

# 各種鋳物質混和材の ASR と塩害の複合劣化に対する抑制効果

参納 千夏男<sup>\*1</sup> 鳥居 和之<sup>\*2</sup>

## 1. はじめに

アルカリシリカ反応(ASR と略す)の抑制対策の1つとして JIS A5308 (附属書2)においては、ASR 抑制効果のある混合セメントを使用する方法が規定されている<sup>(1)</sup>。一方、同規定にはコンクリート中のアルカリ総量を規制する方法も規定されている。しかし、海洋環境下における海水や凍結防止剤のように、外部から NaCl などのアルカリがコンクリートに供給される、厳しい塩分環境下では、アルカリ総量の規制のみでは十分ではなく、鋳物質混和材の使用による、より積極的な対策が必要になってくることが予想される<sup>(2)-(6)</sup>。

筆者らは、各種鋳物質混和材による ASR 抑制効果を調べるために、鋳物質混和材を使用したモルタルおよびコンクリート試験体の各種促進養生条件下における ASR 膨張挙動について比較検討してきた<sup>(7)-(8)</sup>。鋳物質混和材による ASR 抑制効果の評価に際して準用した各種促進養生試験 (JIS A1146 法、デンマーク法および ASTM C1260 法) は、骨材のアルカリシリカ反応性を判定する方法である。これまで、フライアッシュのポゾラン反応性を判定する試験方法は提案されているが<sup>(9)</sup>、鋳物質混和材の ASR 抑制効果を評価する基準は定められていない。このため、実際の構造物における ASR 抑制効果を確認するとともに、屋内促進試験との対応関係を明らかにし、屋内促進試験における評価の目安を示すことは、今後の ASR 抑制対策における鋳物質混和材の利用拡大において重要であると考えられる。

本研究では、各種鋳物質混和材 (フライアッシュ、高炉スラグ微粉末、凝灰岩微粉末および瓦微粉末) を使用したコンクリートの ASR と塩害による複合的な劣化作用に対する抑制効果を評価するために、大型 RC 試験体の海洋暴露環境下における膨張挙動および腐食性状について実験的検討を行った。

## 2. 実験概要

### (1) 使用材料

河川水系 (富山県常願寺川および早月川) の異なる、2 種類の川砂および川砂利の物理・化学的性質を第 1 表に示す。反応性骨材として、実構造物において ASR 損傷が確認されている、常願寺川産の川砂および川砂利を使用した。常願寺川産の川砂および川砂利は安山岩粒子 (反応性鋳物: クリストパライトおよび火山ガラス) を約 30% 含有しており、この値はペシマム混合率の付近にある<sup>(10)</sup>。また、非反応性の骨材として、早月川産の川砂および川砂利 (花崗岩および閃緑岩を含有) を使用した。セメントは普通ポルトランドセメント (密度: 3.16g/cm<sup>3</sup>、比表面積: 3330cm<sup>2</sup>/g、アルカリ量: 0.68%) を使用した。本研究に使用した鋳物質混和材 (フライアッシュ (略号 FA)、高炉スラグ微粉末 (略号 BFS)、凝灰岩微粉末 (略号 ZO) および瓦微粉末 (略号 RP)) の物理的性質および化学成分を第 2 表に示す。

フライアッシュは北陸地方の石炭専焼火力発電所 (石川県七尾大田火力発電所) から産出された

第 1 表 使用骨材の物理化学的性質

	常願寺川		早月川	
	川砂	川砂利	川砂	川砂利
最大寸法 (mm)	5	20	5	20
表乾密度 (g/m <sup>3</sup> )	2.62	2.64	2.63	2.68
絶乾密度 (g/m <sup>3</sup> )	2.58	2.61	2.59	2.66
吸水率 (%)	1.7	1.3	1.5	0.8
ASR 反応性	無害でない <sup>1)</sup>		無害 <sup>2)</sup>	

<sup>1)</sup> モルタルパー法 (JIS A 1146) <sup>2)</sup> 化学法 (JIS A 1145)

\*1 土木部 土木技術チーム  
\*2 金沢大学 自然科学研究科

ものであり、品質は JIS A 6201 の 種灰に相当するものである。高炉スラグ微粉末は、JIS A6206 で規格化されている高炉スラグ微粉末 4000 である。凝灰岩微粉末は福井県三国産のものであり、自然乾燥後にハンマームルにより平均粒径 8 μm

