

論文 反応性シリカ量による骨材の ASR 判定試験法に関する研究

伊藤 尚子^{*1}・二村 誠二^{*2}

要旨: 我が国では骨材の迅速な ASR 判定試験法として、JISA 1145 があるが、JIS 化学法は溶解シリカ量 (Sc) とアルカリ濃度減少量 (Rc) の比によって判定を行うため、正確な判定が行えないことがある。また、反応に関わるシリカの絶対量で判定しないため、反応の大きさを見ることができない。そこで、筆者らは新しい ASR 判定試験法として反応性シリカ試験法 (OIT 化学法) を提案する。骨材中の反応性シリカを全量溶出させる本試験法を用いることによって、骨材が単一の場合だけでなく、混合された場合にも正確な判定ができた。また、反応性鉱物の同定も正確に行うことができた。

キーワード: ASR, 反応性シリカ試験法, シリカ質量比, 反応性鉱物の同定, 過飽和塩水浸漬法

1. 研究の背景

近年、コンクリート用骨材の資源不足が大きな社会問題になっており、今後新たな骨材資源や再生骨材等も使用されるようになってくるであろう。こういった背景から、コンクリート構造物に ASR 被害が発生する可能性が生じてくる。また、京阪神地区では以前使用されていた反応性骨材の影響で、現在も ASR 被害を受けている構造物がある。今後こういった被害を防ぐため、より正確な判定ができる骨材の ASR 判定試験法が必要である。現在我が国で行われている迅速な ASR 判定試験法には、JISA 1145 (以下、JIS 化学法) があるが、非反応性骨材を無害でないと判定してしまうことがあり、判定が厳しすぎるといった問題点がある。これは、JIS 化学法がアメリカの ASR 判定試験法である ASTM C 289 の判定ラインをもとに判定基準を定めていることが原因として考えられる。そこで筆者らは、骨材中に含有されるシリカのうち、ASR に関与する全シリカ量 (反応性シリカ量) に着目し、その絶対値で判定を行う反応性シリカ試験法 (OIT 化学法) ¹⁾ の開発を進めてきた。本論文は、主として単一骨材について反応性シリカ試験法の適用性を検討したものである。

2. 反応性シリカ試験法 (OIT 化学法)

一般的に ASR 反応性を示す骨材は不安定で結晶性の悪いシリカ鉱物を含有している。特に我が国で被害を起こしている反応性骨材に含有されるものは、火山ガラス (Volcanic Glass 記号 G)、クリストバライト (Cristobalite 記号 Cr)、トリジマイト (Trydimite 記号 Tr)、潜晶質石英 (Cryptocrystalline Quartz 記号 cQ) の 4 種である。これより筆者らは、反応性シリカを全量溶出させその絶対値によって判定を行う反応性シリカ試験法 (OIT 化学法) を提案している。図-1 に反応性シリカ試験法のフロー

チャートを示す。主な流れは JIS 化学法と同様であるが、反応性シリカ量を用いて判定を行うため反応性シリカの全量溶出を目指す。溶媒には JIS 化学法で使用するよりも高濃度の 3mol/l の水酸化ナトリウムを使用している。3mol/l より高濃度の場合、反応性シリカのみでなく他の鉱物組成に与える影響が大きいと考え 3mol/l とした。また、溶質溶媒比は 1:10 とし、溶質 (試験骨材) に対し

