

論文

[1130] アルカリシリカ反応によるモルタル膨張に及ぼす  
細孔溶液中のアルカリ量の影響

正会員○二村 誠二 (大阪工業大学工学部)

福島 正人 (大阪工業大学工学部)

1. まえがき

アルカリシリカ反応は、コンクリート細孔溶液中の水酸化アルカリと骨材中の反応性シリカ鉱物との化学反応に起因することから、コンクリート細孔溶液中の化学組成を知ることが、極めて重要な項目であり、抽出した細孔溶液の化学分析による研究成果<sup>1)</sup>も報告されている。

本研究は、主として阪神地区で大きな被害の原因となった輝石安山岩砕石を用い、NaOHを添加してアルカリ濃度を变化させたモルタルバーの細孔溶液を抽出し、各種イオン濃度の経時変化と膨張量との関係から、アルカリシリカ反応による膨張過程について検討したものである。

2. 実験計画

2.1 使用材料

セメントは普通ポルトランドセメント市販品(R<sub>2</sub>O=0.65%)。骨材は有害反応性の輝石安山岩砕石と非反応性の流紋岩砕石の2種類(表・1参照)とした。

2.2 供試体の作製及び細孔溶液の分析

供試体はJIS A 5308のモルタルバー法に準じて作製した。アルカリの添加は、調合水としてNaOHの0、0.25、0.5、0.75、1.0 M/l水溶液を用いることによって行った。モルタル中に含有されるアルカリ量の計算値を表・2に示す。細孔溶液抽出用供試体は4×4×16cmのものを各15本作製し、1日(脱型時)3日、1、2、3、4、8、13、20、26、32、39、46、52週において、各1本を曲げ・圧縮強度測定後、細孔溶液を抽出した。

抽出溶液は、pH測定後、100mlのメスフラスコに1ml採取し、1/20NのHClで定容したものをICP(高周波プラズマ発光分光分析装置)で分析した。

3. 結果およびその検討

3.1 モルタルバーの膨張量

モルタルバーの膨張量と材令との関係例を図・1に示す。これによれば、有害反応性の輝石安山岩砕石(A)を使用したモルタルバーは、添加アルカリ量の多いもの程、材令初

表・1 使用骨材の性質

骨材種別		輝石安山岩	流紋岩
記号		A	R
絶乾比重		2.48	2.56
吸水率(%)		2.13	1.65
JIS 化学法	Sc(mM/l)	526	34
	Rc(mM/l)	164	79
	判定	潜在的有害	無害
反応性シリカ量(%) <sup>2)</sup>		13.5	2.8
粉末X線回折法による 鉱物組成の分析		斜長石、加長石、 クリト、輝石、 片	石英、斜長石、 加長石、緑泥石、 雲母、片

表・2 モルタル中に含有される全アルカリ量

添加NaOH(M/l)	0.00	0.25	0.5	0.75	1.0
記号	-0	-1	-2	-3	-4
Na(mM/l)	256	506	756	1006	1256
K(mM/l)	146	146	146	146	146
Na+K(mM/l)	402	652	902	1152	1402
R <sub>2</sub> O換算(%)	0.65	1.04	1.43	1.81	2.20

\*上記のアルカリ量(mM/l)は全アルカリが調合水にすべて溶出したと仮定して求めた値

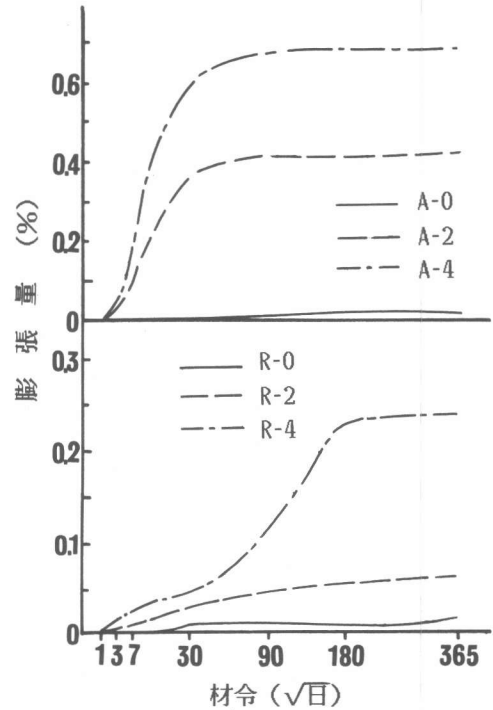
期における膨張速度は大きく、最大膨張量も大きいという結果が得られた。なお、アルカリ無添加のA-0は1年間の測定でも有害量の膨張を示さなかった。今回使用したセメントは  $R_2O=0.65\%$  とやや低いアルカリ量のものであったことによると思われる。

