90	0.35	0.41	62.5	11.6	9.2	8.4	—
BFS	25.24	7.86	1.82	56.9	3.04	2.16	0.28	0.37	—	—	—	—	—
HEC	15.25	10.12	2.86	57.1	1.73	9.45	0.48	0.02	41.5	12.5	—	8.7	16.8
NEC	16.75	7.99	3.92	60.8	1.93	3.79	0.39	0.02	50.1	10.3	14.5	11.9	—

※ HEC, NECの塩素量はそれぞれ0.80%および0.08%である

表-2 使用セメントの物理的性質

	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	凝結		安定性	圧縮強さ(N/mm <sup>2</sup> )		
			始発 h-min	終結 h-min		3d	7d	28d
OPC	3.16	3270	2-25	3-30	良	25.6	42.8	61.7
BFS	3.04	3770	2-45	4-10	良	21.0	33.9	60.2
HEC	3.13	5300	0-08	0-20	良	32.0	35.0	48.0
NEC	3.17	4250	2-30	4-00	良	25.0	35.0	51.0

諸外国では、骨材のアルカリシリカ反応性試験として、1NのNaOH溶液 (ASTM C 1260) および飽和NaCl溶液に浸漬した条件でモルタルバーの膨張を測定する、促進養生試験法が普及してきている<sup>9), 10)</sup>。骨材のアルカリシリカ反応性の判定では、実際の構造物でのASRの発生の有無との関係より、骨材に対して適切な判定基準値を設定することが重要である。しかし、促進養生試験法では試験法の条件によって判定結果が相違する可能性があるとともに、わが国の多種多様な骨材にこれらの促進養生試験法が実際に適用できるかについては不明である。また、近年、エコセメントや速硬セメントのようにC<sub>3</sub>A系の鉱物を各種形態で含有し、水和反応性状が普通ポルトランドセメントとは大きく相違するセメントが開発されている<sup>11)</sup>。さらに、塩害やASR対策などコンクリートの耐久性確保の観点から、高炉セメントB種などの混合セメントの使用が増加している。化学成分および鉱物組成が異なる、各種セメントと反応性骨材の適合性はASRにおける重要な課題の一つであるが、促進養生試験法による判定との関連を含めて十分には検討されていないのが実状である。

本研究では、セメントとして、普通ポルトランドセメント (OPC)、高炉セメントB種 (BFS)、エコセメント (速硬型 (HEC) 及び普通型 (NEC)) の4種類、反応性骨材として、実際にASRによる損傷が構造物に発生した、川砂利、チャート碎石、2種類の安山岩碎石の4種類、を組合せてモルタルを作製し、モルタルの膨張挙動に及ぼすASRゲルの生成量とその化学組成の影響に着目することにより、促進養生試

験法による骨材のアルカリシリカ反応性の判定の適合性について検討した。

## 2. 実験概要

### (1) セメントの化学成分および鉱物組成

本実験で使用したセメントの化学成分、鉱物組成および物理的性質を表-1および表-2に示す。普通ポルトランドセメント (OPC) および高炉セメントB種 (BFS) のアルカリの構成比率 (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O) はほぼ同じであるが、エコセメント (HEC, NEC) はNa<sub>2</sub>Oと比べてK<sub>2</sub>Oをほとんど含んでいないのが特徴である。また、エコセメント (HEC, NEC) はOPCと比べてC<sub>3</sub>Sが少ないことから、水酸化カルシウムの生成量はOPCよりも少ないと予想される。一方、エコセメントのSO<sub>3</sub>量はC<sub>3</sub>A量との関係でOPCおよびBFSよりも多くなるように調整されている。とくに、HECはC<sub>3</sub>AがC<sub>11</sub>A<sub>7</sub>·CaCl<sub>2</sub>の形態で含まれており、水和反応の過程でフリーデル氏塩やエトリンガイトを多く生成することが報告されている<sup>12)</sup>。

### (2) 反応性骨材および反応性鉱物の種類

本実験で使用した4種類の反応性骨材 (川砂利、チャート碎石、安山岩碎石 (A, B)) のX線回折図を図-1に示す。これらの骨材はコンクリート構造物にてASRによる損傷が実際に確認されたものである。川砂利 (新潟県信濃川産) は茶色と黒・灰白色の粒子から構成されており、茶色のものは安山岩、黒・灰白

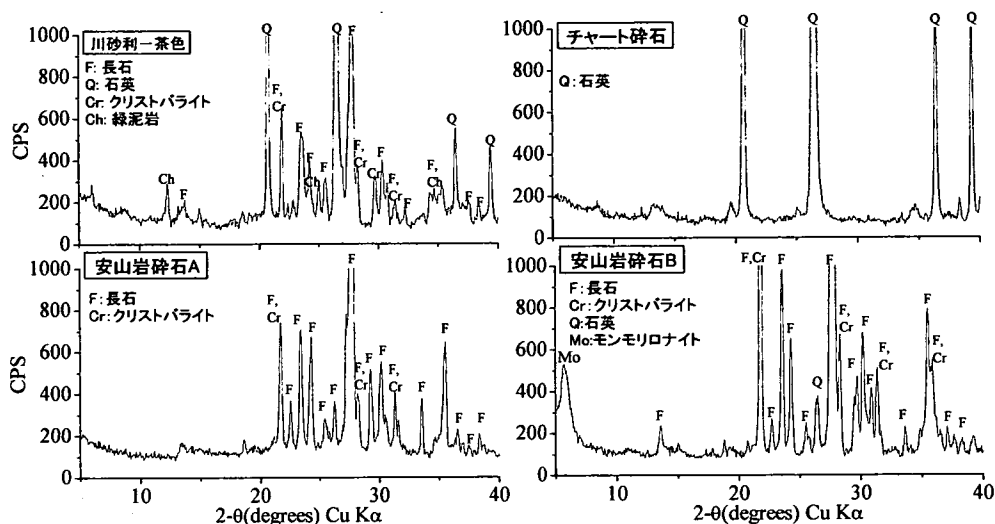


図-1 反応性骨材のX線回折図

色のものは砂岩からなる。茶色のものは骨材全体の約20%であり、反応性鉱物としてクリストバライトおよび火山ガラスを含有する。チャート砕石（岐阜県養老産）は反応性鉱物として微晶質または潜晶質の石英を含有する。安山岩砕石 A（石川県能登半島産）は反応性鉱物としてクリストバライトおよび火山ガラスを含有し、安山岩砕石 B（石川県能登半島産）は反応性骨材としてクリストバライトおよび火山ガラスを含有するとともに、火山ガラスの変質過程で生成した粘土鉱物（モンモリロナイト）を含有するのが特徴である。モンモリロナイトは陽イオン交換容量の大きな粘土鉱物であることが知られている。