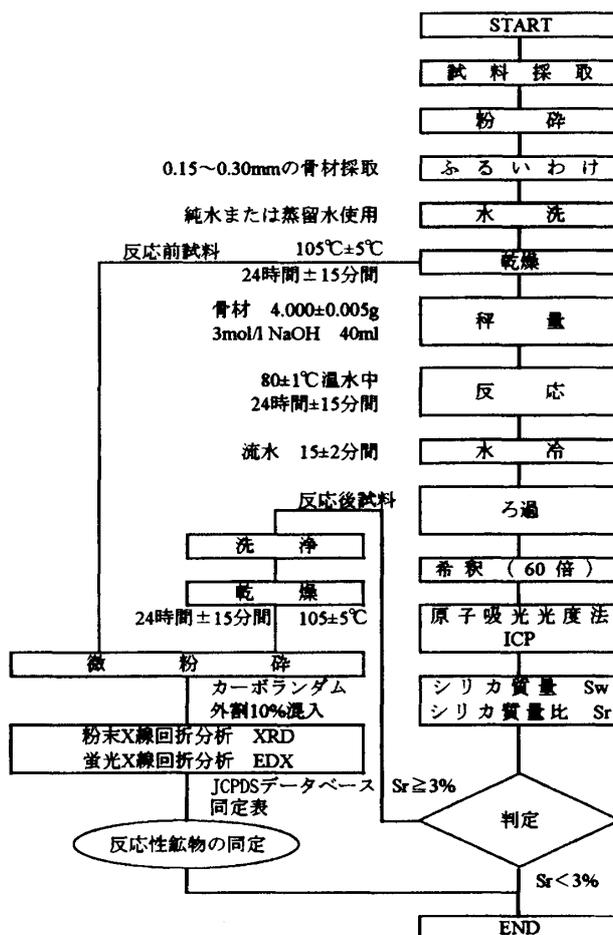


図-1 反応性シリカ試験法のフローチャート

*1 大阪工業大学大学院 工学研究科建築学専攻 (正会員)

*2 大阪工業大学 工学部建築学科准教授 工修 (正会員)

て十分な量の水酸化ナトリウムを用いることで反応性シリカの全量溶出を目指した。判定はシリカ質量比 Sr (%) が 3%未満で『無害』, それ以外を『無害でない』とする。なお, Sr は次式(1), (2)によって求める。表-1 に反応性シリカ試験法と JIS 化学法の相違点を示す。

$$Sr = (Sw / Aw) \times 100 \quad (1)$$

$$Sw = (n \times A \times m) / 10^6 \quad (2)$$

ここに, Sr: シリカ質量比 (%)

Sw: シリカ質量 (g)

Aw: 溶質質量 (g)

n: 希釈倍率

A: 検量線から求めたシリカ量 (mg/l)

m: 溶媒質量 (g)

表-1 両化学法の相違点

	OIT化学法	JIS化学法
溶質	4.000±0.005g	25.00±0.05g
溶媒	3mol/l NaOH 40ml	1mol/l NaOH 25ml
溶質溶媒比	1:10	1:1
判定	<ul style="list-style-type: none"> • Sr ≥ 3% 無害でない • Sr < 3% 無害 	<ul style="list-style-type: none"> • Sc ≥ 10mmol/l Rc < 700mmol/l Sc/Rc ≥ 1で無害でない • Sc/Rc < 1で無害 • Sc < 10mmol/l Rc < 700mmol/l 無害 • Rc ≥ 700mmol/l 判定しない
反応性鉱物の同定	可能	—

非反応性骨材と反応性骨材を混合して用いる場合, 骨材中に占める反応性骨材の割合を変化させると反応性骨材 100%で用いる時より膨張率が大きくなるペシマム現象²⁾が見られる。再生骨材では骨材が混合して用いられるため, このペシマム現象が非常に重要な項目となってくる。反応性シリカ試験法では, 2種類以上の骨材が混合されている場合の判定で 1% ≤ Sr < 3%をグレーゾーンとし, 過飽和塩水浸漬法³⁾ (以下 OIT モルタルパー法) によるペシマムの確認を行っている。これによって混合時のペシマムを確認することができる。なお, OIT モルタルパー法とは, 60℃の過飽和塩水中で2週間養生を行い判定するもので, 1または2週での膨張率が0.1%未満を『無害』, それ以外を『無害でない』としている。図-2 に OIT モルタルパー法のフローチャートを, 図-3 にペシマム現象の例を示す。

反応性シリカ試験法で『無害でない』と判定された骨材に対しては, 粉末 X 線回折分析 (XRD) によって反応性鉱物の同定を行う⁴⁾。XRD による反応性鉱物の同定は専門的技術を要するため, 簡易に行うことが難しいが, ここでは反応前後の骨材を粉状にし, 内部標準物質とし

