講座 Lecture 第2回

# コンクリート構造物の耐久性上の問題点とその対策

## アルカリ骨材反応（その1）

川村満紀*

### 1. まえがき

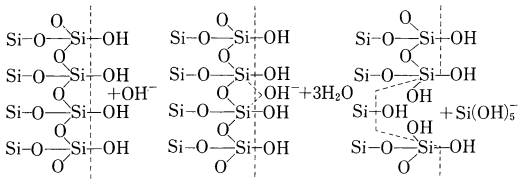
コンクリートは骨材とセメント硬化体よりなる複合材料であり，コンクリート中の骨材粒子は，セメント硬化体相によってとり囲まれた状態で存在する。セメント硬化体相は，種々の大きさの空隙を有し，水で飽和したコンクリート中では，これらの空隙はおもに $Na^+$，$K^+$，$Ca^{2+}$，$OH^-$ を含有する水溶液によって満たされている。この水溶液の組成はコンクリートの製造において使用する材料およびコンクリートの置かれている環境条件によって異なり，また，環境条件に応じて時間とともに変化する。したがって，コンクリート中の骨材粒子はかなりアルカリ度の高い水溶液と接触していることになるが，大抵の骨材は，コンクリート内部で化学的に不安定になることはない。しかし，ある種のシリカ鉱物や炭酸塩岩を含有する骨材は，コンクリート中のアルカリ性の水溶液と反応してコンクリートに異常な膨張を引き起こすことがある。これがアルカリ骨材反応と呼ばれている現象である。アルカリ骨材反応によってコンクリートが損傷を受けるという現象は，1930年代アメリカのカリフォルニアのコンクリート構造物における異常なひびわれ発生の原因を究明する調査においてStantonによって発見された[1]。わが国においては，1951年に実施されたアルカリ骨材反応に関する調査研究が最初である[2]。しかし，わが国においても1983年以後，アルカリ骨材反応によってコンクリートに損傷を与える骨材は必ずしもまれでないことも明らかにされている。本稿では，アルカリ骨材反応によってコンクリート構造物の耐久性に重大な影響を及ぼす可能性を有する鉱物の種類，発生頻度の高いアルカリ・シリカ反応のメカニズム，骨材のアルカリ反応性の判定試験法，防止対策およびアルカリ・シリカ反応によって劣化した構造物の診断および補修法について講述する。

＊ かわむら・みつのり／金沢大学教授　工学部 土木建設工学科（正会員）

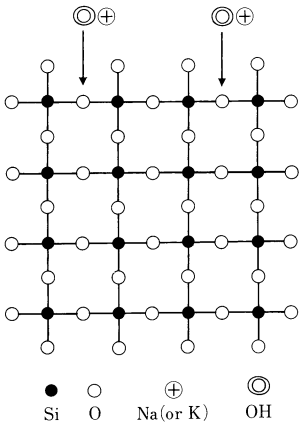
### 2. アルカリ骨材反応のメカニズム

#### 2.1 反応性骨材

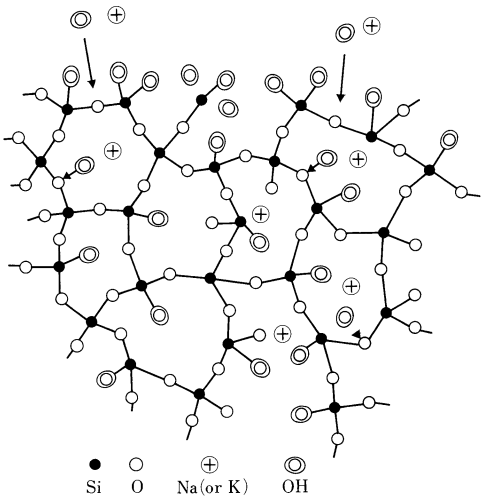
コンクリート中の水酸化アルカリとの間で化学反応を起こす物質は，シリカ鉱物とドロマイトである。両者の反応は，それぞれ，アルカリ・シリカ反応およびアルカリ炭酸塩岩反応と呼ぶことによって区別されている。通常，コンクリート用骨材として使用されるほとんどの岩石は，2種類以上の鉱物より構成されている。したがって，岩石の種類をその骨材が反応性であるか否かの判断の1つの資料とすることは意味がなく，岩石を構成する鉱物がアルカリ反応性であるか否かがその骨材の反応性を判断する基準となる。たとえば，岩石中に種々の形で存在するシリカの中で水酸化アルカリとの間で化学反応を起こすのは，無定形またはガラス質であるか，結晶質であっても，結晶度が低いかまたは多くの格子欠陥を有するものである。さらに，水酸化アルカリとの反応によってコンクリートが異常に膨張するためには，上述のようなシリカ鉱物の含有量がある限度量より多く，また表面積も大きく（多孔質または微粒子）なければならない。このような条件を備えたものとしては，オパール，クリストバライト，トリジマイト，火山ガラス，玉髄および隠微晶質石英またはひずんだ結晶格子構造をもつ石英がある。しかし，このような鉱物を含む岩石でも必ずしもコンクリートの異常な膨張を引き起こすとは限らない。それは，ペシマム量（次節参照）が存在することと，反応物質の表面積も有害なアルカリ・シリカ反応が生ずるための重要な要因となるためである。前述のような石英がアルカリ反応性であることに注目されたのは比較的新しく[3]，また，その場合コンクリートの膨張の発生が遅いためにアルカリ・石英質岩石反応として，それ