### (3) 実験方法

#### a) 示差走査熱量分析 (DSC) および X 線回折分析 (XRD)

モルタル試験体の中心部より採取した試料(めのう乳鉢にて指頭を感じなくなるまで粉碎, 温度 20°C の真空乾燥実施 (DSC 測定重量: 50mg)) を用いて, DSC によりフリーデル氏塩 (320°C 付近のブロードな吸熱ピーク) および水酸化カルシウム (460°C 付近の吸熱ピーク) の吸熱ピーク (Joule/g) を測定し, 生成量の目安とした。また, 同様な試料を用いて, XRD により水酸化カルシウム ( $2\theta=18.1^\circ$ ), フリーデル氏塩 ( $2\theta=11.2^\circ$ ), エトリンガイト ( $2\theta=8.9^\circ$ ), モノサルフェート水和物 ( $2\theta=10.5^\circ$ ) などの同定を実施した。

#### b) 骨材のアルカリシリカ反応性の判定 (化学法, JIS

#### A 1145)

骨材のアルカリシリカ反応性を化学法 (JIS A 1145) に従い判定した。

#### c) 骨材のアルカリシリカ反応性の判定 (促進モルタルバー法, ASTM C 1260<sup>9)</sup>)

骨材のアルカリシリカ反応性を ASTM C 1260 に従って判定した。モルタルの配合は水:セメント:骨材=0.47:1:2.25 であり, 使用セメントのアルカリ量は調整せず, モルタルバー (25×25×285mm) を作製した。モルタルバーは打設後 24 時間で脱型し, さらに温度 80°C の水中養生を 24 時間実施し, その時点での長さを基長とした。その後, 温度 80°C の 1N-NaOH 溶液に浸漬した条件下で長さ変化を 1 ヶ月間計測した。なお, 測定値は試験体 3 本の平均である。ASTM C 1260 では, 14 日材齢にて 0.1% 以下 (無害), 0.1-0.2% (無害と有害の両者が存在する), 0.2% 以上 (有害) と判定する。

#### d) モルタルの膨張量測定 (モルタルバー法, JIS A 1146)

モルタルの配合は水:セメント:骨材=0.5:1:2 であり, 使用セメントの等価  $\text{Na}_2\text{O}$  量を水酸化ナトリウム溶液の添加により 1.2% に調整し, モルタルバー (40×40×160mm) を作製した。脱型時 (打設後 24 時間) の長さを基長とし, 温度 40°C, 相対湿度 100% の条件下で長さ変化を 6 ヶ月間計測した。なお, 測定値は試験体 3 本の平均である。JIS A 1146 では, 0.05% 以上 (3 ヶ月材齢) または 0.1% 以上 (6 ヶ月材齢) の膨張量を「無害でない」と判定する。

### e) モルタルの膨張量測定 (モルタルバー法, デンマーク法<sup>10)</sup>)

モルタルの配合は JIS A 1146 と同様であるが, 使用セメントのアルカリ量を調整せず, モルタルバー (40×40×160mm) を作製した. 脱型時 (打設後 24 時間) の長さを基長とし, 温度 50°C の飽和 NaCl 溶液に浸漬した条件下で長さ変化を 6 ヶ月間計測した. なお, 測定値は試験体 3 本の平均である. デンマーク法では, 3 ヶ月材齢にて 0.1% 以下 (無害), 0.1-0.4% (不明), 0.4% 以上 (有害) と判定する.

### f) 走査型電子顕微鏡観察および ASR ゲルの化学組成分析 (SEM-EDX)

モルタルバーの破断面より反応性骨材とその周囲に生成した ASR ゲルを採取し, ASR ゲルの形態を SEM により観察するとともに, ASR ゲルの化学組成を EDX による点分析 (5 箇所) により調べた.

### g) 酢酸ウラニル蛍光法による ASR ゲルの観察<sup>13)</sup>

促進養生試験の終了後に酢酸ウラニル蛍光法により試験体破断面の ASR ゲルの生成量およびその分布状況を観察した.

### h) 塩分浸透深さの測定

モルタルバー法 (デンマーク法) の終了後の試験体への塩分浸透深さを 0.1N の硝酸銀溶液を噴霧することにより測定した.

## 3. 各種養生条件下でのセメントの水和反応過程と水和生成物の特徴

各種養生条件下におけるセメントモルタル (JIS R 5201 に準拠して作製したモルタル試験体) の 28 日材齢における水酸化カルシウムおよびフリーデル氏塩の生成量を図-2 および図-3 に示す. 水中養生および湿気槽養生 (RH100%) の場合, OPC および BFS にはフリーデル氏塩の生成が同定されなかったが, HEC は NEC と比較して多量のフリーデル氏塩が生成した. また, 飽和 NaCl 溶液に浸漬した場合, すべての硬化体からフリーデル氏塩が同定されたが, その生成量は同様に HEC が最も多かった. 一方, 水酸化カルシウムの生成量は, OPC > NEC > BFS > HEC の順番で減少した. それら以外の AFm, AFt 系の生成物を XRD にて調べた結果, 水中養生および湿気槽養生下では OPC および BFS で  $C_4AH_{13}$  の生成が同定された. また, 水中養生では OPC 以外のセメントのす

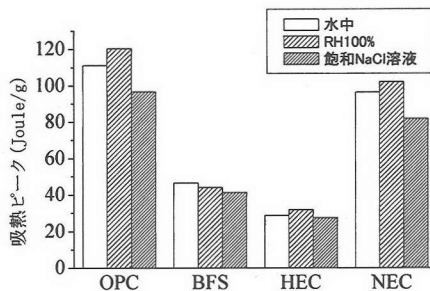


図-2 水酸化カルシウムの生成量 (28日材齢)

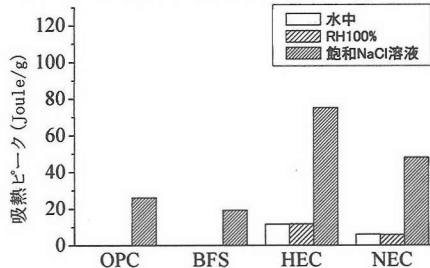
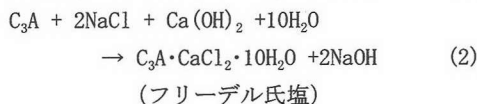


図-3 フリーデル氏塩の生成量 (28日材齢)

べてにモノサルフェート水和物の生成が同定されたが, 湿気槽養生下では BFS および HEC のみにモノサルフェート水和物が生成していた. 一方, 飽和 NaCl 溶液に浸漬した場合, フリーデル氏塩が同定され, 同時に  $C_4AH_{13}$  およびモノサルフェート水和物が消失していた. XRD の分析箇所は試験体の中心部であることから, BFS は 28 日材齢の時点で NaCl 溶液が中心部にまで完全に浸透していなかったためである.

