

反応機構に立脚した ASR 膨張挙動に関する物理-化学モデルの構築

コンクリート研究室 村中誠

1. はじめに

現在、わが国では、骨材のアルカリシリカ反応性を判定する方法として、化学法とモルタルバー法が用いられている。これらの判定基準は、実構造物の被害状況との相関や、試験結果どうしの相関により定められたものであるため、本来は、ある限られた条件でしか使用できない基準である。一方、骨材事情の悪化や、環境負荷への配慮など、コンクリート材料を取り巻く環境が日々変化している中で、従来の基準では適正な評価が行えないケースも増えている。また、従来の試験法では、遅延膨張性の ASR を示す骨材の判別が十分にできないなどの課題もある。このような、時代の要請や現行試験法の課題に柔軟に対応し得る評価手法の確立を目指し、骨材のアルカリシリカ反応性を短時間で、定量的に評価・判定する予測モデルを構築することを、研究の第一の目的と定めた。

ASR が生じている実構造物は、数多く存在し、中には反応が進行中であるものもある。ASR は反応が収束するまでに、何十年もの歳月を要する場合もあるので、ASR の進行予測技術に対しては、潜在的な需要が大きい。また、維持管理の観点からは、反応が進行した状態での残存構造性能の評価も大きな課題である。実構造物では、コンクリートの膨張は鉄筋や外力によってある程度拘束されるので、少なくとも拘束度と膨張量の関係を把握しておく必要がある。そこで、一軸方向に拘束されたコンクリート供試体が受ける拘束度の影響を検討することにより、新しい ASR 膨張挙動予測モデルを拡張することを、研究の第二の目的と定めた。

2. 既往の膨張挙動予測モデルの適用性の検討

まず、既往のモルタルの ASR 膨張挙動予測モデルである修正 U.F.O.モデルがコンクリートの ASR 膨張挙動にも適用できるかどうかを検討した。

2.1. 修正 U.F.O. モデルの概要

修正 U.F.O.モデルでは、ASR により生成される反応層の成長速度を反応速度定数 k で表し (式(1))、経時的に生成される反応生成物量を算出する。ここに、 x : 反応層(cm), t : 時間(hr), C : アルカリ濃度 (mol/l), k : 反応速度定数(cm²/hr)である。

$$dx/dt = C \cdot k/x \quad \text{—式(1)}$$

そして、マトリクスの劣化過程がセメントペーストの破壊性状に依存すると仮定し、反応生成物総量と膨張量の関係として、式(2)を用いる。ここに、 T_{pr} : 反応生成物総量(mol/l-mortar), T_{er} : 総膨張低減容量 (mol/l-mortar), α, β : 骨材や材料に依存する係数である。

$$\varepsilon = \alpha \cdot \{1 - \exp[-\beta \cdot (T_{pr} - T_{er})]\} \quad \text{—式(2)}$$

2.2. 試験概要（コンクリートバー試験）

2.2.1. 試験方法

寸法 100×100×400mm の角柱供試体を用いて長さ変化を測定した。長さ変化の測定は、試験体両端にゲージプラグを埋め込み、ダイヤルゲージ法に準じて行った。基長の測定は、打設 1 日後に実施した。基長測定後、すみやかに促進環境下（温度 40℃、相対湿度 100%）に試験体を移動した。

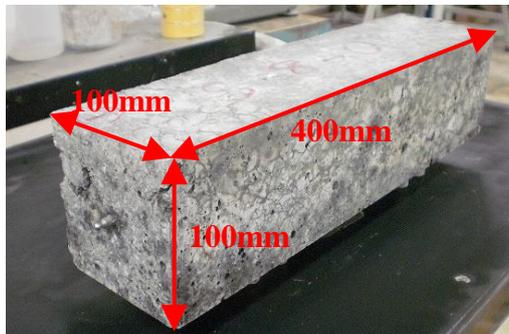


写真1 コンクリートバー試験体

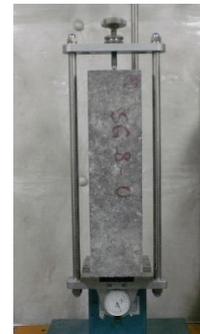


写真2 測定状況

2.2.2. 配合および試験水準

表 1 にコンクリートの配合を示す。反応性骨材には、新潟産安山岩を用いた。コンクリート中のアルカリ量は、6 kg/m³ および 8kg/m³ (Na₂Oeq) となるように、NaOH 水溶液を添加した。試験水準は、反応性骨材を粗骨材のみに用いた場合 (G-8 および G-6)、細骨材のみに用いた場合 (S-8)、粗骨材・細骨材の両方に用いた場合 (SG-8) の 4 水準とした。