図−1　$OH^-$ イオン存在の下における水中でのシリカ溶解のメカニズム[4]




図−2　アルカリの結晶性シリカへのアタック[5]

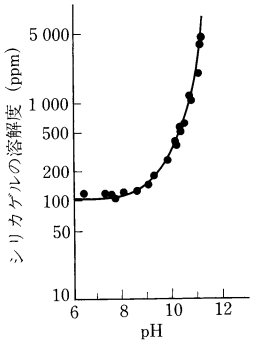



図−3　アルカリの無定形シリカへのアタック[5]

以外のシリカ鉱物に起因する古典的アルカリ・シリカ反応と区別されることもある。

### 2.2　アルカリ・シリカ反応のメカニズム

アルカリ・シリカ反応は，骨材中の反応性シリカ鉱物とコンクリート中の水酸化アルカリを主成分とする細孔溶液との間の化学反応である。したがって，アルカリ・シリカ反応のメカニズムを理解するためには，水酸化ナトリウム溶液における反応性シリカの溶解と反応生成物の形成のメカニズムを理解することが基本である。




図−4　シリカゲルにおける溶解度と pH の関係[4]

（1）　水酸化ナトリウム溶液中におけるシリカの溶解

シリカの水への溶解は加水分解による解重合であり，このような溶解が起こるためには，シリカの表面における酸素とけい素の結合を弱めるような働きをする一種の“触媒”が必要である（図−1）[4]。アルカリ性の溶液では，$OH^-$ イオンがそのような“触媒”となる。図−2および図−3は，それぞれ，水酸化ナトリウム溶液中での結晶性のシリカおよび無定形シリカの溶解を説明する模式図である[5]。水酸化ナトリウム溶液中でシリカの溶解が生ずるためには，“触媒”である $OH^-$ イオンを収容できる空間が必要である。結晶性シリカではその表面，また無定形シリカでは，その表面および構造中の空孔が $OH^-$ イオンを収容する場となる。溶液の pH が上昇すると，図−4[4]に示すように，シリカの溶解度が増大する。とくに，無定形シリカでは，$OH^-$ イオンおよび $Na^+$ イオンの構造内部への侵入を許すので，$OH^-$ は次々と Si-O-Si 結合を切断し，構造を弛緩させ，アルカリシリカゲルが生成される。アルカリシリカゲルの生成によって $OH^-$ イオンが消費されるので，溶液中の $OH^-$ イオン濃度は次第に低下し，$OH^-$ イオン濃度がある限度値以下になると反応は停止する。形成されるゲルは，Si-O の骨組みが部分的に破壊されているような構造をもっているので，水を吸収して，膨張する性質を有する。

（2）　コンクリート中におけるアルカリ・シリカ反応の過程

コンクリート中に反応性シリカ粒子が存在すると，少なくとも粒子表面とセメントペースト相との界面においては，（1）で述べたと同様な化学反応が進行する。まず反応性粒子とセメントペースト相との界面近くに生ずる反応生成物は非膨張性のものであるが[6]，その後反応が粒子内部に向かって進行するにしたがって生成されるゲル層の厚みは，未反応核を消費しながら次第に増大する。コンクリート細孔溶液中の各イオンは，このゲル層を通して，反応が進行中の位置まで移動することによっ