NaCl 溶液による ASR の促進に関しては, 次に示す水和反応過程が報告されており, 細孔溶液中の  $OH^-$  イオン濃度が上昇するためにモルタルの膨張量が增大するとされている<sup>7), 14)</sup>. したがって, NaCl が供給される環境下では  $C_3A$  量が多く, 同時に水酸化カルシウムを多く生成するセメントほど ASR 発生の可能性が大きくなるものと推察される.



## 4. 化学法 (JIS A 1145) および促進モルタルバー法 (ASTM C 1260) による骨材のアルカリシリカ反応性の判定

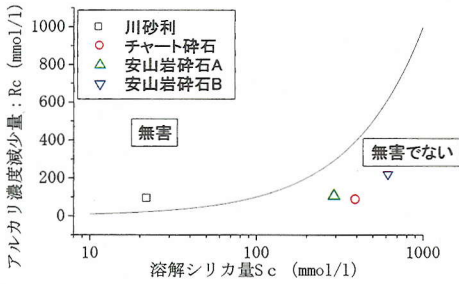


図-4 化学法(JIS A 1145)の判定結果

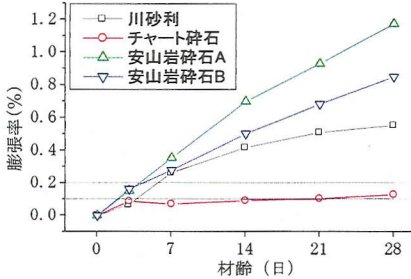
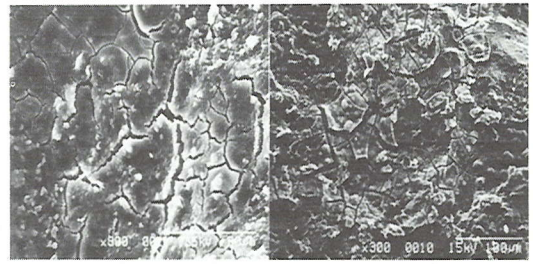


図-5 促進モルタルバー法( ASTM C 1260)の判定結果

化学法(JIS A 1145)の判定結果を図-4に示す。化学法では、川砂利は「無害」、チャート碎石、安山岩碎石Aおよび安山岩碎石Bは「無害でない」と判定された。川砂利に含有される反応性骨材の量が少ない場合には、化学法では適切に判定できない場合があることが今回の川砂利を産出した河川流域の調査でも明らかになっている<sup>15)</sup>。また、安山岩碎石Bのように粘土鉱物を含有する骨材では粘土鉱物の影響で化学法による判定が困難になる場合があることも指摘されている。

一方、諸外国では化学法( ASTM C289)に代って促進モルタルバー法( ASTM C 1260)が普及してきている。促進モルタルバー法( ASTM C 1260)の判定結果を図-5に示す。チャート碎石は「無害」、川砂利、安山岩碎石Aおよび安山岩碎石Bは「有害」と判定された。川砂利のアルカリシリカ反応性の判定について化学法と促進モルタルバー法とでは判定結果が相違した。また、安山岩碎石AおよびBは促進モルタルバー法の膨張量が直線的に増加しているが、川砂利は比較的早期に膨張が収束した。これは、両骨材における反応性骨材の含有量の相違によるものであり、膨張挙動より反応性骨材の含有量が評価できることを示唆している。また、チャート碎石は促進モルタルバ



チャート碎石 安山岩碎石 A

写真-1 促進モルタルバー法の終了後のASRゲルの形態

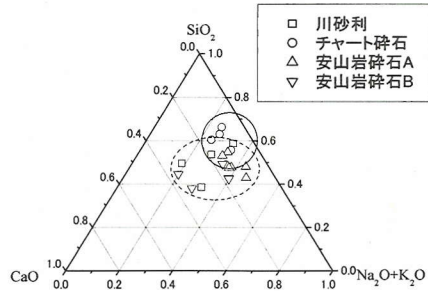


図-6 促進養生試験( ASTM C 1260)終了後のASRゲルの化学組成の比較(実線、破線は測定点の範囲を示す)

一法( ASTM C 1260)により「無害」と判定された。促進モルタルバー法ではチャート碎石はペシマムの影響が顕著にあらわれ、非反応性骨材と置換することにより膨張量が大きく増大することが報告されている<sup>16)</sup>。

促進モルタルバー法の終了後のASRゲルの形態とその化学組成を写真-1および図-6に示す。チャート碎石の界面に生成したASRゲルは、2次的な生成物が観察されず、表面組織が平滑であるとともに、アルカリ分( $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ )に対してカルシウム分( $\text{CaO}$ )が少なく、シリカ分( $\text{SiO}_2$ )を多く含むものが多かった。このような化学組成のASRゲルは流動性が高いことが知られており、チャート碎石を使用したモルタルの特異な膨張挙動に関係しているものと考えられた<sup>17)</sup>。

## 5. 湿気槽養生下でのモルタルのASR膨張挙動

モルタルバー法(JIS A 1146)の試験結果を図-7に示す。図中の破線はJIS A 1146の膨張量の判定基準である。高炉セメント(BFS)はいずれの反応性骨材