非反応性の流紋岩碎石(R)を用いたモルタルバーでは、アルカリ添加量の多いR-3とR-4で0.1%以上の膨張を示した。またR-2でも、材令13週で0.05%を越える膨張を示した。この碎石は、JIS 化学法・モルタルバー法では「無害」と判定されたものであり、表・1に示した反応性シリカ量も2.77%と問題になる程のものではない。粉末X線回折法による鉱物組成の分析でも有害鉱物は同定できず、バックグランドの高さから、ハリの存在がうかがえる程度のものである。いずれにせよ、火成岩系岩石を母岩とする骨材であれば、そこに含有されるシリカ鉱物は、たとえその反応性が低くても、コンクリート細孔溶液中の水酸化アルカリと接触することによって、一定の化学反応を起こしていることを示唆するものである。

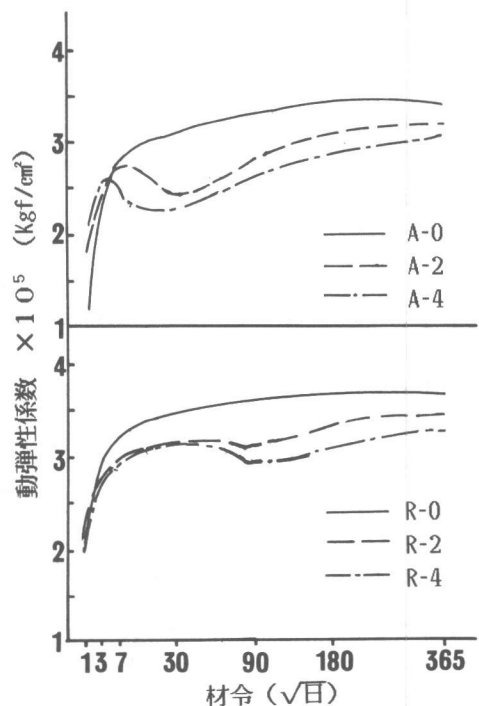
### 3.2 圧縮強度および動弾性係数

各モルタルバーの圧縮強度は骨材の種類や膨張量の大きさにはあまり影響を受けず、材令と共に増大する傾向を示す。また、脱型時強度を除いて、添加アルカリの多いもの程強度は小さい傾向を示している。これは、NaOHの添加によって  $C_3A$  や  $C_3S$  の反応が急激に促進されてゲルを生成するが、その後、この生成ゲルは以後の反応を抑制するため、かえって強度を低下させる<sup>3)</sup> ことによる。なお、引張強度の低下はかなり大きいのが、膨張量との関連性はあまり認められなかった。

動弾性係数と材令との関係を図・2に示す。反応性骨材(A)を使用したモルタルバーで有害膨張を示さなかったA-0は、材令に伴って徐々に動弾性係数は増大する。しかし、急激な膨張を示した供試体の動弾性係数は大



図・1 モルタルバーの膨張量測定例



図・2 共振法によるモルタルバーの動弾性係数測定例

きく低下し、供試体内部でのひび割れの発生とそれによる剛性の低下を示している。膨張速度がゆるくなると、新たな水和反応の進行により、動弾性係数は徐々に回復する傾向を示す。流紋岩砕石（R）を用いたモルタルバーでも同様のことが言え、膨張量が0.05%を越えると動弾性係数の低下が見られる。ASTMのモルタルバー法では3ヶ月の膨張量が0.05%以上の時「有害」と判定しており、極めて良好な対応を示すと言える。なお、R-4は反応に伴う膨張が材令8週以降とかなり遅くから始まったため、新たな水和反応の進行による動弾性係数の回復程度は、A骨材の場合と比べて、やや劣るようである。