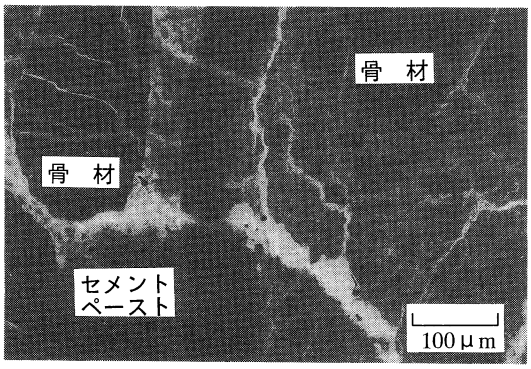
て反応が継続するが，このとき，細孔溶液中のアルカリ濃度に応じて，膨張性の高アルカリシリカゲルまたは非膨張性の高カルシウムアルカリシリカゲルが生成されると考えられている[6]。この考え方によると，コンクリート中の $Ca(OH)_2$ はアルカリ・シリカ反応を抑制する役割を果たしていることになる。しかし，最近，これと全く逆の考え方が提案されている[8]。すなわち，この新しい考え方では，コンクリート中の $Ca(OH)_2$ は反応が進行している骨材粒子から溶解性シリカが出て行くのを阻止することによって膨張を引き起こす役割を果たしていることになる。このように，コンクリート中の細孔溶液中の $OH^-$ イオン濃度がある限度値（多分約 0.25 N）以上に達するとアルカリ・シリカ反応が発生するという概念は実験によって裏づけられたものであるが[7]，その反応が発生してもコンクリートが膨張するときと膨張しないときがあるという現象のメカニズムは，まだ十分解明されてはいない。

**表−1** わが国における実際のコンクリート構造物より得たゲルの化学組成

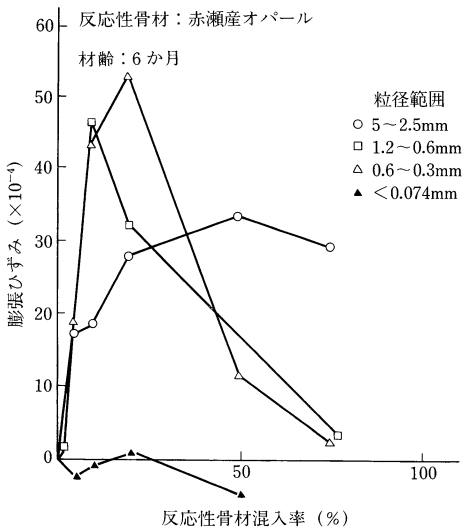
| 成分（モル百分率） | $G_1$ | $G_2$ | $G_3$ | $G_4$ | | $G_5$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $G_{41}$*1 | $G_{42}$*1 | $G_{51}$*2 | $G_{52}$*2 |
| CaO | 5 | 3 | 46 | 44 | 3 | 32 | 40 |
| $SiO_2$ | 78 | 75 | 46 | 48 | 81 | 64 | 58 |
| eqv. $Na_2O$ | 17 | 22 | 8 | 9 | 16 | 5 | 3 |

＊1 同一のコンクリートによって建造されたコンクリート構造物（施工後 6 年）であるが，環境条件が異なる（$G_{41}$：構造物全体が大気中に暴露，$G_{42}$：ほとんどの部分は地中に埋設され，一面のみ大気に暴露，使用されている反応性骨材：古銅輝石安山岩）。