に粉碎した。瓦微粉末は福井県で稼働中の瓦廃材粉砕品製造設備で製造された粉砕材(10mm 以下)を 75 μm ふるいでふるい分けたものである。コンクリートの配合を第 3 表に示す。各種鉱物質混和材の置換は、セメントの内割り置換とし、フライ

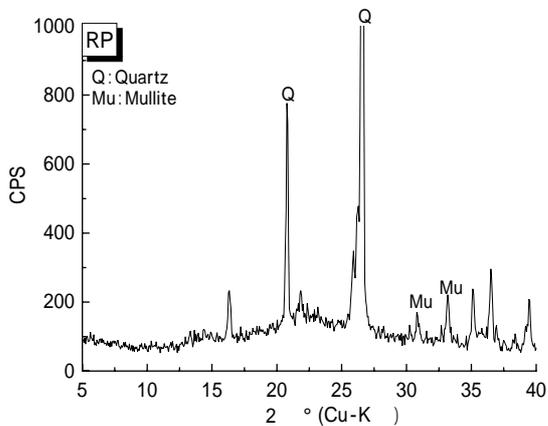
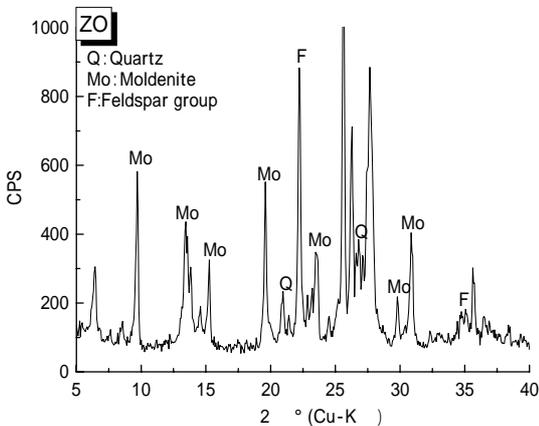
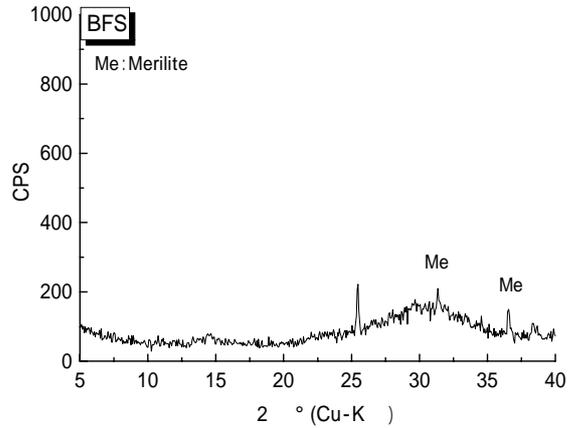
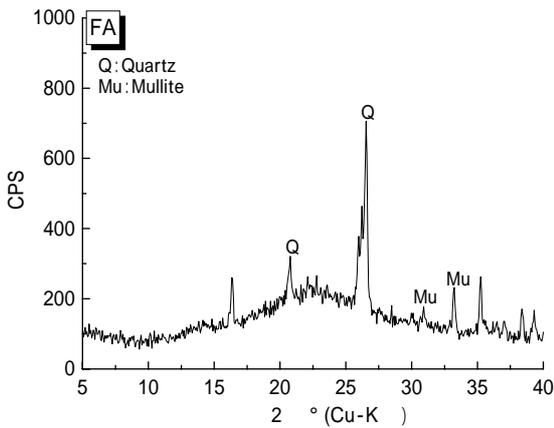
第 2 表 鉱物質混和材の物理化学的性質

記号	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	化学成分 (%)									
			ig. loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
FA	2.33	3550	1.50	59.6	26.5	0.80	4.89	0.61	1.50	0.36	0.24	1.39
BFS	2.90	4010	0.31	33.1	14.7	42.5	-	5.60	0.58	1.98	0.26	0.26
ZO	1.16	15176*	13.0	61.7	14.7	1.44	2.52	0.60	0.43	-	2.13	3.35
RP	2.61	5300	0	71.2	18.8	0.20	5.16	0.82	0.85	0	0.30	2.55

\*BET 法

第 3 表 コンクリートの配合

記号	Gmax (mm)	W/C (%)	s/a (%)	置換率 (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )				
					水 (W)	セメント (C)	混和材	川砂	川砂利
OPC	20	50	40	-	175	350	-	749	1106
FA				15		297.5	52.5	721	1086
BFS				40		210	140	721	1086
ZO				15		297.5	52.5	697	1050
RP						724		1090	



