博　士　論　文

コンクリートの劣化機構の解明を目的にした岩石･鉱物学的診断技術の適用性に関する研究

金沢大学大学院自然科学研究科

環境デザイン学専攻

学　籍　番　号　　1724052001

氏　　名　　安藤陽子

主任指導教員名　　久保善司

コンクリートの劣化機構の解明を目的にした岩石･鉱物学的診断技術の適用性に関する研究

目　次

第１章　序論
1.1　研究の背景･･ 1
1.1.1　岩石学的手法の劣化診断への適用･･････････････････････････････････････ 1
1.1.2　日本における ASR 問題の背景･･ 1
1.1.3　アルカリ骨材反応の研究の変遷･･ 2
1.1.4　ASR 劣化診断に用いられる岩石学的手法･･････････････････････････････････ 5
1.1.5　ASR における偏光顕微鏡観察と SEM-EDS との併用による調査･････････････8
1.1.6　劣化構造物と反応性骨材の分布･･･9
1.1.7　岩石・鉱物学的手法の DEF への適用･････････････････････････････････････10
1.1.8　偏光顕微鏡観察の材料同定への適用･････････････････････････････････････12
1.2　構造物の劣化診断および材料同定における不備・･････････････････････････････13
1.2.1　エトリンガイトの生成を伴うコンクリートの劣化原因･････････････････････13
1.2.2　材料同定における不備･･･ 17
1.3　本研究の目的･･18
1.4　本論文の構成･･18
参考文献･･21

第２章　歴史的構造物に使用されたコンクリート材料の同定と劣化現象への偏光顕微鏡観察の適用性に関する研究
2.1　まえがき･･ 25
2.2　野蒜築港に使用されたコンクリートの顕微鏡観察･････････････････････････････ 25
2.2.1　概要･･ 25
2.2.2　調査の目的･･ 25
2.2.3　日本におけるセメントの歴史･･ 25
2.2.4　野蒜築港と関連する遺構群･･ 26
2.2.5　試験方法･･ 26
2.2.6　試験結果･･ 27
2.2.7　考察･･ 34
2.2.8　まとめ･･ 35
2.3　100 年以上が経過した第二海堡に使用されたコンクリートの岩石学的観察および長期耐久性･･ 37

2.3.1　概要 37
2.3.2　本研究の目的 37
2.3.3　調査対象試料 37
2.3.4　試験方法 39
2.3.5　試験結果 39
2.3.6　考察 46
2.3.7　まとめ 48
2.4　本章のまとめ 49
参考文献 51

第３章　北信越地域におけるアルカリシリカ反応と反応性骨材の岩石学的特徴に関する研究
3.1　まえがき 55
3.2　新潟県産骨材のアルカリシリカ反応性と試験法の適合性 55
3.2.1　概要 55
3.2.2　調査の目的 55
3.2.3　ASR マップと骨材産地における岩石学的所見 56
3.2.4　骨材試験の適合性 60
3.2.5　まとめ 66
3.3　新潟県におけるコアによる ASR 促進膨張試験と実構造物での ASR 劣化状況との対応関係に関する研究 67
3.3.1　概要 67
3.3.2　調査の目的 67
3.3.3　新潟県の骨材供給状況と本調査試料 68
3.3.4　調査方法 69
3.3.5　調査結果と考察 70
3.3.6　まとめ 77
3.4　長野県産骨材のアルカリシリカ反応性 78
3.4.1　概要 78
3.4.2　概説 78
3.4.3　ASR マップと骨材産地における岩石学的所見 79
3.4.4　ASR の劣化事例 82
3.4.4　まとめ 85
3.5　本章のまとめ 85
参考文献 89

第４章　プレストレストコンクリート桁のアルカリシリカ反応とコアによる反応性骨材の詳細調査に関する研究

4.1　まえがき･･ 91
4.2　PC 桁に生じた ASR の岩石学的観察とその劣化原因の解明････････････････ 91
4.2.1　概要･･ 91
4.2.2　調査の目的･･ 91
4.2.3　調査方法･･ 92
4.2.4　調査結果･･ 93
4.2.5　考察･･ 98
4.2.6　まとめ･･ 100
4.3　フライアッシュを添加した実物大 PC 桁から採取したコアによる ASR 劣化度診断技術の適用性･･ 101
4.3.1　概要･･ 101
4.3.2　調査の目的･･ 101
4.3.3　実験概要･･ 102
4.3.4　試験結果･･ 104
4.3.5　考察･･ 109
4.3.6　まとめ･･ 110
4.4　遅延膨張性の庄川産骨材を使用した PC 桁の ASR 試験結果と実環境での事例･･･ 112
4.4.1　概要･･ 112
4.4.2　調査の目的･･ 112
4.4.3　実物大 PC 桁の実験概要･･ 112
4.4.4　実物大 PC 桁の試験結果と考察･･････････････････････････････････ 112
4.4.5　庄川産骨材使用による実環境における PC 桁の ASR 事例･･････････････ 120
4.4.6　庄川産骨材の実態および ASR 抑制対策･･････････････････････････ 126
4.4.7　まとめ･･ 129
4.5　本章のまとめ･･ 130
参考文献･･ 133

第５章　遅延型エトリンガイト生成への岩石学的手法の適用に関する研究

5.1　まえがき･･135
5.2　インドで発生した PC 枕木のひび割れの原因究明と ASR および DEF の相互作用･ 135
5.2.1　概要･･ 135
5.2.2　調査の目的･･ 135
5.2.3　調査の概要･･ 136

5.2.4　インドの PC 枕木の試験結果 136
5.2.5　考察 139
5.2.6　まとめ 144
5.3　FA セメントを使用したコンクリートの岩石学的手法を用いた DEF の評価 145
5.3.1　概要 145
5.3.2　調査の目的 145
5.3.3　調査の概要 146
5.3.4　試験結果および考察 148
5.3.5　まとめ 155
5.4　本章のまとめ 155
参考文献 158

第６章　結論
6.1　本論文のまとめ 161
6.2　今後の課題と展望 163
6.2.1　岩石・鉱物学的試験法の普及 163
6.2.2　岩石・鉱物学的手法の工学的分野での活用 163
6.2.3　DEF 劣化診断への適用 164
6.2.4　新規インフラ建設への適用 165

謝辞 167

第１章　序論

１．１　研究の背景

１．１．１　岩石学的手法の劣化診断への適用

高度経済成長期を経て構造物が建設後 50 年以上となる橋梁は、2018 年（平成 29 年）において 25%であるが、25 年後には 65%にもなる。2012 年の中央道・笹子トンネル崩落事故を契機として、インフラ構造物の老朽化が注目されるようになり、コンクリートの劣化診断の必要性が高まった。2013 年（平成 25 年）に道路法が改正され、国土交通省は 2m以上の橋とすべてのトンネルにおいて、5 年に一度の近接目視を基本とする点検を義務化し、その結果を 4 段階（I : 健全、II : 予防保全段階、III : 早期措置段階、IV : 緊急措置段階）に分類し診断結果を保存するとともに、効率的な修繕を行うこととした。つまり、劣化が進行してから修繕を行う「事後対応」型ではなく、構造物の点検を定期的に行い、損傷が軽微なうちに修繕などの対策を講じる「予防保全」型へと転換した。適切かつ継続的な維持管理・更新を行っていくうえで、顕微鏡観察による岩石・鉱物学的診断技術は、現場での点検結果による劣化原因の推定を明確にするために不可欠な手段である。偏光顕微鏡観察は鉱物特有の光学的性質を用いて、鉱物を同定し岩石の鑑定を行う分野で広く使用されているものである。吉田徳次郎先生の「コンクリート及び鉄筋コンクリート施工法」[1)]には、コンクリートはセメントと、砂及び砂利または砕石と、水とを適当の割合に配合し、混合して固まらせた一種の人造石である、と記されている。コンクリート分野における偏光顕微鏡観察は、この人造石に使用されている材料の同定およびコンクリートの組織観察を行うことである。多くの化学分析ではコンクリートを微粉砕して何らかの数値を得ることができるが、組織観察を行わなければ、その値が何を意味しているのか判断を誤ることが多い。しかし、科学技術が発達した現代においては高価な装置による定量的な結果の方が素人にも分かり易く、顕微鏡観察から得られる結果は定性的であり、観察者の主観的な傾向が強いと見られ、避けられがちである。

１．１．２　日本における ASR 問題の背景

コンクリートの劣化診断において、我が国で偏光顕微鏡観察を用いた岩石・鉱物学的手法が最も取り入られている劣化現象は、アルカリシリカ反応（ASR）である。ASR は骨材中に含まれる反応性鉱物が細孔溶液中のアルカリに溶解してアルカリシリカゲル（ASR ゲル）を生成し、それが吸水膨張することによって劣化を起こす現象である。ASR は岩石・鉱物学的手法を用いてコンクリートの組織観察を行うことにより、劣化の原因となる骨材中の ASR 反応性鉱物と、それによる劣化の状態をひび割れとして容易に把握することができる。

ASR に関する研究は、藤井[2)]によるアルカリ骨材に関する解説が発刊されて以来、山形県の橋梁[3)]と鳥取県でのパラペットコンクリート[4)]（村田 1965）の事例報告、我が国においてもすべての骨材が ASR において安全ではないという基礎的研究[5)]などがあったが、全国的な劣化現象とは捉えられていなかった[6)]。1982 年に阪神高速道路で供用間もない RC 橋脚に ASR が発見され、

さらに 1983 年に NHK で報道された「コンクリートクライシス」により、ASR が全国的に認知されるようになった。阪神高速の劣化原因も安山岩砕石（輝石安山岩）であったが、日本において ASR 問題が顕在化してきた理由として河川産骨材が枯渇化してきた 1970 年代以降に、高い反応性を持つ安山岩がコンクリート用骨材として使用されたことによる[7]。

これに端を発し、北陸、東海から西日本にまで広がる ASR の事例が報告され、ASR 問題は特定の地域に限られるものではないとの認識が広がった。その後、1983 年から建設省総合技術プロジェクト「コンクリートの耐久性向上技術の開発」が立ち上げられ、建設省の「コンクリート構造物の耐久性向上技術検討委員会」も発足された。この成果は 1986 年に建設省から「アルカリ骨材反応暫定対策について」として通達され、JIS A5308「レディーミクストコンクリート」に ASR 抑制対策として制定された。これにより ASR は解決したものと間違った認識があり、ASR への関心が失われていった。しかし、2004 年に ASR による鉄筋破断という新たな問題が生じた。鉄筋破断を生じていたコンクリートの多くには、反応性の高い安山岩砕石や安山岩粒子を含む川砂利が使用されていたことから、ASR 劣化構造物の分布と河川水系別および地域別に含有される反応性骨材に関する研究が活発に行われるようになった[8,9,10,11]。

１．１．３　アルカリ骨材反応の研究の変遷

岩石・鉱物学的手法による組織観察が重要な役割を果たした例として、アルカリ骨材反応の研究の変遷があげられる。アルカリ骨材反応は骨材中の特定の鉱物とコンクリート中の細孔溶液中とのアルカリとが反応して、局部的な容積膨張を生じて、コンクリートにひび割れを生じさせる現象であり、アルカリ骨材反応にはアルカリシリカ反応（ASR）、アルカリ炭酸塩反応（ACR）、アルカリシリケート反応の 3 種類があると考えられていた。

ASR は骨材中のシリカ鉱物もしくはガラス質物質中のシロキシサン結合（Si-O-Si）が、細孔溶液中の水酸化物イオン(OH^-)により切断された後、Na^+や K^+などのアルカリと反応してアルカリシリケートを生成することに起因する[12,13]。この吸湿性のあるアルカリシリケートの吸水によって骨材内部で膨張圧を生じる[14]。ASR を生じる反応性鉱物は、すべて SiO_2 の組成を有する鉱物の多形である。ASR には数年で劣化を生じる場合と、数十年経過後に劣化が顕在化するものとがある。前者の原因物質は急速膨張性の ASR 反応性鉱物であるオパール、クリストバライト、トリディマイト、後者は遅延膨張性の ASR 反応性鉱物である微晶質および隠微晶質石英である。さらにその中間の ASR 反応性鉱物として SiO_2 の組成で非晶質な状態のガラスとカルセドニーがあげられる。ASR は 1938 年のアメリカ、カリフォルニア州で発見され、デンマークとオーストラリアにおいて 1940 年代に研究が始まった。その後各国で、それぞれの骨材を用いたコンクリートの ASR が発見された[15]。

ACR はカナダの Swenson により発見され、セメントからのアルカリがドロマイトと反応し、ブルーサイトとカルサイトを生成する脱ドロマイト化反応(dedolomitization)によりコンクリートに膨張を及ぼすと考えられていた[16,17]。ACR は泥質なドロマイト質石灰岩において生じ、ASR とは異なるものとされていた。日本の石灰岩は比較的高純度であり事例は少ないが、炭酸塩岩は

偏光顕微鏡観察では複屈折が高く、膨張機構の詳細な観察が困難なため不明な部分が多く、長年議論され続けていた。1992 年に Katayama[18]はカナダ Cornwall のドロマイト質石灰岩が使用されたコンクリート中において、ひび割れ内および気泡中に ASR ゲルが滲入していることを偏光顕微鏡で確認し、EPMA 分析で ASR ゲルの組成であることを確認し、ASR が生じていることを指摘し、ASR の反応性鉱物として、ドロマイトに 10%以下で含有されている不純物の中の隠微晶質および微晶質石英の可能性を示した。Katayama, 2004[19]は、オーストリアとカナダのドロマイト質石灰岩を用いて作製したコンクリートバーで RILEM AAR-5 を行い、偏光顕微鏡観察と SEM-EDS 分析結果から、骨材中に含まれる隠微晶質石英が ASR ゲルを生成していることを確認した。そして、ブルーサイトと ASR ゲルが反応して生成するマグネシウムシリケート（MSH）ゲル周囲にひび割れは認められないことから、MSH ゲルは膨張性ではないことを示し、ACR の用語を再定義する必要があるとした。ドロマイトが ASR を生じて ASR ゲルが滲出している状態を Photo. 1 に、炭酸塩ハローおよびドロマイト中の隠微晶質石英の偏光顕微鏡写真を Photo. 2～3 に示す。

現在では、いわゆる ACR(アルカリ炭酸塩反応)とは、膨張性の ASR(アルカリシリカ反応)と非膨張性の脱ドロマイト化反応（式 1）の複合であり、脱ドロマイト化作用は、ブルーサイトと炭酸塩ハロー（式 2）を生成するだけで膨張やひび割れに寄与しないと結論づけられた[20]。

脱ドロマイ化反応（骨材）:

$$CaMg(CO_3)_2 + 2(NaOH) \rightarrow Mg(OH)_2 + CaCO_3 + Na_2CO_3 \qquad (式 1)$$

炭酸塩ハロー (セメントペースト):

$$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2(NaOH) \qquad (式 2)$$

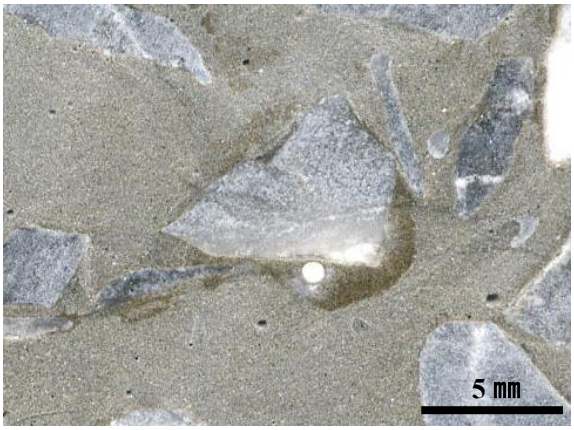


Photo. 1. Exudation of ASR gel from dolomite.

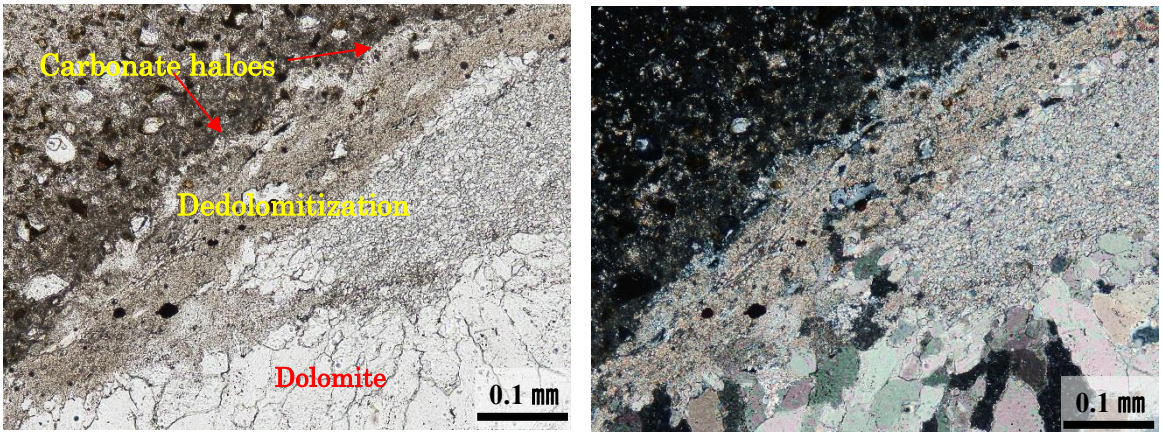


Photo. 2. Carbonated haloes around dolomite and dedolomization in dolomite. (Left : plane polarized light, right : crossed polarized light)

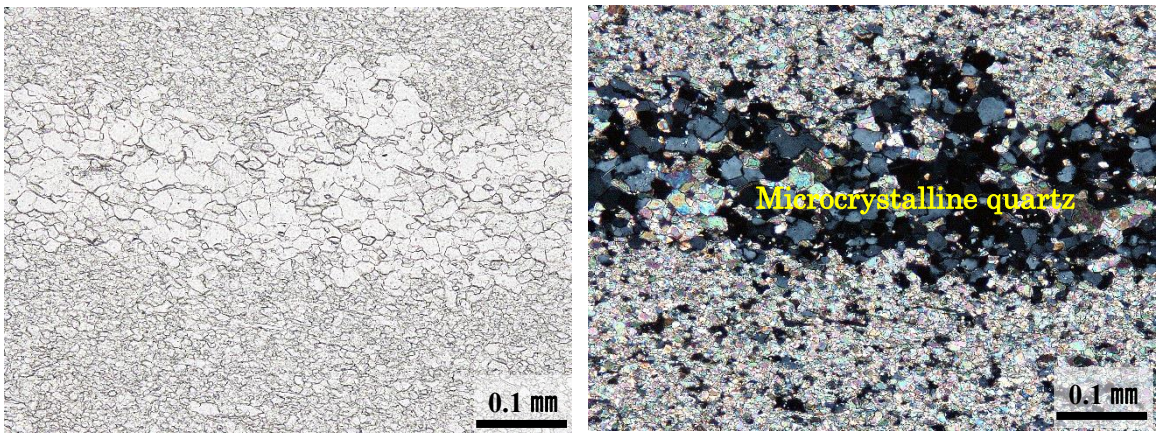


Photo. 3. Microcrystalline quartz in dolomite. (Left : plane polarized light, right : crossed polarized light)

アルカリシリケート反応は、カナダのノバスコチア地方に発生したコンクリートの膨張およびひび割れの原因究明の調査過程において発見された[21,22,23,24]。この地方の劣化の原因となっている岩石は、グレイワッケ、粘板岩、千枚岩であり、劣化状況が非常に緩慢であること、反応リムが認められないこと、反応性のシリカ鉱物を含まないこと、大きな膨張を示すコンクリートにおいて浸出するゲルが少量であることが、ASR とは相違していた。膨張の原因は、骨材の粉末 X 線回折においてバーミキュライトが検出されたことから、アルカリ溶液でバーミキュライトの層間物質が除去され、その部分に水が入り膨張を生じたためと考えられていた。

1989 年に Katayama & Futagwa[25]は、カナダの New Brinswick において古第三紀の粘板岩、シルト岩の砂利が使用され劣化を生じたコンクリートに関して岩石学的分析を行った。偏光顕微鏡観察により隠微晶質石英が ASR を生じていることを確認し、アルカリシリケート反応に関しても ASR であることを示した。

このようにアルカリ骨材反応には間違った認識があったが、偏光顕微鏡観察および電子顕微鏡

観察を用いた岩石学的手法により、「ACR とアルカリシリケート反応はすべて ASR に帰結すること」が解明された。

１．１．４　ASR 劣化診断に用いられる岩石学的手法

RILLEM AAR-1（2003 年）においては、骨材のアルカリシリカ反応性試験を行う前に、岩石学的手法を用いた骨材の評価を行うことが定められている。我が国においても岩石学的手法は非常に重要であるが、「反応性骨材であるか否かを岩石学的手法だけによって判断することは極めて困難で、混乱を招く恐れがある」と避けられてきた。そのため化学法やモルタルバー法など定量的な結果が得られる手法が ASR 反応性骨材の判定として用いられている。当初、ASR の劣化診断における岩石学的手法は、コンクリート中の骨材のみ観察し、骨材中の反応性鉱物を同定し、反応性の有無を確認するだけのものと考えられていた。さらに、コンクリートの劣化が ASR に起因するかどうかは、破断面での ASR ゲルを SEM-EDS 分析する手法が最適であり、目視で確認されないところであっても SEM-EDS 分析で確認する必要があるとされていた。ASR 劣化診断において重要なことは、コンクリート中に生じた膨張ひび割れがどの骨材から生じており、そのひび割れがどの程度のものであるか、つまり劣化の原因と程度を把握することである。このような診断を行う上での岩石･鉱物学的手法を用いた理想的な ASR の診断フロー[26]は、RILLEM AAR-6 に基づき次のように示している。コンクリートコア側面のコアスキャンニング、粗骨材の岩種同定および岩種構成割合の定量、実体顕微鏡観察によるコア表面の骨材からの ASR ゲル/ゾルの有無の確認、コンクリート薄片を用いた偏光顕微鏡観察による反応性岩種および反応性鉱物の同定、ひび割れおよびその内部の ASR ゲルの有無、ひび割れの程度の確認、細骨材のポイントカウントによる岩種構成割合の定量、反射光を用いた未水和セメントの同定を実施する。その後、鏡面研磨薄片を用いた SEM 観察および EDS 分析を実施し、ASR ゲルおよび CSH の組成分析による ASR 進行度の評価、未水和セメント粒子の分析による最小アルカリ量の評価を行う。これらの中で用いられる岩石･鉱物学的手法としての、偏光顕微鏡観察、SEM-EDS 分析、EPMA 分析の詳細について以下に述べる。

（１）偏光顕微鏡観察

鏡面研磨薄片を偏光顕微鏡で観察することにより、コンクリート中におけるひび割れなど変状の観察、骨材の構成鉱物、岩種の同定のほか、セメントペーストの混和材（フライアッシュや高炉スラグ微粉末、石灰石微粉末など）、AE 気泡などの有無などを確認できる。さらに、偏光顕微鏡に上方から光を入射させる反射光を用いることにより、鏡面研磨薄片の凹凸をみることが可能なため薄片表面のひび割れの観察や、パイライト（黄鉄鉱）など不透明鉱物の同定を行うことができる。混和材の同定事例として、セメントペースト中に認められるフライアッシュおよび高炉スラグ微粉末の偏光顕微鏡写真を Photo. 4 に示す。

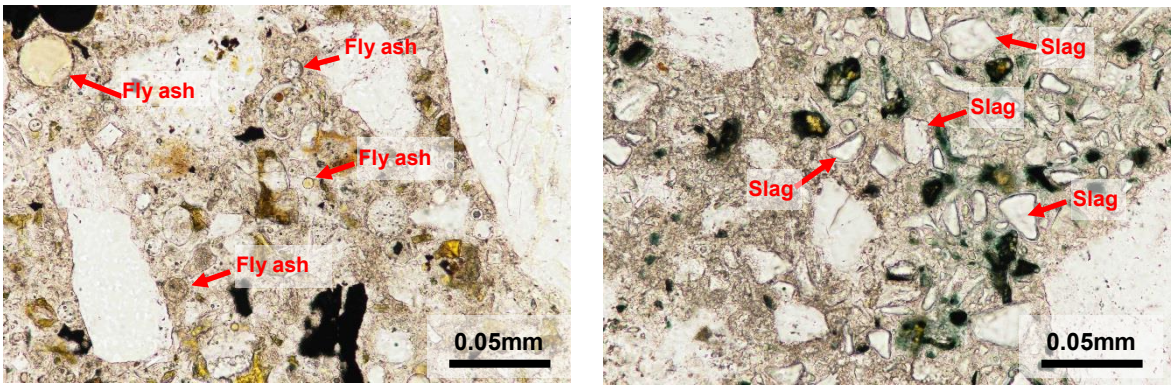


Photo.4. Fly ash and blast-furnace slag in cement paste under plane polarized light.

鏡面研磨薄片試料は、コンクリート・モルタル試料をエポキシ樹脂で含浸硬化後、試料から観察したい骨材およびセメントペーストを含むようにチップを切り出し、厚み 15～20μm 程度まで研磨して作製する。

偏光顕微鏡観察における留意点として、偏光顕微鏡は厚み 15～20μm の情報が観察像に反映されるため、観察画像から鉱物の定量を行う場合にはその取扱いに注意を要する。また粒径の小さな物質の直交ニコルでの観察では、鉱物が重なっている場合は干渉色の正しい判断はできない。また、カバーガラスをかけない鏡面研磨薄片は、大気中での炭酸化が進行するのを防ぐため、真空での保管を必要とする。なお、観察を行うにあたり偏光顕微鏡に関する知識、岩石・鉱物の鑑定技術、コンクリートの知識は必須条件である。

偏光顕微鏡観察において ASR は、i）骨材の反応リムの形成 →ii）骨材周辺のゾル・ゲルの取巻き →iii）骨材内のひび割れ形成・ゲル充填 →iv）骨材を取巻くセメントペースト内のひび割れ形成・ゲル充填 →v）骨材から離れたセメントペーストの気泡内へのゲルの沈殿、の順で進行していくため、この点に着目して観察を行う [19,26,27]。これらの観察結果から劣化進行度を 3 段階（軽微・中程度・顕著）で推定する [19]。

軽微：コンクリートの薄片中で骨材に初期の反応（反応リム・ゲルの取巻き）のみが認められる場合には、劣化度は軽微（屋外の潜伏期に相当）と判定する。

中程度：ひび割れが多数の骨材内に生じたものや、ひび割れが骨材からセメントペーストに向かって進展し、コンクリート中に劣化を生じたことを意味する場合は、劣化度を中程度とみなす。セメントペースト中のひび割れが僅かな場合は、劣化は概ね進展期に相当するが、アルカリシリカ反応が進行し、ペースト中のひび割れが顕著な場合は、加速期に相当する。

顕著：反応により生じたゲルが、セメントペースト中のひび割れのほかに、気泡内にも目立って充填するようになると、劣化度は顕著と考える。コンクリート薄片の顕微鏡観察において、骨材の反応によるセメントペーストのひび割れ、ゲルの生成が顕著な場合は、屋外における加速期、または劣化期に相当する。但し、劣化期は構造物の機能低下を伴う状態であることから、薄片の狭い範囲の組織の顕微鏡観察のみでは決定できない。

（２）SEM・EDS 分析

鏡面研磨薄片は従来の岩石同定の薄片とは異なり、カバーガラスをかけないため、偏光顕微鏡観察で特定した箇所の走査電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope : SEM）観察を行うことができる。これにより、偏光顕微鏡では識別しにくい隠微晶質石英の同定、極微小なひび割れ、およびひび割れ内部の ASR ゲルの有無などの確認が可能となる。さらに、SEM に装着したエネルギー分散型 X 線装置（Energy Dispersive X-ray Spectrometry : EDS）で微小域の組成分析を行い、ASR ゲルの組成分析による ASR 進行度の推定、未水和セメントの分析によるセメント由来の最小アルカリ量の推定を行うことも可能となる。ただし、これら ASR ゲル、CSH などの組成分析を行う前に、必ず偏光顕微鏡観察によりセメントペーストが炭酸化している部分であるかどうかを確認しておく必要がある。

SEM 観察の試料には、偏光顕微鏡観察に用いた鏡面研磨薄片に、導通処理のため炭素蒸着を施して用いる。炭素蒸着後も偏光顕微鏡観察は可能であるが、表面に炭素の薄膜が形成されるため反射光での観察は不可能となる。したがって、不透明鉱物などの同定は、炭素蒸着前に行っておく必要がある。岩石およびコンクリートの SEM-EDS 分析については、主要な元素として SiO_2、TiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、MnO、MgO、CaO、Na_2O、K_2O、SO_3、P_2O_5 について定量分析を行う。塩化物の浸透が疑われる場合には Cl の分析も行う。定量分析は、標準試料と未知試料との X 線強度との X 線強度の比（相対強度）に、原子番号補正(atomic number : Z)、吸収補正(absorption : A)、蛍光補正(fluorescence : F)を施して元素の質量濃度を求める ZAF 補正を行う。その他にスタンダードを使用しない EDS を用いて定量分析を実施する場合には、XPP 定量補正（スタンダードレス法）を行う。EDS は 1 つの検出器で Be～U の全元素を同時に測定でき、分析時の照射電流は 10^{-12}～10^{-8}A と小さく、分析時間も短いため試料に与える損傷は少ない。エネルギー分解能（その装置で識別できる 2 点間の最小距離）が 130eV 程度であり、検出限界は 1500～2000ppm 程度である。SEM-EDS 分析は照射電流が小さいため微小領域の元素の濃度分布測定には適するが、大面積の分布測定には不向きである。

（３）EPMA 分析

電子線マイクロアナライザー（Electron Probe Micro Analyzer: EPMA）分析はコンクリートの中性化深さ、塩化物イオン濃度および SO_3 濃度分布など、比較的大きな面積の元素濃度分布の測定に用いたられてきた手法であるが、SEM-EDS 分析と同様に鏡面研磨薄片を用いた ASR の詳細分析にも有効である。EPMA は一般に、波長分散形 X 線分光機（Wavelength dispersive X-ray Spectrometer　: WDS）が装着されている。WDS は分析時の照射電流が 10^{-9}～10^{-5}A と大きいため、セメントの組成分析など微小スポットの分析には不向きである。セメント水和物のアルカリ分析を行う場合は、電流値を下げ測定時間を短くする必要がある。また装置の特性上、分析点が観察している視野から移動している場合もあり、測定したい箇所が非常に微小な場合は測定後に電子ビームが目的位置に当たっていたか確認が必要である。WDS も Be～U の全元素を測定できる。EDS よりもエネルギー分解能が 20eV 程度と高く、検出限界は 10～100ppm である。

ただし電流値が大きいため試料に与える損傷は大きく、全波長範囲を測定するために複数の分光結晶とそれを起動する機構を必要とし、分析には測定面積に応じて時間を要する。

１．１．５　ASR における偏光顕微鏡観察と SEM-EDS との併用による調査

ASR の劣化診断では、コンクリートの鏡面研磨薄片を作製し、偏光顕微鏡および電子顕微鏡による組織観察、また EDS による成分分析手法を加えることは極めて有効な手法である。これらの手法を併用することにより、ASR の劣化予測、コンクリートに使用されたセメントのアルカリ量の推定なども可能である。

（１）ASR ゲルと CSH ゲルの組成分析による ASR の進行度予測

一般に、ASR ゲルは組成がアルカリに富むものほど膨張性があるが、反応の進行に伴い、ゲル内のアルカリがセメントペーストのカルシウムと交換して、CSH ゲルの組成に近づいていく。すなわち、ASR が終息する「収斂点」は、ASR ゲルの組成線と、エーライト・ビーライトの水和によって生ずる CSH ゲルの 2 本の組成線の延長上の交点である。したがって、鏡面研磨薄片を用いて SEM-EDS 分析を行うことにより、ASR ゲルと CSH ゲルの組成線を作成し収斂点を求め、その収斂点と ASR ゲルの組成との位置関係とから、ASR の進行段階（初期・中期・晩期）を推定することができる[26,27]。

（２）未水和セメント粒子の EDS 分析によるアルカリ量の推定

ASR の抑制対策の一つとして JIS A5308 において、コンクリートのアルカリ総量をアルカリ等量（Na_2Oeq）で 3.0kg/m^3 以下にするとの規制がある。一般にコンクリートのアルカリ量は総プロ法でコンクリートの水溶性アルカリ（%）を測定し、単位容積質量をかけて求められる。この値は、セメント由来のアルカリに加えて、供用された環境下でのアルカリ（例えば、海からの飛来塩分、凍結防止剤など）、骨材から溶け出したアルカリなどを含むため、アルカリの総量規制値を超えていた場合に、そのアルカリの由来がセメント由来のものであるか、外来に由来するものであるかが判別できなかった。

Katayama, 2004[19]はコンクリート中の未水和セメント粒子におけるクリンカ鉱物（エーライト、ビーライト、アルミネート、フェライト）の組成を EDS 分析することにより、セメント由来の最小アルカリ量を推定する方法を確立した。さらに、コンクリート中の使用材料（供試体・抽出した粗骨材・未使用粗骨材・使用セメント）の水溶性アルカリ量を、総プロ法により測定し[19,26]、これらの結果を組み合わせることにより、粗骨材から溶出した水溶性アルカリ量・コンクリート中のアルカリ総量・コンクリート供試体からのアルカリの溶脱量を推定する方法を考案した。この手法により、ASR に劣化を及ぼす各アルカリ量の由来を推定することが可能となった。このような方法もコンクリート中でセメント中のエーライト、ビーライトを観察して識別することで初めて可能である。

１．１．６　劣化構造物と反応性骨材の分布

ASR は反応性骨材に生じる現象であり、その劣化は骨材に含まれる反応性鉱物および構造物の立地環境、気象条件に影響される [8,9,10]。また、一般にコンクリートに使用される骨材は運搬コストなどにより産地が限定される。これらの骨材は地質学的背景に伴う河川水系および地域ごとの特徴を有する。したがって、構造物の劣化調査および維持管理を行う上で、このような骨材の特徴を把握することは非常に有用である。

ASR 反応性の高い骨材を多く含有する北陸地方において、ASR 劣化構造物の実態調査と地域的な分布について地質学・岩石学的な観点から検証する研究が多く行われてきた [8,9,10]。北陸 3 県における地質と ASR 劣化橋梁の分布を Figure 1～3 に示す[28]。北陸地方では、安山岩をはじめとする新第三紀以降の火山岩類が広く分布しており、ASR 反応性鉱物として反応性の高いオパール、クリストバライト、トリディマイト、および火山ガラスなどを含む。これら反応性の高い骨材を有効に利用するため、ASR 抑制対策として分級フライアッシュを用いる取り組みがなされ、岩石・鉱物学的手法を用いてその抑制効果が確認されてきた[29]。この抑制対策は現在では北陸地方に広く普及している。森野らも愛知県においてチャートおよび珪質粘板岩などの珪質堆積物による ASR 劣化が生じた劣化構造物の分布をプロットし、反応性骨材に関して地質学的観点から述べている [11]。

日本列島全域を網羅した ASR 劣化構造物と地質との関連をプロットしたものはないが、広野は日本列島における反応性骨材と地域的な分布を示している[30]。岩石・鉱物学的な理解があれば、ASR が発生するリスクの高い地域の推定も可能である。

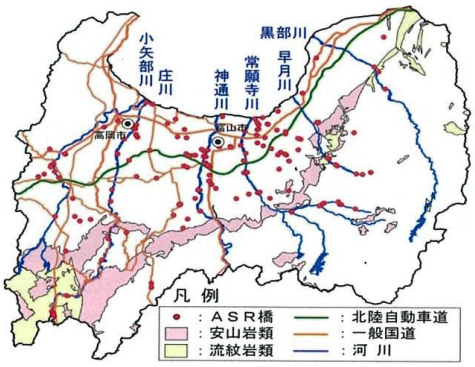


Figure 1. Geological map showing deteriorated bridges affected by ASR in Toyama prefecture. (Torii et al., 2016)

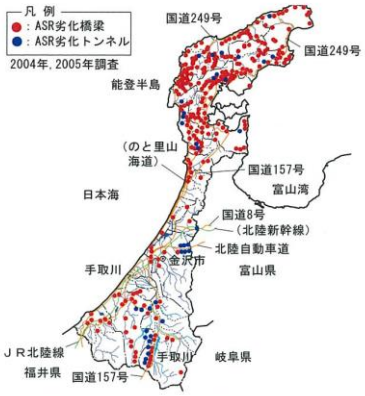


Figure 2. Map showing deteriorated bridges and tonnels affected by ASR in Ishikawa prefecture. (Torii et al., 2016)

Figure 3. Map showing deteriorated bridges affected by ASR in Fukui prefecture. (Torii et al., 2016)

１．１．７　岩石・鉱物学的手法の DEF への適用

ASR に関する岩石・鉱物学的手法を用いた研究は、このように様々な研究者や委員会活動を通して行われ、メカニズムの解明やその抑制対策などがとられてきた。一方、いまだに現象のメカニズムが議論されているのが DEF（Delayed Ettringite Formation）である。DEF の判定方法として破断面の微小領域に生成したエトリンガイトを電子顕微鏡で同定しただけの事例が散見される。エトリンガイトは空隙に容易に析出し、また微小領域では他の劣化現象を把握できないため、正しく DEF を判定できているかが不確かである。

DEF は蒸気養生を施した二次製品にのみ起こると考えられていたが、近年、マスコンクリートの内部においても DEF の発生が生じたとされる事例が報告されている。日本においても、日本コンクリート工学会「マスコンクリートのひび割れ制御指針」[31]においては、セメントの種類などにより基準が設置されている。

DEF を生じたコンクリートの偏光顕微鏡写真および反射電子像（BEI）を Photo. 5 に示す。組織観察の特徴として、偏光顕微鏡および電子顕微鏡下で骨材とセメントペースト界面の隙間およびセメントペースト中の微細なひび割れに加え、その内部にエトリンガイトが確認される。これは観察により、骨材、セメントペースト、反応生成物との位置関係を適切に把握することで初めて意味を成す。

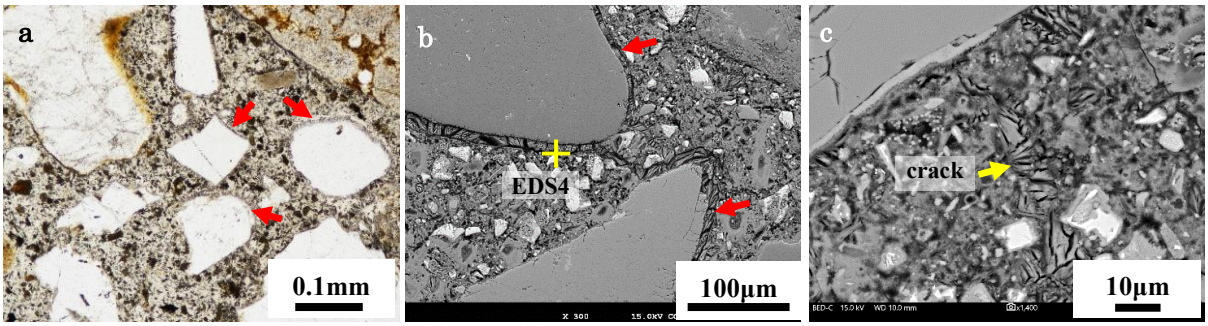


Photo. 5. Microscopic texture characteristic of typical of DEF. (a) Needle-like crystals within peripheral interspaces around aggregate particles, under plane polarized light. (b) interspaces between aggregate and cement paste (red arrows) and (c) ettringite within the cracks of the cement paste, under SEM. (Ando et al., 2018 in press).

（１）DEF のメカニズムと研究の変遷

DEF は高温で蒸気養生を施したコンクリート製品に見られる劣化現象であり、セメント水和初期に高温履歴を受けることでエトリンガイトが分解して、水和物に硫酸イオンが吸着され、温度降下後セメントペースト中でエトリンガイトが再生成する。DEF の膨張機構として 3 つの説が提唱されている。①一つ目はセメントペースト中に生成した多くの微細なエトリンガイト結晶が均一的な膨張をもたらし、その結果、骨材とセメントペースト界面の隙間やセメントペースト中にひび割れが発生し、この隙間およびひび割れに二次的にエトリンガイトが生成するセメントペースト膨張説である[32]。Taylor[32]によると、DEF は水和初期に 70℃以上の高温履歴を受けるとエトリンガイトが分解しモノサルフェートが生成され、それと同時に硫酸イオンが C-S-H に吸着され、その後、常温で C-S-H 内に吸着された硫酸イオンが溶出してモノサルフェートと反応してエトリンガイトを生成し、内部水和物に近いほど膨張圧を発揮すると考えられている。なお、隙間やひび割れの中の粗大なエトリンガイトは、本質的に不安定な微細なエトリンガイト結晶が再結晶析出したものであり、膨張には寄与しないと考えられている。②2 つ目は、骨材とセメントペースト界面に生成したエトリンガイトの結晶成長が直接的に膨張を生じる結晶成長圧説[33,34] である。③3 つ目はコンクリートに存在する微細ひび割れにエトリンガイトが生成しエトリンガイトの結晶圧が膨張を生じる、既存ひび割れ説[35]である。DEF を引き起こすためには微細ひび割れと CSH からの硫酸イオンの放出および十分な水分の供給が必要であるとしている。近年では Scrivener[36]による数値解析により DEF に特徴的なギャップやひび割れが再現されることから、セメントペースト膨張説が有力とされている。

（２）ASR と DEF の相互作用

DEF のメカニズムに加え、さらに議論となっているのが ASR との複合劣化のメカニズムである。この問題の解決にも、組織観察により反応性骨材とセメントペースト、反応生成物との位置関係を適切に把握することが非常に重要である。ASR だけであれば反応性鉱物とひび割れを確認することにより、原因と結果を観察することが可能であるが、DEF により膨張を生じたときの微細なエトリンガイトを観察することは不可能なため、組織観察としては、その結果としての

骨材周囲の隙間の生成とセメントペースト中のひび割れ、さらにそれら内部のエトリンガイトの生成の確認を行い判定する。ASR と DEF のいずれもが生じている可能性がある場合、組織観察で ASR と明確に断定できるひび割れ以外のひび割れが認められて初めて DEF が疑われる。しかし、そのひび割れの程度によって DEF が生じているかどうか判定が難しい。東南アジアのタイにおけるフーチングの劣化などでは[37,38,39,40]ASR が主原因であることに異論はないものの、DEF が生じているかどうかについては意見が分かれており、今後、岩石・鉱物学的手法を用いてさらなる解明が望まれる。ASR と DEF の相互作用について、Diamond & Ong, 1994[41]は、ASR を生じた骨材の周囲でアルカリが減少することにより pH が下がり、その部分に局所的に DEF が生じると述べている。Brown and Bothe, 1993[42]では ASR が生じると細孔溶液の OH^-を低くするので、Ca^{2+}濃度が増加し、ASR を生じた場所でエトリンガイトが形成されやすくなると述べている。このような観点からもマクロ的な偏光顕微鏡観察に加え、SEM-EDS による詳細な分析を用いて今後の解明が望まれる。

１．１．８　偏光顕微鏡観察の材料同定への適用

コンクリートに使用されたセメント粒子は水和が進行して水和物に、さらに炭酸化して方解石に変化するため、粉末 X 線回折や化学分析などでセメント粒子の有無の同定は困難な場合が多い。偏光顕微鏡観察では水和したセメント粒子の外形が仮像として残っている状態を観察することができ、セメント使用の有無を確認することができる。混和材のフライアッシュ、高炉スラグ微粉末も主に非晶質なガラス相からなるため、粉末 X 線回折では検出することが困難であるが、偏光顕微鏡観察により容易に確認することができる。

（１）クリンカ鉱物の生成過程推定への適用

1897 年にクリンカ研究に偏光顕微鏡が導入され、クリンカ鉱物として Alit、Belit、Celit、Felit の 4 種類があるとされた。その後、反射顕微鏡観察がクリンカ検鏡に導入され、クリンカ鉱物の微細転移組織の研究が進み、H. Insley[43]はビーライトの転移組織からクリンカの生成過程が推定できることを示した。反射顕微鏡で得られる情報は非常に多いが、観察するためには、クリンカを埋込み研磨する必要があり、工場などの品質管理において、試料ごとに研磨試料を作製することは非常に困難であった。そこで小野はこの生成過程の推定を、クリンカを軽く粉砕した粉末を用いて簡便に行う粉末検鏡法を確立した。現代でもこの方法は小野メソッド[44]として、世界的に広く使われている。日本でもクリンカ焼成履歴の推定に用いられているが、この鑑定には偏光顕微鏡に関する知識、観察技術と経験が必要であり、わが国でこの鑑定を行える技術者はごくわずかなのが現状である。

（２）コンクリート・モルタルに使用された材料同定への適用

歴史的建造物への関心が高まっており、その保存・修復などが盛んに行われている。このような建造物を調査する上で、コンクリートやモルタルにセメントが使用された否かが議論となる。

材料の同定において、偏光顕微鏡観察は非常に有効である。硬化体に含まれるセメント粒子は、セメント粒子が未水和のままであれば、その形状および光学的性質から確認でき、水和した場合、さらにその後炭酸化が進行した場合であっても、セメント粒子あるいはクリンカ鉱物の外形を保ったまま仮像として残っていれば観察することが可能である。さらに、それらについて、岩石学的手法を用いて詳細な組織観察を行うことで、その時代のクリンカおよびセメントの特徴を把握することが可能である。また、硬化体であれば、時間の経過に伴う化学的あるいは物理的な変質、その結果としての劣化現象なども合わせて観察することができ、周辺環境などと結び付けて考察することは、モルタルやコンクリートの長期耐久性という観点からも有益である

歴史的なコンクリートに岩石学的手法を用いた調査として、小樽築港に使用された材料の同定が有名である[45)]。

１．２　構造物の劣化診断および材料同定における不備

長年、ASR の劣化診断において岩石・鉱物学的手法を用いた組織の確認を行わずに、ASR ゲルを SEM-EDS で検出することが重要であるとの誤った認識があった。DEF の診断においてもまさに同様の現象が起きており、組織観察を行わずに、粉末 X 線回折や SEM-EDS 分析によりエトリンガイトが同定されれば DEF が生じている可能性が高いとする事例が多い。さらに北海道や東北でのコンクリートの劣化原因は凍害であると考えられてきたが、最近これらの地方でも ASR の発生が多数確認されている。ASR および DEF による劣化は外観での区別がしづらく、かつ凍害などとの複合劣化、あるいは ASR と DEF が複合劣化を生じている場合もあり、組織観察を行わずに、その判定を行うことは困難である。使用材料の同定においては、建造物のモルタルおよびコンクリートにセメントが使用されていたか否かが、しばしば議論となる。その材料特定をめぐり偏光顕微鏡による組織観察を行わずに、化学分析だけ、あるいは破断面を用いた電子顕微鏡観察では詳細な部分の観察が困難で、正しい分析結果が得られないことが多い。

そこで、岩石・鉱物学的手法を用いて組織観察を行い、劣化原因を把握することの重要性とともに、エトリンガイトの生成要因を以下の事例で示す。次に、使用材料の同定において、化学分析と、破断面を用いた電子顕微鏡観察では正しい材料同定を行えなかったが、偏光顕微鏡観察により同定できた事例を示す。

１．２．１　エトリンガイトの生成を伴うコンクリートの劣化原因

（１）　調査対象試料

a）SO_3 の濃縮が認められる床版コンクリート

建設後約 40 年が経過した鋼橋 RC 床版は、Photo. 6 に示すように床版下面の劣化が著しく広範囲にひび割れが確認され、車両走行の安全性の確保のため数年前に PC 床版へ取り替えられている。試料には撤去された RC 床版から採取した貫通コア（φ＝55mm、L=215mm）を用いた。中性化深さはアスファルトと接していた床版上面では 3mm、下面では 20mm であった。また塩化物イオン濃度の分析とともに実施された EPMA の面分析の結果、Fig. 4 に示すように床版上

面から 180～200mm（下面から 20～40mm）の位置に SO_3 の濃縮が確認されており、SO_3 の濃縮が劣化に寄与しているかどうか懸念が残されていた[46,47]。

Photo. 6. The bottom surface of the floor deck slab with lattice-like cracks. (Ando et al., 2018 in press).

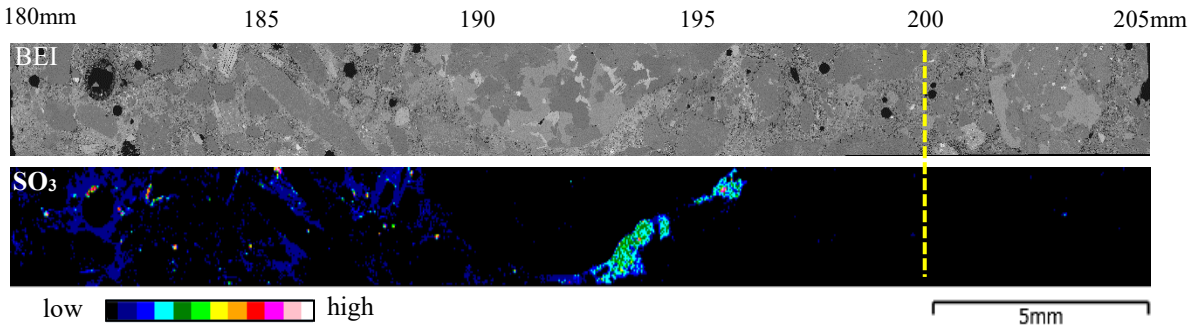


Figure 4. Elemental mapping of highly SO_3-concentrated area by EDS. The numbers represent the depth from the slab top surface. The carbonation area of the bottom surface, shown on the right side of the dotted line. (Ando et al., 2018 in press).

b）縦ひび割れが生じた電柱

Fig. 5 に示す電柱の中でも高強度を必要とする耐張型のコンクリート電柱（地際直径 403mm、コンクリート厚 85mm、主鉄筋 72 本）において、施設後 10 年程度で Photo. 7 のような縦ひび割れ二本が地面より対極に発生した。この電柱（呼び強度：80N/mm^2、W/C：30.5%、セメント量：525kg/m^3）は、遠心成形機により遠心力を加えた後、蒸気養生（70℃で 4 時間保持）を施し製造されたものである [42,48]。

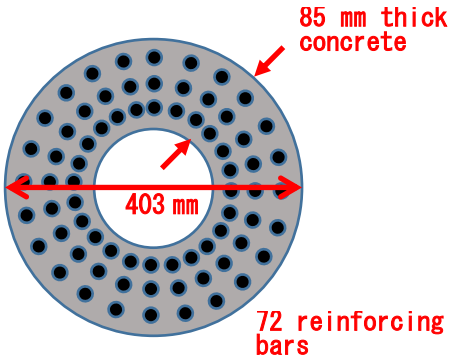


Figure. 5. Cross section of the PC pole at ground level. (Ando et al., 2018 in press).

Photo. 7. Severe vertical cracks on the PC pole. (Ando et al., 2018 in press).

（２）　試験方法

a）偏光顕微鏡観察

試料より薄片試料を作製し、骨材の岩種、ひび割れの形態および生成物の発生状況などについて偏光顕微鏡観察を行った。

b）SEM-EDS 分析

偏光顕微鏡観察を行った同一の鏡面研磨薄片に炭素蒸着を施し、走査電子顕微鏡（SEM）による反射電子像（BEI）を用いて微細組織の観察を行った。電子顕微鏡下で観察された生成物などについて、エネルギー分散型スペクトル検出装置（EDS）にて定性分析を行った。

（３）　観察結果

a）SO_3 の濃縮が認められる床版コンクリート

床版の顕微鏡写真を Photo. 8 に示す。骨材は花崗岩・閃緑岩・流紋岩質溶結凝灰岩・安山岩などからなる砂利と砂であった。安山岩、流紋岩および流紋岩質溶結凝灰岩に骨材からセメントペーストに進展する ASR のひび割れが認められた（Photo. 8a）。床版下面側の SO_3 濃度に関しマッピングを行った結果を Fig. 5 に示す。床版上面から 180～195mm 付近に SO_3 の濃縮箇所が確認された。この部分の偏光顕微鏡観察を行ったところ、気泡中にエトリンガイトは確認できるが、ひび割れは認められなかった（Photo. 8b）。さらに電子顕微鏡観察を行ってもひび割れは認められず、セメント水和物の中央に針状および板状結晶が確認され、EDS 分析からエトリンガイトが生成していることが確認された（Photo. 8c）。

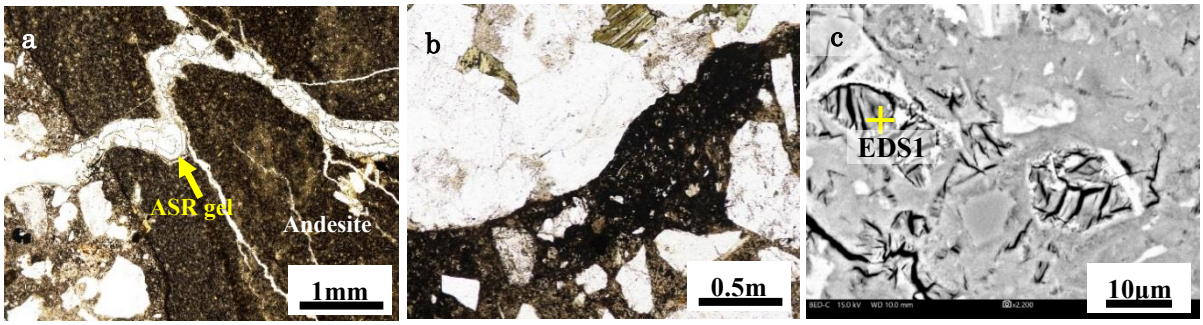


Photo. 8. ASR-caused cracks and ettringite within cement paste in the concrete of floor deck slab. (a) Crack extending from andesite and (b) cement paste enriched with SO_3, under plane polarized light. (c) Ettringite within cement paste enriched with SO_3 under SEM. (Ando et al., 2018 in press).

b）縦ひび割れが生じた電柱

電柱の顕微鏡写真を Photo. 9 に示す。遠心成形により作製された円柱の外側は粗骨材が多く、内側は細骨材とセメントに富んでいた。粗骨材は閃緑岩・花崗岩・斑れい岩・片麻岩・流紋岩質溶結凝灰岩などからなる砂利であり、細骨材は流紋岩質溶結凝灰岩・花崗岩質岩・安山岩などからなる砂であった。ASR は電柱の外側では粗骨材の流紋岩質溶結凝灰岩（Photo. 9a）に、内側では細骨材の安山岩（Photo. 9b）に生じており、安山岩が多く含まれる内側で ASR はより顕著であった。内側においてセメントペースト中に進展した ASR のひび割れ内部には、針状結晶が ASR ゲルを置換して生成していた（Photo. 9c）。針状結晶は SEM・EDS 分析によりエトリンガイトであることが確認された。

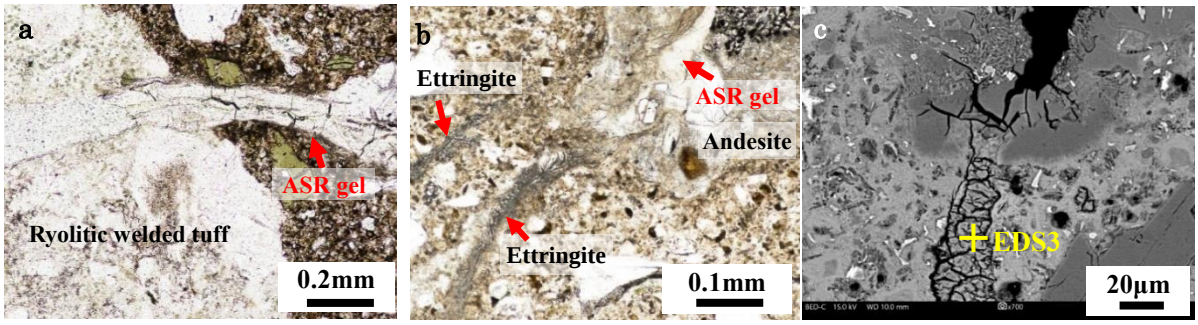


Photo. 9. ASR-caused cracks and ettringite within cracks in the concrete pole. (a) crack filled with ASR gel near the PC pole surface and (b) cracks filled with ettringite inside the pole, under plane polarized light. (c) crack filled with ettringite, under SEM. (Ando et al., 2018 in press).

（4）　エトリンガイトの生成を伴うコンクリートの劣化原因の推定と考察

床版コンクリートと電柱には、骨材からセメントペーストに進展する ASR によるひび割れが確認された。2 試料には共通してエトリンガイトの生成が確認されたが、いずれも外部から硫酸塩が侵入する環境ではなかった。

床版コンクリートの SO_3 が濃縮した箇所に、ひび割れは確認されなかった。したがって、SO_3

の濃縮は中性化深さを考慮すると、炭酸化領域で分解したエトリンガイトの硫酸イオンが細孔溶液中に溶出し、濃度拡散により内部に移動し、エトリンガイトを生成したものと考えられる[49]。このため、劣化の主原因は ASR と考えられる。

電柱は高温で蒸気養生が施されているため、DEF が懸念されていたが、DEF に特徴的な骨材とセメントペースト界面の隙間や、セメントペーストの組織に網目状のひび割れは認められなかった。エトリンガイトは明瞭に ASR と分かるひび割れ内に生成あるいは ASR ゲルを置換して生成しており、膨張に影響を及ぼしていないと考えられる。エトリンガイトの生成要因として、コンクリートの配合からセメント量が多いことに加え、遠心成形により内側ほどセメント量が多くなることで SO_3 量が高いこと、ASR によるひび割れから水が浸入して、エトリンガイトの再生成を促進したことが考えられる。

１．２．２　材料特定における不備と組織観察の重要性

（１）　調査対象試料

試料は大正３年に建造された歴史的建造物の外壁に使用された目地材である。目地材を Photo. 10 に示す。数年前に建造物の修復工事を行うにあたり、外壁の目地材に使用された結合材の調査が行われた。試験項目は電子顕微鏡（SEM）観察とエネルギー分散型蛍光 X 線（XRF）分析であった。破断面の SEM 観察の結果、硬化体にセメント水和物らしきものは確認されず、XRF の結果、クリンカ鉱物のフェライトに起因すると考えられる Fe の含有が認められなかった。これらの結果からセメントが使用された可能性は薄いと考えられ、結合材としては消石灰が使用されたと考えられていた。

Photo. 10. Masonry joint of mortal used in outer wall

（２）　調査結果

目地材の偏光顕微鏡観察を Photo. 11 に示す。その結果、セメントペースト中に多数の小径のビーライト群晶からなるセメント粒子が明瞭に確認された。ただし、一部ビーライト群晶の内部に未水和の部分が認められるが、かなりモルタルの炭酸化が進行していた。偏光顕微鏡観察では、このように水和が進行していても、セメント粒子の仮像を確認できるため、結合材としてセメントが使用されたことが確認できた。

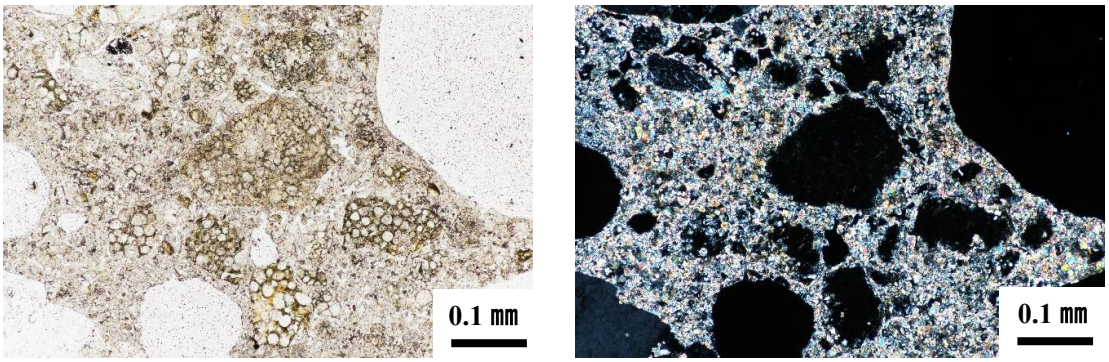


Photo. 11. Carbonated cement paste with cement particles composed of small round belite. (Left : plane polarized light, right : crossed polarized light)

１．３　本研究の目的

コンクリートの ASR 劣化診断の分野において、偏光顕微鏡と電子顕微鏡観察による岩石・鉱物学的手法を用いて、ASR の様々な問題が解決されてきた。しかし、ASR とその他の劣化が複合した場合、また ASR 以外の劣化現象の解明にはまだ有効に活用されていない。さらに使用材料の同定においても、岩石・鉱物学的手法が活用されていない。そこで本研究は、岩石・鉱物学的手法を、ASR 以外あるいは ASR を含む複合劣化の診断や、コンクリートに使用するセメントや骨材に対する同定の分野においても活用するとともに、コンクリートの劣化機構の解明に適用することを目的とした。

まず、材料同定において岩石・鉱物学的な手法が最も有効であることを示すため、歴史的構造物に使用されたコンクリート・モルタルの材料同定に適用した事例を示し、組織観察の結果が長期耐久性に関する物理的性質の考察にも役立つことを述べた。次に、地域的な地質と ASR 構造物の分布が検証されていない北信越における反応性骨材に関して、河川水系ごとに岩石・鉱物学的な視点から述べた。また、高強度 PC 桁の ASR 抑制対策としてフライアッシュを使用し反応性骨材を用いた実験結果について岩石･鉱物学的手法の観点から検証した結果を示した。さらに、DEF の診断に岩石・鉱物学的手法が必須であることを示すとともに、フライアッシュによるアルカリの吸着効果が、DEF において抑制対策として有効であることを岩石・鉱物学的診断技術により検証した結果を示した。

１．４　本論文の構成

本論文の題目は､「コンクリートの劣化機構解明を目的にした岩石･鉱物学的診断技術の適用性に関する研究」である。本論文の構成を Figure 6 に示す。論文は第 1 章から第 6 章までの 6 章で構成されている。各章の概要は以下のとおりである。

第 1 章「序論」では、本研究を行う背景として、アルカリ骨材反応の解明に岩石・鉱物学的手法が用いられてきたこと、ASR 診断においてこの手法を用いず不適切な評価方法があったこと、

さらに、コンクリートに使用する材料（セメント、骨材など）の同定においても岩石・鉱物学的診断技術なしには正しい判断ができないことを示した。その他に ASR を生じる反応性骨材は、地質的背景による地域の特性を有することを北陸地方での事例検証から紹介した。そこで本研究は、岩石・鉱物学的手法を、ASR 以外あるいは ASR を含む複合劣化の診断や、コンクリートに使用するセメントや骨材に対する同定の分野においても活用するとともに、コンクリートの劣化機構解明に適用することを目的として行ったことを述べた。さらに、本論文の構成、各章の概要を示した。

第 2 章「歴史的構造物に使用されたコンクリート材料の同定と劣化現象への偏光顕微鏡観察の適用性に関する研究」では、岩石・鉱物学的手法によるセメントや骨材などの同定を歴史的構造物に適用した事例を 2 つ示した。まず、我が国最古の部類に属する明治時代のセメントが使用された野蒜築港から採取されたコンクリートに使用された材料の同定結果を示す。次に、厳しい自然環境に 100 年以上耐えた第二海堡の構造物から採取した試料を用いて、コンクリートの偏光顕微鏡観察を行ない、コンクリートに使用された材料の同定およびコンクリートに見られる変状などを観察した結果について述べる。また、長期耐久性の観点から、コンクリートの物理的性質の意味を解釈する上でも組織観察が有効であることを示す。

第 3 章「北信越地域におけるアルカリシリカ反応と反応性骨材の岩石学的特徴に関する研究」では、これまで河川水系ごとの ASR 反応性骨材の研究が勢力的に行われてきた北陸 3 県（富山、石川、福井）近隣の北信越地域の反応性骨材について岩石・鉱物学的視点から示した。まず、新潟県産骨材の地域ごとのアルカリシリカ反応性について概説し、新潟県内にて道路橋の橋台から採取したコアによる ASR 促進膨張試験の結果と使用骨材の岩種および反応性について岩石・鉱物学的視点から述べた。次に長野県産骨材の地域ごとのアルカリシリカ反応性について岩石・鉱物学的視点から概説した。

第 4 章「プレストレストコンクリート桁のアルカリシリカ反応とコアによる反応性骨材の詳細調査に関する研究」では、耐久性に優れると考えられていた高強度 PC 桁において、実際の構造物に生じた ASR について、岩石学的手法を用いて進行状況の把握および SEM-EDS による劣化予測を行った事例を示した。次に、反応性の高い富山県常願寺川産の骨材に ASR 抑制対策として分級フライアッシュを用いて実物大の PC 桁から採取したコアを用い、促進膨張試験前後での物理的性質と組織観察との検証結果を述べた。さらに遅延膨張性の富山県庄川産骨材を使用した実物大の PC 桁から採取したコンクリートコアの促進膨張試験を行い、促進膨張試験前後での組織を比較した。また、庄川産骨材を使用した実構造物の PC 桁における ASR 劣化事例を示すとともに、従来、重要視されてこなかった北陸地方における遅延膨張性骨材の実態について検証した結果を岩石・鉱物学的視点から述べた。

第 5 章「遅延型エトリンガイト生成への岩石学的手法の適用に関する研究」では、まず実際の構造物に DEF の発生が認められた事例としてインドの枕木の劣化について岩石・鉱物学的視点から検証した事例を示した。次に東南アジアで使用されるコンクリートを想定して、DEF の抑制効果がある混和材のフライアッシュを置換したセメントを使用した供試体の実験結果、およびフライアッシュセメントのアルカリ吸着効果に関して岩石・鉱物学的視点から検証した結果を述べた。

第 6 章「結論」では，本研究で得られた結論の総括と課題について述べた。

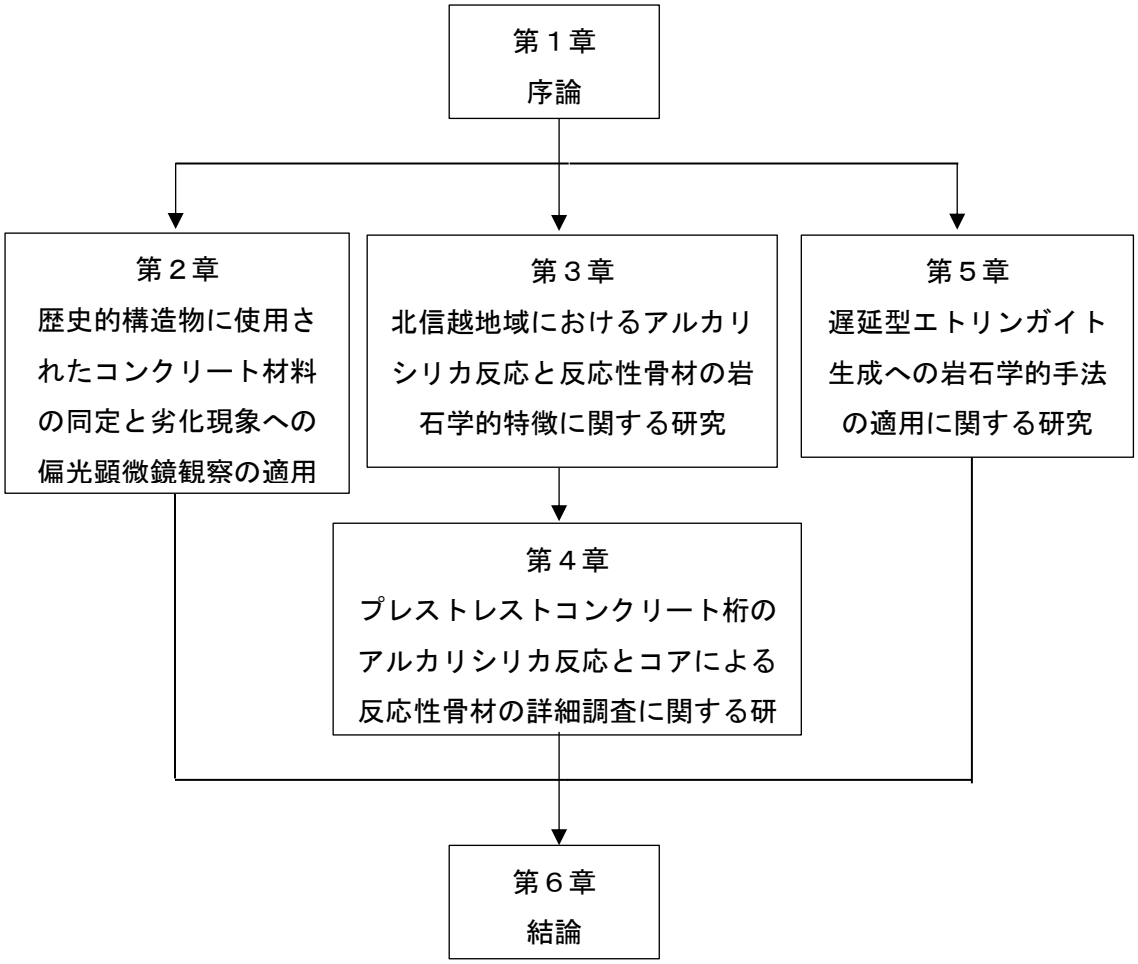


Figure 6. Outline of the Chapters.

