アルカリ反応性骨材に関する岩石学的調査[†]

渋谷 長美* 藤崎 邦弥** 山本 博之**
今立 文雄** 堀内 しほう**

Petrographical Investigation on Alkali-Reactive Aggregates in Japan

by

Takemi SHIBUYA*, Kuniya FUJISAKI**, Hiroyuki YAMAMOTO**,
Fumio IMADATE** and Shihoh HORIUCHI**

As the first step of investigation to avoid alkali-silica reaction, a study was carried out on the characteristics of reactive rocks in Japan, especially andesites of the Tertiary and Quaternary Periods.

The test methods used were as follows.

- (1) Observation under a microscope
- (2) X-ray diffraction analysis
- (3) ASTM C 289 Standard Test Method for Potential Reactivity of Aggregates (Chemical Method)

It was recognized that the rocks containing a large quantity of reactive silica (such as cristobalite, tridymite, and amorphous silica) were susceptible to alkali-silica reaction. Most of the andesites of the Quaternary were classified as 'deleterious'. Many cracks and cavities, which occurred during the cooling of the magma, were observed at the inner part of andesite aggregates in deteriorated concrete structures.

キー・ワード：アルカリ骨材反応，骨材，コンクリート

1 ま え が き

最近阪神地区を中心にして、アルカリ骨材反応（以降文中では AAR と記す）によるコンクリート構造物の損傷の事例が報告されるようになってきた。

その原因として、セメント中のアルカリ量（ Na_2O 、 K_2O ）の増加が指摘され、あるいは特定の産地、岩種、鉱物名が指摘されているが、関係者の関心が高まるにつれ、必ずしも阪神地区に限らないことも次第に明らかになりつつある。

従来、わが国では AAR によるコンクリートの損傷は、ごくまれな現象とされてきたため、統一的な知見も有効な対策も確立されていない。したがって AAR に関する研究に着手するにしても、有効な手段あるいは研究の方向付けなどを模索しながら始めなければならない。

以上のような背景から、損傷をうけたコンクリート片を入手して、通常適用できる方法で種々の観察・試験を行った。またこれと併行して産地および地質年代の特定できる岩石を集集して、その岩石学的特徴を把握するとともに、比較的簡単に行える ASTM-C 289

（化学法）に基づいた骨材の反応性判定試験を実施した。対象にした岩石は、AAR を起した事例が多いとされている安山岩を主体とした。

2 アルカリ骨材反応について

コンクリート中での骨材の有害な反応は、つぎのように分類されている。

このうち、AAR はアルカリシリカ反応とアルカリ炭酸塩反応に分けられ、さらに前者がアルカリシリカ反応とアルカリシリケート反応とに区別される。そして現在わが国で問題となっている AAR による被害はアルカリシリカ反応によるものといわれている。

アルカリシリカ反応は、つぎの化学反応式で示され

[†] 原稿受理 昭和60年8月28日 Received Aug. 28, 1985

* 正会員 鹿島建設技術研究所 調布市飛田給, Kajima Institute of Construction Technology, Tobitakyu, Chofu

** 鹿島建設技術研究所 調布市飛田給, Kajima Institute of Construction Technology, Tobitakyu, Chofu

るように基本的にはセメント中のアルカリ (Na_2O , K_2O) と骨材中のシリカ (SiO_2) との反応であり、骨材の表面などにケイ酸アルカリ (水ガラス) ゲルが生成する。

また、この反応によるコンクリートのひびわれの原因は、生成した水ガラスゲルが吸水して膨潤する際に発生する膨潤圧が骨材周辺のモルタルに作用するためであるといわれている。

この反応がおこるためには、セメントに十分なアルカリが存在し、骨材にアルカリと反応するシリカ成分が多く含まれていることが必要であり、コンクリートにひびわれなどの損傷が発生するためには、水分の供給も必要になる。これらの条件のうち一つ以上を除去すれば、被害を防止することができる。

3 アルカリシリカ反応を起したコンクリートの調査例

AAR によるコンクリート構造物の被害は、これまでのところ橋脚、橋台、擁壁、構造物の基礎、水理構造物および建築物の外壁などの常に湿った部分あるいは乾湿がくり返される部分のコンクリートに多い。今までに行った数例の調査についてとりまとめ、その概要をのべるとつぎのようである。

3・1 被害の外見的特徴

被害が生じたコンクリート構造物に共通な特徴はつぎのようなものである。

- コンクリートの表面に亀甲状のひびわれがみられる。
- ひびわれからゲルの浸出がみられる (Fig. 1)。
- 骨材の表面、ひびわれ面およびモルタル内の空げきに白色の生成物 (ゲルが乾燥したもの) がみられる (Fig. 2)。
- 骨材の破断面の周縁に反応リム (反応により変色した部分) がみられる。

3・2 生成ゲルの化学組成

被害が生じたコンクリートから採取した生成ゲルについてX線マイクロアナライザー、X線回折および熱

Fig. 1. Closeup of cracks.