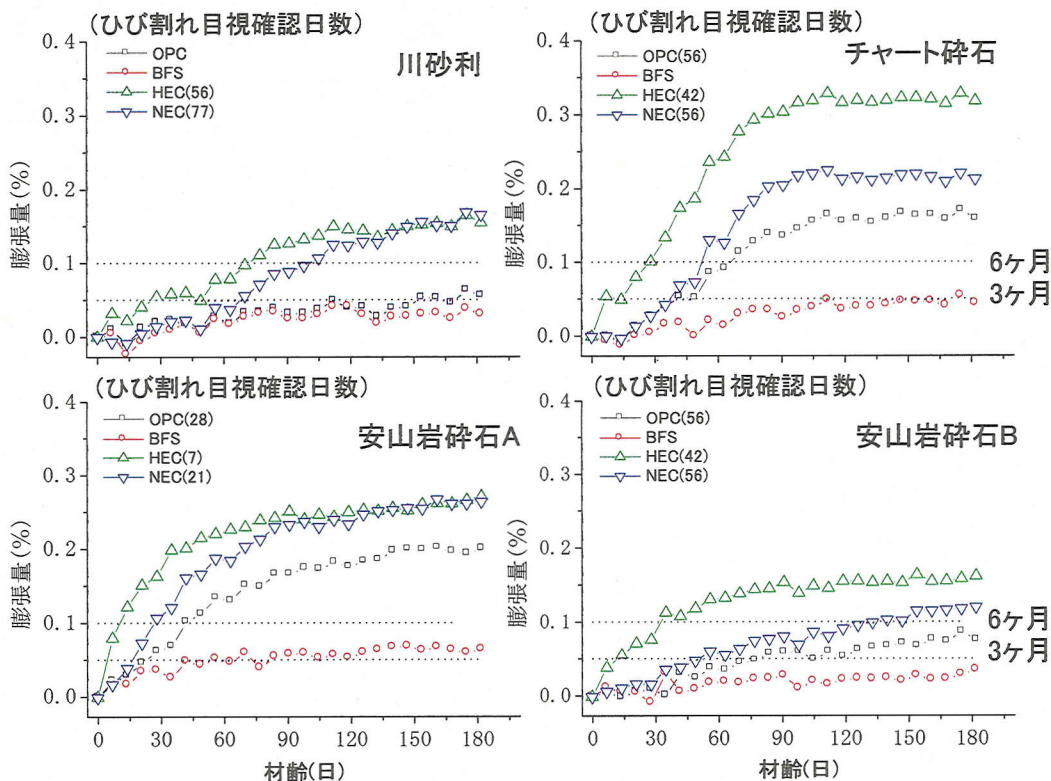


図-7 モルタルパー法(JIS A 1146)の試験結果

表-3 モルタルパー法(JIS A 1146)の試験体の酢酸ウラニル蛍光法による ASR ゲルの生成状況の観察結果

	OPC	BFS	HEC	NEC
川砂利	II	I	II	II
チャート碎石	III	I	III	III
安山岩碎石 A	III	I	III	III
安山岩碎石 B	II	I	II	II

\* : ゲルの生成量(目視観察)

I (無し) ←————→ IV (多量)

に対しても膨張量が最大で 0.05%程度であり、初期および長期ともに ASR 膨張が効果的に抑制されていた。高炉セメントはアルカリを水和生成物に取り込むことや、アルカリや水分の移動度を減少することにより、ASR を抑制できると指摘されている<sup>1)</sup>。それに対して、普通ポルトランドセメントおよびエコセメントは反応性骨材との組合せによりモルタルの膨張量が大きく相違した。すなわち、モルタルパー法(JIS A 1146)ではエコセメント(HEC)とチャート碎石との組合せが最大の膨張量を示した。これは、セメントの等価 Na<sub>2</sub>O 量を 1.2%に調整するために、使用セメント自身のアルカリ量との関係で、エコセメン

ト(HEC)により多くの NaOH が添加されたことによる。また、HEC と NEC では添加 NaOH 量は NEC とほぼ同じであるが、HEC には C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>・CaCl<sub>2</sub> が約 17%含有されており、その水和反応過程で生成する OH<sup>-</sup>イオンの影響がさらに加わったものと推察された。図中にはモルタルのひび割れが目視で確認できた日数を示しているが、モルタルのひび割れは幅が小さく、かつ短いものが多く観察された。

モルタルパー法(JIS A 1146)の試験体の酢酸ウラニル蛍光法による ASR ゲルの生成状況の観察結果を表-3 に示す。川砂利では安山岩粒子の周囲にのみ ASR ゲルが生成していた。それに対して、チャート碎石および安山岩碎石では全断面に ASR ゲルが生成していた。また、安山岩碎石 A と B を比較すると、安山岩碎石 A は B よりも ASR ゲルの生成量が多かった。

モルタルパー法(JIS A 1146)の試験体の DSC 分析の結果を図-8 および図-9 に示す。いずれのセメントと反応性骨材の組合せにおいてもフリーデル氏塩がほとんど生成されていなかった。一方、水酸

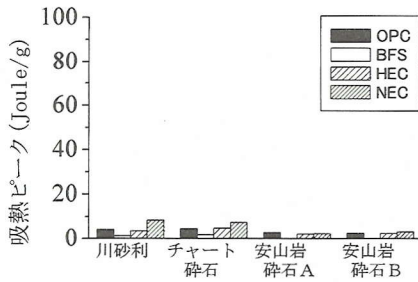


図-8 フリーデル氏塩の生成量 (JIS A 1146)

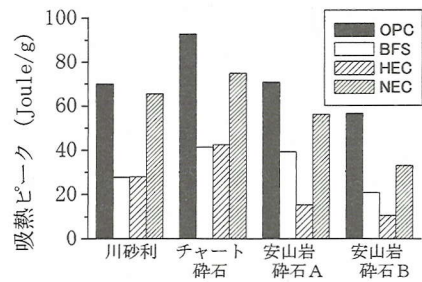


図-9 水酸化カルシウムの生成量 (JIS A 1146)