＊2 同一構造物（施工後 6 年）における採取場所が異なる。




**写真−1** アルカリ・シリカ反応による微視的ひびわれの蛍光顕微鏡写真




**図−5** 赤瀬オパールのペシマム曲線

（3） アルカリ・シリカ反応によるコンクリートの膨張とひびわれの発生

**表−1** に示すように，実際のコンクリート構造物において見つかるアルカリ・シリカ反応生成物の組成は大きく変動する。しかし，いずれもアルカリシリカゲルとアルカリカルシウム珪酸塩水和物の混合したものと考えてよいようである[9]。反応性骨材粒子内部においてアルカリ・シリカ反応が生ずると，ゲルが生成し，まず骨材粒子が膨張する。反応性骨材粒子の膨張によって内部応力が発生し，骨材粒子内部にひびわれが発生するだけでなく，それらの周囲のセメントペーストも破壊する。**写真−1** は，アルカリ・シリカ反応によって損傷を受けた実際のコンクリートの薄片の蛍光顕微鏡写真である。この写真より，アルカリ・シリカ反応によって骨材粒子内部に多数の微視的なひびわれが発生していることが分かる。このような破壊がコンクリート内部において累積すると，コンクリート構造物の表面に網目状ひびわれが現れる。反応性骨材粒子中のアルカリシリカゲルはセメントペースト中のひびわれへと移動していく。常に外部より水が供給されるコンクリート構造物では，鉄筋および外部より受ける拘束によって発生する 2 次的な応力および反応度合いの差異によって生ずるコンクリート部材間の変形差に起因する応力によってもひびわれが発生する。

（4） ペシマム量

モルタルの膨張量は，ある反応性骨材含有量において最大となる（**図−5**）。これをペシマム量（pessimum proportion）と呼んでいる。このようなペシマム量が存在するのは，アルカリ・シリカ反応の進行とともに，細孔溶液中の $OH^-$ イオン濃度は低下し，$OH^-$ イオン濃度がある限度値に達すると反応が停止するためである。すなわち，反応性骨材の含有量の増加とともに生成されるゲルの量は増大する一方，水酸化アルカリの濃度が急速に低下するので，ある反応性骨材含有量において，膨張

は最大となる。最大の膨張量となるときの反応性骨材量において，ちょうど水酸化アルカリ濃度が限度値まで低下するのである。

（5） 塩化物のアルカリ・シリカ反応に及ぼす影響

細骨材として海砂を使用するときに混入するNaClおよび混和剤として使用される$CaCl_2$がアルカリ・シリカ反応による膨張を助長することが指摘されてきた[10]。また，融氷剤として使用されたNaClが反応性骨材を含有するコンクリート舗装に重大な損傷を与えた例が報告されている[11]。海水が実際のコンクリート構造物におけるアルカリ・シリカ反応をどの程度助長するかについてはまだ不明である。しかし，海水が反応性骨材を含有するモルタルやコンクリートの膨張を助長することが室内実験によって確かめられている[12]。このように，NaClがアルカリ・シリカ反応に影響を及ぼすことは確かであるが，そのメカニズムについては不明な点が多く残されている。

練りまぜ時にNaClがコンクリート中に混入されると，つぎに示す反応によってフリーデル氏塩が形成され，コンクリート中の水酸化アルカリの濃度が上昇する。

$$C_3A+2\,NaCl+Ca(OH)_2+10\,H_2O\rightarrow C_3A\cdot CaCl_2\cdot 10\,H_2O+2\,Na^++2\,OH^- \quad (1)$$

（フリーデル氏塩）

このことは，コンクリート中にNaClが混入されると，アルカリ・シリカ反応による膨張が助長される可能性があることを示唆している。**図-6**はセメントのみによって作製されたセメントペーストおよびそれらと等価$Na_2O$量が同一となるように低アルカリセメントにNaClまたは人工海水を混入したセメントペーストの細孔溶液中の$OH^-$イオン濃度を示したものである。この図に示すように，NaClまたは人工海水を混入したセメントペーストにおいては，等価$Na_2O$百分率の増大にともなう$OH^-$イオンの上昇傾向は，セメントのみの場合とほぼ同様である。また，**図-7**はこれらのセメントペーストに対応する反応性骨材含有モルタルの膨張を示すものである。これらの図より，塩化物を含有するモルタルの膨張量とセメントのみを使用して作製されたモルタルのそれとの間に良好な相関性があることが分かる。これらの実験結果より，NaClや海水の混入によってアルカリ・シリカ反応による膨張が増大するのは，式（1）によって示されるように，それらの混入によって細孔溶液の$OH^-$イオン濃度が上昇するためであると考えられる[13]。しかし，最近NaCl含有モルタル中で1日材齢までに，ほとんど$OH^-$イオンを消費することなくアルカリ・シリカ反応による膨張が進行するという特異な現象も見い出されている[14]。NaClのアルカリ・シリカ反応に及ぼす影響は単純ではないようである。