モルタルバーの膨張に伴う劣化は、圧縮強度への影響は小さく、動弾性係数で顕著に認められると言えるが、これは凍結融解による劣化状況と類似している。このことより、アルカリシリカ反応によるコンクリートの劣化度の評価には、動弾性係数を指標として利用できると思われる。

### 3.3 モルタル細孔溶液中の各分析値の経時変化

AおよびR骨材を使用したモルタルバーから抽出した細孔溶液中のNa、K、OH、Si、Caの各イオン濃度と材令との関係例を示したものが図・3（a）～（b）である。

#### 3.3.1 アルカリ量について

有害反応性のA骨材の場合、添加されたNaOHは急激に消費され、Naイオン濃度は材令2～3週程度でやや安定し、以後徐々に、その濃度は減少してゆく。NaOH無添加のA-0の場合でも、材令初期でややNa量を増すが、その後は漸次減少する傾向を示した。Kイオン濃度については、Naイオンの場合と同様、材令初期に大きく濃度が変化するものの、材令が進むにしたがって、漸次濃度は低下する。そして、添加NaOHの多いもの程、細孔溶液中のKイオン濃度は低くなる傾向を示している。これは、NaOHの高添加によるシロキサン基の切断により、 $K_2O-SiO_2$ ゲルの生成が促進されたことを意味する。また、この時のKイオンの消費割合はNaイオンよりもゆるやかであることから、材令初期ではNaイオンの方がより積極的に珪酸塩の生成に関与するものと思われる。

これに対して、非反応性のR骨材の場合、高アルカリを添加したR-4でも、Naイオンの消費割合はA骨材の場合よりかなりゆるやかである。しかし、経時に伴ってその濃度は減少を続け、材令1年では、A骨材と同程度のアルカリ濃度となっている。R骨材の主な反応性シリカ成分は石基中のハリであり、反応性はそれ程高くなく、量的にも少ない。しかし、高アルカリの細孔溶液との接触により、徐々に有害量のアルカリシリカゲルを生成し、モルタルバーを膨張させたものと考えられる。Kイオン濃度については、Naイオンと同様の傾向を示すが、骨材自身の反応性が低いことから、細孔溶液中のイオン濃度は、A骨材の場合の2倍以上の値を示している。

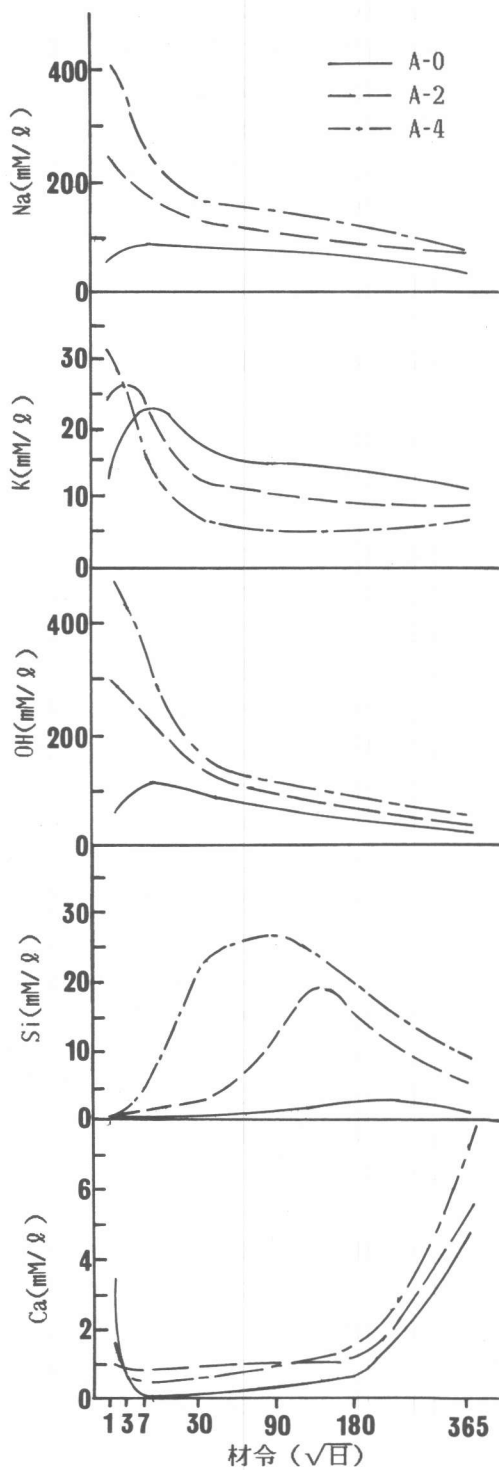
いずれにせよ、細孔溶液中のアルカリ濃度が低くても、反応性シリカ鉱物が存在すれば「アルカリ」と「シリカ」との反応が進行し続けることは明らかである。