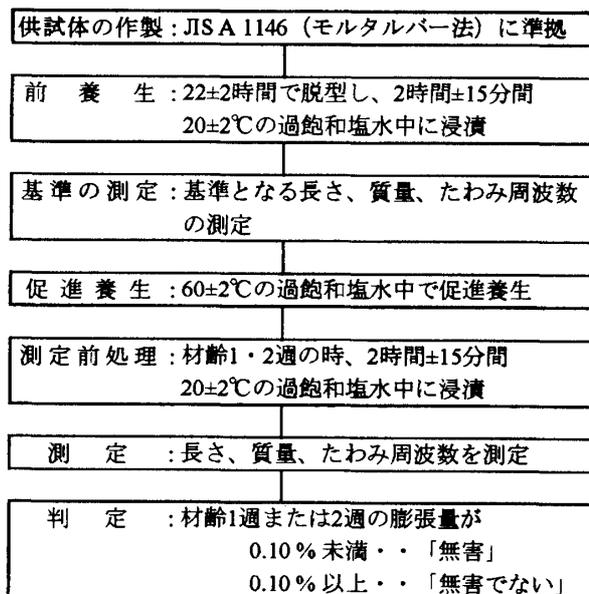


図-2 OIT モルタルパー法のフローチャート

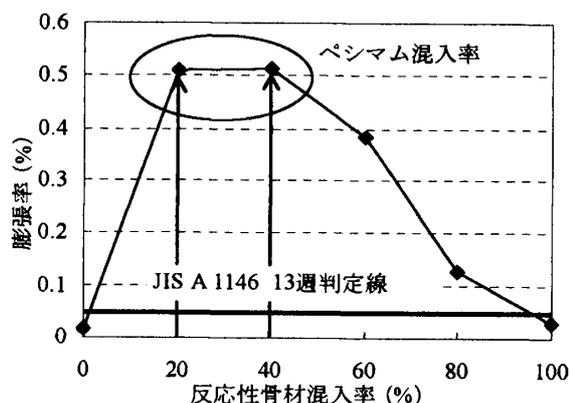


図-3 ペシマムの例 (クリストバライト系)

て炭化珪素 (化学式 SiC: 商品名カーボランダム) を混入することで, 反応前後でカーボランダムとの相対比の変化を確認し, 容易に反応性鉱物の同定を行うことができるようにした。相対比は式(3), 式(4)によって求める。式(3)が反応前, 式(4)が反応後の相対比を示す。なお, XRD の結果からもピーク強度の変化を確認する。表-2 に反応性シリカ試験法における反応性鉱物の同定方法を示す。

$$Ra = Aa / Ia \quad (3)$$

$$Rb = Ab / Ib \quad (4)$$

ここに, Ra: 反応前相対比

Rb: 反応後相対比

Aa: 反応性鉱物の反応前のピーク強度

Ab: 反応性鉱物の反応後のピーク強度

Ia: カーボランダムの反応前のピーク強度

Ib: カーボランダムの反応後のピーク強度

表-2 反応性鉱物の同定方法

クリストバライト	クリストバライトの第1ピーク $d=4.05$ とカーボランダム第1ピーク $d=2.52$ との相対比が反応後低下することから同定
トリジマイト	トリジマイトの第1ピーク $d=4.27$ とカーボランダム第1ピーク $d=2.52$ との相対比が反応後低下し、 $2\theta=20.5^\circ$ 付近でトリジマイトのピークが消滅することから同定
潜晶質石英	石英の第3ピーク $d=1.82$ とカーボランダムの第1ピーク $d=2.52$ との相対比が反応後上昇して、石英の結晶性がよくなることから同定
火山ガラス	$2\theta=25^\circ$ 付近のバックグラウンドのピーク高さやカーボランダムの第1ピーク $d=2.52$ との相対比が反応後低下し、 $2\theta=25^\circ$ 付近のバックグラウンドが低下することから同定

