

# 論文 潜晶質石英による ASR の膨張圧力に関する研究

堂下 航<sup>\*1</sup>・二村 誠二<sup>\*2</sup>

**要旨:** 反応性鉱物として潜晶質石英を含有するチャートを用いたモルタルをステンレス製円筒容器で拘束し、容器に発生するひずみから膨張圧力を算出した。また、JIS モルタルバー法に準拠して作製を行った封緘供試体の膨張量を測定し、ペシマム混入率と最大膨張圧力との比較を行った。その結果、膨張圧力と膨張量の間には相関関係は見られず、アルカリシリカゲルの量的要因および質的要因により膨張現象は異なることがわかった。

**キーワード:** ASR, アルカリシリカゲル, 膨張圧力, 潜晶質石英, ペシマム混入率

## 1. はじめに

アルカリシリカ反応（以下、ASR と記す）には、アルカリシリカゲル（以下、ゲルと記す）の生成に伴う『化学反応過程』と、ゲルが吸水し膨張する『吸水膨張過程』という 2 つの過程が存在し、これらが相互に影響しあうために、ASR による膨張圧力の解明を困難なものにしているといえる。

本論文では、反応性骨材として潜晶質石英を主鉱物とするチャートを用い、ステンレス製円筒容器による拘束条件下での ASR による膨張圧力の測定を行ない、物理的な立場から ASR の膨張圧力について考察を行った。また、JIS モルタルバー法に準拠した封緘モルタルバー供試体の膨張量を測定し、膨張圧力との関係について考察した。さらに、細孔溶液中の各種イオン濃度を分析し、化学的な立場からも ASR のメカニズムと膨張圧力との関係について検討を行った。

## 2. 実験計画

反応性骨材「A」、非反応性骨材「B」を用い、

骨材 B に対し骨材 A を 20%ピッチで混入(以下、A0, A100 などと記す) して実験を行い、以下の項目について検討した。

- 1) 膨張圧力とモルタルバー膨張量
- 2) 最大膨張圧力時混入率とペシマム混入率
- 3) 膨張現象と細孔溶液の化学組成変化
- 4) 鉱物種類の違いによる膨張現象の比較

なお、鉱物種類の違いによる膨張現象の比較は、反応性鉱物としてクリストバライトを含有する輝石安山岩（以下、骨材 C と記す）の実験結果<sup>1)</sup>を利用して、行うものである。

本実験では、膨張が現れやすいようにモルタルのアルカリ量を 1.4%と高アルカリに設定した。また、セメントはモルタルバー法用の普通ポルトランドセメント (Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub>=0.68%) を用い、不足分のアルカリ量は JIS K 8576 に準じた NaOH 水溶液を添加することにより調整した。

### 2.1 使用骨材および各種試験結果

使用骨材の品質および各種試験結果を表-1 に示す。骨材 A は潜晶質石英を多く含有するチャート骨材であり、JIS 化学法から、この潜晶質

表-1 使用骨材の品質および各種試験結果

記号	種別	主な反応性鉱物名	JIS 化学法				JIS モルタルバー法	
			Sc	Rc	Sc / Rc	判定	26W 膨張量(%)	判定
A	チャート	潜晶質石英	403.8	70.3	5.74	D	0.225	D
B	標準砂	—	30.1	16.7	1.80	D	0.010	I

Rc:アルカリ濃度減少量 (mmol/l) Sc:溶解シリカ量 (mmol/l) 試験結果の判定 I:「無害」 D:「無害でない」  
 JIS化学法: Sc/Rc ≥ 1 なら無害でない 膨張量 ≥ 0.100 % なら無害でない

\*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 助教授 (正会員)

石英は溶解シリカ量  $S_c$  が極めて大きく、反応性の強い骨材である。

骨材 B は結晶性の良い石英を主鉱物とする標準砂である。この骨材は、JIS 化学法では「無害でない」と判定されるが、JIS モルタルバー法では「無害」と判定されるものである。

## 2.2 試験方法

### (1)膨張圧力測定試験

以下、供試体名を拘束供試体と記す。

図-1 に膨張圧力測定試験のフローチャートを示す。また、膨張圧力は写真-1 のようなステンレス製円筒容器（充填モルタル寸法：直径 54mm、長さ 200mm）を用いて測定した。写真-2 に内部状況を示す。基準ひずみは、40℃養生槽に設置後 12 時間後の値を初期値とした。