参考文献

1)　吉田徳次郎：コンクリート及鉄筋コンクリート施工法、丸善株式会社、1955

2)　藤井光蔵：アルカリ骨材反応とコンクリートの過度膨張、コンクリートパンフレット、第３号、p.60、1950.

3)　近藤泰夫、北川欣一：アルカリ骨材反応に関する研究、セメント技術年報，Vol.5、pp.379-398、1951.

4)　近藤泰夫、北川欣一：アルカリ骨材反応に関する研究、セメント技術年報、Vol.5、pp.379-39、1951.

5)　村田清逸、関慎吾、藤木洋一：アルカリ骨材反応を起こしたコンクリートの一例、セメント・コンクリート、No.220、pp.7-13、1965.

6)　川村満紀、竹本邦夫、枷場重正：アルカリ・シリカ反応に関する基礎的研究、金沢大学工学部紀要、Vol.15、No.1、pp.43-51、1982.

7)　鳥居和之：アルカリシリカ反応により劣化したコンクリート構造物の鉄筋破断の特徴、材料と環境、Vol.59、pp.117-120、2010.

8)　鳥居和之、大代武志、山戸博晃、平野貴宣：石川県の反応性骨材と ASR 劣化構造物のデータベース化、コンクリート工学年次論文集、Vol.30、No.1、pp.1017-1022、2008.

9)　大代武志、平野貴宣、鳥居和之：富山県の反応性骨材と ASR 劣化構造物の特徴、コンクリート工学年次論文集、Vol.29、No.1、pp.1251-1256、2007.

10)　野村昌弘、鳥居和之、青山實伸：北陸地方の河川産骨材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法の開発、材料、Vol.53、No.10、pp.1065-1070、2004.

11）岩月栄治、森野奎二：愛知県の ASR 劣化構造物の反応性骨材に関する研究、コンクリート工学年次論文集、Vol.30、No.1、2008.

12）P.W. Brown and J.V. Bothe, The stability of ettringite, Advances in Cement Research, Vol. 5, No. 18, pp.47-63, 1993.

13）D. Hirsch and G.Wolff：Diffusion and Ionenaustausch bei der Alkali-Kieselsaurereaction, Cement and Concrete Research, Vol. 4, No. 4, pp. 609--621, 1974

14）D. Glasser, L. S. and N. Kataoka,: The Chemistry of Alkali-Aggregate Reactions, Proceedings of the 5th. Int. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, S252/23, 1981.

15）鳥居和之、山田一夫：コンクリート診断、森北出版株式会社、2017

16）E.G. Swenson：A reactive aggregate undetected by ASTM test, Proceedings of ASTM, Vol.57, pp. 48-51. 1957.

17）E.G. Swenson, J.E. Gillott：Alkali–carbonate rock reaction, Highway Research Record, Vol.45, pp.21-40. 1964.

18）T. Katayama：A critical review of carbonate rock reactions - is their reactivity useful or harmful?, Proceedings of the 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reactions in Concrete, 1992.

19）T. Katayama：How to identify carbonate rock reactions in concrete, Materials Characterization, Vol.53, pp.85-104, 2004.

20）T. Katayama, V. Jensen, C. A. Rogers : The enigma of the “so-called” alkali-carbonate reaction, Construction Materials, Vol.169, pp.223-232, 2016.
21）J. E. Gillott, M. A. G. Duncan and E. G. Swenson : Alkali-Aggregate Reaction in Nova Scotia IV. Character of the Reaction, Cem, and Concr, Res. Vol. 3, No. 5, pp. 521-535, 1973.
22）M. A. G. Duncan, J. E.Gillott and E. G. Swenson : Alkali-Aggregate Reaction in Nova Scotia I. Summary of a Five-Year Study, Cement and Concrete Research, Vol. 3, No. 1, pp. 55-69, 1973.
23）M. A. G. Duncan, J. E. Gillott and E. G. Swenson : Alkali-Aggregate Reaction in Nova Scotia II. Field and Petrographic Studies, Cem. and Concr. Res., Vol. 3, No. 2, pp. 119-128, 1973.
24）M. A. G. Duncan, J. E. Gillott and E. G. Swenson : Alkali-Aggregate Reaction in Nova Scotia. f, Laboratory Studies of Volume Change, Cem. and Concr. Res., Vol. 3, No. 3, pp. 233-245, 1973.
25）T. Katayama, T. Futagawa : Diagenetic changes in potential akkali-aggregate reactivity of siliceous sedimentary rocks in Japan – A geological interpretation, Proceedings of the 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR), Kyoto, Japan, pp.523-530, 1989.
26）T. Katayama, T. Oshiro, Y. Sarai, K. Zaha and T. Yamato : 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 (ICAAR), Trondheim, Norway, pp.862-873, 2008.
27）T. Katayama : Late-expansive ASR in a 30-year old PC structure in Eastern Japan. Proceedings of the 14th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR), Austin, Texas, USA. 10p. paper 030411-KATA-05, 2012.
28）鳥居和之、麻田正弘、石井浩司：金沢大学 SIP　コンクリート橋の早期劣化機構の解明と材料・構造性能に基づくトータルマネージメントの開発、金沢大学 SIP-WG2（ASR 部会）、2016.
29）広野真一、安藤陽子、大代 武志、鳥居 和之：フライアッシュと高炉スラグ微粉末による ASR 抑制効果の比較、セメントコンクリート論文集、Vol.67、pp.441-448、2013.
30）広野真一：わが国の反応性骨材の地質学的な分布と岩石学的試験による骨材のアルカリシリカ反応性の判定に関する基礎的研究、金沢大学博士論文、2015.
31）公益社団法人日本コンクリート工学会：マスコンクリートのひび割れ制御指針 2016、公益社団法人日本コンクリート工学会、pp.151-164、2016.
32）H.F.W. Taylor, C. Famy, and K.L. Scrivener : Delayed ettringite formation, Cement and Concrete Research, No.31, pp.683-693, 2001.
33）D. Heinz and U. Ludwig : Mechanism of secondary ettringite formation in mortars and concretes subjected to heat treatment, Concrete durability, SP-100, V. 2, American Concrete Institute, 2059-2071, 1987.

34) S. Diamond : Delayed ettringite formation- processes and problems, Cement and Concrete Composites, Vol.18, pp.205-215, 1996.
35) M. Collepardi : A state-of-art review on delayed ettringite attack on concrete, Cement and Concrete Composites, Vol.25, pp.401-407, 1996.
36) K. Scrivener, A. Guidoum, and V. Mathier : Role of cracks in delayed ettingite formation, Internatinal RILEM TC 186-ISA Workshop on Internal Sulfate Attack and Delayed Ettingite Formation, pp.259-262, 2002.
37) 広野 真一, 安藤 陽子 , 山田一夫　鳥居 和之：タイ国の高速道路で発見された熱帯地域における ASR の実態、コンクリート工学年次論文集 Vol. 36、No. 1、pp. 1084-1089、2014.
38) L. Baingam, W. Saengsoy, P. Choktaweekarn, and A. Tangtermsirikul : Daiagnosis of a combined alkali silica reaction and delayed ettringite formation, Thammasat, International Journal of Science and Technology, Vol.17, No.4, 2012.10.
39) V. Jensen, S. Sujjavanich : ASR and DEF in concrete foundations in Thailand, Proceedings of the 15th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR), Sao Paulo, Brazil, 2016.
40) V. Jensen, S. Sujjavanich : Alkali silica reaction in concrete foundation in Thailand, Proceedings of the 15th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR), Sao Paulo, Brazil, 2016.
41) S. Diamond, and S. Ong : Combined effects of alkali silica reaction and secondary ettringite deposition in steam cured mortars, in E.M. Garter, H. Uchikawa (Eds.), Cement Technology, Ceramic Transactions, Vol.40, American Ceramics Society, USA, pp.79-90, 1994.
42) P.W. Brown and J.V. Bothe : The Stability of Ettringite, Advances in Cement Research, Vol. 5, No. 18, pp.47-63, 1993.
43) H. Insley : Journal of Research, NBS, Vol.17, No.353, 1936.
44) 小野吉雄：小野メソッド―ポルトランドセメントクリンカーの顕微鏡観察と焼成条件の推定―、秩父小野田株式会社、1995.
45) 長瀧重義：コンクリートの長期耐久性、pp.40、技報堂出版、1995.
46) 野村昌弘、浦修三、石井浩司、鳥居和之：加熱アスファルト混合敷設が鋼橋 RC 床版に与える影響と実橋でのコアの詳細分析、コンクリート工学年次論文集、Vol.39、No.1、pp.931-936、2017.
47) 安藤陽子、広野真一、片山哲哉、鳥居和之：コンクリート劣化組織におけるエントリンガイトの生成場と形態の顕微鏡観察、セメント･コンクリート論文集、2018（来年３月刊行）
48) 橋本徹、金井滋、広野真一、鳥居和之：コンクリートポール電柱の耐久性向上に関する一考察、セメント・コンクリート論文集、Vol.69、pp.550-557、2015.
49) 小林一輔、白木 亮司、河合 研至：炭酸化によって引き起こされるコンクリート中の塩化物、硫黄化合物及びアルカリ化合物の移動と濃縮、コンクリート工学論文集、Vol.1、No. 2、pp. 69-82、1990.

第２章　歴史的構造物に使用されたコンクリート材料の同定と劣化現象への偏光顕微鏡観察の適用性に関する研究

２．１　まえがき

岩石・鉱物学的手法はコンクリートに使用されたセメントや骨材などの同定に非常に有効な手段である。セメントの観察を行うことで、セメントの焼成方法や焼成条件などを推定することも可能である。そこで、この手法を歴史的構造物の使用材料の同定に適用した 2 事例を示す。まず２．２では我が国最古の部類に属する明治時代のセメントが使用された野蒜築港から採取されたコンクリートに使用された材料の同定を岩石・鉱物学的手法を用いて行った事例を示す[1,2]。次に２．３では、厳しい自然環境に 100 年以上耐えた第二海堡の構造物から採取した試料を用いて、コンクリートの偏光顕微鏡観察を行ない、コンクリートに使用された材料の同定およびコンクリートに見られる変状などを観察した。さらに、コンクリートの物理的性質である中性化深さ、圧縮強度と組織との関連を探り、長期耐久性について 2、3 の研究の検討を行った[3,4,5,6,7,8]。

２．２　野蒜築港に使用されたコンクリーの顕微鏡観察の概要

２．２．１　概要

我が国では最古の部類に属する、野蒜築港事業の遺構群から採取したセメント硬化体について、その岩石・鉱物学的あるいは化学的特徴を、顕微鏡観察で評価した。セメント粒子は現代のものと比べて粗大かつ組成が不均一であり、未水和相も多く残っていた。クリンカ鉱物は粗大なエーライト、ボート型ビーライト（II 型）、粗粒な間隙質で特徴付けられ、著しく徐熱徐冷焼成された竪窯焼成クリンカであった。Ia 型ビーライトの存在は高温で焼成されたことを示していた。130 年以上汽水域に浸かっていたフーチングコンクリートのセメントペーストは、マグネシウムシリケートゲル（MSH）に変質していることが岩石・鉱物学的手法を用いて確認された。

２．２．２　調査の目的

野蒜築港から採取したコンクリートに使用された材料の同定を岩石・鉱物学的手法を用いて明らかにするとともに、長い年月によるコンクリートの変質を把握することを目的とする。

２．２．３　我が国におけるセメントの歴史

我が国におけるポルトランドセメントの歴史は、江戸時代の末期、横須賀造船所の建設工事における輸入セメントの使用に始まると言われている[9]。明治 8 年には、東京の深川に設けられた国営のセメント工場で、初めて国産のセメントが製造された[10]。

明治期のクリンカおよびセメントの性状には、今日のものとの間に、さまざまな隔たりがある[3,4]。それは、原料の採取、運搬、調合、焼成、粉砕という一連のセメント製造工程における、当時と現代の諸事情の相違を反映するものである。このように黎明期のセメントの実態は非常に興味深いが、明治初期のクリンカやセメント自体の標本を入手することは極めて困難である。一方、

モルタルやコンクリートなど、セメントの硬化体であれば、現存する当時の構造物から入手できるケースもある。それら硬化体には、多くの場合、当時のセメント粒子が未反応のまま、あるいは水和しても元の形を保持する仮像として残されている[11,12]。それらについて、鉱物学的、および化学的手法で観察や分析を行うことで、その時代のクリンカおよびセメントの特徴を詳細に把握することが可能である。また、硬化体であれば、時間の経過に伴う化学的あるいは物理的な変質、その結果としての劣化現象なども合わせて観察することができ、周辺環境などと結び付けて考察することは、モルタルやコンクリートの長期耐久性という観点からも有益である[13,14,15,16]。

以上の観点から、本章では、明治の初期に建造された構造物から採取した、日本に現存するものとしては最古の部類に属するモルタルとコンクリートについて、主として顕微鏡観察により、詳細な評価を行った。対象とした構造物は、野蒜築港に関する遺構である。次節に野蒜築港の概要を記す。

２．２．４　野蒜築港と関連する遺構群

野蒜築港は明治初期、宮城県を流れる鳴瀬川河口の野蒜地区に、明治 11 年から建設が進められた港湾である[17,18]。殖産興業の一環として、東北地方の交通網整備が急務となり、石巻湾内にある当地区に港湾建設が決定された。諸般の事情から、明治 18 年に事業は中止され、港湾の完成は見なかったものの、当地には当時を物語るいくつかの遺構が残存する。それらは土木学会による選奨土木遺産にも、「野蒜築港関連事業」[19]として、平成 12 年に認定されている。本章で調査対象とした試料は、これら遺構から採取したものであり、当時建設された橋梁(上の橋)を構成する煉瓦製の橋台のフーチングである(Photo. 1)。フーチングは汽水に浸かっていたコンクリートである。

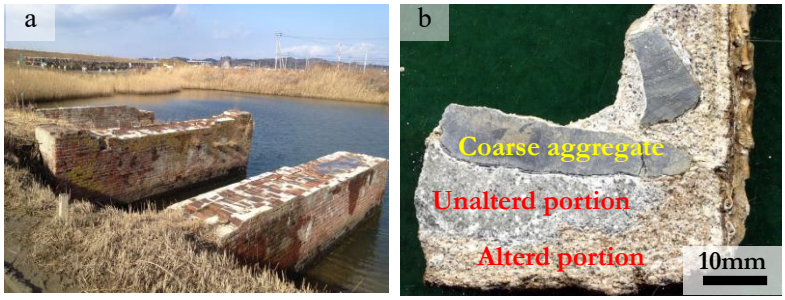


Photo. 1. Relics of Nobiru Port and analysis samples. (a) Brick masonry abutments. (b) Footing concrete of the bridge abutment (Ando et al., 2014).

２．２．５　試験方法

（１）偏光・反射顕微鏡観察

試料より切り出した 25×30mm 程度のチップから、厚さ 15～20μm 程度の鏡面研磨薄片を作製した。これを偏光・反射顕微鏡下で観察し、使用材料の種類・形状・特徴・組織などについて確認した。

（２）電子顕微鏡観察

偏光顕微鏡観察と同一の鏡面研磨薄片を用い、クリンカ鉱物、セメントペースト、水和物、析出物などについて、走査電子顕微鏡（JEOL JSM-7001F）を使用し、反射電子像（BEI）の観察を行った。電気の導通処理のため、鏡面研磨薄片の表面には炭素を蒸着した。また観察されたクリンカ鉱物、セメント硬化体、析出物などの化学組成を定量分析し、種類を同定した。定量は、電子顕微鏡（JEOL JSM-7001F）に装着したエネルギー分散型スペクトル検出装置（EDS：Oxford INCA Penta FET x3）を用いて、主要な元素（SiO_2、 TiO_2、 Al_2O_3、 Fe_2O_3、 MnO、 MgO、 CaO、 Na_2O、 K_2O、 SO_3）について行った。測定条件は加速電圧 15kV・ビーム電流 0.30nA・測定時間 60 秒・デッドタイム 25%とし、XPP 補正した。

２．２．６　試験結果

骨材、セメントおよびクリンカ鉱物、セメントペーストのそれぞれについて、観察された特徴を記す。

（１）骨材

コンクリートの粗骨材は、偏平な粘板岩であった。この付近一帯に分布する、中古生界の粘板岩と見られる。細骨材はモルタル、コンクリートともに、0.2～0.5mm、最大 2 mm 程度の揃った粒径を持つ、石英や長石などの結晶片と安山岩などの火山岩片を主とする砂であった。貝殻片は認められなかった。野蒜築港遺構群の位置する鳴瀬川河口付近には、新第三紀以降の砂・礫・シルト・火山灰の堆積した未～半固結の新しい地層が広く分布する。また、鳴瀬川などの付近の水系の上流一帯には火山岩類が広く分布する。使用された細骨材は、これらの地層や岩体から発生し、河川などにより運搬された結果、鳴瀬川の河口付近に堆積していた砂と考えて問題ない。

フーチング、目地材とも安山岩などの火山岩類の一部には ASR による反応リムが生じているが、ごく軽微であり、ASR ゲルを伴う膨張ひび割れ(劣化)の発生などは認められない。

（２） セメントおよびクリンカ鉱物

a） 偏光顕微鏡観察

セメントの粒子は長径 0.1～0.5 mm 程度、最大 1.2 mm 程度の粗大なものが多く、Photo. 2(a)に示すように細骨材と同程度の大きさであった。エーライトよりビーライトが多く認められた。エーライトとビーライトの偏在が顕著であり、ひとつのセメント粒子内にはいずれかのみが認められることが多かった。エーライトは長径 50～100μm 程度で、六角卓状の自形を示すもの、アメーバ状の形を示すものが認められた(Photo. 2(b))。ビーライトの特徴は、現代の工場クリンカに見られるものとは非常に異なるものであった。粒子は無色透明でボート型を呈し、長径は 20～60μm 程度、最大で 100μm と大型であり、ボート型の長手方向に直交する方向の劈開が見られた(Photo. 2(c))。これらには、集片双晶が劈開の方向のみに見られ、冷却時にα’相として成長した徐冷型 II 型ビーライト(現在ではβ相)である[20]。一方、淡褐色でクロスラメラを有する Ia 型ビーライトも少量認められた(Photo. 2(d))。Ia 型はα→α’転移による I 型ラメラが、徐冷時に

不純物を析出することにより、一部のラメラが不明瞭な点線状になったものである(現在ではβ相)。また、Photo. 2(d)に示すように、このクロスラメラのα'相の先端が鋸歯状に突出した粒子も多く認められた。間隙質の占める割合は、現代のポルトランドセメントと比べて非常に多いと判断された。またアルミネートとフェライトが粗粒に結晶化し、明瞭に分離している状態が認められた(Photo. 2(b))。

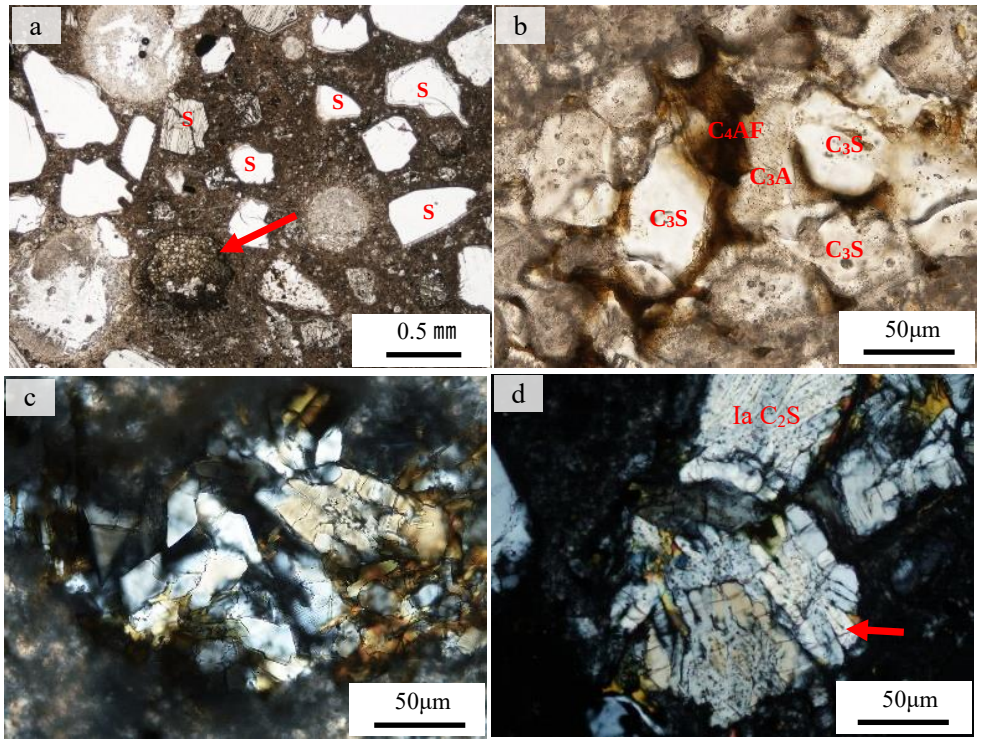


Photo. 2. Clinker minerals in cement particles. (a) The cement particle (arrow) as large as sand (S). (b) Roundish alite (C_3S) and coarse interstitial phase composed of C_3A and C_4AF. (c) Boat-shaped belite and (d) serrated belite (arrow) from type Ia belite (Ia C_2S). (a)(b):plane polarized light, (c)(d): crossed polarized light. (Ando et al., 2014).

以上に加え、Photo. 3 に示すように、本試料には現代のクリンカには認められない鉱物として、メリライト、シュードウォラストナイト、マーウィナイト、単斜輝石など、また間隙質中には青緑色を呈するプレオクロアイトなど、多くの種類の鉱物が認められた。

セメントは、粗大な粒子の内部は未水和の状態が多いものの、常に水に浸かっていたフーチング部の、特に表面付近では、未水和の部分は認められず、セメント粒子、水和物ともに低屈折率、光学的等方の非晶質に変化していた。

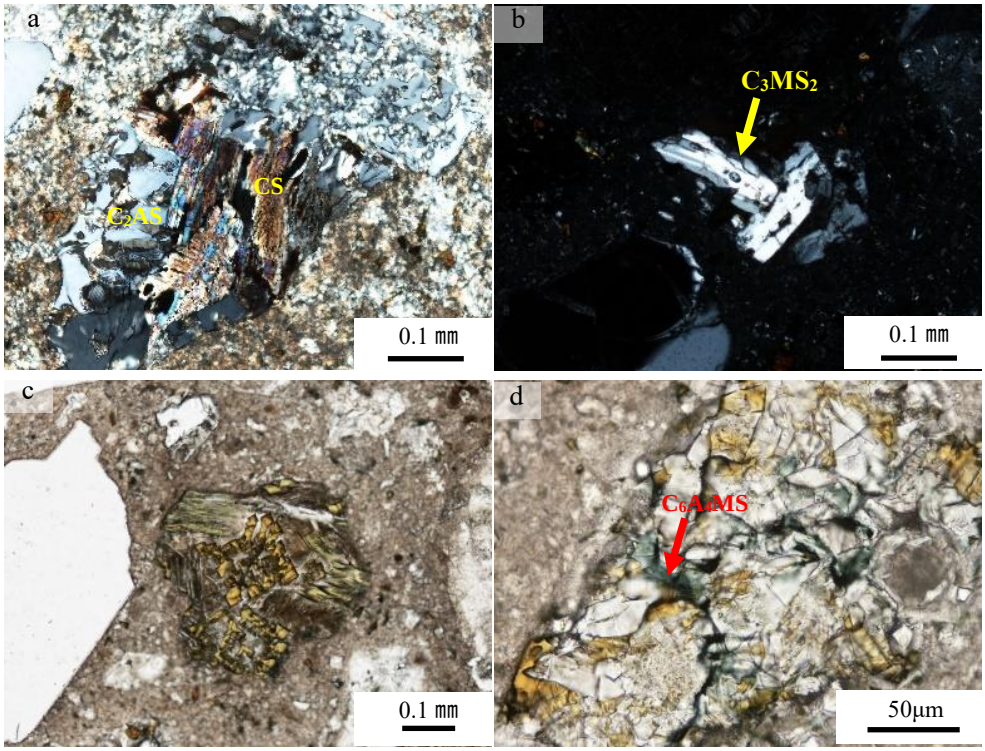


Photo. 3. Other clinker minerals. (a) Melilite (C_2AS) and pseudowollastonite (CS). (b) Columnar merwinite (C_3MS_2). (c) Square-shaped clinopyroxene. (d) Pleochroite (C_6A_4MS) with a blue-green tint. (a)(b): crossed polarized light, (c)(d): plane polarized light. (Ando et al., 2014).

b)　電子顕微鏡観察

BEI を Photo. 4 に示す。また観察視野内の複数のポイントについて実施した EDS 分析の結果として、エーライトとビーライトの結果を Table 1 に、間隙質とその他に認められたクリンカ鉱物の結果を Table 2 に示す。

エーライトに含まれる不純物は非常に多く、MgO、Al_2O_3、Fe_2O_3 の合計は 2%を超えており、そのうち MgO が 3 分の 1 以上を占めていた。Photo. 4(b) に示すように、周囲にビーライトの微粒が付着している粒子も明瞭に確認された。

Ia 型を示すビーライトは Al_2O_3 と Fe_2O_3 を多量に固溶し、その合計は約 3%であった。一方、Ⅰa 型のラメラが成長した鋸歯状の突出部分とボート型のビーライトでは、不純物は少なく 2%以下であった。

間隙質は偏光顕微鏡と同様に、アルミネート、フェライトとも非常に粗粒に結晶化している状態が確認された。アルミネートには、C_3A 以外に $C_{12}A_7$(マイエナイト）が確認された(Photo. 4(e))。またプレオクロアイトは間隙質に長柱状に伸びる結晶として確認された(Photo. 4(f))。

その他の注目すべきこととして、セメント粒子の中にはペリクレスの等方的な多面体結晶(20~100μm)が多く確認された。また未水和のクリンカ鉱物の化学組成は、おおむねそれぞれの理論組成と近いものであり [12)]、130 年以上を経ても初期のまま保たれていることが確認された。

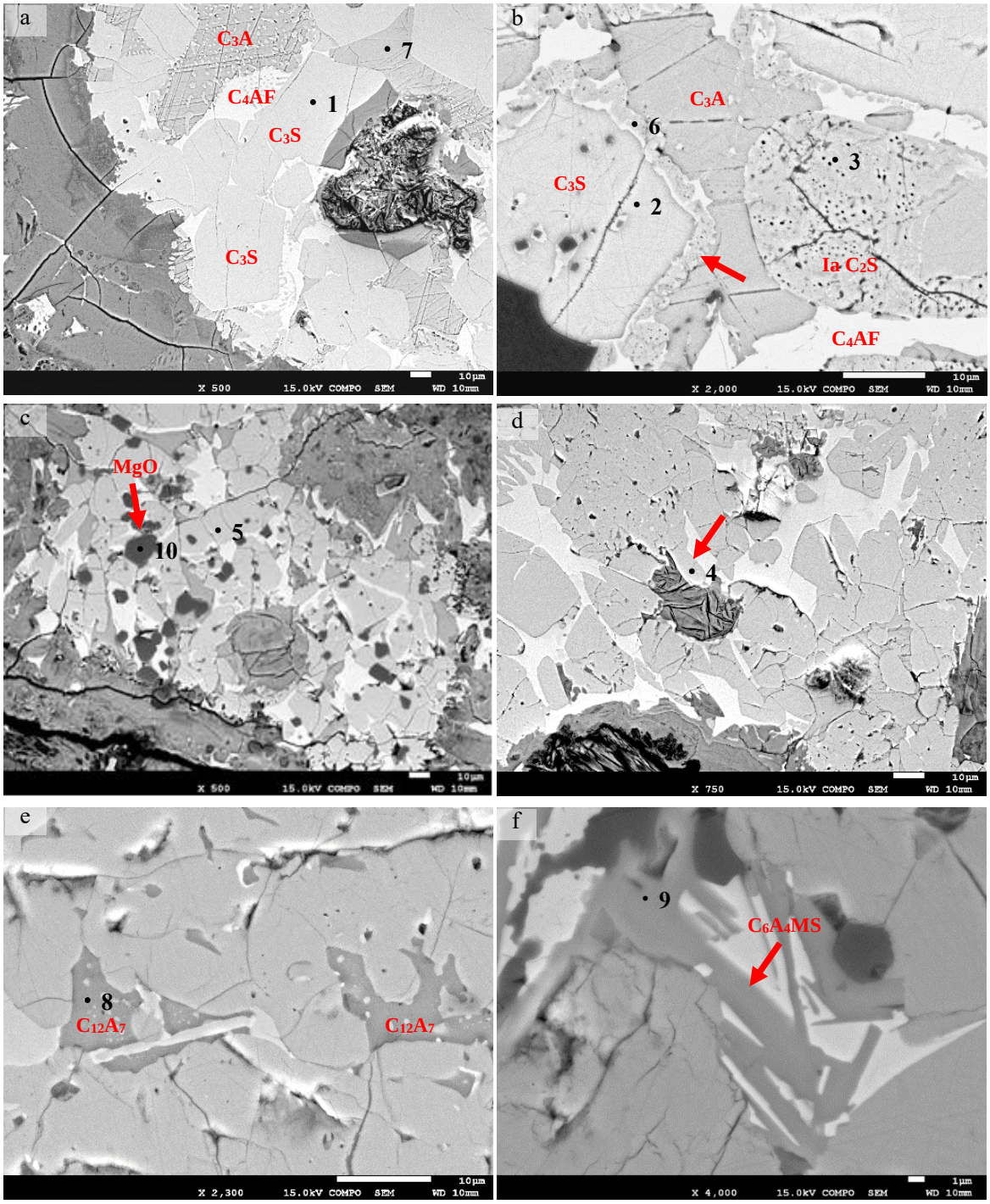


Photo. 4. BEI of cement particles. (a) Idiomorphic alite (C_3S) within a coarse interstitial phase composed of C_3A and C_4AF. (b) Fringing of belite (arrow) on alite. (c) Boat-shaped belite and polyhedral crystals of periclase (MgO). (d) Serrated belite (arrow) along Ia lamellae. (e) Mayenite ($C_{12}A_7$) and (f) elongated columns of pleochroite (C_6A_4MS) columns (Ando et al., 2014).

Table 1. EDS results for unhydrated alite and belite in cement paste (wt%) [1,2]

	Alite		Belite					
			Type Ia	Serrated		Boat-shaped		Fringing
EDS No.*1	1	2	3		4		5	6
SiO_2	24.52	25.20	30.00	32.50	31.27	34.55	31.77	30.09
TiO_2	0.21	0.14	0.40	0.20	0.42	0.17	0.33	0.75
Al_2O_3	0.71	0.89	1.84	0.61	1.27	0.25	0.87	2.65
Fe_2O_3	0.50	0.42	1.14	0.26	0.63	0.04	0.50	2.20
MnO	0.22	0.20	0.13	0.00	0.00	0.05	0.00	0.21
MgO	0.81	0.74	0.45	0.08	0.14	0.37	0.11	0.12
CaO	71.18	72.29	63.13	63.15	63.24	62.97	63.38	62.32
Na_2O	0.04	0.11	0.34	0.47	0.09	0.41	0.40	0.42
K_2O	0.00	0.01	0.07	0.08	0.04	0.11	0.03	0.11
SO_3	0.13	0.09	0.69	0.74	0.88	0.23	0.78	0.74
Total	98.32	100.09	98.19	98.09	97.98	99.15	98.17	99.61
Al_2O_3+Fe_2O_3	1.21	1.31	2.98	0.87	1.90	0.29	1.37	4.85

*1 Analytical points were shown in Photo. 4.

Table 2. EDS results for unhydrated interstitial phase and other clinker minerals in cement paste (wt%) [1,2]

	Aluminate		Ferrite		Cpx	Pleoch-roite	Merwi-nite	Meli-lite	Pw	MgO
	C_3A	$C_{12}A_7$								
EDS No. *2	7	8				9				10
SiO_2	2.89	1.67	2.12	3.55	34.23	8.56	35.20	28.15	52.20	0.36
TiO_2	0.13	0.17	2.26	2.44	0.74	0.12	0.23	0.36	0.13	0.03
Al_2O_3	28.98	41.63	19.78	17.29	11.26	37.86	0.28	22.65	0.32	0.22
Fe_2O_3	4.22	3.51	21.45	23.98	23.19*3	7.71	0.17	2.80	0.00	0.70
MnO	0.00	0.14	0.64	0.41	0.04	0.24	0.16	0.02	0.00	0.00
MgO	0.48	0.30	2.31	2.51	4.90	2.27	11.07	2.75	0.00	92.45
CaO	58.64	41.74	46.39	47.78	22.94	37.99	50.58	38.78	50.19	0.41
Na_2O	0.11	2.90	0.13	0.00	0.37	0.52	0.27	0.36	0.02	0.17
K_2O	0.06	0.22	0.07	0.00	0.02	0.07	0.04	0.85	0.08	0.03
SO_3	0.00	0.00	0.07	0.00	0.02	0.02	0.09	0.00	0.29	0.00
Total	95.51	92.28	95.22	97.96	95.60	95.36	98.09	96.72	103.23	94.37

*2 P Analytical points were shown in Photo. 4.　*3 Calculated with FeO

Mayenite: $(Ca_{11.49}Na_{0.95}K_{0.07})_{12.51}(Al_{12.61}Mg_{0.11}Fe_{0.68}Si_{0.43}Ti_{0.03}Mn_{0.03})_{13.89}O_{33}$

Pleochroite: $(Ca_{6.04}Na_{0.10}K_{0.01})_{6.15}(Al_{6.81}Fe_{0.89})_{7.70}(Mg_{0.52}Ca_{0.17}Si_{0.31})_{1.00}Si_{1.00}O_{21}$

Melilite: $(Ca_{1.99}Na_{0.02}K_{0.05})_{2.06}(Al_{0.28}Si_{0.35}Mg_{0.20}Fe_{0.10})_{0.93}Al_{1.0}Si_{1.0}O_7$

Clinopyroxene(Cpx): $(Ca_{1.00}Na_{0.02})_{1.02}(Fe_{0.65}Mg_{0.30})_{0.95}(Al_{0.54}Si_{1.39}Fe_{0.06})_{1.99}O_6$

Merwinite: $(Ca_{3.04}Na_{0.02})_{3.06}Mg_{0.92}(Al_{0.02}Fe_{0.01}Si_{1.97})_{2.0}O_8$

Pseudowollastonite(Pw): $Ca_{1.01}Si_{0.98}O_3$、

Periclase: $Mg_{0.98}O$

（３） セメントペースト

a） 偏光顕微鏡観察

フーチングのコンクリートには、褐色の部分と灰色の部分が見られた(Photo. 1(b))。偏光顕微鏡で観察すると、これらは異なる部材ではなく、一連のコンクリートであった。褐色部は、水と接していた表面付近に認められた。そこには多数のひび割れが生じ、灰色部と比べて脆弱になっていることから、汽水との接触により変質しているものと考えられる。この部分のセメントペーストは、低屈折率で光学的等方の非晶質なゲルに変化していた(Photo. 5)。ひび割れの内部は、方解石で充填されていた。一方、灰色部は未変質であり、そこには大きなひび割れは認められないが、変質部に近いところでは微細なひび割れが多く認められた。また、ひび割れ内と気泡中にはエトリンガイトが認められた。ひび割れには、セメント粒子からペーストへと延びるものも少量認められた。なお、変質部と未変質部の間には大きなひび割れが認められ、そのひび割れに沿ってセメントペーストは炭酸化しており、ひび割れの中にもエトリンガイトが生成していた。

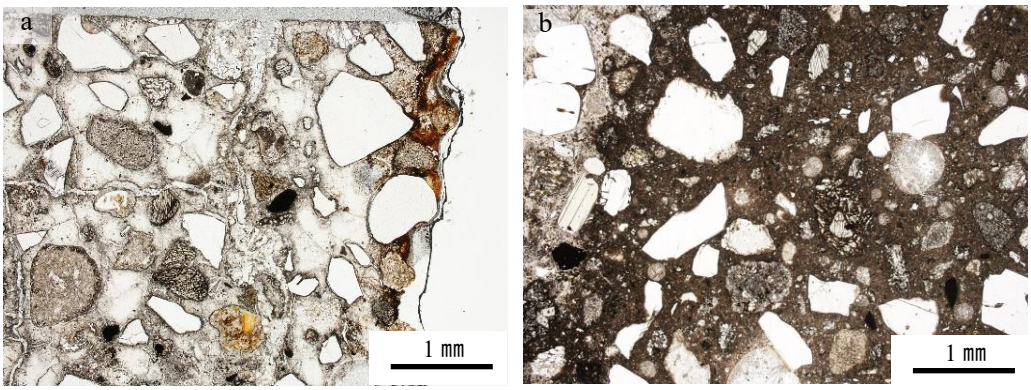


Photo. 5. Mortar part of the footing concrete. (a) Altered portion and (b) unaltered portion, under plane polarized light. (Ando et al., 2014)

b） 電子顕微鏡観察

フーチングの変質部と未変質部のセメントペースト各 2 点について行った EDS の分析結果を Table 3 に示す。変質部は未変質部と比べ、CaO が少なく MgO が多かった。SiO_2 は未変質部とほぼ同じであった。未変質部の BEI を Photo. 6 に示す。セメント粒子中のペリクレスの周縁に、ブルーサイトが生成していた。ペリクレスの水和により生成したものと推察される。その膨張圧による放射状のひび割れが稀に見られた(Photo. 6(a))。また、ひび割れ内にエトリンガイトが確認された(Photo. 6(b))。

Table 3. The composition of silicate hydrates in the concrete footing [1,2)]

	Altered portion		Unaltered portion	
	M-S-H gel		C-S-H gel	
SiO_2	30.69	37.22	30.76	22.10
TiO_2	0.00	0.18	0.15	1.38
Al_2O_3	6.65	6.90	4.00	5.54
Fe_2O_3	1.86	0.55	0.83	1.69
MnO	0.12	0.00	0.04	0.06
MgO	22.09	29.61	1.14	0.26
CaO	1.03	0.43	35.57	33.96
Na_2O	0.24	0.06	0.15	0.11
K_2O	0.04	0.00	0.00	0.02
SO_3	0.72	0.99	1.14	2.28
Cl	0.29	0.23	1.48	2.96
Total	63.73	76.17	75.26	70.36

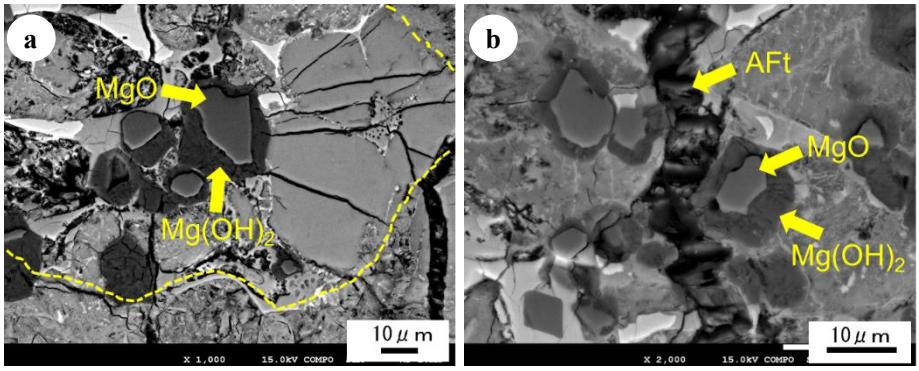


Photo. 6. BEI of hydrated periclase. (a) Brucite ($Mg(OH)_2$) from hydration of periclase (MgO) within cement particles. Cracks extending radially from hydrated periclase. (b) Hydrated periclase within cement particle and ettringite (AFt) inside the cracks. (Ando et al., 2014)

２．２．７　考察

（１）クリンカ鉱物の熱履歴について

エーライトの平均的な長径は 50～100μm 程度であり、現代の一般的な工場クリンカと比べ、非常に大きい。これは竪窯焼成による緩やかな昇温による焼成[2)]、または高温での充分な焼成がなされたことを示す。エーライトの周囲に微細なビーライトが生成している部分が非常に多く認められた。これについては、エーライトの安定領域よりも低温域で液相と反応し、周縁部からビーライトと液相に分解した結果と推察される[21)]。エーライトの安定領域はおおよそ 1300℃以上であるので、それより低く、かつ液相が存在する温度域に滞留する時間が充分にあったことを示す。

ビーライトはクロスラメラを有する Ia 型が少量ながら認められることから、α→α'転移が進行する約 1430℃以上の高温に達していたことが伺える[22,23)]。外周が鋸歯状を示すビーライトは Ia 型のラメラとして生成した α'相が、液相中に成長したものと判断される。本試料に非常に特徴的な大型のボート型ビーライトは、これがさらに進行したため、α'相がそれぞれ成長して、独立したⅡ型ビーライトとなったものと推察される。すなわち、粗粒なⅡ型ビーライトは、 α→α'転移温度域が著しく徐冷であったことと、転移した後も液相存在下でのα'温度域滞留時間が十分にあったことを示唆する。したがって、冷却速度の著しく遅い竪窯焼成による典型的な形態と考えられる。Ia 型ビーライトの内部は不純物を 3%まで固溶していたが、鋸歯状の突出した先端部分やボート型のビーライトでは 2%以下であった。これは前者が最高温度付近でα相として存在していたものであるのに対し、後者が冷却時に α'相として生成した部分であるためと考えられる。それに伴い、偏光顕微鏡観察でのビーライトの色調も、Ia 型では不純物のコロイドの着色により淡褐色～淡黄色を呈するが、II 型ビーライトでは無色で観察される。

間隙質は非常に粗粒であり、アルミネートとフェライトが明瞭に分離して識別された。これは、間隙質が液相から結晶化する冷却後期の低い温度領域でも、徐冷されたことを示す。現代の製造方法では、クリンカは回転窯内で加熱された後、速やかにキルン外に放出され、急速冷却され、間隙質は非常に微細な組織を示すのに対し、バッチ式焼成である竪窯ではクリンカの排出は充分温度が下がってからにならざるを得ず、クリンカの冷却速度は必然的に極めて徐冷であった[16)]。

（２）多様なクリンカ鉱物について

アルミネートには C_3A 以外に $C_{12}A_7$ が認められた。その他に、メリライト、シュードウォラストナイト、単斜輝石、マーウィナイト、プレオクロアイトなど、現代のセメントには認められない多様な鉱物が認められた。これらは調合原料のうち、Al_2O_3、SiO_2、Fe_2O_3、MgO などに富む部分に生成したものと考えられる。当時の調合原料は微粉化や混合が十分ではなかったものと推察され、また竪窯焼成であり、回転窯のような転動もなかったため、調合原料自体が均質さに劣り、その結果として生成されるクリンカ鉱物も多様なものとなったのではないかと考えられる。また、原料が石灰と泥土程度と単純な構成であり、現代のセメントのように微調整された組成ではなかったことも、鉱物の多様さの一因と考えられる。

セメント粒子中に多く確認されたペリクレスは、原料の石灰岩にドロマイトが多く含まれてい

たことを示唆する。このことはTable 1に見られるように、エーライトが0.8%程度と比較的多くのMgOを固溶していること、Mgに富むプレオクロアイトやマーウィナイトが生成していることからも推察される。

（３）セメントの粒度について

セメント粒子は大きいもので 1.2mm と、細骨材と同程度の大きさのものが多く認められた。当時のクリンカの粉砕はフレッドミルという石臼のような設備で行われており、微粉化が不十分であったものと推察される[24)]。

（４）フーチングの変質部およびひび割れについて

フーチングの変質部ではCaOが少なく、一方で未変質部のCaOに近い濃度のMgOを含むことから、ここではMgによりCaが置換されたものと考えられる。SiO_2は未変質部と差異がないことから、マグネシウムシリケートゲル(M-S-H)が生成しているものと考えられる。当地は海に近く、フーチングが接していた水は淡水ではなく汽水であるので、そこからMgがもたらされたものと推察される。Mgに置換されたCaは、ひび割れ内部に方解石として沈殿したものと思われる。未変質部の変質部に近い部分のひび割れや気泡に認められたエトリンガイトも、汽水の硫酸イオンに起因して生成したものと考えられる[25)]。また変質部のセメントペーストの分解にともない、そこに含まれていた硫酸イオンが未変質部との境界付近に濃集し、エトリンガイトを生成した可能性や、セメントのアルミネートは現代のものより多いためエトリンガイトが生成しやすかった可能性も考えられる。

以上のように変質部ではM-S-Hの生成が、未変質部の変質部に近い部分では、エトリンガイトの生成が確認された。多数認められたひび割れの発生原因は、変質部ではM-S-Hへの変化によるセメントペーストの脆弱化が、未変質部ではペリクレスの水和によるブルーサイトの生成がひび割れの原因と考えられる。

２．２．８　まとめ

野蒜築港のフーチングコンクリートに使用された材料の同定を岩石・鉱物学的手法を用いて行った結果、以下の知見が得られた。

（１）野蒜築港の橋台に使用されたセメントは、クリンカ鉱物の形態から竪窯で焼成されたものであり、著しい徐熱徐冷で焼成されたことが明らかとなった。最も特徴的なものとして、冷却過程で比較的高温域での滞留時間が非常に長かったことを示す粗大なボート型のⅡ型ビーライトが認められた。その他に、徐熱焼成であったことを示す巨大なエーライト、液相が固まる比較的低温の温度領域が著しい徐冷であったことを示す、粗粒に結晶化した間隙質も確認された。また、Ia型のビーライトが認められたことから、α→α'転移をする約1430℃以上には達していたことが分かる。

（２）クリンカの焼成に用いられた原料は、粒度が粗く、不均質であり、また組成も現代とは異なっていた。そのため、$C_{12}A_7$(マイエナイト)、メリライト、シュードウォラストナイト、単斜輝石、マーウィナイト、プレオクロアイトなど現代のセメントには認められない

多様な鉱物が認められた。

（3）原料に使用された石灰岩はドロマイトに富むものであった。そのため、クリンカ鉱物としてペリクレスが多く生成していた。

（4）汽水に浸かっていたフーチング表層のセメントペーストは変質しており、そこでは Ca が Mg に置換されたマグネシウムシリケートゲルが生成していることが判明した。変質部に見られるひび割れの原因は、M-S-H への変化によるセメントペーストの脆弱化と考えられる。未変質のセメントペーストのひび割れおよび気泡内には、エトリンガイトの生成が多く認められた。これは汽水の硫酸イオンに起因する以外に、変質部のセメントペーストの分解による未変質部への硫酸イオンの濃集、アルミネートの多いセメントに伴うものと考えられる。

（5）フーチングの未変質部では、セメント粒子中のペリクレスが水和した部分から、ひび割れがセメントペーストに放射状に伸びている状態がまれに認められた。これもひび割れ生成を助長した可能性がある。

２．３　100 年以上が経過した第二海堡に使用されたコンクリートの岩石学的観察および長期耐久性

２．３．１　概要

第二海堡は戦時中、首都東京への敵艦隊の侵入を防ぐための要塞として東京湾に作られた人工島である。第二海堡に使用されたコンクリートの耐久性について建設後 100 年以上が経過した北側護岸の被覆コンクリート(1889 年建造)とカノン砲台を囲う円形周壁のコンクリート(1907 年建造)の圧縮強度の測定を行なった結果、現在は 25N/mm^2 を超える値であった。15N/mm^2 程度に想定されていた時代において非常に高い値である。これは水和活性の低い II 型ビーライトからなる竪窯焼成の粗粒なセメント粒子を多く含むため、ゆっくりと水和が進行することで、徐々に強度を発現してきたことが原因と考えられる。さらに、中性化深さが小さいことも緩慢な水和の進行により OH^- が供給されることに起因していると考えられる。

２．３．２　本研究の目的

戦時中、首都東京への海から敵艦体の侵入を防ぐため、東京湾の入り口に 3 つの人工島が造られた（Figure 1）[26]。第二海堡はその一つである。1889 年（明治 22 年）に人工島の基礎と護岸工事が着工され、1900 年（明治 33 年）に砲台などの上部構造物の据付工事を開始し、1914 年（大正 3 年）に完成した [26]。しかし、1923 年（大正 12 年）の関東大震災によりかなり被災した。敗戦後には連合国軍に破壊され、さらに長年の風波などにより劣化・損傷が進行している。そのため、大型船舶通行の妨げとならないように、第二海堡の護岸復旧が実施された。

近年、歴史的建造物の保全への関心が高まってきている。そこで、厳しい自然環境に 100 年以上耐えた第二海堡の構造物から採取した試料を用いて、コンクリートの偏光顕微鏡観察を行ない、コンクリートに使用された材料の同定およびコンクリートに見られる変状などを観察する。また、コンクリートの物理的性質である中性化深さ、圧縮強度との関連を探り、長期耐久性について検討を行うことを目的とする。

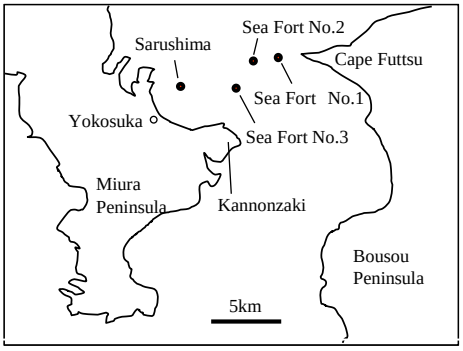


Figure 1. Location of Sea Fort No.2 (Ando et al., 2016).

２．３．３　調査対象試料

調査対象試料の採取地点を Figure 2 に示し、構造物の外観を Photo. 7 に示す。第二海堡の護岸は間詰めコンクリートを伴う石積みの部分と盛土をコンクリートで被覆した部分とからなる。

上部構造物として砲台、建屋、掩蔽壕などのコンクリート構造物が建造されている。しかし、セメントがまだ高価な時代であったため砲台の基礎などには煉瓦も使用されている[27]。

中性化試験の調査対象試料には、明治時代に建造され 100 年以上が経過したコンクリートとして、1)北側護岸の被覆コンクリート（1889 年(明治 22 年)) (Figure 2 No.1)、2)15 cm カノン砲台を囲う巻立コンクリート（1907 年(明治 40 年)）(Figure 2 No.2)、3) 27 cm カノン砲台を囲う円形周壁（1907 年（明治 40 年)）(Figure 2 No.3a）から採取した φ100mm のコンクリートコアを用いた。その他に昭和に入り戦時中に修復された構造物から、4)27 cm カノン砲台の RC 砲座（Figure 2 No.4）から採取したコンクリートコア、および 5) 戦時中に新設された 12.7cm 高角砲の小部屋（Figure 2 No.5）のコンクリート片を用いた。圧縮試験には、被覆コンクリート、円形周壁、高角砲のコンクリート片を用いた。なお、27cm カノン砲台の円形周壁は同時期に隣り合って同じ構造物が 2 箇所（Figure 2 No.3a と No.3b）建造されているため、同一構造物の試料として扱った。

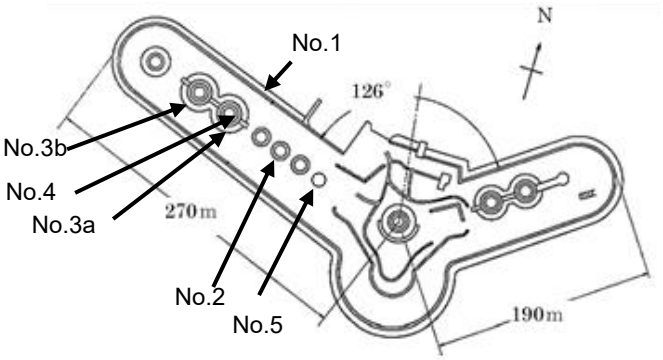


Figure 2. Sampling points at Sea Fort No. 2 (Ando et al., 2016).

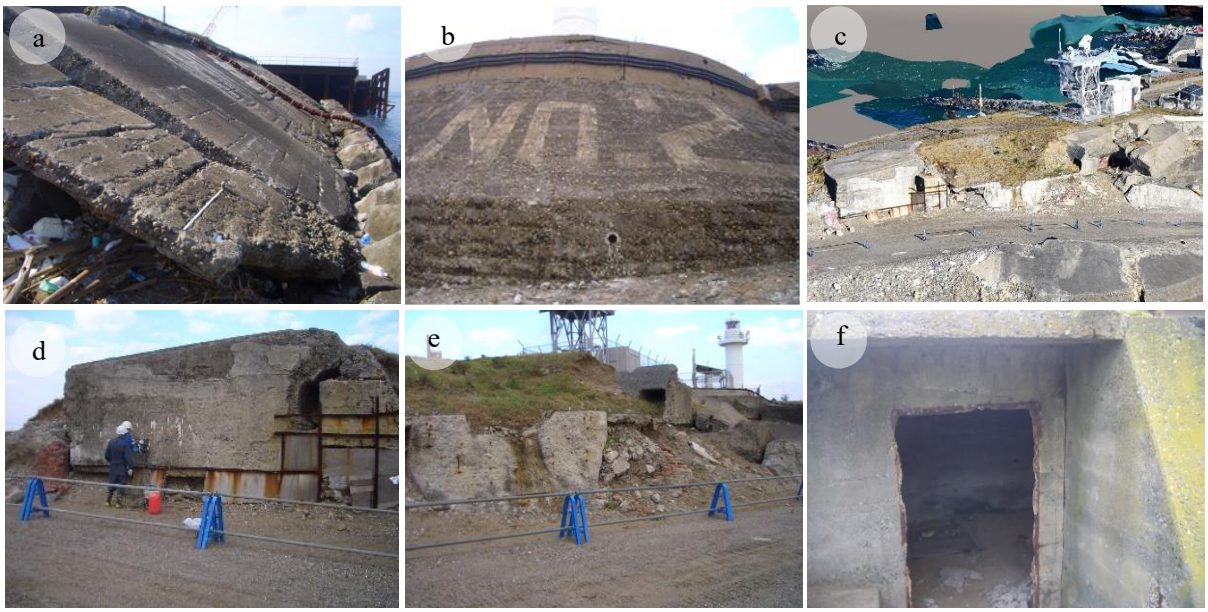


Photo. 7. Sampling locations at Sea Fort No. 2. (a) Concrete slope facing the north side. (b) Protective lining of the 15cm battery cannon. (c) and (d) Circling wall of the 27cm battery cannon. (e) RC gun platform built after the 27cm battery cannon. (f) High-angle gun room. (Ando et al., 2016).

２．３．４　試験方法

（１）実体・偏光顕微鏡観察

実体顕微鏡観察には主にコンクリートコアの側面を用いた。偏光顕微鏡観察には、試料より切り出した 25×30mm 程度のチップから、セメントペーストが十分に透過する程度の厚さ（15～20μm 程度）の鏡面研磨薄片を作製した。これを偏光・反射顕微鏡下で観察した。

粗骨材は、コア試料の外周側面を目視観察と実体顕微鏡観察を併用し、岩種の同定を行い構成割合を算出した。また外周側面のコアスキャナーによる展開写真を撮影し、粗骨材率を求めた。なお、高角砲は現地のコンクリート表面にビニールシートをかぶせ、粗骨材の輪郭をトレースし、目視で岩種判定を行った。細骨材は、コンクリートに含まれる細骨材の岩種を偏光顕微鏡下で同定するとともにポイントカウントを行ない構成割合を算出した。その他にコンクリートに使用されたセメント、コンクリートに生じた ASR などの観察を行なった。

（２）中性化深さ

コア試料の長手方向の切断面において、フェノールフタレイン溶液の噴霧による非着色部の厚さを測定した。フェノールフタレイン溶液は 1%エタノール溶液としてとして吹き付け、JIS A 1152「JIS A コンクリートの中性化深さの測定方法」に従い、呈色が安定するのを待ち 2 日後に判定を行なった。平均中性化深さは測定値の合計を測定箇所数(コンクリートコア：10 点、コンクリート片：12 点)で除して算出した。最大中性化深さは、コアおよびコンクリート片の表面から連続した中性化部分の中で最大の中性化深さである。

（３）圧縮試験

圧縮試験には、一般に φ100mm のコアが用いられるが、試料の大きさの制約から、サンプルは直径 φ50mm と φ25mm の小径コアを用いた。圧縮強度試験は JIS A 1107「コンクリートからのコアの採取方法及び圧縮強度試験方法」に準拠し、静弾性係数試験は JIS A 1149「コンクリートの静弾性係数試験方法」に準拠した。

２．３．５　試験結果

（１）　偏光顕微鏡観察

a）骨材の岩種構成割合

粗骨材の岩種判定を行なったコンクリートコアの展開写真を Photo. 8 に、骨材の岩石種およびサイズなどを Table 4 に示し、粗骨材および細骨材の岩種構成割合を Figure 3 と Figure 4 に示す。粗骨材はいずれも砂岩、泥岩、チャートなどの堆積岩を主とする砂利であった。粗骨材率は、明治に建造された被覆コンクリート、巻立コンクリートおよび円形周壁では 45%前後であった。一方、昭和初期に建造された重量物を載せる RC 砲座の粗骨材率は約 60%と高い値であったが、高角砲小部屋は 30%程度と低い値であり、用途に応じて粗骨材率を変えたことが伺える。

細骨材は、明治期建造の被覆コンクリート、巻立コンクリートおよび円形周壁では、石英、長石などの結晶片を主とし、安山岩、砂岩、頁岩などの岩片および生物遺骸（貝殻類）を伴い、細

粒で粒径が揃った砂であった。一方、昭和初期建造の RC 砲座と高角砲小部屋では、玄武岩、安山岩などの火山岩類の岩片を主とし、石英、長石などの結晶片を伴う、粒径が不揃いな砂であった。昭和初期の建造物には生物遺骸を含まないことから、細骨材に関しては、明治期と昭和期とで産地の異なる骨材が使用された可能性が考えられる。

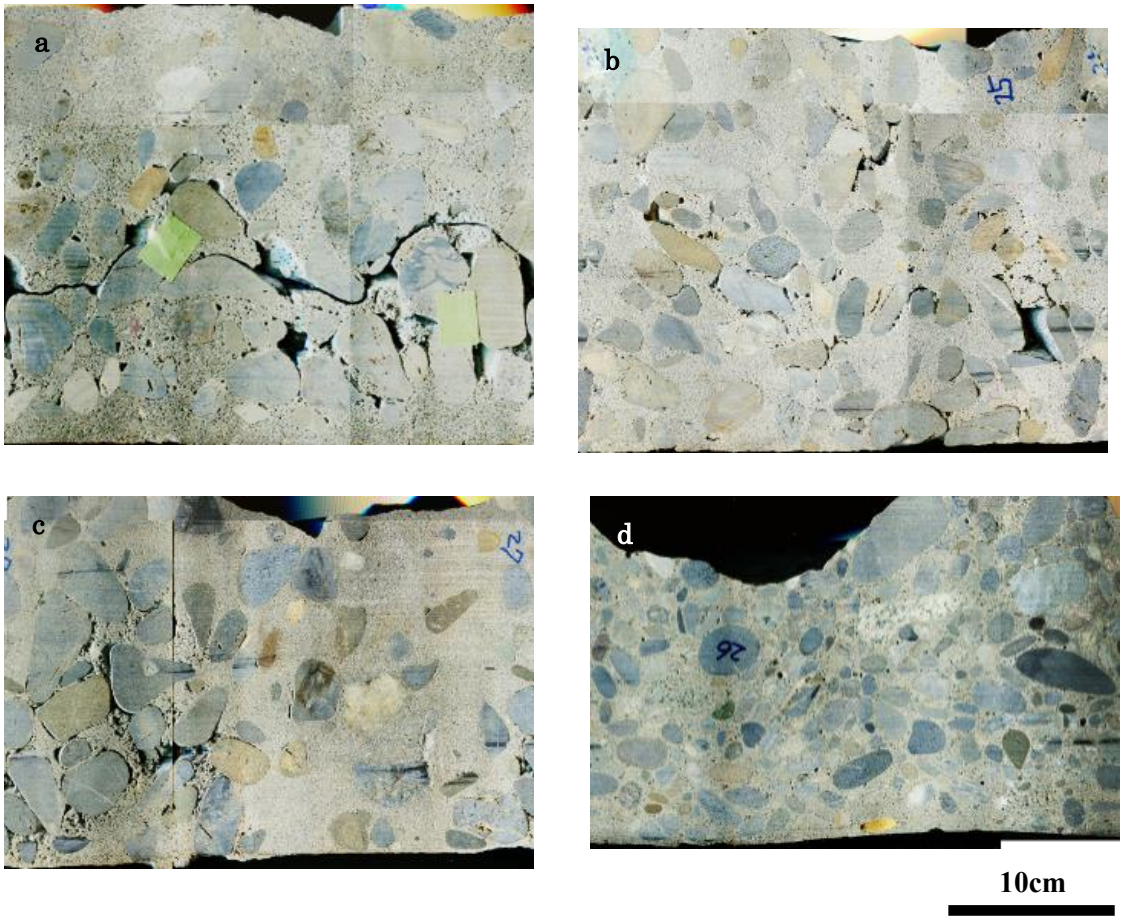


Photo. 8. Scanned images of concrete core specimens. (a) Concrete slope. (b) Protective lining. (c) Circle wall. (d) RC gun platform. (Ando et al., 2016).

Table 4. Aggregate used in Sea Fort No. 2 [3,4].

Structure No.		1	2	3	4	5
Sample name		Concrete slope	Protective lining	Circle wall	RC gun platform	High-angle gun room*
Coarse aggregate	Type	Gravel	Gravel	Gravel	Gravel	Gravel
	Max. size	50 mm	40 mm	60 mm	50 mm	60 mm
	Rock type	Sandstone, Slate, Chert, Tuff	Sandstone, Slate, Chert,	Sandstone, Slate, Chert, Andesite	Sandstone, Chert, Slate, Andesite	Sandstone, Chert, Slate, Andesite
	Coarse aggregate ratio	47.9	50.2	43.3	58.8	31.3*
Fine aggregate	Type	Sand	Sand	Sand	Sand	Sand
	Av. particle size	0.2-0.5 mm	0.5-1. 0 mm	0.2- 0.5 mm	0.5-1.0 mm	0.5-1.0 mm
	Max. size	2 mm	2 mm	1 mm	2 mm	2 mm
	Pieces of crystal	Quartz, Feldspar	Quartz, Feldspar	Quartz, Feldspar	Quartz, Feldspar	Quartz, Feldspar
	Fragments of rock	Sandstone, Slate, Basalt, Chart	Sandstone, Slate, Andesite, Chert	Sandstone, Andesite,	Basalt, Andesite, Green rock	Basalt, Granite, Andesite, Green rock
	Other	Shell	Shell	Shell	—	—

* Reference value

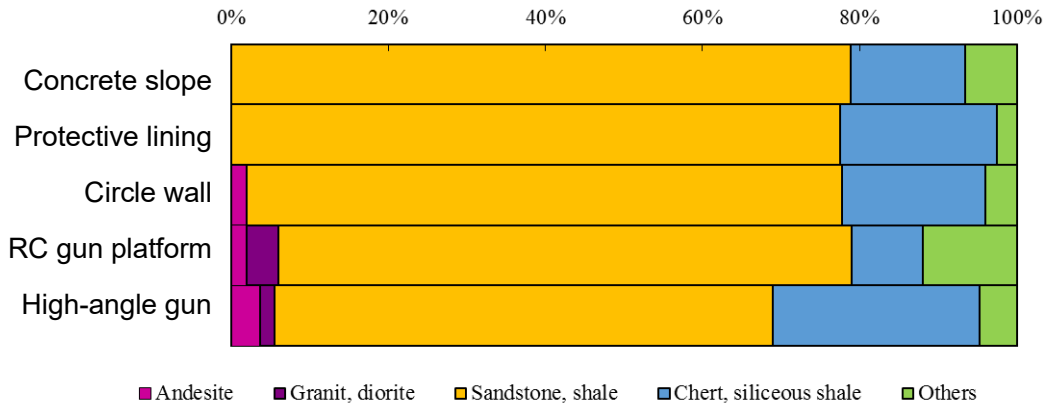


Figure 3. Modal composition of coarse aggregates (Ando et al., 2016).

