

論文

[1014] 反応性骨材混入率がモルタル細孔溶液中の化学組成に及ぼす影響

正会員○二村誠二（大阪工業大学工学部）

正会員 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には、細孔溶液中のアルカリ成分と骨材中の反応性シリカ成分との間における「反応」と、その反応によって生成されるアルカリシリカゲルの吸水による「膨張」という2つの過程が存在する。この2つの過程が複雑に影響しあうため、いくつかの「ベシマム値」が存在し、アルカリシリカ反応機構の解明を極めて困難なものにしている。

一般に、ベシマム値を与える要因としては①骨材の反応性、②反応性骨材混入率、③骨材粒度、④細孔溶液中のアルカリ量、⑤水セメント比、⑥環境温度、⑦環境湿度などが挙げられる。そして、これら要因相互の組合せによっても「ベシマム値」は大きく変化する。

本研究はアルカリシリカ反応機構を解明するための一手法として、ベシマム膨張量が極めて明確に認められる反応性骨材の混入率とモルタル細孔溶液中の化学組成との関係について検討し、そのメカニズムを明らかにしようとするものである。

2. 実験計画

反応性骨材の「ベシマム混入率」が存在する理由として、Mielenzら[1]は①モルタル中の反応性骨材量の増加に伴って、モルタルの膨張量も大きくなるが、②反応性骨材量の増加に伴う表面積の増加が、モルタル中のアルカリ量を急速に低減するためにゲルの生成が活発でなくなる、という2つの相反する作用が影響するためであると推論している。

このようなベシマム混入率を検討するにあたっては、骨材自身の質的要因（骨材の反応性）と量的要因（単位骨材量・骨材粒度）を考慮する必要がある。また、セメントの種類や調合にも影響を受けるため、その組合せによって得られる結果は大きく変化する。今回の実験では、主骨材として非反応性の西島産流紋岩砕石を使用し、反応性骨材として阪神地区で大きな被害の原因となっている輝石安山岩砕石を用いた。他の多くの影響要因は一定とし、JIS A 5308のモルタルバー法に準じて計画した。

2.1 使用材料

セメントは普通ポルトランドセメントの低アルカリ形（ $Na_2O=0.28\%$ 、 $K_2O=0.29\%$ 、 Na_2O 等価量 $=0.47\%$ ）、骨材は表-1に示すものを使用した。

2.2 供試体の作製および細孔溶液の分析

供試体はJIS A 5308のモルタルバー法によって作製したが、主骨材に対する反応性骨材混入率は0~100%までの10%ピッチとした。細孔溶液抽出用供試体は4×4×16cmのものを各21本作製し、膨張量測定用モルタルバーと同一条件で保存した。所定の試験材令に各1本を取り出し、曲

表-1 使用骨材の性質

骨材種別		輝石安山岩	流紋岩
絶乾比重		2.50	2.58
吸水率(%)		1.80	1.35
J化 I学	Sc(mM/l)	767	42
	Rc(mM/l)	164	70
S法 判定		潜在的有害	無害
粉末X線回折法による鉱物組成の分析		斜長石、加長石、クリストライト、輝石、川	石英、斜長石、加長石、緑泥石、雲母、川

げおよび圧縮強度測定後、細孔溶液を抽出した。

抽出溶液は1/20NのHClで100倍に希釈し、ICP（高周波プラズマ発光分光分析装置）によってNa、K、Si、Caの各イオン濃度を分析した。また、OHイオン濃度は1%フェノールフタレインを指示薬とし、直接滴定法によって測定した。

3. 結果およびその検討

ここでは、膨張速度がゆるやかになる材令12週までに得られた結果について述べる。

3.1 膨張量と吸水量

膨張量と反応性骨材混入率との関係を図-1に示す。ベシマム混入率は40%の場合であるが、混入率70%の位置にもピーク値が見られ、極めて興味深い結果となっている。反応性骨材混入率60%を境として、2つのベシマム混入率が存在しているので、混入率60%未満をグループI、60%以上をグループIIとして検討する。