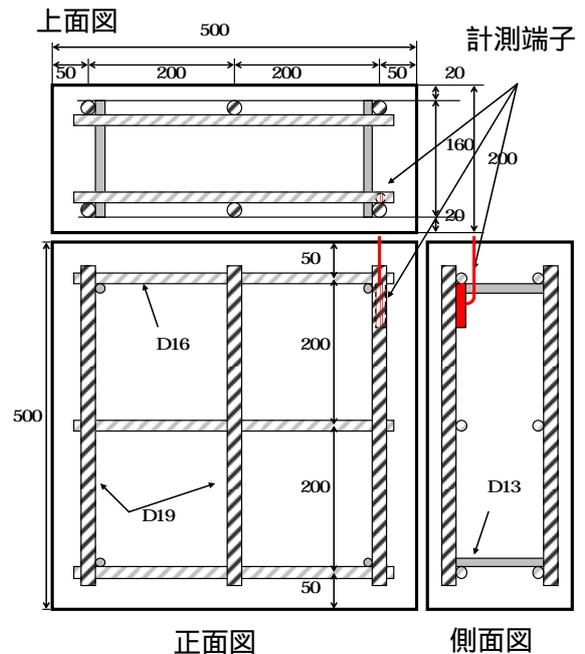
第 1 図 鉱物質混和材の X 線回折図

アッシュの置換率は、JIS A5308 の ASR 抑制対策において規定されている 15% とし、凝灰岩微粉末、瓦微粉末の置換率はフライアッシュに準じた。また、高炉スラグ微粉末の置換率は 40% とした。コンクリートは化学混和剤を用いないプレーンコンクリートであり、アルカリ添加のものは NaCl を等価  $\text{Na}_2\text{O}$  量で  $10\text{kg/m}^3$  添加した。

各種鉱物質混和材の X 線回折図を第 1 図に示す。フライアッシュには、ガラス相の存在を示す halo ( $2\theta=15\sim 35^\circ$  のブロードなピーク) とともに結晶性鉱物として石英 ( $-\text{SiO}_2$ ) およびムライト相 ( $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ) のピークが存在する。高炉スラグ微粉末には、メリライト相以外には明確なピークが認められないことから、非晶質であると判断できる。また、凝灰岩微粉末には天然のゼオライト鉱物であるモルデナイトが多く含まれており、この他に石英 ( $-\text{SiO}_2$ ) および長石が存在する。瓦微粉末はガラス相とともに結晶性鉱物として石英 ( $-\text{SiO}_2$ )、焼成カオリン鉱物が含まれていることが確認された。廃瓦微粉末に含有される焼成カオリン鉱物 (calcined kaolinite) は、瓦の製造工程にて  $1200\sim 1230$  で焼成されていることから判断すると、粉碎された焼成カオリン鉱物は高いポゾラン活性を有する形態で含有されており、セメントの水和反応過程で遊離される水酸化カルシウムとのポゾラン反応でコンクリートの強度や耐久性の増大に大きく寄与することが期待できる<sup>(1)</sup>。

## (2) 試験方法

RC 試験体 ( $500 \times 500 \times 200 \text{ mm}$ ) の概要を第 2 図に示す。鉄筋 (SD295A、鉄筋径: 縦筋 19mm、横筋 16mm) のかぶり厚は 20mm に設定した。試験ケースを第 4 表 (セメント単味は OPC とする) に示す。また、RC 試験体は養生 2 週間後、2004 年 9 月に飛来塩分の影響を受ける富山新港の岸壁上に暴露し (第 3 図参照) コンクリートの膨張量測定および鉄筋の電気化学的モニタリング (自然電位、分極抵抗) を定期的に行った。膨張量測定においては、RC 試験体にコンタクトチップを貼付け (基長: 100mm) コンタクトゲージにて計測した。電気化学的モニタリングは携帯型鉄筋腐食診断器 (SRI-CM-、照合電極: 銀/飽和塩化銀電極) による自然電位、分極抵抗の測定により行った。Stern-Geary の腐食速度と分極抵抗の関係式を式 (1) に示す。



第 2 図 試験体の概要

第 4 表 試験ケース

試験体 NO	混和材	NaCl	骨材
1	OPC	有	無害
2			無害でない
3		無	無害
4			無害でない
5	FA	有	無害
6			無害でない
7		無	無害
8			無害でない
9	BFS	有	無害
10			無害でない
11		無	無害
12			無害でない
13	ZO	有	無害
14			無害でない
15		無	無害
16			無害でない
17	RP	有	無害
18			無害でない
19		無	無害
20			無害でない