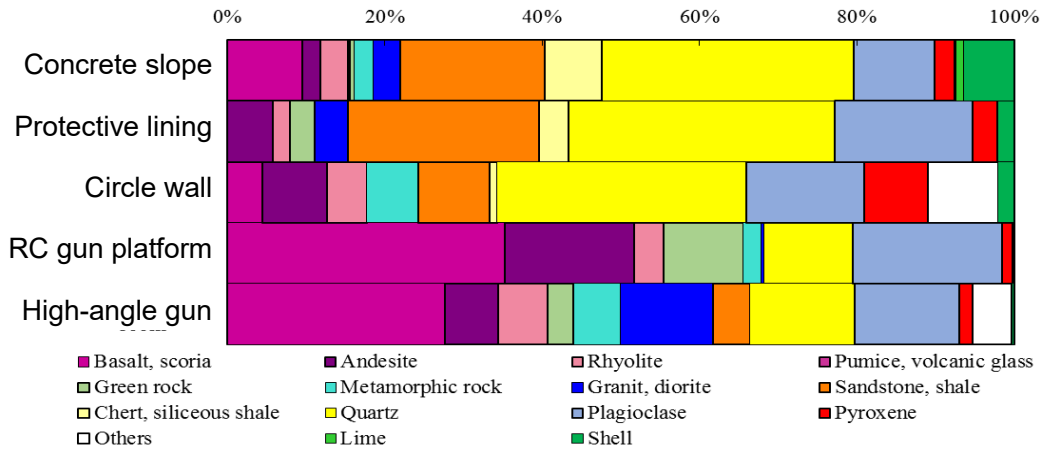


Figure 4. Modal composition of fine aggregates (Ando et al., 2016).

セメントペーストの偏光顕微鏡写真を Photo. 9 に示す。明治期の被覆コンクリート、巻立コンクリートおよび円形周壁のコンクリート中には、骨材の間にセメンペーストが行き渡らず粗大な空隙が多く認められた（Photo. 9 a）。一方、RC 砲座には殆ど気泡が認められず、密実なコンクリートであった（Photo. 9　b）。高角砲小部屋にはサイズの小さい気泡がやや多く認められた（Photo. 9 c）。

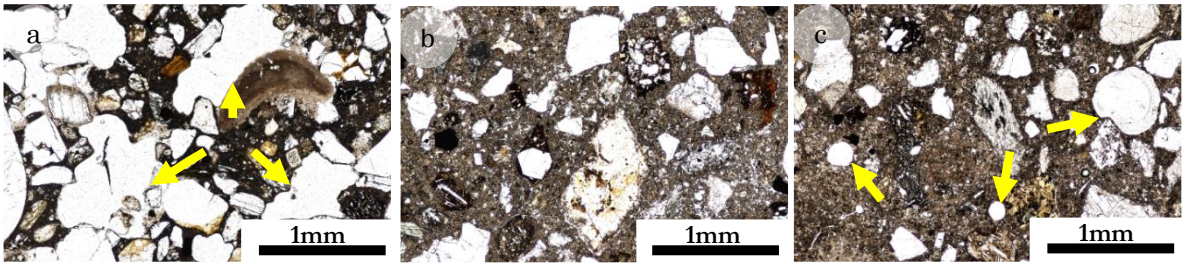


Photo. 9. Air voids in cement paste under plane polarized light. (a) Large air voids (arrows) from concrete slope. (b) No air voids from RC gun platform. (c) Small air voids (arrows) from high angle gun room. (Ando et al., 2016).

b）コンクリートに使用されたセメント

セメントの観察結果を Table 5 に、セメントの偏光顕微鏡写真を Photo. 10 に示す。明治期建造の被覆コンクリート、巻立コンクリートおよび円形周壁のセメント粒子サイズとクリンカ鉱物の特徴はほぼ同様であった。セメント粒子には、粒径（Table 5 の particle size）100μm を超える粗大なものが多く、未水和のセメント粒子も非常に多い。最大粒径（Table 5 の Max. size)は 200μm 程度であった。現代のセメントに比べ、エーライトよりもビーライトを多く含む。エーライトは粒径が大きく包有物を含む粒子が多く認められた。ビーライトはクロスラメラが不明瞭になり、不純物の析出に伴い褐色を帯びて、大型で球状のものが目立つ（Photo. 10 a）。その他に、徐冷時にα’相として成長した矩形のⅡ型のビーライト（βC_2S）（Photo. 10 b）や、このビーライトが再結晶した大型のものも認められた。Ⅱ型のビーライトは水和活性が非常に低いため、このようなビーライトの内部は殆ど未水和で残存していた。間隙質のアルミネートとフェライトは非常に粗粒であった。アルミネートも粗大な粒子の内部では未水和で残存していた。これらは昇温速度が緩慢で高温保持時間が長く、冷却も非常にゆっくりであったことを示し、竪窯[24]で焼成されたクリンカであることを示している。なお、被覆コンクリートには、細粒のビーライトの群晶からなり、柱状に延びたアルカリアルミネートを含む粒子が少量認められた。同様の結果は、第三海堡に使用されたセメントでも認められた[7]。これは焼成時間が短く急冷されたことを示し、初期の回転窯クリンカに共通する特徴であるが、セメントの全般は竪窯焼成の特徴を示すものが多く、竪窯の中で焼成度が低い部分であった可能性もあり、詳細は不明である。

昭和初期建造の RC 砲座と高角砲小部屋のセメント粒子サイズとクリンカ鉱物の特徴はほぼ同様であった。セメント粒子は粒径 50μm を超える粒子が目立ち（Photo. 10　c）、最大粒径は 100μm 程度であった。エーライトとビーライトはともに粒径が小さい。ビーライトは球状で、α

相として成長した後に急冷されたことを示す明瞭なクロスラメラを有する I 型ビーライトであった（Photo. 10 c）。このようなビーライトの群晶が多く認められるが、未水和の部分はこのような粒子の内部に少量認められる程度であった。間隙質のアルミネートとフェライトは微細であった。これらの特徴は、クリンカの焼成履歴として高温保持時間が短く冷却が速かったことを示し、回転窯で焼成されたことを示す。

Table 5. Cement particles identified in Sea fort No. 2 [3,4)]

Structure No.	1	2	3	4	5
Sample name	Concrete slope	Protective lining	Circle wall	RC gun platform	High-angle gun room*
Construction age	1889 M22	1900-07 M33-40	1900-07 M33-40	1940 S17	1940 S17
Type	Shaft kiln	Shaft kiln	Shaft kiln	Rotary kiln	Rotary kiln
Particle size	50-100 μm	100-200 μm	50-150 μm	50-100 μm	50-100 μm
Max. size	250 μm	250 μm	200 μm	100 μm	100 μm
Feature of clinker minerals	II type belite Brownish round belite Small round belite Cubic aluminate Alkali-aluminate	II type belite Brownish round belite Cubic aluminate	II type belite Brownish round belite Cubic aluminate	Small round belite	Small round belite

M : Meiji Period, S : Showa Period

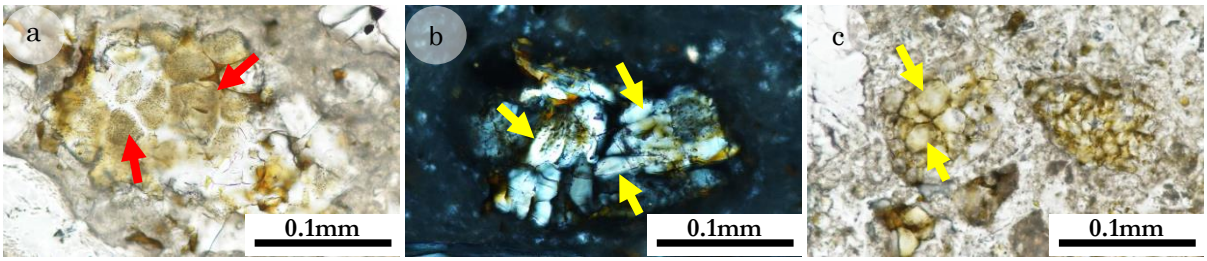


Photo. 10. Various types of belite in cement. (a) Fairly large brownish belite from the protective lining. (b) Rectangular belite (β-C_2S) from the protective lining. (c) Small and rounded belite with clear cross lamellae from the high-angle gun room. (a)(c):plane polarized light, (b):crossed polarized light. (Ando et al., 2017).

c）ASR の観察

ASR の偏光顕微鏡写真を Photo. 11 に示す。被覆コンクリート、巻立コンクリートおよび円形周壁 [6)]には気泡中に多量の ASR ゲルの滲入が認められた（Photo. 11 a）が、ASR によるひび割れは認められず、軽微な ASR であった。RC 砲座は細骨材に ASR 反応性の火山岩を含有しているが、骨材に反応リムの生成（Photo. 11 b）が認められる程度であり、ASR はごく軽微であった。一方、高角砲小部屋には細骨材の火山岩に ASR ゲルによるひび割れの跡が認められ、中程度の ASR が発生していたと推測される。なお、ASR ゲルは年代が経過して結晶化していた（Photo. 11 c）[28)]。

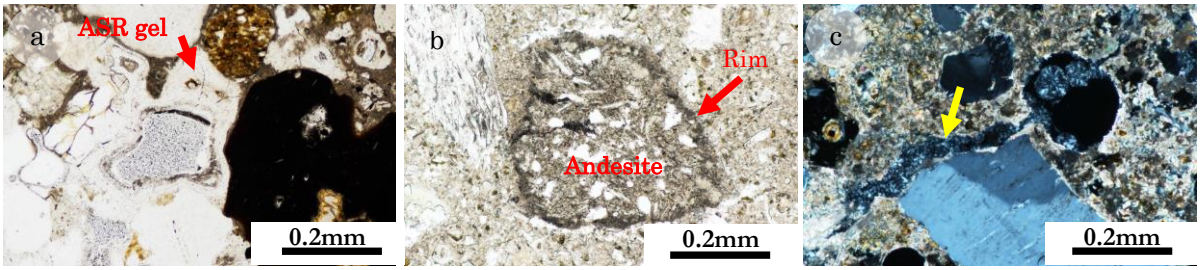


Photo. 11. ASR observed in concretes. (a) Migration of abundant ASR gel into air voids, protective lining. (b) Andesite with reaction rim affected by ASR, RC gun platform. (c) Crack filled with crystallized ASR gel, high-angle gun room. (a)(b):Plane polarized light, (c): crossed polarized light (Ando et al., 2017).

（２）　中性化試験結果

中性化深さ試験を行った切断面の写真を Photo. 12 に、結果を Table 6 に示す。中性化深さは被覆コンクリートにおいて 2mm、巻立コンクリートにおいて 13.5mm であった。円形周壁は表面から 5mm 程度モルタルが被覆されているが 24.6mm であった。これら中性化深さの結果は明治期に建造されたコンクリートであるにも関わらず、小さい値であった。コンクリートが密実な RC 砲座では 0.1mm と殆ど中性化は認められず、高角砲小部屋でも 11.0mm であった。なお、被覆コンクリート、巻立コンクリート、円形周壁では、フェノールフタレインで時間をかけて赤く着色した部分が多く認められた。

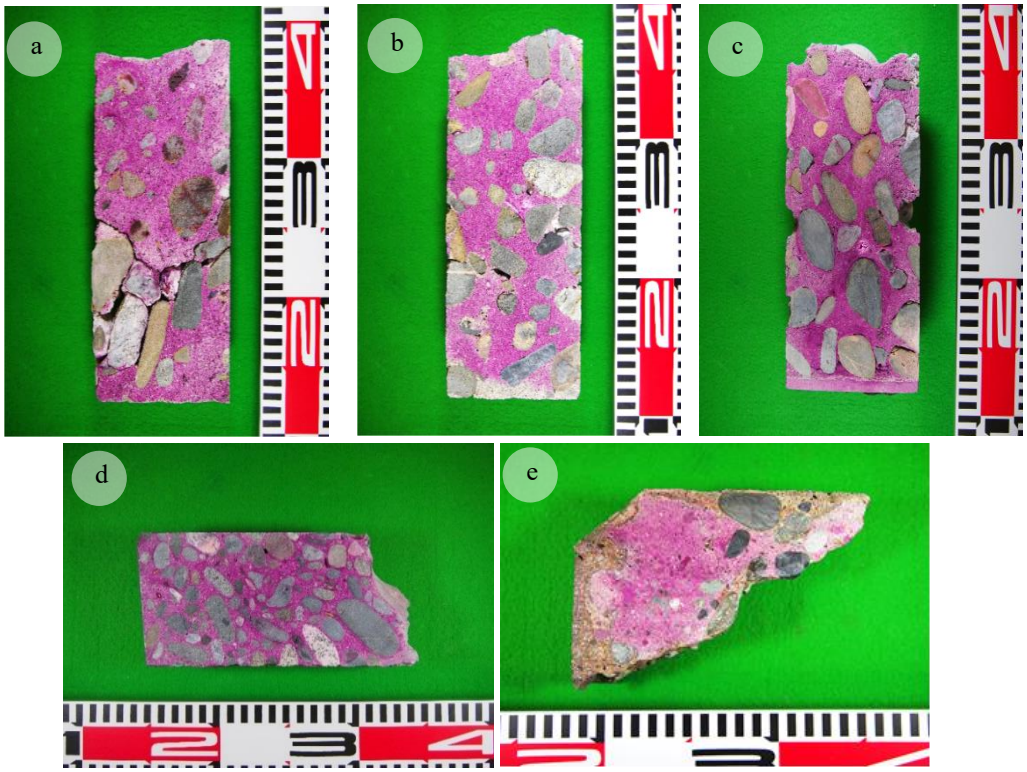


Photo. 12. Cross sections of concrete after measuring carbonation depth. (a) Concrete slope. (b) Protective lining of 15 cm cannon. (c) Circle wall of 27cm cannon. (d) PC gun platform and (e) High-angle gun room. (Ando et al., 2017).

Table 6. Carbonation depth of concrete [3,4)]

No.	Sample name	Average size (mm)	Maximum size (mm)
1	Concrete slope	2.0	5.0
2	Protective lining	13.5	26.5
3	Circle wall	24.6	42.5
4	RC gun platform	0.1	1.0
5	High-angle gun room	11.0	23.5

（３）　圧縮試験結果

圧縮強度および静弾性係数の結果を Table 7 に、φ25mm の圧縮試験後の試験片を Photo. 13 に示す。圧縮強度は明治期建造の被覆コンクリートでは 28.3N/mm²、円形周壁では 34.4～42.1 N/mm²、昭和初期建造の高角砲小部屋では 39.0～65.1 N/mm² の範囲であった。

本試験で得られた圧縮強度と圧縮強度/静弾性係数の関係を Figure 5 に示す[29)]。図中の曲線は ASR を受けていない現代の健全なコンクリートを示し、曲線から原点に近づくにつれ ASR が顕著であることが知られている。軽微な ASR が確認された円形周壁では、圧縮強度/静弾性係数の比は、健全なコンクリートの関係を示す曲線付近に存在するが、ASR によるひび割れが確認された高角砲では曲線より低い位置に存在し、ASR の観察結果と対応していた。

Table 7. Compressive strength [3,4)]

No.	Sample name	Av. diameter (mm)	Compressive strength＊ (N/mm^2)	Static modulus of elasticity (N/mm^2)
1	Concrete slope	φ25	28.3	-
3	Circle wall	φ50	35.0	33.3
		φ25	42.1	31.2
			38.7	-
			34.4	-
		φ25 av.	38.4	
5	High-angle gun room	φ50	44.0	17.6
		φ25	52.4	20.9
			39.0	21.4
			43.4	-
			65.1	-
			46.3	-
		φ25 av.	49.2	

＊Compressive strength after correction

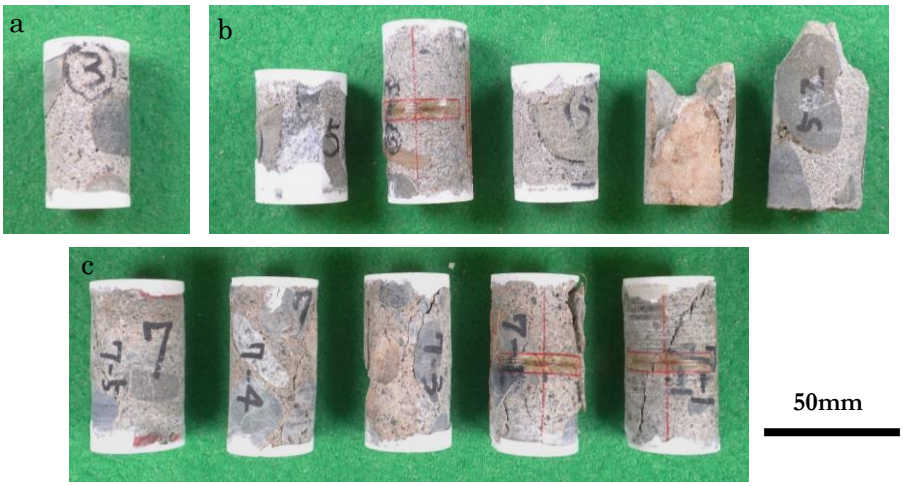


Photo. 13. Compressive strength of test pieces. (a) Concrete slope. (b) Circle wall. (c) High-angle gun room. (Ando et al., 2017).

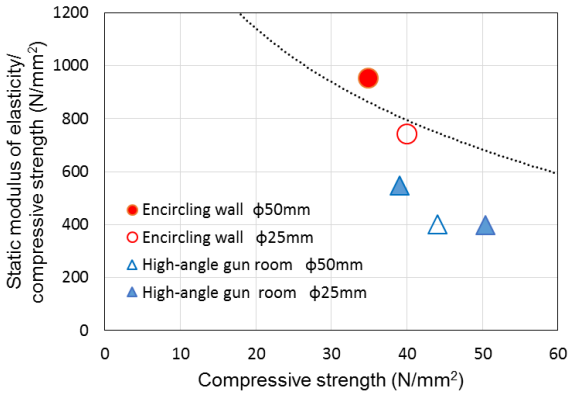


Figure 5. Compressive strength vs static modulus of elasticity (Ando et al., 2017).

２．３．６　考察

（１）　中性化深さ

本試料では建設後 100 年以上が経過しているにも関わらず、中性化深さは小さい値であった。そこで現在の製法のセメントコンクリートの中性化深さの算出に一般的に用いられる岸谷の式[30]を用いて、それぞれのコンクリートの中性化深さを推定した。計算に使用する水/セメント比は、配合推定により得られた水/セメント比（W/C）[31]を用いた。被覆コンクリートと巻立コンクリートは、明治後期のセメントと仮定し CaO＝60.7%を用いて[32]、それぞれ 46.8%、68.2%、RC 砲座は、昭和期のセメントと仮定し CaO＝64.5%を用いて、47.5%の結果が得られている。なお、配合推定を行なっていない円形周壁については、建設年代と構造が似ている巻立コンクリートの値を用い、高角砲小部屋には W/C=50%、65%の 2 種類の値を用いた。また、計算に用いたい経過年数は、明治期建造の被覆コンクリート、巻立コンクリートおよび円形周壁の経過年数は 110 年、昭和初期建造の RC 砲座と高角砲小部屋は 70 年とした。これらの値から推定される中性

化深さを算出した結果を Table 5 に示す。

100 年以上が経過した明治期建造のコンクリートは、大きな空隙が多いにも関わらず、いずれも推定値よりも中性化深さの実測値は小さい値であった。比較的水/セメント比の大きい円形周壁においても、実測値は推測値の半分程度であった。その理由は、明治時代のセメント粒子が、水和活性の低い II 型ビーライト（βC_2S）からなる砂粒のように粗い粒子を多く含むことが原因と考えられる。したがって、コンクリートの新鮮な切断面や破断面では、新たに露出した未水和のセメント粒子から OH^-イオンが供給されるため、フェノールフタレインを噴霧する判定方式では、中性化深さが小さく測定された可能性が考えられる。構造物のコンクリート表層を含むように薄片を作製し偏光顕微鏡観察したところ、セメントペーストが炭酸化している部分であっても未水和セメント粒子は炭酸化せずに残っていた（Photo. 14）。このことは、中性化試験時にフェノールフタレインで時間をかけて赤く着色した部分が多く認められたこととも合致する。なお、被覆コンクリートで特に中性化深さが小さいことは、護岸コンクリートとして水密性が要求されるコンクリートであったため水セメント比が低いこととも関連していると考えられる。

約 70 年が経過した RC 砲座と高角砲小部屋も予想される中性化深さまで、中性化は進行していなかった。特に RC 砲座は、重量物を載せる台座として密実なコンクリートであったことに起因し、高角砲小部屋にも現代のコンクリートに用いられるエントレインドエアは含んでいないため、空気や水分の侵入が少なかったためと考えられる。

Table 5. Estimated carbonation depth [3,4)]

No.	Sample name	W/C (%)	Elapsed time (years)	Estimated carbonation depth (mm)	Measured carbonation depth, av. (mm)
1	Concrete slope	46.8	110	14	2.0
2	Protective lining	68.2	110	46	13.5
3	Circle wall	68.2	110	46	24.6
4	RC gun platform	47.5	70	15	0.1
5	High-angle gun room	50**	70	16	11.0
		65**		37	

W/C ratios (No.1,2,4)　obtained from the composition estimations, based on Katayama, 2016.
*Assumed to be the same as No. 2, which is similar in construction age and structure.
**W/C values of 50%, 65% were used

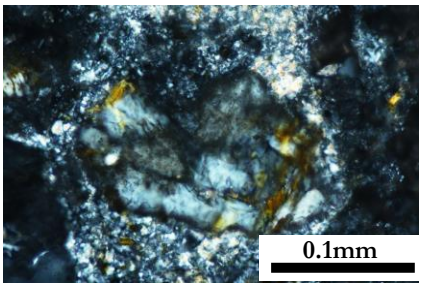


Photo. 14. Unhydrated cement particles remained uncarbonated (Ando et al., 2017).

（２）　圧縮強度

1914 年に設立された土木学会誌によると、1：2：4 の容積配合のコンクリートで、4 週間の圧縮強度は 15 N/mm² 程度と想定されていた[33]。コンクリートには大小の空隙が多くあるにも関わらず、100 年を経過した被覆コンクリートと円形周壁において 30 N/mm² 近い値が得られた。この要因として、セメント粒度が粗く、また水和活性の低い II 型ビーライトと粗粒なアルミネートを多く含むことにより、水和がゆっくりと進行し、強度もゆっくり発現してきたためと考えられる。なお、1899 年（明治 32 年）に建造された小樽港の 100 年コンクリート（火山灰不使用）の圧縮強度は 22～37N/mm² であり [9]、本試料とほぼ同様の値であった。

巻立コンクリートのセメントにおいて、粒径 150μmのセメント粒子は外周から 10μm程度が水和していた。これを体積に換算すると 110 年で 35%水和したこととなる。今後も同じ割合で水和が進行すると、単純に水和はまだ約 200 年は継続できる計算となり、今後も緩やかに圧縮強度が延びていくと考えられる。一方、水和層の生成速度が時間の平方根に比例すると考えると、水和の終了までさらに長期間を要することになる。

２．３．７　まとめ

第二海堡から採取したコンクリートの偏光顕微鏡観察と、物理的性質として中性化深さと圧縮強度を測定した結果、以下の知見が得られた。

（１）明治期に建造された被覆コンクリート、巻立てコンクリートおよび円形周壁には竪窯焼成のセメントが使用されていた。このセメントは 200μm以上の非常に粗粒なセメント粒子が多く、水和活性の低い II 型ビーライト（βC_2S）を多く含むことを特徴とする。

（２）昭和初期に建造された RC 砲座と高角砲のコンクリートには、回転窯初期のセメントが使用されていた。このセメントはクロスラメラを有する丸くて小さいビーライトを特徴とする。

（３）100 年以上が経過したコンクリートは、大きな空隙が多いにも関わらず、中性化深さは小さい値であった。これは、水和活性の低い II 型ビーライト（βC_2S）からなる砂粒のように粗い粒子を多く含むことが原因と考えられる。

（４）圧縮強度は竪窯焼成のセメントを使用し 100 年以上経過したコンクリートにおいても、

25 N/mm² を超える値が得られた。これに関しても II 型ビーライト（βC_2S）からなる粗粒な粒子の内部に未水和の部分が多く残存しているため、ゆっくり水和が進行し、徐々に圧縮強度を発現してきたためと考えられる。

２．４　本章のまとめ

本章では、岩石・鉱物学的手法によるセメントや骨材などの同定を歴史的構造物に適用した 2 事例を示した。まず、わが国最古の部類に属する野蒜築港のコンクリートに使用された材料の同定結果から、竪窯で焼成されたセメントが使用されたこと示し、そのセメントの焼成履歴を組織観察から推定できることを述べた。次に、厳しい海洋環境に 100 年以上曝された、東京湾内に位置する第二海堡の構造物から採取した試料片を用いて、コンクリートの偏光顕微鏡観察を行ない、コンクリートに使用された材料の同定およびコンクリートに発生した変状などの観察結果とその発生メカニズムについて述べた。また、コンクリートの長期耐久性を理解する観点からも、コンクリートの物理的性質の意味を解釈する際にも鉱物・岩石学的手法が有効であることを示した。

本章の内容をまとめると以下のとおりである。

野蒜築港から採取したコンクリートに使用された材料の同定を岩石・鉱物学的手法を用いて行った結果、以下の知見が得られた。

（1）野蒜築港の橋台に使用されたセメントは、クリンカ鉱物の形態から竪窯で焼成されたものであり、著しい徐熱徐冷で焼成されたことが明らかとなった。最も特徴的なものとして、冷却過程で比較的高温域での滞留時間が非常に長かったことを示す粗大なボート型の II 型ビーライトが認められた。その他に、徐熱焼成であったことを示す巨大なエーライト、液相が固まる比較的低温の温度領域が著しい徐冷であったことを示す、粗粒に結晶化した間隙質も確認された。また、Ia 型のビーライトが認められたことから、α→α'転移をする約 1430℃以上には達していたことが分かる。

（2）クリンカの焼成に用いられた原料は、粒度が粗く、不均質であり、また組成も現代とは異なっていた。そのため、$C_{12}A_7$ (マイエナイト)、メリライト、シュードウォラストナイト、単斜輝石、マーウィナイト、プレオクロアイトなど現代のセメントには認められない多様な鉱物が認められた。

（3）原料に使用された石灰岩はドロマイトに富むものであった。そのため、クリンカ鉱物としてペリクレスが多く生成していた。

（4）汽水に浸かっていたフーチング表層のセメントペーストは変質しており、そこでは Ca が Mg に置換されたマグネシウムシリケートゲルが生成していることが判明した。変質部に見られるひび割れの原因は、M-S-H への変化によるセメントペーストの脆弱化と考えられる。未変質のセメントペーストのひび割れおよび気泡内には、エトリンガイトの生成が多く認められた。これは汽水の硫酸イオンに起因する以外に、変質部のセメントペーストの

分解による未変質部への硫酸イオンの濃集、アルミネートの多いセメントに伴うものと考えられる。

（5）フーチングの未変質部では、セメント粒子中のペリクレスが水和した部分から、ひび割れがセメントペーストに放射状に伸びている状態がまれに認められた。これもひび割れ生成を助長した可能性がある。

第二海堡から採取したコンクリートの偏光顕微鏡観察と、物理的性質として中性化深さと圧縮強度を測定した結果、以下の知見が得られた。

（6）明治期に建造された被覆コンクリート、巻立てコンクリートおよび円形周壁には竪窯焼成のセメントが使用されていた。このセメントは 200μm以上の非常に粗粒なセメント粒子が多く、水和活性の低い II 型ビーライト（βC_2S）を多く含むことを特徴とする。

（7）昭和初期に建造された RC 砲座と高角砲のコンクリートには、回転窯初期のセメントが使用されていた。このセメントはクロスラメラを有する丸くて小さいビーライトを特徴とする。

（8）100 年以上が経過したコンクリートは、大きな空隙が多いにも関わらず、中性化深さは小さい値であった。これは、水和活性の低い II 型ビーライト（βC_2S）からなる砂粒のように粗い粒子を多く含むことが原因と考えられる。

（9）圧縮強度は竪窯焼成のセメントを使用し 100 年以上経過したコンクリートにおいても、25 N/mm^2 を超える値が得られた。これに関しても II 型ビーライト（βC_2S）からなる粗粒な粒子の内部に未水和の部分が多く残存しているため、ゆっくり水和が進行し、徐々に圧縮強度を発現してきたためと考えられる。

参考文献

1) 安藤陽子、広野真一、沢木大介、片山哲哉：野蒜築港遺構に残るわが国最古の部類のポルトランドセメントとそれを使用したコンクリート／モルタルの顕微鏡観察、セメント･コンクリート論文集，No.68、pp.110-117、2014.

2) Y. Ando, S. Hirono, D. Sawaki and T. Katayama: Microscopy to evaluate the properties of cement and alteration in the historic mortar/concrete – Old Nobiru Port project. Northeast Japan. Proceedings of the 36th International Conference on Cement Microscopy. Milan, Italy, CD-R 19 pages, 2014.

3) 安藤陽子、片山哲哉、野口孝俊、久保善司：100 年以上が経過した第二海堡に使用されたコンクリートの岩石学的観察および長期耐久性、セメント･コンクリート論文集、No.71、 pp. 448-455、2017.

4) Y. Ando, T. Katayama, T. Sato, S. Hirono, T. Noguchi and K. Mukai：Petrographic observation and long-durability of concrete from Sea Fort No. 2 constructed more than 100 years ago, Proceedings of the 39th International Conference on Cement Microscopy. Toronto, Canada, CD-R 19 pages, 2017.4.

5) 安藤陽子、片山哲哉、佐藤友美、野口孝俊：第二海堡に使用されたコンクリートの岩石学的評価、セメント･コンクリート論文集、No.69、pp.543-549、2015.

6) Y. Ando, T. Katayama, S. Hirono, T. Sato and T. Noguchi：Oldest example of alkali-silica reaction in Japan – Tokyo bay Sea forts No.2 and No.3 constructed 120-100 years ago, Proceedings of the 15th ICAAR, Sao Paulo, Brazil, CD-R 10 pages, 2016.

7) T. Katayama, Y. Ando, S. Hirono, N. Tsukamoto, D. Sawaki, K. Mukai, and T. Noguchi：Petrographic evaluation of concretes from Daisan Kaiho (sea fort No.3) at Tokyo bay, demolished about 80 years after completion. Proceedings of the 37th International Conference on Cement Microscopy. Seattle, USA , 2015.

8) T. Katayama, Y. Ando, S. Hirono, N. Tsukamoto and D. Sawaki: Relicts of unhydrated cement clinker in a historic concrete from the 19th century – microscopy with EDS analysis of old training dyke at Yokohama Port, Japan. Proceedings of the 36th International Conference on Cement Microscopy. Milan, Italy, 2014.

9) 長瀧重義：コンクリートの長期耐久性、pp.40、技報堂出版、1995.

10) 藤井光蔵：ポルトランドセメント発達の沿革、セメント・コンクリート、セメント協会、No.118、pp26-32、1956.

11) D. Sawaki,, E.Sakai, : Characterization for Long-Aged Hardened Cement Collected from Old Structures by Modern Technique for Chemical Analysis, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.5, No.3, 325-332, 2007.

12) D. Sawaki：Procedure of Systematic Chemical Analysis of Hardened Cement Used in Historical Structures Built in the Olden Days, Restoration of Buildings and Monuments, Vol.14, No.3, pp 211-224 , 2008.

13) D. Sawaki：Characteristic of Concrete in Two Structures Completed about Seventy Years Ago, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol. 7, No. 3, pp 375-384, 2009.

14) 沢木大介：長期間経過した実構造物中のセメント硬化体のキャラクタリゼーション、東京工

業大学博士論文、2010.

15) T. Katayama and K. Sarai : Petrography of 100-Year-Old Concrete from Otaru Port, Japan, Proceedings of the 2nd International Conference on Concrete under Severe Conditions (CONSEC' 98) Tromso, Norway, pp 250-261, 1998.

16) T. Katayama, Y. Ando, S. Hirono, and D. Sawaki : Relics of unhydrated cement clinkers in a historic concrete from the 19th Century – microscopy with EDS analysis of old training dyke at Yokohama Port, Japan, Proceedings of the 36th International Conference on Cement Microscopy. Milan, Italy, CD-R 20 pages, 2014.

17) 後藤光亀 : 野蒜築港市街地跡「悪水吐暗渠」発掘調査からみる近代土木遺産、青葉工業会報、第 49 号、pp.42-49、2004.

18) 沢木大介、後藤光亀 : 野蒜築港市街地跡の遺構から得られたセメント硬化物の化学的評価―構成部材の化学分析に基づく近代土木遺産の考古学的解析―土木学会論文集Ｄ Vol. 65 No. 3、 pp 229-243、2009.

19) 東北の土木学会選奨土木遺産、土木学会東北支部、2009.

20) Y. Ono et al. : Microscopic Observations of Alite and Belite and Hydraulic Strength of Cement, 5th. Int. Symp. Chem. Cement, Tokyo, Cement Association of Japan, 1968.

21) F. Hofmanner : Microstructure of Portland Cement Clinker

22) H. Insley: Structural characteristics of some constituents of Portland cement clinker. Journal of Research of the National Bureau of Standards, Vol.17, Research Paper, RP917, pp.353-361, 1936.

23) Von F.W. Locher : Die Einlagerung von Al_2O_3 und MgO in Tricalciumsilikat, Zement-Kalk-Gips, Heft 9, pp 389-394, 1960.

24) 台信富寿 : 明治・大正期におけるセメント製造技術の変遷－小野田セメント製造株式會社を例として－、山口大学博士学位請求論文、2007.

25) I. Biczoc : Concrete corrosion – Concrete Protection, Chemical Publishing Inc., New York, pp 138-143, 1967.

26) 関東地方整備局　東京湾口航路事務所：富津市富津第二海堡調査報告書、2014.

27) 浄法寺朝美：日本築城史、原書房、p.114、1974.

28) Katayama, T.: Petrographic diagnosis of alkali aggregate reaction in concrete based on quantitative EPMA analysis, Proceedings of the 4th CANMET/ACI/JCI International Conference, Tokushima, Japan, 1998.

29) Torii, K. et al.: Serious damages of ASR affected RC bridge piers and their strengthening techniques, Proceedings of the 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction (ICAAR), Beijing, China pp.1283-1288, 2004.

30) 岸谷幸一：鉄筋コンクリートの耐久性、鹿島建設技術研究所出版部、1963.

31) T. Katayama et al.: Petrography, long-term durability and mix proportions of concretes in artificial island Daini Kaiho (Sea fort No.2) at Tokyo bay, constructed in the early 20th century, Proceedings of the 38th International Conference on Cement Microscopy. Lyon, France, oral PP presentation material, 36p, 2016.

32) 中尾龍秀：わが国のセメントの品質、セメント・コンクリート、No.253、pp.27-40、1968.

33) 國分正胤：コンクリートの施工法-その移り変わり-(その２)、土木におけるコンクリート施工の移り変り、コンクリート工学、Vol.18、No.6、pp.71-78、1980.

第３章　北信越地域におけるアルカリシリカ反応と反応性骨材の岩石学的特徴に関する研究

３．１　まえがき

北陸 3 県（富山，石川，福井）の河川産骨材の ASR 反応性および実構造物から採取されたコアによる ASR の試験がこれまで行われ、フライアッシュを用いた ASR 抑制対策などの研究も行われてきた。近年、新潟県や長野県の北信越地域でも河川産骨材による ASR が多数発生していることが報告されている。そこで本章では、３．２で新潟県産骨材の地域ごとのアルカリシリカ反応性について概説し、３．３で新潟県内の道路橋の橋台から採取したコアによる ASR 促進膨張試験の結果と使用骨材の岩種および反応性について述べる。また、３．４では長野県産骨材の河川流域ごとのアルカリシリカ反応性について概説する[1,2,3,4,)]。

３．２　新潟県産骨材のアルカリシリカ反応性と試験法の適合性

３．２．１　概要

新潟県には火山岩類を含む新しい年代の地質が広く分布し、これらを流域にもつ川砂利が骨材に広く活用されている。本研究では新潟県の骨材事情と ASR の実態を調査するとともに、生コンプラントなどから採取した骨材の岩石学的分析と、化学法（JIS A1145）、モルタルバー法（JIS A1145）および促進モルタルバー法（ASTM C1260）の ASR 試験を行った。その結果、阿賀野川産、信濃川産、濁川産、姫川産などの砂利資源には反応性の高い火山岩類が含まれる場合があり、それらの骨材を使用したコンクリート構造物にも実際に ASR が生じていることが確認された。我が国の化学法またはモルタルバー法の判定結果と構造物での ASR 実績で整合性がとれるものは少ないが、促進モルタルバー法は ASR による潜在反応性を全て検出していた。

３.２.２　調査の目的

新潟県は、南北に長く西は日本海、他方県境は朝日山地、飯豊山地、越後山脈および飛騨山脈の山々に囲まれ、また糸魚川―静岡構造線を西縁とするフォッサマグナを含む領域に位置する。これはグリーンタフ地域であり、また現在も火山帯の一部である。Figure 1 はアルカリシリカ反応（以下 ASR）性骨材に関連の特に大きい岩石などの分布である[5)]。著者らは、北陸 3 県（富山・石川・福井）の ASR について精力的に調査してきた経緯があるが、同様な反応性骨材の分布が新潟県の県境付近の山々にもある。また、新潟県では信濃川をはじめ、日本海へ注ぐ荒川、阿賀野川、関川、姫川、三面川、加治川など多くの河川が骨材資源を育み、北陸 3 県と同様にコンクリート用骨材として川砂利の恩恵を受けている。一方、反応性岩石が流域に分布する場合の川砂利には、ASR が生じる可能性があると考えられる。そこで本論文では、新潟県の ASR の実態を調査するとともに、地質学的な所見と生コンクリートプラントから採取した骨材や現地で採取したコンクリートをもとに行った水系ごとの岩種構成結果とともに、さらに化学法、モルタルバー法および促進モルタルバー法での判定結果の適合性について述べる。

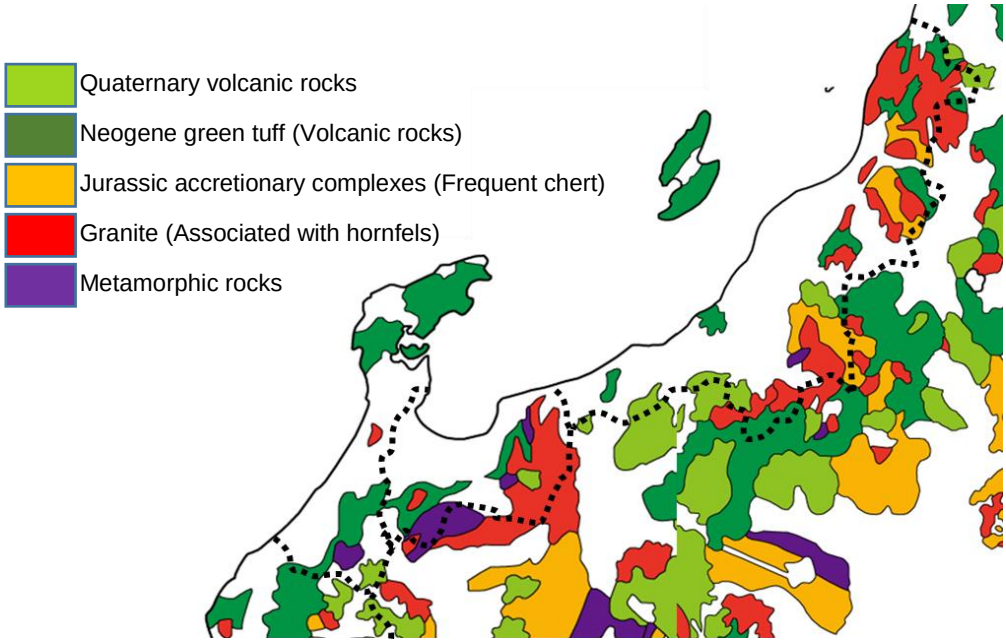


Figure 1. Gelogycal map relative to ASR in Niigata Prefecture (Hirono et al., 2017).

３.２.３　ASR マップと骨材産地における岩石学的所見

新潟県の ASR は、新潟市内の道路構造物、上越新幹線および高速道路で散見される。また、糸魚川市内の国道 8 号線の洞門や姫川沿いに南下する国道 147 号線の構造物および電力施設でも発生している（Photo 1 参照）。使用骨材の水系や産地を考慮して、新潟県を Figure 2 のとおり区分した。また、水系ごとにプラントから採取した粗骨材（約 5kg 程度）の岩種の重量比率（g）または現地で採取したコンクリートコア側面に現れた粗骨材の岩種のポイントカウンティング法による面積比率（c）の代表例を Figure 3 に示した。岩種の識別は肉眼とルーペによる。

Photo 1. Three cases of ASR deterioration in Niigata Prefecture. (A) Pier of road in Niigata City, (B) pier of Joetsu bullet train and (C) pithead of tunnel in Itoigawa city. (Hirono et al., 2017).

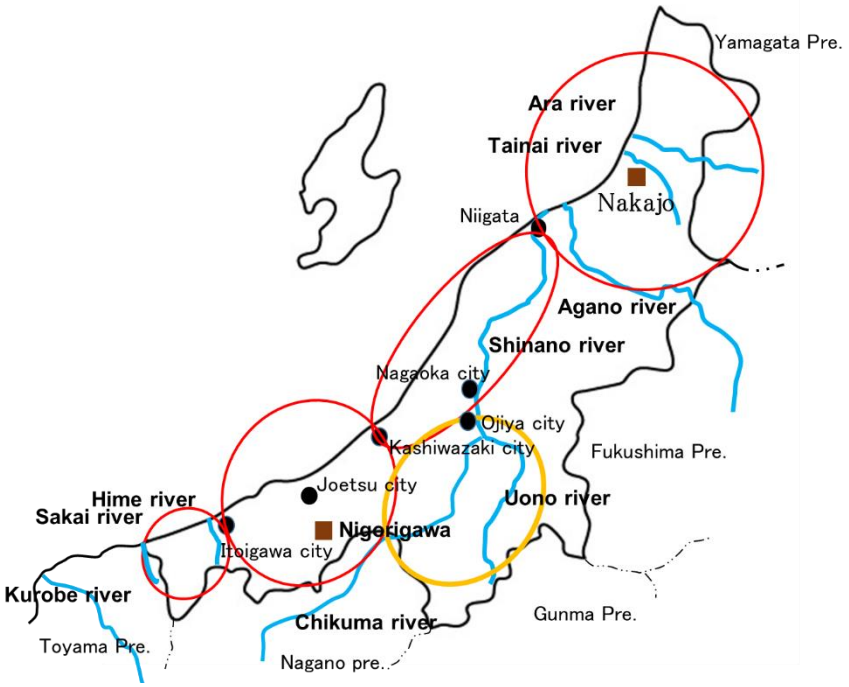


Figure 2. Regional map based on aggregate and river
(Hirono et al., 2017).

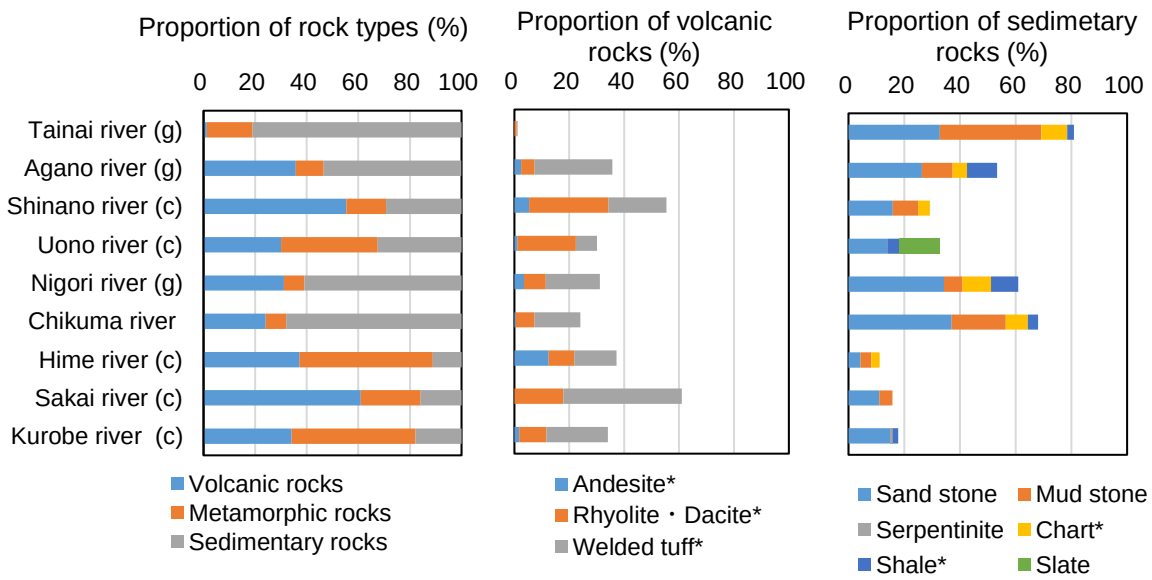


Figure 3. Proportion of coarse aggregate rock types, sorted by volcanic rocks and sedimentary rocks. (c : crushed sand, g : gravel) (Hirono et al., 2017).

（１）新潟以北

新潟以北で使用されている骨材は、主に荒川産、胎内川産および阿賀野川産のものである。荒川および胎内川の流域には、花崗岩類や砂岩、頁岩、チャートなどが広く分布している。荒川産および胎内川産の主な岩種構成の測定結果は、堆積岩の砂岩および泥岩が主体であり、火山岩類

をほとんど含まないものであった。ASR 反応性の岩種としては堆積岩のチャートおよび頁岩がわずかに含まれていた。これらに含有する反応性鉱物は遅延膨張性の隠微晶質石英である。

一方、阿賀野川の流域は支流も合わせて福島県から新潟県にかけて広く、そこには反応性の非常に高い新第三紀～第四紀（新期）の火山岩類（安山岩・デイサイト・流紋岩の溶岩・火山砕屑岩）ならびにチャート・頁岩などを多量に含むジュラ紀付加体が広く分布している。主な ASR 反応性岩種としては、火山岩類として安山岩、流紋岩、デイサイトの溶岩や溶結凝灰岩、また堆積岩としてはチャートや頁岩が認められた。特に火山岩類は、ASR 反応性の非常に高いオパールやクリストバライト、トリディマイトを含有していた（Photo 2 参照）。

当該地区の一般道の構造物には、ASR によるひび割れが発生しているものが見受けられる。おそらく、多くは阿賀野川産の川砂、川砂利が原因と推察される。なお、平成 14 年に供用した高速道である日本海沿岸東北自動車道では、阿賀野川産の川砂、川砂利を使用しているが、建設時期が昭和 61 年の ASR 抑制対策実施後でもあり、ASR による劣化は顕在化していない。

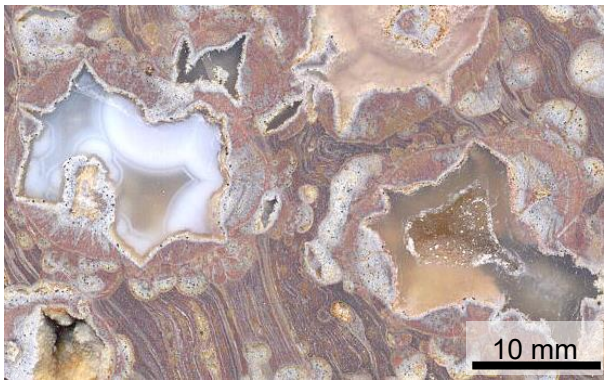


Photo. 2. Opal-bearing rhyolite from Agano River (Hirono et al., 2017).

（２）柏崎～新潟

柏崎～新潟で使用されている骨材は、阿賀野川産および信濃川産のものが主である。なお、信濃川の上流は長野県の千曲川まで及んでいるが、それを含む信濃川の流域には安山岩などの火山岩類、チャートや頁岩を多量に含むジュラ紀付加体、変成岩類、などが分布し、多様な反応性の岩石が存在する。

千曲川産の主な岩種構成の測定結果では、堆積岩の砂岩および泥岩、火山岩類では溶結凝灰岩が多く含まれていた。主な反応性岩種としては、火山岩類では安山岩、流紋岩、デイサイト、それらの溶結凝灰岩、堆積岩ではチャートが含まれていた。安山岩には ASR 反応性の高いクリストバライトやトリディマイトが認められた。千曲川の下流である信濃川の岩種構成の測定結果では、火山岩類の安山岩、流紋岩、それらの溶結凝灰岩、堆積岩ではチャート、頁岩および砂岩が多く含まれていた。火山岩類には、ASR 反応性の特に高いクリストバライトやトリディマイトが認められた。

当該区間では上越新幹線（昭和 57 年供用）、高速道では北陸自動車道（昭和 54 年（1979 年）供用）・関越自動車道 長岡 JCT～越後川口 IC（昭和 57 年（1982 年）供用）および一般道の構造物で顕著な ASR 劣化を示すものも認められる。なお、平成 6 年から供用開始してきた高速道である磐越自動車道の構造物では主に阿賀野川産の骨材を使用しているが、建設時期が ASR 抑制対策実施後であることもあり、顕著な ASR は発生していない。

（３）柏崎～糸魚川

柏崎～糸魚川では、妙高市の濁川地区で採取される山砂、山砂利が骨材に使用されるケースが多い。また、上越以西では姫川産の骨材を使用するケースもある。さらに長野県との県境では千曲川産の骨材が使用されるケースもある。濁川地区の周囲、千曲川および姫川の流域ともに新期の火山岩類が分布することから、これらの ASR 反応性の高い岩種が砂利資源にも混入しているものと推察される。特に濁川地区の周囲には安山岩や安山岩質火砕岩が広く分布しているが、山砂利資源としても採取されている砂礫の礫種については、安山岩を主として、花崗岩質岩、チャート、頁岩、流紋岩などを伴うことが報告されている[6]。濁川地区のコアでの岩種構成測定結果では、反応性岩種に火山岩類の安山岩、流紋岩、それらの溶結凝灰岩、堆積岩ではチャートや頁岩が認められた。チャートの反応性鉱物は遅延膨張性の隠微晶質石英、火山岩類には急速膨張性のクリストバライトやトリディマイトが認められた。姫川産の主な反応性岩種は、火山岩類の安山岩および流紋岩溶結凝灰岩であり、安山岩には反応性の高いクリストバライトが認められた。一方、流紋岩溶結凝灰岩の多くは、古期のものであるため高反応性の鉱物はなく、隠微晶質石英が主体であった。

当該地区では顕著な ASR を生じた構造物が散見される。なお、北陸自動車道 上越 IC～米山 IC（昭和 58 年供用）では濁川地区の山砂、山砂利を使用しているが ASR はほとんど発生していない。一方、上越 IC～糸魚川 IC（昭和 62 年～昭和 63 年供用）では ASR 抑制対策が始まった時期の供用であるが、軽微な ASR が発生してきており、今後さらに進行する恐れもある。また、上信越自動車道（平成 9 年以降供用）では ASR 抑制対策以後の建設でもあり、ASR は発生していない。

（４）糸魚川以西

糸魚川以西で使用されている骨材は姫川産の川砂、川砂利が主体であるが、富山県黒部川産および富山県と新潟県との境に位置する境川産の川砂、川砂利も使用されるケースがある。境川の流域には、主に古期の火山岩類ならびに砂岩などの堆積岩の地層が分布する。また、黒部川の流域には花崗岩質岩が主に分布する。

境川産の岩種構成の測定結果では、主な反応性岩種は火山岩類の流紋岩・デイサイトおよびそれらの溶結凝灰岩であった。しかし、これらは古い地質年代の岩石であるため、高反応性を示すクリストバライトやトリディマイトはほとんど認められず、反応性鉱物は遅延膨張性の隠微晶質石英が主体であった。一方、黒部川産の主な反応性岩種も、火山岩類の流紋岩および流紋岩溶結

凝灰岩であった。しかし、これらも古期のものであるため、反応性の高いクリストバライトやトリディマイトを含有しておらず、反応性鉱物は隠微晶質石英が主体であった。また、深成岩や変成岩でも、マイロナイト化またはカタクレーサイト化した花崗岩、ならびに片麻岩での ASR の発生が確認されている[7]。これらの花崗岩質岩での反応性鉱物は微晶質～隠微晶質石英であった。

当該区間では主に姫川産の川砂、川砂利を使用した構造物に ASR による顕著なひび割れが発生している。また、北陸自動車道（昭和 63 年供用）の ASR 抑制対策実施後に黒部川産の川砂、川砂利を使用した構造物でも ASR による軽微なひび割れが発生しているものが散見される。

（５）小千谷以南

小千谷以南で使用されている骨材は、信濃川の支流でもある魚野川産の川砂、川砂利が主体であるが、細骨材には一部で信濃川の川砂が使用されるケースもあるようである。魚野川の流域には非反応性の花崗岩質岩が広く分布するが、一部に新期の火山岩類やチャートなども分布する。岩種構成の測定結果では、ASR 反応性の岩種として安山岩、流紋岩、デイサイトおよびそれらの溶結凝灰岩が含まれていた。一方で、当該地区ではほとんど ASR によるひび割れが発生した構造物は見受けられない。実際のケースでは、ASR 反応性の高い岩種の混入は非常に少量である場合が多い可能性もある。

３.２.４　骨材試験の適合性

（１）調査方法

新潟県および長野県の生コンプラントに出向き、工場の骨材瓶から任意に採取した骨材について、骨材のアルカリシリカ反応性試験として、化学法（JIS A 1145）およびモルタルバー法（JIS A1146）を行った。さらに、いくつかの骨材に対して促進モルタルバー法（ASTM C 1260）を実施した。これらの結果には比較対象として北陸地方で ASR による鉄筋破断が確認された反応性の高い富山県常願寺川産の川砂、川砂利、能登産の安山岩砕石（石川県門前剱地産）も示した。

（２）調査結果と考察

a) 化学法（JIS A 1145）

化学法の試験結果を Figure 4 と Figure 5 に示す。濁川地区産と千曲川産（細骨材）を除き、細骨材、粗骨材とも JIS 判定ライン付近にプロットされた。これらの骨材は、化学法のみによる判定が困難であると考えられた。参考に JR 東日本による化学法の新しい判定ラインを付加したが、新潟県の骨材のほとんどが同社基準による「準有害」または「E 有害」と判定された。この基準は Rc=Sc+50 の判定ラインを加え、このラインより上（Rc>(Sc+50)）にあれば「E 無害」、この判定ラインと JIS 判定ラインが挟む領域を「準有害」、JIS 判定ラインから下を「E 有害」とする。また、濁川地区産の骨材は溶解シリカ量が多く、深刻な ASR が生じた常願寺川産の川砂、川砂利、能登産の安山岩砕石とほぼ同様な試験結果であった。ASR 反応性が潜在的に非常に高い骨材であることが推定された。

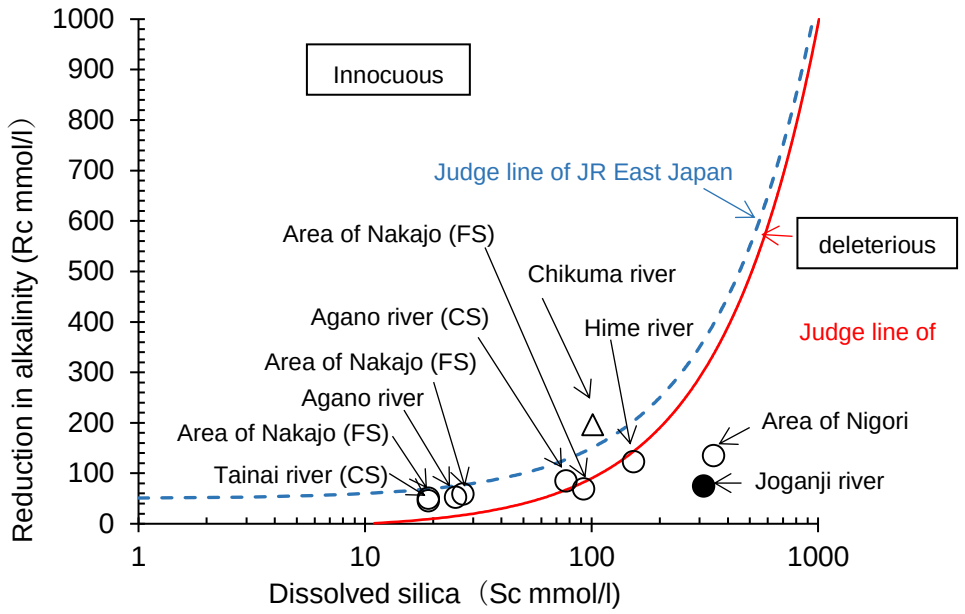


Figure 4. The result from the Chemical Method test on fine aggregates, based on JISA 1145 (Hirono et al., 2017).

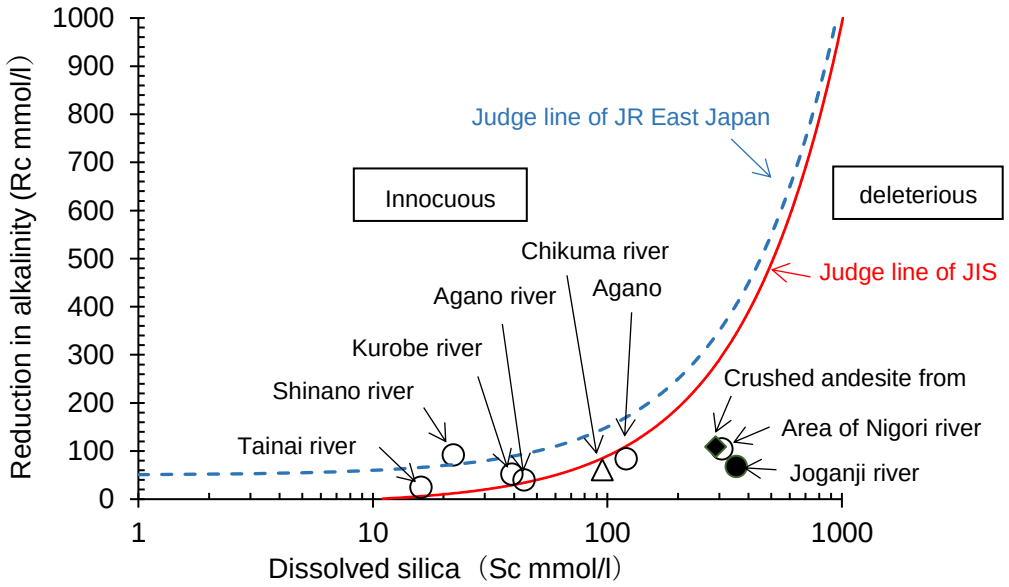


Figure 5. The results from the Chemical Method test on coarse aggregates, based on JISA 1145 (Hirono et al., 2017).

b) モルタルバー法（JIS A 1146）

モルタルバー法の結果を Figure 6 および Figure 7 に示す。阿賀野川産、千曲川産および濁川地区産の細骨材・粗骨材は、いずれも右肩上がりのかなり大きな膨張率を示した。特に細骨材に関して、濁川地区産は常願寺川産を上回る膨張率を示した。また、粗骨材では阿賀野川産および濁川地区産は常願寺川産、千曲川産は能登産安山岩砕石とほぼ同様な膨張率となり、「無害でな

い」と判定された。一方、細骨材では胎内川産、中条地区産（胎内川下流部付近）および姫川産、粗骨材では胎内川産および信濃川産では膨張率が低く、「無害」と判定された。

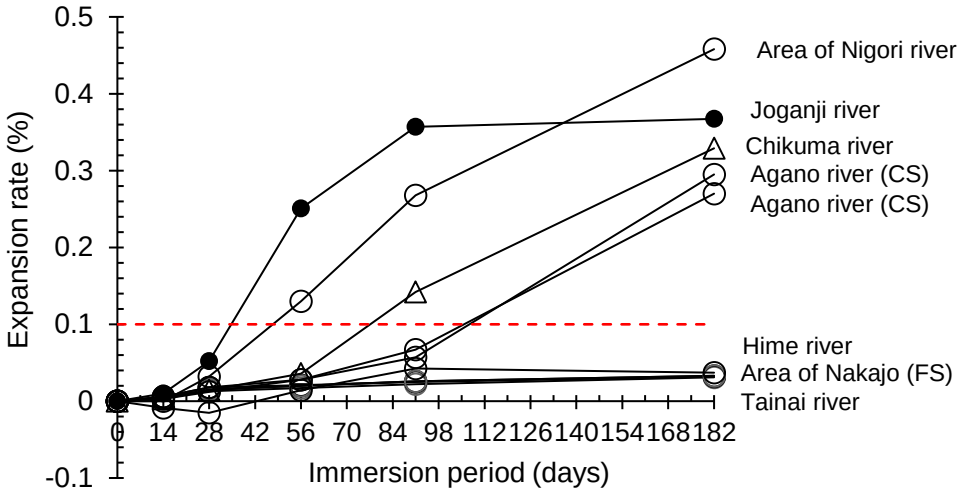


Figure 6. The results from the Mortar-Bar Method test on fine aggregates, based on JISA 1146. (CS : coarse sand, FS : fine sand) (Hirono et al., 2017).

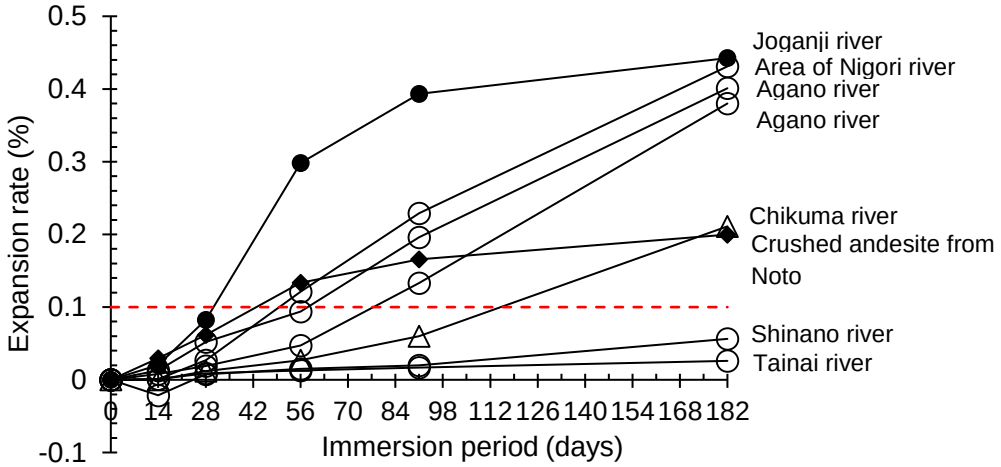


Figure 7. The results from the Mortar-Bar Method test on coarse aggregates, based on JISA 1146 (Hirono et al., 2017).

c) 促進モルタルバー法（ASTM C 1260）

モルタルバー法（JIS A 1146）は養生温度 40℃、セメントの等価アルカリ量（Na_2Oeq.）を 1.2%に調整した促進条件下での試験であるのに対し、促進モルタルバー法（ASTM C 1260）は、モルタルバーを養生温度 80℃、1 N・NaOH 溶液に浸漬するものであり、外部から多量のアルカリを供給する試験法である。促進モルタルバー法（ASTM C 1260）の試験結果を Figure 8 および Figure 9 に示す。細骨材の濁川地区産および粗骨材の千曲川産のモルタルバーはひび割れが顕著に発生し破断したため、試験を途中で中断している。試験結果は同試験の判定基準によればすべてが「有

害」（促進養生日数 14 日で膨張率 0.2%以上）と判断された。なお、促進モルタルバー法の膨張率は、富山県常願寺川産や石川県能登産の安山岩に比較して新潟県産および長野県産の骨材は全体的に低い傾向を示した。これについては、新潟県産および長野県産の骨材はチャートや珪質頁岩を含有していることから、アルカリ溶液に浸漬された際、一部の骨材粒子が溶解し、モルタルバーの膨張率が低下した可能性もある。

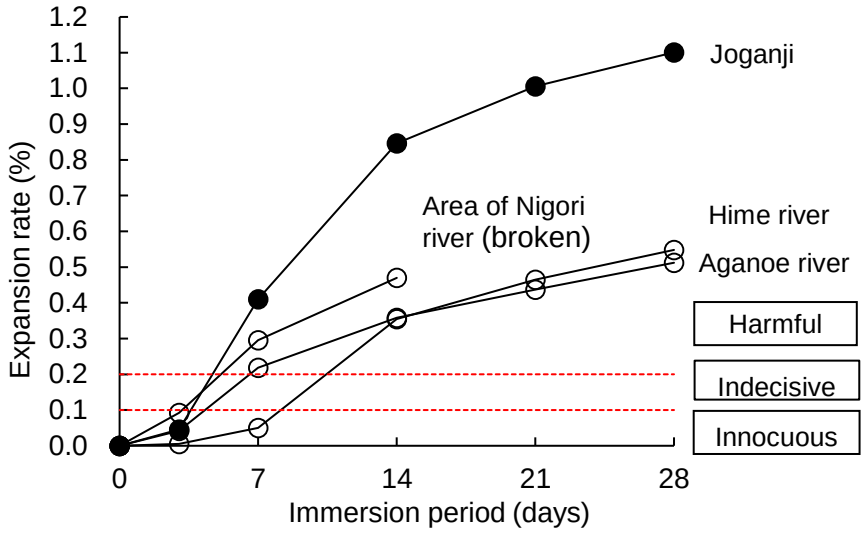


Figure 8. The results from the Accelerated Mortar-Bar Method test, based on ASTM C1260. (CS : course sand) (Hirono et al., 2017).