グループIでは反応性骨材混入率が増加するに伴って、その膨張量は大きくなる傾向を示す。材令4週までは混入率30%がベシマム値となるが、それ以降は混入率40%がベシマム値となっており、材令によってもベシマム混入率は変化することを示している。混入率がベシマム値を超えると、反応性骨材の増加に伴ってその表面積が大きくなるためにアルカリの消費が進み、アルカリシリカゲルの生成はあまり活発でなくなり、膨張量はかえって低減すると思われる。このことは、吸水量〔供試体1cm³中に吸水された量(cm³)の百分率〕と反応性骨材混入率との関係(図-2)からも推察することができる。グループIの範囲では、反応によるアルカリシリカゲルの生成量が多いほどモルタルバーの膨張量は大きくなると考えられるので、ゲルの吸水の多さと膨張量とは密接な関係があるといえる。反応性骨材混入率で最大の吸水量を示したのは40%の場合であり、アルカリとシリカとの「反応」によるゲルの生成と、それに次ぐアルカリシリカゲルの吸水による「膨張」という2つの過程が極めて良好な対応を示していることが認められる。

また、グループIIでは、反応性骨材量が多いため、材令初期におけるアルカリの消費も激しく、アルカリ量は不足する。この結果、Dent Glasserら[2]の示すように、最終の溶解シリカ量が最大となるようなSiO₂/Na₂Oモル比が存在するものと考えられる。すなわち、吸水量が最大となる混入率80%の位置がそれに対応するものと思われる。しかし、グループIIで最大の膨張量となるのは混入率70%の時である。たとえ生成ゲルの絶対量が多くて

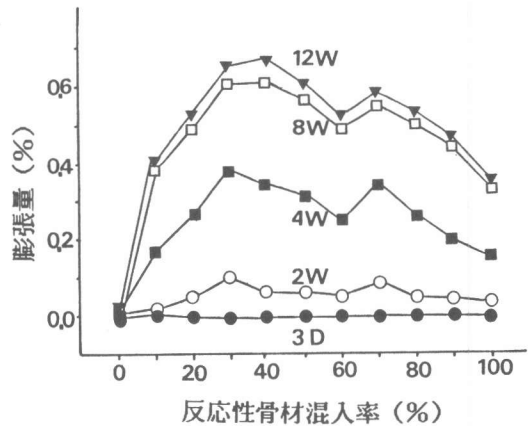


図-1 膨張量と反応性骨材混入率の関係

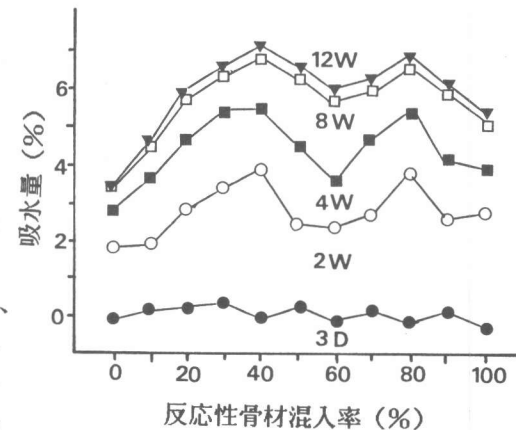


図-2 吸水量と反応性骨材混入率の関係

も、モルタルバーを膨張させるためには、生成されたゲルが骨材中や周辺のセメントペーストの空隙を充填し、さらに、吸水膨張する必要がある。これは、単位表面積当たり一定量以上のゲルの生成が必要条件になることを意味するものと思われる。

以上の結果から、ベシマム混入率には2つの現象が存在するようである。すなわち、

(1) 反応性骨材量に対してアルカリ量が充分に存在する範囲では、反応性骨材混入率が増加するほどアルカリシリカゲルの生成量は増加し、モルタルバーの膨張量も大きくなる。しかし、混入率がベシマム値を超えると細孔溶液中のアルカリ濃度が低減してゲルの生成が活発でなくなり、膨張量はかえって小さくなるためにベシマム値が存在すると思われる。Frenchの考え方 [3]にしたがえば、このベシマム混入率は骨材の反応性が強いほど小さな値をとり、細孔溶液中のアルカリ量が多いほど大きな値をとるといえる。

(2) また、アルカリ量に対して反応性骨材量が多い範囲では、アルカリとシリカとの急激な反応によって骨材周辺のアルカリ濃度は低下するが、ゲルの生成量が最大となるような $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比の成立する混入率が存在するものと考えられる。しかし、骨材表面積に対するゲルの生成量が少なくなる場合には、必ずしもこの混入率がベシマム膨張量を示さないようである。

3.2 圧縮強度および動弾性係数

各供試体の圧縮強度は膨張量が大きくなるほど低下するようである。なお、膨張量の小さい材令1週間前までは、反応性骨材混入率が増加するにしたがって圧縮強度はやや大きくなる傾向が認められる。これは、反応性骨材混入率が高いものほどNaOHの消費が多くなり、NaOHによる強度低下 [3]が少なかったものと考えられる。いずれにせよ、圧縮強度の低下と膨張量との関係はあまり明確ではない。