#### 3.3.2 OHイオン量について

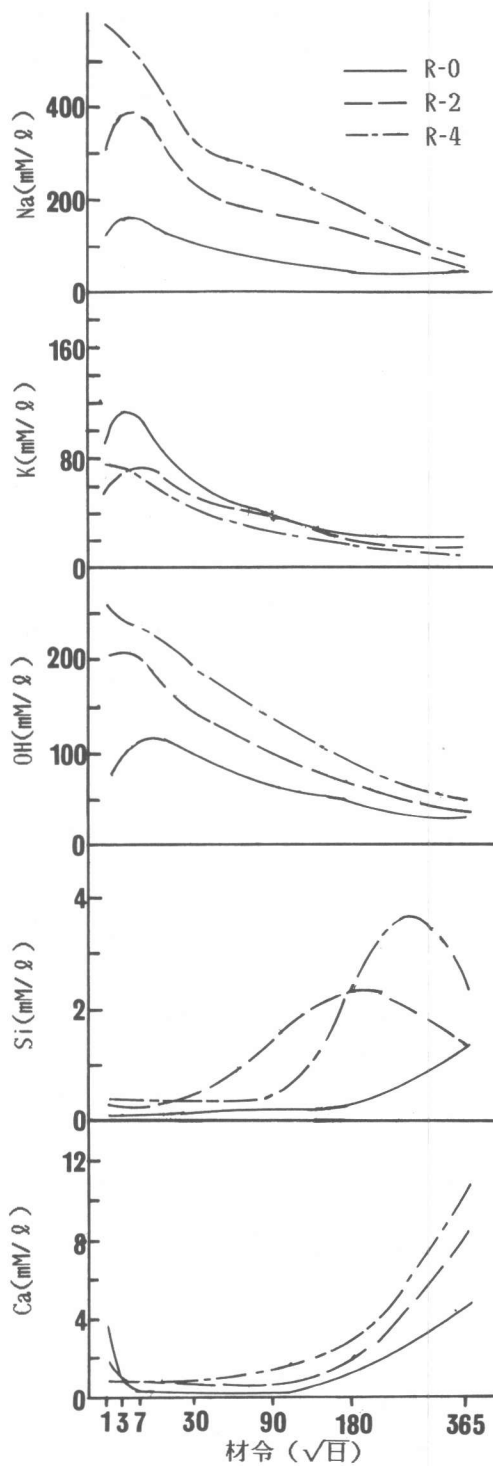
図・3からも明らかなように、NaOH添加量の多いもの程、細孔溶液中のOHイオン濃度は高いが経時に伴って漸減する。材令初期において、OHイオン濃度はR骨材のものよりA骨材の方が高く細孔溶液中の（Na+K）の量とは逆の結果となった。NaOH無添加の場合、A、R両骨材とも、OHイオン濃度にはあまり差がないことから、材令初期でのアルカリ珪酸塩の生成とそれによる細孔溶液中のOHイオン濃度の増加が考えられるが、さらに詳細な検討が必要である。

#### 3.3.3 Si量について

A骨材の場合、添加アルカリ量の多いもの程、早い材令から、細孔溶液中へのSiイオンの溶出が認められる。このSiの溶出量は急激に増加するが、ある時期から減少する傾向を示す。これは