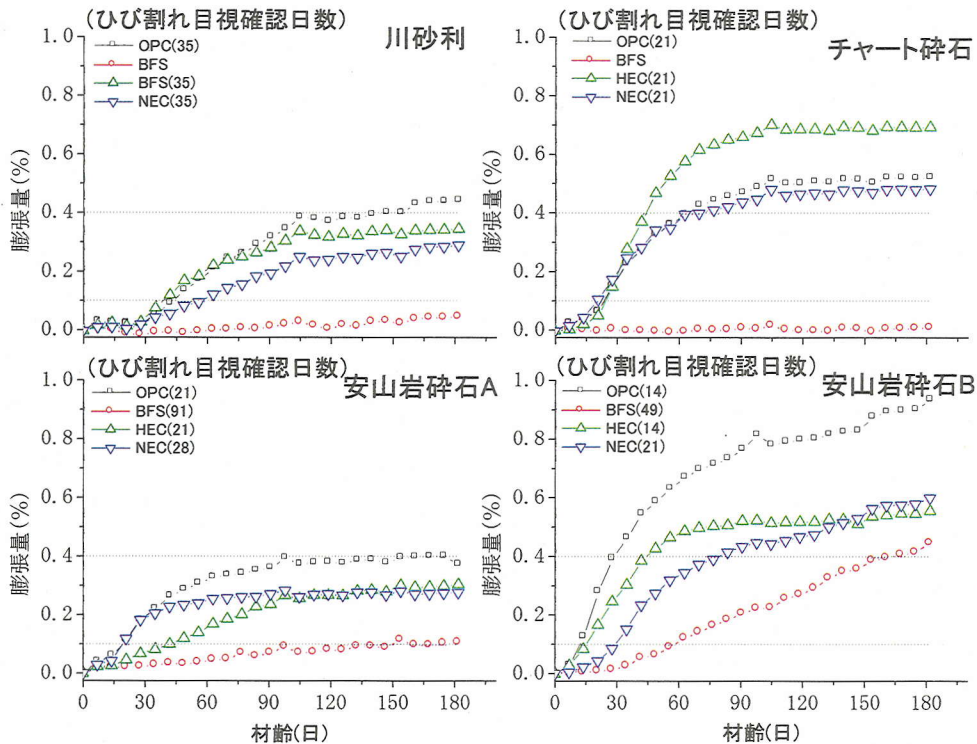


図-10 モルタルバー法(デンマーク法)の試験結果

化カルシウムの生成量は、BFSを使用したチャート砕石を除いて、湿気槽養生中に水酸化カルシウムが大きく減少した。とくに、安山岩砕石Bは他の骨材を使用した場合と比較して水酸化カルシウムの減少量が顕著であった。これは、安山岩砕石Bに含有される粘土鉱物(モンモリロナイト)の吸着およびポゾラン反応によるものと考えられた。同様に、JIS A 1146では、添加NaOH量が膨張量に大きな影響を及ぼすが、安山岩砕石Bの場合、骨材中のモンモリロナイトがNa<sup>+</sup>イオンを吸着するために、添加アルカリ量が比較的少ない範囲ではASRが抑制されたも

のと推察された<sup>18)</sup>。

## 6. 飽和 NaCl 溶液浸漬下でのモルタルの ASR 膨張挙動

モルタルバー法(デンマーク法)の試験結果を図-10に示す。デンマーク法はJIS A 1146と比較して初期の膨張量は小さいが、NaCl溶液が試験体に浸透するにつれて膨張が始まり、膨張が長期にわたって持続することによって、最終的な膨張量が大きくな

表-4 モルタルバー法(デンマーク法)の試験体の塩分浸透深さ (mm)

	OPC	BFS	HEC	NEC
川砂利	*	5.6	*	*
チャート碎石	*	6.7	*	*
安山岩碎石 A	*	14.3	*	*
安山岩碎石 B	*	*	*	*

\* : 試験体断面(40×40mm)に塩分が完全に浸透,

るのが特徴である。JIS A 1146 とデンマーク法とではセメントと反応性骨材との組合せによる膨張挙動が大きく相違した。すなわち、ASR に関するアルカリがモルタル内に限定される、JIS A 1146 では、エコセメントが最大の膨張を示したのに対して、外部からアルカリが供給される、デンマーク法では OPC が最大の膨張を示した。また、デンマーク法では膨張量が増大することにもないひび割れの幅および密度も JIS A 1146 と比較して大きなものになった。飽和 NaCl 溶液中ではシリカおよび水酸化カルシウムの溶解度が高まることが指摘されており、NaCl 溶液がひび割れから内部へ浸透する過程で、ASR 反応が急速に加速され、モルタルの膨張が増大したものと考えられた<sup>4)</sup>。

デンマーク法の終了後のモルタルへの塩分浸透深さを表-4 に示す。BFS 以外のセメントモルタルは反応性骨材の種類にかかわらず塩分がモルタルの中心まで完全に浸透していた。したがって、OPC、HEC および NEC の膨張量の結果はセメントの鉱物組成および水酸化カルシウム量の生成量の相違によるものと推察された。

モルタルバー法(デンマーク法)の試験体の酢酸ウラニル蛍光法による ASR ゲルの生成状況の観察結果を表-5 に示す。BFS は ASR の発生自体を大きく抑制するとされているが、飽和 NaCl 溶液が浸透した表面部分では ASR ゲルの生成が確認された。また、デンマーク法でも、塩分の浸透状況が同一の場合には JIS A 1146 と同様に ASR ゲルの生成量が多いものほどモルタルの膨張量が大きくなる傾向にあった。このことより、デンマーク法での ASR 膨張は飽和 NaCl 溶液の浸透により反応性骨材の ASR が促進されたことに起因するものであることが実証された。

モルタルバー法(デンマーク法)の試験体の DSC 分析の結果を図-11 および図-12 に示す。水酸化カルシウムの生成量は OPC>BFS>NEC の順番で大きくなった。また、HEC はすべての反応性骨材の組合せ

表-5 モルタルバー法(デンマーク法)の試験体の酢酸ウラニル蛍光法による ASR ゲルの生成状況の観察結果

	OPC	BFS	HEC	NEC
川砂利	III	I	III	III
チャート碎石	IV	I	IV	IV
安山岩碎石 A	III	III	III	III
安山岩碎石 B	IV	IV	IV	IV

\* : ゲルの生成量(目視観察)

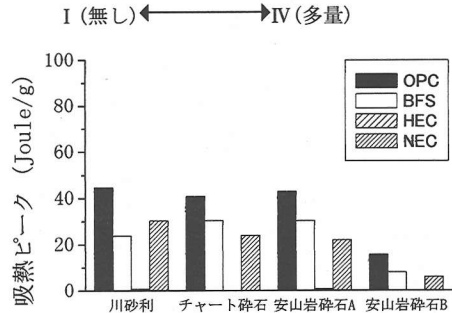


図-11 水酸化カルシウムの生成量 (デンマーク法)

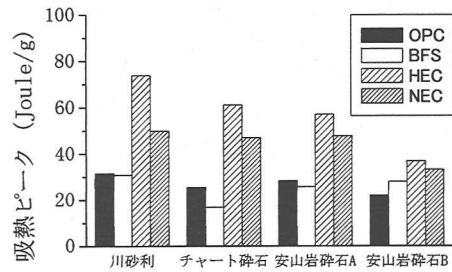
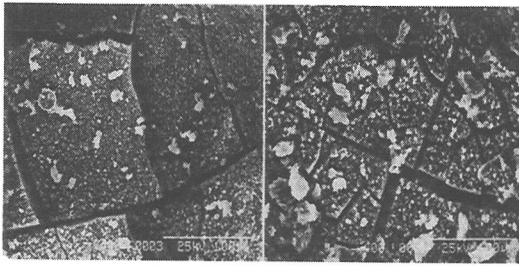


図-12 フリーデル氏塩の生成量 (デンマーク法)