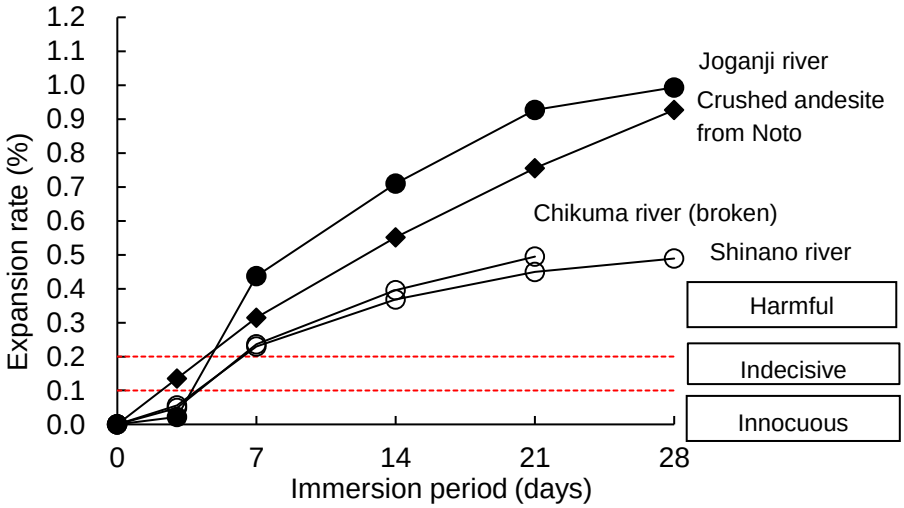


Figure 9. The results from the Accelerated Mortar-Bar Method test on coarse aggregates, based on ASTM C1260 (Hirono et al., 2017).

（３）骨材の反応性試験結果と屋外の構造物との整合性

わが国では、化学法で「無害でない」と判定された場合、さらにモルタルバー法を行い「無害」となれば「無害」な骨材として扱える。結果的には、化学法またはモルタルバー法のいずれか一

つで判定が可能であり、両試験の結果がそろっているものは少ない。これまでの試験の判定結果と現場での ASR の発生との関係を Table 1 に示す。着目したいのは以下の点である。

1）阿賀野川産の粗砂は、化学法（JIS A 1145）で「無害」と判定されるが、モルタルバー法（JIS A 1146）では「無害でない」と判定されるものがあること。
2）千曲川産の細骨材は化学法（JIS A 1145）で「無害」と判定されるが、モルタルバー法（JIS A 1146）では「無害でない」と判定されること。
3）姫川産の細骨材では化学法（JIS A 1145）で「無害でない」と判定され、確認のためにモルタルバー法（JIS A 1146）を行うと「無害」と判定される場合があること。
4）化学法（JIS A 1145）やモルタルバー法（JIS A 1146）による判定結果と屋外の構造物での ASR の発生の有無の関係については整合性がとれるものが少ないが、促進モルタルバー法（ASTM C 1260）は、屋外で ASR が発生したもの全てにおいて、その潜在反応性を検出していた。

特に 1）および 2）について、化学法の結果より非反応性骨材と評価し、十分な ASR 抑制対策を実施せず使用される恐れが考えられた。3）についても、昭和 61 年以後も ASR 抑制対策が実施されず使用された可能性があった。4）について、たとえば河川産骨材のように多くの岩種が混在し、反応性岩種が少量であっても、反応性鉱物としてクリストバライト、トリディマイトまたはオパールを含有する場合、ペシマム配合となり得る。非常に反応性が高く、または粘土鉱物を含有するような場合でも、JIS の化学法およびモルタルバー法では十分にスクーニングできない。一方、促進モルタルバー法では十分なアルカリが供給されることから、反応性の見逃しが少ないものと考えられた。なお、ASTM C 1260 は米国の規格であるが、同様の試験を導入しているカナダ（試験日数 14 日、膨張率≧0.15％：有害）やオーストラリア（試験日数 21 日、膨張率≧0.1％：有害）では独自の判定基準を定めており、新潟県のようにチャートなどを含有する場合、さらには反応性を過大に評価する可能性を含め、本試験の導入に際しては地域の事情も考慮した十分な検討が今後必要である。

Table 1. The reactivity of aggregates in various regions based on the chemical, mortar-bar, and accelerated mortar-bar method, with the possible presence of ASR in structures.[1)]

Types	Pref.	Sources	Chemical method (JIS A 1145)	Mortar-bar method (JIS A 1146)	Accelerated mortar-bar method (ASTM C 1260)	ASR in field
Fine aggregate	Niigata	Tainai river (coarse sand)	Innocuous	Innocuous	—	Unknown
		Nakajo (fine sand)	Deleterious	Deleterious	—	Unknown
		Nakajo (fine sand)	Innocuous	Innocuous	—	Unknown
		Nakajo (fine sand)	Innocuous	Innocuous	—	Unknown
		Agano river (coarse sand)	Innocuous	Innocuous	Harmful	Present
		Agano river (coarse sand)	Innocuous	Deleterious	Harmful	Present
		Nigori river	Deleterious	Deleterious	Harmful	Present
		Hime river	Deleterious	Innocuous	Harmful	Present
	Nagano	Chikuma river	Innocuous	Deleterious	—	Unknown
	Toyama	Joganji river	Deleterious	Deleterious	Harmful	Present
Coarse aggregate	Niigata	Tainai river	Innocuous	Innocuous	—	Unknown
		Agano river	Deleterious	Deleterious	Harmful	Present
		Agano river	Deleterious	Deleterious	—	Present
		Shinano river	Innocuous	Innocuous	Harmful	Present※
		Nigori river	Deleterious	Deleterious	—	Present
	Nagano	Chikuma river	Innocuous	Deleterious	Harmful	Unknown
	Toyama	Kurobe river	Innocuous	—	—	Present※
		Joganji river	Deleterious	Deleterious	Harmful	Present
	Ishikawa	Andesite from Noto	Deleterious	Deleterious	Harmful	Present

— : unimplemented　※ : absent depending on districts

３.２.５　まとめ

新潟県内には、非常に反応性の高い火山岩類を含む骨材が存在する。地域ごとの骨材事情とASR の発生をまとめると以下のとおりである。

（１）新潟以北では主に、荒川産、胎内川産および阿賀野川産の砂利・砂が使用されている。前二者はチャートなどの遅延膨張性の岩石をわずかに含むことがある。一方で、阿賀野川産は反応性の特に高い新期の火山岩類を含み、急速膨張性を示す場合がある。当該地区では、一般道の構造物に、ASR によるひび割れが発生しているものが見られる。

（２）柏崎～新潟では主に、阿賀野川産および信濃川産の砂利・砂が使用されている。信濃川の流域には急速膨張性の火山岩類や遅延膨張性のチャート、など多様な反応性を示す岩石の分布が認められ、これらが砂利・砂に混入する場合がある。当該地区では上越新幹線、北陸自動車道、関越自動車道、および一般道の構造物に顕著な ASR が生じたものも見られる。

（３）柏崎～糸魚川では、濁川地区で採取される山砂利・山砂が使用されることが多い。これは急速膨張性の安山岩礫を主とする。姫川産または千曲川産の砂利・砂が使用される地域もあるが、いずれも流域には反応性の高い新期火山岩類も分布する。当該地区では顕著なASR を生じた構造物が散見される。

（４）糸魚川以西で使用されている骨材は、姫川産の砂利・砂が主である。黒部川産または境川産も一部で使用されているが、これらの流域には主に花崗岩類または砂岩などのほか、反応性の低下した古期の火山岩類が分布し、遅延膨張性を示す場合もある。当該地区では主に、姫川産を使用した構造物に顕著なひび割れが発生している。黒部川産を使用した北陸自動車道の構造物でも軽微なひび割れが一部に見られ、花崗岩マイロナイト・カタクレーサイト、片麻岩の ASR も確認されている。

（５）小千谷以南では主に、信濃川水系魚野川産の砂利・砂が使用されているが、一部で信濃川産の砂も使用されている。魚野川の流域には非反応性の花崗岩類が広く分布するが、一部にチャートや新期の火山岩類もある。当該地区では ASR 劣化構造物は、ほとんど見られない。

一方、新潟県産および近隣産骨材の反応性試験結果ならびに屋外の実構造物の ASR との関連について、以下が明らかになった。

（６）化学法(JIS A 1145)では、ほとんどの骨材で判定ライン付近にプロットされ、化学法のみの判定には無理があると考えられた。一方、濁川地区産は常願寺川産や能登産安山岩砕石に匹敵する高反応性を示した。

（７）モルタルバー法(JIS A 1146)では、阿賀野川産、千曲川産および濁川地区産が粗骨材、細骨材ともに大きな膨張を示した。特に濁川地区産細骨材は常願寺川産を上回る大きな膨張を示した。また粗骨材では、阿賀野川産と濁川地区産は常願寺川産、千曲川産は能登産安山岩砕石に匹敵する大きな膨張を示した。

（8）促進モルタルバー法(ASTM C 1260)では、ひび割れが顕著に発生して途中で破断したものも含め、試験対象は全てが「有害」となった。

（9）化学法とモルタルバー法では判定が異なる場合があり、また判定結果と屋外の構造物での ASR の関係については整合性がとれるものが少ない。一方、促進モルタルバー法は、屋外で ASR が発生したもの全ての潜在反応性を検出していた。

３.３　新潟県におけるコアによる ASR 促進膨張試験と実構造物での ASR 劣化状況との対応関係に関する研究

３.３.１　概要

新潟県内にて道路橋の橋台からコアを採取し、コアによる ASR 促進膨張試験の結果と使用骨材の岩種および反応性、さらに構造物の ASR 発生状況との対応関係を検討した。その結果、ASR は急速膨張性の火山岩類に発生していたが、アルカリ溶液浸漬法は遅延膨張性の岩石の ASR をも促進し、リスクを過大に評価していた。それに対して、飽和 NaCl 溶液浸漬法は急速膨張性の火山岩類の ASR のみを促進しており、実構造物の ASR 発生状況との対応より、より適切な試験法であると判断された。

３.３.２　調査の目的

北陸地方では、橋梁やトンネル、ダム、擁壁などの各種コンクリート構造物にアルカリシリカ反応（以下、ASR と略す）が発生しているが、とくに富山、石川、福井の北陸 3 県においては、これらの ASR はオパールまたはクリストバライト、トリディマイトの鉱物を含有し、反応性が非常に高い火山岩類を含む急速膨張性骨材により引き起こされていることが、長年の研究により明らかにされてきた。一方、新潟県に関しては、上記の北陸 3 県と同様に河川産骨材が使用されてきたが、河川水系ごとの骨材の岩石･鉱物学的調査がこれまで実施されておらず、新潟県内の地域毎の ASR 発生状況と構造物の ASR 劣化度の関係が不明であった。しかし、新潟県も北陸 3 県と同様に地質学的にはグリーンタフ地域であり、現在の火山帯の一部でもある。したがって、同様な反応性骨材が新潟県にも分布する。近年、実際に著者らによる新潟県での ASR 劣化構造物の調査により、新潟市や長岡市の周辺では阿賀野川産の骨材、上越市や糸魚川市の周辺では濁川や姫川産の骨材による ASR 劣化構造物が多数確認されており、北陸 3 県と同様に河川産骨材に混入した火山岩類（安山岩や流紋岩など）が主要な反応性の岩種であることが判明している[1)]。コアによる ASR 促進膨張試験としては、JCI DD2 法（湿気槽養生）の他に、いわゆるカナダ法（1N の NaOH 溶液浸漬法）やデンマーク法（飽和 NaCl 溶液浸漬法）が提案されている[8)]。しかし、実構造物の ASR 発生状況や劣化度との関係を詳細に調べたものは非常に少ないのが実状である。そこで本研究では、新潟県内にて道路橋の橋台からコアを採取して、コアによる ASR 促進膨張試験の結果と使用骨材の岩種および ASR 反応性、さらに構造物の ASR 発生状況との関係を詳細に検討した。

３.３.３　新潟県の骨材供給状況と本調査試料

新潟県での ASR は、各種道路や鉄道、電力施設などの構造物での発生が確認されている。本調査では新潟県内に位置する道路橋（5 橋梁）について、それぞれの橋台から、コンクリートコア試料（直径 55mm、長さ 150mm 程度）を採取（湿式）し、コアによる各種試験を実施した（採取：2011 年）。コア試料を採取した橋梁の位置図を Figure 10 に示す。また、橋梁に関するデータと採取されたコアの圧縮強度試験結果を Table 2 に示す。Figure 10 には、使用骨材の河川水系や産地を考慮した新潟県の区分 [1]も併記してある。すなわち、A 橋と B 橋が位置する柏崎～新潟地域では阿賀野川産と信濃川産の骨材が多く流通しているが、工事記録では A 橋には荒川産も使用された。前二者は急速膨張性の新期火山岩類と遅延膨張性のチャートなどを含み、一般に ASR のリスクが高い。一方、荒川の流域には花崗岩や砂岩などが広く分布するため、骨材の反応性は低いと考えられる。C 橋と D 橋が位置する柏崎～糸魚川地域では、妙高市の濁川付近で採取される山砂利と山砂が多く流通している。この山砂利、山砂を構成する礫層は急速膨張性の安山岩や遅延膨張性のチャートなどの礫で構成されることが報告 [7]されており、ASR のリスクは高い。工事記録では C 橋、D 橋ともに、当該地域の山砂利と山砂が使用された。E 橋が位置する新潟以北地域では、荒川産、胎内川産、阿賀野川産骨材が主に流通しているが、工事記録によると阿賀野川産と荒川産が使用された。実際の構造物の ASR 劣化度は、A 橋で「中程度」、B 橋で「軽微」、C 橋・D 橋・E 橋は「ほぼ健全」であるとそれぞれ評価されていた。

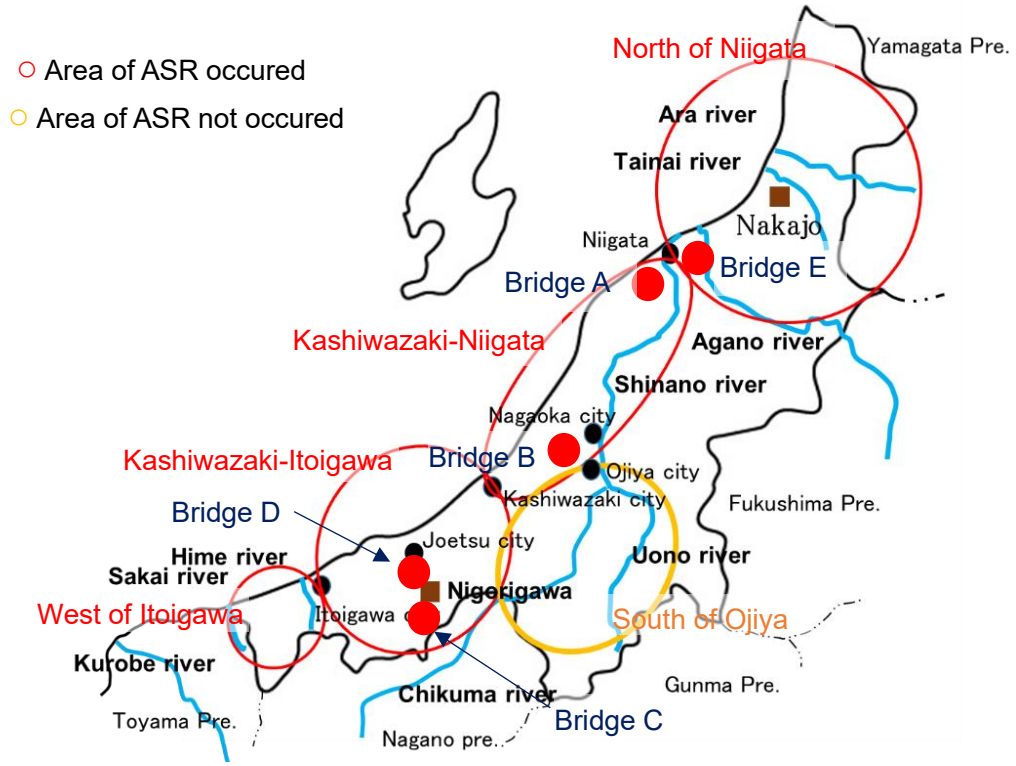


Figure 10. The location of the bridges where concrete cores were taken in 2011 (Hirono et al., 2018).

Table 2. ASR data on the structures and the used aggregates [2)]

Samples	Starting of Service	Coarse aggregates	Fine aggregates	compressive strength (N/mm^2)	Grade of ASR
Bridge A	1978.09	Agano river	Mix of Shinano river and Ara river	41.4	II
Bridge B	1982.03	Shinano river	Shinano river	30.0	I
Bridge C	1997.10	Shimonigori river (moutain gravel)	Shimonigori river (moutain sand)	23.3	－
Bridge D	1999.10	Joetsu city (moutain gravel)	Joetsu city (moutain sand)	28.3	－
Bridge E	1994.07	Agano river	Ara river	43.3	－

Grade of ASR: III intense, II moderate, I weak

３.３.４　調査方法

（１）採取試料の岩石学的評価

a) 骨材の岩種の評価

コア試料を切断し、その切断面に表れた粗骨材の種類や岩種を観察した。粗骨材の岩種構成は、切断面における各岩種の面積割合として、ポイントカウンティングにより求めた。さらに、コンクリートより、厚さ 20μm 程度の薄片試料を作成した。これを偏光顕微鏡下で観察し、細骨材を構成する岩石や構成鉱物などを特定した。また、偏光顕微鏡下でのポイントカウンティングにより、その構成割合を求めた。

b) ASR の進行状況の評価

コンクリートより、厚さ 20μm 程度のコンクリート薄片試料を作成した。これについて偏光顕微鏡下で、ASR の発生および進行状況を含むコンクリート組織の観察を行った。ASR の進行状況は Katayama ら[9)]に従って分類した。偏光顕微鏡下で観察される ASR は、①反応リムの形成から②骨材粒子内に ASR ゲルが充填した膨張ひび割れ形成、③膨張ひび割れのセメントペーストへの進展）、④膨張ひび割れの密集化と、セメントペーストの気泡へのひび割れを経由した頻繁な ASR ゲル浸入、の順序で進行し、これが構造物の外観目視による ASR 劣化状況と対応することが知られている。

c) 水溶性アルカリ量の分析

水溶性アルカリ量の測定については、「建設省総合技術開発プロジェクト コンクリートの耐久性向上技術の開発報告書<第二編>　3.3 コンクリート中の水溶性アルカリ金属元素の分析方法（案）」[10)]に準拠した。分析位置は凍結防止剤の影響を考慮し、コアの深部（深さ 150mm 程度）を使用した。

（２） 採取したコアによる ASR 促進膨張試験

採取したコアは乾燥を避けて保管し、速やかに ASR 促進膨張試験に供した。

a) アルカリ溶液浸漬法による ASR 評価

「アルカリ溶液に浸漬したコア試料のアルカリシリカ反応による膨張率の測定方法（案）[11]」に従い、促進膨張試験（アルカリ溶液浸漬法）を行った。さらに、促進膨張試験終了後の試験体より、厚さ 20μm 程度の薄片試料を作製した。また、薄片試料を偏光顕微鏡下で観察し、ASR の発生・進行状況を含むコンクリート組織を、同様に、Katayama ら [9]に従って評価した。

b) 飽和 NaCl 溶液浸漬法による ASR 評価

「飽和 NaCl 溶液に浸漬したコア試料のアルカリシリカ反応による膨張率の測定方法（案）[11]」に従い、促進膨張試験（飽和 NaCl 溶液浸漬法）を行った。さらに、促進膨張試験終了後の試験体より、厚さ 20μm 程度の薄片試料を作製した。また、薄片試料を偏光顕微鏡下で観察し、ASR の発生・進行状況を含むコンクリート組織を、同様に、Katayama ら [9]に従って評価した。

３.３.５　調査結果と考察

（１）採取試料の岩石学的評価

a) 骨材の岩種の評価

コアにおける粗骨材と細骨材の岩種構成率を試料ごとに、Figure 11 に示す。A 橋は工事記録によると、粗骨材に阿賀野川産川砂利を使用しているが、観察結果は安山岩や新期の流紋岩を多く含み、工事記録と整合する。これらの岩石は反応性の非常に高いクリストバライトやトリディマイト、オパールを含み、「反応性は高い（急速膨張性）」と考えられた。また、古期の流紋岩やチャート、珪質頁岩、ホルンフェルスに代表される隠微晶質石英を含有し遅延膨張性を示す岩石も多く含む。細骨材は花崗岩やそれを起源とする結晶片を主とし、「反応性は低い」と考えられた。工事記録では細骨材は信濃川と荒川の混合砂であり、荒川産川砂の影響が大きいと考えられた。

B 橋は工事記録では粗骨材、細骨材ともに同じ採取地の信濃川産川砂利・川砂を使用しているが、観察結果において、粗骨材には急速膨張性の安山岩、新期流紋岩、また遅延膨張性の古期流紋岩、チャート、珪質頁岩などを比較的多く含んでいた。一方、細骨材では花崗岩や閃緑岩、それらを起源とする結晶片が相対的に多く、「反応性は低い」と考えられた。粗骨材と細骨材の岩種構成の相違は、岩石が川床を運搬された距離と、粒径に相関があるためと考えられる。

C 橋の工事記録では粗骨材、細骨材ともに濁川地区の山砂利・山砂が使用されていた。観察結果においては、粗骨材は砂岩を主とし、想定された岩種構成とは異なっていた。一方、細骨材は、急速膨張性の安山岩や遅延膨張性のチャートなどを比較的多く含んでいた。

D 橋の工事記録では、粗骨材には濁川付近で採取された山砂利が使用された。観察結果では急速膨張性の安山岩や流紋岩を比較的多く含んでいた。細骨材の工事記録は、いずれも濁川付近の山砂 2 種の混合であり、観察結果も急速膨張性の安山岩や流紋岩、遅延膨張性のチャートなどの粒子を比較的多く含んでいた。

E 橋の粗骨材は工事記録によると阿賀野川産であった。観察結果では、安山岩、流紋岩、チャートなどの反応性の岩石を比較的少量ではあるが含んでいた。細骨材には工事記録によると荒川産川砂が使用されており、観察結果も花崗岩とそれを起源とする結晶片を主とする「反応性の低い」と考えられる砂であり、整合した。

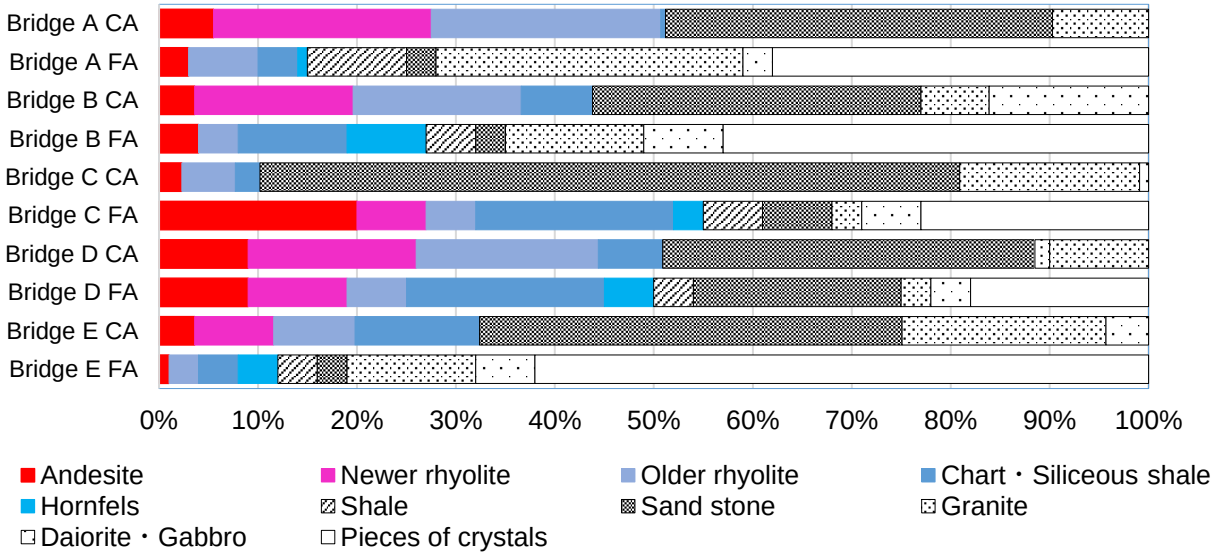


Figure 11. Proportion of various rock types of coarse aggregates (CA) and fine aggregates (FA) within the concrete cores (Hirono et al., 2018).

b) ASR の進行状況の評価

試料を採取した構造物の ASR 劣化度と、ASR が認められた岩石に関して、その進行状況の観察結果を Table 3 に示す。構造物の ASR 劣化度と ASR の発生・進行状況の観察結果とは概ね一致していた。また、コンクリートに膨張を発生させると考えられる進行状況 3 または 2 以上の ASR は、主に急速膨張性を示す流紋岩または安山岩に発生していた。なお、セメントペースト中にフライアッシュや高炉スラグ微粉末などは認められず、使用セメントは普通ポルトランドセメントであった。

Table 3. Classification of ASR in the structure. [2)]

Samples	Grade of ASR	Early expansive rock	Late expansive rock
Bridge A	II	Rhyolite (3) ， Andesite(3)	Chert (2)
Bridge B	I	Rhyolite (2)，Andesite (2)	Hornfels (1)
Bridge C	－	Rhyolite (1)	
Bridge D	－	Rhyolite (1)	Chert (1)
Bridge E	－	Rhyolite (1)	

Progress of ASR:3 ASR gel filled crack extending into cement paste, 2 ASR gel filled crack in particle, 1 rim and exudation of ASR gel

Grade of ASR: III intense, II moderate, I weak

c) 水溶性アルカリ量の分析

等価アルカリ量（$Na_2Oeq.$）の分析結果を Table 4 に示す。数値は、総プロ法によるアルカリの回収率補正を行ったものである。コンクリートの単位容積質量は 2250 kg/m^3 と仮定している。

アルカリ総量の推定値は、劣化の認められた A 橋と B 橋が、劣化のない C 橋、D 橋、E 橋よりも、やや高くなっていた。しかし、いずれも総量規制値 3.0kg/m^3 以下であった。北陸地方の河川産骨材では、組成ペシマムの影響によりこのような比較的少ない 2.0kg/m^3 前後のアルカリ量でも ASR が実際に発生していることに注意が必要であった[12)]。また、ASR の劣化程度とアルカリ量の大小とは必ずしも対応していなかった。

Table 4. Results from the equivalent water soluble alkali solution taken from different bridges.[2)]

Samples	Bridge A	Bridge B	Bridge C	Bridge D	Bridge E
Alkali values (kg/m^3)	1.97	2.31	1.73	1.76	1.53
Grade of ASR	II	I	－	－	－

Grade of ASR: III intense, II moderate, I weak

（２）採取したコアによる ASR 促進膨張試験

a) アルカリ溶液浸漬法による ASR 評価

アルカリ溶液浸漬法（カナダ法）の試験結果を Figure 12 に示す。Katayama らは、北陸地方の ASR 劣化構造物から採取したコアは試験日数 21 日で 0.10%以上の膨張を示すことを明らかにした [13)]が、この基準を適用すると、本結果においても ASR 劣化を生じていた A 橋と B 橋で有害な膨張を生じた。一方、D 橋と E 橋も、試験日数を 28 日に延長した場合は有害な膨張に達した。

試験日数 28 日を終了後の試験体より作成した薄片試料を偏光顕微鏡下で観察した結果として、ASR が認められた岩石に関して、その促進状況の観察結果を Table 5 に示す。ここでは、促進膨張試験前後での比較として示してある。いずれの試料でも、急速膨張性の岩石（新期流紋岩と

安山岩）と遅延膨張性の岩石（チャートまたは頁岩、古期流紋岩）の両方で ASR が促進されているのが確認された。一例を Photo 3 に示す。

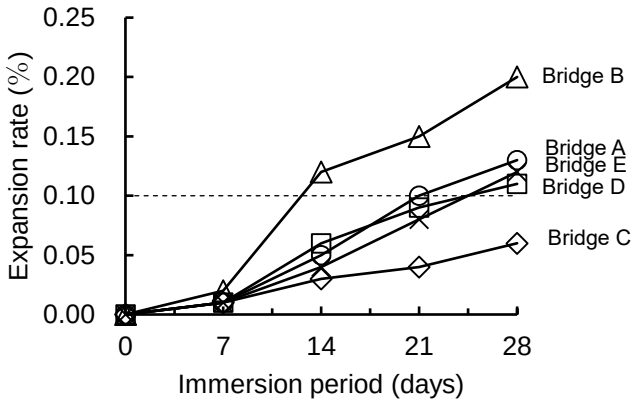


Figure 12. Expansion results from the immersion of 1N NaOH solution at 80℃ (Hirono et al., 2018).

Table 5. Classifying ASR after being immersed in alkali solution with 1N NaOH at 80℃. [2)]

Samples	Early expansive rock	Late expansive rock
Bridge A	Rhyolite (3→3)※, Andesite (3→3) ※	Chert (2→2), Shale (－→1)
Bridge B	Rhyolite (2→3), Andesite (2→3)	Hornfels (1→1), Chert (－→3), Shale (－→3)
Bridge C	Rhyolite (1→2), Andesite (－→2)	Chert (－→2)
Bridge D	Rhyolite (1→2), Andesite (－→2)	Chert (1→2),
Bridge E	Rhyolite (1→3), Andesite (－→3)	Older rhyolite (－→3)

Progress of ASR:3 ASR gel filled crack extending into cement paste, 2 ASR gel filled crack in particle, 1 rim and exudation of ASR gel, － sound.

※ Width of expansion crack became wider.

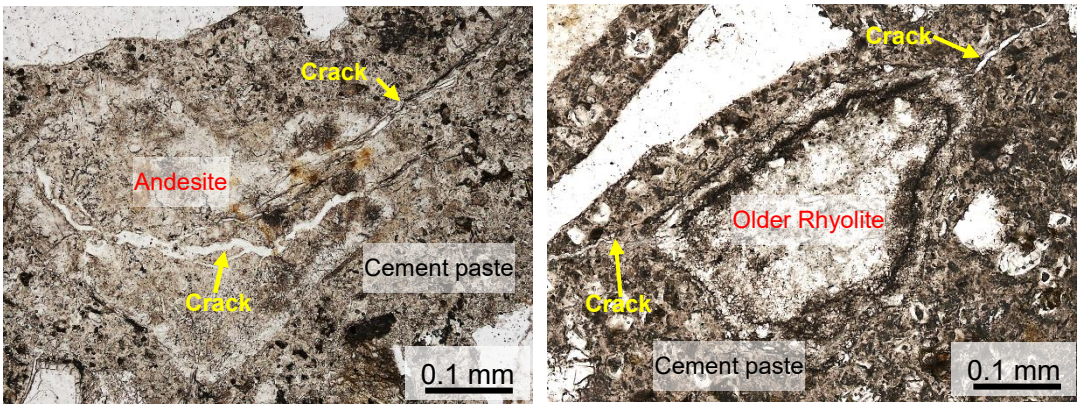


Photo 3. ASR gel-filled crack from andesite (left) in bridge A and the same things from older rhyolite (right) in bridge E, after being immersed in 1N NaOH 80℃. (plane polarized light) (Hirono et al., 2018).

b) 飽和 NaCl 溶液浸漬法による ASR 評価

飽和 NaCl 溶液浸漬法（デンマーク法）の試験結果を Figure 13 に示す。試験日数 91 日の膨張率 0.1%を判定基準と考えた[9, 13]場合、有害な膨張を示した試料はなかったが、軽微な ASR 劣化の認められていた B 橋のみが、判定基準に近い比較的大きな膨張を示した。

試験日数 91 日を終了後の試験体より作成した薄片試料を偏光顕微鏡下で観察した結果として、ASR が認められた岩石に関して、その促進状況の観察結果を Table 6 に示す。ここでは、促進膨張試験前後での比較として示してある。急速膨張性の岩石では、A 橋と C 橋を除き、ASR が促進されたことが確認された。B 橋の安山岩の ASR 促進状況を Photo 4 の左写真に一例として示す。一方、遅延膨張性の岩石では、一部でのチャートを除き、促進されなかった。E 橋の古期流紋岩の ASR 促進状況を Photo 4 の右写真に一例として示す。

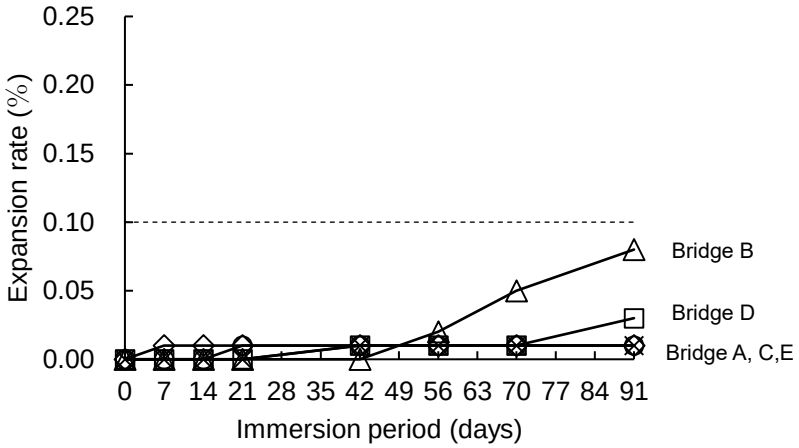


Figure 13. Expansion results from the immersion of saturated NaCl solution at 50℃ (Hirono et al., 2018).

Table 6. The classification of ASR after being immersed in saturated NaCl solution at 50℃[2)]

Samples	Early expansive rock	Late expansive rock
Bridge A	Rhyolite (3→3), Andesite (3→3)	Chert (2→2)
Bridge B	Rhyolite (2→3), Andesite (2→3)	Hornfels (1→1), Chert (－→1)
Bridge C	Rhyolite (1→1)	
Bridge D	Rhyolite (1→2), Andesite (－→2)	Chert (1→2)
Bridge E	Rhyolite (1→1), Andesite (－→2)	

Progress of ASR:3 ASR gel filled crack extending into cement paste, 2 ASR gel filled crack in particle, 1 rim and exudation of ASR gel, － sound.

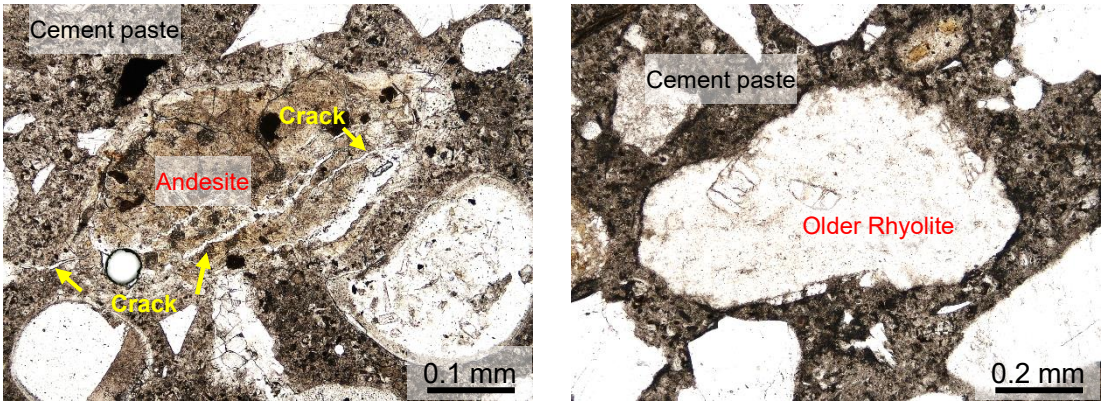


Photo 4. ASR-caused cracks from andesite (left) in bridge A and older rhyolite with no cracks (right) in bridge E, after being immersed in NaCl solution. (plane-polarized light) (Hirono et al., 2018).

（３） 試験結果の解釈と新潟県産骨材の ASR 反応性評価

コアによる試験の結果を整理し、Table 7 に示す。

a) 骨材の ASR 反応性

今回の試料では骨材の産地として、阿賀野川、荒川、信濃川の河床、ならびに濁川付近の砂礫層が工事記録に残されていた。これらの河川の流域に分布する岩石ならびに砂礫層の礫種と観察された骨材の構成は概ね一致しており、地質のデータから河川産骨材ならびに山砂利（砂）の反応性を予測することの妥当性が確認できた。

また、阿賀野川産、信濃川産骨材（川砂利・川砂）や濁川付近で採取される砂礫層（山砂利・山砂）には非常に反応性の高い火山岩類が含まれる場合があった。

Table 7. Summary of concretes core test implemented in 2011 [2)]

Samples (Starting of Service)	Grade of ASR	Alkali values $Na_2Oeq.$ kg/m^3	Reactivity of ASR		Accelerated epansion（%）	
			Coarse aggregate	Fine aggregate	1N NaOH solution. 21 days / 28 days	NaCl solution at 50℃
Bridge A（1978.9）	II	1.97	Rapid and Late	Less	0.10 / 0.13	0.01
Bridge B（1982.3）	I	2.31	Rapid and Late	Late～Less	0.15 / 0.20	0.08
Bridge C（1997.10）	–	1.73	Less	Rapid and Late	0.04 / 0.06	0.01
Bridge D（1999.10）	–	1.76	Rapid and Late	Rapid and Late	0.09 / 0.11	0.03
Bridge E（1994.7）	–	1.53	Rapid and Late ～Less	Less	0.08 / 0.12	0.01

Grade of ASR: III intense, II moderate, I weak

b) ASR 劣化の発生原因

いずれの試料とも同様に、粗骨材または細骨材に反応性の非常に高い岩種を含んでいた。水溶性アルカリ量は、いずれも総量規制値の 3.0 kg/m^3 未満であったにもかかわらず、供用期間の長い A 橋と B 橋では ASR 劣化が発生していた。非常に反応性の高い骨材では、総量規制値以下のアルカリ量で ASR が実際に発生する場合があることは既に確認されている [12)]。劣化の生じた A 橋と B 橋の比較では、アルカリ量は B 橋のほうが高いが、劣化度は A 橋のほうが高くなっている。さらに、ASR 劣化の認められない C 橋、D 橋のアルカリ量も、A 橋と特に大きな差異はない。これには水分供給や日射などの他の要因も検討する必要はあるが、最も年月を経た A 橋で ASR 劣化が大きく進行したためと考えられる。したがって、ASR 劣化度の差異は主に供用期間の差によるものであり、さらには凍結防止剤などの浸透に伴い、アルカリが付加される可能性も考慮すると、同様な反応性骨材を含む C 橋、D 橋、E 橋で、今後は ASR 劣化が顕在化する可能性は十分にある。

なお、ASR 劣化を生じた A 橋と B 橋、構造物の ASR 劣化が現在では認められない C 橋、D 橋、E 橋とも、ASR は急速膨張性の火山岩類に主に発生していた。これは、富山、石川、福井の北陸 3 県と同様であった。

c) コアによる促進膨張試験結果の解釈

促進膨張試験結果の解釈については、議論となることが多くある。今回の試験では、アルカリ溶液浸漬法での判定基準を 21 日で 0.1%とした場合に、構造物の ASR 劣化とコアによる判定がほぼ一致した。これは従来の北陸地方での事例における結果の解釈[13)]とも同様である。一方、試験日数を 28 日に延長すると、C 橋を除く全てが 0.1%を超える膨張を示した。試験終了後の試験体の観察結果では、反応性の非常に高い（急速膨張性）粒子と比較的低い（遅延膨張性）粒子のいずれとも ASR が促進されており、骨材の潜在的な反応性を厳密に検出していると考えられるが、北陸地方の実環境での ASR 劣化は、急速膨張性の火山岩類によりもたらされている [13)] ことを考慮すると、ASR のリスクを過大に評価している可能性があった。なお、C 橋の促進膨張率が小さかった原因は、粗骨材に反応性の高い火山岩が少なかったこととの関連も疑われるが、明らかでない。

飽和 NaCl 溶液浸漬法の判定基準を 91 日で 0.1%とすると、全ての試料で有害な膨張は発生しなかった。判定基準値に近く、最も大きな膨張（0.08%）を示したのは、軽微な ASR 劣化が認められていた B 橋であり、これに対し、劣化の進行していた A 橋は、ほとんど膨張を示さなかった。川端らの研究[14)]から類推すると、飽和 NaCl 溶液浸漬法では遅延膨張性の粒子の ASR は促進されず、実際に今回の観察結果でも ASR が促進されていたのは、一部のチャートを除き、促進膨張試験前から既に ASR が進行していたのと同じく急速膨張性の粒子のみであった。したがって、北陸地方で適用する促進膨張試験としては、実環境での ASR 劣化と ASR が促進される岩種が一致する飽和 NaCl 溶液浸漬法のほうが現実的であると考えられる。飽和 NaCl 溶液浸漬法を北陸地方で用いる利点については、このことのほかコア径や骨材最大寸法の影響が小さいことも含め、野村ら[15)]も指摘している。なお、A 橋が膨張しなかった原因として、一定の条件

下での急速膨張性の粒子の反応は既に収束していた可能性があった。一方、粗骨材または細骨材に急速膨張性の粒子を含む C 橋、D 橋、E 橋でも今後の ASR のリスクは高いと考えるが、有意な膨張率としては表れなかった。この原因は不明である。しかし、この場合でも、ASR の進行状況の評価において、「3（膨張ひび割れのセメントペーストへの進展）」以上の状況が新たに加わらない場合の膨張は小さく、その対応は確認された。

３.３.６　まとめ

新潟県内の 5 橋梁から採取したコア試料に対して ASR 促進膨張試験を実施し、促進膨張試験前後での骨材中の各種岩石の反応状況を詳細に調べた結果、以下に示すことが明らかになった。

（１）工事記録に残された骨材産地（河川）流域の地質から予測される岩種の構成と実際の構成は概ね一致し、河川産骨材の反応性を予測することの妥当性が確認できた。阿賀野川産、信濃川産などには非常に反応性の高い火山岩類が含まれる場合もあった。

（２）ASR 劣化が発生していた A 橋と B 橋、ASR 劣化が現在は認められない C 橋、D 橋、E 橋ともに、実環境での ASR は急速膨張性の火山岩類に発生していた。

（３）アルカリ溶液浸漬法では、急速膨張性と遅延膨張性の両者の粒子に ASR が促進されており、骨材の潜在的な反応性を厳密に検出していた。しかし、北陸地方の実際の ASR 被害は急速膨張性の火山岩類により発生していることを考慮すると、ASR のリスクを過大に評価していると判断された。

（４）飽和 NaCl 溶液浸漬法により ASR が促進されたのは、促進膨張試験前に既に ASR が進行していたのと同様に、急速膨張性の火山岩類であった。したがって、北陸地方で適用する促進膨張試験としては、飽和 NaCl 溶液浸漬法がより適切であると判断された。

３．４　長野県産骨材のアルカリシリカ反応性

３．４．１　概要

これまで詳細な調査がなかった長野県内にも反応性の高い火山岩類のほかに、遅延膨張性のチャートなどの堆積岩や雲母片岩などの変成岩があることを、長野県内の河川流域ごとに鉱物・岩石学的視点から検討した。内陸に位置し凍結融解の影響を受ける実構造物には、ASR と凍害との複合的な劣化が生じている事例が散見される事例を示した。

３．４．２　調査の目的

長野県の河川砂利は骨材として利用されてきたが、流域に ASR 反応性岩石が分布しているため、北陸と同様に ASR が生じている。しかし、長野県において実構造物の ASR 調査、および骨材調査事例は少ない。現在、長野県の飯田市付近に中央リニアを通す計画が進行しており、長野県の骨材の ASR 反応性の把握が急務となっている。そこで、長野県における河川水系ごとの骨材の ASR 反応性および ASR の実態を把握することを目的とした。

３．４．３　概説

長野県は日本列島のほぼ中央に位置し、西部には飛騨・木曽・赤石など海抜 3000m前後の山々が配列し、東部には海抜 1000～2000m 級の越後・三国・関東山地がある。Figure 14 に示すように、長野県の基盤の地質は県内を二分する大断層である糸魚川―静岡構造線（ISTL）を境に大きく異なる[16]。富樫 2001 によると、糸魚川―静岡構造線の南西部は古期岩層が分布し、北東部は中期岩層が分布する。古期岩類は泥岩、砂岩、礫岩などの堆積岩、花崗岩などの深成岩、結晶片岩、片麻岩などの変成岩などの多様な岩石からなり、石灰岩・超塩基性岩などの岩石も含む。一方、中期岩層はフォッサマグナと呼ばれる地域にあたり、古期岩層が陥没し新生代第三紀以降、海底に堆積した泥岩、砂岩、礫岩、火砕岩などからなる。日本列島の西南部を構成する基盤地質である古期岩類は、諏訪湖付近から南西方向に延びる中央構造線（MTL）でさらに二分される。

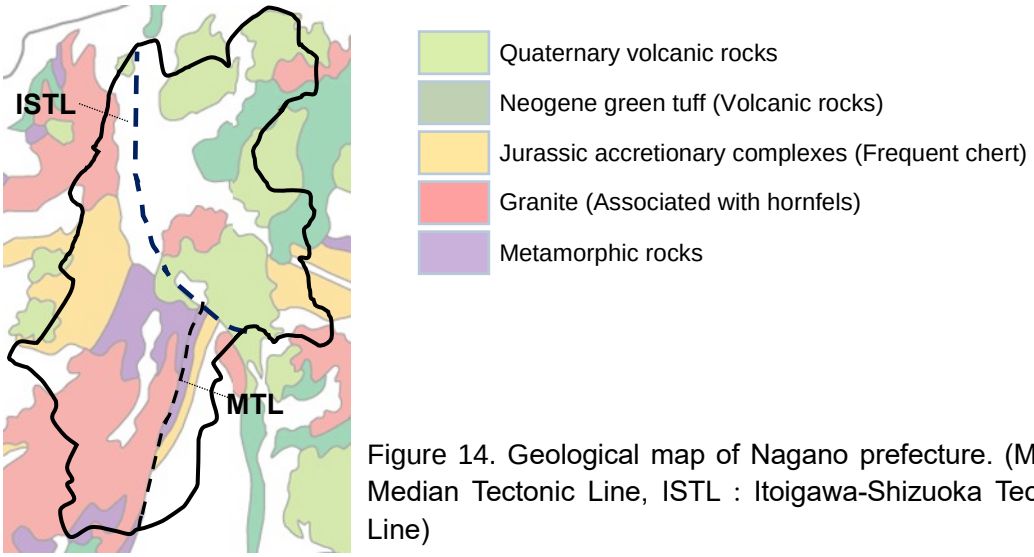


Figure 14. Geological map of Nagano prefecture. (MTL : Median Tectonic Line, ISTL : Itoigawa-Shizuoka Tectonic Line)

３.４.４　ASR マップと骨材産地における岩石学的所見

長野県を代表する河川として、千曲川・犀川は日本海にそそぎ、天竜川・木曽川が太平洋にそそぐ。これらの河川や山岳により長野県は Figure.15 に示すように北信、東信、南信、中信の 4 つの行政地域に分けられている。本節では長野県の ASR の地質学的な所見を、これら行政区および河川水系ごとに分けて述べる。また、長野県の地質と ASR が確認された橋梁および水利構造物などの分布図を Figure 16 に示し、地質的な特徴と ASR の発生状況についても述べる。

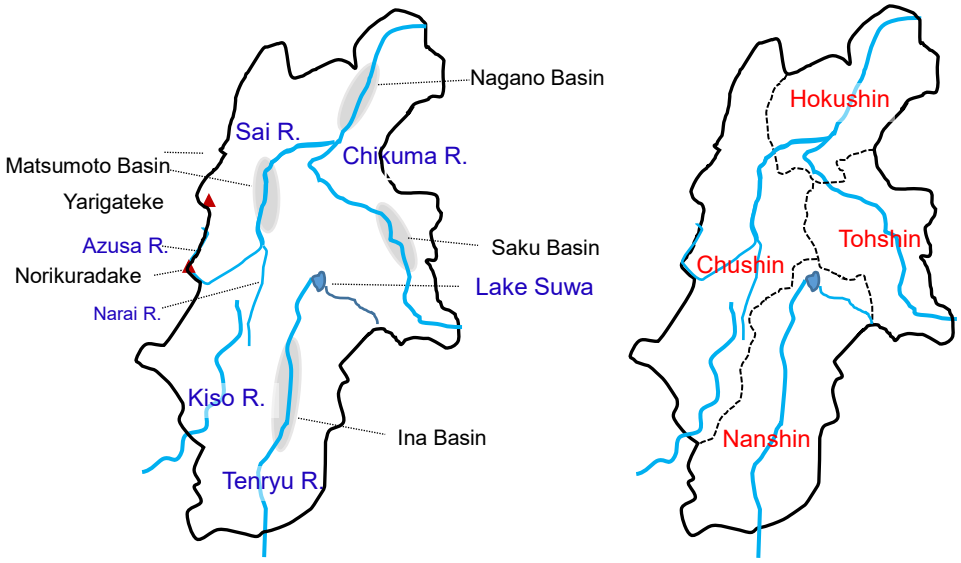


Figure 15.Regional maps of Nagano Prefecture.

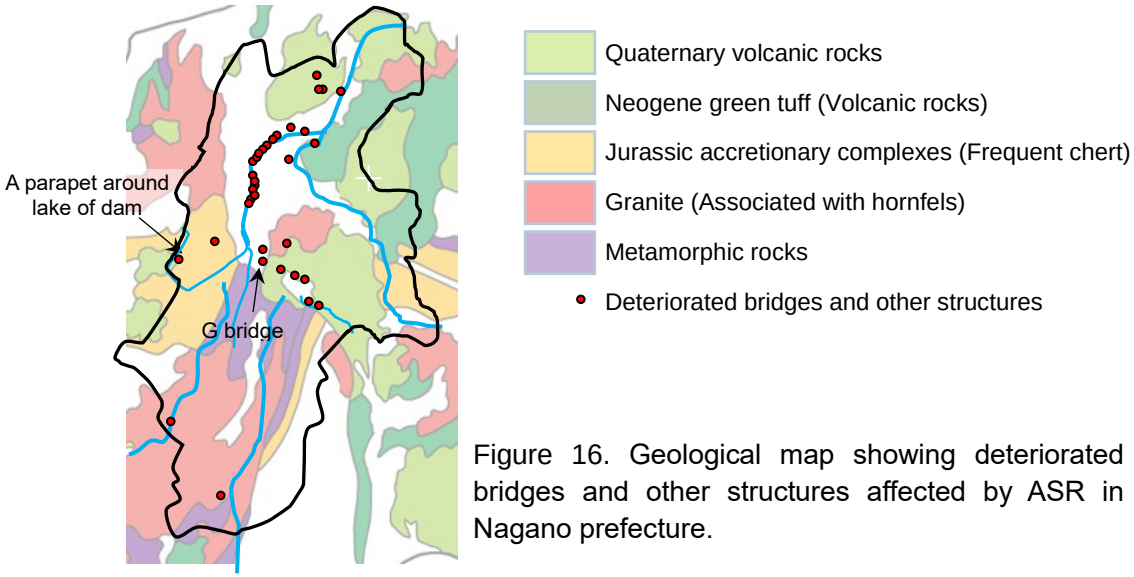


Figure 16. Geological map showing deteriorated bridges and other structures affected by ASR in Nagano prefecture.

（１）北信（千曲川・犀川水系）

北信地域に使用される骨材は主に信濃川支流の犀川、千曲川のものがあげられる。犀川にはいくつもの支流が存在し、犀川の骨材にはこれら支流の骨材が含まれる。犀川上流の梓川流域にはチャートを主とするジュラ紀付加体、第四紀の火山岩類が分布し、犀川支流の高瀬川流域は第四

紀の火山岩や、花崗岩が分布する。ジュラ紀付加体には砂岩、頁岩、チャートを含み、花崗岩と接する部分にはホルンフェルスを含む。千曲川支流の鳥居川の流域にも第四紀の火山岩類が分布しており、反応性の高い骨材を多量に含む。第四紀の火山岩類には，安山岩、流紋岩（Photo. 5）、流紋岩質溶結凝灰岩を含む。ASR は主に火山岩類に認められ、ASR 反応性の非常に高いオパールやクリストバライト、トリディマイトのほか、ガラスを含有している。

当該地域における犀川沿いの国道 19 号沿いの橋梁で ASR の発生が多く確認されているほか、千曲川支流の鳥居川沿いの国道 18 号の橋梁でも ASR の発生が確認されている。

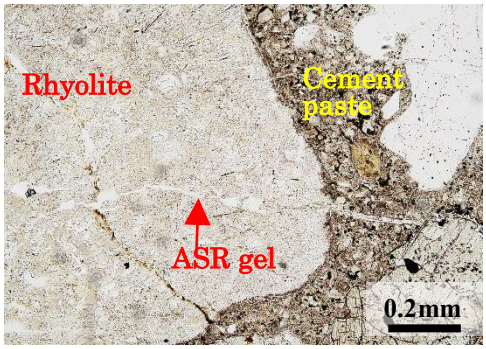


Photo. 5. Glassy rhyolite with gel-filled crack extending into cement paste, under plane-polarized light. Aggregate from Sai River.

（２）東信（千曲川水系）

東信の佐久盆地を流れる千曲川流域には新第三紀～第四紀の火山岩類（安山岩～流紋岩質）が広く分布し、上流にはジュラ紀付加体（チャート、砂岩、頁岩など）が分布する。火山岩類には ASR 反応性鉱物としてクリストバライト、トリディマイト、ガラスなどが含まれるが、流紋岩・流紋岩質溶結凝灰岩には隠微晶質石英を含むものも多く認められる。チャート、砂岩、頁岩などには隠微晶質石英が含まれている。当該地域における、河川沿いの国道 18 号での劣化の事例は少ない。アルカリ量の少ないセメントが使用されていたため、あるいはフライアッシュ、高炉スラグ微粉末などの混和材が使用されていた可能性も考えられる。

（３）南信（天竜川水系）

南信地域に使用される骨材は天竜川水系のものであり、中央構造線の大断層が存在し、花崗岩や変成岩からなる領家帯、超塩基性岩からなる三波川帯、秩父帯（中・古生界）、四万十帯（中生界）の多様な岩石が含まれる。領家帯の花崗岩類には花崗岩、閃緑岩を、領家帯変成岩類には黒雲母片岩、黒雲母片麻岩を含み、三波川帯には砂質・泥質片岩を、秩父帯には、緑色岩、チャート、珪質頁岩などを含む。断層帯付近の花崗岩はマイロナイトと呼ばれ、高温化で変形・再結晶により細粒化した岩石も含む。天竜川源流の諏訪湖周辺には第四紀の火山岩類（安山岩）が分布している。ASR は安山岩、黒雲母片岩（Photo. 6）、黒雲母片麻岩、チャート、珪質頁岩、マイロナイトに確認されている。ASR 反応性鉱物として安山岩にはガラスとクリストバライトが含

まれており、黒雲母片岩、黒雲母片麻岩、チャート、珪質頁岩、マイロナイトには微晶質～隠微晶質石英を含む。当該地域においては、諏訪湖周囲の国道 20 号沿いや、天竜川沿いの水利構造物において ASR が散見される。

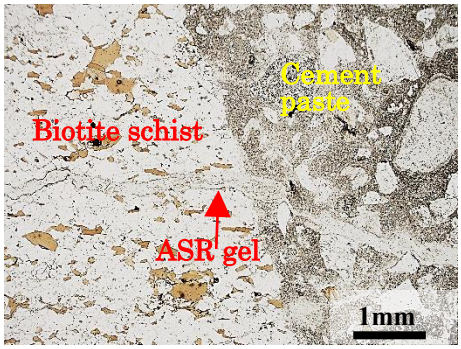


Photo. 6. Biotite schist with gel-filled crack extending into cement paste, under plane-polarized light. Coarse aggregate from Tenryu River.

（4）中信（木曽川水系、犀川水系）

中信北部の骨材は犀川水系のものである。犀川の上流には槍ヶ岳を水源とする梓川と中央アルプスを水源とする奈良井川とがあり、松本市内でこの二つの川が合流したところから犀川と呼ばれる。この地域は糸魚川―静岡構造線をまたぎ、犀川上流の梓川流域には古期花崗岩類、チャート、砂岩、珪質頁岩などを含む付加体（美濃帯）、第四紀の火山岩類（安山岩～流紋岩質）が分布する。そのほかに Figure 16 の地質図には記載していないが、梓川上流の岐阜県側には中・古生代の濃飛流紋岩が分布する。ASR は主に安山岩（Photo. 7）、流紋岩、流紋岩質溶結凝灰岩の火山岩に発生しており、その他にチャート、砂岩、珪質頁岩などの堆積岩、砂質・泥質ホルンフェルスの変成岩にも発生している。火山岩類には ASR 反応性鉱物としてクリストバライト、トリディマイト、ガラスなどが含まれるが、流紋岩・流紋岩質溶結凝灰岩には隠微晶質石英を含むものも多く認められる。チャート、砂岩、珪質頁岩には隠微晶質石英が含まれている。北信同様に当該地域においても、ASR は国道 19 号の橋梁に多く認められる。

中信南部に使用される骨材は木曽川水系のものである。この地域には断層が多く存在し、古期花崗岩類、変成岩類、チャート、砂岩、珪質頁岩などを含む付加帯（美濃帯）が分布し、木曽川支流の大滝川上流には第四紀の火山岩類が分布する。ASR は安山岩以外に、砂岩、頁岩、チャート、流紋岩質溶結凝灰岩にも発生している。ASR 反応性鉱物として安山岩（Photo. 8）はガラス、クリストバライト、オパールを含み、砂岩、頁岩、チャート、流紋岩質溶結凝灰岩は隠微晶質石英を含む。

当該地域においては木曽川支流の河川にかかる橋梁や、国道沿いの擁壁などで散見されている。花崗岩などの非反応性の骨材に数十%の安山岩が含有され、ペシマム現象により劣化を生じている可能性が考えられる。

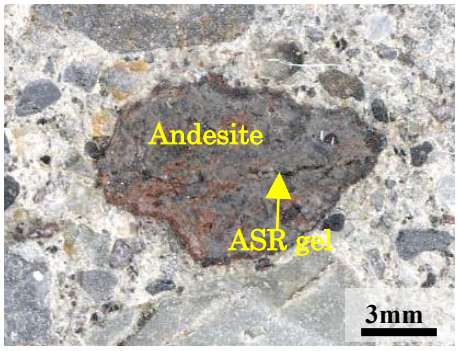


Photo. 7. Andesite with gel-filled crack extending into cement paste. Fine aggregate from Azusa River.

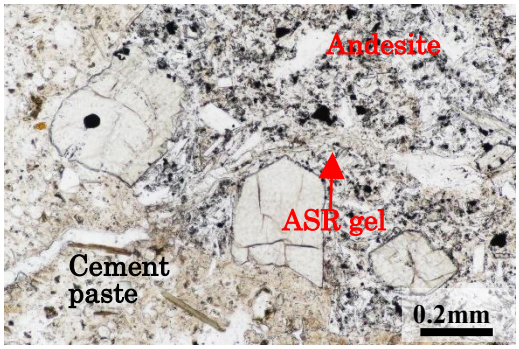


Photo. 8. Andesite with gel-filled crack extending into cement paste, under plane-polarized light. Coarse aggregate from Kiso River.

３．４．４　ASR の劣化事例

長野県における ASR による劣化を、Figure 16 に示した場所に位置する山間部にあるダム湖高欄および G 橋の事例で示す。

（１）調査対象試料

a）寒冷地の高欄

Photo. 9 に示す内陸の山間部に位置する湖周囲のコンクリート高欄（現場打設）には、モルタルが被覆してある。高欄側面には白色の滲出物を伴うひび割れが多数認められた。表層部分は剥離しており、剥離面にも白色の生成物が認められた。試料には、モルタルの付着したコンクリート剥離片を用いた。

Photo. 9. Cracked parapet concrete around a dam lake with spalled mortar cover (Courtesy of Dr. Asada)

b）G 橋

G 橋は長野県松本市南部の奈良井川にかかる橋梁で 1935 年に架設された[17]。建設当初は 12 径間×支間 10m、3 主桁の鉄筋コンクリート（RC）の T 桁で構成され、RC 床版の厚さは 150 ㎜、アスファルト舗装の厚さは 100 ㎜であった。1983 年に RC 橋の床版および主桁に鋼板接着補強が施され、1987 年に PC 主桁が増設され幅員が拡幅された。2009 年床版の抜け落ちが生じ[18,19]、2010 年に RC 橋の部分がすべて架け替えられた。冬季には凍結防止剤が使用されていた。

試料には Photo. 10 に示す撤去された床版から採取したコアを用いた。

Photo. 10. Sectioned floor slab removed from G Bridge. (Courtesy of Dr. Asada)

（２）試験方法

a）偏光顕微鏡観察

試料より薄片試料を作製し、骨材の岩種、ひび割れの形態および生成物の発生状況などについて偏光顕微鏡観察を行った。

（３）試験結果

a）寒冷地の高欄

Photo. 11 に高欄の偏光顕微鏡写真および BEI を示す。骨材は珪質頁岩、頁岩、砂岩、安山岩などからなる砂利、砂であった。ASR は安山岩に骨材からセメントペーストに進展するひび割れが認められた（Photo. 11a）。モルタル直下のコンクリートには表層に平行なひび割れが多数生成しており、スケーリングを生じていた（Photo. 11b）。セメントペーストに AE 気泡は認められなかった。

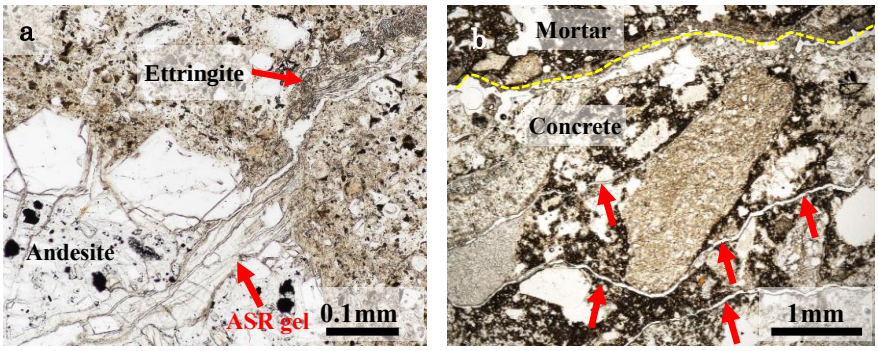


Photo. 11. Cracks in the parapet concrete. (a) Crack extending from andesite and (b) parallel cracks (arrows) under mortar cover, under plane-polarized light.

b）G 橋

Photo. 12 に G 橋の偏光顕微鏡写真を示す。G 橋の粗骨材は最大寸法 40 ㎜で、砂岩、頁岩、チャート、珪質頁岩などの堆積岩、砂質・泥質ホルンフェルストなどの変成岩、さらに火成岩の玄武岩からなる砂利であった。細骨材は砂岩、チャート、砂質・泥質ホルンフェルス、安山岩な

どからなる砂であった。ASR は粗骨材・細骨材の砂岩、珪質頁岩、砂質ホルンフェルス、チャートに、骨材からセメントペーストに進展する膨張ひび割れが認められた。特に粗骨材においては、幅の広いひび割れを伴い ASR を生じている箇所が頻繁に認められた。これらの反応性岩石種の反応性鉱物は微晶質～隠微晶質石英であった。一方、細骨材の安山岩は急速膨張性の反応性鉱物であるクリストバライト、ガラスを含むものであるが、ひび割れはごくまれに認められる程度であり、主には反応リムの形成程度であった。セメントペーストには AE 剤によるエントレインドエアは確認されなかった。その他にセメント粒子の内部の間隙質には細長く伸びたアルカリアルミネートが認められた。

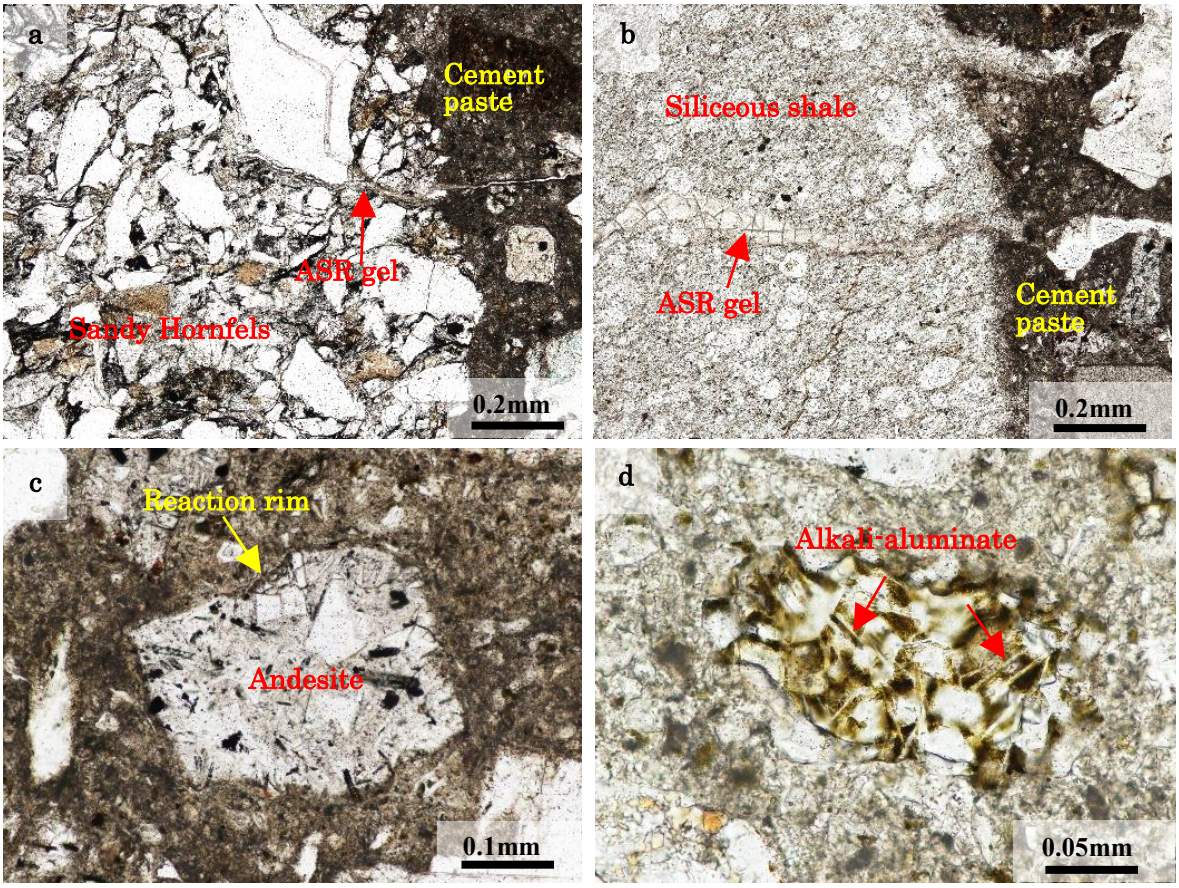


Photo. 12. Photomicrograghs of G Bridge under plane-polarized light : (a) Sandy hornfels with gel-filled crack. (b) Siliceous shale with gel-filled crack. (c) Distinct reaction rim of andesite. (d) Elongated alkali-aluminate in the cement particle.