第 3 図 試験体暴露状況

$$I_{corr} = K/R_p \dots \dots \dots (1)$$

ここに  $I_{corr}$ : 腐食速度 (  $\mu A/cm^2$  )

$R_p$ : 分極抵抗 (  $\Omega cm^2$  )

K: 金属の種類、環境等による定数 ( mV )

なお、本研究では K 値は Andrade らが実験から求めた  $K=26$  ( mV ) を用いた<sup>(12)</sup>。

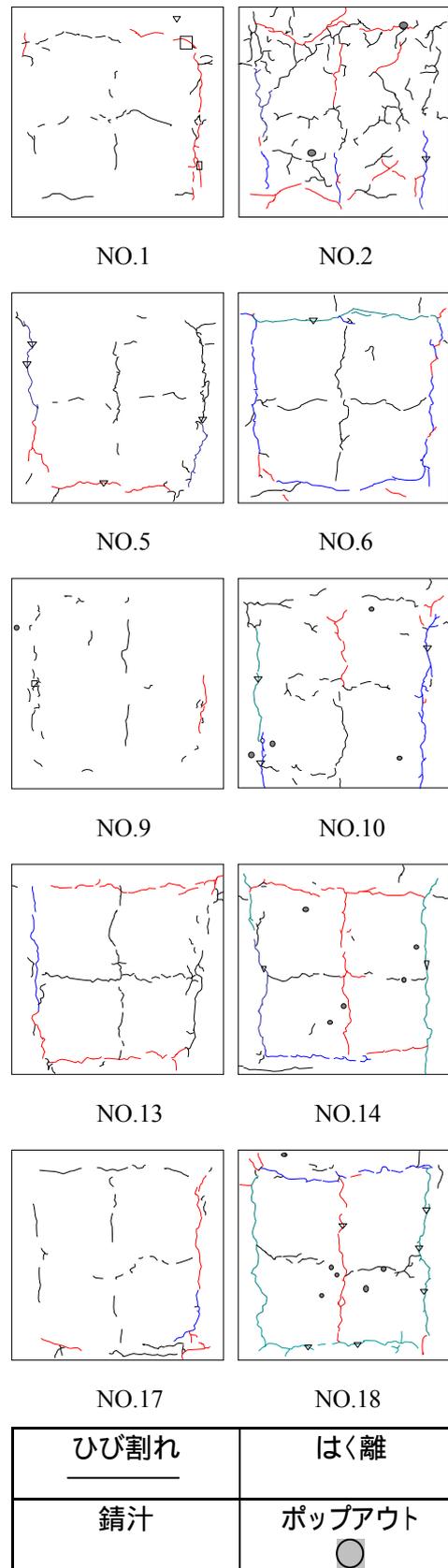
### 3 . 実験結果および考察

#### (1) RC 試験体の外観観察

暴露後 20 ヶ月(H18.5)の RC 試験体の外観変状図を第 4 図に示す。暴露 1 ヶ月後の試験体 1、2 において外周鉄筋に沿った腐食ひび割れ(0.05mm)が観察された。また、試験体 2 においては、表面に軽微なポップアウトが観察された。暴露後 3~6 ヶ月の冬期間(12 月~3 月)は外観に大きな変状は観察されなかったが、暴露後 6~9 ヶ月(3 月~6 月)になると、内側の鉄筋に沿ったひび割れが観察されるとともに、全体的にひび割れ幅が増大した。暴露後 10 ヶ月後(H17.7)には、試験体 1 のひび割れ ( ひび割れ幅 0.2mm ) から、錆汁が発生した。また、試験体 2 においては、ASR による亀甲状のひび割れが顕著に観察されるようになった。

鉱物質混和材を添加したものについては、NaCl 添加の無害でない骨材を使用した試験体 6、10、14、18 において、暴露 12 ヶ月後には、鉄筋に沿ったひび割れ( ひび割れ幅 0.1~0.2mm )が発生し、暴露 18 ヶ月後には、ひび割れ幅が増大した( ひび割れ幅 0.3~0.4mm )が、試験体 2 で観察されたような亀甲状のひび割れはほとんど発生しなかった。一方、同様の条件で、無害骨材を使用した試験体 5、9、13、17 については、鉄筋に沿ったひび割れの進展が試験体 6、10、14、18 に比べて抑制された。無害でない骨材を使用した試験体の方がひび割れの進展が早い理由としては、鉄筋腐食ひび割れからの水分供給により、鉄筋の近傍において ASR が促進されたか、又は ASR 微小ひび割れによって鉄筋腐食が促進されたことが考えられる。また、暴露後 18 ヶ月後には、鉄筋腐食ひび割れ上に、軽微なはく離が発生し、はく離面下には粗骨材が観察された。これらのことより、鉱物質混和材を添加しても、高濃度の初期塩分が内在する場