3. 既存試験法の問題点

JIS 化学法は現在我が国で用いられる骨材の ASR 判定試験法であるが、判定に用いる Sc/Rc のラインはアメリカの規格試験法である ASTM C 289 の判定ラインをもとにして採用されている。しかし ASTM C 289 は全アルカリ量 1.38% のモルタルバー法の結果をもとに作られており、JIS A 1146 (以下 JIS モルタルバー法) に規定されるモルタルバー (全アルカリ量 1.2%) と異なるため、JIS 化学法の判定が JIS モルタルバー法より厳しい判定となる場合が多い。また、国によって反応性骨材の種類が異なるため、我が国独自の ASR 判定試験法になっているかは疑問が残る。判定については、溶解シリカ量 Sc (mmol/l) とアルカリ濃度減少量 Rc (mmol/l) の比で行うため反応の大きさがわかりにくく、極めて大きな Sc の値を持つ骨材であっても、Rc の値によっては『無害』と判定される場合がある。Rc については、本来骨材は岩石的に不活性なものが望まれるものであるので小さいことが必要であるが、Sc、Rc がともに小さい場合でも Sc/Rc による判定によって『無害でない』と判定されることもある。また、溶質溶媒比が 1:1 であり溶媒濃度も 1mol/l と低いため、反応性鉱物の全量溶出ができていない。そのため化学法の流れで反応性鉱物を同定することはできず、専門家による岩石鑑定に頼らざるを得ない。

以上のことから、既存の試験法は多くの問題点を持っていると言え、更に精度が高く迅速な ASR 判定試験法が必要になる。

4. 実験概要

実験はシリーズ I とシリーズ II に分けて行い、シリーズ I では単一骨材、シリーズ II では混合骨材への反応性シリカ試験法の適用性について検討を行った。また、反

応性シリカ試験法の判定に用いる Sr の信頼性についても検討する。

4.1 使用骨材

シリーズ I では天然骨材 16 種類を用いた。シリーズ I で使用した骨材の主な品質を表-3 に示す。なお、表中太字で表された骨材はそれぞれ反応性鉱物を含み、ASR 反応性を有する骨材である。反応性鉱物として、火山ガラスを含有するもの 1 種 (AS)、トリジマイトを含有するもの 1 種 (AM)、クリストバライトを含有するもの 3 種 (UK, HB, GH)、潜晶質石英を含有するもの 1 種 (YR) とした。このうち、UK は先に述べた京阪神地区での ASR 被害のもととなった骨材である。

シリーズ II では、混合骨材使用時の反応性シリカ試験法の適用性について確認するため、JIS 規定の標準砂 SS に UK を 10% ピッチで混入した骨材を用いた。シリーズ II での使用骨材を表-4 に示す。

4.2 試験方法

シリーズ I、シリーズ II とも反応性シリカ試験法を行い、『無害でない』と判定された骨材に対しては反応性鉱物の同定を行う。また、既存の試験法と比較するために JIS 化学法についても行うこととした。

反応性シリカ試験法は図-1 に示すフローチャートに準じ、JIS 化学法は JIS A 1145 に準じる。

表-3 シリーズ I での使用骨材

骨材種別	記号	主な反応性鉱物	骨材の種類	絶乾密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)
輝石安山岩	AS	G	粗骨材	2.67	0.82
	AM	Tr,G	粗骨材	2.64	1.38
	UK	Cr	粗骨材	2.57	1.35
	HB	Cr	粗骨材	2.54	1.84
	GH	Cr	粗骨材	2.65	1.26
チャート	YR	cQ	粗骨材	2.61	0.66
	JG	-	粗骨材	2.61	0.66
泥質ホルンフェルス	SC	-	粗骨材	2.70	0.55
硬質砂岩	TTc	-	粗骨材	2.68	0.98
熔結凝灰岩	NJ	-	粗骨材	2.52	1.80
石灰砕砂	TKS	-	細骨材	2.71	0.36
	HD	-	細骨材	2.70	0.26
川砂	MK	-	細骨材	2.60	0.77
砕砂	NS	-	細骨材	2.60	1.00
	TS	-	細骨材	2.68	0.80
標準砂	SS	-	細骨材	2.62	0.20

Tr: トリジマイト Cr: クリストバライト
G: 火山ガラス cQ: 潜晶質石英
太字: 反応性骨材

表-4 シリーズ II での使用骨材

反:非	0:10	1:9	2:8	3:7	4:6	5:5
記号	UK0	UK10	UK20	UK30	UK40	UK50
反:非	6:4	7:3	8:2	9:1	10:0	
記号	UK60	UK70	UK80	UK90	UK100	