（４）考察

a）寒冷地の高欄

高欄に使用された砂利及び砂は、ダム湖上流の奈川産の骨材が使用されたと考えられ、珪質頁岩、頁岩、砂岩はジュラ紀付加体に由来し、安山岩は第四紀の火山岩に由来すると推測される。寒冷地の高欄のひび割れの原因は ASR であった。被覆モルタルの剥離の原因としては、セメン

トペースト中にAE気泡が認められないことに加え、冬場に凍結融解の影響を受ける環境下であり、スケーリングを示す表層に平行な層状のひび割れが認められることから、凍害に起因するものと考えられる。

b）G橋

G橋に使用された砂利および砂は奈良井川産の骨材が使用されたと考えられる。砂岩、チャート、珪質頁岩などはジュラ紀付加体に由来し、砂質・泥質ホルンフェルスの変成岩は花崗岩帯周囲に分布する岩石に由来するものと推測される。G橋のセメント中にアルカリアルミネートが認められたことは、セメント中のアルカリが高いことを示唆するものである。したがって、セメントに含まれるアルカリが高いことに加え、凍結防止剤が散布されていたことから、外来アルカリも添加され、ASRが生じやすい条件であったと考えられる。ASRは砂岩、珪質頁岩、チャートなどの遅延膨張性の反応性鉱物を含む岩石種に顕著に認められるのに対し、急速膨張性の反応性鉱物を含む安山岩に生じたASRは非常に軽微なものであった。これについては粒径の大きい堆積岩の粗骨材が、多く使用されていることと関連していると考えられる。Photo. 10では、橋軸方向に進展するひび割れが顕著に認められるが、そのひび割れは粒径の大きな骨材内部を通るものや、粒径の大きい骨材の界面を通るものが多い。骨材界面を通るひび割れは、粒径の大きい骨材粒子の下面に生成していたブリーディング水の影響により、セメントペーストと付着の弱い部分を起点として、橋軸方向に進展していった可能性が考えられる。また大型車の繰返し走行による輪荷重がかかった場合、粒径が大きくかつ砂岩、頁岩などのように粘土鉱物を多く含む比較的強度の弱い骨材にひび割れが発生しやすかった可能性も考えられる。田中らは凍結融解繰返しによる粗骨材のひび割れが関連している可能性を指摘している[17]。粗骨材は凍結融解の影響を受ける岩種の多くの岩種が堆積岩であり[20]、その最大寸法が大きいほど影響を受けやすい[21]ことが検証されている。さらに昭和39年（1964年）以前に制定された基準によるRC床版のため、配力鉄筋と床版厚が不足しており、疲労損傷が生じやすいことに加え[19]、アスファルト舗装にひび割れが生じると、そこから水が浸透して床版コンクリートの疲労耐久性を低下しやすいことも関連していると考えられる[19]。

いずれの要因にしてもG橋のRC床版に生じたASRは、骨材に先行して生じたひび割れに水が供給されたことに加え、凍結防止剤による外来アルカリが添加されることにより生じた可能性が大きいと考えられる。

３．４．５　まとめ

長野県の北信、東信、南信、中信の４つの行政区分に分けた地域ごとに見られるASR反応性骨材の特徴、およびASRによる劣化を生じた実構造物の観察結果をまとめると以下のとおりである。

（１）北信の犀川水系の骨材には遅延膨張性の砂岩、頁岩、チャート、ホルンフェルスを含み、

急速膨張性の火山岩類も含まれる。犀川沿いの国道 19 号では、主に安山岩に ASR が生じており、チャート、砂岩、ホルンフェルスなどにも ASR の発生が認められる。

（2）東信の千曲川水系にも新第三紀～第四紀の反応性の高いと考えられる火山岩類が含まれるが、河川沿いの国道 18 号での劣化の事例は少ない。

（3）南信の天竜川水系の骨材には、遅延膨張性の黒雲母片岩、黒雲母片麻岩、砂質・泥質片岩、チャート、珪質頁岩、花崗岩マイロナイトが含まれる。実構造物ではこれらの岩石種に ASR の発生が散見されている。天竜川源流の諏訪湖周辺においては急速膨張性の安山岩による顕著な ASR が発生している。

（4）中信北部の骨材は犀川水系のものであり、遅延膨張性の砂岩、チャート、珪質頁岩、砂質・泥質ホルンフェルス、急速膨張性の安山岩～流紋岩質の火山岩類を含む。ASR は主に火山岩類に生じているが、遅延膨張性の骨材にも発生している。

（5）中信南部の木曽川水系の骨材には、反応性骨材として変成岩類、チャート、珪質頁岩などを含み、一部急速膨張性を示す火山岩類も含まれる。ASR は安山岩以外に、砂岩、頁岩、チャート、流紋岩質溶結凝灰岩にも発生している。

（6）内陸に位置する長野県は冬季に繰返し凍結融解を受ける環境にあり、山間部の高欄では ASR と凍害の複合劣化を生じていた。また G 橋の床版においては、骨材粒径の大きい堆積岩に顕著な ASR を生じていた。凍結防止剤による外来アルカリの添加も ASR の発生を助長していると考えられる。

３．５　本章のまとめ

本章では、新潟県内には、非常に反応性の高い火山岩類を含む骨材が存在することを、地域ごとの骨材事情と岩石・鉱物学的視点から概説した。また新潟県内にて道路橋の橋台から採取したコアによる ASR 促進膨張試験の結果と使用骨材の岩種および反応性についても述べた。さらに、これまで詳細な調査がなかった長野県内にも反応性の高い火山岩類のほかに、遅延膨張性のチャートなどの堆積岩や雲母片岩などの変成岩があることを、地域ごとに鉱物・岩石学的視点から概説した。

本章の内容をまとめると以下のとおりである。

新潟県内には、非常に反応性の高い火山岩を含む骨材が存在する。地域ごとの骨材事情と ASR の発生をまとめると以下のとおりである。

（1）新潟以北では主に、荒川産、胎内川産および阿賀野川産の砂利・砂が使用されている。前二者はチャートなどの遅延膨張性の岩石をわずかに含むことがある。一方で、阿賀野川産は反応性の特に高い新期の火山岩類を含み、急速膨張性を示す場合がある。当該地区では、一般道の構造物に、ASR によるひび割れが発生しているものが見られる。

（2）柏崎～新潟では主に、阿賀野川産および信濃川産の砂利・砂が使用されている。信濃川の流域には急速膨張性の火山岩類や遅延膨張性のチャート、など多様な反応性を示す岩石の

分布が認められ、これらが砂利・砂に混入する場合がある。当該地区では上越新幹線、北陸自動車道、関越自動車道、および一般道の構造物に顕著な ASR が生じたものも見られる。

（3）柏崎～糸魚川では、濁川地区で採取される山砂利・山砂が使用されることが多い。これは急速膨張性の安山岩礫を主とする。姫川産または千曲川産の砂利・砂が使用される地域もあるが、いずれも流域には反応性の高い新期火山岩類も分布する。当該地区では顕著な ASR を生じた構造物が散見される。

（4）糸魚川以西で使用されている骨材は、姫川産の砂利・砂が主である。黒部川産または境川産も一部で使用されているが、これらの流域には主に花崗岩類または砂岩などのほか、反応性の低下した古期の火山岩類が分布し、遅延膨張性を示す場合もある。当該地区では主に、姫川産を使用した構造物に顕著なひび割れが発生している。黒部川産を使用した北陸自動車道の構造物でも軽微なひび割れが一部に見られ、花崗岩マイロナイト・カタクレーサイト、片麻岩の ASR も確認されている。

（5）小千谷以南では主に、信濃川水系魚野川産の砂利・砂が使用されているが、一部で信濃川産の砂も使用されている。魚野川の流域には非反応性の花崗岩類が広く分布するが、一部にチャートや新期の火山岩類もある。当該地区では ASR 劣化構造物は、ほとんど見られない。

一方、新潟県産および近隣産骨材の反応性試験結果ならびに屋外の実構造物の ASR との関連について、以下が明らかになった。

（6）化学法(JIS A 1145)では、ほとんどの骨材で判定ライン付近にプロットされ、化学法のみの判定には無理があると考えられた。一方、濁川地区産は常願寺川産や能登産安山岩砕石に匹敵する高反応性を示した。

（7）モルタルバー法(JIS A 1146)では、阿賀野川産、千曲川産および濁川地区産が粗骨材、細骨材ともに大きな膨張を示した。特に濁川地区産細骨材は常願寺川産を上回る大きな膨張を示した。また粗骨材では、阿賀野川産と濁川地区産は常願寺川産、千曲川産は能登産安山岩砕石に匹敵する大きな膨張を示した。

（8）促進モルタルバー法(ASTM C 1260)では、ひび割れが顕著に発生して途中で破断したものも含め、試験対象は全てが「有害」となった。

（9）化学法とモルタルバー法では判定が異なる場合があり、また判定結果と屋外の構造物での ASR の関係については整合性がとれるものが少ない。一方、促進モルタルバー法は、屋外で ASR が発生したもの全ての潜在反応性を検出していた。

新潟県内の 5 橋梁から採取したコア試料に対して ASR 促進膨張試験を実施し、促進膨張試験前後での骨材中の各種岩石の反応状況を詳細に調べた結果、以下に示すことが明らかになった。

(10) 工事記録に残された骨材産地（河川）流域の地質から予測される岩種の構成と実際の構成は概ね一致し、河川産骨材の反応性を予測することの妥当性が確認できた。阿賀野川産、信濃川産などには非常に反応性の高い火山岩類が含まれる場合もあった。

(11) ASR 劣化が発生していた A 橋と B 橋、ASR 劣化が現在は認められない C 橋、D 橋、E 橋ともに、実環境での ASR は急速膨張性の火山岩類に発生していた。

(12) アルカリ溶液浸漬法では、急速膨張性と遅延膨張性の両者の粒子に ASR が促進されており、骨材の潜在的な反応性を厳密に検出していた。しかし、北陸地方の実際の ASR 被害は急速膨張性の火山岩類により発生していることを考慮すると、ASR のリスクを過大に評価していると判断された。

(13) 飽和 NaCl 溶液浸漬法により ASR が促進されたのは、促進膨張試験前に既に ASR が進行していたのと同様に、急速膨張性の火山岩類であった。したがって、北陸地方で適用する促進膨張試験としては、飽和 NaCl 溶液浸漬法がより適切であると判断された。

長野県の北信、東信、南信、中信の４つの行政区分に分けた地域ごとに見られる ASR 反応性骨材の特徴、および ASR による劣化を生じた実構造物の観察結果をまとめると以下のとおりである。

(14) 北信の犀川水系の骨材には遅延膨張性の砂岩・頁岩・チャート・ホルンフェルスを含み、急速膨張性の火山岩類も含まれる。犀川沿いの国道 19 号では、主に安山岩に ASR が生じており、チャート・砂岩・ホルンフェルスなどにも ASR の発生が認められる。

(15) 東信の千曲川水系にも新第三紀～第四紀の反応性の高いと考えられる火山岩類が含まれるが、河川沿いの国道 18 号での劣化の事例は少ない。

(16) 南信の天竜川水系の骨材には、遅延膨張性の黒雲母片岩、黒雲母片麻岩・砂質・泥質片岩・チャート・珪質頁岩・花崗岩マイロナイトが含まれる。実構造物では黒雲母片岩、珪質頁岩に ASR の発生が確認されている。天竜川源流の諏訪湖周辺においては急速膨張性の安山岩による顕著な ASR が発生している。

(17) 中信北部の骨材は犀川水系のものであり、遅延膨張性のチャート・珪質頁岩、急速膨張性の安山岩～流紋岩質の火山岩類を含む。ASR は主に火山岩類と、チャートに発生している。

(18) 中信南部の木曽川水系の骨材には、反応性骨材として変成岩類、チャート・珪質頁岩などを含み、一部急速膨張性を示す火山岩類も含まれる。ASR は安山岩以外に、砂岩、頁岩、チャート、流紋岩質溶結凝灰岩にも発生している。

(19) 内陸に位置する長野県は冬季に繰返し凍結融解を受ける環境にあり、山間部の高欄では ASR と凍害の複合劣化を生じていた。また G 橋の床版においては、骨材粒径の大きい堆積岩に顕著な ASR を生じていた。凍結防止剤による外来アルカリの添加も ASR の発生を助長していると考えられる。

参考文献

1) 広野真一、野村昌弘、安藤陽子、鳥居和之：新潟県産骨材のアルカリシリカ反応性と試験法の適合性、コンクリート工学年次論文集、Vol.39、No.1、pp.907-912、2017.

2) 広野真一、安藤陽子、津田誠、鳥居和之：新潟県におけるコアによる ASR 促進膨張試験と実構造物での ASR 劣化状況との対応関係に関する研究、コンクリート工学年次論文集、pp.837-842、2018.

3) 野村昌弘、安藤陽子、広野真一、津田誠、鳥居和之: 積雪寒冷地における鋼橋 RC 床版の骨材劣化の特徴、コンクリート構造物の補修、補強、アップグレードシンポジウム論文報告集、Vol.18、pp.421-426、2018.10.

4) 野村昌弘、安藤陽子、津田誠、鳥居和之：積雪寒冷地における鋼橋 RC 床版の劣化メカニズムと補修に関する一考察、コンクリート工学年次論文集、pp.891-896、2018.

5) 広野真一、山田一夫、佐藤友美、鳥居和之：わが国の代表的な反応性骨材と ASR の発生に関するデータ整理、コンクリート工学年次論文集、Vol.38、No.1、pp.1035-1040、2016.7.

6) 柳澤幸夫ほか：飯山地域の地質．地域地質報告書（5 万分の 1 地質図幅）、地質調査所、2001.

7) 野村昌弘、広野真一、大代武志：富山県内における花崗岩質岩石のアルカリシリカ反応、土木学会第 69 回年次学術講演会講演概要集、V-485、pp.969-970、2014.9.

8) 鳥居和之、野村昌弘：コンクリートコアによる ASR 残存膨張性の評価、セメント・コンクリート、No.715、pp.64-70、2006.9.

9) T. Katayama, T. Oshiro, Y. Sarai, K. Zaha and T. Yamato： 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 (ICAAR), Trondheim, Norway, pp.862-873, 2008.

10) 建設省総合技術開発プロジェクト：コンクリートの耐久性向上技術の開発報告書＜第 2 編＞3.3 コンクリート中の水溶性アルカリ金属の元素方法(案)、1988.

11) 「ASR 診断の現状とあるべき姿研究委員会」報告書：日本コンクリート工学会，pp.316-323, 2014.7.

12) 尾花祥隆、鳥居和之：プレストレストコンクリート・プレキャストコンクリート部材における ASR 劣化の事例検証、コンクリート工学年次論文集、Vol.30、No.1、pp.1065-1070、2008.7.

13) T. Katayama, M. Tagami, Y. Sarai, S. Izumi and T. Hira：Alkali-aggregate reaction under the influence of deicing salts in the Hokuriku district, Japan, Materials Characterization, Vol.53, nos.2-4, pp.105-122, 2004.

14) 川端雄一郎、山田一夫、松下博通：岩石学的分析に基づいた安山岩の ASR 反応性評価および膨張挙動解析、土木学会論文集 E、Vol.63、No.4、pp.689-703、2007.12.

15) 野村昌弘、鳥居和之、青山實伸：北陸地方の河川産骨材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法の開発、材料、Vol.53、No.10、pp.1065-1070、2004.

16) 富樫均：長野県の地形と地質、長野県自然保護研究所紀要、Vol.4、No.1、pp.1-9、2001.

17) 田中良樹、石田雅博、村越潤：道路橋おける凍結融解と ASR の影響を受けたコンクリート

の劣化調査、土木学会論文集 E2（材料・コンクリート構造）、Vol.72、No.3、pp.214-233、2016.

18) 坪田浩昭：事例紹介、神戸橋の損傷と対応について、第 29 回日本道路会議、PowerPoint 資料 34 枚、2011.11.

19) 田中良樹、村越潤：橋面アスファルト舗装の変状と RC 床版の疲労、土木技術資料、Vol.53、No.2、pp.22-27、2011.2.

20) D. Stark:Charateristics and utilization of coarse aggregates associated with D-cracking, Living with Marginal Aggregates, STP597, ASTM, pp.45-58, 1976.

21) D. Stark and P. Klieger：Effect of maximum size of coarse aggregate on D-cracking in concrete pavement, Highway Research Record, No.441, HRB, pp.33-43, 1973.

第４章　プレストレストコンクリート桁のアルカリシリカ反応とコアによる反応性骨材の詳細調査に関する研究

４.１.　まえがき

プレストレストコンクリート（PC）桁はプレストレスによりひび割れを制御し、水セメント比を高くした密実なコンクリートのため耐久性に優れていると考えられていたが、プレテンション方式およびポストテンション方式の PC 桁の ASR が全国で確認されている。そこで、反応性の高い骨材が存在する北陸地方では、この骨材を PC 桁に有効利用するため、ASR 抑制対策として高品質な分級フライアッシュを用いる取り組みがされてきている。さらに、この分級フライアッシュを PC 床版にも適用する取り組みも始まっている。そこで本章では、４.２で実際の構造物の PC 桁に生じた ASR について、岩石学的手法を用いて進行状況の把握および SEM-EDS による劣化予測を行い、促進膨張試験および化学分析試験の結果との対応について考察した[1)]。次に、４.３で反応性の高い常願寺川産の骨材を用いて実物大の PC 桁から採取したコアを用い、促進膨張試験前後での物理的性質と組織観察との関係を考察し、促進膨張試験の問題点を指摘した[2)]。さらに４.４では遅延膨張性の庄川産骨材を使用し、屋外暴露した PC 桁から採取したコンクリートコアの促進膨張試験を行い、骨材の反応性と屋外暴露時点での劣化状況、その後の促進膨張試験結果との対応について考察した。また、遅延膨張性骨材を使用する上での留意点を指摘した。

４.２　PC 桁に生じた ASR の岩石学的観察とその劣化原因の解明

４.２.１　概要

約 30 年が経過した高強度コンクリートを使用したプレテンション方式の PC 桁に、軸方向に延びるひび割れが多数確認された。ASR の発生は細骨材の火山岩に顕著に、粗骨材の変斑れい岩にも中程度に認められた。使用セメントは早強ポルトランドセメントと推測され、AE 剤による微細な気泡は認められず、設計基準強度 50N/mm^2 で作製されたため、かなり密実なコンクリートであった。コンクリート全体のアルカリ総量は 3kg/m^3 程度であり、その大半はセメントに由来すると推測された。ASR による劣化は、主に細骨材の火山岩に含まれる急速膨張性の反応性鉱物に起因し、粗骨材に含まれる微晶質および隠微晶質石英も少量寄与していた。

４.２.２　調査の目的

設計基準強度が 50N/mm^2 で作製された高強度コンクリートの PC 桁(桁高さ 550mm、かぶり 65mm)が沖縄の海沿いの水路に架かる 2 つの橋(間隔約 50m)で供用されて約 30 年が経過した。橋梁 1 の桁の下面および側面には軸方向に延びる多数のひび割れが認められた(Photo.1)。一方、橋梁 2 では軸方向のひび割れが下面および側面に数本認められる程度であった。本論文では、2 橋梁の PC 桁から採取したコンクリートを用いてアルカリシリカ反応（以下、ASR）の調査とし

て、偏光顕微鏡と SEM-EDS による岩石学的観察、および促進膨張試験を行った。また、塩化物イオン濃度測定による海からの飛来塩分の有無、総プロ法によるアルカリ総量の測定も行ない、ひび割れ発生原因の解明を行った。なお、沖縄モノレールが開通（2003 年）する以前には、沖縄で使用される PC 桁は本土（九州）から海上輸送されていた。この PC 桁は筑後川下流の PC 工場で製造されており、細骨材には筑後川の砂が使用されていた。

Photo.1. Cracks observed under the lower surface of bridge 1. (Ando et al., 2017a).

４.２.３　調査方法

（１）調査対象試料

ASR 調査対象試料は、橋梁 1 の右岸側(橋梁 1 右岸)、左岸側(橋梁 1 左岸)からと、橋梁 2 の左岸側(橋梁 2 左岸)の計 3 箇所から、PC 鋼線を切断しないよう PC 桁上面からアスファルトを除去してコンクリートコア（φ50mm×L130mm)を採取した。なお、いずれも橋の両端から 2 列目の桁から採取した。塩化物イオン濃度測定には、橋梁 1 の劣化部(ひび割れのある桁)と健全部(ひび割れのない桁)、および橋梁 2 の劣化部(ひび割れのある桁)の PC 桁下面より採取したドリル粉末試料を用いた。

（２）調査項目

a) 偏光顕微鏡観察

コンクリートコアの切断面において、ASR の発生が認められる骨材を中心に鏡面研磨薄片（25×35mm、厚さ 0.02mm）を作製し、骨材の岩種、アルカリシリカ反応の有無・進行度、ひび割れ等の変状などの偏光顕微鏡観察を行った。ASR の進行段階は、片山の方法[34]に従い、1) 骨材の反応リムの形成 → 2) 骨材周辺のゾル・ゲルの取巻き → 3) 骨材内のひび割れ形成・ゲル充填 → 4) 骨材を取巻くセメントペースト内のひび割れ形成・ゲル充填 → 5) 骨材から離れたセメントペーストの気泡内へのゲルの沈殿、の 5 段階で評価をした。このような薄片によるコンクリート組織の顕微鏡観察の結果に基づき、劣化進行度を 3 段階（軽微・中程度・顕著）で推定した。

b) 促進膨張試験(アルカリ溶液浸漬法)

促進膨張試験（アルカリ溶液浸漬法）は、公益社団法人 日本コンクリート工学会「アルカリ溶液に浸漬したコア試料の ASR による膨張率の測定法(案) (アルカリ溶液浸漬法)」[5]に準拠して実施した。実構造物から採取されたコア試料の判定は、一般には促進養生期間 21 日にて、膨張率 0.1%以上を膨張性あり(有害)、それ未満を膨張性なし(無害)とする[6,7]。

c) 塩化物イオン濃度測定

塩化物イオン濃度測定は、「JIS A 1154　硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法」のうち、塩化物イオン電極を用いた電位差滴定法とした。塩化物イオン量(kg/m^3)は、採取したコアの平均単位容積質量約 2395(kg/m^3)を用いて計算した。

d) 水溶性アルカリ量

コンクリート中の水溶性アルカリの抽出は、総プロ法[8]に準じて行った。ただし、骨材からの溶出アルカリをセメント起源と混同しないように、数値はアルカリの回収率補正は行なわず、生のデータを用いた。

e) 反応生成物の SEM 観察・EDS 定量分析

電子顕微鏡観察(SEM)には偏光顕微鏡で観察を行った鏡面研磨薄片に炭素蒸着したものを用いた。電子顕微鏡観察には日立インストロメント社製(SU5000)を、EDS 定量分析には SEM に付属の OXFORD 社製(X-MAX50)を使用した。測定条件は測定電圧：15kV、ビーム電流：0.76 nA、 測定時間：30 秒、 デッドタイム： 25%とし、SiO_2、 TiO_2、 Al_2O_3、 Fe_2O_3、 MnO、 MgO、 CaO、 Na_2O、 K_2O、 SO_3、 P_2O_5 を定量分析し、100%にノーマライズせずに XPP 補正した値を用いた。

コンクリート中に ASR で生じた ASR ゲルの組成と、エーライト・ビーライトの水和により生じた CSH ゲルの組成を片山の方法[3]に従い、[Ca/Si]-[Ca]/[Na+K]図にプロットした。ASR ゲルの組成線の延長と CSH ゲルの組成線が交錯する ASR の「収斂点」からの ASR ゲルの組成線の隔たりを確認し、ASR がどの程度収束に近づいているかの把握を行った。

４.２.４　調査結果

（１）偏光顕微鏡観察

コアの切断面を Photo. 2 に示し、一部拡大を Photo. 3 に示す。3 試料とも切断面において粗骨材、細骨材に実体顕微鏡下で ASR による膨張ひび割れが多く確認された。鏡面研磨薄片の偏光顕微鏡写真を Photo.4 に、観察の結果を Table 1 に示す。3 試料とも骨材は同一であり、粗骨材はすべて変斑れい岩からなる砕石であった。変斑れい岩は、原岩（斑れい岩）の組織は保存されたまま、構成鉱物の一部が変成鉱物に置き換えられた、一種の変成岩である。細骨材は主に火山岩類(安山岩・安山岩質溶結凝灰岩など)と花崗岩起源の岩片・鉱物片（石英・長石・黒雲母など）とからなる砂であった。細骨材の砂に含まれる安山岩は未変質あるいはごく軽微な変質のも

のが大半である。このような安山岩は、斜長石、輝石、角閃石、不透明鉱物などの斑晶を含み、石基は急冷部でガラス、徐冷部ではクリストバライトおよびトリディマイトを含んでいる。安山岩質溶結凝灰岩は、溶結した火山ガラス片や軽石片からなる基質中に斜長石、輝石、角閃石などの結晶片を含むものである。基質にガラスを多量に含む。また気孔や空隙中にクリストバライトが晶出している粒子もある。

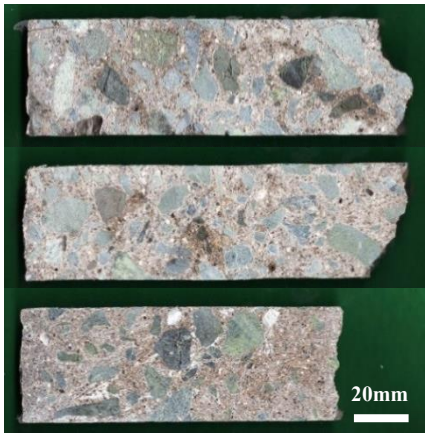


Photo. 2. Pieces of cut concrete surfaces: (a) Right bank of bridge 1. (b) Left bank of bridge 1. (c) Left bank of bridge 2. (Ando et al., 2017a).

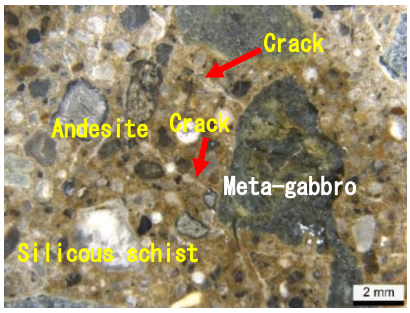


Photo. 3. Magnified image of a cut concrete surface from the left bank of bridge 2. (Ando et al., 2017a).

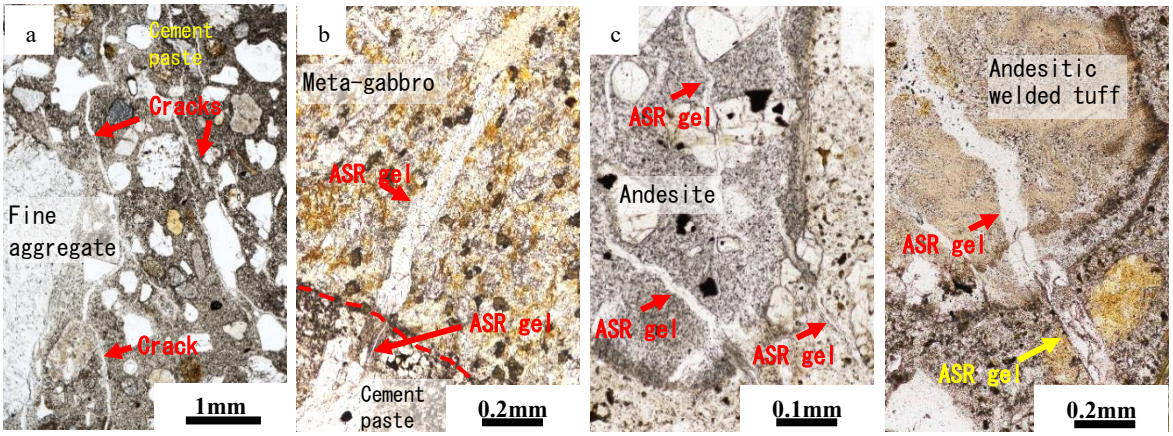


Photo.4. Polarizing microscopy images. (a) cracks in cement paste from the right bank of bridge 1. (b) ASR-occurred crack from meta-gabbro in the left bank of bridge 1. (c) ASR gel-filled cracks from andesite in the left bank of bridge 1. (d) ASR-occurred crack from andesitic welded tuff in the left side of bridge 1. (Ando et al., 2017a).

ASR は細骨材の火山岩類(安山岩・安山岩質溶結凝灰岩など)に顕著に、粗骨材の変斑れい岩に中程度に認められた。反応状況は、橋梁 1 においてコアの軸方向に直交して骨材内部からセメントペーストに向かって膨張ひび割れを生じている状態がかなり認められ、ひび割れを伝ってコンクリート中の気泡に ASR ゲルが沈殿している状態がひび割れの本数に対応し 3 割程度認められ

た。橋梁 2 においては骨材からセメントペーストに進展するひび割れが認められるが、橋梁 1 よりもひび割れは少なく、ひび割れを伝って ASR ゲルが気泡を充填する状態は 1 割程度であった。反応性鉱物は変斑れい岩では微晶質～隠微晶質石英、火山岩類の砂ではクリストバライト・トリディマイト・ガラスであった。これらの観察結果より、橋梁 1 右岸、橋梁 1 左岸とも反応の程度は中程度～顕著で加速期に相当、橋梁 2 左岸は中程度で進展期～加速期に相当すると判断される。なお、3 試料ともセメントペーストに AE 気泡のような微細な気泡は認められず、非 AE コンクリートと考えられる。セメントペーストに高炉スラグ微粉末やフライアッシュは認められないことから、使用セメントはポルトランドセメントであり、このセメント粒子はセメントペースト中に非常に密に認められた。またセメントの特徴としてビーライトが少なく、エーライトがかなり多く認められ、使用セメントは早強ポルトランドセメントと見られる。

Table 1. Evaluation of the progress of ASR based on petrographic examination of concrete in thin section. [1)]

Samples	Rock type			Evaluation progress of alkali-silica reaction					Grade of ASR
				1	2	3	4	5	
				Aggregate	Cement paste	Aggregate	Cement paste		
				Rim	ASR gel	Gel filled crack	Gel filled crack	Gel filled void	
Right bank of bridge 1	Coarse aggregate	Crushed sand	Meta-gabbro	○	○	○	○	○	2
	Fine aggregate	Sand	Andesite	◎	◎	◎	◎	◎	3
			Andesitic welded tuff	◎	◎	◎	◎	○	2～3
			Dacite	○	○	○	○	○	2
			Mafic schist			○	○		2
	General evaluation								2～3
Left bank of bridge 1	Coarse aggregate	Crushed sand	Meta-gabbro	○	○	○	○	○	2
	Fine aggregate	Sand	Andesite	◎	◎	◎	◎	○	2～3
			Andesitic welded tuff	○	○	○	○	○	2
			Dacite	○	○	○	○	○	2
	General evaluation								2～3
Left bank of bridge 2	Coarse	Crushed sand	Meta-gabbro	○	○	○	○	＋	2
	Fine aggregate	Sand	Andesite	◎	◎	○	○	○	2
			Andesitic welded tuff	○	○	○	○	○	2
			Siliceous schist	○	○	○	○		2
	General evaluation								2

Occurrence of ASR：◎ conspicuous； ○ common；＋ rare
Grade of ASR： 3 intense； 2 moderate； 1 weak

（２）促進膨張試験(アルカリ溶液浸漬法)

促進膨張試験（アルカリ溶液浸漬法）結果を Figure 1 に示す。今回試験を行った 3 試料は、促進期間 21 日でいずれも 0.3%以上の膨張量であり有害判定となった。

（3）塩化物イオン濃度測定

コンクリート中の塩化物イオン濃度試験結果を Figure 2 に示す。この結果から、塩化物イオンの浸入は PC 桁下面からひび割れの多い劣化部でも 50mm 程度以内、健全部では 30mm 以内であることがわかった。いずれも表層部の濃度は 2kg/m³ 程度であり、劣化部、健全部ともかぶり 65mm の鉄筋位置で、発錆の管理限界値とされてきた現在では安全側の値[9] 1.2kg/m³ には達していない。なお、上面からの浸入については、今回試験を行なっていないため不明である。

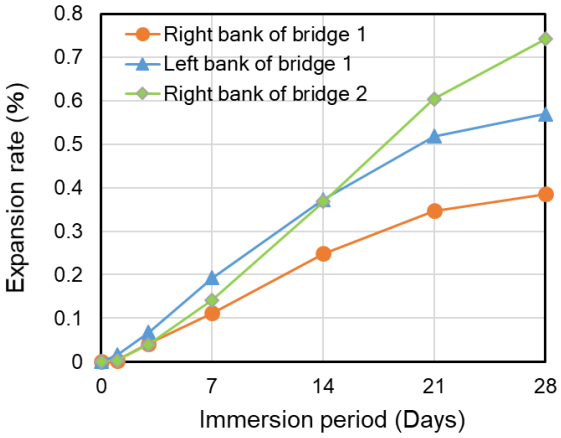


Figure 1. The results based on the accelerated expansion test or the alkali-immersion test (Ando et al., 2017a).

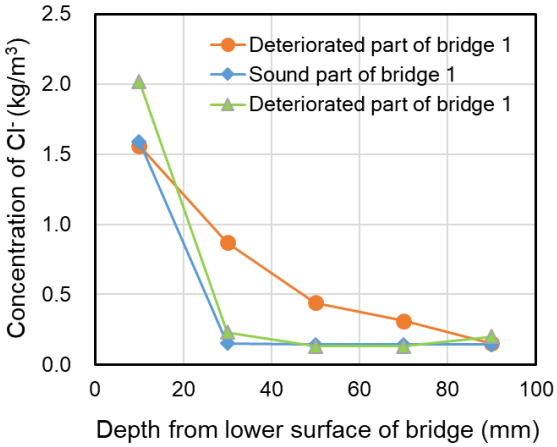


Figure 2. The results based on the concentration of Cl^- test (Ando et al., 2017a).

（4）水溶性アルカリ量

総プロ法による水溶性アルカリ量の測定結果を Table 2 に示す。3 試料ともアルカリ総量は約 3kg/m³ 程度であった。コンクリートのアルカリ総量規制値にほぼ達している。

Table 2. Alkali budgets in concrete[1)]

	Water-solble alkali (mass%)			Alkali budgets* (kg/m³)
	Na_2O	K_2O	$Na_2Oeq.$	
Right bank of bridge 1	0.086	0.060	0.125	2.99
Left bank of bridge 1	0.090	0.068	0.135	3.23
Left bank of bridge 2	0.090	0.066	0.133	3.19

＊ A mass per volume of 2395kg/m³ was used to calculate the alkali budgets.

（5）ASR ゲルと CSH ゲルの組成

Figure 3 に 3 試料の ASR ゲルの組成と、エーライト・ビーライトの水和により生じた CSH ゲルの組成を[Ca/Si]-[Ca]/[Na+K]でプロットした。ASR ゲルの組成は 1 試料に付き、骨材からセ

メントペーストに進展するひび割れ数本を 10～30μm間隔で測定した。ASR ゲルとセメント粒子の BSI を Photo.5 に示す。骨材中のひび割れを充たす ASR ゲルの脈のなかで、セメントペーストに近い部分では非晶質の ASR ゲルが認められ、骨材の奥ではロゼット状に結晶化した ASR ゲルが認められた。Figure 3 でロゼット状の ASR ゲルの組成は 1 本の組成線の左端を占めており、[Ca/Si] 比が 0.3 以下、[Ca]/[Na+K]比が 1 程度である。非晶質な ASR ゲルはアルカリ含有量が高いものから、カルシウムの含有量が増加して、アルカリの低いものまであり、組成の範囲は広い。非晶質な ASR ゲルでは 橋梁 1 右岸で[Ca/Si] ＝0.3～1.4、[Ca]/[Na+K]＝0.8～30、橋梁 1 左岸で[Ca/Si] ＝0.3～1.5、[Ca]/[Na+K]＝0.6～60、橋梁 2 左岸が[Ca/Si] ＝0.4～1.2、[Ca]/[Na+K]＝2～40 であった。CSH ゲルの組成分析において、橋梁 1 左岸の未水和のエーライトは分析できなかった。未水和のビーライトは [Ca/Si] =2.1 程度・[Ca]/[Na+K]=50 程度、未水和のエーライトは [Ca/Si] =3.0 程度・[Ca]/[Na+K]=150 程度である。これらが水和して CSH ゲルに変化すると、アルカリ（Na、 K）を放出するとともにカルシウムを溶脱し、本試料では Ca/Si=1.5 程度、[Ca]/[Na+K]=100-200 程度に収斂することが分かる。なお、3 試料とも ASR ゲルの組成線は、収斂点には達していなかった。

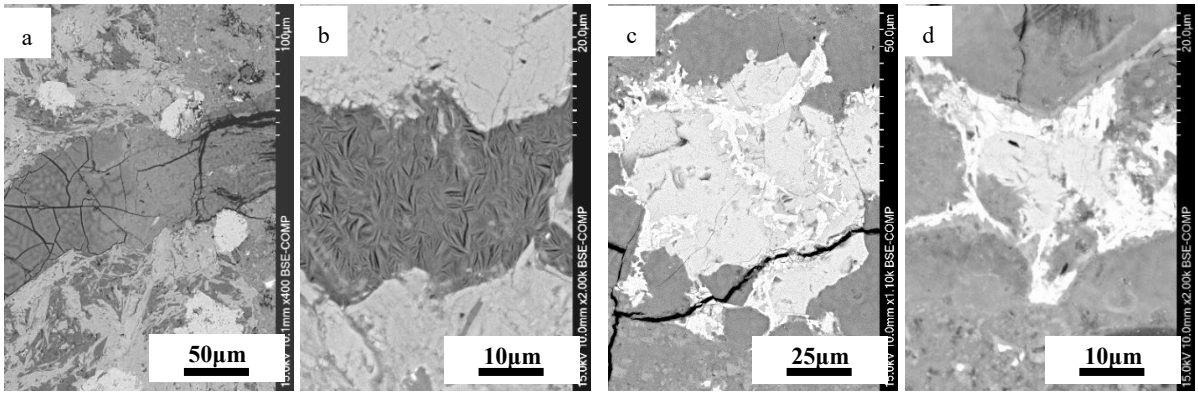


Photo.5. BEI images of concrete from the right bank of bridge 1. (a) Amorphous ASR gel, (b) crystalized rosette-like ASR gel, (c) unhydrated alite and hydrates, (d) unhydrated belite and hydrates. (Ando et al., 2017a).

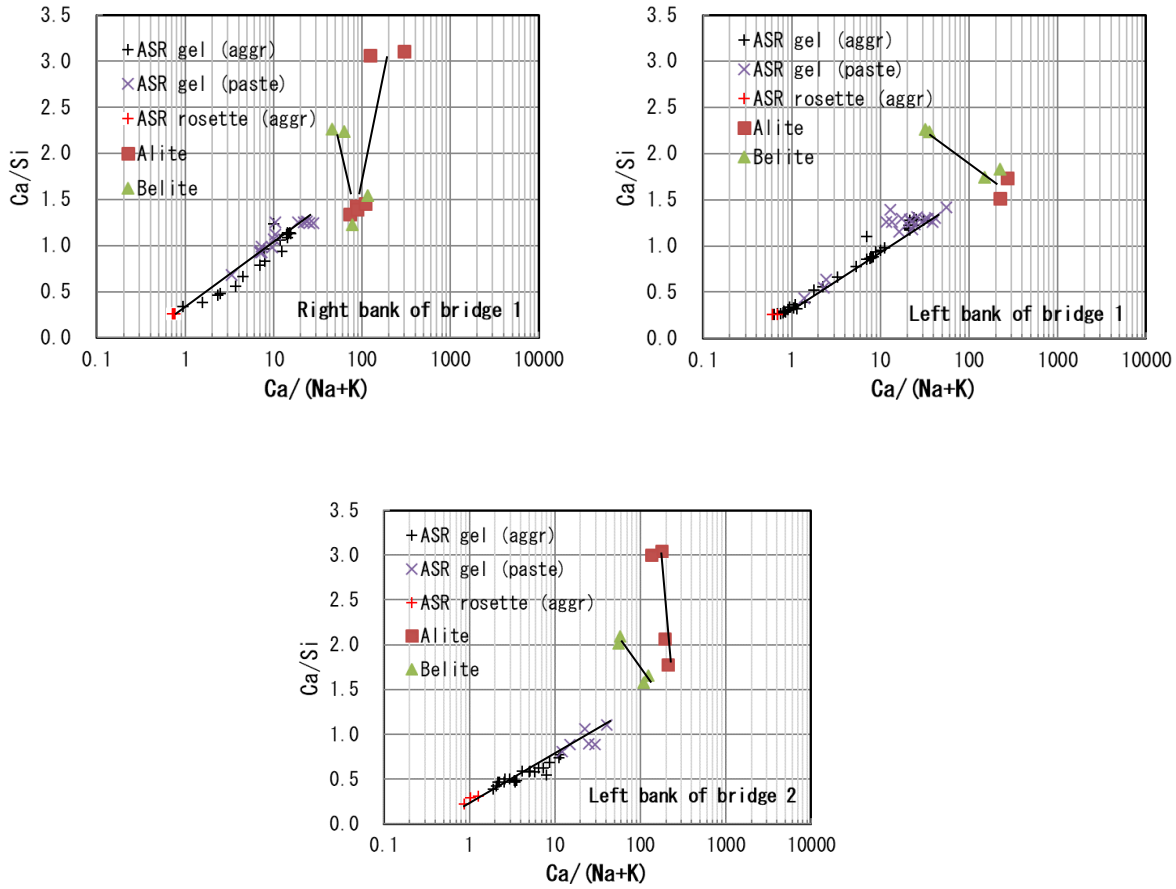


Figure 3. The calculated ratios of [Ca/Si] per [Ca]/[Na+K] (Ando et al., 2017a).

４.２.５　考察

（１）反応性鉱物

一般に、反応性鉱物の中で、クリストバライト・トリディマイトは反応性が高く急速膨張性の鉱物、微晶質～隠微晶質石英は遅延膨張性の鉱物とされており、ガラスはその中間である[10]。今回、3 試料ともにほぼ同様の骨材が使用されており、細骨材の火山岩類に急速膨張性の反応性鉱物を、粗骨材の変斑れい岩に遅延膨張性の反応性鉱物を含んでいた。変斑れい岩は、本来 ASR 反応性を有するものは少ないが、今回の試料中には岩石の二次的な変質作用により生成した微晶質～隠微晶質石英を含む。

（２）アルカリの由来

水溶性アルカリ量の分析結果から、コンクリートのアルカリ総量は 3 試料とも総量規制の 3.0kg/m^3 にほぼ達している。そこで、アルカリ総量に対し、セメント由来のアルカリがどのくらい寄与しているか、「3.5」で分析したコンクリート中に残存する未水和セメント粒子（エーライト・ビーライト・アルミネート・フェライト）の EDS 定量分析値から最小アルカリ量を求め、クリンカーの最小アルカリ量[3,7]を推定した結果を Table 3 に示す。これはクリンカー中の水溶性ア

ルカリ（主に硫酸アルカリに由来）を除外した数値である。なお、本試料に使用されたセメントは早強ポルトランドセメントとして計算を行った[11]。

Table 3. The results of the EDS quantification on alkali in unhydrated cement（mass%）[1]

Samples		Na_2O	K_2O	Na_2O^*	K_2O^*
Right bank of bridge 1	Alite	0.10	0.04	0.13	0.03
		0.28	0.06		
	Belite	0.43	0.19	0.07	0.04
		0.53	0.34		
	Aluminate	2.25	0.66	0.19	0.05
		2.04	0.42		
	Ferrite	0.27	0.01	0.02	0.00
		0.13	0.06		
				0.41	0.12
	Minimum alkali budgets (%)			0.49	
Left bank of bridge 2	Alite	0.20	0.03	0.16	0.02
		0.27	0.03		
	Belite	0.33	0.39	0.05	0.05
		0.37	0.32		
	Aluminate	2.73	0.81	0.21	0.05
		2.04	0.31		
	Ferrite	0.22	0.11	0.02	0.01
		0.33	0.09		
				0.45	0.13
	Minimum alkali budgets (%)			0.53	

The Alkali budgets of each sample was calculated by using 65% of alite, 14％ of belite, 9％ of aluminate and 8％ of ferrite [9] as early strength Portland Cement. Minimum alkali budgets＝Na_2O^*+0.658×K_2O^*

使用セメント中のクリンカー部分の最小アルカリ量（$Na_2Oeq.$)は、橋梁 1 右岸で 0.49%、橋梁 2 左岸で 0.53%と推定された。使用されたセメントのクリンカー中の水溶性の硫酸アルカリを、Table 3 で推定した最小アルカリに補正(2 割増し)を行うと [7]、セメント中の全アルカリ量($Na_2Oeq.$)は、橋梁 1 右岸で 0.59%、橋梁 2 左岸で 0.64%程度と推定される。本 PC 桁は設計基準強度が 50N/mm^2 で作製されていることから、単位セメント量は圧縮強度 50N/mm^2 程度の一般的な PC 製品の範囲にある 450kg/m^3 と仮定した[12]。コンクリート中のセメント由来のアルカリ量は橋梁 1 右岸が 2.66 kg/m^3、橋梁 2 左岸が 2.88kg/m^3 となる。

総プロ法の結果と EDS によるコンクリート中のセメント由来のアルカリ量を比較すると、コンクリートの水溶性アルカリの大半はセメント由来であると推察される。コンクリートのアルカリ総量に対し、セメント由来のアルカリだけでは 0.3kg/m^3 程度アルカリが不足する分は、粗骨

材や細骨材に含まれる長石などからの溶出アルカリ、海水によるアルカリの供給、硫酸アルカリなどの仮定の誤差が寄与した可能性が考えられる。

（３）ASR の進行状況

一般に、ASR ゲルは組成がアルカリに富むもの（Figure 3 の左側に位置する）ほど膨張性があるが、反応の進行に伴い、ゲル内のアルカリがセメントペーストのカルシウムと交換して、CSH ゲルの組成に近づいていく。ASR ゲルの膨張性は、カルシウムに富むにつれて低下し、「収斂点」に達し CSH ゲルの組成に至ると消失する [3,4]。Figure 3 で、橋梁 1 の右岸、左岸とも、アルカリに富む左端から ASR ゲルの組成線が延びているが、収斂点には達していない。橋梁 2 左岸の組成線もアルカリに富む左端から延びているが、橋梁 1 左岸、橋梁 1 右岸の 2 試料よりも組成線は収斂点までの隔たりがやや大きい。偏光顕微鏡による組織観察の結果でも、橋梁 1 は右岸、左岸とも ASR の進行段階は加速期で、劣化の程度は中程度～顕著、橋梁 2 左岸は、ASR の進行段階は進展期～加速期で、劣化の程度は中程度と評価されることから、ゲルの EDS 分析の結果と一致する。

（４）膨張試験結果との相関性

3 試料とも骨材およびセメントは同一のものが使用されていると見られ、偏光顕微鏡観察による反応程度の差は、主に使用された環境の水がかりや日照の違いなどの影響によるものと考えられる。膨張試験結果は、最も ASR が進行していた橋梁 1 右岸で膨張量が少なく、最も反応の程度が低い橋梁 2 左岸では、膨張量が大きいことから、この膨張量はさらにアルカリが供給された場合の膨張余力を示していると考えられる。

４.２.６　まとめ

沖縄のプレテンション式 PC 桁に生じた ASR の特徴について、岩石学的手法を用いて劣化状況の把握、進行予測を行い、さらに促進膨張試験および化学分析試験を行った結果、以下の結論が得られた。

（１）高強度 PC 桁には、粗骨材に変斑れい岩の砕石が使用され、細骨材には火山岩類(安山岩・安山岩質溶結凝灰岩など)と花崗岩起源の岩片・鉱物片からなる砂が使用されていた。

（２）ASR は粗骨材の変斑れい岩と細骨材の安山岩にセメントペーストに進展したひび割れが頻繁に認められた。

（３）偏光顕微鏡観察の結果、ASR は橋梁 1 右岸、橋梁 1 左岸とも ASR は中程度～顕著で加速期に相当、橋梁 2 左岸は中程度で進展期～加速期に相当するものであった。この観察結果は、ゲルの組成分析による ASR の進行予測と調和していた。

（４）コンクリートのアルカリ総量は 3.0～3.2kg/m^3 であり、十分に ASR を生じるアルカリが含まれていた。この中でセメントに由来するアルカリ総量の推定値が 2.7～2.9kg/m^3 で、その殆どを占めていた。残りの 0.3 kg/m^3 程度は、骨材の長石などからのアルカリの溶出、

海水によるアルカリの供給、硫酸アルカリなどの仮定の誤差が影響していると考えられた。

（５）ASR による劣化の原因は、細骨材の火山岩類に含まれる反応性の高いクリストバライト・トリディマイト・ガラスが主要なものであるが、粗骨材の変斑れい岩に含まれる微晶質～隠微晶質石英も反応に寄与していた。

４．３　フライアッシュを添加した実物大 PC 桁から採取したコアによる ASR 劣化度診断

４．３．１　概要

反応性骨材を使用し、アルカリを添加したフライアッシュ混入の有無による 2 種類の PC 桁を作製し、屋外暴露試験を行なった。さらに暴露後の PC 桁からコアを採取して、促進膨張試験(促進環境は ASTM C 1260)を行なった。その結果、屋外暴露の段階ではフライアッシュは ASR を充分に抑制したが、その後の促進膨張試験では顕著な ASR を生じた。偏光顕微鏡観察の結果、アルカリが内在する状態の暴露試験ではフライアッシュは ASR を十分に抑制したが、このときに生じた微細なひび割れから 1N・NaOH 溶液が浸入し、外来アルカリに対する組織緻密化による浸透抑制効果が得られず、フライアッシュを添加していない供試体と膨張率に差は認められなかった。しかし、フライアッシュを使用した試験体は組織が非常に緻密であるため、膨張ひび割れは微細なひび割れに抑えられおり、超音波伝播速度にその差異が反映されていることが、岩石・鉱物学的手法から検証された。

４．３．２　調査の目的

アルカリシリカ反応（ASR）抑制対策として、(1) コンクリートのアルカリ総量を 3kg/m^3 以下にする、(2) 化学法またはモルタルバー法で「無害」とされた骨材を使用する、(3) 混合セメントを使用する、の３つの対策のうち、少なくとも一つを選択することが基本とされている。北陸地方には急速膨張性の ASR 反応性鉱物であるクリストバライトやオパールなどを含有する安山岩を含む極めて反応性の高い骨材が多量に存在する。これを有効利用するため、ASR 抑制対策として、高品質な分級フライアッシュを用いる取り組みが多くされてきている。さらに、この分級フライアッシュを、これまで混合セメントの使用が容易ではないとされていた PC 桁や PC 床版にも適用する取り組みも始まっている。

PC 桁は一般に、橋軸方向の拘束が強く、橋軸方向と、軸直角方向とで圧縮強度、静弾性係数などの工学的性質が異なることが指摘されている。また、ひび割れも橋軸方向に平行に多く発生する。しかし、実際の PC 桁ではコアの採取は側面からしか行なえない上に、採取が困難な場合も多い。さらに、コア採取は構造物の性能を低下させる危険性を伴う。

これまでに PC 桁の ASR に及ぼすフライアッシュの抑制効果の研究の一環として、反応性骨材を用いて、フライアッシュ混入有無による実物大の PC 桁を作製し、拘束方向の違いによる膨張率を測定した [1,2]。さらに、実際に軸方向、軸直角方向からコアを採取し、圧縮強度、静弾性

係数、超音波伝播速度を測定し、軸方向の値が大きいことを確認した。また 1N・NaOH 溶液浸漬試験による促進膨張試験（促進期間 28 日）を実施し、フライアッシュは膨張率を低減させていることが確認された[13)]。

本研究では、さらに過酷な条件においてもフライアッシュの抑制効果が継続するのかを検証するため、長期の促進膨張試験を実施した。促進膨張試験後のコアで ASR の偏光顕微鏡観察を行い、超音波伝播速度も測定した。超音波伝播速度は、構造物の維持管理の観点から、コンクリートの力学的性質の中でもコンクリートを破壊せずに物性値が得られるという利点がある。また、促進膨張試験前後でのひび割れと超音波伝播速度との関係を検証した。

４．３．３　実験概要

（１）　形状と暴露条件

PC 桁（JIS A 5373-AS09 桁）の形状および寸法を Figure 4 に示す。桁長さは 9600 mm、断面は上縁幅 640mm、下縁幅は 700mm、高さは 450mm である。PC 鋼材は 1S12.7 を上縁側に 4 本、下縁側に 12 本をそれぞれ配置している。配筋はスターラップとして SD295A-D10 を 200mm 間隔で配置している。PC 桁は、打設後に 50℃で蒸気養生を実施し、打設後 14 時間経過後に、プレテンション方式にてプレストレス（導入直後の PC 鋼材の応力：1271 N/mm^2）を導入した。その後、約 1 週間屋内にて湿潤養生を実施した。初期養生終了後、金沢大学の構内の日当たりの良い場所に約 1 年間半、屋外暴露した [13,14)]。

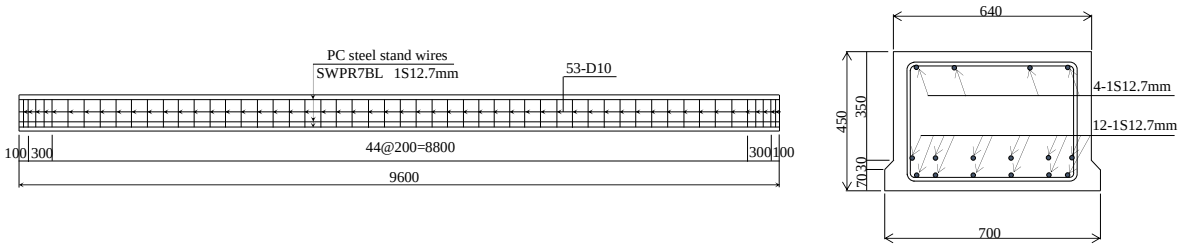


Figure 4. Shape and size of PC beam
(Sugiura et al., 2017, Fukada et al., 2017).

（２）　使用材料および配合

PC 桁のコンクリートの配合を Table 4 に示す。コンクリートの設計基準強度は 50N/mm^2 であり、早強ポルトランドセメント単味（H 試験体）とフライアッシュを 15%内割りで混入（FA 試験体）したものとの 2 種類の PC 桁を作製した。使用セメントは早強ポルトランドセメント（T 社製、密度：3.14g/cm^3、比表面積：4510cm^2/g）であり、フライアッシュ（七尾大田石炭火力発電所産、密度：2.43g/cm^3、比表面積： 4500cm^2/g、強熱減量値：2.0%）は分級されたものを使用した。

Table 4. Mix proportions of concrete[13,14]

Proportions name	W/B (%)	s/a (%)	Unit quantity (kg/m³)						SP (B×%)	AE (B×%)
			W	C	FA	S	G	NaCl		
H	38.7	46.3	150	388	－	822	955	25.5	1.00	0.006
FA	34.8	44.6	150	366	65	770	955	25.5	1.20	0.02

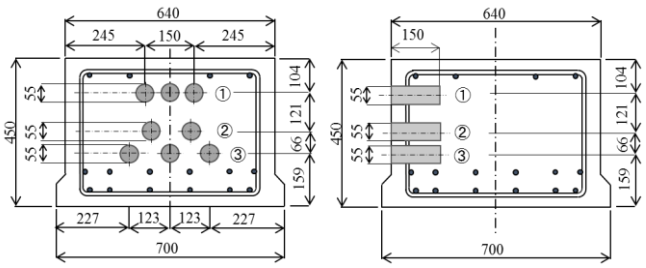
PC 桁に使用した反応性骨材を Table 5 に示す。細骨材、粗骨材ともに ASR 反応性の岩種である安山岩が約 30%含まれており、ASR 反応性鉱物はクリストバライト、トリディマイト、ガラスおよびオパールである。この安山岩の含有率は、ほぼペシマム値を示す[15]。ASR による膨張を早期に発生させる目的で、コンクリートにはアルカリ（NaCl）を等価 Na_2O 量で 13 kg/m³ 添加した。なお、セメントおよびフライアッシュのアルカリ量は考慮していない。

Table 5. Reactive aggregate used for PC beam[13,14]

	Fine aggregate	Coarse aggregate
Type	Gravel (25mm)	Sand
Source	Joganji River	
Density in saturated surface-dry condition (g/cm³)	2.61	
Chemical method (JIS A 1145)	「Not Innocuous」	
Mortal-bar method (JIS A 1146)	「Not Innocuous」	

（３）　コンクリートコア採取箇所

PC 桁は暴露試験後に行なった載荷試験後 [14]にワイヤソーにより、各桁を 3150mm＋3300mm＋3150mm の 3 等分に切断した。その切断面と側面より促進膨張試験用のコンクリートコア（直径：55mm、長さ：110mm）を採取した。PC 桁のコア採取の位置を Figure 5.に示す。



(a) Axial direction　　(b) Axial-orthogonal direction

Figure 5. Core sampling locations from PC beam. ① Upper part ② Expansion test peace ③ Lower part. (Sugiura et al., 2017, Fukada et al., 2017).

（４）　試験方法

a）PC 桁の膨張率と超音波伝播速度の測定

PC 桁を約 1 年半暴露し、コンクリートの膨張量を計測した。コンクリートの膨張量は、PC 桁の桁端から 2400mm の位置で桁高さの中央において側面の橋軸方向および軸直角方向にて計測した。計測は、測定位置に貼り付けたゲージチップ間（基長：100mm)の変化により行なった。超音波伝播速度の計測は、膨張量の計測位置とほぼ同じ位置で、桁断面を挟む軸直角方向で実施した[13)]。

b）コアの促進膨張試験

PC 桁軸方向と、軸直角方向からそれぞれ 2 本づつ「４.２.３」に示した方法でコア（φ55mm）を採取し、アルカリ溶液浸漬法（促進環境は ASTM C 1260 に準じて 80℃、1N・NaOH 溶液浸漬）を実施した[13)]。浸漬は 91 日まで行なった。

c）促進膨張試験前後でのコアの超音波伝播速度

促進膨張試験前後のコアの力学的特性として超音波伝播速度を測定した。超音波伝播速度はコアの軸方向に発信子・受信子を配置し、両センサー間の超音波パルスの伝播時間を測定し算出した。

d）促進膨張試験前後の内部組織の観察

促進膨張試験前後のコア試料から 25×25mm 程度のチップを切り出した後、厚さ 0.02mm 程度の鏡面研磨薄片を作製し、骨材の反応状況と微細ひび割れの発生状況を偏光顕微鏡下で観察した。また、促進膨張試験後の H 試験体および FA 試験体の各一本をコア軸方向に切断し、切断面に蛍光樹脂を含浸・硬化したのち発光させ、マクロ的なひび割れの発生状況を観察した。

e）骨材周囲とセメントペーストの観察

促進膨張試験実施後の骨材界面と周囲のセメントペーストを中心に、偏光顕微鏡観察と電子顕微鏡観察を行った。電子顕微鏡の観察試料には偏光顕微鏡観察に用いた鏡面研磨薄片に炭素蒸着を行なったものを使用した。

４.３.４　試験結果

（１）　PC 桁の膨張率と超音波伝播速度

PC 桁の外観のひび割れは､H 試験体では暴露開始一ヶ月で上面に橋軸方向のひび割れが入り、1 年半後にはひび割れ本数および長さともに増加した。一方、FA 試験体は 1 年半後においても軽微なヘアークラックが観察される程度であった[13)]。

Figure 6 に PC 桁の暴露試験 1 年間半の H 試験体および FA 試験体の側面における膨張率を示す。H 試験体では橋軸方向はプレストレスにより膨張は低減されているが、拘束の弱い軸直角方向には 0.4%の膨張を示した。FA 試験体では、橋軸方向、軸直角方向ともに膨張が発生しなかった。PC 桁の軸直角方向で測定した超音波伝播速度を Figure 7 に示す。屋外暴露期間中に、H

試験体は膨張率の増加に対応して超音波伝播速度が大きく低下している。FA 試験体では膨張率は十分抑制されているが、超音波伝播速度はやや低下が認められた。

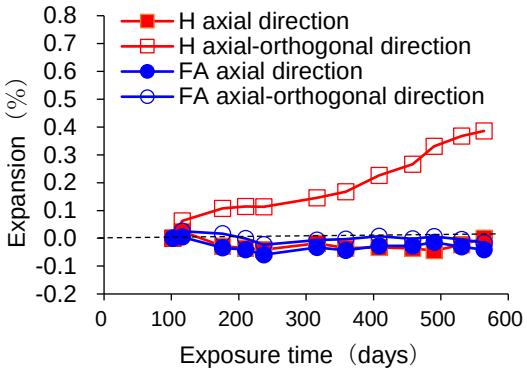


Figure 6. Expansion behaviors at the side of PC beam (adapted from Sugiura et al., 2017).

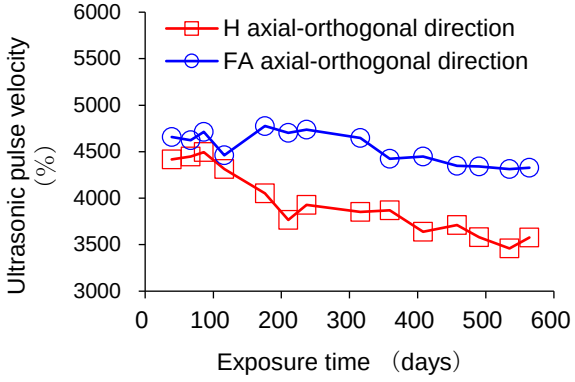


Figure 7. Ultrasonic pulse velocity at the side of PC beam (Ando et al., 2017b).

（２）　コアの促進膨張試験結果

1 年間半の屋外暴露後の PC 桁から採取したコアの促進膨張試験による膨張率の経時変化を Figure 7 に示す。H 試験体、FA 試験体とも促進期間 7 日には軸直角方向で 0.5%を超え、軸方向においても 0.4%を超える膨張を生じ、Katayama[7]の 21 日で 0.1%以上で有害の判定を優に超える結果となった。なお、試験 50 日以降では、両方向とも H 試験体と FA 試験体の膨張率の差はなくなり、橋軸方向、橋軸直角方向での差が明瞭となった。

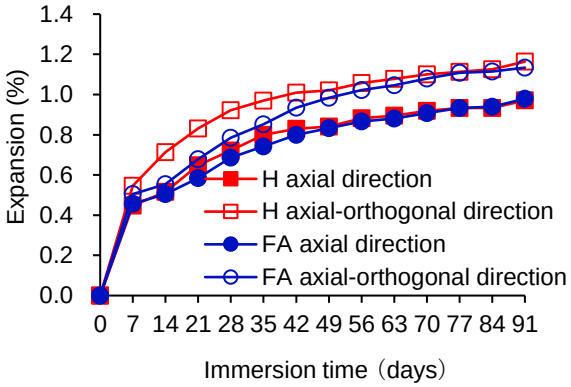


Figure 7. Expansion behaviors of core samples in expansion test (Ando et al., 2017b).