NaClが外部からコンクリート内部へ侵入することによってアルカリ・シリカ反応が促進されるメカニズムは，練りまぜ時にNaClが混入される場合よりもさらに複雑である。もし硬化コンクリート中に$C_3A$が残存しているときは，式（1）に示される反応によってコンクリート中の$OH^-$イオン濃度が上昇するために，アルカリ・シリカ反応による膨張が増大する。しかし，実際，通常のコンクリートにおいてこのようなメカニズムによってアルカリ・シリカ反応が促進される程度は，あまり大きくないであろう。外部からのNaClのアルカリ・シリカ反応に及ぼす影響のメカニズムについては，これまで2つの考え方が提案されている。1つは，NaClの侵入によって生ずる少なくとも膨張の一部分はアルカリ・シリカ反応によるものではなく，塩化物を含有するエトリンガイトやモノサルフォアルミネートの形成によるものであるとする考え方である[15]。他の1つは，NaClは反応性シリカの溶解度を増大させることによって，反応性粒子内部におけるアルカリシリカゲルの生成速度を上昇させるとするものである。しかし，これ

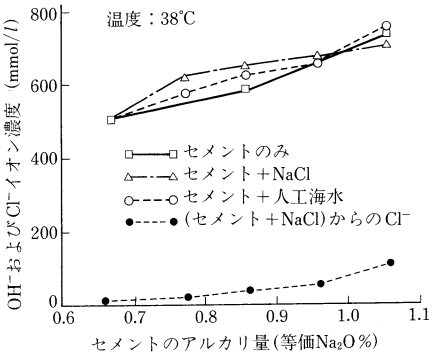



**図-6** 塩化物添加の$OH^-$および$Cl^-$イオン濃度に及ぼす影響[13]

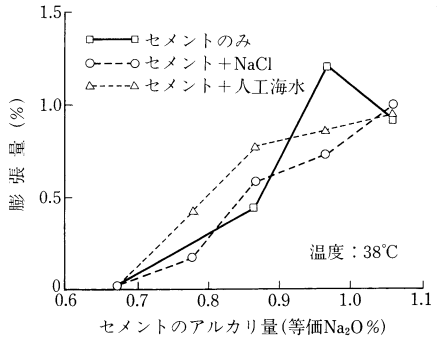
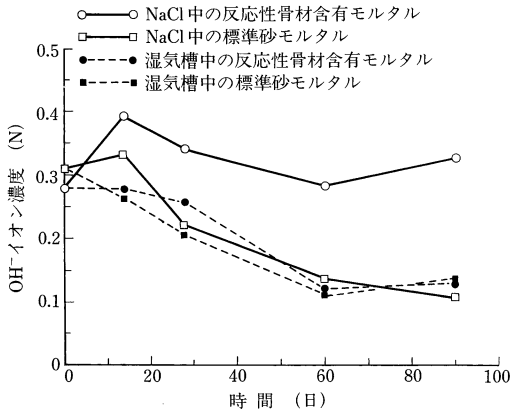
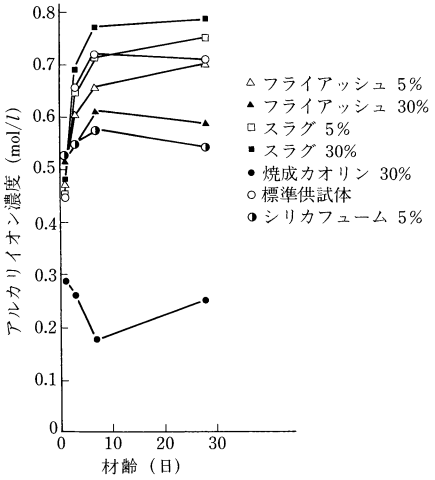



**図-7** Beltaneオパール含有モルタルの1年における膨張量[13]




図−8 NaCl溶液および湿気槽中におけるモルタルの細孔溶液中のOH⁻イオン濃度[15]