表 1 コンクリートの配合

供試体	Gmax (mm)	W/C (%)	s/a (%)	単用量(kg/m ³)						Na ₂ Oeq (kg/m ³)
				W	C	S	G	ad1	ad2	
G-8	20	45	45	169	376	775	925	0.030	0.94	8
G-6	20	45	45	169	376	775	925	0.030	0.94	6
S-8	20	45	44	169	376	755	998	0.030	0.94	8
SG-8	20	45	44	169	376	755	942	0.030	0.94	8

2.3. 骨材の反応速度定数

表 2 にアレニウスの式により予測した、粒径が 300-150μm および 20-10mm の際の新潟産安山岩の 40℃における反応速度定数 k を示す。各粒径の反応速度定数 k を比較すると、20-10mm の反応速度定数 k は 300-150μm の反応速度定数 k よりも、オーダーが三桁～四桁ほど大きい。

表 2 40℃における反応速度定数の予測結果

骨材	粒径	40℃の反応速度定数k(cm ² /hr)	
新潟産 安山岩	300-150μm	初期	5.39E-13
		後期	2.79E-12
	20-10mm	初期	1.92E-10
		後期	1.48E-08

2.4. 修正 U.F.O. モデルの適用性の検討

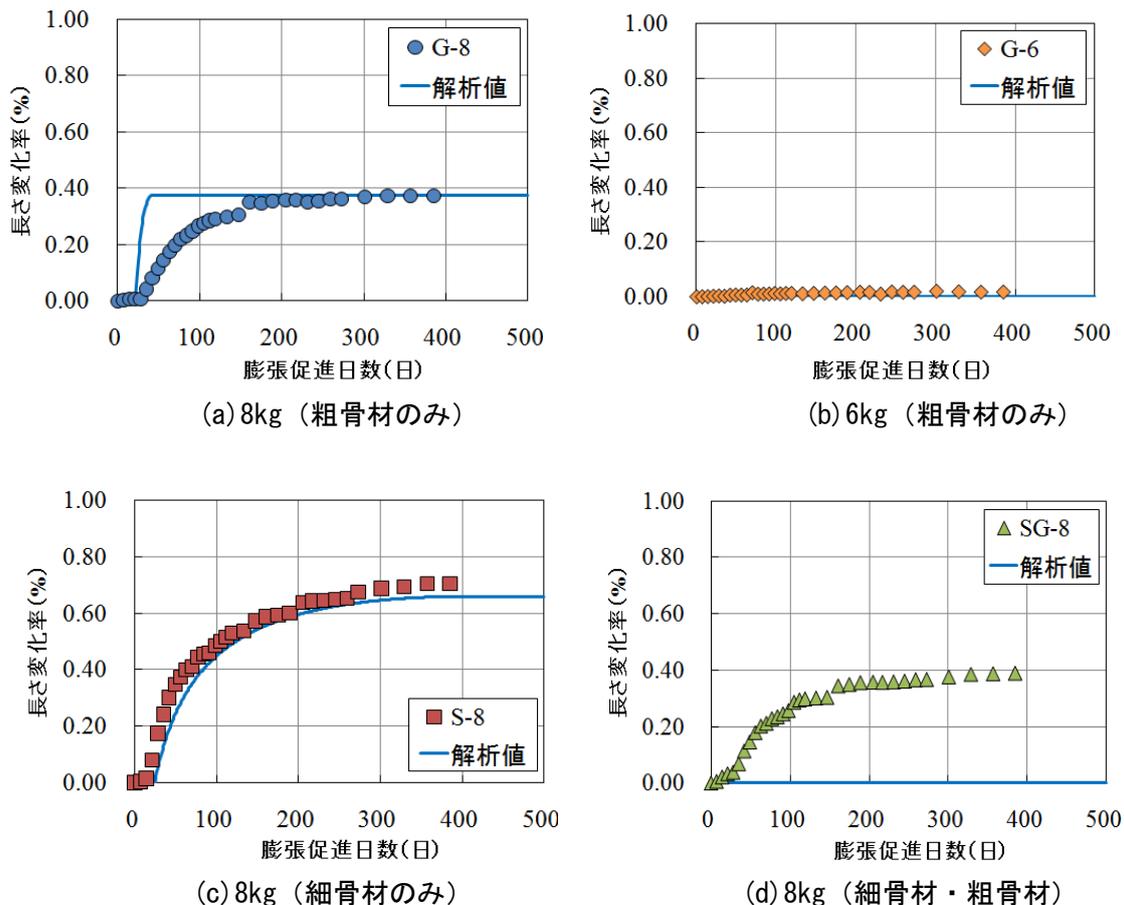


図1 新潟産安山岩の修正 U.F.O. モデルによる予測結果と実験値の比較 (コンクリート)

図1に新潟産安山岩の修正 U.F.O.モデルによる予測結果と実験値の比較 (コンクリート) を示す。

(a)の場合、修正 U.F.O.モデルでは膨張の上限値は概ね表現できているものの、膨張速度が全く表現できていないことがわかる。この原因としては、反応速度論に基づいて粗骨材の反応速度定数 k を決定すると k のオーダーが大きくなり過ぎることが挙げられる。

(b)の場合では、実験値と解析値が整合しているように見える。しかし、解析では反応の早期に細孔溶液のアルカリ濃度が 0 となっており、実際の現象を表現できているとは言い難い。

(c)の場合、式(2)の係数のうち、吸収領域の量を表す T_{er} の値に、モルタルバーのときとは、若干異なる値を用いて計算を行うことで、実験値と解析値が概ね整合した。