（３）　促進膨張試験前後でのコアの超音波伝播速度

促進膨張試験前後での超音波伝播速度を Table 6 に示す。促進膨張試験前の超音波伝播速度は、全般に FA 試験体の計測値が H 試験体よりも大きい。また、促進膨張試験結果と同様に、超音波

伝播速度も PC 鋼材の拘束による効果が軸方向に見られ、同一断面でも鋼材が多く配置されている下部にその影響が強く見られた。促進膨張試験の最終的な膨張率に H 試験体と FA 試験体の差は見られなかったが、超音波伝播速度では、FA 試験体の計測値が H 試験体よりも大きく、違いが認められた。また両方向とも、PC 桁での計測値よりも 1 割程度高い値であった。

Table 6. Ultrasonic pulse velocity of core sample (m/s) [2)]

	Direction	Before immersion test			After immersion test(n=2)
		Part Av. (n=3)		Direction Av.(n=6)	
H	Axial direction	upper	4130	4150	3980
		lower	4170		
	Axial-orthogonal direction	upper	3820	3860	3800
		lower	3900		
FA	Axial direction	upper	4770	4790	4100
		lower	4800		
	Axial-orthogonal direction	upper	4620	4700	4170
		lower	4780		

（４）　促進膨張試験前後の内部組織の観察

1 年半屋外暴露した PC 桁から採取したコア（促進膨張試験前）の偏光顕微鏡写真を Photo.6 に示す。H 試験体では粗骨材、細骨材とも安山岩から進展したひび割れ（幅 0.02mm 程度）が多く認められたが、FA 試験体では、ごく一部の安山岩から微細なひび割れ（幅 0.01mm 以下）が進展している程度であった [13)]。

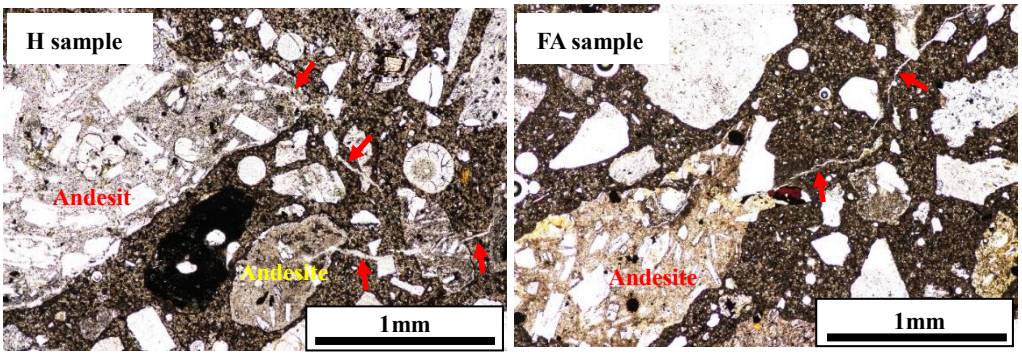


Photo.6. Polarizing microscopy of ASR before ASTM 1260 test
Arrows: crack extended from andesite (Ando et al., 2017b).

促進膨張試験後のコアに生じた ASR の偏光顕微鏡写真を Photo.7 に示す。膨張試験後の H 試験体および FA 試験体には、いずれも粗骨材と細骨材の安山岩に ASR による膨張ひび割れ(幅 0.02mm 程度)が顕著に認められた。さらに安山岩以外に、本来は ASR 反応性を示さない花崗岩質岩においても、ASR による膨張ひび割れが確認された。Katayama(2012)[4)]に従い ASR を判定した結果を、Table 7 に示す。両試料とも膨張試験後の ASR は顕著であった。

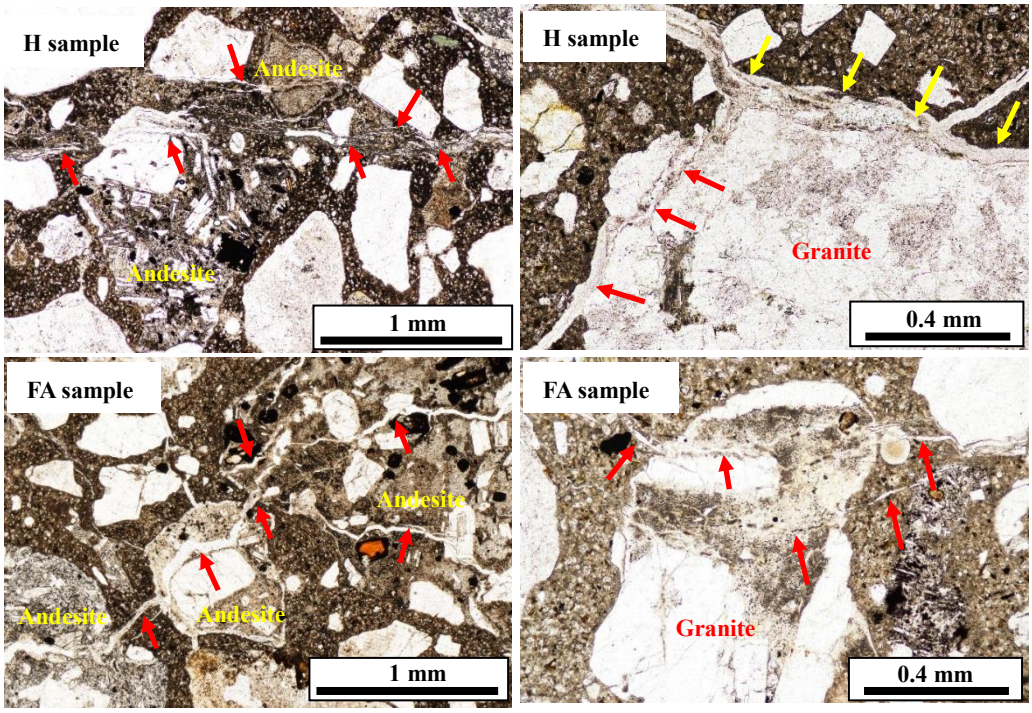


Photo.7. Polarizing microscopy of ASR of concrete after ASTM 1260 test.
Red arrow: crack extended from andesite, Yellow arrow: wide crack going through aggregate-cement paste boundary (Ando et al., 2017b).

Table 7. Petrographic evaluation of the progress of ASR of concrete in thin section[2,4)]

	Sample	Aggregate		Progress of ASR →					Grade of ASR	General evaluation
				Aggregate			Cement paste			
		Type	Rock type	Rim	Gel	Crack-filling gel		Void-filling gel	Petro-graphy	
Before expansion test	H	gravel	andesite	x	x	x	x		2	2-3
		sand	andesite	xx	xx	xx	xx	x	2-3	
	FA	sand	andesite	x	x	(x)	(x)		1-2	1-2
After expansion test	H	gravel	andesite	x	x	x	x	x	3	3
			Granite		x	x	x	x	2-3	
		sand	andesite	xx	xx	xx	xx	xx	3	
			Granite		x	x	x	x	2-3	
	FA	gravel	andesite	x	x	x	x	x	3	3
			Granite		x	x	x	x	2-3	
		sand	andesite	xx	xx	xx	xx	xx	3	
			Granite		x	x	x	(x)	2	

Occurrence of ASR: xx conspicuous, x common, (x) rare,
Grade of ASR: 3 intense, 2 moderate, 1 weak

コア切断面を蛍光樹脂で含浸・硬化後、発光させた観察結果を Photo.8 に示す。H 試験体では、花崗岩質岩とセメントペースト界面を通る幅の広いひび割れが多く認められた。

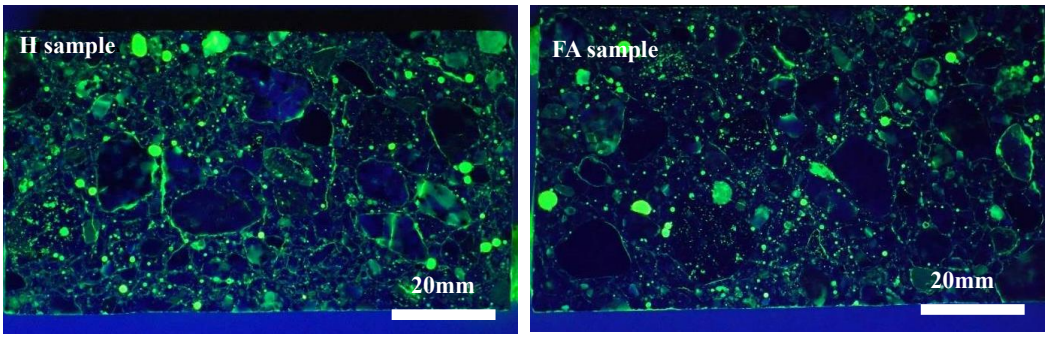


Photo. 8. Cracks on the core cut surface filled with fluorescent resin (Ando et al., 2017b).

（５）　骨材周囲とセメントペーストの観察

促進膨張試験後の骨材周辺のセメントペーストの偏光顕微鏡写真を Photo.9 に、電子顕微鏡観察による反射電子像を Photo.10 に示す。H 試験体の骨材とセメントペーストの界面には、ポルトランダイト（CH）が多く生成していた。また、セメントペースト中にも空隙に生じたポルトランダイトが多く観察された。一方、FA 試験体では、骨材とセメントペーストがよく密着しており、C-S-H もフライアッシュのポゾラン効果により非常に密実であった。フライアッシュの水和は非常によく進行しており、電子顕微鏡下においては、未水和のフライアッシュが少量確認される程度であった。

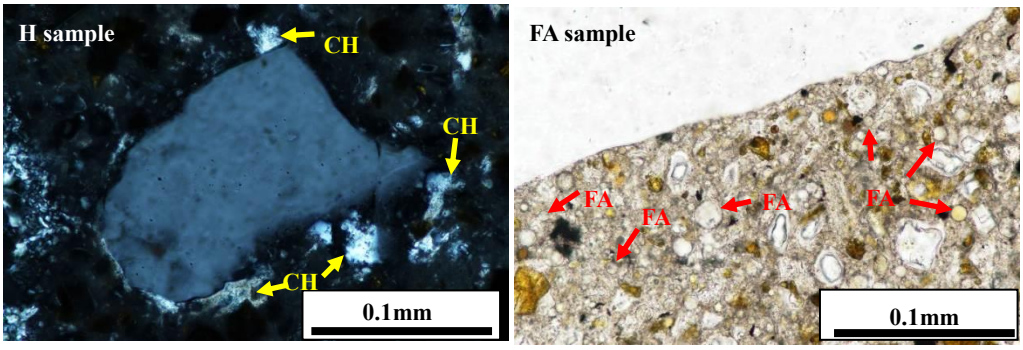


Photo. 9. Polarizing microscopy of cement paste of concrete after ASTM 1260 test (Ando et al., 2017b).

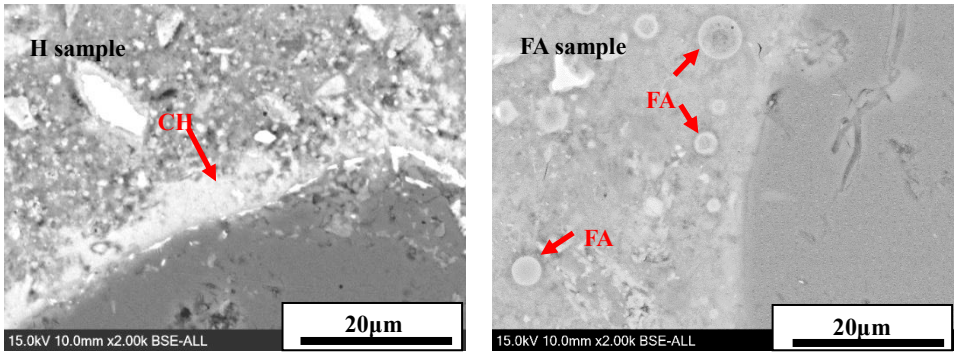


Photo. 10. BSE of boundary between aggregate and cement paste (Ando et al., 2017b).

４．３．５　考察

（１）　フライアッシュの ASR 抑制効果

フライアッシュを混入し、アルカリを添加し屋外暴露試験を行なった状態では、ASR によるひび割れはごく微細であり、ASR の抑制効果が十分に認められた。しかし、屋外暴露後の PC 桁から採取したコアをアルカリに浸漬した促進膨張試験の結果、フライアッシュによる抑制効果は充分ではなかった原因を考察する。

フライアッシュの ASR 抑制効果の要因として、i）フライアッシュのセメント置換によるセメントからもたらされるアルカリの希釈効果[16]、ii）フライアッシュのポゾラン反応の過程で生成した低 Ca/Si 比の C-S-H のアルカリイオン吸着による、細孔溶液の pH 低減作用[17]、iii）ポゾラン反応に伴う組織の緻密化による外来のアルカリ溶液の浸透抑制効果[18]、が挙げられる。

PC 桁の暴露試験は、アルカリ内在型で ii）の効果が大きく、これに対し、使用した分級フライアッシュは極めて有効であることが確認されている[19,20]。このため、FA 試験体ではひび割れが少なく膨張が十分に抑制されていたと考えられる。しかし、この時点の試料を偏光顕微鏡観察した結果、充分に ASR が抑制されているが、Photo. 6 の右側に示すように、ごく微細な ASR によるひび割れが確認された。一方、アルカリ外来型試験ではフライアッシュの効果として、iii）の効果が最も重要となるが、このような状態の試料をアルカリ溶液に浸漬させた場合は、この効果が得られず、微細なひび割れから内部にアルカリが浸透し、ASR を抑制できなかったと推察される。

ASR が発生しない細孔溶液中の限界 OH^-濃度は、安山岩骨材に対して 0.25mol/l[18,21]とされている。NaCl が混入する場合、フリーデル氏塩が生成し、その際に乖離した Na^+イオンと CH との反応により細孔溶液の OH^-イオンが上昇するため、ASR が促進される [11,22]。本試験における内在アルカリの状態では、この NaCl に起因する細孔溶液の OH^-濃度の上昇を、フライアッシュの効果により限界 OH^-濃度以下に抑えていたものと推察される。しかし、その後にひび割

れから限界 OH^-濃度を超えるアルカリ溶液（1N・NaOH）が浸漬したため、ASR を促進初期に生じたと考えられる。

（２）　コアの促進膨張試験評価の課題

今回、屋外暴露試験で殆ど膨張を生じなかった FA 試験体に対して、そこから採取したコアにアルカリ溶液浸漬法を行なった結果、促進膨張試験の初期に顕著な膨張が確認された。したがって、屋外の環境で起こっていた結果と、促進膨張試験の結果が矛盾していた。なお、アルカリを内在させて暴露試験を行なった後、さらに、91 日間まで浸漬させた本試験は、ASR 反応性鉱物とはみなされない粗粒石英を含む花崗岩質岩までも反応する過酷な試験条件であった。花崗岩質岩が反応するこのような促進条件は、屋外で起こりうる ASR とはかなり乖離しており、現実的ではない。なお、今回 H 試験体と FA 試験体はともに膨張率が 1 %程度で、差が殆ど認められないが、いずれも ASR 反応性鉱物がかなり消費され生成する ASR ゲルが減少した、あるいは ASR ゲルを生成してもひび割れ内に流れ込み、骨材内でひび割れを生じなくなったためなどが考えられる。

（３）　超音波伝播速度と微細組織の関係

促進膨張試験を 91 日間行なった結果、H 試験体と FA 試験体の膨張率に差が認められなかったが、超音波伝播速度では差が認められた。そこで、組織観察における内部欠陥である微細ひび割れを指標として、超音波伝播速度との関係を調べた。ひび割れの数値化には、ひび割れ長さ密度を用いた。ここでは偏光顕微鏡下での微細組織の観察として、薄片の面積に対するひび割れ幅 0.01mm 以上のひび割れ総長さを求め、ひび割れ長さ密度とした。

ひび割れ長さ密度と超音波伝播速度との関係を Figure 8 に示す。促進膨張試験前の軸方向と軸直角方向においては、コンクリートの拘束方向の影響が大きいと見られ、ひび割れ長さ密度と超音波伝播速度に相関は認められなかった。一方、促進膨張試験前後の軸方向のデータで比較すると、促進膨張試験後にひび割れ長さ密度が増加すると、超音波伝播速度は低下した。促進膨張試験後のひび割れ長さ密度は、H 試験体と FA 試験体で差がなく、膨張率と同じ傾向を示したが、超音波伝播速度は FA 試験体の方が大きい。その理由は、フライアッシュのポゾラン効果により FA 試験体は組織が非常に緻密であるため、長期の促進膨張試験により、膨張ひび割れが発生しても微細なひび割れに抑えられたためと考えられる。さらに、Photo. 10 の右側の写真に示すように、セメントペーストと骨材の間に空隙や CH が認められず、セメントペーストと骨材界面との付着が良好なため、膨張ひずみに伴う界面の剥離が発達しにくいことも影響していると考えられる。本試験により、超音波伝播速度と偏光顕微鏡下で観察可能な微視的ひび割れとの対応の可能性が示唆された。なお、今回 PC 桁の計測値が採取したコアの計測値よりも 1 割低い値となった要因として、実物大の断面では表面部（かぶり）と内部のひび割れの発生状況、さらに鋼材の

影響が反映されていると考えられる。

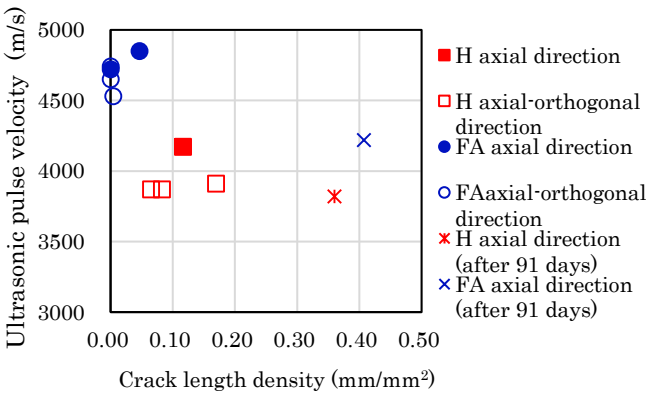


Figure 8. Crack length density vs ultrasonic pulse velocity (Ando et al., 2017b).

４．３．６　まとめ

反応性骨材を使用し、アルカリを添加して、フライアッシュを混入した PC 桁と混入しない PC 桁を作製し、1 年間半屋外暴露試験を行ない、さらに促進膨張試験（カナダ法）を行なったコアの偏光顕微鏡観察と超音波伝播速度を計測した。その結果、以下のことが判明した。

（1）屋外暴露後の PC 桁の膨張率は、橋軸方向、軸直角方向ともに、フライアッシュにより ASR が十分に抑制されていた。これは内在アルカリに対し、フライアッシュが非常に有効であったことを示している。

（2）屋外暴露後の PC 桁から採取したコアにおいて、H 試験体には安山岩に多数のひび割れが発生していた。FA 試験体では、微細なひび割れが発生していたものの少量であり、フライアッシュによる抑制効果が偏光顕微鏡観察においても確認された。

（3）屋外暴露後に促進膨張試験(カナダ法)を行なった結果、FA 供試体においても、判定基準に従うと有害となった。外来アルカリ型試験に対する混和材混入の効果は、主に組織の緻密化によりアルカリ浸透を防ぐことにあるのに対し、屋外暴露試験で既に微細なひび割れを生じていた FA 試験体では、この本来の効果を発揮できなかったことが原因と考えられる。アルカリを内在させた状態で屋外暴露試験後のさらなる 1N・NaOH 溶液への浸漬は、促進膨張試験による評価には不向きと判断された。

（4）アルカリを内在させた後、さらにアルカリに浸漬させた促進膨張環境を 91 日間継続した結果、非反応性の花崗岩にも ASR が確認され、長期間のアルカリ溶液浸漬は非現実的であった。

（5）長期促進膨張試験によりフライアッシュを使用しない試験体と膨張率に差は認められなかったが、フライアッシュを使用した試験体は組織が非常に緻密であるため、膨張ひび割れは微細なひび割れに抑えられ、超音波伝播速度にその差異が反映されたと考えられる。

４．４　遅延膨張性の庄川産骨材を使用した PC 桁の ASR 試験結果と実環境での劣化事例

４．４．１　概要

遅延膨張性の骨材を多く含む北陸地方の庄川産骨材を使用し、屋外暴露した PC 桁から採取したコンクリートコアに促進膨張試験を行い、骨材の反応性と屋外暴露時点での劣化状況、その後の促進膨張試験結果との対応について検討した。その結果、コア採取時点までに ASR を生じていたかどうかが促進膨張試験の結果に反映することを示すとともに、過度のアルカリ溶液浸漬試験では実環境では反応しない岩石種まで反応することを岩石・鉱物学的手法を用いて示した。しかし、実環境においては促進膨張試験で促進した程度まで ASR 劣化を生じた事例があることも示した。庄川産骨材の実態として、ASTM C1260 による庄川産の砂の ASR 反応性は潜在的に有害であるが、FA を 15%質量内割り置換したものでは無害となり、遅延膨張性の骨材を使用する上でも FA が ASR 抑制対策として有効であることを岩石・鉱物学的手法により示した。

４．４．２　調査の目的

アルカリ骨材反応（以下、ASR と略す）は抑制対策実施以前の構造物をはじめ、その後のコンクリート構造物にも発生が報告されており、わが国のインフラ維持管理における大きな問題の一つである。北陸地方においても各種構造物に被害が確認されており、これらは、従来、高反応性の火山岩類により引き起こされてきた。採取したコア試料には促進膨張試験がしばしば実施されるが、結果の解釈が議論となることは多い。本研究では、反応性の異なる北陸地方の河川産骨材をそれぞれに使用し、屋外暴露した PC 桁から採取したコンクリートコアに促進膨張試験を行い、骨材の反応性と屋外暴露時点での劣化状況、その後の促進膨張試験結果との対応について検討する。また、従来、重要視されてこなかった北陸地方における遅延膨張性骨材の実態と ASR 事例について述べる。

４．４．３　実物大 PC 桁の実験概要

（１）PC 桁の概要

研究対象は PC 桁から採取されたコア試料である。PC 桁は実験目的で作成された JIS A 5373-AS09 桁である [13,14]。コンクリートの配合を Table 8 に示す。使用セメントは早強ポルトランドセメント（T 社製、密度 3.14g/cm^3、比表面積 4510cm^2/g）、骨材は富山県内を流れる庄川産の川砂と川砂利である。また、比較として常願寺川産の川砂と川砂利も用いた。コンクリートには、ASR を発生させるため NaCl を等価 Na_2O 量で 13kg/m^3 添加している（庄川 A、常願寺川 A）が、庄川産骨材では NaCl を添加しないもの（庄川 P）も作成した。PC 桁は打設後に蒸気養生（温度 50℃）を実施し、打設後 14 時間経過後にプレストレスを導入、さらに約 1 週間屋内にて湿潤養生した。初期養生終了後、庄川 P と庄川 A は金沢工業大学の構内に約 2 年間半、常願寺川 A は金沢大学の構内に約 1 年間半屋外暴露した。この期間に、庄川 A では、PC 鋼材の拘束を

受けない桁端部に軽微なひび割れ（ヘアークラック）が観察された。庄川 P には劣化が発生しなかった（Photo. 11）。一方、常願寺川 A は最大で 0.35%以上の膨張を示し、表面部に大きな幅（0.5～1.0mm）のひび割れが多数発生した。

Table 8. Mixture properties

PC girders	W/C (%)	s/a (%)	Unit（kg/m³）					SP (C × %)	AE (C × %)
			W	C	S	G	NaCl		
Shogawa-P	38.7	46.3	150	388	813	955	－	0.45	0.009
Shogawa-A	38.7	46.3	150	388	813	955	24.7	0.85	0.006
Joganjigawa-A	38.7	46.3	150	388	822	955	25.5	1.00	0.006

Photo. 11. PC girders after outdoor exposure
(Courtesy of Prof.Fukada)

（２） 試験方法

a） 載荷試験

屋外暴露後に劣化の生じた PC 桁（庄川 A、常願寺川 A）につき、支間長を 9200mm、載荷点間隔 1000mm とした 2 点で荷重を載荷する 4 点曲げ載荷で、荷重制御により曲げ載荷試験を行った（Figure 9）。支点は、丸鋼を用いて単純支持とした [14]。

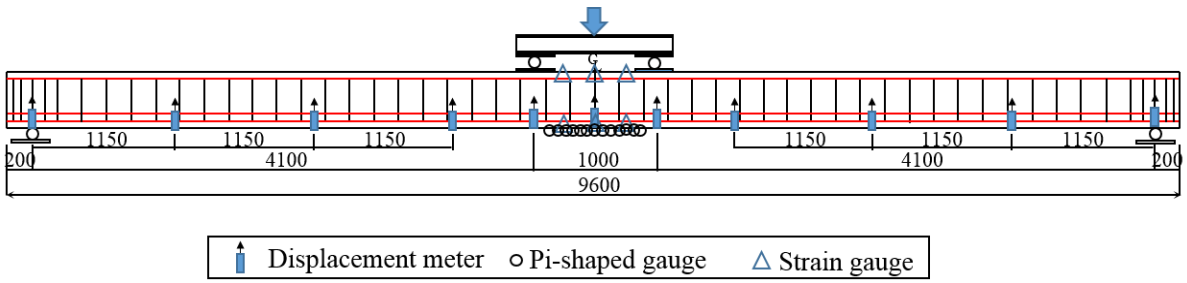


Figure 9. Overview of loading test setup (unit: mm) (Fukada et al., 2017).

b） 採取したコアによる試験

載荷試験後の PC 桁から、高さ方向に対して中央部より、橋軸方向にコンクリートコア（φ55mm）を採取し、以下の試験に供した。

c） 岩種構成と ASR による劣化組織の観察

粗骨材の岩種構成をコア切断面での面積率として求めた。細骨材の岩種構成は、コア試料から作成した薄片試料を用い、偏光顕微鏡下でのポイントカウンティングにより求めた。また、同時に ASR の発生状況を観察した。偏光顕微鏡下で観察される ASR の発生状況は、Katayama et al. [4]に従って評価した。すなわち、最も軽微な 1（反応リムの形成と ASR ゲルの滲み出し）、2（骨材粒子内に ASR ゲルが充填した膨張ひび割れ形成）、3（膨張ひび割れのセメントペーストへの進展）、最も顕著な 4（膨張ひび割れの密集化と、セメントペーストの気泡へのひび割れを経由した頻繁な ASR ゲル浸入）、のいずれかのステージに分類し、これが構造物の外観目視による ASR 劣化状況とも対応することが知られている。

d） 促進膨張試験と促進後試験体の観察

「アルカリ溶液に浸漬したコア試料のアルカリシリカ反応による膨張率の測定方法（案）[23]」に従い、促進膨張試験（通称、カナダ法：温度 80℃、1N の NaOH 溶液に浸漬）を行った。実構造物から採取されたコア試料の判定は、一般には促進養生期間 21 日にて、膨張率 0.1%以上を膨張性あり(有害)、それ未満を膨張性なし(無害)とする [6,7]。ただし、試験期間は 91 日まで行った。また、試験終了後の試験体より薄片試料を作製し、これを偏光顕微鏡下で観察することにより、ASR の促進状況、コンクリート組織の劣化状況を確認した。

４．４．４　実物大 PC 桁の試験結果と考察

（１）載荷試験

庄川 A と常願寺川 A の試験体における載荷荷重と支間中央の鉛直変位との関係を Figure 10 に示す。なお、庄川 A に対する NaCl によるアルカリ添加は、PC 桁の両端部の各 2m に行ったものと、中央部 4m に行ったものとがあり、それぞれについて試験を行った。また、参考までに設計上[24,25]のひび割れ発生荷重（126kN）および曲げ破壊荷重（291kN）を同図に付記した。載荷試験による庄川 A 試験体の終局荷重は、両端部にアルカリ添加した PC 桁で 320kN、中央部にアルカリ添加した PC 桁で 322kN であった。一方、常願寺川 A 試験体では 312kN であった。顕著な劣化の生じた常願寺川 A 試験体の終局荷重は、劣化の軽微な庄川 A 試験体と比較すると、3%程度小さい結果となり、ASR 劣化が強度に影響していることがわかる。しかし、設計上の曲げ破壊荷重との比較においては、庄川 A 試験体と常願寺川 A 試験体の終局荷重が、いずれとも設計上の曲げ破壊荷重を上回っていた。したがって、PC 桁に顕著な ASR 劣化が発生した場合であっても、PC 鋼材の破断・腐食・コンクリートとの付着切れが生じていなければ、耐荷力性能には問題がない可能性が高いといえる。

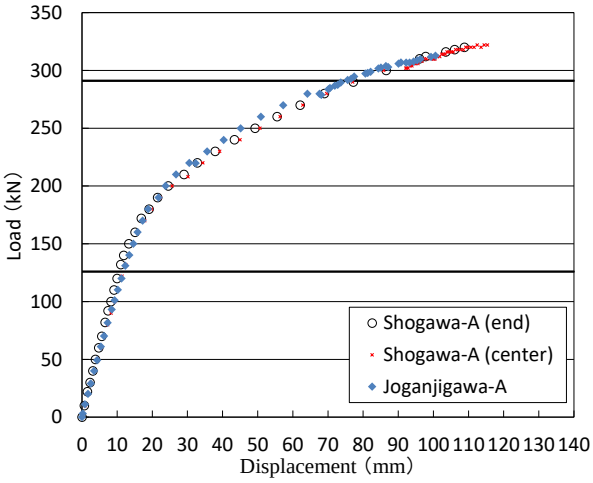


Figure 10. Load-displacement relationship. (Courtesy of Prof. Fukada)

（２） 採取したコアによる試験

a） 岩種構成と ASR による劣化組織の観察

コア試料の分析により得られた庄川産ならびに常願寺川産骨材の岩種構成を、Figure 11 に示し､庄川産骨材ならびに常願寺川産骨材中に認められた反応性鉱物の代表例を Photo. 12 に示す。庄川産骨材は、ASR 反応性鉱物として、流紋岩溶結凝灰岩に隠微晶質石英を多く含み、遅延膨張性の性格の強い骨材、一方で常願寺川産骨材は安山岩にオパールやクリストバライト、トリディマイトなどを含み、急速膨張性を示すことが確認され、既往の研究[26,27]とも整合した。なお、庄川産骨材にも少量の安山岩が含まれるが、比較的反応性の低いガラスを含むものや、急速膨張性の反応性鉱物が地質年代において隠微晶質石英に変質したものが多く認められた。

偏光顕微鏡下で観察された劣化組織の一例を Photo. 13 に示す。庄川産骨材で NaCl を添加しない庄川 P では ASR が認められなかった。ASR を NaCl で促進した庄川 A においては、ASR ゲルに充填された微細なひび割れがわずかに流紋岩溶結凝灰岩と安山岩の細骨材からセメントペーストに進展していた。一方、常願寺川産骨材では安山岩の粗骨材と細骨材の両方から、セメントペーストに顕著なひび割れが多く発生し、骨材の反応性の相違を反映していた。これらの観察結果は、目視観察で認められる巨視ひび割れなどによる PC 桁の劣化状態とも一致していた。

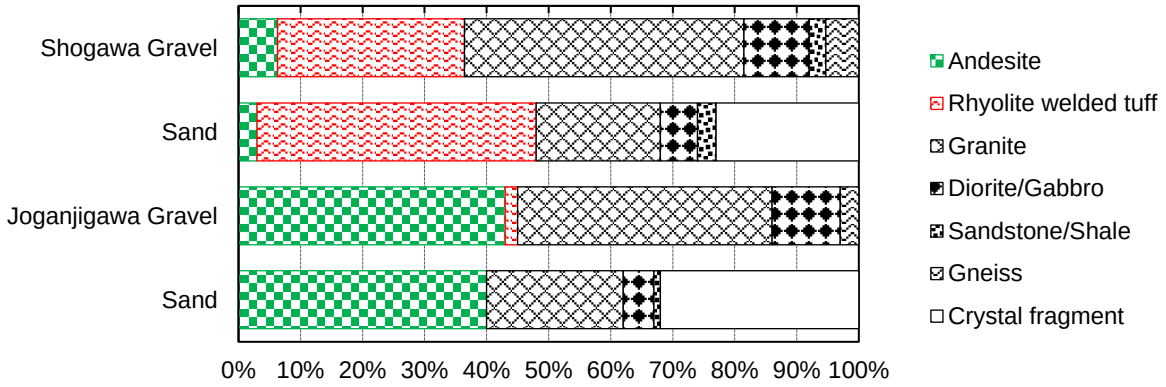


Figure 11. Rock types of aggregates from Joganjigawa and Shogawa river.
(Hirono et al., 2019 in preparation).

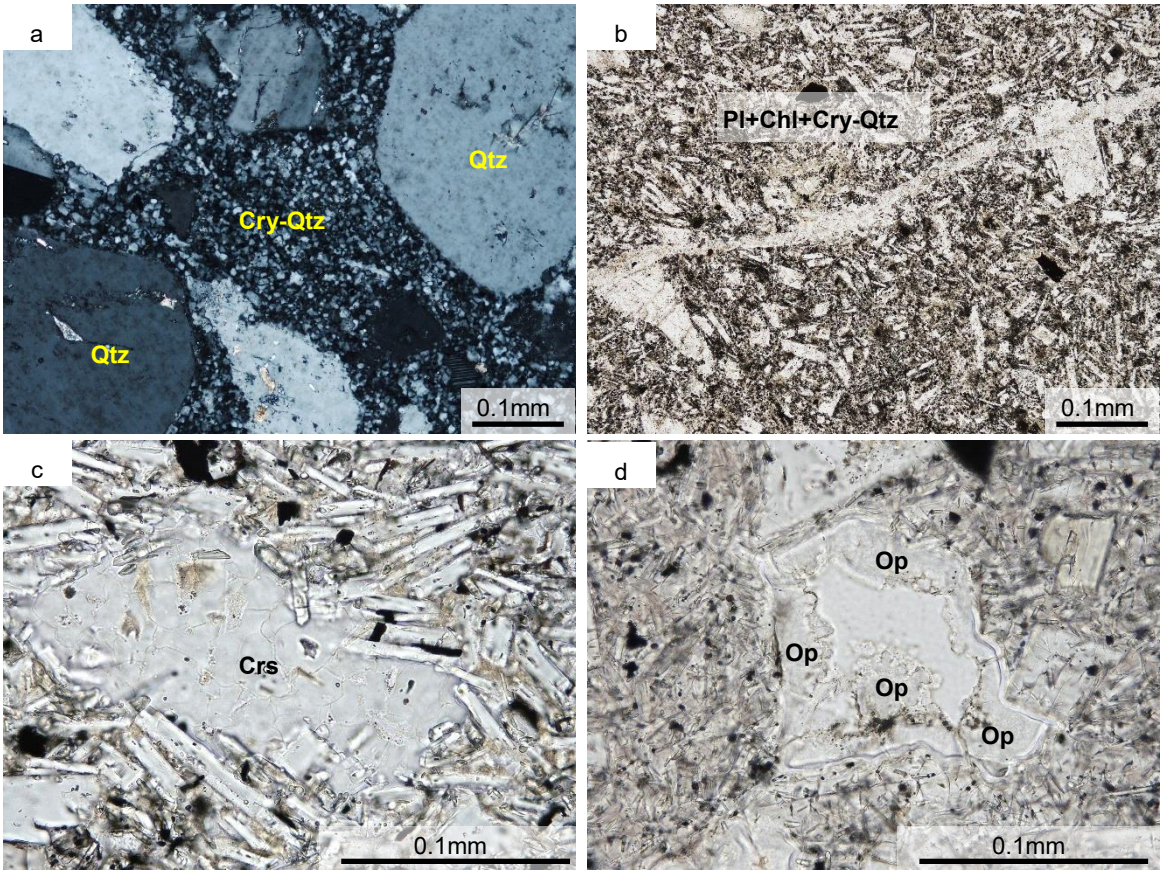


Photo. 12. Reactive minerals and others in the aggregates from Shogawa and Joganjigawa river： (a)Cryptocrystalline quartz in rhyolitic welded tuff (Shogawa river) under crossed polarized light. (b) Cryptocrystalline quartz and others in andesite (Shogawa river) (c)Cristobalite in andesite (Joganjigawa river). (d) Opal in andesite (Joganjigawa river). (b)(c)(d):plane polarized light. Cry-Qtz: quartz-bearing cryptocrystalline texture；Qtz: quartz；Pl: plagioclase；Chl: chlorite；Crs: cristobalite；Op: opal. (Hirono et al., 2019 in preparation).

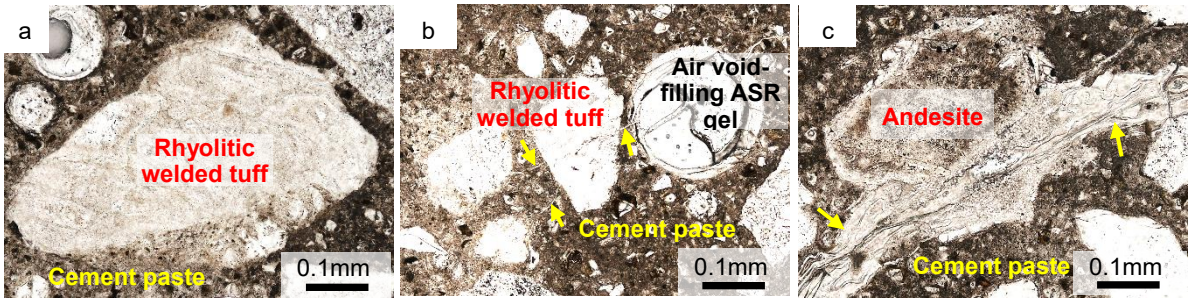


Photo. 13. Microscopic texture of concrete after outdoor exposure. (a) Reaction rim on rhyolitic welded tuff, Shogawa-P. (b) ASR gel-filled crack (arrows) in rhyolitic welded tuff, Shogawa-A. (c) Crack (arrows) extending from andesite, Joganjigawa-A. (plane polarized light) (Hirono et al., 2019 in preparation).

b）促進膨張試験と促進後試験体の観察

アルカリ溶液浸漬法（カナダ法）の試験結果を Figure 12 に示す。屋外暴露試験で劣化の発生していなかった庄川 P は 21 日時点で有害・無害の境界付近であったが、28 日では有害領域に達した。一方、既に軽微な劣化が発生していた庄川 A は、庄川 P と同じ骨材が使用されているにもかかわらず、試験期間 21 日時点で 0.5%程度の大きな膨張を示した。これは、Photo. 13 で明らかなように、庄川 A にはアルカリ溶液が反応性骨材粒子に浸入する微細なひび割れが、既に形成されているためと考えられる。また、このことは、Katayama et al., 2004[7] を含め、構造物の ASR 劣化と試験結果が対応する場合があることを裏付けている。急速膨張性骨材を使用し、既に大きな劣化が生じていた常願寺川 A では、さらに大きな膨張を示していた。なお、いずれの試料も試験期間 28 日以降も収束傾向ながら膨張を示した。試験期間 91 日の終了時での庄川 P、庄川 A、常願寺川 A の膨張率はそれぞれ、0.28%、0.74%、1.05%であり、21 日時点での膨張率の差異をほぼ引き継いでいた。

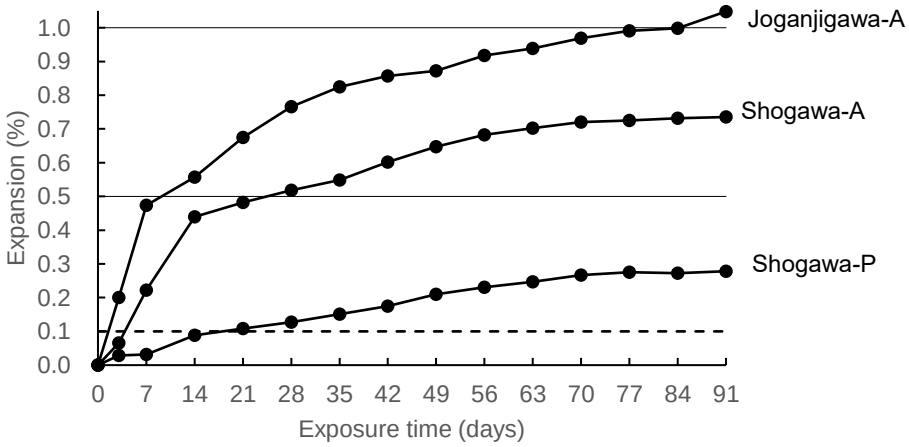


Figure 12. Expansion behaviors of concrete cores in 80°C, 1N･NaOH solution (Courtecy of Dr. Nomura).

試験終了後の試験体より作製した薄片試料を、偏光顕微鏡下で観察した結果から得られた ASR の発生状況を、促進膨張試験前（屋外暴露後）との比較として Table 9 に示し、偏光顕微鏡下で観察された、促進膨張試験後の劣化組織の一例を Photo. 14 に示す。庄川 P は促進膨張試験前（屋外暴露後）に ASR の発生が認められなかったのに対し、促進膨張試験後では流紋岩溶結凝灰岩・安山岩・花崗岩の粗・細骨材粒子からセメントペーストへ進展した膨張ひび割れが、まばらに確認された。庄川 A では、促進膨張試験前は流紋岩溶結凝灰岩・安山岩の細骨材粒子からセメントペーストに進展した微細な膨張ひび割れが少数認められたのみであったが、促進膨張試験後は流紋岩溶結凝灰岩・安山岩・珪質頁岩・花崗岩ならびに一部の砂岩の粗・細骨材粒子からセメントペーストへ連続する顕著な膨張ひび割れが、密集したひび割れ網を形成していた。なお、花崗岩は非反応性であることが多いが、庄川産骨材中に含まれて ASR を発生していた花崗岩は、微文象組織を有する花崗岩（反応性鉱物として微晶質石英を含む）であった。常願寺川 A は促進膨張試験前に既に安山岩の粗・細骨材からセメントペーストへ顕著な膨張ひび割れが進展していたが、促進膨張試験後はひび割れ幅、ひび割れ密度ともに増大し、顕著なひび割れ網が形成されていた。

Table 9. ASR-occurrence under a polarizing microscope (Hirono et al., 2019 in preparation).

Sample		Shogawa-P			Shogawa-A			Joganjigawa-A		
		Rock type	BE	AE	Rock type	BE	AE	Rock type	BE	AE
ASR stages[3)]	Coarse aggregate	Rhyolitic welded tuff	ー	3	Rhyolitic welded tuff	ー	4	Andesite	3	4
		Andesite	ー	3	Andesite Siliceous	ー	4			
		Granite	ー	3	shale	ー	4			
					Granite Sandstone	ー	3			
	Fine aggregate	Rhyolitic welded tuff	ー	3	Rhyolitic welded tuff	3	4	Andesite	3	4
		Andesite	ー	3	Andesite	3	4			
		Granite	ー	3	Siliceous shale	ー	4			
					Granite	ー	4			
					Sandstone	ー	3			
Maximum width of expansion crack (μm)			ー	20		5	100		100	200

BE : before expansion test, AE : after expansion test.
Progress of ASR: 4 ASR gel-filled air void, 3 ASR gel-filled crack extending into cement paste, 2 ASR gel-filled crack extending in particle, 1 rim and exudation of ASR gel, ー sound.

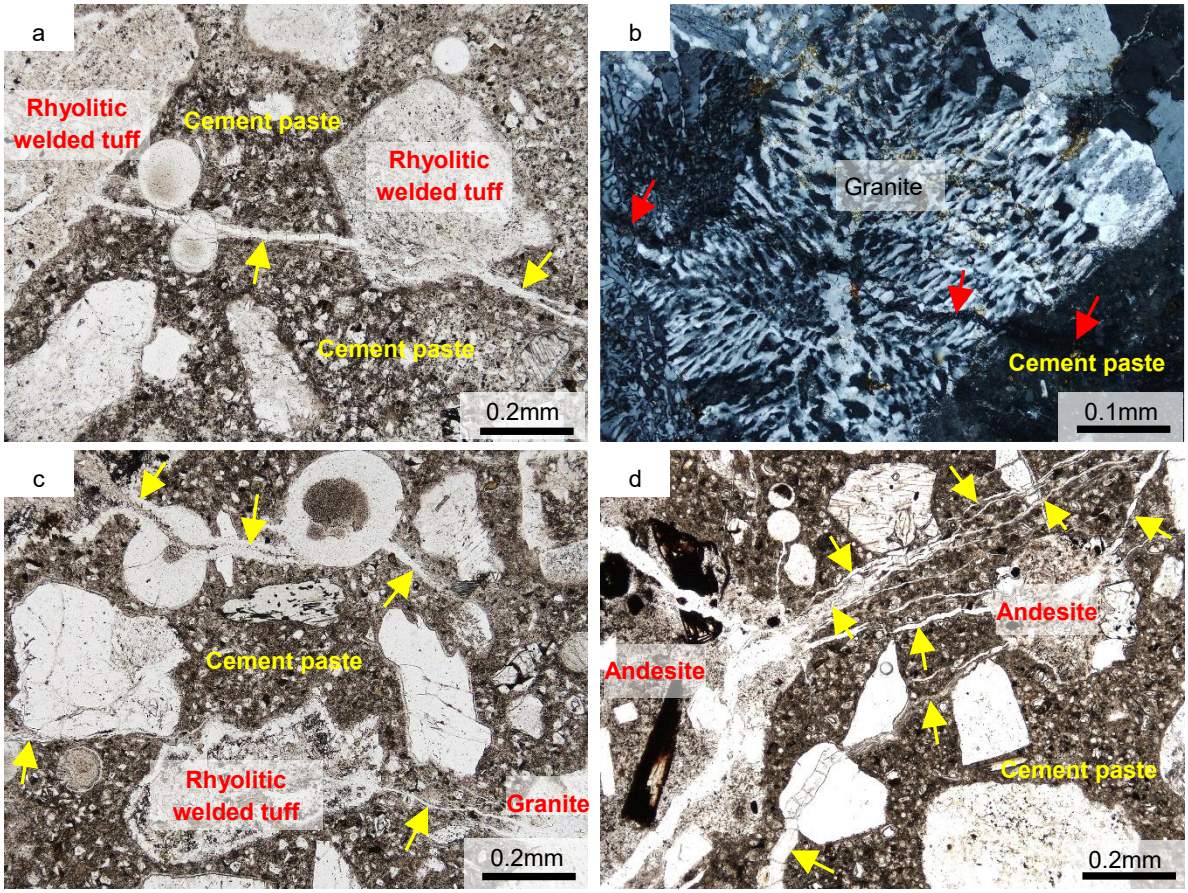


Photo. 14. Distribution of ASR-caused cracks (arrows) after expansion test and reactive rocks. (a) ASR-affected texture (Shogawa-P). (b) ASR gel-filled cracks originated inside micrographic granite (Shogawa-P). (c) ASR-affected texture (Shogawa-A). (d) ASR-affected texture (Joganjigawa-A). (a)(c)(d):plane polarized light, (b):crossed polarized light. (Hirono et al., 2019 in preparation).

c）採取したコアによる促進膨張試験（アルカリ溶液浸漬法）結果の解釈

採取したコアに対して、アルカリ溶液浸漬法による促進膨張試験を行った結果と、コア採取時点での ASR の発生状況、骨材の反応性などとの関係について整理し考察する。アルカリ溶液浸漬法による膨張挙動は、試験期間全体を通して、反応性の非常に高い常願寺川産の骨材（急速膨張性）を使用した常願寺川 A の膨張率が、反応性の比較的低い庄川産の骨材（遅延膨張性）を使用した庄川 P と庄川 A を上回っており、骨材の反応性の差異を反映していることが確認された。試験期間 21 日における膨張率 0.10%の基準では、庄川産骨材を使用し、コア採取時点で ASR が発生していなかった庄川 P が有害/無害境界付近であったのに対し、同じ骨材を使用しコア採取時点で軽微な ASR が発生していた庄川 A は、微細なひび割れからアルカリ溶液が浸透して基準値を大きく超える膨張を示したことから、コア採取時点までに ASR を生じていたかどうかを反映する場合があることの裏付けとなった。試験期間を極端に延長すると、ASR の進行により膨張が増大し、また北陸地方の実環境で現状では ASR 劣化の主原因となっていない遅延膨張性

の反応性岩石（流紋岩溶結凝灰岩や花崗岩など）も大きく反応し、0.10%の判定基準値とコア採取時点での ASR とは対応しない結果となった。なお、この場合でも、ASR は反応性鉱物を含む岩石に限定して発生していた。したがって、骨材の潜在反応性を厳密に検出する場合を除き、アルカリ溶液浸漬法を長期延長する必要はないと考える。また、同じ骨材を使用し、同様に外来アルカリを長期間導入し ASR を十分に促進した場合でも、庄川 P と庄川 A の膨張量の差は埋まらなかった。このことは、コンクリート中の初期欠陥が、長期における劣化の進行と結末に影響し続ける可能性を示唆していた。

４．４．５　庄川産骨材使用による実環境における PC 桁の ASR 事例

化学法試験（JIS A 1145）で“無害”と判定されることが多い庄川産骨材を使用した PC 桁にも、上述のとおり、軽微な ASR の発生が確認された。ここでは、庄川産骨材を使用したと考えられる屋外の実構造物に発生した ASR の事例について、その調査結果を述べる。

（１）　T 橋

T 橋は石川県金沢市内に位置する高架橋である。コンクリートには粗骨材と細骨材ともに、庄川産の砂利と砂が使用されて建設された RC 中空床版橋である。1974 年に供用が開始されてから、30 年以上が経過した時点での調査により、下部工には隅角部などのごく一部に、軽微な ASR によるひび割れの発生が確認されていた。本項では、ひび割れの認められた橋台からコンクリートコアを採取し、各種試験が実施された。

以下には、採取したコアに対して行った、飽和 NaCl 溶液浸漬法（デンマーク法）とアルカリ溶液浸漬法（カナダ法）による促進膨張試験、ならびに採取したコアと促進膨張試験後のコアのそれぞれより作製した薄片試料を偏光顕微鏡下で観察することにより得られた岩石学的試験の結果ならびに考察を述べる。

a）　採取したコアの岩石学的試験

粗骨材は、流紋岩溶結凝灰岩と花崗岩から主に構成されていた。細骨材は、流紋岩溶結凝灰岩、花崗岩、安山岩、チャート、閃緑岩、頁岩、珪質頁岩などの岩片と、多種の結晶片から構成されていた。これは、Figure 11 に示した庄川産骨材の観察結果と整合し、庄川産骨材の使用が裏付けられたとともに、遅延膨張性の性格の強い骨材であることが確認された。セメントペーストに、フライアッシュや高炉スラグ微粉末などの混和材は認められなかったことから、使用セメントはポルトランドセメントであると考えられた。

ASR の発生状況として、粗骨材では流紋岩溶結凝灰岩、細骨材では流紋岩溶結凝灰岩と安山岩のいずれも一部の粒子に、反応リムまたは骨材粒子内での膨張ひび割れの形成までが認められた（Photo. 15）。膨張ひび割れのセメントペーストへの進展は、非常にまれであった。したがって、Katayama[3] に従った評価では、“3”に到達しておらず、また屋外暴露した PC 桁の実験によ

る庄川 A の進行状況にも到達していなかった。なお、別途、行われたコンクリート中の水溶性アルカリ量の分析結果は 2.50kg/m³ であった。

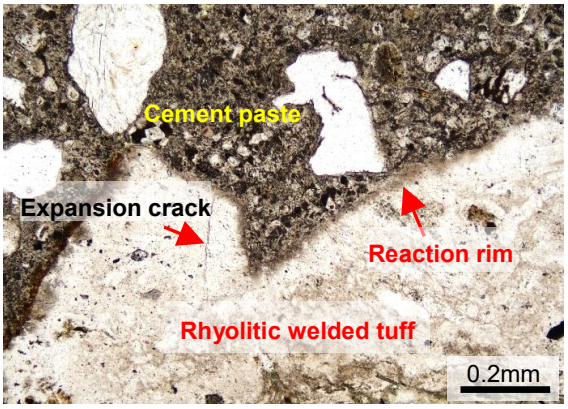


Photo. 15. Representative ASR-occurrence in the concrete of Bridge T under plane polarized light. (Hirono et al., 2019 in preparation).

b）　促進膨張試験と試験後コアの岩石学的試験

i）飽和 NaCl 溶液浸漬法

飽和 NaCl 溶液浸漬法の試験結果を Figure 13 に示す。91 日の試験期間において、全く膨張を示さなかった。促進膨張試験後のコアより作製した薄片試料を、偏光顕微鏡下で観察した結果、流紋岩溶結凝灰岩などの一部の粒子に反応リムまたは骨材粒子内の膨張ひび割れが認められたが、膨張ひび割れのセメントペーストへの進展は認められなかった（Photo. 16）。これらの状態は、促進膨張試験前と同様であった。

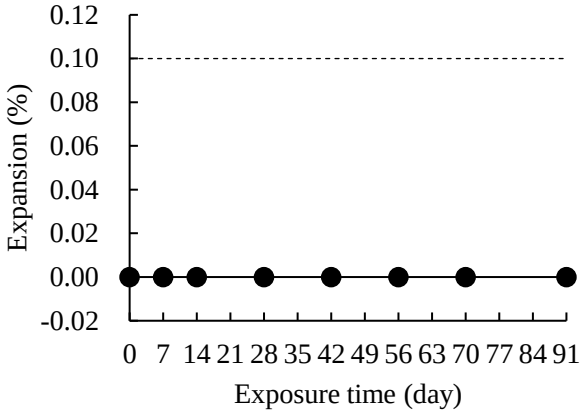


Figure 13. Expansion behavior of the concrete core immersed in 50°C, saturated NaCl solution (courtecy of Dr. Nomura).

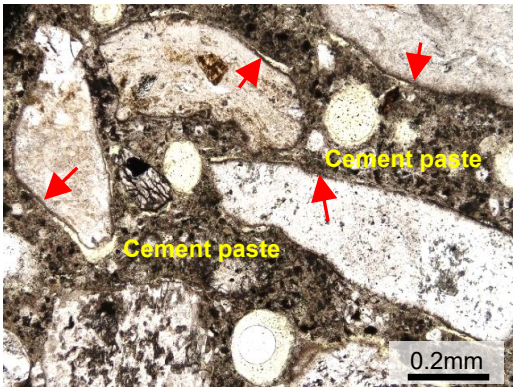


Photo. 16. ASR-affected reaction rims (arrows) from Bridge T in 50°C, in saturated NaCl solution (plane polarized light) (Hirono et al., 2019 in preparation).

ii）アルカリ溶液浸漬法

アルカリ溶液浸漬法の試験結果を Figure 14 に示す。28 日の試験期間において、膨張をほとん

ど示さなかった。促進膨張試験後のコアより作製した薄片試料を偏光顕微鏡下で観察した結果、促進膨張試験前から存在していた反応リムや骨材粒子内の膨張ひび割れに加えて、流紋岩溶結凝灰岩やチャートの一部の細骨材粒子に、微細な膨張ひび割れのセメントペーストへの進展ならびに近傍の気泡への ASR ゲル流入が認められ、促進膨張試験前と比較して ASR が促進されていることが確認された（Photo. 17）。一方、これらの膨張ひび割れは非常に微細であり、またセメントペーストへの進展も骨材粒子の近傍のみに留まっていた。

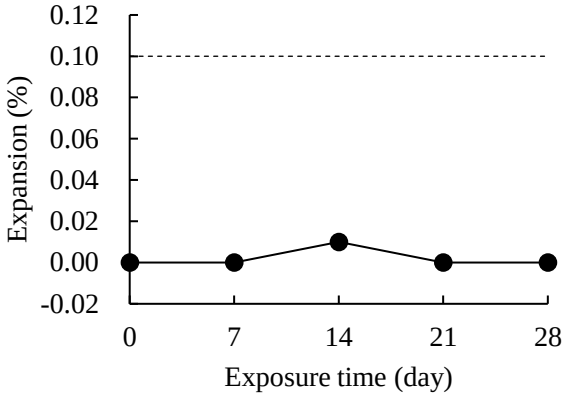


Figure 14. Expansion behavior of the concrete core immersed in 80° C, 1N･NaOH solution (courtecy of Dr. Nomura).

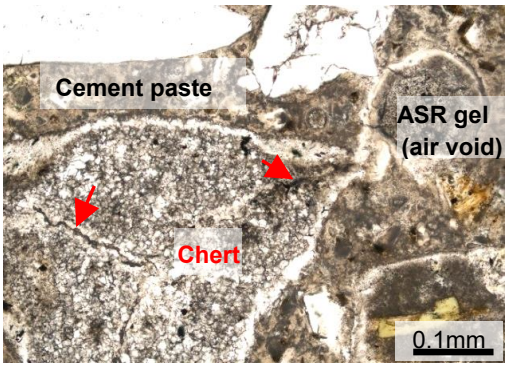


Photo. 17. Representative ASR-occurrence from Bridge T in 80° C, 1N･NaOH solution (plane polarized light) (Hirono et al., 2019 in preparation).

c）促進膨張試験結果とコンクリート組織との対応

促進膨張試験前、飽和 NaCl 浸漬法実施後、アルカリ溶液浸漬法実施後のそれぞれについて、上述の偏光顕微鏡下で観察された ASR の発生状況を、Table 10 にまとめて示す。促進膨張試験前では、橋台の隅角部などのごく一部に発生したひび割れに対応し、軽微な ASR が認められた。飽和 NaCl 溶液浸漬法の促進膨張試験実施後も、ASR のステージに試験前との変化はなく、飽和 NaCl 溶液浸漬法により、遅延膨張性骨材の ASR は促進されていないことが確認された。アルカリ溶液浸漬法の促進膨張試験実施後では、一部の粒子に膨張ひび割れのセメントペーストへの進展や近傍の気泡への ASR ゲル流入が認められ、遅延膨張性骨材の ASR が促進されたことが確認された。促進された ASR が膨張量に表れなかったことに対応するように、膨張ひび割れが非常に微細であり、骨材粒子の近傍のみに留まっていることも確認された。ASR の促進が十分ではなかったことを意味するが、その原因として、打設後約 40 年が経過し、水和や硬化が十分に進行したコンクリートであるため、アルカリ溶液の浸透や膨張ひび割れの形成が抑制された可能性などが考えられる。しかし、反応性骨材を含有し、フライアッシュや高炉スラグ微粉末などの混和材を含まない同様なコンクリートで、促進膨張試験結果が異なる原因については、材令や配合などの情報も考慮した今後の検討課題である。

Table 10. ASR-occurrence of the concrete from Bridge T under a polarizing microscope (Hirono et al., 2019 in preparation).

Sample		Before accelerated expansion test		After being immersed in 50°C, saturated NaCl solution		After being immersed in 80°C, 1N･NaOH solution	
ASR stages[3)]	Coarse aggregate	Rhyolitic welded tuff	2	Rhyolitic welded tuff	2	Rhyolitic welded tuff	2
	Fine aggregate	Rhyolitic welded tuff Andesite	2 2	Rhyolitic welded tuff Andesite Siliceous shale	2 2 2	Rhyolitic welded tuff Chert Ansdesite	3 3 2

Progress of ASR: 3 ASR gel-filled crack extending into cement paste, 2 ASR gel-filled crack extending in particle, 1 rim and exudation of ASR gel.

（２）　中川橋側道橋

中川橋側道橋は庄川産骨材を使用して製造したプレテンション式 PC･I 形桁（設計基準強度：50N/mm^2）であり、架設後約 30 年が経過した時の調査により、I 桁の下フランジに多数の水平なひび割れが発生したために撤去された。土木研究所にて撤去桁の載荷試験などが実施され、耐荷性には問題がないことが確認されたが、これは表面のひび割れが 2～3mm の深さに留まっていたためと考えられた。土木研究所にて行われた試験結果[28)] の一部を「(a)橋梁概要」と「(b)橋梁の試験結果概要」に示す。また、撤去桁から作製したコンクリート薄片試料を土木研究所より提供いただき、金沢大学にて偏光顕微鏡下で観察した。その結果を、「(c)コンクリートの岩石学的試験（偏光顕微鏡観察）」に示す。

a）　橋梁概要 [28)]

中川橋側道橋は、国道 8 号の富山県高岡市内に、昭和 52 年に架橋された、橋長 33.54m の 3 径間単純プレテンション方式 PC 床版橋である。平成 20 年度の橋梁定期点検調書から、各径間とも桁下面に橋軸方向のひび割れや、桁間の間詰めコンクリート下面の漏水・遊離石灰の損傷が報告されていたが、竣工後 33 年経過した平成 23 年に、国道 8 号の道路整備事業に伴い撤去に至った。撤去桁の状況として、海岸から約 10km の内陸に位置すること、ひび割れに錆汁跡やひび割れに沿った被りコンクリートの浮きや剥離が認められないことなどから、橋軸方向のひび割れは ASR によるものと考えられていた。撤去桁下面には橋軸方向のひび割れが発達し、また撤去直前の第 1 径間の橋面状況では、ひび割れの顕著な G3 桁上面付近にフランジ上部からのリフレクションクラックも認められていた（Photo. 18）。

Photo. 18 Overview of the damaged PC bridge. (a) The lower surface of the accessory bridge for pedestrians attached to the Nakagawa Bridge. (b) Cracks on the lower surface of the girder-G3. (c) Bridge deck pavement with exemplary reflection cracks from upper flanges. (Courtesy of Prof. Torii and Dr. Asada)

b）　橋梁の試験結果概要 [28)]

撤去桁の第 1 径間から、桁下面に橋軸方向のひび割れが多い G3 桁と、ひび割れの少ない G6 桁の 2 本を対象とし、各種試験が行われた。曲げ載荷試験では、G3 桁と G6 桁のひび割れ発生荷重と曲げ破壊荷重に大きな違いは認められなかったことが報告された。また、設計上のひび割れ発生荷重と曲げ破壊荷重に対しては、それぞれ 2 割程度大きい結果であった。したがって、本橋梁に生じた程度の ASR とひび割れでは、桁の耐荷性能に大きな影響を与えないことが確認されていた。

桁切断面における調査では、G3 桁と G6 桁のいずれも、ひび割れ深さと中性化深さは最下段の PC 鋼材まで達していないことが報告されていた。中性化は、ひび割れの少ない G6 桁でほとんど進行が認められなかったのに対し、ひび割れの多い G3 桁ではひび割れを包括する程度の進行（最大深さ 23mm）が認められていた。PC 鋼材の調査では、ひび割れの多い G3 桁にも、表面的なさびを除き大きな断面欠損や破断、コンクリートとの付着切れなどはなく、強度や伸び性能の低下もないことが報告された。桁のウェブから採取したコンクリートコアの圧縮強度および弾性係数の試験では、G3 桁と G6 桁のいずれも設計当時のコンクリート圧縮強度 50N/mm^2 に対し、70N/mm^2 以上と大きいが、弾性係数は 35kN/mm^2 前後と小さいことが報告されていた。

c）　コンクリートの岩石学的試験（偏光顕微鏡観察）

橋軸方向にひび割れが多い G3 桁から作製されたコンクリート薄片試料を、偏光顕微鏡下で観察した。以下に、観察結果を述べる。

i）骨材の種類と構成岩種

粗骨材には多岩種が認められ、また円磨された（角のとれた）粒子から構成される砂利であった。構成岩種は、花崗岩、片麻岩、花崗閃緑岩、流紋岩溶結凝灰岩、緑色岩（玄武岩）などであった。細骨材は、多種の円磨された岩片や結晶片から構成される砂であった。岩片は、花崗岩、閃緑岩、斑れい岩、砂岩、流紋岩溶結凝灰岩、安山岩、雲母片岩、頁岩、蛇紋岩、チャート、珪質頁岩などから構成されていた。これらの構成岩種は、庄川 P と庄川 A に使用した庄川産骨材

のもの（Figure 11）と比較し、大きな差異はないと判断された。

ii）ASR の発生状況

薄片試料内の観察範囲において、粗骨材では花崗岩、また細骨材では花崗岩、流紋岩溶結凝灰岩、安山岩、チャート、珪質頁岩、砂岩からセメントペーストへ連続する膨張ひび割れが認められた（Katayama et al. に従った評価の“3”）。ASR ゲルに充填された膨張ひび割れの最大幅は、10～20μm 程度であった。これらのコンクリート内部の微視的膨張ひび割れは、コンクリート表面に現れた巨視的ひび割れと同様に、PC 鋼材の拘束方向に卓越した平行ひび割れとして発達していた。なお、粗骨材で ASR が確認されたのは花崗岩のみであったが、これは今回の観察が薄片試料（25mm×25mm）で 3 枚の範囲内であり、含まれる粗骨材粒子が限られていたためと考えられる。偏光顕微鏡下で、G3 桁のコンクリート中に観察された ASR の一例を Photo. 19 に示す。

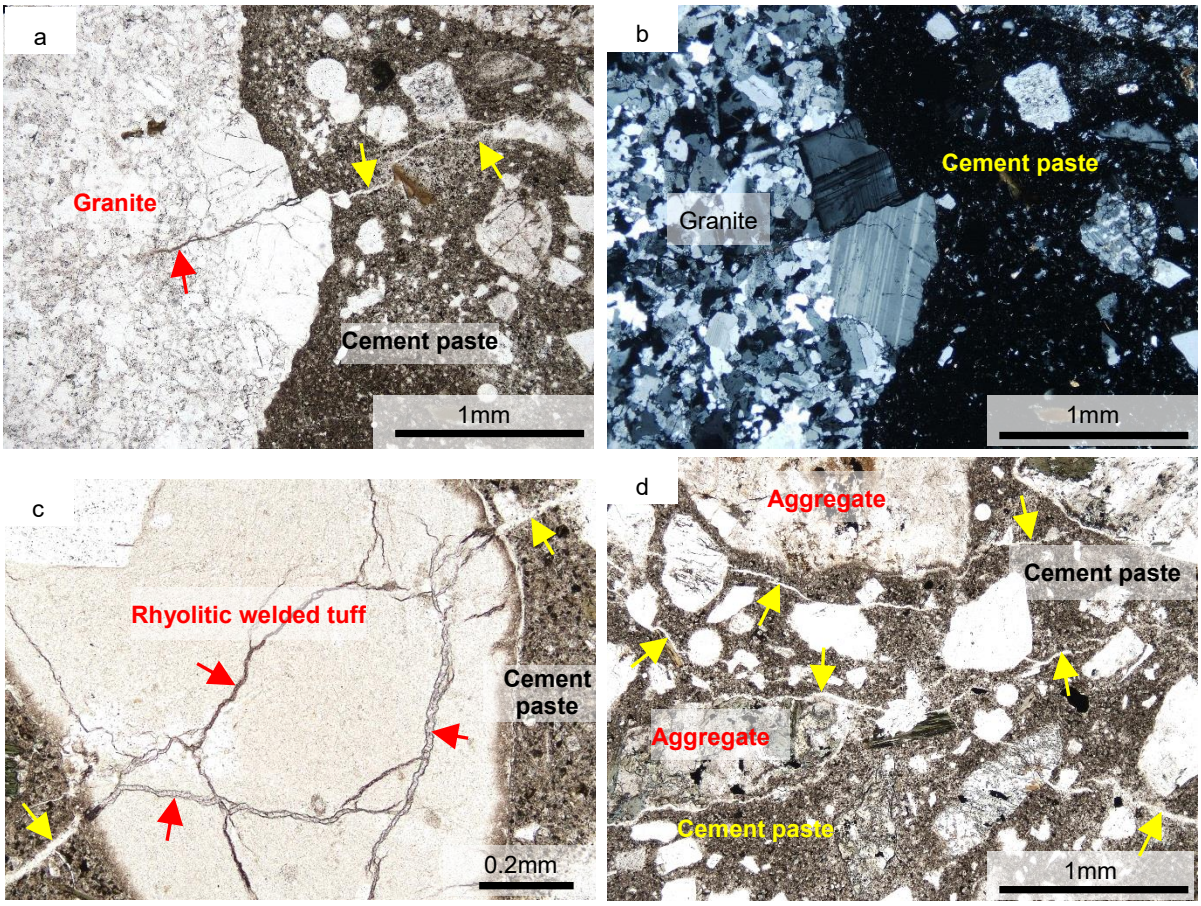


Photo. 19 ASR-caused cracks (arrows) and reactive rocks in the concrete of the damaged PC bridge. (a)ASR gel-filled cracks from granite under plane polarized light. (b)The same view as (a) under crossed polarized light. (c) ASR gel-filled cracks with rhyolitic welded tuff: plane polarized light. (d) ASR-caused cracks parallel to prestress direction. (c)(d):plane polarized light. (Hirono et al., 2019 in preparation).

c）採取したコアによる試験結果との比較

ASR の発生状況を Table 11 に示す。中川橋側道橋では、流紋岩溶結凝灰岩や安山岩のほか、花崗岩、珪質頁岩、砂岩などの遅延膨張性の岩石の多くに ASR が発生しており、また膨張ひび割れの最大幅は 10～20μm 程度に達していた。この状況を Table 9 と比較すると、庄川 P と庄川 A の促進膨張試験前より明らかに進行しており、庄川 P の促進膨張試験後の ASR と同程度の進行状態と考えられる。したがって、コンクリート中に含まれていたアルカリ量などの状況は明らかではないが、中川橋側道橋は、健全なコンクリートに対し、アルカリ溶液浸漬法で促進した程度まで、実環境で ASR が進行した希少な事例といえる。北陸地方での ASR の被害は、安山岩を含む急速膨張性の反応性骨材によるものが大半であり、これによる ASR を抑制することが効率的な ASR 対策であると考えられる。しかし、ASR 抑制対策として、反応性の高い急速膨張性骨材の排除を選択した場合は、北陸地方に豊富に産する物理的に高品質な川砂利や安山岩砕石を利用できないばかりか、中川橋側道橋のような遅延膨張性骨材による ASR を、希少な事例として黙認することとなる。反応性骨材の排除ではなく、急速膨張性骨材に有効な混入量での混和材使用を選択することが、遅延膨張性骨材に対しても十分に有効な ASR 対策になると考える。

Table 11. ASR-occurrence under a polarizing microscope (Hirono et al., 2019 in preparation).