なお、供試体数は各混入率で 1 本とし、各供試体にひずみゲージを 2 本取り付け、その平均値を軸ひずみとし、膨張圧力に換算する。

### (2)封緘モルタルバー試験

以下、供試体名を封緘供試体と記す。

JIS モルタルバー法に準拠し、図-2 のように、供試体に耐薬品性耐水性の樹脂で封緘し、材齢 26W まで測定を行った。

なお、供試体数は各混入率で 3 本とし、試験結果は各供試体の平均値とする。

### (3)イオン濃度分析

細孔溶液抽出装置を写真-3 に示す。

細孔溶液は約 500MPa の加圧によって抽出後、1/20 mol/l の塩酸で 100 倍に希釈し、中和滴定により OH イオン濃度を、ICP（高周波プラズマ発光分光分析装置）により Na, K, Si, Ca の各イオン濃度を材齢 26W まで測定を行った。

なお、抽出用供試体は(1)および(2)と同様のモルタルをプラスチック製容器に充填し、写真-3 の装置を用い、万能試験機による加圧により抽出を行った。

## 3. 膨張量と膨張圧力について

図-3 に材齢 26W における混入率別封緘供試体膨張量と拘束供試体膨張圧力の結果を、図-

ステンレス製円筒容器にひずみゲージを溶接する
ステンレス製円筒容器の応力-ひずみによる補正係数の測定
供試体の作製：ステンレス製円筒容器にモルタルを充填し、 恒湿恒温室にて 24 ± 1 時間養生 上端面を研磨し、封緘する
初期養生：40 ± 2 °C、相対湿度 95 % 以上の養生槽で養生
基準ひずみ量の測定：材齢 36 h でのひずみ量を基準とする
養生：40 ± 2 °C、相対湿度 95 % 以上の養生槽で養生
測定：2 時間ピッチで材齢 26 W まで連続的に測定し、 測定されたひずみに補正係数を乗じて膨張圧力を求める

図-1 フローチャート

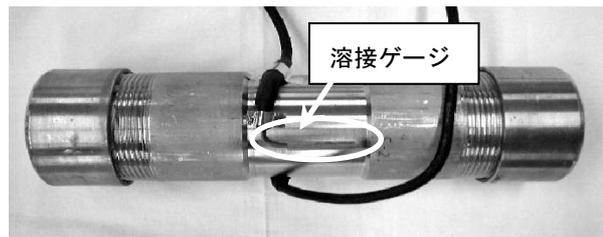


写真-1 ステンレス円筒容器外観

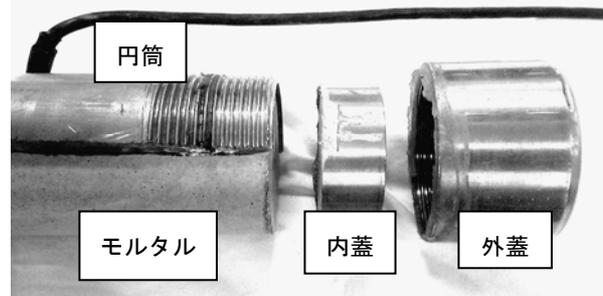


写真-2 ステンレス円筒容器内部詳細

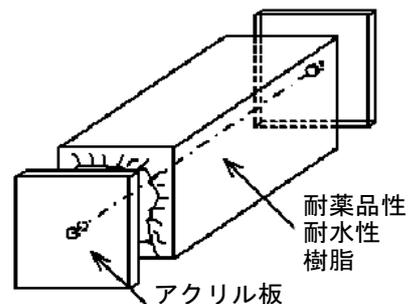


図-2 封緘供試体

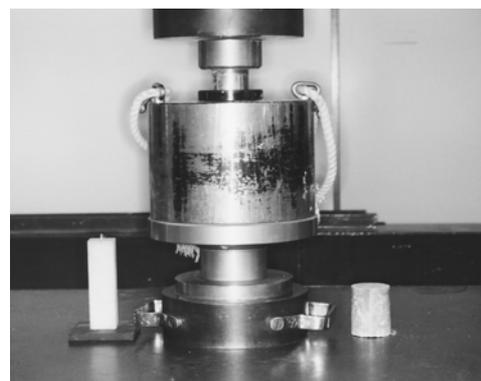


写真-3 細孔溶液抽出装置

4にA40, A60, A80の封緘供試体膨張量の経時変化を、図-5にA40, A60, A80の拘束供試体膨張圧力の経時変化を示す。

### 3.1 封緘供試体膨張量について

図-3より、A60までは骨材Aの混入率が増加するに従って膨張量は大きくなるが、それ以降は膨張量が低下するというペシマム混入率が認められる。また膨張量の大きさから、本実験で用いた骨材Aは極めて反応性の大きな潜晶質石英であることがわかる。