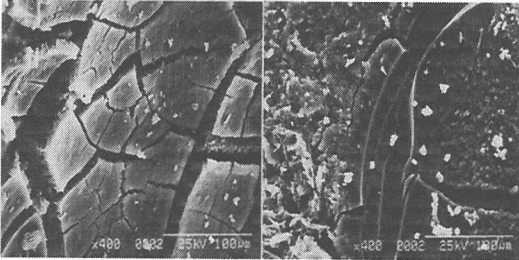
にて水酸化カルシウムが同定されなかった。一方、フリーデル氏塩の生成量は HEC>NEC>OPC=BFS の順番で大きくなった。荒野ら<sup>19)</sup>は、飽和 NaCl 溶液に浸漬したモルタルはセメントの C<sub>3</sub>A 量が多いほど早期の膨張が大きくなるとしているが、今回のデンマーク法の結果もセメントと反応性骨材との相互作用により膨張挙動の説明が可能であった。また、安山岩碎石 B が他の反応性骨材よりも長期にわたって膨張が継続した原因としては、モンモリロナイト自身の吸水膨張による影響だけでなく、骨材に含有される火山ガラスや長石の反応過程で遊離されたアルカリ(能登産安山岩のアルカリ量はナトリウム、カリウム合わせて 7%程度(酸化物重量)である)が骨材のアルカリシリカ反応をさらに促進させた可能性があった。したがって、安山岩碎石 B のような骨材の反応性を評価する際には、セメントのアルカリ分だけで





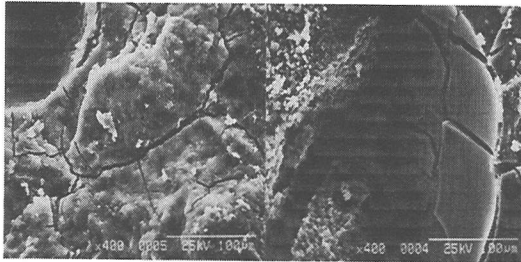
チャート碎石, OPC

チャート碎石, HEC



安山岩碎石 A, OPC

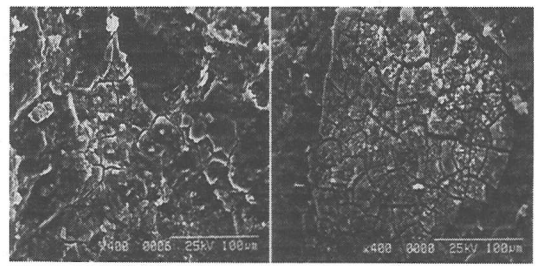
安山岩碎石 A, HEC



安山岩碎石 B, OPC

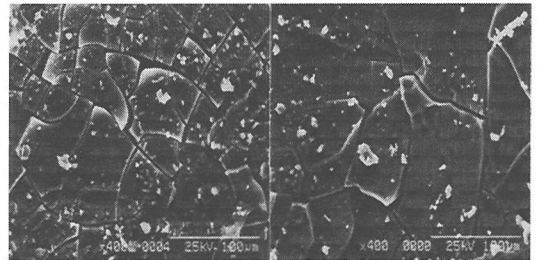
安山岩碎石 B, HEC

写真-2 促進養生試験 (JIS A 1146) の終了後の ASR ゲルの観察結果 (400 倍)



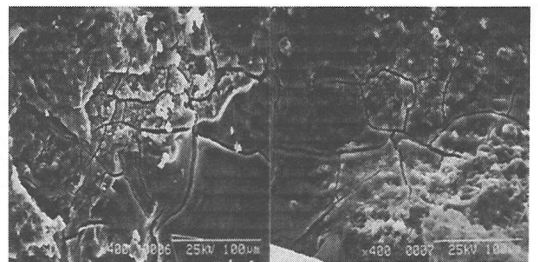
チャート碎石, OPC

チャート碎石, HEC



安山岩碎石 A, OPC

安山岩碎石 A, HEC



安山岩碎石 B, OPC

安山岩碎石 B, HEC

写真-3 促進養生試験 (デンマーク法) の終了後の ASR ゲルの観察結果 (400 倍)

なく、骨材自身からのアルカリ分の溶出にも十分注意する必要があると考えられた。

## 7. ASR ゲルの化学組成と骨材の ASR 判定法の適合性

JIS A 1146 およびデンマーク法の終了後の ASR ゲルの観察結果を写真-2 および写真-3 に示す。ASR ゲルは骨材表面からモルタル中に移動する過程で水酸化カルシウムを取り込み、ゲルの剛性・膨張性が変化することが知られている<sup>17), 20)</sup>。SEM-EDX に用いた試料はモルタル中心部より採取し、反応性骨材の界面部分のものに限定している。したがって、本研究の分析試料では、骨材の周囲のセメントペーストから反応性骨材にアルカリおよびカルシウム分が拡散・浸透したことにより、化学組成の異なる ASR ゲル

が生成され、ASR ゲルの形態がセメントと反応性骨材との組合せにより相違したものと考えられた。ASR ゲルの形態は比較的平滑な表面をもつものと表面に 2 次生成物 (CSH) が付着しているものがあり、両者が同時に観察される場合も存在した。一方、モルタルバー法の試験で膨張を示さなかった場合でも、ASR ゲルは生成しており、ASR ゲルの生成量だけでなくその化学組成がモルタルの膨張挙動に大きく関係していることが推察された。

OPC を使用したモルタルの促進養生試験 (ASTM C 1260, JIS A 1146 およびデンマーク法) の終了後における ASR ゲルの化学組成の比較を図-13 に示す。川村ら<sup>7)</sup> は NaCl 溶液に浸漬したモルタル中に生成される ASR ゲルのアルカリ量は、NaOH 溶液中のモルタルのそれよりも低いが、ゲルの CaO 量は両者間でほとんど差が見られず、NaCl 溶液中におけるモルタルにおいて生ずる大きな膨張はより低いアルカリ量

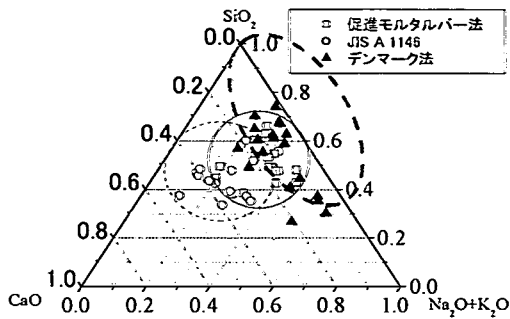


図-13 OPCを使用したモルタルの促進養生試験( ASTM C 1260, JIS A 1146 およびデンマーク法)終了後における ASR ゲルの化学組成の比較 (実線、破線は測定点の範囲を示す)

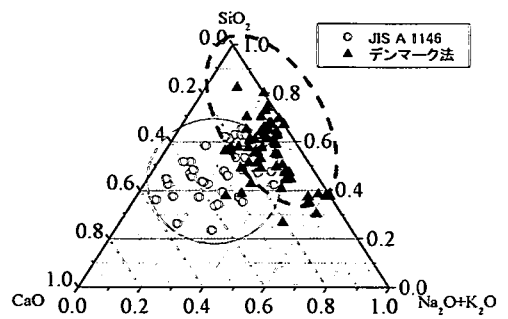


図-14 各種セメントを使用したモルタルの促進養生試験 (JIS A 1146 およびデンマーク法)終了後における ASR ゲルの化学組成の比較 (実線、破線は測定点の範囲を示す)