5. シリーズ I の結果と考察

5.1 化学法

シリーズ I の試験結果を表-5 に示す。

表より、反応性骨材に関しては両化学法とも『無害でない』と判定することができたが、非反応性骨材に関しては、JIS 化学法で『無害でない』と判定されているものが3種類あったことがわかる。また、既往の実験では JIS 化学法で JG が『無害でない』と判定されることが多かった。今回の実験では両化学法とも『無害』であったが、これら原因について各試験法の判定に用いられる値を図-4 に示し、以下に考察を行う。

1) NJ について

NJ は、反応性鉱物を含まず、実際に ASR の被害報告もない骨材である。反応性シリカ試験法の Sr の値を見ると 1.06% であり、シリカ質量比が他の『無害』と判定された骨材と近く、小さい値となっていることから NJ の反応性は確認できない。JIS 化学法の判定に使用され

る Sc, Rc の値を見ると、Sc は他の『無害』と判定された骨材よりは若干大きくなっているが、『無害でない』と判定された骨材とは大きく離れた値となっており、シリカの溶解は他の『無害』と判定された骨材より多かったようであるが、その値は反応性骨材のものとは考えにくい。また、Rc の値が Sc の値と同程度であり、JIS 化学法においては、Sc と Rc の比によって判定を行うため、非反応性骨材である NJ が『無害でない』と判定されてしまったと考えられる。仮に Sc の絶対値で評価を行うと、図-4 より Sc=68.7mmol/l と反応性骨材の値とはオーダーが異なっていることがわかり、NJ は非反応性骨材であることがわかる。

2) NS について

NS は NJ と産地が同じであり、反応性を有しない骨材である。NJ と同様に、Sr, Sc の値については他の『無害』と判定された骨材に近いものの、Rc の値を判定に用いることによって『無害でない』という結果になったと考えられる。なお、Sr, Sc の値が NJ よりも小さかったことから、NS に含まれる反応性シリカ量は NJ よりも少なく、ASR 反応性も低いといえる。

3) SS について

SS は JIS に規定される標準砂であり、反応性鉱物を有しない。Sr の値は 0.20% と低く、ASR に使用される反応性シリカ量は少ないと考えられる。また、Sc の値も反応性骨材のように大きい値になっていない。一方 Rc の値は、9.27mmol/l と他の骨材と比較して極端に小さい値となっていることがわかり、SS についても判定を Sc と Rc の比によって行うことで、非反応性骨材が『無害でない』と判定されてしまうことがあると考えられる。

4) JG について

JG は、既往研究⁹⁾において JIS 化学法で『無害でない』と判定されることが多い骨材である。図-4 より、シリカ質量比 Sr は他の非反応性骨材より大きいことがわかるが反応性骨材ほどではなく、Sc も Rc も小さいことがわかる。これより、JG は反応性シリカを多く含まず、岩石的にも不活性であるといえる。JIS 化学法で試験ごとに判定が変化するのは Sc/Rc の判定によるもので、その判定は不安定で信頼性に欠けると考えられる。反応性シリカ試験法では、既往研究においても同様の結果を示しており、試験ごとに判定が変化しているものはなかった。

以上のことより、JIS 化学法では Sc と Rc 比で判定を行うため、反応の大きさを知ることができないのみでなく、非反応性骨材を『無害でない』と判定してしまう可能性があるが、反応性シリカ試験法では骨材に含まれる反応性シリカを全量溶出させ、その絶対値で判定を行うため判定から反応の大きさがわかりやすく、その判定も信頼できるものであると確認できた。