Fig. 2. Gel (G), rim (R) and gel gathered in the cavities (G.C) at the inner part of concrete.

分析を行った。X線マイクロアナライザーによる化学組成の分析結果は、Table I に示すように、 SiO_2 ; 56~58%, Na_2O ; 7~10%, K_2O ; 5~6%, CaO ; 5~8%であり、その他に Al_2O_3 ; 2~3%であり、合計約80%となる。なおTable I には、他の文献値もあわせて示す。

ゲルのX線回折では、結晶性物質はカルサイト (CaCO_3) のみが検出された。また熱分析では、ゲルの $+\text{H}_2\text{O}$ が15~23%であり、乾燥、吸湿の繰返しに対して可逆的な性質を示した。

この結果、本来の AAR 生成物は非晶質の $\text{SiO}_2 \cdot \text{R}_2\text{O}$ 化合物であり、試験結果からみるとモル比 4.2

Table I. Chemical component of gel.

		$\text{SiO}_2(\%)$	$\text{Na}_2\text{O}(\%)$	$\text{K}_2\text{O}(\%)$	$\text{CaO}(\%)$	n
①	a	58.7	8.0	6.0	5.8	5.1
	b	56.6	7.4	6.1	8.2	5.2
	c	57.8	8.5	6.1	5.9	4.8
	d	56.2	10.4	5.2	6.6	4.2
	e	56.3	10.5	5.2	6.7	4.2
	Ave	57.1	9.0	5.7	6.6	4.7
②	1	53.9	12.9	—	2.9	—
	2	66.0	1.3	19.0	11.5	4.2
	3	47.8	13.5	5.7	—	2.4
	4	81.9	4.0	2.0	1.1	13.6
	5	53.4	12.7	4.5	4.7	3.0
	6	58.7	19.9	1.5	—	2.1
	7	69.9	12.4	4.9	0.3	3.9
	8	73.7	17.9	8.2	1.1	2.8
	9	56.8	16.2	5.7	—	2.5
	10	56.1	8.2	4.1	17.4	4.5
	11	28.5	8.3	5.0	22.4	2.2
	12	81.7	1.2	13.5	3.6	7.1
	13	82.2	1.0	10.0	6.7	9.5
	14	69.6	0.8	8.1	21.5	10.0
	15	53.0	7.4	0.7	22.1	5.9
	16	64.6	0.4	0.6	0.1	—
	17	49.6	1.8	0.4	0.4	—
	18	55.8	8.0	0.7	0.4	5.8
	Ave	61.3	8.2	5.9	6.8	5.3

① Values in our experiment

② Values in other experiments

～5.2 のケイ酸アルカリ (水ガラス) と考えられる。

また CaO は、セメントに由来し、間げき水中に、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ として存在していたものが、ケイ酸アルカリゲルに取り込まれ、その後炭酸化をうけてカルサイトとなったものと考えられる。

3・3 反応を起した骨材の岩種とその反応性

被害が生じたコンクリートに使用されている骨材を鑑定すると、反応を起した骨材には安山岩が多く、流紋岩の一部にも反応を起したものがある。これらの骨材について反応性判定試験 ASTM-C289 (化学法) を行った結果の一例を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 に示す黒丸は、実際のコンクリート構造物に AAR による被害を引き起した骨材と同種の骨材について ASTM-C289 により試験を行ったものである。この構造物は、最大 5 mm 程度の幅の AAR 特有のひびわれが発生しており、何らかの補修が必要な被害状況であった。骨材の表面にゲルの生成が、また骨材の内部に反応リムがみられ、AAR が原因であることが確認されている。

また、Fig. 6 は反応を起した骨材 (古銅輝石安山岩) の検鏡写真であり、骨材の内部でゲルの生成によって生じたクラックがモルタル部分に進展している様子が観察される。