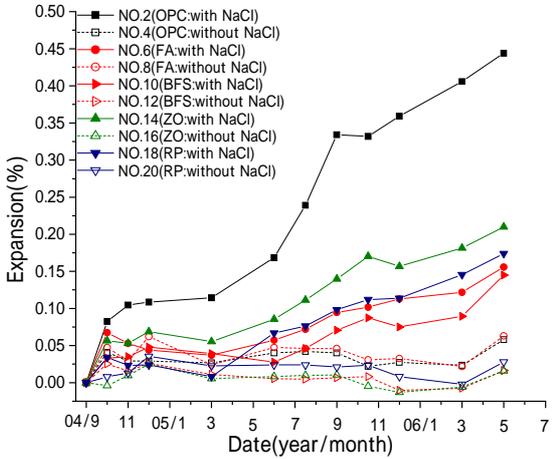
合には、腐食が進行し、同時に水分が供給されれば ASR は進行することがわかった。ポゾラン材料の違いについては、 $BFS < FA < RP < ZO$  の順番にひ



第 4 図 試験体の外観変状図

び割れの発生が抑制された。

なお、NaCl を添加していない試験体においては、暴露後 20 ヶ月(H18.5)においても外観的な変状は観察されなかった。

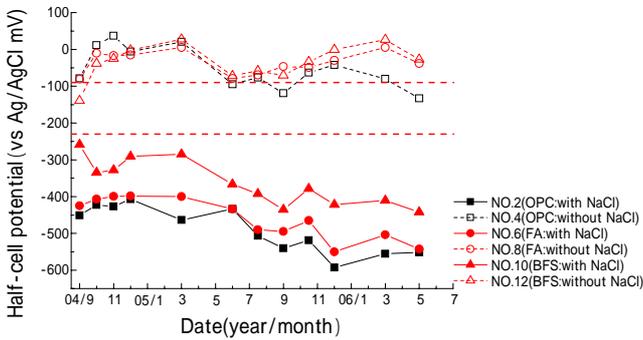


第 5 図 RC 試験体の膨張率

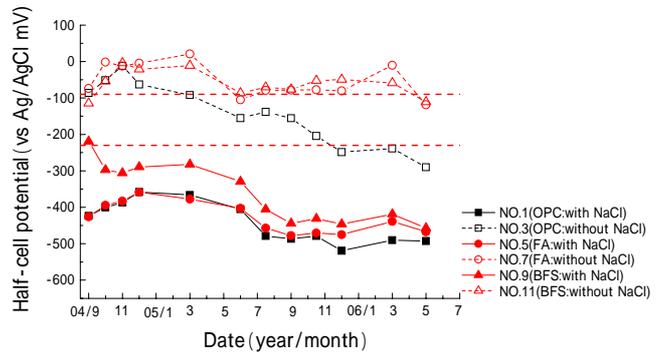
## (2) コンクリートの膨張挙動

RC 試験体（反応性骨材含有）の膨張率の測定結果を第 5 図に示す。セメント単味(OPC)では、NaCl 添加のものは、無添加のものと異なり、比較的早期に膨張し、暴露後 3～6 ヶ月の冬期間（12 月～3 月）は緩やかな伸びであったが、6～9 ヶ月（3 月～6 月）で再び顕著な伸びを示し、膨張率が 0.15%を超えた。また、鉱物質混和材添加のものでは、NaCl 添加の場合、初期に膨張が見られたが、その後はセメント単味の場合の半分程度に膨張率が抑制された。また、鉱物質混和材の種類による膨張率の抑制効果には違いが見られ、NaCl 添加の場合、BFS<FA<RP<ZO の順番に膨張率が小さかった。これは、外観の変状結果とも一致している。