表-5 両化学法判定結果

記号	OIT化学法		JIS化学法			
	Sr	判定	Sc	Rc	Sc/Rc	判定
AS	5.39	D	273	132	2.08	D
AM	6.19	D	284	167	1.70	D
UK	7.62	D	440	233	4.58	D
HB	7.48	D	345	211	1.89	D
GH	5.98	D	895	195	1.65	D
YR	5.57	D	492	71.7	6.89	D
JG	2.37	I	46.1	71.2	0.65	I
SC	0.69	I	35.0	92.9	0.38	I
TTc	0.72	I	32.3	137	0.24	I
NJ	1.06	I	68.7	67.1	1.02	D
TKS	0.02	I	1.73	15.2	0.11	I
HD	0.04	I	2.50	17.5	0.14	I
MK	0.42	I	24.5	51.5	0.48	I
NS	0.88	I	46.9	45.5	1.03	D
TS	0.45	I	18.7	97.8	0.19	I
SS	0.20	I	35.6	9.27	3.83	D

I: 無害 D: 無害でない
太字: 反応性骨材

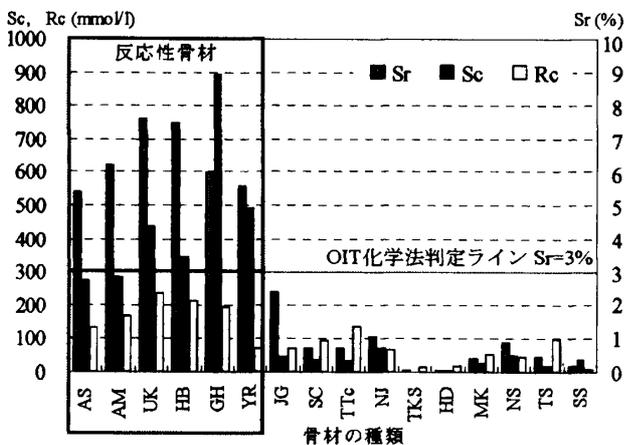


図-4 各試験法の判定に用いられる値

5.2 反応性鉱物の同定

5.1 で『無害でない』と判定された骨材のうち、代表的な反応性鉱物を含有する骨材に対して反応性鉱物の同定を行った結果を以下に示す。

1) AS (火山ガラス)

表-6 に反応前後の相対比の結果を、図-5 に反応前後の XRD の結果 ($2\theta=23^\circ \sim 27^\circ$) を示す。AS は反応性鉱物として火山ガラスを含む反応性骨材である。反応前後でカーボランダム第 1 ピーク $d=2.52$ と $2\theta=25^\circ$ の相対比が低下していることから火山ガラスと同定することができた。また、火山ガラスははっきりとしたピークとして現れないが、図-5 に $2\theta=25^\circ$ 付近のバックグラウンドの減少が見られ、火山ガラスの溶出を確認することができた。

2) UK (クリストバライト)

表-7 に反応前後の相対比の結果を、図-6 に反応前後の XRD の結果 ($2\theta=20^\circ \sim 30^\circ$) を示す。UK はクリストバライトを反応性鉱物として含む反応性骨材である。反応前後でカーボランダム第 1 ピークとクリストバライト第 1 ピーク $d=4.05$ の相対比が低下していることから、クリストバライトを同定することができた。また、図-6 より、 $2\theta=22^\circ$ 付近でクリストバライトのピークの消滅が確認でき、この図からもクリストバライトの溶出を確かめることができた。

3) YR について

表-8 に反応前後の相対比の結果を、図-7 に反応前後の XRD の結果 ($2\theta=10^\circ \sim 75^\circ$) を示す。YR は、反応性鉱物として潜晶質石英を含むチャート骨材である。潜晶質石英は、カーボランダム第 1 ピークと石英の第

表-6 AS の反応前後相対比

記号		AS	
主な反応性鉱物		G	
反応前		反応後	
B:2.52	518	B:2.52	325
B:25°	55	B:25°	23
Ra	0.106	Rb	0.071

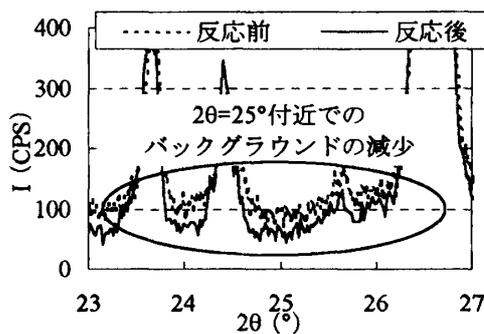


図-5 AS の反応前後の XRD 結果

3 ピーク $d=1.82$ との相対比が反応後上昇し、石英の結晶性がよくなることから同定することができた。図-7 より、 $2\theta=68^\circ$ 付近における石英の五重線についても、反応性が強く結晶性の悪い石英が除去された結果、ピークが明確になり結晶性がよくなったことが確認できた。