(d)の場合、解析では膨張しないという予測結果となった一方で、実験では膨張が生じる結果となった。この原因として、SG-8 は反応性骨材量が最も多いために、修正 U.F.O.モデルで計算する際には、反応初期にアルカリの大部分を消費してしまい、膨張に寄与するアルカリが残らないことが挙げられる。

2.5. 修正 U.F.O. モデルの問題点の整理

修正 U.F.O.モデルを用いて、コンクリートバーの ASR 膨張挙動予測を行った。その結果、このモデルをそのままコンクリートバーの ASR 膨張挙動予測に適用した結果、以下の課題を解決する必要があることが明らかとなった。

- ①粗骨材を反応性骨材に用いた場合の膨張速度が評価できないこと。
- ②反応性骨材による細孔溶液中のアルカリ消費が実際の現象と乖離していること。
- ③コンクリート中における粗骨材間でのアルカリイオンの拡散の影響が考慮されていないこと。

3. 各課題の検討

3.1. 反応性骨材の反応速度に関する検討

修正 U.F.O.モデルでは、骨材とアルカリとの反応速度は骨材の表面積に比例すると仮定している。しかし、この仮定に基づき粗骨材の反応速度定数を算出し、コンクリートバーの膨張挙動予測を行った結果、実験値と解析値が大きく乖離した。このため、骨材粒径が骨材とアルカリとの反応速度に及ぼす影響を、骨材粒径を試験因子とした化学法にて検討した。

図 2 に実験結果を示す。図中における近似式の傾きが、反応性骨材からのシリカの溶出速度を表す。40°Cにおける Sc の増加速度 (反応性骨材とアルカリとの反応速度) は、骨材粒径の影響があるものの、表面積の比に比べるとはるかに小さい感度であった。このように、骨材の表面積の違いが、アルカリの消費量およびシリカの溶出速度に及ぼす影響が小さい理由としては、骨材中へのアルカリイオンの拡散に粒界拡散が生じ、粒界での拡散係数が結晶粒単体の拡散係数よりも大きくなるからだと考えられる。

3.2. 反応性骨材のアルカリ消費に関する検討

骨材とアルカリの反応では、反応初期にアルカリが急激に消費される。修正 U.F.O.モデルでは、初期アルカリ濃度によらず、骨材の初期アルカリ消費量を一定としている。しかし、この考え方では、アルカリ濃度が小さい場合などに、短い反応時間でアルカリがほぼ消費される。このため、初期アルカリ濃度が骨材のアルカリ消費に及ぼす影響を、NaOH 溶液濃度を試験因子とした化学法にて検討した。