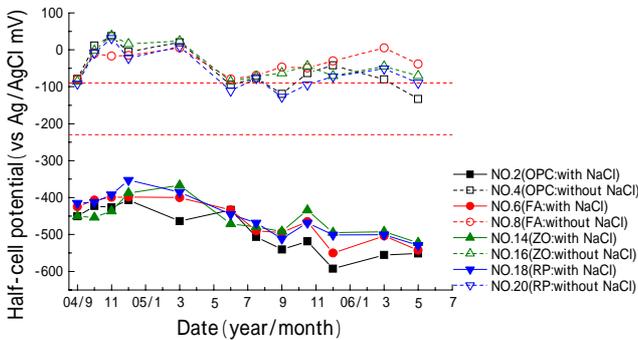
前述したように、常願寺川水系の川砂および川砂利には、反応性鉱物としてクリストバライト、火山ガラスを含む安山岩が 30%程度含まれている。北陸地方の河川産の骨材には、安山岩、流紋岩、チャートなどの反応性骨材が含有されており、それらの含有率は河川水系毎に大きく相違するこ



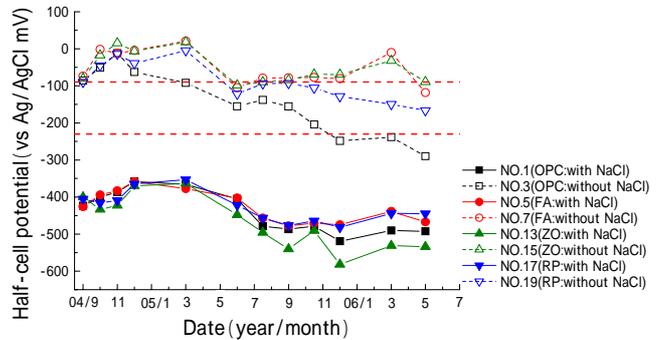
第 6 図 試験体の自然電位  
(反応性骨材含有：OPC,FA,BFS)



第 7 図 試験体の自然電位  
(反応性骨材非含有：OPC,FA,BFS)



第 8 図 試験体の自然電位  
(反応性骨材含有：OPC,FA,ZO,RP)



第 9 図 試験体の自然電位  
(反応性骨材非含有：OPC,FA,ZO,RP)

とが知られている<sup>(13)</sup>。今回使用した川砂および川砂利はほぼペシマム値に近い混入率であるために、同地方の河川産骨材の中では最も反応性が高いものと推察できる。したがって、今回の実験結果を考慮すると、富山県産の河川産骨材の ASR 抑制対策としては、BFS、FA のような良質の鉱物質混和材を JIS A5308 で定められた置換率で使用することにより ASR を効果的に抑制できることが実証された。

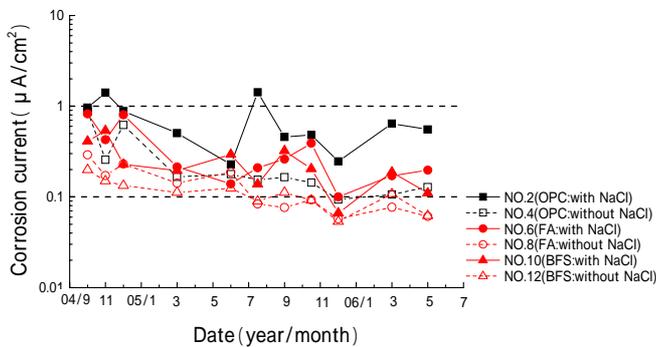
### (3) 鋼材腐食の電気化学的モニタリング

#### a . 自然電位

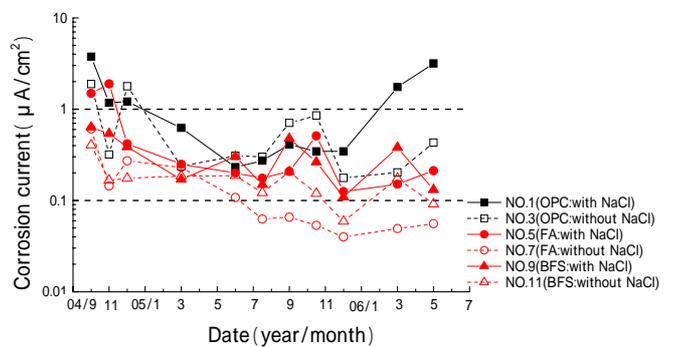
RC 試験体の自然電位の測定結果を第 6 ~ 9 図に示す。自然電位は、ASTM C 876-91 の判定基準に従うと、測定値の安定した暴露後 1 ヶ月において骨材の種類とは無関係に、NaCl 無添加のものは -90mV 以上で、「90%以上の確率で腐食なし」の範囲にあり、NaCl 添加のものは -230mV 以下で、「90%以上の確率で腐食あり」の範囲にあった。このことから、NaCl 添加のものは鋼材の不動態がすでに破壊されて、鋼材が不安定な状態にあることがわかる。同様に、暴露期間にともなう自然電