6. シリーズIIの結果と考察

6.1 化学法

シリーズIIの試験結果を表-9に示す。

表-9 より、反応性シリカ試験法では、反応性骨材混入率が低い時 (10~30%), 『無害』という判定が出たこ

表-7 UK の反応前後相対比

記号		UK	
主な反応性鉱物		C	
反応前		反応後	
B:2.52	328	B:2.52	66
B:4.05	739	B:4.05	123
Ra	2.253	Rb	1.864

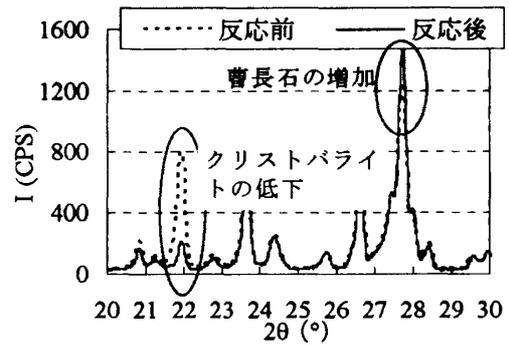


図-6 UK の反応前後の XRD 結果

表-8 YR の反応前後相対比

記号		YR	
主な反応性鉱物		Q	
反応前		反応後	
B:2.52	561	B:2.52	345
B:1.82	1115	B:1.82	727
Ra	1.988	Rb	2.107

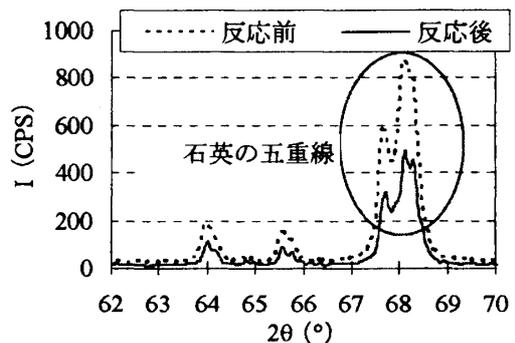


図-7 YR の反応前後の XRD 結果

とがわかる。しかし、その無害判定は、すべて $1 \leq Sr < 3$ で行われているため、OIT モルタルバー法 (OMB) での確認を行った。この時、反応性シリカ試験法の結果と OMB の判定が同じになったことから、反応性骨材低混入率時の反応性についても確認することができた。JIS 化学法については、反応性骨材低混入率時にも『無害でない』と確認でき、わずかな反応性鉱物の混入でも過敏に反応することがわかった。ただし、反応性骨材混入率が 0% の時にも『無害でない』という判定になっており、判断が曖昧である。

表-9 両化学法判定結果

記号	OIT化学法		JIS化学法				OMB	
	Sr (%)	判定	Sc (mmol/l)	Rc	Sc/Rc	判定	膨張率 (%)	判定
UK0	0.20	I	35.6	9.27	3.84	D	0.029	I
UK10	1.03	(I)	221	34.3	6.45	D	0.590	D
UK20	1.70	(I)	386	55.8	6.91	D	1.254	D
UK30	2.43	(I)	509	80.3	6.34	D	1.434	D
UK40	3.09	D	566	107	5.28	D	1.565	D
UK50	3.90	D	680	124	5.50	D	1.511	D
UK60	4.51	D	654	145	4.50	D	1.528	D
UK70	5.36	D	720	160	4.50	D	1.534	D
UK80	6.24	D	757	170	4.44	D	1.426	D
UK90	6.94	D	799	187	4.27	D	1.333	D
UK100	7.62	D	895	195	4.58	D	1.056	D