図-4より、骨材Aは材齢4Wを超えた辺りから膨張を示している。骨材Aに含まれる潜晶質石英は、ゲルが生成される『化学反応過程』が緩やかに進行すると考えられるため、それに伴う『吸水膨張過程』も化学反応過程と同様に緩やかに進行すると推測される<sup>2)</sup>。この結果、材齢26Wに至るまで緩やかな膨張が生じている。

### 3.2 拘束供試体膨張圧力について

図-3より、ペシマム混入率であるA60の膨張圧力が他の混入率の膨張圧力よりも大きいことがわかる。本実験で得られた最大膨張圧力は $25 \text{ N/mm}^2$ という極めて大きな値であった。

また、図-4および図-5からも明らかなように、封緘供試体は材齢4W程度から膨張を示し始めているが、膨張圧力では各混入率において材齢2W程度から膨張圧力が発生していることを示している。つまり、材齢初期では供試体内のゲルの生成量が微量であっても、ステンレス容器の拘束力を上回る吸水膨潤性の高いゲルが生成されたと考えられ、材齢2W程度から膨張圧力を示したと考えられる。さらにペシマム混入率であるA60では、長期にわたって吸水膨潤性の高い硬質なゲルが生成されたと考えられる。

### 3.3 封緘供試体膨張量と拘束供試体膨張圧力について

図-3より、封緘供試体膨張量・拘束供試体膨張圧力共にA60が最も大きな値を示すことがわかる。また、A20, A40, A80およびA100の混入率の膨張圧力試験時に生じた膨張圧力は、

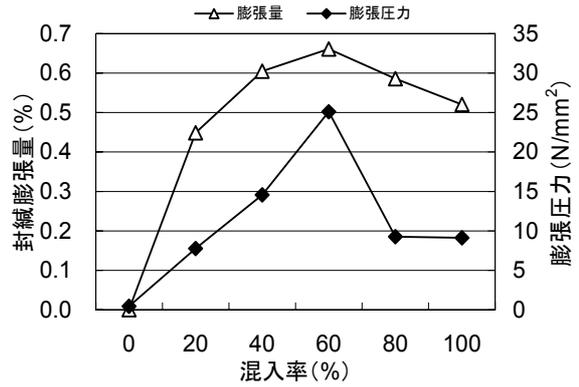


図-3 混入率別膨張量および膨張圧力 26W

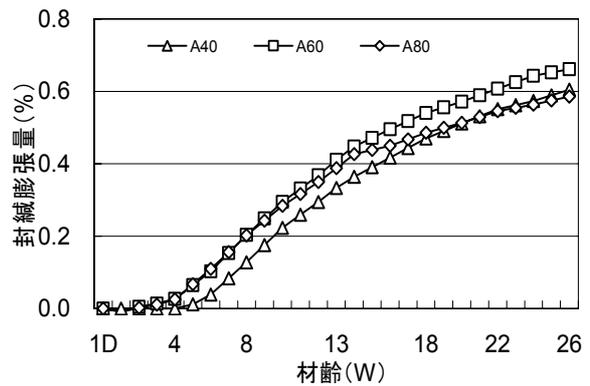


図-4 膨張量経時変化 (封緘供試体)

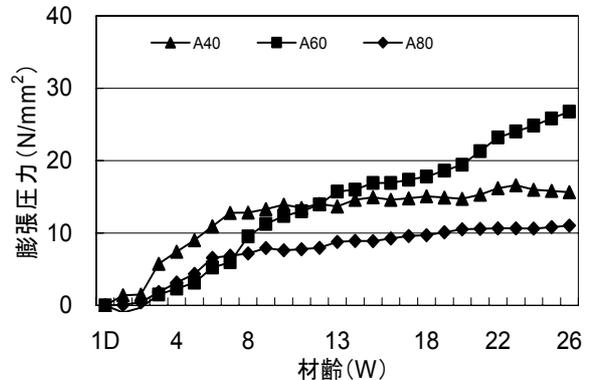


図-5 膨張圧力経時変化 (拘束供試体)

ほぼ同一膨張圧力であることが見てとれる。このことから、以下のことが推測される。

(1) 図-3のA20, A40, A80およびA100で生成されたゲルの質は、反応性骨材Aの混入率が異なるため吸水膨潤性としては全て異なるが、膨張圧力としては同一膨張圧力となるような性質を持つ。