これに対して、動弾性係数と膨張量との間には極めて良好な関係が見られる。細孔溶液中のアルカリ量を変化させた場合 [5]と同様、

膨張量が0.05%を超えてくると動弾性係数は低下するようである。これは、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意味するが、膨張速度がゆるやかになると、動弾性係数は徐々に回復する傾向を示す (図-3参照)。

3.3 モルタル細孔溶液中の化学組成の分析結果

反応性骨材混入率と各モルタルから抽出した細孔溶液中のNa、K、OH、Si、Caの各イオン濃度との関係を示したものが図-4である。以下、この結果に基づいて検討を行う。

3.3.1 Naイオン濃度について

セメント中の Na_2O 量が調合水に全て溶出したと仮定すると、モルタル細孔溶液中のNaイオン濃度は652mM/lとなる。材令1日での細孔溶液中のNaイオン濃度は、反応性骨材混入率0%の場合で480mM/l程度、混入率100%の場合で320mM/l程度の値となった。このように、反応性骨材によるNaイオンの消費は、材令初期の段階から極めて激しいことがわかる。そして、材令が進むにしたがって、反応性骨材混入率の大きいものほどNaイオンの消費も大きくなる傾向を示すが、アルカリの消費速度の低下は反応性骨材混入率の高いものほど早い時期にあらわれるようである。

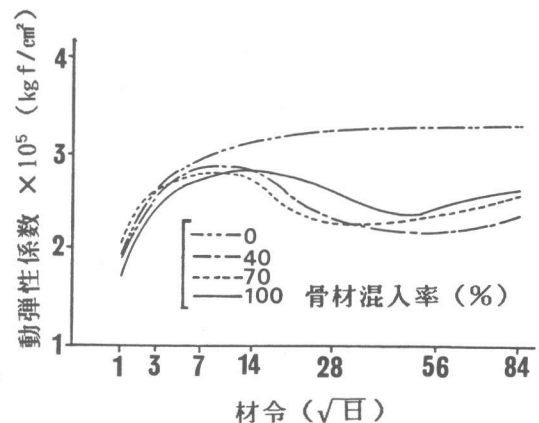


図-3 動弾性係数と材令との関係

材令が12週に達する頃になると、Naイオン濃度と反応性骨材混入率との間には一定の関係は認められなくなってくる。特に、混入率40%および80%でのNaイオン濃度が急激に高くなっている。これは、生成されたアルカリシリカゲルが周囲から水分を吸収してモルタルバーを膨張させるが、吸水による $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ゲルのゾル化が進み、それが細孔溶液中に溶出した結果、Naイオン濃度も高くなったことに起因するものと思われる。

以上のことより、反応性骨材混入率が少ないグループIでは、主として反応性骨材混入率の増加によってアルカリシリカゲルの生成量は増加するが、反応性骨材量の増加によるアルカリ濃度の低下でゲルの生成が活発でなくなるとするMielenzら[1]の推論を裏付けるものである。また、反応性骨材混入率が多いグループIIの範囲では、最終の溶解シリカ量が最大となる $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が存在するとしたDent Glasserら [2]の考え方を支持するものとなっている。この2つの現象はお互いに矛盾する内容のものではなく、どちらの要因が支配的に影響を及ぼすかということによる違いといえる。

3.3.2 Kイオン濃度について

セメント中の K_2O 量は0.29%であることから、調合水中に全て溶出したとすれば109mm/lとなる。材令1日での細孔溶液中のKイオン濃度は、反応性骨材混入率が0%の場合で47mm/l、100%の場合で7mm/lとなっている。Naイオンに比べて、材令初期におけるKイオンの消費が極めて大きいことから、 $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ゲルの生成は $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ゲルの生成よりも活発に進行するものと考えられる。これは、KイオンはNaイオンよりもイオン化傾向が大きいためと思われるが、全体としてはNaイオンとほぼ同様の挙動を示している。なお、材令12週における反応性骨材混入率40%と80%でのKイオンの高濃度化は $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ゲルのゾル化によるものと思われる。