位の経時変化に関して、NaCl 添加のものは、骨材および鉱物質混和材の種類に関係なく、暴露 1 年目の夏期から自然電位が卑側に移行しており、鋼材の腐食が活発に進行していることがわかる。一方、NaCl 無添加のものは、外来塩分の浸透によって暴露 1 年目の夏期から自然電位が若干卑側に移行するが、全体に外来塩分の影響は暴露 1 年では軽微であった。それらの中で、試験体 3(OPC：無害骨材使用)だけが、自然電位が卑側に移ってきており、外来塩分の影響を受けていることが考えられた。それに比べて試験体 4(OPC：無害でない骨材使用)は、自然電位が貴側にあった。反応性骨材含有モルタル中において、鋼材を取り囲む均質なアルカリシリカゲル層の形成により、鋼材の腐食が抑制されたという報告事例があるが<sup>(14)</sup>、試験体 4(OPC：無害でない骨材使用)において、この現象が起こっていることが考えられた。鉱物質混和材による違いについては、BFS(試験体 9、10)の自然電位が他の鉱物質混和材に比べて貴側の傾向であった。

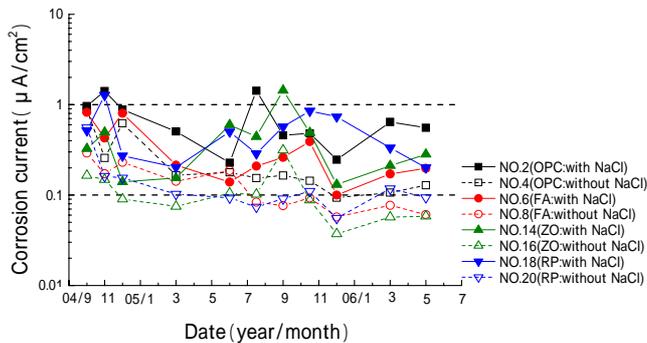
#### b . 腐食速度



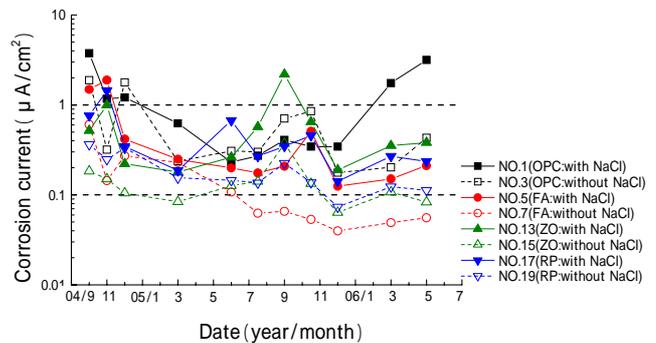
第 10 図 試験体の腐食速度  
(反応性骨材含有：OPC, FA, BFS)



第 11 図 試験体の腐食速度  
(反応性骨材非含有：OPC, FA, BFS)



第 12 図 試験体の腐食速度  
(反応性骨材含有：OPC, FA, ZO, RP)



第 13 図 試験体の腐食速度  
(反応性骨材非含有：OPC, FA, ZO, RP)

RC 試験体の腐食速度の測定結果を第 10 ~ 13 図に示す。腐食速度に関しては、CEB による腐食速度の判定基準によれば、 $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  未満が「不動態状態」、 $0.1 \sim 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  が「不確定」、 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  以上が「高い腐食速度」と評価される。自然電位と腐食速度の傾向は、概ね一致するが、腐食速度は気温変動の影響を大きく受けており、1 年を通して鋼材腐食が活発になる時期と停滞する時期が繰り返されている。ひび割れからさび汁が発生している試験体 1 については、暴露後 18 ~ 20 ヶ月(3 月 ~ 5 月)に腐食速度が著しく増大した。鉱物質混和材による違いに関しては、NaCl 添加の試験体では、RP、ZO(試験体 13、14、18)の腐食速度が高い傾向にあったが、これらの試験体は、外観においてもひび割れの発生が顕著であり、外観の変状と測定結果が一致した。NaCl 無添加の試験体では、鉱物質混和材添加のものはいずれの場合も OPC よりも腐食速度が小さくなってきた。これは、鉱物質混和材の添加により、長期にわたり塩分浸透が抑制されていることによるものと考えられる。