(2) 異なる観点から図-3を見ると、膨張圧力はA0~A60までは比例関係に見える。そのた

め、高混入率である A80, A100 だけは他の混入率のゲルとは異なる性質を持っているように見える。もし、ゲルの生成量と膨張圧力に相関関係があるとするならば、すなわち量的要因に支配されているとすれば、A80 は A40 とほぼ同様の膨張圧力を示してもよいことになる。

(3) 上記いずれの推測であっても、ペシマム混入率である場合は、他のゲルと比べ吸水膨潤性の高い硬質なゲルが生成されると考えられる。

これらの推測に基づいて、封緘モルタルバー試験と膨張圧力試験との膨張性状の違いを検討してみると以下のようなものである。

(a) 封緘モルタルバー試験は、JIS A 1146 に準拠した供試体を封緘しただけの無拘束条件下における密封型養生であるため、モルタルの膨張は自由膨張である。そのため、生成されたゲルが吸水膨潤すると、膨張量として表れることになる。つまり、封緘供試体は生成されたゲルの質的要因と量的要因に依存するが、強く影響を受ける要因は吸水膨潤したゲルの量的要因によるといえる。

(b) 膨張圧力試験ではステンレス製円筒容器を用いたため密封型養生であるとともに、充填モルタルの膨張を拘束した状態である。したがって、ステンレス製円筒容器の拘束力より小さいゲルの吸水膨潤力では、ひずみ量として表れないといえる。つまり、ステンレス製円筒容器は生成されたゲルの質的要因に強く依存し、吸水膨潤したゲルが硬質であるほど大きな膨張圧力となる。

以上のことから、同一の反応性骨材を使用した結果からでは、封緘供試体膨張量と拘束供試体膨張圧力との関係を物理的には明示できないようである。しかし、反応性骨材混入率によって、膨張量および膨張圧力には大きな差が存在することは明らかにすることができた。