4 反応性骨材の岩石学的特徴の検討³⁾

AAR を防止するための基本的な対策は有害な反応を起す骨材を使用しないことである。この対策を確実に行うためには有害な岩石の特徴を正確に把握することが必要になる。

4・1 岩石の反応性と含有成分の特徴

各地から集めた岩石について AAR に関する反応性と含有成分を調べ、有害な反応性を示す岩石の含有成分の特徴について検討した。

4・1・1 方法

(a) 岩石試料 今回対象とした岩石は Fig. 3 に示す産地の安山岩 20 種、緑泥片岩 2 種、花崗岩 2 種、流紋岩 2 種、砂岩、粘板岩、斑れい岩各 1 種の合計 29 種である。

(b) 検討の手順と方法 検討の手順と方法を Fig. 4 に示す。なお、ASTM-C289 における溶出検液の SiO_2 の定量には原子吸光法を適用した。

4・1・2 結果および検討 各岩石の反応性判定試験結果を Fig. 5 に示す (実際に被害を起した骨材の試験結果は参考までに図中に黒丸で示す)。また、Table II に岩石鑑定結果と反応性判定試験結果をとりまとめて示す。

(a) 安山岩 20 種の安山岩のうち 15 種が有害または潜在的有害と判定されている。このうち地質年代の新しい、第 4 紀のものすべてに有害性が認められたが、

Fig. 3. Distribution of rock samples.

Fig. 4. Process of study and test method.

Fig. 5. Results of ASTM C289 test for rock samples.

新第 3 紀のものでは 12 種のうち、5 種が無害と判定されている。

安山岩に共通して存在するシリカ成分は、石英 (Q) とクリストバライト (Cr) である。このほかに、有害性が認められた安山岩には非晶質シリカ (Am) が多く含まれている。特に、第 4 紀の安山岩には非晶質シリカが多く含まれており、これがアルカリと反応するために大きな反応性を示すことになると思われる。

また、新第 3 紀の安山岩では非晶質シリカが、次第に結晶質に変化しており、無害と判定される岩石は結晶化により進んでいるものであると判断される。

(b) 流紋岩 対象とした流紋岩は 2 種とも有害と判定された。流紋岩にはシリカ成分が多いが、供試したものには、結晶質のシリカのほかに非晶質シリカがかなり多く含まれており、これがアルカリとの反応性を示しているものと考えられる。白亜紀の流紋岩であり、長い地質時代を経ているが、非晶質シリカの結晶

Table II. Results of observation and ASTM C289 test for rock samples.

Rock type	Geological time	No.	Observation			ASTM C289 test		
			Macroscopic	Microscopic	X-ray diffraction	R_p (mM/L)	S_p (mM/L)	Result
Andesite	Quaternary	1	Pp	Ph, Am	Q, F, Cr	49	210	D 1
		2	Pp	Ph, Am	F, Cr, (Tr)	66	451	D 1
		3	Pp	Ph, Am	Q, F, Cr	78	165	D 1
		4	Pp	Ph, Am	F, Cr, Tr	60	648	D 1
		5	Pp	Ph, Am	Q, F, Cr	97	454	D 1
		6	Pp	Ph, Am	F, Cr	113	931	D 1
		7	Pp	Ph, Am	F, Cr	72	628	D 1
		8	Pp	Ph, Am	Q, F, Cr, M	144	599	P. D 1
	Neogene	9	Pp	Ph, Am	Q, F, M	163	12	In
		10	Pp	Ph, Am	F, Cr, (Tr)	98	350	D 1
		11	Pp	Ph, Am	Q, F, Cr, M	277	18	In
		12	Pp	Ph, Am	F	131	418	P. D 1
		13	Pp	Ph, Am	Q, F, Cr, M	221	617	P. D 1
		14	Pp	Ph, Am	F, Q, Cr, M	264	861	P. D 1
		15	Pp	Ph	Q, F, M, K, I, Mi, Cr	117	21	In
		16	Pp	Ph, Am	Q, F, Cr	133	747	P. D 1
		17	Pp	Ph, Am	Q, F, Cr	221	53	In
		18	Pp	Ph, Am	Q, F, Cr	145	594	P. D 1
		19	Pp	Ph, Am	Q, F, Cr, K	27	58	D 1
		20	Pp	Ph, Am	Q, F, M, K, I	89	28	In
Chlorite schist	Permian	21	Sch	Q, F, Ch	Q, F, K, Ch, Mi, Cr	6	14	In
	Permian	22	Sch	Q, F, Ch	Q, F, Ch, Mi	1	16	In
Granite	Triassic	23	Gr	Q, F, Hr, Bi	Q, F, K, Ch, Mi	31	11	In
	Cretaceous	24	Gr	Q, F, Hr, Bi	Q, F, K, I, Mi	20	21	In
Rhyolite	Cretaceous	25	Pp	Ph, Am	Q, F, I, Mi	21	40	D 1
	Cretaceous	26	Pp	Ph, Am	Q, F, I, Cr	50	53	D 1
Sandstone	Neogene	27	S	Q, F	Q, F, M	497	40	In
Slate	Triassic	28	C	Q, F, Am	Q, F, K, I, Ch, Cr	60	233	D 1
Gabbro	Triassic	29	Gr	Q, F, Hr, Bi	Q, F, K, I, Mi	20	19	In