(4) ASR と塩害の複合劣化に対する各種鉱物質混和材の効果

ASR と塩害との共通する劣化要因には、水分の供給と塩化ナトリウムの浸入がある。塩化ナトリウムが ASR を促進する機構に関しては、塩化ナトリウムの浸入によりコンクリート中の水酸化物イオンが上昇する、塩化物イオン自身がアルカリシリカ反応を促進する、の 2 点が報告されている<sup>(15)</sup>。鉄筋腐食については、不動態が破壊され、酸素、水分の供給により腐食が進行するという点がある。今回の実験においては、鉱物質混和材の添加により、NaCl を添加していた試験体の膨張率は OPC と比べて半分程度に抑制され、ASR に特有の亀甲状のひび割れもほとんど見られなかった。しかしながら、鉄筋に沿ったひび割れが発生し、それは、無害骨材を使用した場合よりも顕著であった。このことより、前述したように、塩害により発生した腐食ひび割れから供給された水分により ASR が促進されたか、又は ASR 微小ひび割れによって鉄筋腐食が促進され、両者による複合劣化が進んだことが考えられる。鉱物質混和材が ASR 抑制効果をもたらす理由の一つとして、コンクリート組織の緻密化が指摘されているが、ひび割れの発生等により、水分が供給される場合には、ASR が進

行することがわかった。また、高濃度の初期塩分が内在する場合には、鉱物質混和材を添加しても、腐食が抑制できないことが明らかとなった。

#### 4. 結論

(1) 各種鉱物質混和材の添加により屋外暴露試験において ASR 膨張の抑制効果が発揮された。

(2) 富山県産の河川産骨材の ASR 抑制対策としては、高炉スラグ微粉末、フライアッシュのような良質の鉱物質混和材を JIS A5308 で定められた置換率で使用することにより ASR を効果的に抑制できることが実証された。

#### 参考文献

- (1) JIS A 5308 : 附属書 2 (規定) アルカリシリカ反応抑制対策の方法(2003)
- (2) P.Nixon et al. : Developing an International Specification to Combat AAR Proposals of RILEM TC 191-ARP, Proceedings of the 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Volume 1, pp.8-16(2004)
- (3) 羽淵貴士ほか : 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、No.774/V-65、pp.149-161(2004)
- (4) 社団法人土木学会コンクリート委員会 : コンクリートライブラリー-94 フライアッシュを用いたコンクリートの施工指針(案)(1999)
- (5) 社団法人日本建築学会 : フライアッシュを使用するコンクリートの調合設計・施工指針(案)・同解説(1999)
- (6) 社団法人土木学会コンクリート委員会 : コンクリートライブラリー-86 高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの施工指針(1996)
- (7) 参納千夏男ほか : 北陸地方産のフライアッシュによるアルカリシリカ反応の抑制効果、セメント・コンクリート論文集、No.58、pp.233-240(2004)
- (8) 参納千夏男ほか : ポゾラン材料を使用したコンクリートのアルカリシリカ反応性の評価、セメント・コンクリート論文集、No.59、pp.317-324(2005)
- (9) 山本武志ほか : フライアッシュのポゾラン反応性を評価するための促進化学試験法の検討、電力中央研究所報告、U98047(1999)
- (10) 富山県生コンクリート工業組合・耐久性向上委員会 : 富山県における反応性岩石(輝石安山岩)のペシマムについて、生コン技術大会論文集、pp.13-18(1995)
- (11) 友竹博一ほか : 廃瓦再生骨材を使用したコンクリート製品の諸性質、コンクリート工学年次論文集、Vol.25、No.1、pp.1355-1360(2003)
- (12) C.Andrade and J.A.Gonzalez : Quantitative Measurements of Corrosion Rate of Reinforcing Steels Embedded in Concrete Using Polarization Resistance Measurements, Werkstoffe und Korrosion, Vol.29, pp.515-519(1978)
- (13) 鳥居和之ほか : 北陸地方の反応性骨材の岩石学的特徴と骨材のアルカリシリカ反応性試験の適合性、土木学会論文集、No.767/V-64、pp.185-197(2004)
- (14) M.Kawamura et al. : Effect of ASR on Corrosion of Reinforcement in Concrete under Saline Environment, Proc. of East-Asia Alkali-Aggregate Reaction Seminar, Tottori, pp.179-190(1997)
- (15) 川村満紀ほか : 外部から供給される NaCl がアルカリシリカ反応による膨張に及ぼす影響のメカニズム、土木学会論文集、No.502、pp.93-102(1994)

(本論文の一部は、セメント協会論文誌 Cement Science and Concrete Technology, No.60, 2006 「各種鉱物質混和材の ASR と塩害の複合劣化に対する抑制効果」より、許諾の上転載しております。)