#### 4. 細孔溶液中の各イオン濃度について

前述のように、物理的現象だけでは膨張量と膨張圧力との関係を明確に示すことはできな

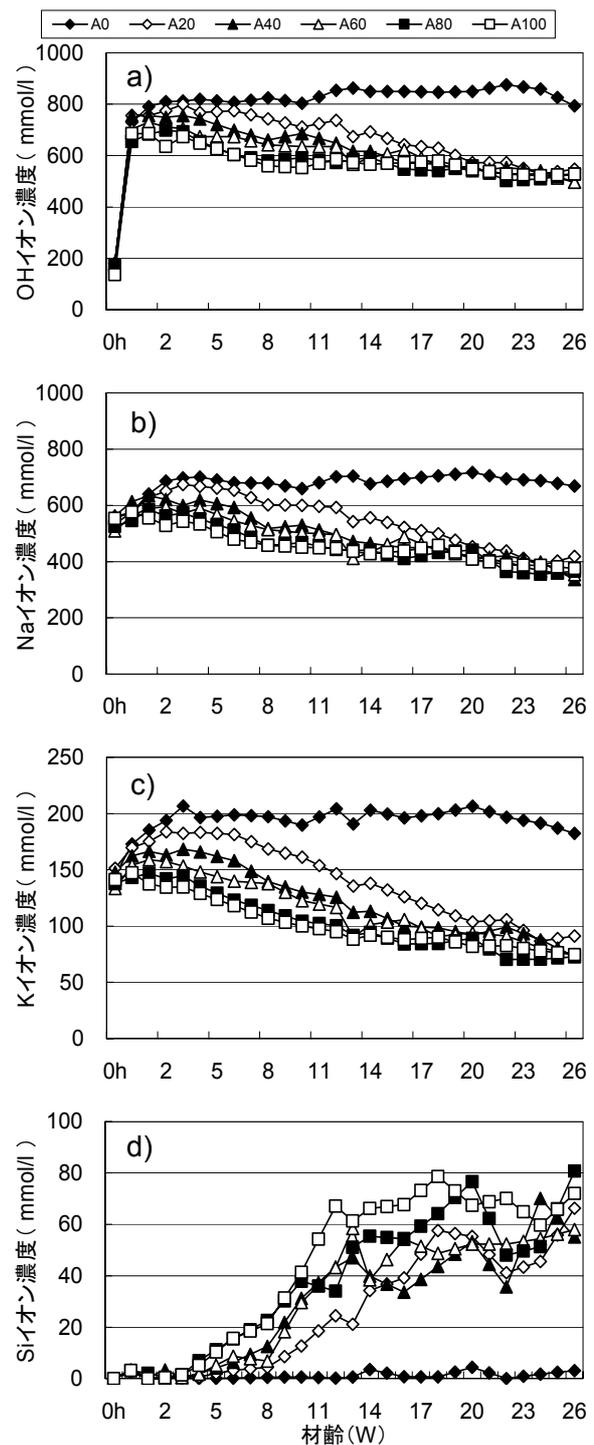


図-6 各イオン濃度経時変化

った。そこで、骨材 A の混入率を変化させることによってモルタル内に生成されるゲルの質的要因に差が生ずる理由を明らかにするため、モルタル膨張現象と細孔溶液中の各イオン濃度との関係から検討を行う。

図-6 に、材齢 0h (混練り直後を示す) から 26W までの細孔溶液中における各イオン濃度の

経時変化を示す。なお、溶出量（検出量）が微量であった Ca イオンについては、ここでは触れない。

#### 4.1 OH イオン濃度について

図-6a)の OH イオン濃度経時変化から、各混入率において OH イオンが消費されていることがわかる。骨材 A の混入率の違いにより、OH イオンの消費速度にはかなりの差が見られた。消費速度は、混入率の順に  $A100 > A80 > A60 > A40 > A20$  となっている。この理由としては、混入率が高いほど反応性鉱物が多く含有されているため、材齢初期から多量の OH イオンが消費されたと考えられる。この結果から、混入率により消費速度には差異が見られるが、A0 以外の混入率では、シラノール基の中和やシロキサン基の切断に OH イオンが消費されたと考えられる。

#### 4.2 アルカリ (Na, K) イオン濃度について

図-6b), c)の Na, K イオン濃度経時変化から、OH イオン同様、材齢が経つにつれて Na, K イオンは消費されていることがわかる。

消費傾向としては、Na イオンは 400mmol/l の辺りでイオンの消費が緩くなっていることがわかる。まず、高混入率である A100・A80 が材齢約 8W で 400mmol/l の辺りまで消費し、続いて A60・A40 が材齢 13W, A20 が材齢約 20W で消費速度が減少した。

また、K イオンの消費傾向は、100mmol/l の辺りでイオンの消費が緩くなっている。消費速度には違いはあるが、骨材 A の混入率とある程度比例関係が見られ、材齢が進むにつれその差は小さくなることも分かる。

Na, K イオンの消費から、OH イオンによって切断されたシロキサン基に Na イオンや K イオンといったアルカリイオンが結合し、ゲルが生成されたと考えられる。

#### 4.3 Si イオン濃度について

図-6d)によれば、全体的に骨材 A の混入率が高いほど Si イオンの溶出が多くなっている。

骨材 A が混入されているものは、A0 と比較す

ると Si イオンの溶出が極端に多い。特に A80 や A100 の溶出量はペシマム混入率である A60 よりも多く溶出していることがわかる。しかし、封緘供試体膨張量と比較すると高混入率である A80 や A100 よりも A60 の方が大きく膨張しているため、高混入率ではゲルのゾル化が早くから進行するようである。また、封緘供試体膨張量および拘束供試体膨張圧力は、溶出された Si イオン量と相関関係を示していないことから、膨張圧力の大きさは、生成されたゲルの量的要因よりも、質的要因による影響が強く作用したと考えられる。

なお、この Si イオンの溶出は、ゲルがゾル化したことによるものと考えられるが、ゲルの生成量に比例するだけではなく、生成ゲルの質にも依存するといえる。

### 5. 細孔溶液中の各イオン濃度とモルタル膨張現象の検討

図-6 からも分かるように、混入率が多いほど各イオンの反応が活発に行われている。物理的現象で説明したように、膨張圧力は A0~A60 までは比例的な関係にも見られるため、この反応する速度がゲルの性質に何らかの影響を与えていると考えられる。A80・A100 についても、反応速度が速いため A60 よりも吸水膨潤性に富んだ硬質のゲルが生成されていることも考えられる。しかし、骨材 A の混入率が多いため供試体内のアルカリが不足し、ゲルそのものの生成が活発に行われなくなると考えられるため、モルタルの膨張としてあまり表れてこないと推察される。

また、膨張圧力試験では強い拘束条件下におかれているため、材齢初期において生成されたゲルが微量でもステンレス円筒容器の拘束よりも高い膨張力であれば、膨張圧力を測定することができた。よって、骨材 A の混入率が 60%程度までであれば、混入率が多くなるにつれ、アルカリイオンも多く消費されている。これより、骨材 A 混入率の高いもの程ゲルは大量に生成さ