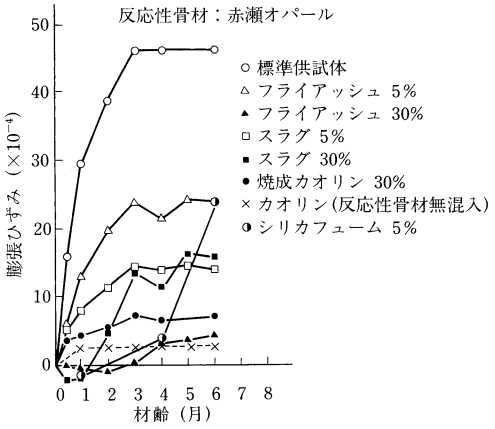



図−9 種々の混和材を含有するモルタルより得られた細孔溶液中のアルカリイオン濃度[18]

らの考え方が妥当か否かは，まだ実験によって証明されていない。図−8[16]は，1 N NaCl溶液中および湿気槽中に置かれたモルタルの細孔溶液中のOH⁻イオン濃度の経時変化を示したものである。この図より，NaCl溶液中の反応性骨材含有モルタルのみにおいて，かなり長期間比較的高いOH⁻イオン濃度が維持されていることが分かる。図−8において示されるデータより考えて，NaCl溶液中の反応性骨材含有モルタル内部では比較的多量のOH⁻イオンが生成されるような反応が発生しているようである。OH⁻イオンの生成過程において，すでにモルタル中に存在しているアルカリ・シリカ反応生成物およびCl⁻イオンが重要な役割を果たしていることは確実である[16),17)]。

（6） 鉱物混和材のアルカリ・シリカ反応抑制メカニズム

前述のアルカリ・シリカ反応による膨張が発生するメカニズムの説明にもとづいて考えると，鉱物混和材の添




図−10 種々の混和材を含有するモルタルの膨張曲線（反応性骨材：赤瀬産オパール）[18]

加によって膨張が抑制されるのは，細孔溶液の水酸化アルカリ濃度がある限度値以下にまで低下するか，または非膨張性の反応生成物が生成されるためであると思われる。しかし，そのメカニズムはそれほど単純ではないようである。

一般に，ポゾラン材料の粒子は反応性骨材粒子よりもはるかに小さいので，水酸化アルカリとの間で急速に反応が進行し，細孔溶液中より水酸化アルカリが除去される。ポゾランの添加によって細孔溶液中の水酸化アルカリ濃度が低下する程度は，ポゾランの種類によって異なる。たとえば図−9に示すように，30 %の焼成カオリンを添加したモルタルの細孔溶液のアルカリイオン濃度は，フライアッシュのそれよりもはるかに低い[18]。これらのモルタル中の非反応性骨材の10 %を赤瀬オパールで置換したモルタルの膨張曲線は，図−10のようである。焼成カオリン含有モルタルは，ほとんど膨張しない。また，これらの図より，フライアッシュ添加率30 %のモルタル中のアルカリイオン濃度はシリカフューム添加率5 %のそれよりもやや高いけれども，前者ではほとんど膨張が抑制されているが，後者では膨張を抑制する効果はほとんどないことが分かる。これらの実験結果より，焼成カオリンは，細孔溶液の水酸化アルカリ濃度を低下させることによって膨張抑制効果を発揮するが，フライアッシュや高炉スラグ含有モルタルでは，それ以外の要因も考慮すべきであることが分かる。

ポゾランおよび高炉スラグなどの鉱物混和材含有セメントモルタルでは，水分やイオンの移動速度が小さくなることがアルカリ・シリカ反応によるモルタルの膨張にも影響する。鉱物混和材含有セメントペーストマトリックスを移動するイオンの速度は，鉱物混和材の種類によって異なるので，それらのアルカリシリカ膨張に及ぼす影響のメカニズムも単純ではない。

あるフライアッシュを添加したオパール含有モルタルにおいて，オパールのアルカリ・シリカ反応は抑制されないが，カルシウム含有量の高いアルカリカルシウムシリカゲルが形成されたという事実より，このようなフライアッシュはカルシウム含有量の高いアルカリ・シリカ反応生成物を生成させる働きがあり，そのためにアルカリシリカ膨張が抑制されるという考え方も提起されている[19]。

いずれのポゾランや高炉スラグを添加したモルタルやコンクリートにおいても，これらの3つのメカニズムが働くことによって，アルカリ・シリカ反応による膨張が抑制されると考えてよい。これら3つのメカニズムのうちいずれがより強く作用するかは，使用する鉱物混和材によって異なる。