図 3 に実験結果を示す。図 3 には、千野らの報告を参考にし、液相吸着の平衡吸着式である Langmuir 式 (式(3)) による計算結果も示した。ここに、W : 吸着量, C : 溶質の平衡濃度, Ws, a : 定数である。

$$W = \frac{aW_sC}{1+aC} \quad \text{—式(3)}$$

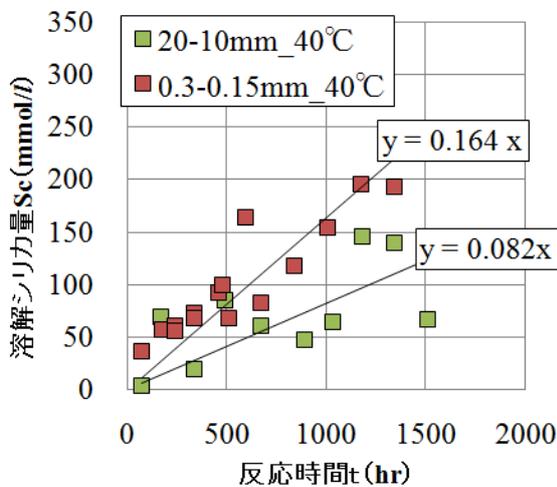


図 2 40°Cにおける Sc-t の関係

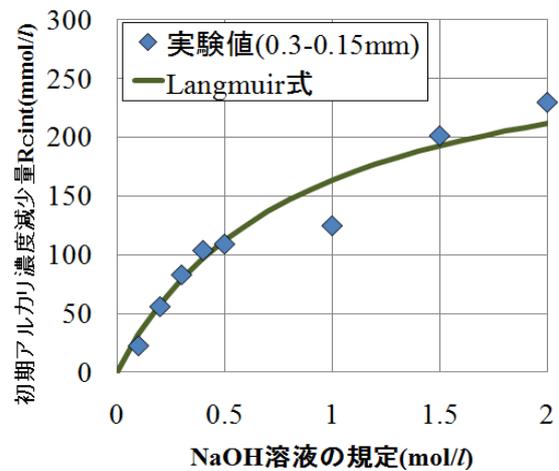


図 3 実験値と平衡吸着式による計算値の比較

図 3 より、骨材の初期アルカリ消費量は初期アルカリ濃度によって変化することが明らかとなった。また、実験値が平衡吸着式である Langmuir 式によって概ね表現できている。このように、初期 NaOH 溶液濃度と初期アルカリ消費量の関係が平衡吸着式を用いて表現できることは、骨材とアルカリが反応する際の急激なアルカリ消費がアルカリイオンの骨材表面への吸着によって生じることを示唆している。

3.3. アルカリイオンの拡散に関する検討

コンクリートでは、粗骨材間距離が大きいいため、アルカリイオンの拡散が ASR 膨張挙動に影響を及ぼすと考えられる。このため、コンクリート中におけるアルカリイオンの拡散の影響を Fick の拡散方程式 (式(4)) を解くことで解析的に検討した。ここに、 $C(x,t)$: ペースト中のアルカリ濃度 (mol/l), D : アルカリイオンの拡散係数(cm^2/hr), t : 時間(hr), x : 骨材界面からの距離(cm)である。

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad \text{—式(4)}$$

図 4 に解析結果を示す。アルカリイオンの拡散係数 D は、後藤らが測定した値を参考に $D=1.0 \times 10^{-8} (\text{cm}^2/\text{sec})$ とした。また、拡散層厚さ (平均モルタル層厚さ) は、コンクリート中におけるモルタルと粗骨材の体積割合から、 $0.240(\text{cm})$ と算出した。解析結果より、反応性骨材に粗骨材を用いた場合、材齢初期に粗骨材によるアルカリイオンの吸着現象が生じることにより、アルカリイオンの拡散の影響が大きいことが示された。これより、粗骨材とアルカリとの反応を精度よく予測するためには、骨材界面におけるアルカリ濃度を拡散方程式より導き、それを用いて骨材の反応量を計算する必要があるといえる。