れるものの、生成されたゲルの質的要因の違いにより、膨張圧力は強い影響を受けたと考えられる。

### 6. 鉱物種類の違いによる膨張現象の比較

ここでは、鉱物種類の違いによる膨張現象の比較検討を行う。

骨材 A および骨材 C は、共に添加アルカリ量を 1.4% とする高アルカリ条件下として作製されたモルタルによって実験を行ったものである。

骨材 C に多く含有されるクリストバライトは不安定なシリカ鉱物であるため、アルカリ反応性は極めて激しい性質を持つ<sup>1),2)</sup>。

図-7 に鉱物別・ペシマム混入率の経時変化の比較を、図-8 に鉱物別・混入率別による拘束供試体膨張圧力および封緘供試体膨張量の比較を示す。

骨材 A および骨材 C に含有される鉱物の性質および図-7、図-8 から、骨材 C の封緘供試体膨張量および拘束供試体膨張圧力は骨材 A よりも極めて初期に生じ、封緘供試体膨張量に関しては 26W の値において骨材 A よりも大きな値を示した。しかし、拘束供試体膨張圧力に関しては、骨材 A が骨材 C よりも極めて大きな値を示していることから、拘束供試体膨張圧力と封緘供試体膨張量の間には明確な相関関係が見られなかった。よって、鉱物別の比較を行うことにより、膨張圧力にはゲルの質的要因が、膨張量には量的要因が影響を及ぼすことが明らかとなった。

### 7. まとめ

拘束条件下での ASR による膨張圧力測定および細孔溶液中の各イオン濃度、鉱物別膨張現象を比較し、以下のことが明らかとなった。

- 1) 膨張圧力はゲルの質的要因によって強い影響を受ける。本実験においては、A60 で最大膨張圧力 25 N/mm<sup>2</sup> を示した。
- 2) 膨張量はゲルの量的要因および質的要因によって影響を受けるが、特に量的要因に強く影

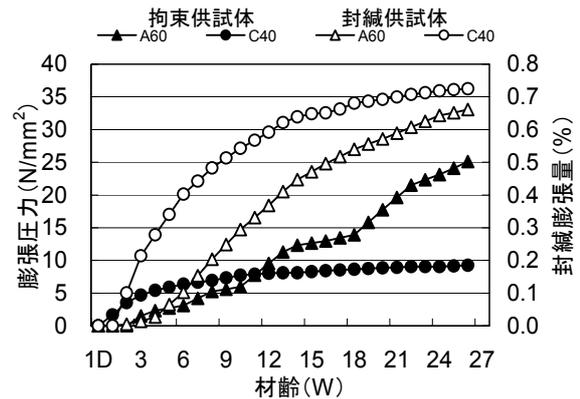


図-7 鉱物別・ペシマム混入率の経時変化比較

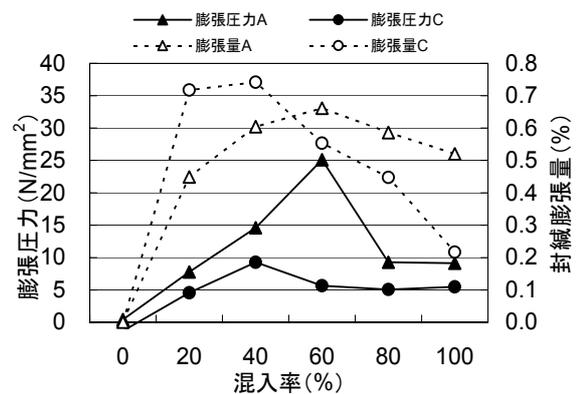


図-8 鉱物別・混入率別による比較

響を受ける。

- 3) A0 を除く混入率別の OH, Na, K イオン濃度から、混入率により反応速度は多少異なるが、材齢 20W 頃から安定した値を示した。
- 4) 反応性鉱物の性質の違いにより、アルカリ反応挙動は異なり、その結果、生成されたゲルの質的要因にも違いがあることが明らかとなった。

### 参考文献

- 1) 堂下航, 二村誠二, 長友昌章: 拘束条件下での ASR によるモルタルの膨張圧力に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.27, No.1, pp.775-780, 2005
- 2) 村上あい, 二村誠二, 乾義尚: アルカリシリカ反応における反応性鉱物の違いが細孔溶液の化学組成に及ぼす影響について, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.20, No.2, pp.937-942, 1998