表-6 骨材のアルカリシリカ反応性の判定結果の適合性

	化学法 (JIS A 1145)	促進モルタルパー法 (ASTM C 1260)	モルタルパー法 (JIS A 1146)	モルタルパー法 (デンマーク法)
川砂利	×	○	×	○
チャート砕石	○	×	○	○
安山岩砕石 A	○	○	○	○
安山岩砕石 B	○	○	×	○

○ : 適合 × : 不適合

をもつ ASR ゲルが生成されることに起因すると指摘している。本試験の結果でも、ASR ゲルの化学組成は同一のセメント(OPC)を使用した場合にも3種類の促進養生試験にて大きく相違するものとなった。すなわち、ASR ゲルの化学組成の相違は、アルカリ分 ( $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ) とカルシウム分 ( $\text{CaO}$ ) の相対的比率に表れており、デンマーク法は ASTM C 1260 と比較してカルシウム分 ( $\text{CaO}$ ) が少なく、アルカリ分 ( $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ) が多い ASR ゲルを生成していた。また、JIS A 1146 は ASTM C 1260 と比較してアルカリ分 ( $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ) は同程度であるが、カルシウム分 ( $\text{CaO}$ ) が多い ASR ゲルを多く生成しており、練混ぜ段階でアルカリを添加するもの (JIS A 1146) とアルカリが外部から常時供給されるもの (ASTM C 1260) とでは ASR ゲルの化学組成が相違することが判明した。

各種セメントを使用したモルタルの促進養生試験 (JIS A 1146 およびデンマーク法) の終了後における ASR ゲルの化学組成の比較を図-14 に示す。JIS A 1146 における ASR ゲルの化学組成は  $\text{CaO}$  (10~60%),  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  (10~40%),  $\text{SiO}_2$  (20~70%) であり、それに対してデンマーク法のものは  $\text{CaO}$  (0~30%),  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  (10~60%),  $\text{SiO}_2$  (30~80%) となった。ASR

ゲルの化学組成に関して、JIS A 1146 にて確認された、 $\text{CaO}$  量が 50% を超えるような高カルシウム含有型のものにはゲル自身の吸水・膨張性が大きく低下しており、同様に  $\text{CaO}$  量に対して ( $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ) 量が著しく多くなった高アルカリ含有型のものにはゲルの流動が早期に生じ、ゲルの膨張性が緩和されることが推測された。したがって、デンマーク法では  $\text{NaCl}$  溶液の浸透過程で  $\text{CaO}$  量が比較的少ない ASR ゲルを多く生成することにより、長期にわたりモルタルの膨張が持続したものと考えられた<sup>17), 20)</sup>。

骨材のアルカリシリカ反応性の判定結果の適合性を表-6 に示す。本実験で使用した4種類の骨材はいずれも実際の構造物で ASR による劣化が確認されたものであるため、すべての試験にて「無害でない」または「有害」であると判定されるのが望ましい。しかし、骨材のアルカリシリカ反応性の試験は、ある種の反応性骨材を排除できるように判定の基準値を設定しており、表-6 に示されるように、すべての反応性骨材に対してその判定結果が妥当なものになるとは限らないようである。化学法 (JIS A 1145) では、アルカリ溶液と反応する、シリカ以外の鉱物 (粘土鉱物、炭酸カルシウム、酸化鉄など) を骨材

中に含む場合には本試験法を適用できず、また今回使用した川砂利のように、反応性骨材量が少なく、溶解シリカ量およびアルカリ濃度減少量ともに小さい領域のものは判定が困難になることが知られている。また、前述したように、ASTM C 1260 では、チャート砕石のようにベシマムの影響が顕著となる骨材があるとともに、非常に厳しい条件での試験法であるので、わが国で使用される骨材に ASTM C 1260 の判定基準を適用できるかどうかは不明である<sup>21)</sup>。さらに、現行の試験法では骨材からのアルカリの影響は考慮されていないが、本研究で使用した安山岩砕石 B では、骨材に含まれる長石や火山ガラスから多量のアルカリが反応過程で溶出していることが考えられ、粘土鉱物によるアルカリの吸着の影響だけでなく、ASR 膨張に及ぼす骨材からのアルカリの影響についても留意する必要がある。さらに、JIS A 1146 およびデンマーク法では同一のセメントと骨材の組合せでも最終的な膨張量が大きく相違しており、骨材のアルカリシリカ反応性の判定結果も異なる場合があった。たとえば、OPC を使用した川砂利や安山岩砕石 B の場合、JIS A 1146 では「無害」と「無害でない」の境界値付近になり、明確な判定ができなかったが、デンマーク法では長期にわたってモルタルの膨張が継続し、いずれも「有害」であると判定された。したがって、川砂利や安山岩砕石 B は JIS A 1146 よりもデンマーク法での判定がより適切であると判断された。以上のように、実際に ASR 劣化が確認された構造物に使用された骨材でも試験法により骨材のアルカリシリカ反応性の評価が異なるものがあり、反応性骨材の特性（反応性鉱物（シリカ鉱物、火山ガラス）の種類とその含有量、他の含有鉱物の存在など）を岩石・鉱物学的試験にて調べ、反応性骨材に適合した、より適切な試験法を選択することが重要である。

## 8. 結論

セメントと反応性骨材の組合せがモルタルの ASR 膨張挙動に及ぼす影響を調べるために、促進養生試験終了後のモルタル中の ASR ゲルの化学組成とその生成量に着目した一連の実験を実施した。本研究で得られた主要な結果をまとめると次のようである。