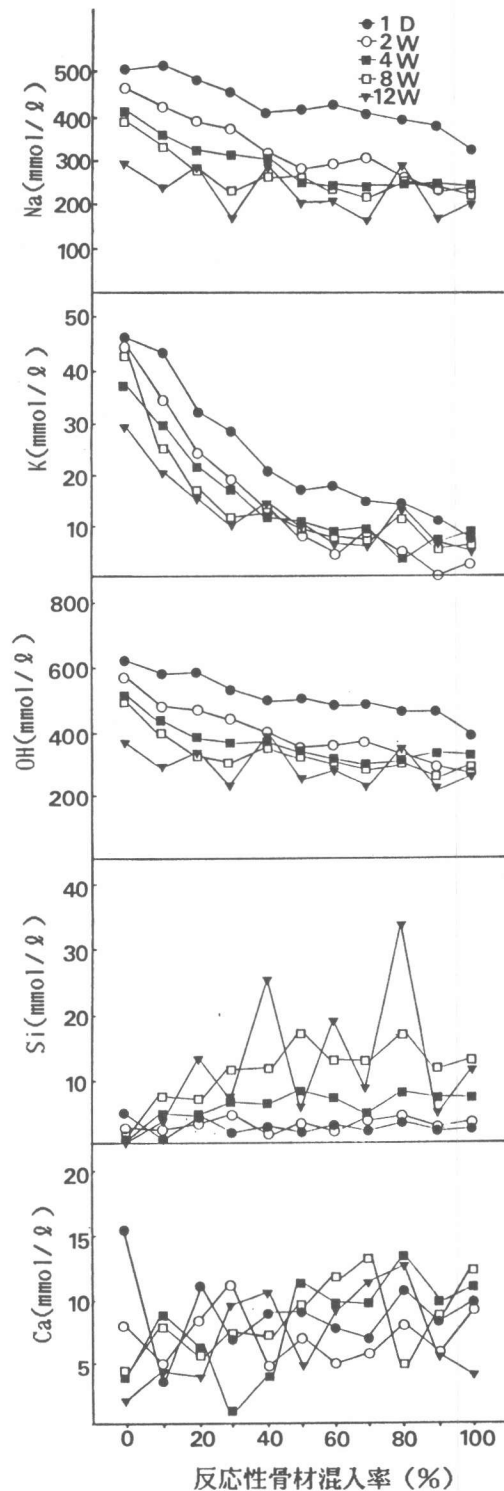


図-4 細孔溶液中の各種イオン量と反応性骨材混入率との関係

3.3.3 OHイオン濃度について

モルタル細孔溶液中のOHイオン濃度は(Na+K)イオン濃度と極めて良好な関係が認められる。アルカリの添加をNaOHで行ったことから、Naイオン濃度との相関が強いといえる。このことは、材令12週におけるアルカリシリカゲルのゾル化による溶出が、Naイオンと同様にOHイオン濃度を大きくしていることから理解できる。高濃度化した細孔溶液中のNaやOHイオンは、反応性シリカ成分のシラノール基の中和やシロキサン基の切断という、新たなアルカリとシリカとの反応へと活発に作用していくものと思われる。このような反応を繰り返しながら、コンクリート構造物は極めて長期間に亘って膨張劣化するものと推測される。

3.3.4 Siイオン濃度について

今回の実験の組合せでは、グループIにおいて、材令8週程度までは反応性骨材混入率が高くなるほどSiイオン量も多くなる傾向を示す。そして、材令12週になるとSiイオン濃度が急激に高くなる混入率が見られる。特に、混入率40%が顕著な値を示している。これは、ベシマム膨張量を示したものであるが、吸水量も大きいことから、アルカリシリカゲルのゾル化に伴う溶出に起因するものといえる。これに対して、混入率50%では材令8週でのSiイオンの高濃度化のあと、材令12週で大きく低下している。これは、アルカリシリカゲルのゾル化によって、細孔溶液中のCa(OH)₂と繊維状で低結晶のC-S-H相を生成させた結果 [4]によるものと思われる。

次いでグループIIの範囲では、材令8週程度まで、反応性骨材混入率に関係なくほぼ同程度のSiイオン濃度を示す。しかし、材令12週では細孔溶液中のSiイオン濃度が大きく変動している。特に、反応性骨材混入率80%のものが大きな値となっている。極めて大きな吸水量を示した混入率80%のものであることから、グループIの混入率40%の場合と同様、アルカリシリカゲルの吸水によるゾル化が大きな原因であると思われる。また、溶出シリカ量の多さから、混入率40%のものよりもアルカリシリカゲルの生成量は多かったものと思われるが、生成ゲルの質的要因や量的要因もベシマム膨張量に与える影響は大きいといえる。

材令12週におけるアルカリシリカゲルの溶出は、細孔溶液中におけるNa、KおよびOHイオン濃度の変動と極めて鋭敏に連動していることから、このゲルはNa₂O-SiO₂およびK₂O-SiO₂ゲルで構成されていることを示している。この段階でコンクリート表面に滲出する生成物は高アルカリシリカゲルであるといえるが、細孔溶液中のCa(OH)₂の中に溶け込んだり、低結晶性のC-S-H相としてコンクリート表面に析出するものは高カルシウムの生成物であると思われる。