Macroscopic	Microscopic	X-ray diffraction	Result
Pp: Porphyritic texture Gr: Granular texture Sch: Schistosity S: Solidified sand C: Solidified clay	Ph: Phenocryst Am: Amorphous Q: Quartz F: Feldspar Hr: Hornblende Bi: Biotite	Q: Quartz F: Feldspar M: Montmorillonite Ch: Chlorite K: Kaolinite	I: Illite Mi: Mica Cr: Cristobalite Tr: Tridynite (): Undetermined
			(P. D1: Potentially deleterious D1: Deleterious In: Innocuous)

化が進まない部分があるものと思われる。

(c) 粘板岩 供試した粘板岩には各種の粘土鉱物のほかに石英、長石の結晶とともに非晶質シリカも含まれており、反応性も有害と判定された。

(d) その他の岩石 その他花崗岩、斑れい岩、砂岩および緑泥片岩では非晶質シリカが存在しないか、存在してもその含有量は少なく、いずれも無害と判定されている。

5 安山岩の内部構造

被害をおこしたコンクリート薄片の検鏡写真を Fig. 6 に示す。ここでは AAR は骨材とモルタル部との境界面でおこるばかりでなく、骨材の内部にまで生成ゲルによって充たされたクラックが存在し、このクラックは、モルタル部にまで延びていることが観察される。このことから、骨材の内部組織も AAR に関連しているものと考えられる。

Fig. 6. Photomicrograph for prepare of concrete.

5・1 骨材内のクラック

Fig. 7 および Fig. 8 に安山岩の検鏡写真を示す。これらの写真から、岩石の内部には生成当時のマグマの冷却によってできたと考えられるクラックや、大小の球顆 (Spherulite) の存在が観察される。そして、

Fig. 7. Cracks at the inner part of andesite.

Fig. 8. Spherulites (S) and cavities (C) at the inner part of andesite.

球顆の中央には空洞があり、その周辺には非晶質物質が多く見られる。

5・2 内部組織の耐アルカリ性

Fig. 9 には、安山岩の一部を平面研磨した後にアルカリによりエッチング (1N-NaOH, 80℃, 24 hr) した岩石表面の金属顕微鏡による観察写真を示す。この

Fig. 9. Surface of rock eroded by alkali (magnification of 200).

写真では、溶脱を受けた部分はスリ鉢状であり、その中央部には、溶脱されなかった部分が残っている。

6 岩石中の非晶質シリカの反応性

岩石中にはX線回折により検出できない非晶質シリカが存在する。この非晶質シリカが AAR に関与するものと考えられるので岩石中の非晶質シリカを重液を用いて分離し、アルカリに対する反応性を調べた。

6・1 方法

6・1・1 非晶質シリカの分離 非晶質シリカの分離は重液分離法により行った。重液にはテトラブromエタン〜エタノール系を使用し、37~53μm に粒度調整した岩石試料について遠沈器により重液分離した。分離された試料のX線回折図を Fig. 10 に示す。

6・1・2 反応性判定試験 反応性判定試験の方法は ASTM-C289 (化学法) に準拠したが、試料の粒径を 300~150μm から 53~37μm に変更したこと、

Fig. 10. X-ray diffraction chart of samples separated by heavy liquid.