Sample		Accessory bridge for pedestrians attached to the Nakagawa Bridge	
ASR stages[3)]	Coarse aggregate	Granite	3
	Fine aggregate	Rhyolitic welded tuff	3
		Andesite	3
		Granite	3
		Chert	3
		Siliceous shale	3
		Sandstone	3
Maximum width of expansion crack		10～20 (μm)	

Progress of ASR: 3 ASR gel-filled crack extending into cement paste, 2 ASR gel-filled crack extending in particle, 1 rim and exudaton of ASR gel.

４．４．６　庄川産骨材の実態および ASR 抑制対策 [26)]

上述したように、庄川産骨材を使用した実構造物の PC 桁から採取したコアを用いて促進膨張試験を行った場合に、促進膨張試験を行っても ASR がさほど進行しない場合と、コア採取時点で促進膨張試験を行った程度まで ASR が進行している場合があることを示した。庄川産骨材の実態として岩種構成と促進モルタルバー法（ASTM C 1260）による ASR 反応性試験結果との関係を示し、ASR 抑制対策として FA を使用した、岩石・鉱物学的手法によりその効果を検証した結果を示す。

（１）　試料

試料は、採取地点の異なる庄川産骨材 2 種（上流産、下流産）および比較としての陸砂、常願寺川産骨材の計 4 種の細骨材を用いた。

（２）試験項目

a）岩石学的試験（岩種構成）

試料の砂製品を、それぞれ偏光顕微鏡下で観察し、またポイントカウンティングにより岩種構成を求めた。

b）促進モルタルバー法（ASTM C 1260）試験

化学法試験（JIS A 1145）などでは困難な遅延膨張性の検出に有効な ASR 反応性の試験として、ASTM C 1260（温度 80℃，1N の NaOH 溶液に浸漬）による促進モルタルバー法試験を行った

（３）試験結果

a）岩石学的試験（岩種構成）

岩種構成を Figure 15 に示す。なお、常願寺川産骨材の岩種構成は、Figure 11 の常願寺川産細骨材のデータと同様であることから、これを再掲した。

庄川産骨材では、今回の試料に関しては、上流産または下流産かで大きな差異は認められなかった。すなわち、いずれも安山岩などの急速膨張性の粒子（Figure 15 の緑色）は非常に少ないが、隠微晶質石英を多量に含む流紋岩溶結凝灰岩やチャートなどの遅延膨張性の粒子（Figure 15 の赤色）を多く（40%以上）含む遅延膨張性骨材であることが、ここでも確認された。陸砂は、非反応性の花崗岩起源の岩片や結晶片ならびに貝殻片を主とし、急速膨張性および遅延膨張性の粒子ともに少量であった。したがって、ASR 反応性は示さない、あるいは低いことが推定された。常願寺川産骨材は既述したとおり、オパールやクリストバライト、トリディマイトなどを含む安山岩を、ペシマムとされる 40%程度の量比で含む急速膨張性骨材である。

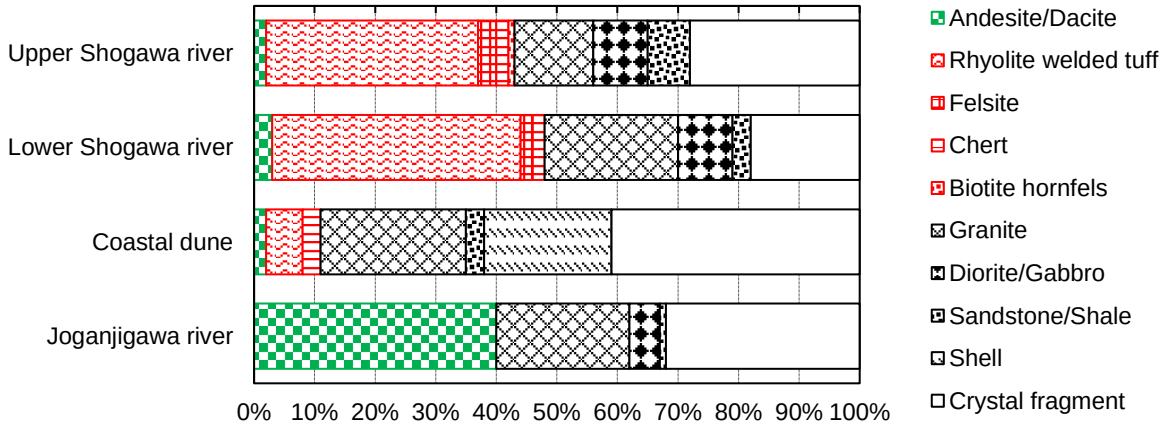


Figure 15. Rock types of aggregates from Shogawa river and Joganjigawa. (Hirono et al., 2019 in preparation).

b）　促進モルタルバー法（ASTM C 1260）試験

促進モルタルバー法の試験結果[26,29]を Figure 16 に示す。また、庄川の東、約 10km の地点にて、庄川と平行して流れる神通川の支流より採取され、庄川産骨材と類似の岩種構成と遅延膨張性を有することが確認されている細骨材を用いて、セメントの内割 15%をフライアッシュで質量置換した試験体（以下、FA 15%）に行った同試験結果[26]も併せて示す。

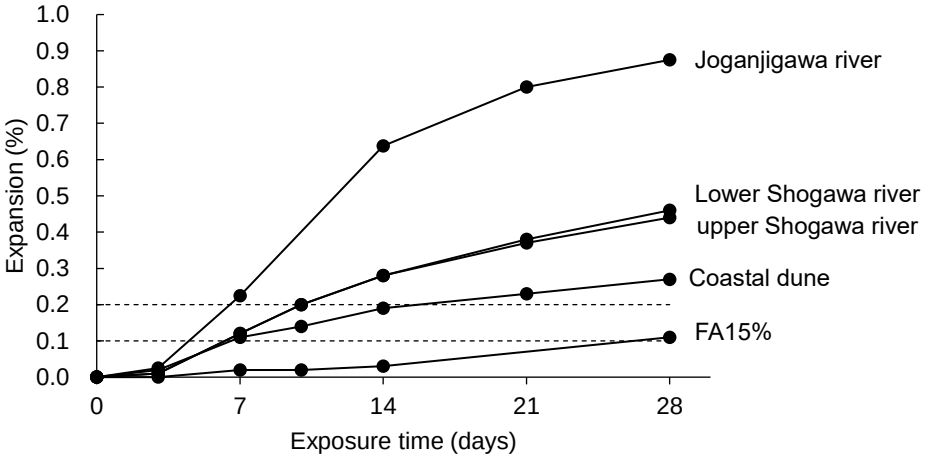


Figure 16. Expansion behaviors of concrete cores in 80°C, 1N・NaOH solution (adapted from Kubo et al., 2017 and Daidai, 2009).

庄川産骨材（上流産と下流産）、陸砂、常願寺川産骨材は、岩石学的試験により、それぞれ遅延膨張性、非反応性～低反応性、急速膨張性が推定されていたが、試験体の膨張もそれに対応した結果となった。また、庄川産と同等な ASR 反応性を示す神通川支流産骨材を用いた場合でも、セメントの内割 15%をフライアッシュで質量置換することにより、ASR を十分に抑制できることも確認された（FA 15%）。なお、ASTM C 1260 の判定基準により、浸漬期間 14 日時点の膨張率で判定すると、庄川産骨材（上流産と下流産）は「潜在的に有害（0.20%以上）」、陸砂は「無害な骨材と有害な骨材が含まれる（0.10～0.20%）」、常願寺川産骨材は「潜在的に有害」、庄川産と同等な ASR 反応性を示す神通川支流産骨材を使用しセメントの内割 15%をフライアッシュで質量置換した場合（FA 15%）は「無害（0.10%以下）」である。

試験終了後の庄川下流産と FA 15%の試験体より作製した薄片試料を偏光顕微鏡下で観察した結果を Photo. 20 に示す。庄川下流産の試験体では、流紋岩溶結凝灰岩などに形成された微細な膨張ひび割れがセメントペーストに進展しているのが確認された(Photo. 20a)。これに対し、FA 15%の試験体内部では、一部で骨材粒子内に微細な膨張ひび割れが形成されていたが、セメントペーストへの進展は認められなかった(Photo. 20b)。一方で、FA 15%の試験体周縁部（表層部）には、試験体表面に平行で比較的幅広い膨張ひび割れが形成されていた（Photo. 20c）。この原因として、FA 15%の試験体ではフライアッシュのポゾラン反応による組織の緻密化のためアルカ

リ溶液の内部への浸透が抑制される一方で、アルカリ溶液に接する表面付近では限定的に ASR が進行したことにより、両者の膨張量の差による歪みが表層部に発生し、試験体の長さ方向への膨張には関与しないスケーリングのような現象が発生した可能性がある。

このように、庄川産または神通川産骨材の遅延膨張性と、その対応策としてフライアッシュ使用の有効性が確認されたことから、最近では実際の工事でフライアッシュセメントが使用されてきている[30]。

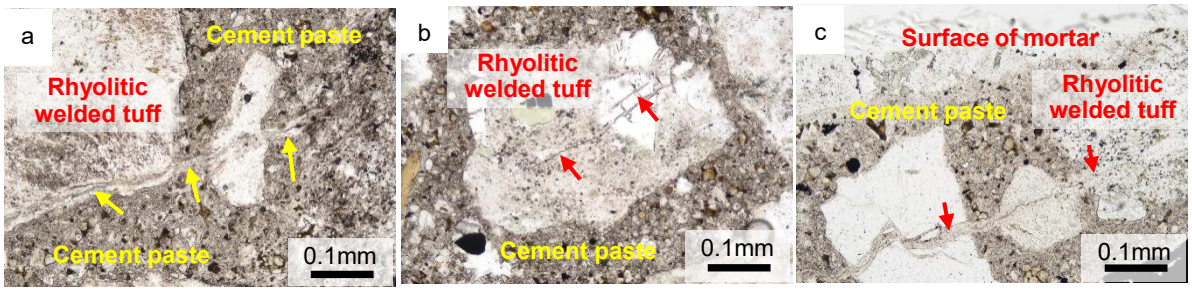


Photo. 20. ASR gel-filled cracks (arrows) after expansion test (mortars after ASTM C 1260). (a) ASR gel-filled crack extending into cement paste, lower Shogawa. (b) ASR gel-filled crack in rhyolitic welded tuff, FA 15% (core). (c) ASR gel-filled crack extending into cement paste at surface of mortar, FA 15% (rim). (plane polarized light) (Hirono et al., 2019 in preparation).

４．４．７　まとめ

庄川産骨材を用いてアルカリ（NaCl）無添加の庄川 P とアルカリを添加した庄川 A の PC 桁を作製し、2 年間半の屋外暴露試験を行ない、さらに採取したコンクリートコアの促進膨張試験を行い、促進膨張試験前後での組織を比較した。また、庄川産骨材を使用した実構造物の PC 桁における ASR 劣化事例を示すとともに、従来、重要視されてこなかった北陸地方における遅延膨張性骨材の実態について検証した結果、以下のことが判明した。

（１）　屋外暴露後では、庄川 P において ASR は認められず、庄川 A においても ASR による微細なひび割れがわずかに認められる程度であった。

（２）　屋外暴露後の PC 桁から採取したコアの促進膨張試験の結果、庄川 P は試験期間 21 日時点で有害・無害の境界付近であったが、既に軽微な劣化が発生していた庄川 A は、21 日時点で 0.5%程度の大きな膨張を示した。これは、コア採取時点までに ASR を生じていたかどうかを反映する場合があることを裏付けていた。

（３）　促進膨張後のコアの偏光顕微鏡観察から、2 試料とも流紋岩溶結凝灰岩、安山岩、花崗岩にセメントペーストに進展したひび割れが確認され、過度のアルカリ浸漬では通常では反応しない花崗岩までも ASR を生じさせていることが明らかとなった。

（４）　庄川産骨材を使用し約 40 年が経過した RC 中空床版橋から採取したコアの偏光顕微鏡観察では、骨材に留まる ASR による膨張ひび割れが認められた。コアの飽和 NaCl 溶液浸漬法、アルカリ溶液浸漬法による膨張試験を行った結果、試験を長期間行ってもいずれ

の試験においても殆ど膨張は生じなかった。偏光顕微鏡観察によっても、極まれにひび割れがセメントペーストへ進展している状態が確認される程度であった。これは長期間供用され、水和や硬化が十分に進行したコンクリートであるため、アルカリ溶液の浸透や膨張ひび割れの形成が抑制された可能性などが考えられる。

（5） 庄川産骨材を使用して架設後約 30 年が経過した中川橋側道橋のプレテンション式 PC·I 形桁から採取されたコアの偏光顕微鏡観察では、多くの遅延膨張性の骨材粒子に骨材からセメントペーストへ進展する膨張ひび割れが確認された。アルカリ溶液浸漬法で促進した程度まで、実環境で ASR が進行している事例があることを示していた。

（6） ASTM C1260 による庄川産の砂の ASR 反応性は、潜在的に有害であるが、FA を 15%内割り質量置換した場合は無害であった。偏光顕微鏡観察の結果、庄川産の試験体では微細な膨張ひび割れがセメントペーストに進展していたが、フライアッシュを使用したものでは、一部で骨材粒子内に微細な膨張ひび割れが形成されている程度であった。したがって、遅延膨張性骨材を使用して、ASR 抑制対策を講じる上でもフライアッシュ使用の有効性が確認された。

４．５　本章のまとめ

本章では、耐久性に優れると考えられていたプレテンション式 PC 桁において、実際の PC 構造物に生じた ASR によるひび割れの特徴について、岩石学的手法を用いて劣化の進行状況の把握および SEM-EDS による劣化予測を行った事例を示した。次に、反応性の高い富山県常願寺川産の骨材を使用した実物大の JIS·PC 桁から採取したコアを用い、促進膨張試験前後での物理的性質と組織観察との検証結果に基づいて、ASR 抑制対策として分級フライアッシュの効果を検証した。さらに、遅延膨張性の庄川産骨材を使用し、屋外暴露 PC 桁から採取したコンクリートコアの促進膨張試験の結果に基づいて岩石・鉱物学的調査の有効性について検証した。

沖縄の高強度コンクリート PC 桁に生じた ASR について、岩石学的手法を用いて劣化状況の把握、進行予測を行い、さらに促進膨張試験および化学分析試験を行った結果、以下の結論が得られた。

（1）高強度 PC 桁には、粗骨材に変斑れい岩の砕石が使用され、細骨材には火山岩類(安山岩・安山岩質溶結凝灰岩など)と花崗岩起源の岩片・鉱物片からなる砂が使用されていた。

（2）ASR は粗骨材の変斑れい岩と細骨材の安山岩にセメントペーストに進展したひび割れが頻繁に認められた。

（3）偏光顕微鏡観察の結果、ASR は橋梁 1 右岸、橋梁 1 左岸とも ASR は中程度～顕著で加速期に相当、橋梁 2 左岸は中程度で進展期～加速期に相当するものであった。この観察結果は、ゲルの組成分析による ASR の進行予測と調和していた。

（4）コンクリートのアルカリ総量は 3.0～3.2kg/m^3 であり、十分に ASR を生じるアルカリが含まれていた。この中でセメントに由来するアルカリ総量の推定値が 2.7～2.9kg/m^3 で、その殆どを占めていた。残りの 0.3 kg/m^3 程度は、骨材の長石などからのアルカリの溶出、海水によるアルカリの供給、硫酸アルカリなどの仮定の誤差が影響していると考えられる。

（5）ASR による劣化の原因は、細骨材の火山岩類に含まれる反応性の高いクリストバライト・トリディマイト・ガラスが主要なものであるが、粗骨材の変斑れい岩に含まれる微晶質～隠微晶質石英も反応に寄与していた。

反応性骨材を使用し、アルカリを添加して、フライアッシュを混入した PC 桁と混入しない PC 桁を作製し、1 年間半屋外暴露試験を行ない、さらに促進膨張試験（カナダ法）を行なったコアの偏光顕微鏡観察と超音波伝播速度を計測した。その結果、以下のことが判明した。

（6）屋外暴露後の PC 桁の膨張率は、橋軸方向、軸直角方向ともに、フライアッシュにより ASR が十分に抑制されていた。これは内在アルカリに対し、フライアッシュが非常に有効であったことを示している。

（7）屋外暴露後の PC 桁から採取したコアにおいて、H 試験体には安山岩に多数のひび割れが発生していた。FA 試験体では、微細なひび割れが発生していたものの少量であり、フライアッシュによる抑制効果が偏光顕微鏡観察においても確認された。

（8）屋外暴露後に促進膨張試験(カナダ法)を行なった結果、FA 供試体においても、判定基準に従うと有害となった。外来アルカリ型試験に対する混和材混入の効果は、主に組織の緻密化によりアルカリ浸透を防ぐことにあるのに対し、屋外暴露試験で既に微細なひび割れを生じていた FA 試験体では、この本来の効果を発揮できなかったことが原因と考えられる。アルカリを内在させた状態で屋外暴露試験後のさらなる 1N・NaOH 溶液への浸漬は、促進膨張試験による評価には不向きと判断された。

（9）アルカリを内在させた後、さらにアルカリに浸漬させた促進膨張環境を 91 日間継続した結果、非反応性の花崗岩にも ASR が確認され、長期間のアルカリ溶液浸漬は非現実的であった。

（10）長期促進膨張試験によりフライアッシュを使用しない試験体と膨張率に差は認められなかったが、フライアッシュを使用した試験体は組織が非常に緻密であるため、膨張ひび割れは微細なひび割れに抑えられ、超音波伝播速度にその差異が反映されたと考えられる。

庄川産骨材を用いてアルカリ（NaCl）無添加の庄川 P とアルカリを添加した庄川 A の PC 桁を作製し、2 年間半屋外暴露試験を行ない、さらに採取したコンクリートコアの促進膨張試験を行い、促進膨張試験前後での組織を比較した。また、庄川産骨材を使用した実構造物の PC 桁に

おける ASR 劣化事例を示すとともに、従来、重要視されてこなかった北陸地方における遅延膨張性骨材の実態について検証した結果、以下のことが判明した。

(11) 屋外暴露後では、庄川 P において ASR は認められず、庄川 A においても ASR による微細なひび割れが流紋岩溶結凝灰岩と安山岩にわずかに認められる程度であった。

(12) 屋外暴露後の PC 桁から採取したコアの促進膨張試験の結果、庄川 P は試験期間 21 日時点で有害・無害の境界付近であったが、既に軽微な劣化が発生していた庄川 A は、21 日時点で 0.5%程度の大きな膨張を示した。これは、コア採取時点までに ASR を生じていたかどうかを反映する場合があることを裏付けていた。

(13) 促進膨張後のコアの偏光顕微鏡観察から、2 試料とも流紋岩溶結凝灰岩、安山岩、花崗岩にセメントペーストに進展したひび割れが確認され、過度のアルカリ浸漬では通常では反応しない花崗岩までも ASR を生じさせていることが明らかとなった。

(14) 庄川産骨材を使用し約 40 年が経過した RC 中空床版橋から採取したコアの偏光顕微鏡観察では、骨材に留まる ASR による膨張ひび割れが認められた。コアの飽和 NaCl 溶液浸漬法、アルカリ溶液浸漬法による膨張試験を行った結果、試験を長期間行ってもいずれの試験においても殆ど膨張は生じなかった。偏光顕微鏡観察によっても、極まれにひび割れがセメントペーストへ進展している状態が確認される程度であった。これは長期間供用され、水和や硬化が十分に進行したコンクリートであるため、アルカリ溶液の浸透や膨張ひび割れの形成が抑制された可能性などが考えられる。

(15) 庄川産骨材を使用して架設後約 30 年が経過した中川橋側道橋のプレテンション式 PC·I 形桁から採取されたコアの偏光顕微鏡観察では、多くの遅延膨張性の骨材粒子に骨材からセメントペーストへ進展する膨張ひび割れが確認された。アルカリ溶液浸漬法で促進した程度まで、実環境で ASR が進行している事例があることを示していた。

(16) ASTM C1260 による庄川産の砂の ASR 反応性は、潜在的に有害であるが、フライアッシュを 15%内割り質量置換した場合は無害であった。偏光顕微鏡観察の結果、庄川産の試験体では微細な膨張ひび割れがセメントペーストに進展していたが、フライアッシュを使用したものでは、一部で骨材粒子内に微細な膨張ひび割れが形成されている程度であった。したがって、遅延膨張性骨材を使用して、ASR 抑制対策を講じる上でもフライアッシュ使用の有効性が確認された。

参考文献

1) 安藤陽子、広野真一、片山哲哉、久保善司：高強度 PC 桁に生じた ASR の岩石学的観察とその劣化原因の解明、コンクリート工学年次論文集、Vol.39、No.1、pp.871-876、2017a.
2) 安藤陽子、広野真一、久保善司、鳥居和之：フライアッシュを添加した実物大 PC 桁から採取したコアによる ASR 劣化度診断、セメント・コンクリート論文集、 No.71、pp.440-447、2017b.
3) T. Katayama, T. Oshiro, Y. Sarai, K. Zaha and T. Yamato： 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 (ICAAR), Trondheim, Norway, pp.862-873, 2008.
4) T. Katayama: Late-expansive ASR in a 30-year old PC structure in Eastern Japan. Proceedings, 14th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR), Austin, Texas, USA. p.10, paper 030411-KATA-05, 2012.
5) 公益社団法人 日本コンクリート工学会：コンクリート診断技術 14、2014.
6) 公益社団法人 日本コンクリート工学会：コンクリートのひび割れ調査、補修・補強指針-2013、p.95、2013.
7) T. Katayama, M. Tagami, Y. Sarai, S. Izumi and T. Hira: Alkali-aggregate reaction under the influence of deicing salts in the Hokuriku district, Japan. Materials Characterization, Vol.53, nos.2-4, pp.105-122, 2004.
8) 建設省総合技術開発プロジェクト：コンクリートの耐久性向上技術の開発報告書＜第 2 編＞ 3.3 コンクリート中の水溶性アルカリ金属の元素方法(案)、1988.
9) 土木学会編：2012 年制定コンクリート標準示方書［施工編　耐久性照査型］、2012.
10) 片山哲哉：アルカリシリカ反応入門　アルカリシリカ反応の診断方法、コンクリート工学、Vol.52、No.12、pp. 1083-1090、2014.
11) セメント協会：セメント化学雑論、セメントの諸比率・係数の工学的意味、pp.34-38 、1985.
12) 独立行政法人土木研究所技術推進本部構造物マネジメント技術チーム、(社)プレストレス・コンクリート建設業界協会：PC 部材の軽量・高耐久性化に関する共同研究報告書－テストハンマーによる PC 部材のコンクリート強度推定に関する検討－、共同研究報告書、2003.
13) 杉浦尚樹、小林和弘、深田宰史、鳥居和之：プレストレスコンクリート桁に対するコアによる ASR 劣化診断、コンクリート工学年次論文集、Vol.39、No.1、pp.877-882、2017.
14) 深田宰史、T. HA、小林和弘、鳥居和之：フライアッシュ混入が反応性骨材を用いた PC 桁の耐荷力性能に及ぼす影響、コンクリート工学年次論文集、Vol.39、No.1、pp.355-360、2017.
15) 佐川康貴、山田一夫、烏田慎也、江里口玲：ペシマム現象を示す骨材を用いたコンクリートの加速試験および暴露試験における膨張挙動、コンクリート工学論文集、Vol.25、pp.135-145、2014.
16) 川村満紀、竹本邦夫、枷場重正：フライアッシュ及び高炉スラグのアルカリ・シリカ膨張抑制効果、セメント技術年報、No.40、pp.344-347、1986.
17) 山本武志、廣永道彦：フライアッシュのアルカリシリカ反応抑制メカニズムに関する実験的

検討、電力中央研究所、N07016、2007.
18) 川端雄一郎、山田一夫、松下博通：セメント系材料により生成される水和物の相組成と ASR 膨張抑制効果の関係、土木学会論文集 E2(材料・コンクリート構造)、Vol.69、No.4、pp.402-420、2013.
19) 広野真一、鳥居和之：ASTM C 1260 によるフライアッシュ含有モルタルの安山岩に対する ASR 抑制効果の評価、材料、Vol.62、No.8、pp.498-503、2013.
20) 広野真一、安藤 陽子、 大代 武志、 鳥居 和之：フライアッシュと高炉スラグ微粉末による ASR 抑制効果の比較、セメントコンクリート論文集、Vol.67、pp.441-448、2013.
21) 鍵本広之、佐藤道生、川村光紀：2、3 の異なるアルカリ反応性骨材を用いたモルタルの細孔溶液の限界 OH^-イオン濃度、コンクリート工学年次論文集、Vol.23、No.2、pp.589-594、2001.
22) 菊地弘紀、久保哲司、鈴木雅博、鳥居和之：収縮保障コンクリートのアルカリシリカ反応とフライアッシュによる抑制効果、コンクリート工学年次論文集、Vol.39、No.1、pp.865-870、2017.
23) 「ASR 診断の現状とあるべき姿研究委員会」報告書：日本コンクリート工学会、pp.316-319、2014.
24) 日本道路協会：道路橋示方書・同解説　III　コンクリート橋、2002.
25) 土木学会コンクリート委員会：コンクリート標準示方書【設計編】、2012.
26) 久保哲司、佐野朝恵、参納千夏男、鳥居和之：砂のアルカリシリカ反応性評価と建設工事における ASR 抑制対策、コンクリート工学年次論文集、Vol.39、No.1、pp.901-906、2017.
27) 広野真一、鳥居和之：北陸地方を代表する安山岩系骨材のアルカリシリカ反応性とフライアッシュによる抑制機構、セメント・コンクリート論文集、Vol.66、pp.499-506、2012.
28）木村嘉富、和田圭仙、青柳聖：ASR によりひび割れが生じた PC 撤去桁の耐荷性能、土木技術資料、Vol.56、No.5、pp.18-21、2014.
29) 大代武志：河川産骨材のアルカリシリカ反応性と ASR 劣化橋梁の維持管理に関する研究、金沢大学学位請求論文、2009.
30) 藤木豊、谷口達彦、原拓也、桜井邦昭：富山新港火力発電所 LNG1 号機新設工事 PC 防液堤にフライアッシュ高流動コンクリートを適用、プレストレストコンクリート、Vol.59、No.6、pp.65-68、2017.

第５章　遅延型エトリンガイト生成への岩石学的手法の適用に関する研究

５．１　まえがき

第 3 章および第 4 章では主に岩石学的手法を ASR の劣化診断に適用する事例を示した。アルカリシリカ反応（ASR）は ASR 反応性鉱物を含む骨材をコンクリートに使用した場合に生じることがある劣化現象で、ASR 反応性鉱物とコンクリート中のアルカリが反応して ASR ゲルを生成し、そのゲルの吸水膨張によって、骨材さらにはセメントペーストにまでひび割れが進展する。一方、遅れエトリンガイト生成（DEF）は高温で蒸気養生を施したコンクリート製品に見られる劣化現象であり、セメント水和初期に高温履歴を受けることでエトリンガイトが分解して、水和物に SO_3 が吸着され、温度降下後セメントペースト中でエトリンガイトが再生成することで膨張する。近年、蒸気養生を施したコンクリート製品以外に、マスコンクリートの内部においても DEF の発生が懸念されている。

DEF の判定方法として破断面の微小領域に生成したエトリンガイトを電子顕微鏡で観察しただけの事例が散見されるが、エトリンガイトは空隙に容易に析出し、また微小領域では他の劣化現象を把握できないため、正しく DEF を判定できているかが不確かである。そこで５．２で実際の構造物に DEF の発生が認められた事例として、岩石・鉱物学的手法によるインドの枕木の劣化診断事例を示す[1,2,3]。次に、５．３では DEF の抑制効果がある混和材のフライアッシュを置換したセメントを使用した供試体の実験結果およびフライアッシュを使用したセメントペーストの水和物のアルカリ吸着効果に関して述べる[4]。

５．２　インドで発生した PC 枕木のひび割れの原因究明と ASR および DEF の相互作用

５．２．１　概要

インドで使用されたプレストレス製の枕木(以下、PC 枕木)において、製造後 6～9 年後に長手方向に伸びるひび割れと亀甲状のひび割れが多くの使用箇所で生じた。コンクリートから作製した薄片の偏光顕微鏡と電子顕微鏡観察を行なった結果、片麻岩骨材には、中程度～顕著な ASR の発生が認められた。その他に、骨材とセメントペースト界面の隙間と、この隙間を繋ぐ網目状のひび割れが認められた。これらの内部を充填するエトリンガイトは、二次的に生成したエトリンガイトが再溶解析出したものと考えられ、DEF を生じた可能性が高いと考えられた。ASR と DEF は、同時に起きていた期間のある可能性が組織観察から推察された。

５．２．２　調査の目的

インドの PC 枕木工場で製造され、インドで使用された PC 枕木において、製造後 6～9 年後に長手方向のひび割れと亀甲状のひび割れが、多くの使用箇所で発生したという問題が生じている。ひび割れの原因としては、ASR もしくは DEF が疑われている[5]。そこで、ひび割れの生じた PC 枕木から採取したコンクリートコアを用いて、偏光顕微鏡観察と電子顕微鏡観察を併用した岩石

学的手法により劣化原因の究明を実施した。

５.２.３　調査の概要

（１）調査対象試料

インドの PC 枕木は、インドの都市ライプールで使用されたものである。PC 枕木の寸法は長さ 2750mm、幅 270mm、高さは中央部の長さ 300mm の部分が 180mm、両端が 235mm であり勾配を有する形状である。配筋は直径 3mmの鋼線を 3 本一束として、長手方向に計 18 セット設置されていた。劣化状況は、製造後 6～9 年後にプレストレスの弱い両端の上面に亀甲状のひび割れが、全体に長さ方向に平行なひび割れが生じた。単位セメント量 453kg/m^3、水セメント比 33%で、コンクリートの設計基準強度は 55N/mm^2 である。この PC 枕木から ϕ=100、L=115mm のコンクリートコアを採取し、調査対象試料とした。

（２）試験方法

a) マクロ的なひび割れの観察

コンクリート構造物の表面を含むように、コンクリートコアを切断後、切断面に蛍光塗料含有エポキシ樹脂を含浸させ、研磨した後、切断面に紫外線を照射させ、マクロなひび割れの発生状況の観察を行なった。その他、生成物の有無の確認を実体顕微鏡下で行なった。

b) 偏光顕微鏡観察

コンクリートの切断面から骨材とセメントペーストを含むようにチップを切り出し、常温で樹脂を用いて含浸硬化させ、研磨して、鏡面研磨薄片（25×35mm、厚さ 20μm）を作製した。この薄片を用いて骨材の岩種、ひび割れおよび生成物の発生状況などについて偏光顕微鏡観察を行った。ASR が確認された場合は、片山の方法に従い[6,7]、ASR の進行段階に基づき、劣化進行度を、軽微（骨材の反応リムの形成、骨材周辺のゾル・ゲルの取巻き）、中程度（骨材内のひび割れ形成・ゲル充填、骨材を取巻くセメントペースト内のひび割れ形成・ゲル充填）、顕著（骨材から離れたセメントペーストの気泡内へのゲルの沈殿）の 3 段階で推定した。

c) SEM 観察・EDS 定性分析

偏光顕微鏡観察で認められた膨張原因の可能性のある生成物の確認を行なうため、同一の鏡面研磨薄片を用いて走査電子顕微鏡（SEM）による観察を行った。照射される電子線の導通処理のために、鏡面研磨薄片の表面に炭素を蒸着した。顕微鏡写真の画像は背面散乱電子像（BEI）を用いた。化学成分の確認には、電子顕微鏡に装着したエネルギー分散型スペクトル検出装置（EDS）を用い定性分析した。測定条件は加速電圧 15kV・ビーム電流 0.5nA・測定時間 30 秒とした。

５.２.４　インドの PC 枕木の試験結果

（１）　マクロ的なひび割れの観察

Photo. 1 に紫外線を照射した切断面を、Photo 2 に粗骨材周囲を拡大した実体顕微鏡写真を示す。粗骨材周囲には蛍光色で確認されるひび割れが多く生成していた。また実体顕微鏡下におい

て、骨材内部にもひび割れが認められ、細骨材の周囲には白色生成物が生成していた。なお、**写真－1** の点線で囲んだ部分には PC 鋼線の断面が認められた。

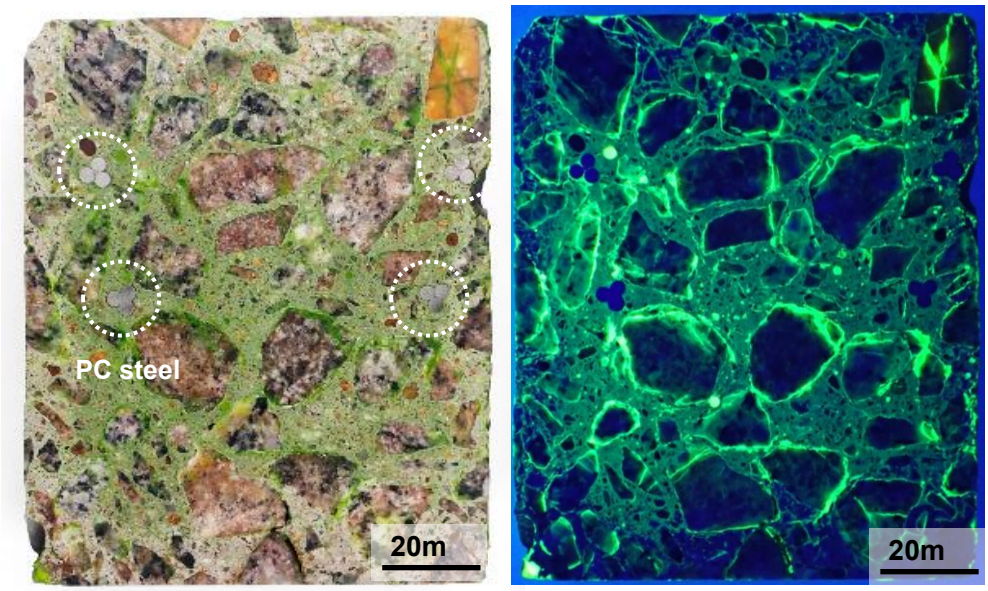


Photo. 1. Interspaces around aggregate particles in sliced concrete.
(Left : visible light, right : ultraviolet light) (Ando et al., 2018).

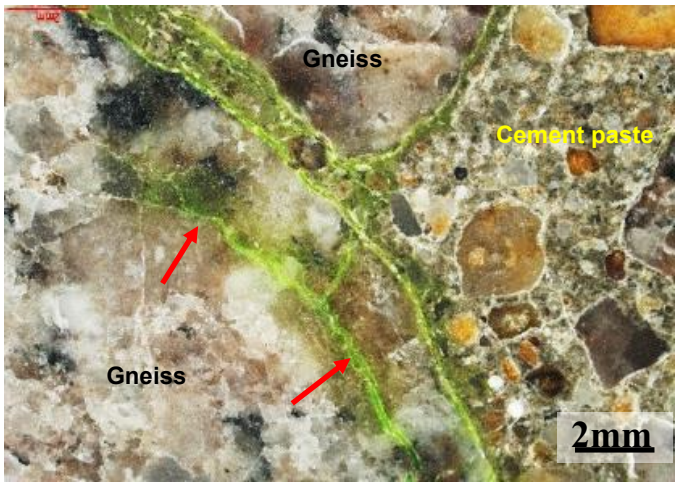


Photo. 2. Cracks (arrows) in the aggregate and cracks filled with white products in cement paste under stereoscopic microscopy (Ando et al., 2018a).

（２）偏光顕微鏡観察

鏡面研磨薄片の偏光顕微鏡写真を Photo. 3、4 に示す。粗骨材は最大寸法 20mm 程度で、すべて片麻岩からなる砕石であった（Photo. 3 A)。細骨材も片麻岩を起源とする結晶片(石英、斜長石、カリ長石など)と岩片とからなり、ごく少量の細骨材サイズのスラグを含む。片麻岩は泥質あるいは砂質堆積岩を起源として、高温の変成作用による再結晶のため構成鉱物の結晶粒が大き

くなり、一方で、片理や劈開などの片状組織は弱い変成岩である。本試料の片麻岩は、主に石英、斜長石、カリ長石、黒雲母、角閃石、緑泥石、不透明鉱物からなる。セメントペースト中の気泡は非常に少なく、non-AE コンクリートであった。セメントペースト中に高炉スラグ微粉末やフライアッシュは認められず、使用されたセメントはポルトランドセメントと考えられる。

片麻岩の骨材中には ASR によるひび割れが認められた。骨材内部では幅の広いひび割れを生じているもの(Figure 3 B）や、骨材内部に同心円状のひび割れを形成しているものも認められた(Figure 2)。骨材からセメントペーストへ放射状に伸びるひび割れ(Photo. 3 B) も確認され、その後さらに骨材周囲を取り巻くように進展し(Photo. 3 B)、気泡中に ASR ゲルが沈殿している状態も認められた。これらの観察結果から、ASR の劣化進行度は中程度～顕著（加速期）と判定した。なお、骨材とセメントペーストの界面に等間隔の幅を有する ASR ゲル脈が認められたが(Figure 3 C)、これがひび割れであるか、骨材界面の隙間に滲出したものであるかは不明である。ASR 反応性鉱物は片麻岩の粗粒な結晶の粒間に含まれる微晶質石英であった。

その他の変状として、骨材とセメントペースト界面に、骨材の起伏に沿い等間隔の幅でかつセメントペーストと明瞭な境界を有する隙間が認められ(Photo. 4 A～C)、さらにこれらの隙間を繋ぐように網目状のひび割れがセメントペーストに生じていた(Photo. 4 A)。この隙間やひび割れの内部には、電子顕微鏡観察で後述するがエトリンガイトの針状結晶が充填している状態が確認された。骨材界面の隙間は、骨材の粒径が 0.3mm 以上の粒子に多く認められた。隙間の幅は粗骨材・細骨材周囲ともに 10～40μm 程度であった。なお、細骨材サイズのスラグ粒子の周囲に隙間は認められなかった。

Photo. 3. ASR-affected gneiss. (A) Gneiss (crossed polarized light). (B) Crack (arrows) caused by ASR from gneiss running into cement paste in surrounding aggregate. (C) Vine of ASR gel around aggregate (arrows). (B, C：plane polarized light) (Ando et al., 2018a).

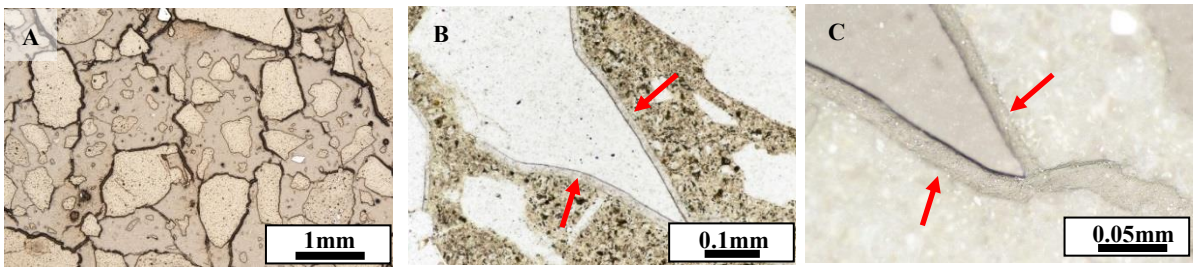


Photo. 4. Microscopic texture characteristic of DEF. (A) Interspaces between aggregates and cement paste forming a net-work of cracks, under reflected light. (B, C) Interspaces between fine aggregate and cement paste. (B : plane polarized light, C : reflected light) (Ando et al., 2018a).

（３）　電子顕微鏡観察

鏡面研磨薄片の SEM による BEI を Photo. 5 に示し、EDS による成分分析結果を Figure 1 に示す。骨材とセメントペースト界面の隙間およびセメントペースト中のひび割れ内の生成物には、Ca、S、Al が検出され、そのピークの高さの比からエトリンガイトの針状結晶が充填している状態が確認された。また骨材中の ASR ゲルは Ca のピークが低く、非常にアルカリに富むものであった。

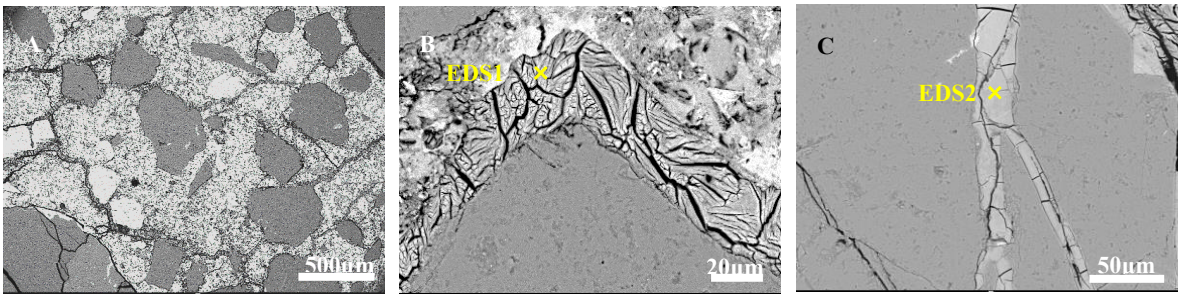


Photo. 5. BEI images of concrete. (A) Interspces around aggregate particles and a crack net-work cracks within cement paste. (B Ettringite needle crystals in the interspaces. (C) ASR gel in the aggregate. (Ando et al., 2018a).

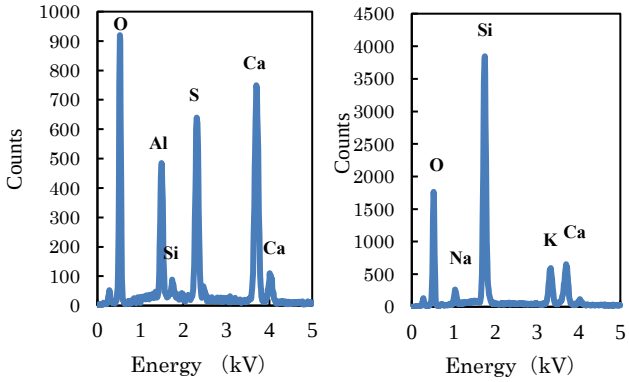


Figure 1. Results from EDS analysis showing: ettringite (left) and ASR gel (right). (Ando et al., 2018a).

５.２.５　考察

（１）インドの PC 枕木のひび割れの原因推定

偏光顕微鏡観察から片麻岩の骨材に ASR が生じていることは明瞭に確認された。一方、エトリンガイトが認められる劣化現象として、外部から硫酸塩が浸入する硫酸塩劣化が考えられるが、本 PC 枕木の表面に析出物は認められずその可能性は無いと考えられる。また寒冷地域では凍害の可能性も考えられるが、ライプールは熱帯気候に属することから、凍害の影響も無いと考えられる。その他に中性化フロントの空隙やひび割れ内にエトリンガイトが生成することも知られているが、コンクリート全体にエトリンガイトが認められることから、その影響もないと考えられる。したがって、蒸気養生が施されたコンクリート製品として DEF の可能性が考えられた。

DEF の膨張機構として、骨材とセメントペースト界面に生成したエトリンガイトの結晶成長が直接的に膨張を生じる結晶成長圧説と、セメントペースト中に生成した多くの微細なエトリンガイト結晶が均一的な膨張をもたらし、その結果、骨材とセメントペースト界面の隙間やセメントペースト中にひび割れが発生し、この隙間およびひび割れに二次的にエトリンガイトが生成するペースト膨張説とがある[8,9]。現在では後者の説が有力であり、Taylor によると [9]、DEF は水和初期に 70℃以上の高温履歴を受けるとエトリンガイトが分解し、モノサルフェートが生成され、それと同時に硫酸イオンが C-S-H に吸着される。その後、常温で C-S-H 内に吸着された硫酸イオンが溶出してモノサルフェートと反応してエトリンガイトを生成し、内部水和物に近いほど膨張圧を発揮すると考えられている。なお、隙間やひび割れの中の粗大なエトリンガイトは、本質的に不安定な微細なエトリンガイト結晶が再結晶析出したものであり、膨張には寄与しないと考えられている。したがって、本試料に認められた骨材とセメントペースト界面の隙間、およびセメントペースト中の網目状のひび割れは、このペースト膨張説の結果を示していると見られ、これらを充填しているエトリンガイトは二次的に生成したエトリンガイトが溶解再析出したものと考えられ、DEF を生じた可能性が高いと考えられた。

（２）DEF の検証

a) SO_3 量とアルカリ量の推定

DEF が生じる要因として、温度、水（湿度）、セメント中の硫酸塩とアルミネート相の含有率、コンクリートのアルカリ含有量が大きく関与する。そこで、インドの PC 枕木工場 3 社で使用されているセメント 3 試料について蛍光 X 線分析を実施した結果を Table 1 に示す。一例として日本の普通ポルトランドセメント（OPC）の成分分析結果も示す。インドのセメントの SO_3 含有率は日本のポルトランドセメントとほぼ同等であるが、K_2O の含有率は約 4 倍近く高い値であった。ボーグ式により鉱物組成を計算すると、No.1 は日本の中庸熱ポルトランドセメント、No.2 と No.3 は普通ポルトランドセメントに相当するものと考えられる。また、PC 枕木の単位セメント量 453kg/m^3 を用いて算出した、PC 枕木に含まれる SO_3 量とアルカリ量の計算結果を Table 2 に示す。その結果、SO_3 量は 9.42kg/m^3、アルカリ量は 5.07kg/m^3 となった。

Table 1. Chemical compositions of samples 1 to 3. (mass%) [1]

Samples of cement	ig.loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5
No.1	1.6	21.24	5.81	3.35	61.37	2.45	2.03	0.27	1.28	0.36	0.09
No.2	1.68	20.34	5.31	3.24	62.64	2.54	2.1	0.27	1.3	0.32	0.09
No.3	1.92	20.55	5.41	3.25	62.27	2.35	2.12	0.27	1.28	0.33	0.09
OPC(Japan)	2.18	20.45	5.15	3.02	63.50	2.34	1.95	0.18	0.35	0.28	0.23

*Ig. Loss : Value decreased at 975℃

Table 2. Calculated values of SO_3 and alkalis from chemical composition of cement [1)]

Samples of cement	Chemical compositions (mass%)				Value of alkali (kg/m^3)	Value of SO_3 (kg/m^3)
	Na_2O	K_2O	SO_3	$Na_2O_{eq.}$*		
No.1	0.27	1.28	2.03	1.11	5.03	9.20
No.2	0.27	1.30	2.10	1.13	5.11	9.51
No.3	0.27	1.28	2.12	1.11	5.03	9.60
平均	0.27	1.29	2.08	1.12	5.07	9.42

*$Na_2O_{eq.}$＝Na_2O+0.658×K_2O, Unit cement value:453kg/m^3

b）最高温度履歴の検証

Awasthi[5)]によると、インドの PC 枕木は蒸気養生サイクルの最高温度到達点が 75℃で 4 時間保持されており、蒸気養生時に高さ方向に 8 層のレイヤーを組み、ボトム側から蒸気を噴霧している。また蒸気養生時の実測結果から、レイヤーのボトム側の PC 枕木の縁では内部が 80℃、PC 枕木中央部の内部では 84℃に達することが判明している。したがって、PC 枕木工場の実測結果は 80℃を超えていたことから、本試料は DEF を生じる 70℃以上の高温履歴[9)]を受けていたと考えられる。

（３）ASR の発生原因

コンクリートに使用された骨材の片麻岩に含まれる ASR 反応性鉱物は遅延膨張性の微晶質石英であるが、中程度～顕著な ASR が確認された。ASR を生じるためには、反応性鉱物以外に水とアルカリが必要となる。インドのセメント 3 試料平均のアルカリ量 5.07kg/m^3 は、セメント由来だけでも日本のコンクリートにおけるアルカリ総量規制値 3kg/m^3 を優に超えている。またアルカリ含有率（$Na_2O_{eq.}$）1.12%は、モルタルバー法（水酸化ナトリウムを添加してセメントの全アルカリ含有率を 1.2%とする）にほぼ等しい高いアルカリ含有率である。本 PC 枕木が使用されたインドの都市ライプールは熱帯気候に属し、夏場の気温が 39～50℃あり、6 月から 9 月のモンスーン時期の降水量は 1200mm である。これは実環境で促進膨張試験を行なっているような状態であり、遅延膨張性の ASR 反応性骨材であっても容易に ASR が生じたと考えられる。

（４）インドの PC 枕木に見られる ASR と DEF の相互作用

ASR と DEF の相互作用については、ASR を生じた骨材の周囲でアルカリが減少することにより pH が下がり、その部分に局所的に DEF が生じることが、Diamond & Ong[10)]で述べられている。また、Shayan[11)] による蒸気養生を施したモルタルの実験から、アルカリイオン濃度が高い場合に、エトリンガイトは生成しにくく、細孔溶液中の SO_4^{2-}イオン濃度が高くなることが知られている。そこで、ASR と DEF の相互作用に着目して偏光顕微鏡観察を行なった結果を Photo. 6 に示す。Figure 7 A では、骨材とセメントペースト界面の ASR ゲル脈の隙間が、広げられている状態が認められた。さらに Figure 7 B のように、ASR ゲル脈の隙間が開いた空隙にエトリンガ

イトが析出しているが、充填していない箇所も確認された。これは ASR ゲル自体が DEF により生成した隙間に流れ込んだものであるかは不明であるが、ASR ゲル脈生成後に、DEF を生じた結果として、その隙間がさらに開いたと考えられる。一方、Figure 7 C においては、セメントペースト中の再溶解析出によるエトリンガイトが充填した網目状のひび割れを、ASR ゲルが充填したひび割れが切断し、エトリンガイトが充填したひび割れにずれが生じている状態が認められた。これは ASR によるひび割れが DEF の影響下で生じたひび割れよりも後で発生したことを示していると考えられる。したがって、観察結果から、局所的には ASR、DEF のいずれもが先行して生じていると考えられた。

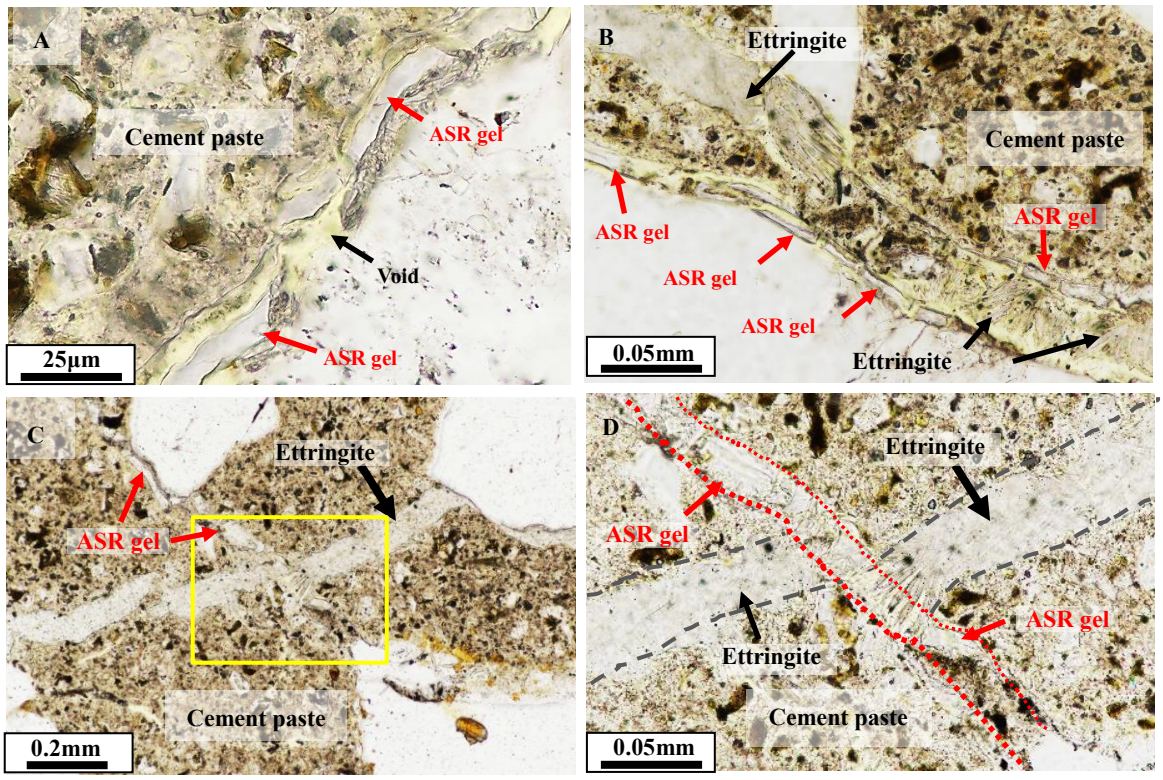


Photo. 6. Interaction between ASR and DEF. (A) Interspace of a widened vein of ASR gel around aggregates. (B) Opened veins of ASR gel around aggregate with ettringite precipitated within it. (C) ASR gel-filled crack cut by a crack filled with ettringite. (D) Magnified image of yellow section indicated by (C). (plane polarized light) (Ando et al., 2018a).

モンスーンの影響を受けるインドにおいて、PC 枕木は数ヶ月間、水に浸漬される状態となることに加え、気温が高い。そのため Shayan[8] を参考にすると、アルカリの溶脱が進行したため、エトリンガイトが生成する pH となり、DEF も生じた可能性が考えられる。また観察結果と照らし合わせると、ASR が先に生じたとしても DEF が生じた後も、ASR は継続して起きていたと考えられ、ASR と DEF は同時進行で生じていた期間もあると考えられる。一般に、ASR によるひび割れは Photo. 7 に示すように、骨材から放射状にセメントペーストに進展し、PC 製品など鉄筋の拘束が強い場合には、ひび割れは鉄筋の拘束方向と同一の方向に進展する。しかし、インド

の PC 枕木においては ASR によるひび割れは鉄筋の拘束方向には依存せず、骨材周囲を取り巻くように進展している状況が多く認められた。これに関しては DEF によって骨材周囲に隙間が形成されたあとに ASR ゲルが滲出した可能性も考えられるが、骨材とセメントペーストとの付着が弱く、その弱い部分に ASR によるひび割れが進展したとも考えられる。

本試料で ASR、DEF およびその複合劣化が、膨張にどのように影響しているかを、隙間あるいはひび割れを充填する物質で分類し、骨材の粒径との関係で示した結果を Figure 2 に示す。骨材とセメントペーストの界面がエトリンガイトで充填されている隙間は DEF によるものと考えられるが、エトリンガイトや ASR ゲル以外に空隙を含むもの、何も充填していない空隙だけの隙間も認められた。このような隙間に ASR や DEF、乾燥収縮などにより形成された隙間が含まれると考えられる。DEF によって生じたと考えられる隙間の幅は 10～40μm であるが、その数は非常に多い。一方、ASR と DEF の複合劣化を含むと考えられる隙間は、100μm 程度に達しているが、主に粗骨材界面に認められるため DEF による隙間と比べると発生個数は少ない。ASR と DEF、さらにその複合が PC 枕木の膨張にそれぞれどれだけ寄与しているかについての究明は、今後の課題としたい。

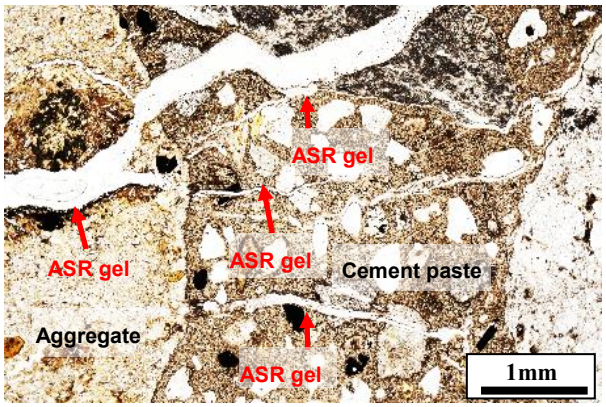


Photo. 7. General direction of ASR-caused cracks in concrete under constraint, from reinforced concrete bars (Ando et al., 2018a).

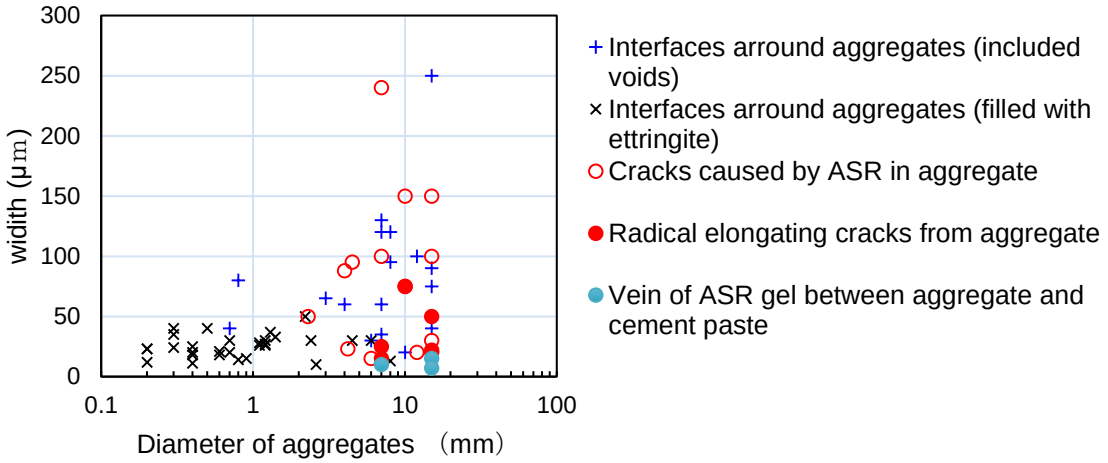


Figure 2. The relationship between the crack width (μm) and the diameter of aggregates (mm). (Ando et al., 2018a).