- (1) セメントの化学成分、鉱物組成と骨材の反応性鉱物との相互関係で、促進養生試験 (ASTM C 1260, JIS A 1146 およびデンマーク法) のモルタルにおいて生成する ASR ゲルの化学組成およびその生成量が相違し、モルタルの膨張挙動に大きな影響を及ぼした。
- (2) 促進モルタルバー法 (ASTM C 1260) ではチャート砕石のようにベシマム混合率が顕著に現われるものがあり、化学法 (JIS A 1145) の判定結果と異なるものがあった。
- (3) 飽和 NaCl 溶液中におけるモルタルの膨張は湿気槽養生と比較して長期にわたって持続し、膨張量も増大した。これは NaCl 溶液のモルタル内部への浸透過程で ASR が促進されるとともに、カルシウム分が少なく、アルカリ分が多い ASR ゲルが生成されたことによるものであった。
- (4) 飽和 NaCl 溶液中におけるモルタルの膨張にはセメントの鉱物組成が大きく関係しており、セメントの水和生成過程でフリーデル氏塩および水酸化カルシウムの生成量がともに少ないセメントほど ASR 膨張が抑制された。
- (5) 湿気槽養生では高炉セメント B 種は反応性骨材の種類にかかわらず ASR 膨張を効果的に抑制したが、飽和 NaCl 溶液中では安山岩砕石との組合せにおいて長期にわたり大きな膨張量を示す場合があった。
- (6) 火山ガラスや長石を多く含有する安山岩砕石のアルカリシリカ反応性を評価する際には、セメントや外部からのアルカリだけでなく骨材自身からのアルカリ溶出の影響を考慮する必要がある。
- (7) モルタルバー法 (JIS A 1146 およびデンマーク法) では同一のセメントと反応性骨材の組合せでも膨張量が大きく相違し、骨材のアルカリシリカ反応性の判定結果が異なった。とくに、反応性骨材量の少ない川砂利やモンモリロナイトを含有する安山岩砕石 B では JIS A 1146 よりもデンマーク法での判定がより適切であった。
- (8) 実際に ASR 劣化が確認された構造物に使用された骨材でも試験法により骨材のアルカリシリカ反応性の判定が異なるものがあり、骨材のアルカリシリカ反応性の判定には反応性骨材の岩石・鉱物学的試験を同時に実施し、試験法の適合性を調べるのが望ましかった。

謝辞：本研究を実施するに当たってご指導いただいた金沢大学川村満紀教授および実験にご協力いただいた飛島建設（株）越後卓也氏に感謝いたします。本研究で使用したエコセメントは太平洋セメント（株）から提供されたものであり、ご協力に感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 川村満紀：コンクリート構造物の耐久性上の問題点とその対策 アルカリ骨材反応（その1）、コンクリート工学, Vol. 32, No. 4, pp. 74-79, 1994.
- 2) 川村満紀：コンクリート構造物の耐久性上の問題点とその対策 アルカリ骨材反応（その2）、コンクリート工学, Vol. 32, No. 5, pp. 68-75, 1994.
- 3) Diamond, S.: Alkali-Silica Reaction—Some Paradox, Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Proc. of the 10th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, pp. 3-14, 1996.
- 4) 川村満紀, 竹内勝信, 杉山彰徳：外部から供給されるNaClがアルカリシリカ反応によるモルタルの膨張に及ぼす影響のメカニズム, 土木学会論文集, No. 502/V-25, pp. 93-102, 1994.
- 5) Grattan-Bellew, P.E.: A Critical Review of Accelerated ASR Tests, Proc. of the 10th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, pp. 27-38, 1996.
- 6) Shayan, A., Ivanusec, I. and Diggins, R.: A Comparison between Two Accelerated Methods for Determining Alkali-Reactivity Potential of Aggregates, Proc. of the 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, pp. 953-957, 1992.
- 7) 川村満紀, 荒野憲之, 片蓋憲治：NaCl溶液に浸漬したモルタルにおけるASRゲルの組成および二次的エトリンジャイトの生成と膨張, 土木学会論文集, No. 641/V-46, pp. 179-185, 2002.
- 8) 鳥居和之：骨材のアルカリシリカ反応性の品質保証, コンクリート工学, Vol. 39, No. 5, pp. 68-71, 2001.
- 9) ASTM C 1260: Standard Test Method for Potential Alkali-Reactivity of Aggregates, Mortar Bar Method, Vol. 04.02, pp. 654-659, 1994.
- 10) Chatterji, S.: An Accelerated Method for the Detection of Alkali-Aggregate Reactivities of Aggregate, Cement and Concrete research, Vol. 8, No. 5, pp. 647-649, 1978.
- 11) TR R002:エコセメント, 日本規格協会, pp. 1-13, 2000.
- 12) Ampadu, O. K. and Torii, K.: Characterization of Ecocement Pastes and Mortars Produced from Incinerated Ashes, Cement and Concrete Research, Vol. 31, No. 3, pp. 431-436, 2001.
- 13) Natesaiyer, K. and Hover, K.C.: Insitu Identification of ASR Products in Concrete, Cement and Concrete Research, Vol. 18, No. 3, pp. 455-463, 1988.
- 14) 掛布真司, 山本満明, 鳥居和之: ASTM C 1260による骨材のアルカリシリカ反応性とコアの残存膨張性の評価, コンクリート工学年次論文集, Vol. 23, No. 2, pp. 601-606, 2001.
- 15) 野村昌弘, 青山實伸, 平俊勝, 鳥居和之: 北陸地方における道路構造物のASRによる損傷事例とその評価手法, コンクリート工学論文集, Vol. 13, No. 3, pp. 105-114, 2002.
- 16) 岩月栄治, 森野奎二: ASTM C 1260及びJIS A5308によるASRモルタルバーの膨張挙動と微細構造, コンクリート工学年次論文集, Vol. 24, No. 1, pp. 687-692, 2002.
- 17) Diamond, S.: Chemistry and Other Characteristics of ASR Gels, Proc. of the 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, pp. 31-40, 2000.
- 18) Rodrigues, F.A.: The Alkali-Silica Reaction—the Effect of Monovalent and Bivalent Cations on the Surface Charge of Opal, Cement and Concrete Research, Vol. 31, No. 11, pp. 1549-1552, 2001.
- 19) 荒野憲之, 川村満紀, 片蓋憲治：NaCl溶液に浸漬したモルタルのASR膨張に及ぼすセメントの種類の影響, セメントコンクリート論文集, No. 54, pp. 278-283, 2000.
- 20) 川村満紀, S. チャタジー: コンクリートの材料科学, 森北出版, pp. 176-193, 2002.
- 21) Hooton, R. D. and Rogers, C. A.: Development of the NBRI Rapid Mortar Bar Test Leading to its use in North America, Construction & Building Materials, 7, pp. 145-148, 1993.

# INFLUENCE OF A COMBINATION OF CEMENT AND REACTIVE AGGREGATE ON THE EXPANSION BEHAVIOR OF MORTARS DUE TO ALKALI-SILICA REACTION

Kazuyuki TORII and Hiroichi TOMOTAKE

In this study, the compatibility of cement and reactive aggregate with respect to the expansion behavior of mortar due to alkali-silica reaction (ASR) was studied. Two types of the mortar bar expansion test were used to clarify the expansion behavior of mortars made with the cement and the reactive aggregate. The influence of a combination of the chemical and mineralogical compositions of cement and the reactive components of aggregate on both the amount of ASR-gel and the expansion rate of the mortar was also investigated. From the results, it was found that the expansion behavior of mortars due to ASR varied significantly depending on a combination of the mineralogical compositions of cement and the reactive components of aggregate.