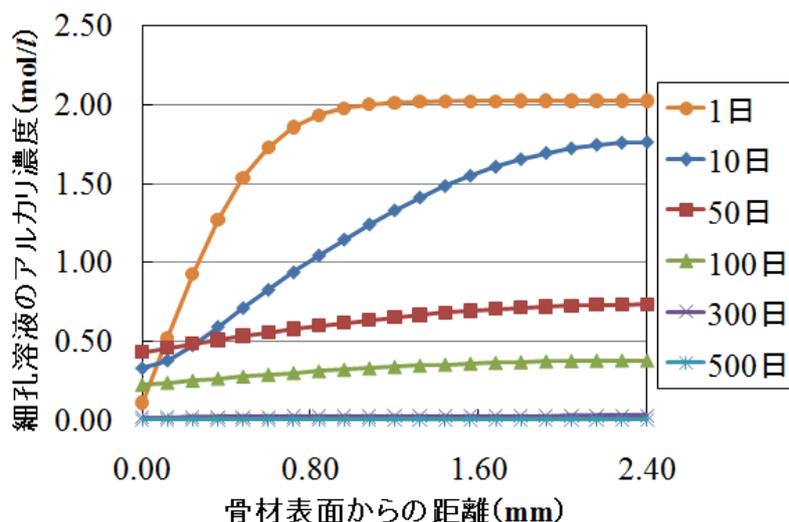
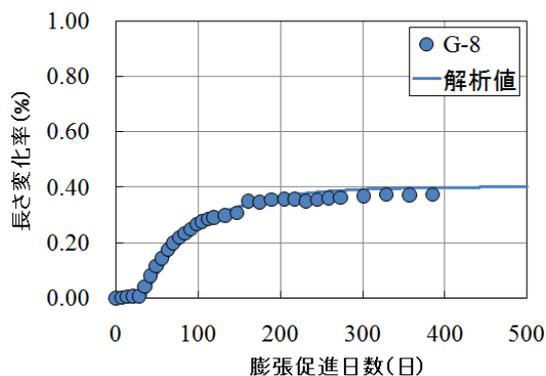
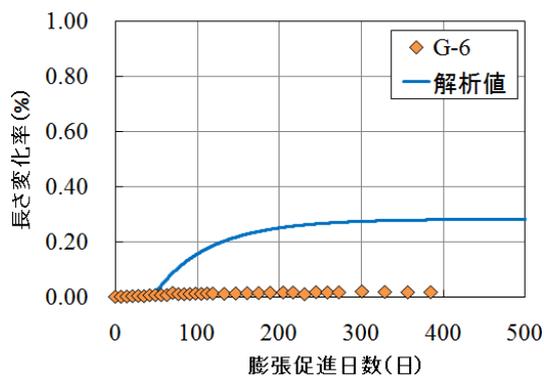


図 4 アルカリイオンの拡散計算の結果例 (G-8)

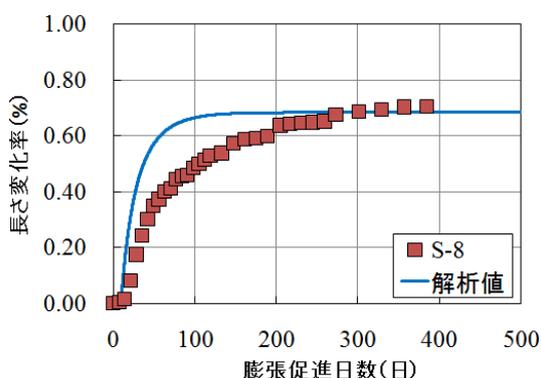
4. 新しい予測モデルの適用性の検討



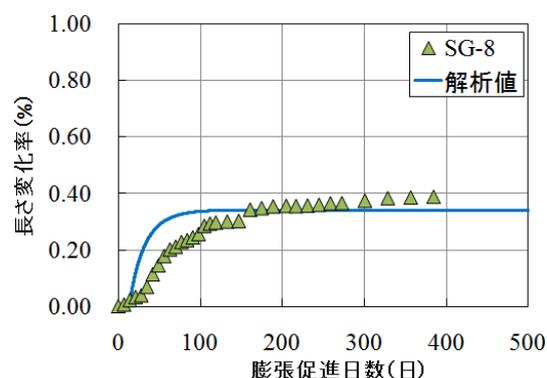
(a) 8kg (粗骨材のみ)