５.２.６　まとめ

インドで使用された PC 枕木に生じたひび割れ原因調査として、偏光顕微鏡観察と電子顕微鏡観察を併用した岩石学的手法、および水溶性アルカリ量分析を行った結果、以下の結論が得られた。

（１）薄片の偏光顕微鏡観察を行なった結果、片麻岩からなる砕石には、骨材からセメントペーストに進展する ASR によるひび割れが認められ、中程度～顕著な ASR の発生が確認された。

（２）骨材とセメントペースト界面の隙間およびセメントペースト内に網目状のひび割れが認められ、これらの中に再溶解析出によると考えられるエトリンガイトが充填していることから、DEF を生じている可能性が高いと考えられた。

（３）インドのセメントの成分分析結果から、インドのセメントのアルカリ量が非常に高いことが判明した。

（４）広範囲の観察が可能な偏光顕微鏡下で DEF 以外の劣化要因の有無や、生成物と骨材などの構成要素との位置関係による生成順序や因果関係を把握できる。その上で、偏光顕微鏡では確認しにくい数μm以下のひび割れ、およびそれらのひび割れ内や気泡中の生成物についても、SEM 観察・EDS 分析で確認することにより、DEF を正しく判定できると考えられる。

５.３　FA セメントを使用したコンクリートの岩石学的手法を用いた DEF の評価

５.３.１　概要

シンガポールをはじめとする温暖な東南アジア地域のマスコンクリート構造物を想定し、フライアッシュを使用したコンクリートの DEF 抑制効果を、偏光顕微鏡および電子顕微鏡による岩石学的手法を用いて検証した。DEF の膨張試験は、Duggan が提案した方法[12)]を参考に実施した。その結果、普通セメントにフライアッシュを 30%内割置換したセメントを用いたコンクリートでは、DEF に起因する異常な膨張ひずみが長期的に生じず、偏光顕微鏡で内部組織を観察した結果においても、DEF に特徴的な骨材とセメントペースト界面の間隙やセメントペースト中の網目状のひび割れは確認されなかった。また、電子顕微鏡観察の結果、当該フライアッシュセメントを用いたコンクリートは、普通セメントに高炉スラグ微粉末を 65%内割置換したセメントを用いたコンクリートと比較して、収縮に起因すると考えられる微細ひび割れが明らかに少なく、骨材との付着が良好であることが確認できた。さらに、本実験では、DEF の発生リスクを高めるために、硫酸カリウムを添加して SO_3 量およびアルカリ量を高めた普通セメントを試製し、そのセメントに対してフライアッシュを 30%内割置換したコンクリートについても検討した。試製の普通セメントを単独で使用した場合、促進試験で極めて大きい膨張ひずみと顕著なひび割れが生じており、骨材周囲にエトリンガイトが確認できた。一方、フライアッシュを混和したものには異常な膨張ひずみは生じておらず、フライアッシュが DEF 抑制に有効である可能性が示唆された。

５.３.２　調査の目的

硫酸塩によるコンクリートの劣化は，外部からの硫酸塩の浸入により膨張を生じる場合と，内部からのセメント由来の硫酸塩により膨張を生じる場合とがある。DEF は後者に属し，高温で蒸気養生を施したプレキャストコンクリートに主に生じることが知られている。しかし，近年，マスコンクリートで DEF のリスクが懸念されるようになり注目を集めている[13,14)]

このような DEF の膨張に対して、混和材は抑制効果があると考えられている。混和材の DEF 抑制効果として、セメントの硫酸イオンの希釈効果、ポゾラン反応により OH^-を消費し細孔溶液の pH を下げる効果、置換物質が十分な反応性の Al_2O_3 を含んでいれば、モノサルフェートとして硫酸塩を析出することによりエトリンガイトの生成を抑制する効果がある[15)]。近年の研究[16)]では C-S-H の Ca/Si 比が小さくなることで、Ca 溶脱量が減少し、細孔溶液中のエトリンガイトの過飽和度が小さくなり、膨張が抑制されると報告されている。さらに Ca/Si 比が低いとアルカリの収着能が高くなり[17)]、対イオンの OH^-濃度も低下し、それに伴って内部生成物からの SO_4^{2-}の放出が抑制されることも DEF を抑制する一因と考えられている。また Al が固溶した水和物ではアルカリ固定能が高くなるという報告もある。

シンガポールでは部材の内部温度の上昇を抑制するために、普通セメントに高炉スラグ微粉末を 60%以上置換したコンクリートが広く使用されている。しかし、スラグコンクリートは中性化深さが大きいため、鉄筋のかぶり深さも大きくとる必要があることに加え、自己収縮ひずみが

大きいという問題がある。一方、フライアッシュ（FA）セメントを用いたコンクリートは、スラグコンクリートに比べ、少量の添加率で水和発熱が低減されるため、中性化深さも抑えられる。また自己収縮ひずみが小さいことに加え、水和の過程でポゾラン反応による生成物が組織を緻密化し、水分の移動を抑制する。しかし、FA は石炭の種類やボイラー形式、燃焼温度の影響により品質がばらつくことにより、強熱減量の変動が大きい影響でコンクリートのフレッシュ性状、とりわけ空気量をコントロールすることが難しいといわれている。

そこで本研究では、品質管理がされた低 Ca の FA を用いた FA セメントの DEF 抑制効果を評価することを目的に、DEF の促進膨張試験を行い、偏光顕微鏡および電子顕微鏡による岩石学的試験を実施した。実験では、温暖な東南アジア地域のマスコンクリート構造物を想定し、27℃環境下で練り混ぜた後に、最高温度が約 85℃となるような温度履歴を与えた FA 混和コンクリート試験体を作製した。FA のセメントに対する置換量は、発熱量の低減および初期強度発現のバランスを考慮して 30%とした。DEF の評価方法として、フランスの LCPC No.66 とアメリカの Duggan test があるが、本試験ではより過酷な履歴を付与する Duggan が提案した方法を参考に、DEF 促進試験による膨張量の測定および試験体内部の組織を顕微鏡で観察し、FA による DEF の抑制効果について確認した。また、その効果について、高炉スラグ微粉末を 65%混和したコンクリートと比較した。

５.３.３　調査の概要

（１）調査対象試料

本研究において、普通ポルトランドセメント（OPC）、FA（ClassC 相当）、スラグはすべて日本製のものを使用した。セメントおよび混和材の化学組成、使用骨材、コンクリートの配合を、それぞれ Table 3～5 に示す。水結合材比（W/（OPC+Alkali+FA+BS））はすべて 40%とした。検討した配合は FA を OPC の 30%内割り置換したもの（FA30）とし、比較としてスラグを OPC の 65%内割置換した配合（BS65）および OPC を単独で使用した配合を設けた。さらに、DEF のリスクを高めるため、硫酸カリウムを添加して一般の OPC の SO_3 量を 2%、4%高めたセメントを試製し、その試製セメントに対して FA を 30%置換、スラグを 65%置換した配合もそれぞれ作製した。また、DEF へのアルカリの影響を確認するため、一般の OPC に硫酸カリウムを添加して SO_3 量を 2%高めた配合と、二水石膏で SO_3 量を 2%高めた配合を作製した。シンガポールをはじめとする温暖な東南アジア地域を想定し、コンクリートの練混ぜは 27℃環境下で実施し、φ100×L200 ㎜のコンクリート供試体を作製した。打設後、マスコンクリートの内部を想定した最高温度が約 85℃となるような温度履歴を与えた。Figure 3 に供試体に与えた温度履歴を示す。その後 DEF の促進膨張試験として Duggan の提唱した方法に基づいて、Figure 4 に示す 82℃乾燥と室温水中養生のサイクルを 3 回実施した。

なお、FA30、BS65、OPC+SO_3(2%)の 3 水準には、Table 3 の化学組成のものを使用したが、その他の 6 水準はほぼ特性は同じであるがロットの違うものを使用した。

Table 3. Chemical compositions of cement and admixtures [4)]

Samples	Density	Specific surface area	Chemical composition and loss on ignition (mass%)												
	g/cm^3	cm^2/g	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	MnO	Cl	LOI
OPC	3.15	3320	20.65	5.66	2.93	63.1	2.5	2.07	0.21	0.38	0.29	0.21	0.08	0.020	1.70
FA	2.31	3810	55.77	26.63	5.03	3.1	1.16	0.36	0.73	0.91	1.59	0.45	0.07	0.000	3.41
GGBS	2.92	4480	32.73	13.53	0.3	43.9	5.14	2.10	0.22	0.27	0.48	＜0.01	0.18	0.001	0.99

Table 4. Aggregates used [4)]

	Fine aggregates		Coarse aggregate
Symbols	S1	S2	G
Type	Crushed sand	Natural sand	Crushed granite
Source	Malaysia	Malaysia	Indonesia
Density (g/cm^3)	2.57	2.55	2.62

Table 5. Mix proportions of concretes [4)]

Specimens	W/B	Unit contents (kg/m^3)							
	(%)	W	OPC	Alkali	FA	BS	S1	S2	G
FA30	40	165	289	0	124	0	398	286	1050
FA30+SO_3(2%)	40	165	277	13	124	0	398	286	1048
FA30+SO_3(4%)	40	165	264	25	124	0	397	285	1047
BS65	40	165	144	0	0	268	403	290	1063
BS65+SO_3(2%)	40	165	138	6	0	268	403	290	1063
BS65+SO_3(4%)	40	165	132	13	0	268	403	289	1062
OPC	40	165	413	0	0	0	408	293	1075
OPC+SO_3(2%)	40	165	395	18	0	0	407	293	1074
OPC+SO_3(2%Gyp)	40	165	395	18 (Gyp)	0	0	407	292	1072

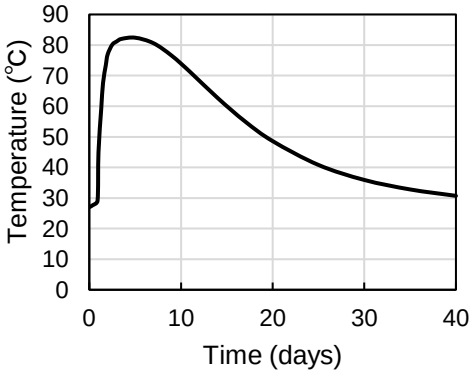


Figure 3. History of the interior of simulated mass concrete (Ando et al., 2018b)

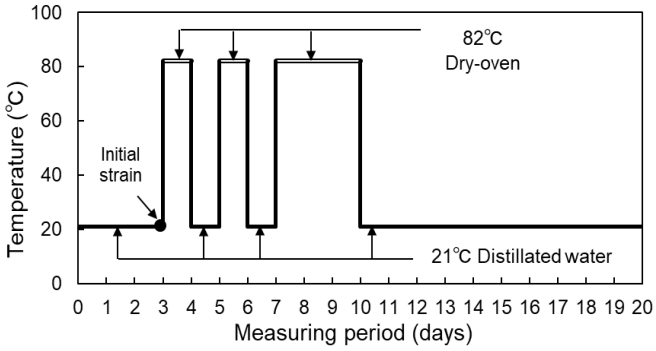


Figure 4. Curing conditions after the thermal treatment (Ando et al., 2018b)

（２）試験方法

a）膨張試験

Figure 4 に示す乾湿繰返しを 3 回付与後、21℃水中養生下での膨張率を測定した。測定期間は、FA30、BS65、OPC+SO_3(2%)が約 2 年、その他の配合が約半年である。供試体の側面に設置したゲージリングを用い、コンタクトゲージ法により供試体の長さ変化量を測定した。膨張率がコンタクトゲージの測定範囲を超えた場合には、ノギスを使用して測定した。

b）偏光顕微鏡観察

鏡面研磨薄片の作製にあたっては、実体顕微鏡観察に用いた切断スライスに常温でエポキシ樹脂または蛍光樹脂を含浸・硬化させて補強した。その後、骨材とセメントペーストを含むように切断チップ（20mm x 30mm）を切り出し、研磨し、鏡面研磨薄片（厚さ 15～20 μm）を作製した。

c）電子顕微鏡観察

偏光顕微鏡観察を行った同一の鏡面研磨薄片に炭素蒸着を施し、走査電子顕微鏡による反射電子像（BEI）を用いて微細組織の観察を行った。電子顕微鏡下で観察された生成物などについて、エネルギー分散型スペクトル検出装置（EDS）にて、主要な元素 SiO_2、TiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、MnO、MgO、CaO、Na_2O、K_2O、SO_3、P_2O_5 について定量分析した。得られた結果は ZAF 補正を行った。

５.３.４　試験結果および考察

（１）膨張試験

促進膨張試験の結果を Figure 5 に示す。FA30、BS65 は 630 日間にわたって異常な膨張は認められなかった。また、通常の OPC においても、半年における膨張率は 0.1%を下回っていた。一方、硫酸アルカリを添加した OPC+SO_3(2%)は、水中養生開始から約 50 日以降から急激な膨張が認められ、約 2 年での膨張率は約 2.5%に達し、供試体には極めて大きなひび割れが発生していた。また、二水石膏で SO_3 量のみを上げた OPC+SO_3(2%Gyp)においても 0.5%に達する膨張が生じていた。すなわち、SO_3 量を 2%添加した OPC は、いずれも DEF が発生した可能性が高いと推察される。異常な膨張を生じた OPC+SO_3(2%)、および DEF のリスクをさらに高めるために硫酸アルカリを添加して SO_3 量を 4%に高めた試製 OPC に、FA およびスラグを混和した、FA30+SO_3(2%)、BS65+SO_3(2%)、ならびに FA30+SO_3(4%)、BS65+SO_3(4%)においては、約半年においても異常な膨張は確認されなかった。したがって、DEF が発生するリスクが高いセメントに対して、フライアッシュを 30%置換、あるいはスラグを 65%置換した配合は、いずれも DEF の抑制効果が十分にあることが確認された。

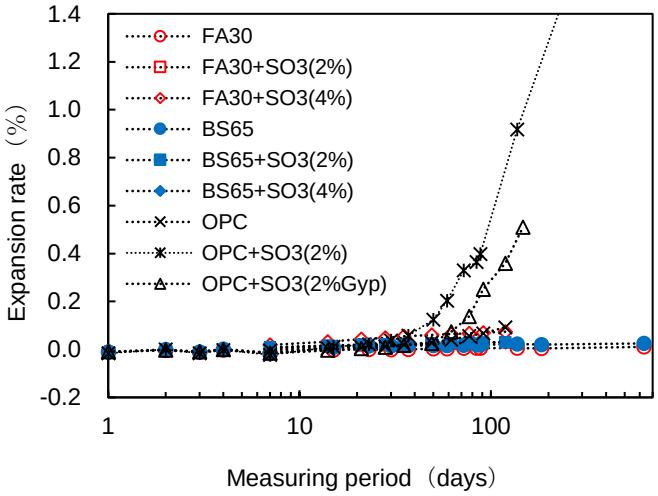


Figure 5. Expansion rates of test specimens (Ando et al., 2018b).

試料の SO_3/Al_2O_3 と膨張量との関係を Figure 6 に示す。SO_3/Al_2O_3 が 1 に近い OPC+SO_3(2%) および OPC+SO_3(2%Gyp)では膨張量は大きい結果であったが、その他の FA あるいはスラグを添加した配合と OPC 単体では SO_3/Al_2O_3 比が 0.5 以下となり、大きな膨張は認められなかった。これは、配合における SO_3/Al_2O_3 比と DEF による膨張量は、1.0 付近で膨張量のペシマムとなり、0.55 以下であれば DEF が抑制されるとする Heinz 1973[18)]の報告と一致する結果であった。

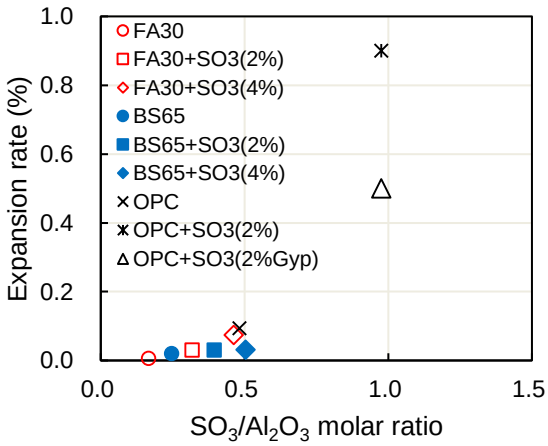


Figure 6. Molar ratio of SO_3/Al_2O_3 in cementitious materials and expansion rates (after 140 days of water curing). (Ando et al., 2018b).

DEF が生じる要因として，温度，水（湿度），セメント中の硫酸塩とアルミネート相の含有率のほか，コンクリートのアルカリ含有量が大きく関与することが知られている。アルカリが高いことで高温養生時のエトリンガイトは不安定で分解しやすく、SO_4^{2-}が C-S-H に吸着されやすくなる[19)]。アルカリ添加の有無と膨張量との関係の確認を行った結果、硫酸アルカリを添加した OPC＋SO_3(2%)では膨張量測定開始 30 日以降に膨張量が増加し始めたのに対し、アルカリを添加せず二水石膏で SO_3 量を高めた OPC＋SO_3(2％Gyp)では、50 日以降に膨張量

が増加し始めた。このことから、1) 高アルカリ条件下では、エトリンガイトの分解を促進し、DEF を早期に生じさせる効果があることと、2）低アルカリ条件下でも、長期的には SO_3 量が DEF を生起させることを示唆していると考えられる。

（２）偏光顕微鏡観察

偏光顕微鏡観察結果を Photo. 9～10 に示す。偏光顕微鏡下において FA30 および BS65 に骨材周囲の隙間およびコンクリート中の網目状のひび割れなどの DEF を生じたコンクリートに見られる特徴は認められなかった。さらに、DEF のリスクを高めた試製セメントに FA あるいはスラグを混和した FA30+SO_3(2%)、BS65+SO_3(2%)、FA30+SO_3(4%)、BS65+SO_3(4%)においても DEF に特徴的な組織は確認されなかった。

一方、OPC+SO_3(2%)および OPC+SO_3(2%Gyp)では、骨材周囲に隙間が生成しており、セメントペースト組織中に微細なひび割れが多く生じていた。隙間およびひび割れ内には針状結晶が認められた。特に、膨張試験を 2 年実施した OPC+SO_3(2%)においては、粗骨材周囲には非常に幅の広い隙間が生成していた。

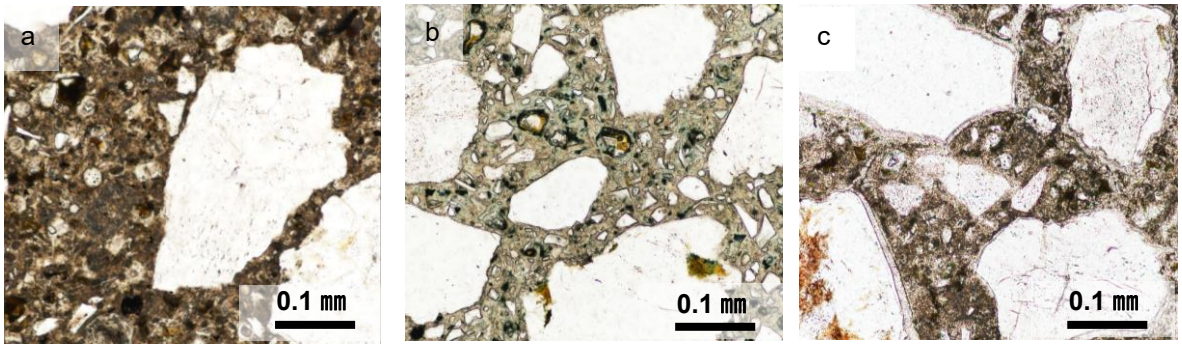


Photo. 9. Microscopic texture after 630 days of water curing. (a),(b) No microcracks around the aggregate surfaces and in cement paste (a : FA30, b : BS65). (c) Interspaces around the aggregate surfaces, and net-work cracking of in cement paste, OPC+SO_3(2%). (Plane polarized light) (Ando et al., 2018b).

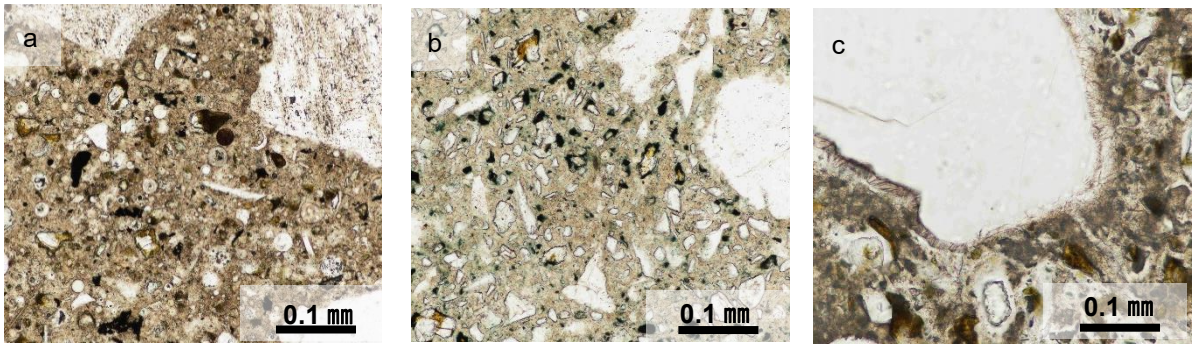


Photo. 10. Microscopic texture after 130 days of water curing. (a),(b) No microcracks around the aggregate surfaces (a : FA30+SO_3(4%), b : BS65+SO_3(4%)). (c) Interspaces around aggregate surfaces, and cracks in cement paste, OPC+SO_3 (2%Gyp). (Plane polarized light) (Ando et al., 2018b).

（３）電子顕微鏡観察

鏡面研磨薄片の SEM 観察による BEI を Photo. 10～14 に示し，EDS による成分分析結果を Table 6 に示す。SEM 観察においても FA30、BS65、および DEF のリスクを高めた試製セメントに FA またはスラグを混和した FA30+SO_3(2%)、BS65+SO_3(2%)、FA30+SO_3(4%)、BS65+SO_3(4%)に、骨材周囲の隙間や、セメントペースト組織に網目状のひび割れは認められなかった。生成物の生成状況を見ると、DEF による膨張のない FA30、BS65 ともにエトリンガイトは気泡内およびセメント水和物の内部を置換してごく少量生成しているのみであり、ひび割れなどの劣化は伴わなかった。なお、膨張試験を 630 日間実施した FA30 および BS65 において、それぞれ FA とスラグの内部は未水和で残存する部分が多く認められた。

組織観察および前述の促進膨張試験の両面から検討した結果、OPC ならびに SO_3 量を 2%、4%高めた試製セメントに FA を 30%またはスラグを 65%混和した配合は、いずれも DEF によるひび割れを生じた可能性は極めて低く、FA およびスラグを混和することによる DEF 抑制効果を確認することができた。

一方、OPC+SO_3(2%)と OPC+SO_3(2%Gyp)において、骨材とセメントペースト界面の隙間およびセメントペースト中のひび割れ内には，針状結晶が充填している状態が認められた。EDS 定量分析を行った結果、この針状結晶はいずれもエトリンガイトであることが確認され、両試料ともに DEF が生じていることが確認された。最も膨張の大きかった OPC+SO_3(2%)において、粗骨材周囲などの骨材界面の隙間の幅が非常に大きい部分のエトリンガイトは、束状に密集していたエトリンガイトが 1 本づつ独立して成長している状態が観察された。膨張試験を 630 日間実施した FA30 と BS65 について骨材界面の付着状況の観察を行った。FA30 においては、DEF による骨材界面の隙間がないことに加えて、骨材界面の付着状況は非常に良好であることが確認された。一方、BS65 の骨材界面を観察すると、骨材界面の付着は概ね良好であるが、一部に骨材とセメントペースト界面の付着が悪い部分や骨材界面を結ぶようなひび割れが認められた。Mitani et al. 2016[20]は BS65 の自己収縮ひずみが FA30 と比べて 3 倍以上である結果を報告しており、BS65 に見られた骨材周囲の微細ひび割れは、BS65 の自己収縮が大きいことが要因の一つと推察される。

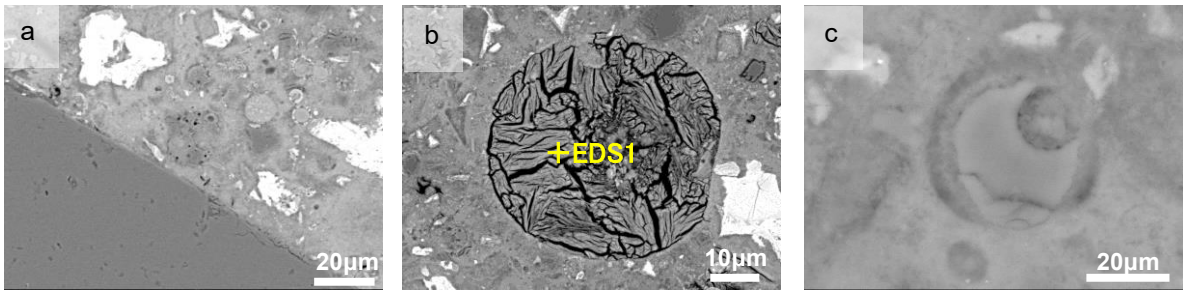


Photo. 11. BEI of FA30 after 630 days of water curing. (a) Bonding on the aggregate surface, (b) ettringite formed within void and (c) reaction of FA (Ando et al., 2018b).

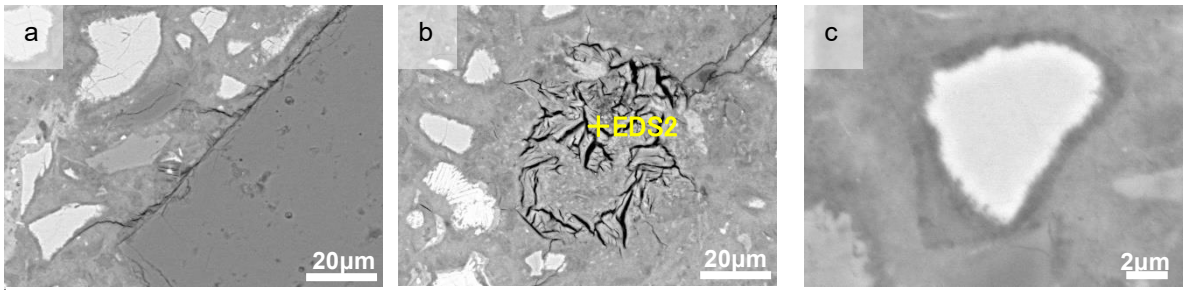


Photo. 12. BEI of BS65 after 630 days of water curing. (a) Bonding at the aggregate surface, (b) ettringite formed in air void and (c) hydration of slag (Ando et al., 2018b).

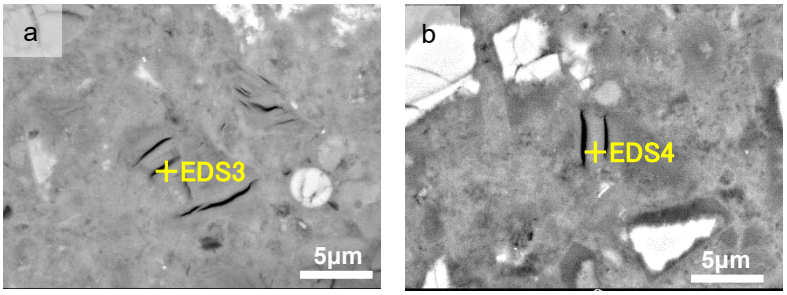


Photo. 13. BEI of monosulfate in hydrates after 130 days of water curing.
(a) FA30 +SO_3(4%), (b) BS65 +SO_3(4%) (Ando et al., 2018b).

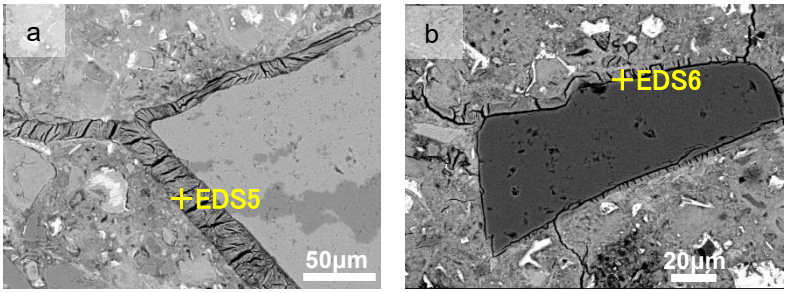


Photo.14. BEI of ettringite formed on the interspaces. (a) OPC+SO_3(2%) after 630 days of water curing, (b) OPC+SO3(2%Gyp) after 130 days of water curing (Ando et al., 2018b).

Table 6. EDS chemical composition analysis of hydrates in concrete (mass%) [4)]

Specimens	Locations	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	SO_3	P_2O_5	Total
FA30	EDS 1	1.49	0.02	12.63	0.39	0.11	0.04	35.11	0.10	0.05	27.33	0.00	77.27
BS65	EDS 2	1.68	0.10	11.96	0.00	0.00	0.01	35.04	0.00	0.09	27.80	0.06	76.74
FA30+SO_3(4%)	EDS 3	2.44	0.00	16.67	0.57	0.41	0.43	32.94	0.20	1.21	14.29	0.00	69.16
BS65+SO_3(4%)	EDS 4	1.34	0.00	14.66	0.39	0.00	0.31	35.97	0.04	0.34	11.94	0.81	65.86
OPC+SO_3(2%)	EDS 5	2.81	0.12	9.89	0.00	0.15	0.00	34.45	0.00	0.00	25.91	0.07	73.40
OPC+SO_3 (2%Gyp)	EDS 6	3.81	0.03	10.46	0.00	0.32	0.01	36.06	0.14	0.02	25.77	0.00	76.69

Normalized to theoretical values of each mineral

1 :　Ettringite $(Ca_{5.32}, Mn_{0.01}, Mg_{0.01}, Na_{0.02}, K_{0.01})_{5.37} (Al_{2.10}, Si_{0.21}, Fe_{0.04})_{2.36} O_6 (SO_4)_{2.91} \cdot nH_2O$

2 :　Ettringite $(Ca_{5.43}, K_{0.01})_{5.44} (Al_{2.04}, Si_{0.24}, Ti_{0.01})_{2.29} O_6 (SO_4)_{3.03} \cdot nH_2O$

3 :　Monosulfate $(Ca_{4.89}, Mn_{0.03}, Mg_{0.06}, Na_{0.02}, K_{0.15})_{3.69} (Al_{1.91}, Si_{0.24}, Fe_{0.04})_{2.18} O_6 (SO_4)_{1.04}, \cdot nH_2O$

4： Monosulfate ($Ca_{3.95}$, $Mg_{0.05}$, $Na_{0.01}$, $K_{0.04})_{4.05}$ ($Al_{1.77}$, $Si_{0.14}$, $Fe_{0.03})_{1.94}$ O_6 $(SO_4)_{0.92}\cdot nH_2O$
5： Ettringite (Ca_{551}, $Mn_{0.02})_{5.53}$ ($Al_{1.74}$, $Si_{0.42}$, $Ti_{0.01})_{2.17}$ O_6 $(SO_4)_{2.91}\cdot nH_2O$
6： Ettringite ($Ca_{5.33}$, $Mg_{0.04}$, $Na_{0.02})_{5.4}$ ($Al_{1.70}$, $Si_{0.53})_{2.23}$ O_6 $(SO_4)_{2.67}\cdot nH_2O$

Al が固溶した水和物のアルカリ固定能を確認するため、Katayama, 2012[21)]の手法を参考に、Figure 7～8 に硫酸カリウムを添加した FA30+SO_3(4%)、BS65+SO_3(4%)における Ca/(Na+K)比をそれぞれ Ca/Si 比、Ca/(Si+Al)比との関係で示した。EDS 分析は未水和の FA、スラグおよびエーライトからそれぞれの周囲の水和物までを数点行った。グラフ中には混和材とエーライトの水和が進行し、それぞれの水和物の組織が同一（平衡状態）となる収斂点が存在する。硫酸アルカリを添加した FA30+SO_3(4%)、BS65+SO_3(4%)ともに、Ca/(Na+K)と Ca/Si あるいは Ca/(Si+Al)との関係は、Ca/Si より Ca/(Si+Al)比との関係で示した方が、収斂点付近のデータのばらつきが少なく、より良い相関が認められた。これは、水和物中において Al が Si と同様の効果を有することを示唆していると考えられる。FA30+SO_3(4%)、BS65+SO_3(4%)ともに、Ca/Si 比の収斂点は約 1.5、Ca/(Si+Al)比の収斂点は 1.2～1.3 であった。Ca/(Na+K)は FA30+SO_3(4%)で 7～10、BS65+SO_3(4%)で 10～20 であった。これらの結果から、フライアッシュを置換したセメントの水和物の方が、スラグを置換したセメントの水和物よりも、少量の置換率でアルカリの固定能が高いことが判明した。

この Al を含有する水和物の組成には、電子顕微鏡では識別できない微細なエトリンガイトあるいはモノサルフェートを含んでいる可能性が考えられる。そこで FA30+SO_3(4%)、BS65+SO_3(4%)中の水和物の SO_3 と Al_2O_3 の分析値をそれぞれ対数軸表示でプロットした結果を Figure 7 に示す。比較として OPC 単独の CSH の組成を示し、各試料において電子顕微鏡で確認できる析出物の分析値もプロットした。なお、図の点線はエトリンガイトとモノサルフェートの理想的な組成を真空中で分析する場合のトータルの組成となるように換算したものである（エトリンガイト 72%、モノサルフェート 66%）。その結果、FA30+SO_3(4%)のエーライト周囲の水和物はエトリンガイトとモノサルフェートの中間的な組成に分布しているが、FA 周囲の水和物がモノサルフェートの組成に近いことが確認された。一方、BS65+SO_3(4%)では、エーライトとスラグ周囲の水和物いずれもモノサルフェートの組成に近いものであった。

FA30+SO_3(4%)において、SO_4^{2-}は水和物中に微細なモノサルフェートや、エトリンガイトとモノサルフェートの中間の組成を有する微細な包有物として存在する以外に、水和物中に固溶して存在している可能性が考えられる。いずれにしても混和材の DEF の抑制効果は、ポゾラン反応により OH^-を消費することに加え、低 Ca/(Al+Si)比の Al を含有する水和物のアルカリ固定能が高いことで、対イオンとなる OH^-や SO_4^{2-}が細孔溶液中に放出されないことにより、エトリンガイトの生成を抑制しているためと考えられる。

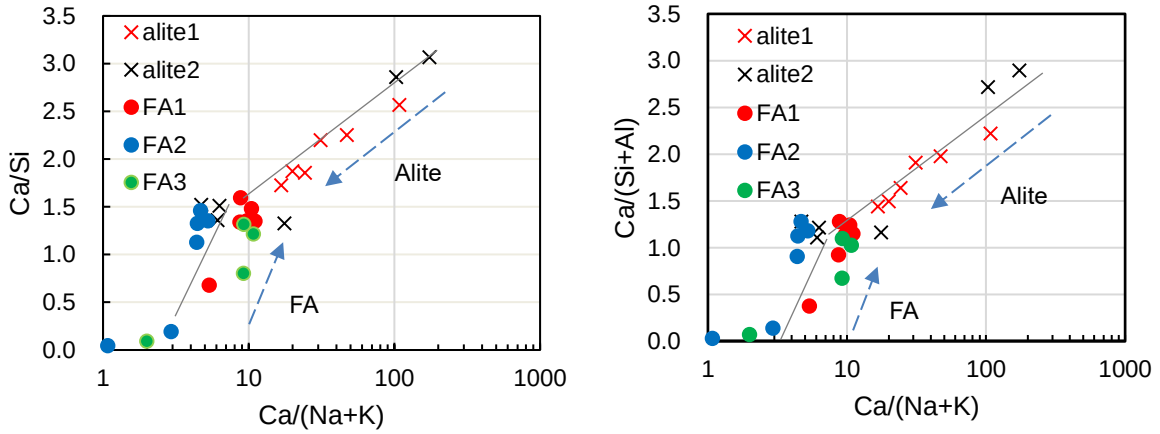


Figure 7. Hydration of alite and fly ash in FA30+SO_3(4%) after 130 days of water curing. (Ando et al., 2018b).

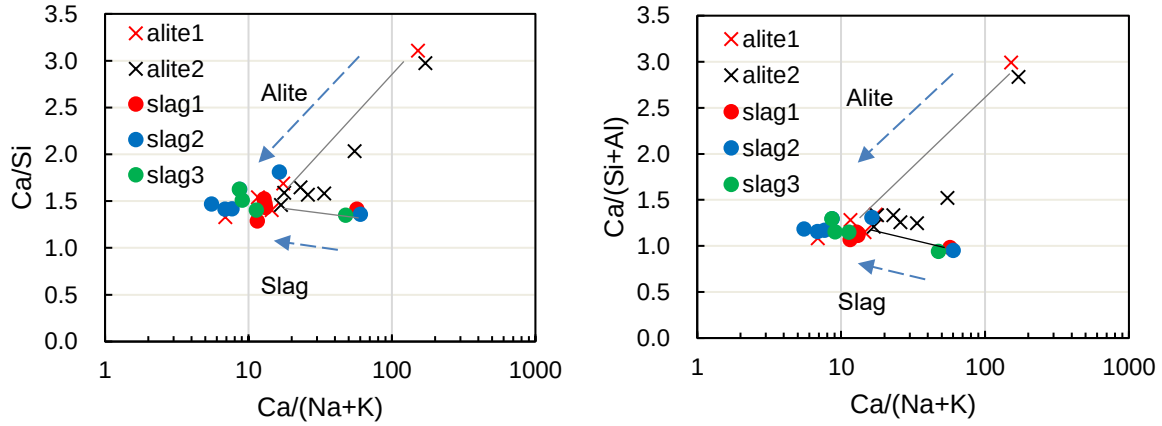


Figure 8. Hydration of alite and slag in BS65+SO_3(4%) after 130 days of water curing. (Ando et al., 2018b).

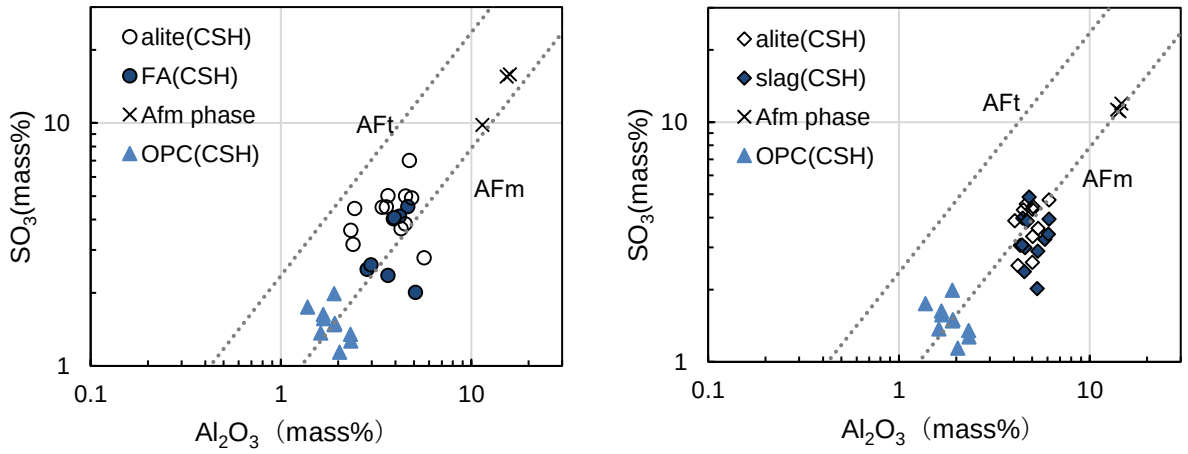


Figure 7. Relationship between Al_2O_3 and SO_3 in hydrates after 130 days of water curing. (Left : FA30 +SO_3(4%), right : BS65 +SO_3(4%)).(Afm : monosulfate, Aft : ettringite) (Ando et al., 2018b).

５.３.５　まとめ

（１）マスコンクリート内部を想定して、初期に最高温度 85℃程度の温度履歴を与えたコンクリートについて、促進膨張試験および内部組織の顕微鏡観察により、DEF の発生リスクや FA の DEF 抑制効果を検討した結果を以下に示す。

（２）OPC に FA を 30%置換、あるいは高炉スラグ微粉末を 65%置換したセメント、および OPC 単独で用いた場合、促進試験による異常な膨張は認められなかった。また、顕微鏡観察においても、DEF に特徴的な組織は認められず、DEF が発生している可能性は低いと考えられる。

（３）OPC に硫酸アルカリで SO_3 量を 2%添加、石膏で SO_3 量を 2%添加したいずれの場合においても、異常な膨張が確認された。顕微鏡観察の結果、骨材とセメントペーストの界面の隙間およびセメントペースト中の微細なひび割れが認められ、さらにそれらの内部にエトリンガイトが充填していることから、DEF を生じていることが確認された。すなわち、アルカリの添加の有無によらず SO_3 量の増加によって高温履歴を経たコンクリートに DEF が生じることが確認された。一方、今回の結果の範囲ではアルカリの添加により、添加しない場合と比べて、DEF の発生が早期に生じることが確認された。

（４）OPC に硫酸アルカリを添加して SO_3 量を 2%、4%高めたセメントを試製し、そのセメントに対して FA を 30%置換、スラグを 65%した場合においても異常膨張は認められず、顕微鏡観察からも DEF に特徴的な組織は確認されなかった。したがって、DEF の発生リスクが高いセメントに、フライアッシュを 30%置換、あるいはスラグを 65%置換することにより、DEF を十分に抑制できることが確認された。

（５）FA を混和したコンクリートは、セメントペーストの組織が緻密であり、骨材界面の付着も非常に良好であった。さらに、FA を混和したコンクリートは、スラグを混和したコンクリートよりも骨材界面を通るひび割れが認められる頻度は少なかった。これは FA を用いたコンクリートの自己収縮ひずみがスラグを高含有したコンクリートより小さいことが要因と考えられる。

（６）混和材を添加した配合において、水和物のアルカリの収着は Ca/Si 比よりも Ca/(Si+Al) 比とにより良い相関が認められ、Al が Si と同等の効果を有することが確認された。また、フライアッシュを置換したセメントの水和物の方が、スラグを置換したセメントの水和物よりも、少量の置換率でアルカリの固定能が高いことが判明した。

５.４　本章のまとめ

本章では、実際の構造物に DEF の発生が認められた事例としてインドの枕木の劣化について岩石・鉱物学的手法を用いて調査を行い、ASR と DEF いずれもが劣化の原因であったことを示した。次に東南アジアで使用されるコンクリートを想定して、DEF 加速膨張試験を行った供試体において、フライアッシュの DEF 抑制効果を、組織観察から確認した結果を示した。

さらに、フライアッシュの DEF 抑制効果として、フライアッシュのポゾラン反応層がアルカリを吸着する効果が高炉スラグ微粉末にくらべ非常に高いことを岩石・鉱物学的視点から検証した結果を述べた。

本章の内容をまとめると以下のとおりである。

インドで使用された PC 枕木に生じたひび割れ原因調査として、偏光顕微鏡観察と電子顕微鏡観察を併用した岩石学的手法、および水溶性アルカリ量分析を行った結果、以下の結論が得られた。

（1）薄片の偏光顕微鏡観察を行なった結果、片麻岩からなる砕石には、骨材からセメントペーストに進展する ASR によるひび割れが認められ、中程度～顕著な ASR の発生が確認された。

（2）骨材とセメントペースト界面の隙間およびセメントペースト内に網目状のひび割れが認められ、これらの中に再溶解析出によると考えられるエトリンガイトが充填していることから、DEF を生じている可能性が高いと考えられた。

（3）インドのセメントの成分分析結果から、インドのセメントのアルカリ量が非常に高いことが判明した。

（4）広範囲の観察が可能な偏光顕微鏡下で DEF 以外の劣化要因の有無や、生成物と骨材などの構成要素との位置関係による生成順序や因果関係を把握できる。その上で、偏光顕微鏡では確認しにくい数 μm以下のひび割れ、およびそれらのひび割れ内や気泡中の生成物についても、SEM 観察・EDS 分析で確認することにより、DEF を正しく判定できると考えられる。

マスコンクリート内部を想定して、初期に最高温度 85℃程度の温度履歴を与えたコンクリートについて、促進膨張試験および内部組織の顕微鏡観察により、DEF の発生リスクや FA の DEF 抑制効果を検討した結果を以下に示す。

（5）OPC に FA を 30%置換、あるいは高炉スラグ微粉末を 65%置換したセメント、および OPC 単独で用いた場合、促進試験による異常な膨張は認められなかった。また、顕微鏡観察においても、DEF に特徴的な組織は認められず、DEF が発生している可能性は低いと考えられる。

（6）OPC に硫酸アルカリで SO_3 量を 2%添加、石膏で SO_3 量を 2%添加したいずれの場合においても、異常な膨張が確認された。顕微鏡観察の結果、骨材とセメントペーストの界面の隙間およびセメントペースト中の微細なひび割れが認められ、さらにそれらの内部にエトリンガイトが充填していることから、DEF を生じていることが確認された。すなわち、アルカリの添加の有無によらず SO_3 量の増加によって高温履歴を経たコンクリートに DEF が生じることが確認された。一方、今回の結果の範囲ではアルカリの添加により、添加しない場合と比べて、DEF の発生が早期に生じることが確認された。

（７）OPC に硫酸アルカリを添加して SO_3 量を 2%、4%高めたセメントを試製し、そのセメントに対して FA を 30%置換、スラグを 65%した場合においても異常膨張は認められず、顕微鏡観察からも DEF に特徴的な組織は確認されなかった。したがって、DEF の発生リスクが高いセメントに、フライアッシュを 30%置換、あるいはスラグを 65%置換することにより、DEF を十分に抑制できることが確認された。

（８）FA を混和したコンクリートは、セメントペーストの組織が緻密であり、骨材界面の付着も非常に良好であった。さらに、FA を混和したコンクリートは、スラグを混和したコンクリートよりも骨材界面を通るひび割れが認められる頻度は少なかった。これは FA を用いたコンクリートの自己収縮ひずみがスラグを高含有したコンクリートより小さいことが要因と考えられる。

（９）混和材を添加した配合において、水和物のアルカリの収着は Ca/Si 比よりも Ca/(Si+Al) 比とにより良い相関が認められ、Al が Si と同等の効果を有することが確認された。また、フライアッシュを置換したセメントの水和物の方が、スラグを置換したセメントの水和物よりも、少量の置換率でアルカリの固定能が高いことが判明した。

参考文献

1)　安藤陽子、片山哲哉、浅本晋吾、長井宏平：インドで発生した PC 枕木のひび割れの原因究明と ASR および DEF の相互作用、コンクリート工学年次論文集、pp.909-914、2018a.

2) S. Hirono, K. Yamada, Y. Ando, T. Sato, K. Yamada, H. Kagimoto, K. Torii：ASR found in Thailand and tropical regions of southeast asia, 15th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, ICAAR, São Paulo, SP, Brazil, 2016.

3)　S. Hirono, K. Yamada, Y. Ando and K. Torii：ASR Problems in Japan and a Case of ASR Found in Thailand,　Proceedings of ICCC, Beijin, China, 2015.

4)　Yoko Ando, Yuji Mitani, Takuya Ohno, Joseph S.H. Lim and Logendran Doraipandian：Petrographic observation and Evaluation of DEF in Concrete using Fly Ash Cement, OWICS, 2018b.

5) A. Awasthi. K.Matsumoto K. Nagai S. Asamoto and S.Goto : Investigation on possible causes of expansion damages in concrete – a case study of sleepers in Indian Railways, Journal of Asian Concrete Federation, Vol.3, No.1, pp.49-66, June.2017.

6) T. Katayama T. Oshiro Y. Sarai K. Zaha and T. Yamato : Late-Expansive ASR due to Imported Sand and Local Aggregates in Okinawa Island, Southwestern Japan, Proceedings, 13th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR), Trondheim, Norway, pp.862-873, 2008.

7) T. Katayama : Late-expansive ASR in a 30-year old PC structure in Eastern Japan. Proceedings, 14th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete)(ICAAR), Austin, Texas, USA. 10p. paper 030411-KATA-05, 2012.

8) 平尾宙：硫酸劣化事例ーエトリンガイトの遅延生成（DEF）に関する研究ー、コンクリート工学、Vol.44、No.7、pp.44-51、2006.

9)　H.F.W. Taylor, C. Famy, and K.L. Scrivener：Delayed ettringite formation, Cement and Concrete Research, No.31, pp.683-693, 2001.

10) S. Diamond and S. Ong : Combined effects of alkali silica reaction and secondary ettringite deposition in steam cured mortars, in E.M. Garter, H. Uchikawa (Eds.), Cement Technology, Ceramic Transactions, Vol.40, American Ceramics Society, USA, pp.79-90, 1994.

11) A. Shayan and I. Ivanusec : An experimental clarification of the association of delayed ettringite formation with alkali aggregate reaction, Cement and Concrete Composites, Vol.18, pp.161-170, 1996.

12) Duggan CR and Scott JF, “Establishment of new acceptance/rejection limits for proposed test method for detection of potentially deleterious expansion of concrete”, Presented to ASTM Subcommittee C09.02.02, 1989.

13) Japan Concrete Institute : The Guidelines for Control of Cracking of Mass Concrete 2016.

14) B. Godart, L. Divet : Lessons learned from structures damaged by delayed ettringite formation and the French prevention strategy, 5th international conference on Forensic Engineering, 2013.

15) T. Ramlochan, M.D.A. Thomas, R.D. Hooton： The effect of pozorrans and slag on the expansion of mortars cured at elevated temperature Part II: Microstructual and microchemical investigations, Cement and Concrete Research Vol.34, pp.1341-1356, 2004.

16) W. Kunthera, B. Lothenbachb, J. Skibsted : Influence of the Ca/Si ratio of the C-S-H phase on the interaction with sulfate ions and its impact on the ettringite crystallization pressure, Cement and Concrete Research, Vol.69, pp.37-49, 2015.

17) B. Lothenbach, A. Nonat：Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition, Cement and Concrete Research, Vol.78, pp.57-70, 2015.

18) D. Heinz and U. Ludwig：Mecahnism of secondary ettringite formation in mortars and concretes sbjected to heat treatment, Concrete durability, SP-100, V.2, American Concrete Institute, pp.2059-2071, 1987.

19) P. W. Brown, J.V. Bothe：The stability of ettringite, Advances in Cement Research, Vol.5 No.18, pp.47-63, 1993.

20) Y. Mitani, T. Ohno and K. Toda：Phisical properties and thermal cracking risk of concrete using fly ash cement under the southeast asia enviroment, The 7th International Conference of Asian Concrete Federation, 8p. 2016.

21）T. Katayama: ASR gels and crystaline phases in concrete-universal products in alkali-carbonate reactions, Proceedings, 14th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR), Austin, Texas, USA, paper 030411-KATA-03, 12p, 2012.

第６章　結論

６．１　本論文のまとめ

本研究は、これまで ASR の分野で活用されてきた偏光顕微鏡と電子顕微鏡観察による岩石・鉱物学的手法が、ASR を含む複合劣化や、その他の劣化原因の判定にも不可欠であることを示した。さらに、劣化機構の解明にも、この手法が適用できることを示した。まず、コンクリートに使用するセメントや骨材に対する同定の分野においても偏光顕微鏡と電子顕微鏡観察による岩石・鉱物学的手法が不可欠であることを指摘するとともに、歴史的構造物などに使用されたコンクリートなどの材料調査と長期耐久性に関する物理的･化学的性質を解釈する際にも、組織学的観察による検証が重要な意義をもつことを示した。次に、近年、ASR による劣化事例が新たに報告されている新潟県や長野県などの北信越地方の反応性骨材の特徴について、地域の河川水系ごとに構成岩種の岩石・鉱物学的視点から概説した。さらに、反応性の異なる河川産骨材を用いた実物大の PC 桁から採取したコンクリートコアを用い、促進膨張試験前後での物理的性質と組織観察との検証結果に基づいて、ASR 抑制対策として分級フライアッシュの効果を検証した。最後に、近年研究が盛んに行われている遅れエトリンガイト生成（DEF）の判定にも、岩石・鉱物学的手法が不可欠であることを示し、混和材（フライアッシュ）による抑制効果の検証およびそのメカニズム解明にもこの手法が非常に有効であることを示した。

以下に各章の内容と得られた結果を総括する。

第 1 章「序論」では、本研究を行った背景として、岩石・鉱物学的手法を用いてコンクリートの劣化診断を行うことは、これまでアルカリ骨材反応の解明に重要な役割を果たしてきたこと、また ASR 診断においてこの手法を用いず不適切な評価方法がこれまでにあったことを指摘した。ASR や DEF による劣化、それらを含む複合劣化現象を解明するうえで岩石・鉱物学的手法を用いずに判断を行うことの問題点と課題を概説するとともに、コンクリートに使用する材料（セメント、骨材など）の同定においても岩石・鉱物学的診断技術なしには正しい判断ができないことにも触れた。ASR を生じる反応性骨材は、地質的背景による地域の特性を有することを北陸地方での事例検証から紹介し、本研究の目的、本論文の構成、各章の概要を示した。

第 2 章「歴史的構造物に使用されたコンクリート材料の同定と劣化現象への偏光顕微鏡観察の適用性に関する研究」では、岩石・鉱物学的手法によるセメントや骨材などの同定を歴史的構造物に適用した 2 事例を示した。まず、わが国最古の部類に属する野蒜築港のコンクリート/モルタルに使用された材料の同定結果から、竪窯で焼成されたセメントが使用されたこと示し、そのセメントの焼成履歴を組織観察から推定できることを述べた。次に、厳しい海洋環境に 100 年以上曝された、東京湾内に位置する第二海堡の構造物から採取した試料片を用いて、コンクリートの偏光顕微鏡観察を行ない、コンクリートに使用された材料の同定およびコンクリートに発生した変状などの観察結果とその発生メカニズムについて述べた。また、コンクリートの長期耐久性

を理科する観点からも、コンクリートの物理的･化学的性質の意味を解釈する際にも岩石・鉱物学的手法が有効であることを示した。

第 3 章「北信越地域におけるアルカリシリカ反応と反応性骨材の岩石学的特徴に関する研究」では、新潟県内には、非常に反応性の高い火山岩類を含む骨材が阿賀野川水系に存在することを、河川流域ごとの骨材事情と岩石・鉱物学的視点から見直した。また、新潟県内にて道路橋の橋台から採取したコアによる ASR 促進膨張試験の結果と使用骨材の岩種および反応性についての関係について詳細に調べた。また、これまで詳細な調査がなかった、長野県内にも反応性の高い火山岩類のほかに、遅延膨張性のチャートなどの堆積岩や雲母片岩などの変成岩があることを、長野県内の河川流域ごとに岩石・鉱物学的視点から検討した。

第 4 章「プレストレストコンクリート桁のアルカリシリカ反応とコアによる反応性骨材の詳細調査に関する研究」では、耐久性に優れると考えられていたプレテンション式 PC 桁において、実際の PC 構造物に生じた ASR によるひび割れの特徴について、岩石・鉱物学的手法を用いて劣化の進行状況の把握および SEM-EDS による劣化予測を行った事例を示した。次に、反応性の高い富山県常願寺産の骨材を使用した実物大の JIS･PC 桁から採取したコアを用い、促進膨張試験前後での物理的性質と組織観察との検証結果に基づいて、ASR 抑制対策として分級フライアッシュの効果を検証した。さらに遅延膨張性の骨材を多く含む北陸地方の庄川産骨材を使用し、屋外暴露した PC 桁から採取したコンクリートコアに促進膨張試験を行い、骨材の反応性と屋外暴露時点での劣化状況、その後の促進膨張試験結果との対応について検討した。その結果、コア採取時点までに ASR を生じていたかどうかが促進膨張試験の結果に反映することを示すとともに、過度のアルカリ溶液浸漬試験では実環境では反応しない岩石種まで反応することを岩石・鉱物学的手法を用いて示した。しかし、実環境においては促進膨張試験で促進した程度まで ASR 劣化を生じた事例があることも示した。庄川産骨材の実態として、ASTM C1260 による庄川産の砂の ASR 反応性は潜在的に有害であるが、FA を 15%質量内割り置換したものでは無害となり、遅延膨張性の骨材を使用する上でも FA が ASR 抑制対策として有効であることを岩石・鉱物学的手法により示した。

第 5 章「遅延型エトリンガイト生成への岩石学的手法の適用に関する研究」では、まず実際の構造物に DEF の発生が認められた事例としてインドの枕木の劣化について岩石・鉱物学的手法を用いて調査を行い、DEF の判定を行う上で、偏光顕微鏡観察により ASR 発生有無の確認を行う必要性があることを述べた。また ASR と DEF の複合劣化が生じている場合に、組織観察からどちらが先に生じたか推察できる可能性を示した。次に東南アジアで使用されるコンクリートを想定して、DEF 加速膨張試験を行った供試体において、フライアッシュの DEF 抑制効果を、組織観察から確認した結果を示した。さらに、フライアッシュの DEF 抑制効果として、フライアッシュのポゾラン反応層がアルカリを吸着する効果が高炉スラグ微粉末にくらべ非常に高い

ことを岩石・鉱物学的視点から検証し、劣化機構の解明に役立つことを示した。

第 6 章「結論」では、本論文の各章のまとめと、今後の課題と展望を述べた。

６．２　今後の課題と展望

６．２．１　岩石・鉱物学的試験法の普及

（１）偏光顕微鏡観察の必要性の普及

ポップアウトの原因物質の同定においても、岩石学的手法により観察を行うことが必須であるが、試料を粉砕して即結果が得られ、かつ試験費用が割安な粉末 X 線回折や蛍光 X 線分析などが行われる事例が散見される。しかし、これらの方法では目的を十分に達成できていない場合が多い。そこで、岩石学的手法を用いた劣化診断や材料同定に関する論文投稿などを積極的に行い、組織観察の必要性・意義の理解向上を図っていきたい。

（２）偏光顕微鏡観察技術者の育成

実際の構造物における劣化診断には、ドローン、ロボットおよび各種センサーなど最先端の技術が積極的に投入されてきている。しかし、偏光顕微鏡観察による組織観察は AI に替わられるものではなく、人の目によってしか行えないものである。また、コンクリートの劣化診断は、セメント化学の知識や、電子顕微鏡の原理や操作だけを熟知していても、コンクリートの 7 割を占める骨材、すなわち岩石・鉱物学の知識なくしては不可能である。多くのコンクリート技術者の方に偏光顕微鏡の役割とその必要性を感じ、苦労してもこの技術を習得する価値があることを実感できるように、企業や研究機関は様々な面でバックアップする必要があると考えている。

（３）薄片作製工程の短縮

偏光顕微鏡観察は鑑定を行える技術者が限られる上に、薄片を作製する技術者も限られるのが課題である。セメントペーストにおけるセメント粒子や混和材の同定、骨材中における ASR が発生した反応性鉱物、ASR ゲルや DEF におけるエトリンガイトの同定には、岩石だけを鑑定する薄片よりもさらに薄片を 10μm 程度薄くする必要があり、かつ、それを片べりさせずに仕上げることは職人技であるといえる。最終的な厚みの調整に手作業は不可欠であるが、薄片をある程度まで薄くする工程に機械化を導入し、薄片作製効率の向上を検討する必要があると考えている。

６．２．３　岩石･鉱物学的手法の工学的分野での活用

（１）維持管理・構造物の診断

ASR 劣化診断のフローチャートにおいて、詳細調査として偏光顕微鏡観察が記載されているが、実際にはどのようなアウトプットが出てくるのかを十分に理解されていないことが多い。また、コンクリート構造物の診断、維持管理に関する書籍に、偏光顕微鏡写真が掲載されていることは少ない。ASR やポップアウトなど岩石学的手法による調査が必要な詳細項目の箇所に、その劣化が実際にどのような組織観察により検証できるかの観察事例を掲載し、文字だけではなく、

視覚に訴えて岩石学的手法の重要性について普及を行っていく必要がある。

（２）使用材料の選定

安全と認められる骨材の判定手法として、我が国においては JIS A 1145(化学法)と JIS A 1146（モルタルバー法）が用いられる。モルタルバー法は、化学法で「無害でない」と判定された場合に使用されることが多いが、いずれの方法も遅延膨張性の骨材の反応性は検出されにくく、遅延膨張性と急速膨張性の中間の反応性を示すガラスやカルセドニーを含有する骨材のリスクも見逃されやすい。まずはコンクリート床版などコンクリートの断面積が少なくかつ、耐荷性能が要求される部材などに対しては、あらかじめ使用骨材の偏光顕微鏡観察を行うよう指針に盛り込む必要があると考えられる。しかし、第 4 章で示したように、遅延膨張性の反応性骨材を主とし ASR 反応性がないと考えられていた庄川産骨材を使用した実構造物でも、ASR を生じている。したがって、遅延膨張性の骨材であってもコンクリートを使用するにあたり、注意喚起を促していく必要があるとともに、ASR 抑制対策としてフライアッシュなどの混和材の使用も推奨して行きたい。

（３）材料同定

歴史的構造物に限らず高度経済成長期に製造された構造物には設計図書が残っておらず、使用された材料の種類やその補修履歴などに関して不明な場合が多い。このような場合に設計図書の復元作業が行われるが、この作業の指針にも偏光顕微鏡観察が盛り込まれることが望まれる。

（４）全国の ASR 劣化マップの作成および骨材の把握

ASR 劣化構造物の分布と骨材産地における岩石学的所見は、これまで北陸地方においてのみまとめられてきた経緯があった。今回、ASR の事例報告が増えてきている北信越地域に関して同様のとりまとめを行ったが、ASR は全国各地で生じている。すなわち全国の骨材産地の骨材の特徴を反映して ASR は生じている。東北や北海道における構造物の劣化は、これまで凍害と考えられてきたが、これら地域でも ASR の事例が多数報告されてきている。東北地方には活火山も多く分布し、反応性の高い火山岩類がコンクリートに使用されている可能性は非常に高い。ASR に関する問題意識が少ない地域においても、骨材の反応性に関して正しい認識を持ち、限られた資源を有効に利用し ASR 抑制対策を適切に行っていくために、産官学の連携による ASR 劣化構造物の分布および骨材情報の共有が図られることを切望している。

６．２．２　DEF 劣化診断への適用

（１）劣化現象メカニズムの解明

DEF、さらに ASR と DEF の複合劣化のメカニズムは、これからさらなる研究が望まれるテーマの一つである。DEF は ASR と違い膨張を起こしている現場を組織観察することはできず、膨張の結果としての組織観察から DEF の判定を行うのが現状である。膨張現場を観察していたとしても電子顕微鏡では確認できないレベルのため、分からないだけかもしれない。そこで、DEF の必要条件とされる高温養生により生成した水和物の岩石学的手法による同定、DEF を生じる予兆を示す組織の把握、第 5 章で示したような DEF の抑制効果の検証にもなどにも、今後、

さらに岩石・鉱物学的手法を活用する必要があると考えている。

（２）DEF 劣化診断における適用

ASR の岩石学的手法により得られた ASR の進行段階の結果は、構造物に生じている変状が ASR に起因するものか、ASR による変状に対して補修あるいは補強を行うかの判断に適用できる。その一方で、DEF に関しては、ASR のようなひび割れの程度を評価する指標はなく、その指標に対し、どのような維持管理手法をとるべきかの指針なども確立されていない。マスコンクリートのひび割れ制御指針では、DEF が生じたとする判定ラインは膨張量が 0.1%以上とされている。この値を DEF 発生の基準とするならば、岩石学的評価を行っていくうえで、どの程度の骨材周囲の隙間や、ペースト中のひび割れから DEF と判定してよいのか把握する必要がある。さらに 0.1%未満の膨張量でも、今後 DEF を生じる可能性があるのかどうか、さらに膨張を生じている場合に今後どこまで膨張を生じるのかなど劣化予測の技術も必要となってくる。この技術についても、岩石・鉱物学的手法と、コンクリートの化学分析による SO_3 量、アルカリ量など、さらに物理的性質と組み合わせて行うことにより、さらに有意義な結果が得られることが期待される。

６．２．３　新規インフラ建設への適用

（１）国内のインフラへの適用

長野県では現在、Figure 1 に示すように赤石山脈（南アルプス）の中南部（飯田市近辺）にリニア中央新幹線を通す計画が進行している。この計画は大深度地下と呼ばれる地下にリニアを通すため、地下深くにトンネルを掘削する。掘り出された残土の一部は、骨材としてコンクリートに使用されることが想定される。しかし、このあたりは西南日本を 2 分する大断層の中央構造線に位置するため、カタクレーサイトや変成岩などが多く存在すると考えられる。このような、これまでコンクリートに使用したことのない骨材を大規模な日本のインフラ設備に使用するにあたり、ASR 反応性の調査が必要となるとともに、カタクレーサイト化した岩石による遅延膨張性骨材への関心が高まることが推測される。なお、このような骨材の特徴および ASR 反応性を正しく把握できる方法は岩石学的手法のみである。なお、トンネルは地下深部のため、コンクリートは従来よりも強度が高いものが要求される。すなわち、セメント量が増し、コンクリート中のアルカリ量も高くなり、ASR の危険性も増加する。したがって、従来より厳しい条件で ASR 反応性を調査する必要性が生じるが、促進膨張試験の過酷な条件では、非反応性の花崗岩なども反応を生じてしまう。そこで、ASR 対策としてはフライアッシュなど混和材を使用することを標準化することが望まれる。

なお、名古屋周囲に東部環状道路を造る構想もあり、今後、三重県、岐阜県などの ASR 骨材調査も急務となる。

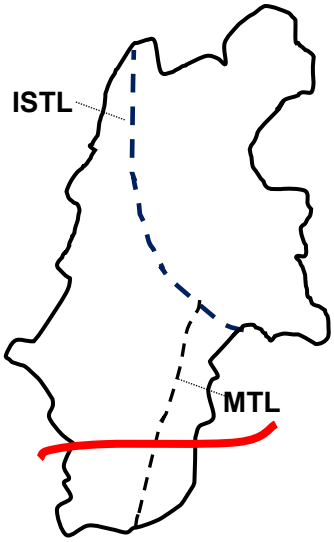


Figure 1. Planning route (red line) of Central Linear Bullet train in Nagano Prefecture.(MTL : Median Tectonic Line, ISTL : Itoigawa-Shizuoka Tectonic Line)

（2）海外のインフラへの適用

現在、インドのムンバイ～アーメダバード間（約 500km）に日本の新幹線方式を採用した高速鉄道事業が進行している。この高速鉄道の建設にあたって、日本企業が参画するためには、インド企業と協業（合弁や技術支援など）するか、または自社工場で現地生産することなどが前提とされている [1)]。このように海外でのインフラ設備を製造する上でも、現地の骨材の ASR 反応性を調査することは最重要課題である。特に東南アジアのような熱帯に属する地域では ASR、DEF 両方の危険があるため、両者の調査を行っていく必要がある。

日本は 2020 年の東京オリンピックに向けて建設ラッシュであるが、これが終わると国内でのセメントの需要は低下していく可能性が高く、国内のセメント会社は海外に販路を広げて行くこととなる。そのためにも、近隣諸国である東南アジアにおける骨材の ASR 反応性などについても岩石学的手法を用いた調査を行っていく必要があると考える。

<u>参考文献</u>

1）古屋 礼子：ムンバイ～アーメダバード間高速鉄道計画の今（インド）、JETRO（日本貿易振興機構）地域・分析リポート 2018/6/15、
（https://www.jetro.go.jp/biz/areareports/2018/9fe93efaf0614b86.html）2018.12.

謝　辞

本研究の遂行ならびに本論文のとりまとめにあたり、金沢大学理工研究域地球社会基盤学系久保善司准教授、鳥居和之教授には、多大な温かいご指導とご教示を賜りました。ここに深甚なる感謝の意を表します。さらに、金沢大学理工研究域地球社会基盤学系　枡谷浩教授、同　深田宰史教授、同　神谷隆教授にご指導を賜りました。ここに心より、感謝とお礼を申し上げます。

金沢大学大学院自然科学研究科博士後期過程への入学の機会を与えて頂き、その後の研究を見守っていただきました株式会社太平洋コンサルタント　栩木 隆社長、石川雄康副社長、小林信一取締役、沢木大介博士に、心より感謝とお礼を申し上げます。

在学中の研究に関しまして、鳥居和之教授の下で研究をされた先輩のアルスコンサルタンツ株式会社　麻田正弘博士、野村昌弘の研究所　野村昌弘博士、富山県　大代武志博士、北陸電力株式会社　参納千夏男博士、北電技術コンサルタント株式会社　橋本徹博士、東京コンサルタンツ株式会社　湊俊彦博士、株式会社ピーエス三菱　小林和弘氏をはじめ、多くの方々に支えて頂きました。心より感謝とお礼を申し上げます。歴史的コンクリートの第二海堡に関する研究におきまして、国土交通省　港湾空港部　野口孝俊博士には、多くのご指導とご教示を賜りました。心より感謝とお礼を申し上げます。DEF の研究に関しましては、太平洋セメント株式会社中央研究所　岡村隆吉所長、田中敏嗣部長をはじめとして太平洋セメントグループ全体でご支援頂きました。心より感謝とお礼を申し上げます。また、埼玉大学　浅本晋吾准教授、東京大学　長井宏平准教授、港湾空港技術研究所　川端雄一郎博士、セメント協会　谷村充博士に多くのご指導とご教示を賜りました。心より感謝とお礼を申し上げます。太平洋セメントシンガポール　三谷裕二氏には、シンガポールでの国際学会に参加する機会を与えて頂くとともに、実験のご指導、DEF の世界的な動向などをご教授いただき、心より感謝とお礼を申し上げます。

太平洋コンサルタント　片山哲哉博士には、SEM・EDS 分析技術を始めとして岩石・鉱物学的な面からの考察の仕方、論文を書く上での心構え、英語添削など、全般にわたり懇切丁寧にご指導いただき、心より感謝とお礼を申し上げます。Katayama の論文を参考に、ASR ゲルの組成分析を行っていた筆者が、実際にその技術をご指導頂けたことはこの上ない宝物です。また同、広野真一博士には、大学へ入学するきっかけを作って頂くとともに、様々な面におきまして示唆に富んだ議論をさせていただき、心より感謝とお礼を申し上げます。会社の業務と本研究において、株式会社太平洋コンサルタント　向井浩三氏、安部直之氏、本合弘樹氏をはじめ、解析技術部の皆様、太平洋セメント株式会社　大野拓也氏に多大なご協力を頂きました。心より感謝とお礼を申し上げます。また、筆者の支えとなり応援し続けてくれた主人、子供達にも、心より感謝いたします。

このように本論文の作成には、社内外の多くの方々のご指導やご支援の結果、取りまとめることができました。ここに全ての方々のお名前をあげることはできませんが、心より感謝申し上げます。今後も皆様からの教えを心に刻み、さらなる研鑽を積んでいくつもりであります。