図・3 (a) 輝石安山岩砕石を用いた  
モルタル中の細孔溶液分析例



(b) 流紋岩砕石を用いた  
モルタル中の細孔溶液分析例

NaやKのアルカリ成分が消費されてくると、溶出したSiとCaとの反応により、カルシウム珪酸塩が生成されることによるものと思われる。ゲルポケットの中やコンクリート表面に滲出している高カルシウムの珪酸塩はこれに相当するものと考えられる。

これに対してR骨材の場合、細孔溶液中に溶出するSi量は極めて少なく、モルタル層にある程度の膨張が認められたR-2、3、4において、わずかに見られるだけであった。

### 3.3.4 Ca量について

アルカリシリカ反応におけるCaイオンの影響については不明な点も多い。今回の実験結果では、AおよびR骨材とも、細孔溶液中におけるCaイオン濃度の差異はほとんど認められなかった。セメントの水和初期におけるCaの溶解が見られた後は、細孔溶液中にCaはあまり見られず、アルカリ量が少く

なる26週前後から、全ての供試体でCa量が増加するという傾向を示した。これは、膨張を示さないモルタル中にはCa(OH)<sub>2</sub>は見られないという Chatterjiの結果<sup>4)</sup>とは異なるものである。

### 4. アルカリシリカ反応による膨張過程

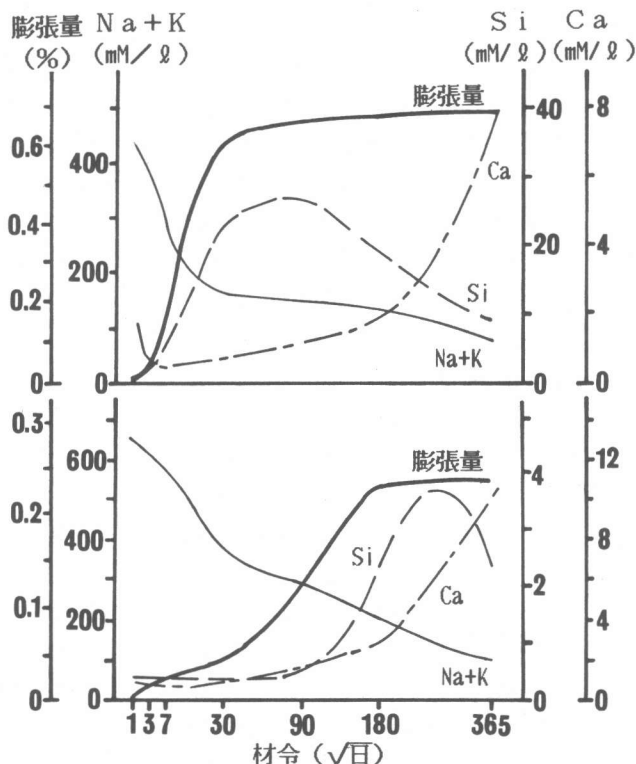
図・4はA-4およびR-4の膨張量、(Na+K)、SiおよびCaイオン濃度の経時変化を整理して示したものである。A骨材は極めて反応性が高く、高アルカリの細孔溶液との接触で急激にシリカとの反応を促進させ、アルカリシリカゲルを生成する。膨張が安定する頃から、細孔溶液中にSiが多量に含有されてくるが、Caはあまり見られない。さらに、アルカリの消費が進むと、細孔溶液中のCaが増加し、高カルシウムの珪酸塩が生成されるものと思われる。

また、R骨材は高アルカリの細孔溶液との接触で、シリカ成分の反応はゆっくりではあるが進行し、細孔溶液中のアルカリ量も漸減する。さらに反応が進行し、骨材やその周辺部の空隙がゲルで満たされると膨張を始める。A骨材と比べて反応性が極めて低いので、ゲルの生成も少なく膨張量も小さいが、アルカリシリカ反応による「膨張」の過程は同様であると言える。

これらの結果から、アルカリシリカ反応による膨張過程は次のように説明できる。

①. 細孔溶液中のアルカリは、反応性のシリカが存在すると、接触と同時にシラノール基の中和、シロキサン基の切断という段階を経て反応が進行し<sup>5)</sup>、アルカリシリカゲルを生成する。