<参考文献>


1) Stanton, T. E. : Expansion of Concrete through Reaction between Cement and Aggregate, Proc. ASCE, Vol. 66, pp. 1781～1811, 1940
2) 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
3) Dolar-Mantuani, L. : Practical Aspects of Identifing Alkali-Reactive Aggregate by Petrographic Methods, Proc. 4th Int. Conf. on the Effects of Alkalies in Cement and Concrete, pp. 267～280, 1978
4) Iler, R. K. : The Chemistry of Silica, John Wiley & Sons, Inc., p. 866, 1979
5) Dent Glasser and Kataoka, N. : The Chemistry of Alkali-Aggregate Reaction, Cem. Concr. Res., Vol. 11, No. 1, pp. 1～10, 1981
6) Powers, T. C. and Steinouer, H. M. : An Interpretation of Some Published Researches on the Alkali-Aggregate Reaction-Part 1, J. of ACI, Vol. 51, pp. 497～514, 1955
7) Diamond, S. : Alkali Reactions in Concrete-Pore Solution Effects, Proc. 6th Int. Conf. Alkalis in Concrete, Copenhagen, pp. 153～154, 1983
8) Chatterji, S. : Mechanisms of Alkali-Silica Reaction and Expansion, Proc. of the 8th Int. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction, Kyoto, pp. 101～105, 1989
9) Helmuth, R. and Stark, D. : Alkali-Silica Reactivity Mechanisms, Materials Science of Concrete Ⅲ, Edited by J. Skalny, Amer. Cerm. Soci., pp. 131～208, 1992
10) 中野錦一・小林茂広・有本義晴：反応性骨材とアルカリ化合物がアルカリシリカ反応の膨張におよぼす影響，セメント技術年報，Vol. 38, pp. 106～109, 1984
11) Chatterji, S. : An Accelerated Method for the Detection of Alkali-Aggregate Reactions of Aggregates, Cem. Concr. Res., Vol. 8, No. 5, pp. 647～650, 1978
12) 西林新蔵・矢村　潔・林　昭男：アルカリ骨材反応に及ぼす環境条件の影響に関する2, 3の実験，土木学会第42回年次学術講演会概要集，第5部，pp. 428～429, 1987
13) Nixon, P. J., Page, C. L., et al. : Influence of Sodium Chloride on Alkali-Silica Reaction, Advances in Cement Research, Vol. 1, No. 2, pp. 99～106, 1988
14) Kawamura, M. and Ichise, M. : Characteristics of Alkali-Silica Reaction in the Presence of Sodium and Calcium Chloride, Cem. Concr. Res., Vol. 20, No. 5, pp. 757～766, 1990
15) Grattan-Bellew, P. E. : Preventive Measures to Counteract Expansion of Concrete Containing Alkali-Reactive Aggregate, Durability of Building Materials, pp. 363～376, 1983
16) 川村満紀・竹内勝信・杉山彰徳：NaCl溶液に浸漬されたモルタル中のアルカリシリカ反応生成物の変化，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 15, No. 1, pp. 923～928, 1993
17) Nagataki, S., Otsuki, N., Yamamoto, T. and Endo, T. : Influence of Environmental Condition on the Expansion Resulting from AAR, Proc. DBMC 6, Omiya, pp. 363～372, 1993
18) 川村満紀・竹本邦夫：混和材による細孔溶液のアルカリ量の低減とアルカリ・シリカ反応の抑制，セメント技術年報，Vol. 40, pp. 328～331, 1986
19) Kawamura, M., Takemoto, K., Hasaba, S. : Application of Quantitative EDXA Analysis and Microhardness Measurements to the Study of Alkali-Silica Reaction Mechanisms, Proc. 6th Int. Conf. Alkalis in Concrete, Copenhagen, pp. 167～174, 1983



≪図書案内≫

コンクリート法によるアルカリ骨材反応
判定試験方法研究委員会報告書
コンクリートのアルカリシリカ反応性判定試験方法（案）

A 4判・85ページ／定価3 500円（税込），会員特価3 200円（税込）／送料360円

●申込先：（社）日本コンクリート工学協会・管理課「書籍販売」係
〒102 千代田区麹町5-7　TBRビル708号／電話 (03) 3263-1571（担当：宇野）
＜申込方法＞　書籍名・送付先を明記のうえ，前金（現金書留）にてお申込み下さい。