および試料重量と 1N-NaOH 溶液との比を 25 g/25 ml から 1 g/20 ml に変更したことが正規の方法と異なる点である。

6・2 結果および検討

各試料の反応性判定試験結果を Table III に示す。なお、Table III の試料③および試料④は Table II に示した安山岩(6)について、比重2.35を分級点として重液分離した試料であり、試料⑤は火山ガラス(抗火石)から比重2.20以下の成分を重液分離して集めた試料である。

Table III. Reactivity between alkali and silica of samples separated by heavy liquid.

Sample No.	Aggregate	Specific gravity of separated samples	S_G (mM/L)	R_G (mM/L)	Mineral
2	Andesite (No. 6 in Table II)	un-separated	71	≈ 6	F, Cr
3		2.35<	87	3	F
4		2.35>	215	≈ 3	Cr
5	Rhyolite	2.20>	60	12	—
6	Pyrex glass	un-separated	397	13	—

したがって、試料④および試料⑤には、比重の軽いシリカ成分が濃縮されている。また供試試料の粒径および試料重量と NaOH 溶液の比が正規の試験と異なるので、ここでは反応性に関する相対的な評価しかできない。そこで比較のため試料②の安山岩および試料⑥のパイレックスガラスについて同一条件での試験結果を追加した。この結果から、安山岩(6)から分離した比重の小さい試料(④)が比重の大きい試料(③)に比較して反応性が大きいことが分る。比重の小さい試料にはクリストバライトや結晶性の低いシリカ成分が濃縮されているためと考えられる。さらに非晶質シリカとしてのガラス試料(⑤および⑥)の結果から、アルカリ反応性に関して両者に大きな相違が認められる。

これは、固溶体としてシリカと共存するアルカリ金属の種類と量の相違に基づくものであると考えられる。

7 ま と め

今回の AAR に関する調査・試験の結果をまとめるおとつぎようになる。

(1) AAR を起したコンクリート片の調査結果

① AAR は、骨材とモルタルとの境界面ばかりでなく骨材の内部でも起っている。その原因は、岩石内部のクラック、球顆などの存在と内部組織内においてもアルカリに溶脱されやすい部分が点在していることなどによるものである。

② 生成ゲルの化学組成を EPMA-EDS により分析したところ、モル比 ($\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$) は、4.2~5.2

の水ガラスに近い組成であり、吸着水分は15~23%である。この生成ゲルは乾燥と吸湿の繰返しに対して可逆的な性質を示すことを TG-DTA 法で確認することができた。

(2) 岩石鑑定と反応性判定試験

試験の結果では、第4紀の安山岩は供試した8種のすべてが有害または潜在的有害と判定された。新第3紀の安山岩は、12種のうち無害と判定されたものは5種である。

(3) 非晶質シリカと AAR との関連性

安山岩骨材内には、非晶質シリカが存在することおよびこの非晶質シリカの存在が ASTM-C289(化学法)の試験結果に影響することを指摘し、鉱物の比重差による分離を行って、低比重成分ほど非晶質成分が濃縮され、この分はアルカリによるシリカ溶出量が非常に多くなることを定性的に実証した。

(4) ASTM-C289 (化学法) の妥当性

実際に AAR による損傷を起したコンクリート構造物に使用された骨材(安山岩および流紋岩)8種を ASTM-C289 で判定したところ、すべてが有害または潜在的有害と判定された。

8 あとがき

AAR に関する研究を始めるのにさいして、予備的な知見を得る目的で今回のような調査・検討を行った。最近になって、AAR に関する研究事例が多くなったが、まだ緒についたばかりの感は否めない。多くの場合、ASTM に準拠した判定試験(化学法)、モルタルバー法が適用されているが、これらの試験法自体にもかなりの問題が残されているようである。

例えば、判定試験(化学法)において全く同一の岩石を供試しても、試験機関によって試験値に大きな差が出る場合もある。

少なくとも AAR の研究を進めるにあたり、共通の尺度となる試験法に関しては、誤差原因の追求などもなされなければならない。

(昭和59年12月7日 第6回岩の力学国内シンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) セメント協会セメント化学専門委員会, “セメント化学専門委員会報告C-2, アルカリ骨材反応に関する文献調査”, p. 20 (1984) セメント協会.
- 2) 川村満紀, 竹本邦夫, 加場重正, “セメント技術年報”, p. 136 (1983) セメント協会.
- 3) 渋谷長美, 藤崎邦弥, 山本博之, 今立文雄, 堀内しほう, 第6回岩の力学国内シンポジウム講演論文集, p. 409 (1984) 岩の力学連合会.