②. 生成されたアルカリシリカゲルは、水分(湿分)を吸収してその体積を増大させ、骨材お



図・4 膨張量、(Na+K)、Si、Caイオン濃度と材令との関係  
(上図：輝石安山岩碎石 (A))  
(下図：流紋岩碎石 (B))

よびその周辺の空隙部分を充填していく。生成ゲルの量が充分であれば、さらに吸水膨張を続けることにより、モルタルやコンクリートの体積を膨張させる。生成されるゲルの質や量などにより、膨張速度や膨張量などは異なるが、吸水の進行に伴いゾル化が始まる。

③. この膨張が0.05%以上になると、モルタルやコンクリート内部にはひび割れが発生し、それによる剛性の低下が見られる。アルカリシリカゲルは周辺の細孔溶液中に溶出し始めるが、この段階でモルタルやコンクリート表面に滲出してくる生成物は高アルカリの珪酸塩である。

④. 細孔溶液中のアルカリ消費は材令1年でも進行しており、アルカリが低減してくると、細孔溶液中にはCaイオンが増加し、高カルシウムの珪酸塩も生成される。モルタルやコンクリート表面に多量の白色生成物を析出させるのは、主としてこれが原因していると言える。

#### 5. むすび

阪神地区で大きな被害の原因となった輝石安山岩碎石と非反応性の流紋岩碎石を用い、NaOHを添加して、アルカリ量を変化させたモルタルバーの細孔溶液を抽出し、各種イオン濃度の経時変化と膨張量との関係から、反応および膨張の過程を検討した結果は以下の通りである。

(1). 細孔溶液中のアルカリ量が多い程、材令初期における膨張速度および膨張量は大きくなる傾向を示すが、反応性シリカ成分の種類によって、膨張の形態に大きな差異が見られる。

(2). 膨張に伴う圧縮強度の低下はあまり見られない。しかし、動弾性係数は顕著な低下が認められるので、アルカリシリカ反応による劣化度の指標として利用できる。

(3). 反応性の高いシリカ成分が存在すると、細孔溶液中のアルカリは、接触と同時に急激に消費されるが、その後も、アルカリ濃度は漸減する。反応性の低いシリカでも、細孔溶液中のアルカリ濃度は漸減し、材令1年でも低減する傾向を示す。細孔溶液中にアルカリと反応性シリカが存在すれば、アルカリ濃度が低くても、アルカリシリカ反応は常に進行すると言える。

(4). アルカリシリカ反応がある程度進むと、細孔溶液中のSiイオン濃度が高くなることから、高アルカリの珪酸塩が細孔溶液中に溶出してきたものと思われる。細孔溶液中のアルカリ濃度が低減してくると、Ca濃度が高くなり、高カルシウムの珪酸塩を生成するが、これはモルタルバーの膨張にはほとんど関係しないようである。

以上より、アルカリシリカ反応によるモルタルバーの膨張は、Diamond<sup>1)</sup>らの提示した①アルカリシリカ反応によるゲルの生成が十分に進行した後、②このゲルの吸水により、モルタルバーが膨張するという過程を、さらに明確に説明できたものと思われる。

今後は、アルカリシリカ反応によるモルタルやコンクリートの膨張に及ぼす他の影響要因についても、細孔溶液の化学組成を分析することにより、さらに、詳細な検討を加える必要がある。

#### (主な参考文献)

- 1) S. Diamond, R. S. Barneyback & L. J. Struble: On the Physics and Chemistry of Alkali-Silica Reaction, Proc. 5th Int. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction, Cape Town, S252/22, 1981.
- 2) 二村、福島: アルカリシリカ反応化学法に関する二・三の考察、日本建築学会学術講演梗概集、PP.3~4, 1987.
- 3) 荒井康夫: セメントの材料化学、大日本図書、1986.
- 4) S. Chatterji: The Role of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in the Breakdown of Portland Cement Concrete due to Alkali-Silica Reaction, Cement and Concrete Res. Vol.9, No.2, pp.185~188, 1979.
- 5) D. Glasser and N. Kataoka: The Chemistry of Alkali-Aggregate Reaction, Proc. 5th Int. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction, Cape Town, S252/23, 1981.