I: 無害 D: 無害でない (I): グレーゾーン

6.2 反応性鉱物の同定

図-8 に各混入率別の XRD 結果 (抜粋) を示す。これより、混合骨材においても、反応性骨材が混入された場合はクリストバライトのピークが確認でき、反応性鉱物の同定を行うことができた。また、Rb/Ra が 1 以下であり、反応後の相対比が低下していることから同定は正確に行えたものであると考えられる。

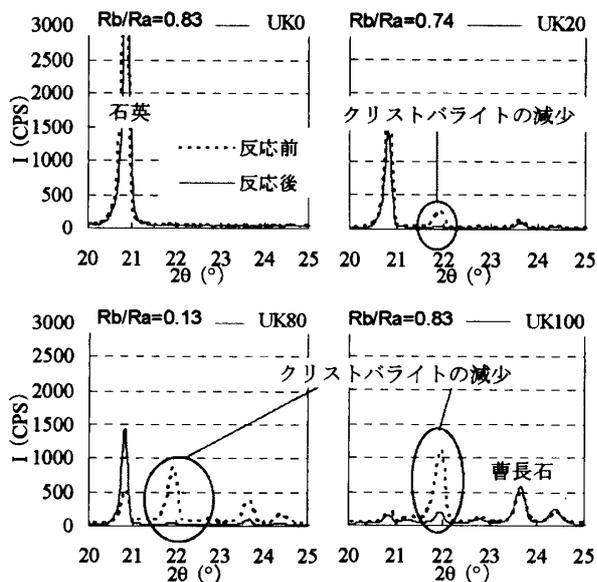


図-8 その3 (UK:SS) での XRD の結果

7. 反応性シリカ試験法の信頼性

図-9 にシリーズ II での反応性骨材混入率 100% 時を 1 とした時の各混入率での Sr と Sc の比率を示す。この図から Sr は反応性骨材混入率とほぼ比例関係にあるが、Sc は比例関係にはないという傾向が認められた。これより、反応性シリカ試験法での反応性シリカの全量溶出が確認でき、Sr の信頼性も十分であると言える。Sc については、反応性骨材混入率が高くなるにつれて増加しているが、反応性シリカの全量溶出はできていないと言える。

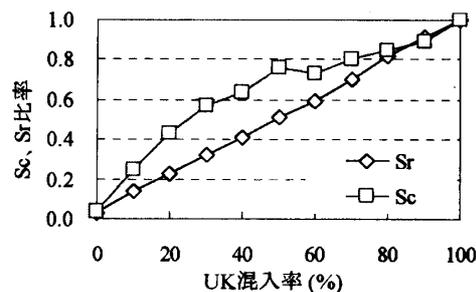


図-9 混入率 100% を 1 とした時の Sr, Sc 比率

8. まとめ

今回の実験から以下の結果が得られた。

- (1) 反応性シリカ試験法は、溶質溶媒比を 1:10 とし、溶媒に 3mol/l の NaOH を用いることで反応性鉱物の全量溶出に成功しており、信頼性の高い ASR 判定試験法である。
- (2) 反応性シリカ試験法では反応性シリカの絶対量で判定を行うため反応の大きさを確認しやすい。
- (3) 反応性シリカ試験法は、XRD による反応性鉱物の同定が大きな特徴であり、その同定も容易に行なえる。
- (4) 混合骨材についても OIT モルタルバー法との併用によって正確に判定でき、ペシマム混入率にも対応できた。

参考文献

- 1) 二村誠二: 反応性シリカ量による骨材の ASR 判定試験法に関する基礎的研究, 日本建築学会近畿支部研究報告集 第 36 号, pp5-8, 1996.7
- 2) 中部セメントコンクリート研究会編: コンクリート構造物のアルカリ骨材反応, pp25-29, 1991
- 3) 二村誠二: 過飽和塩水浸漬によるモルタルバーのアルカリシリカ反応性試験法, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.16, No.1, pp1089-1094, 1994.6
- 4) 乾義尚ほか: 粉末 X 線回折によるアルカリ反応性鉱物の同定に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集 vol.19, No.1, pp919-924, 1997.6
- 5) 伊藤尚子, 二村誠二: 反応性シリカ量による骨材の ASR 化学法に関する研究, 日本建築学会近畿支部研究報告集 第 46 号, pp17-20, 2006.6