(b) 6kg (粗骨材のみ)



(c) 8kg (細骨材のみ)



(d) 8kg (細骨材・粗骨材)

図5 新しいASR膨張挙動予測モデルによる予測結果と実験値の比較(コンクリート)

3. で検討した事項をモデル化し、修正 U.F.O.モデルに組み込んだ。図5に新しいASR膨張挙動予測モデルによる予測結果およびコンクリートバーの実験結果を示す。新しいASR膨張挙動予測モデルでは、コンクリートバーのASR膨張挙動も概ね表現できていることが確認できる。しかし、アルカリ量が6kgの場合は、実験値と解析値に差異が見られる。このように、ASRによる膨張反応が生じるか生じないかの遷移領域では、実験値と解析値に差が生じやすくなっており、今後も検討していく必要がある。また、反応性骨材を粗骨材のみに用いた場合と、細骨材のみに用いた場合において、同じアルカリ量であっても、ASR膨張挙動が異なっていることから、今後も、個別に検討していく必要がある。

5. 鉄筋拘束を考慮した予測モデルの適用性の検討

5.1. 細孔容積分布密度関数に基づくASR膨張低減モデルの構築

鉄筋拘束を受けたコンクリートのASR膨張挙動は、コンクリートを線形弾性体と仮定した弾性計算では表現できないことが明らかとなっている。このため、本研究では、拘束応力が作用するとペースト内の空隙にゲルの一部が圧入されることにより、ASR膨張量が低減するメカニズムを新たに提案し、実験結果を再現可能かを検討した。

そこで、本研究では、下村らが提案した細孔容積分布密度関数(式(5))に基づいてコンクリートの空隙構造を表現した上で、拘束状態にあるコンクリートのASR膨張低減に関する新たなモデルを構築し

た。ここに、 $V(r)$ ：細孔容積累積分布関数 ($\text{m}^3/\text{m}^3\text{-concrete}$)、 V_0 ：総細孔容積 ($\text{m}^3/\text{m}^3\text{-concrete}$)、 r ：細孔半径 (m)、 B 、 c ：細孔容積分布関数のパラメータである。

$$\frac{dV(r)}{dr} = V_0 \cdot B \cdot c \cdot r^{c-1} \cdot \exp(-B \cdot r^c) \quad \text{—式(5)}$$

式(5)により細孔容積分布密度を決定したら、鉄筋拘束によるコンクリート内部の応力増加によって細孔内に進入する ASR ゲルの体積を求める。

ASR ゲルで満たされた細孔容積 V_g (膨張に寄与しない ASR ゲルの体積) は、式(6)によって計算される。ここに、 V_l ：ASR ゲルで満たされない細孔容積 ($\text{m}^3/\text{m}^3\text{-concrete}$)、 r_g ：応力増加によって ASR ゲルが進入できる細孔の最小半径 (m) である。

$$V_g = V_0 - V_l = V_0 - V_0 \cdot [1 - \exp(-B \cdot r_g^c)] \quad \text{—式(6)}$$

図 6 に細孔容積分布密度を示す。本モデルでは、鉄筋拘束による応力増加によって、より小さい径の細孔に ASR ゲルが圧入されることで、ASR 膨張が低減されるモデルとなっている。

これより、鉄筋拘束を受けたコンクリートの ASR 膨張挙動予測にも適用できる膨張量予測式は式(7)となる。

$$\varepsilon = \alpha \cdot \{1 - \exp[-\beta \cdot (T_{pr} - T_{er} - V_g)]\} \quad \text{—式(7)}$$