3.3.5 Caイオン濃度について

材令12週までの範囲では、細孔溶液中のCaイオンがアルカリシリカ反応に対してどのように関係しているのかは明かでない。しかし、反応性骨材混入率が高くなるほど、細孔溶液中のCaイオン濃度はやや増加する傾向がみられる。また、材令12週では吸水量の大きい混入率40%と80%あたりのCaイオン濃度が大きいことから、アルカリシリカゲルの溶出とある程度の関連があるものと推測される。

いずれにせよ、Caイオンがアルカリシリカ反応に与える影響は不明な点が多いが、アルカリシリカゲルのNaイオンがCaイオンと一部置換されて、次に示すようなカルシウムシリカゲルが生成される可能性は十分に考えられる。すなわち、



この推論が成立するならば、NaやKイオンに少し遅れて骨材内部に侵入するCaイオンの存在 [6] などもある程度は説明できるものと思われる。

4. むすび

反応性骨材混入率とモルタル細孔溶液中の化学組成との関係から、アルカリシリカ反応における「ベシマム混入率」のメカニズムについて検討した結果は以下の通りである。

(1) 今回の実験の組合せでは、ベシマム混入率は40%の時であったが、混入率70%の位置にもピーク値が認められ、2つのベシマム値が存在するという極めて興味深い結果が得られた。

(2) 反応性骨材混入率60%未満の範囲は、反応性シリカ量に対するアルカリ量が多い領域と考えられる。このため、反応性骨材混入率が増加するほどアルカリシリカゲルの生成量が増加し、モルタルバーの膨張量も大きくなる。しかし、混入率が増加すると反応性骨材の表面積が増加し、細孔溶液中のアルカリ濃度が低減してゲルの生成が活発でなくなり、膨張量も小さくなるためにベシマム混入率が存在すると考えられる。

(3) このようなベシマム混入率は、骨材の反応性が強いほど小さな値をとり、細孔溶液中のアルカリ濃度が高いほど大きな値をとると思われる。しかし、反応が激しすぎる時には生成されるゲルの粘性が低くなり、かえって膨張量が小さくなる場合もあるので、アルカリシリカゲルの質的要因と量的要因による影響を考慮する必要がある。

(4) 反応性骨材混入率が60%以上の範囲は、反応性シリカ量に対するアルカリ量が充分ではない領域といえる。このため、ゲルの生成量が最大となるような $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比の成立する混入率が存在すると考えられる。しかし、骨材表面積に対するゲル生成量の割合が小さい場合には、必ずしもこの混入率がベシマム膨張量を示さないものと思われる。

(5) この2つのベシマム混入率の存在は、互いに矛盾するものではなく、どちらの要因が支配的に影響を及ぼすかによるといえる。このため、僅かなアルカリ量の違いや反応性骨材の種類の違いによってもベシマム混入率は大きく変化するものと思われる。

(6) アルカリシリカゲルは $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ゲルおよび $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ゲルで構成されているといえる。そして、この一部はCaとイオン置換されるものと推論される。

(7) 以上の結果は細孔溶液中のNa、K、OH、Siイオン濃度の変化と極めて良好な対応を示しており、各イオン濃度相互の関連性がアルカリシリカ反応機構を解明する上で重要な意味を持つものと考えられる。

(主な参考文献)

- [1] Mielenz, R.C. et al.: Chemical Test for Reactivity of Aggregate with Cement Alkalies, Chemical Processes in Cement-Aggregate Reaction, J. of ACI, Vol. 19, No. 3, pp. 193-221, 1947
- [2] Dent Glasser, L.S. and Kataoka, N.: The Chemistry of 'Alkali-Aggregate' Reaction, Cement and Concrete Res., Vol. 11, No. 1, pp. 1-9, 1981
- [3] French, W.J.: Reactions between Aggregate and Cement Past - An Interpretation of The Pessimism, Q. J. Eng. Geol., Vol. 13, pp. 231-247, 1980
- [4] 荒井康夫: セメントの材料科学, 大日本図書, 1986
- [5] 二村誠二他: 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, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 10-2, pp. 727-732, 1988
- [6] 川村満紀他: EPMAおよび超微小硬度測定によるアルカリ・シリカ反応機構の解明, 第4回コンクリート工学年次講演会論文集, pp. 33-36, 1982