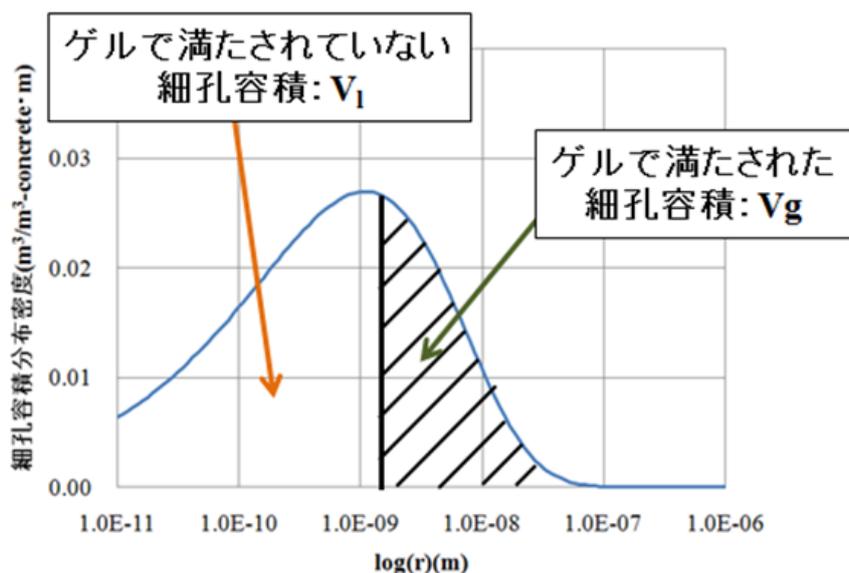
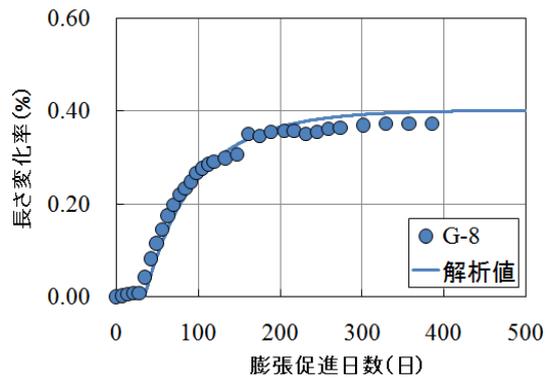
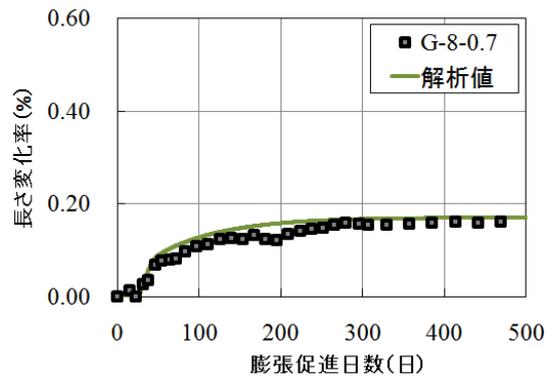


図 6 細孔容積分布密度

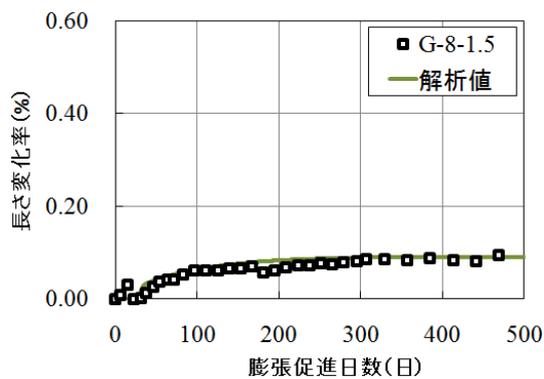
5.2. 鉄筋拘束を考慮した予測モデルの適用性の検討



(a) G-8 (拘束率 0%)



(b) G-8-0.7 (拘束率 0.7%)



(c) G-8-1.5 (拘束率 1.5%)

図7 新しい ASR 膨張挙動予測モデルによる予測結果と実験値の比較 (拘束コンクリート)

図7に鉄筋拘束を考慮したモデルの ASR 膨張挙動予測結果と実験値の比較を示す。実験値は、鉄筋拘束度 0.7% (G-8-0.7) および 1.5% (G-8-1.5) の2水準である。本研究で提案した細孔容積分布密度関数に基づく ASR 膨張低減モデルによって、鉄筋拘束を受けたコンクリートの ASR 膨張挙動を表現できることが示された。