

論文 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

村上あい*¹・二村誠二*²・乾 義尚*³

要旨: アルカリシリカ反応において細孔溶液の化学組成を知ることは、そのメカニズムを理解する上で重要である。本論文では、反応性鉱物としてクリストパライトと潜晶質石英を多く含有する骨材を用い、モルタル中のアルカリや水分が移動しない様にした供試体の物理的挙動と細孔溶液の化学組成の変化を継続的に検討した。その結果、極めて強いアルカリにより、供試体内部のキャピラリー水のみでも非常に大きな膨張を示す。また、細孔溶液中のアルカリイオンの消費量の違いから、ASRによる反応生成物の量的要因や質的要因に差違が見られ、このことが、膨張の性状を左右していることが明らかとなった。

キーワード: アルカリシリカ反応, 反応性鉱物, 細孔溶液, クリストパライト, 潜晶質石英

1. はじめに

アルカリシリカ反応 (ASR) において、コンクリート中の骨材粒子に対して直接化学的な働きかけをするのは、細孔溶液中の水酸化アルカリであり、その濃度は反応生成物が形成されるのに要する時間と反応生成物の量的要因及び質的要因を支配する。このことから、細孔溶液の化学組成の変化を知ることは、ASRのメカニズムを理解する上で重要であるといえる。しかしながら、これまでに反応性鉱物の種類やアルカリ等量を変化させて行う系統的な研究はあまり行われていないようである。そこで本論文は、アルカリシリカ反応のメカニズム解明を目的として、クリストパライトと潜晶質石英という2種類の代表的な反応性鉱物を含有する骨材を用い、モルタルバーの物理的挙動と細孔溶液の化学組成との関係を継続的に検討した結果について述べたものである。

2. 実験計画

2.1 実験概要

ASRによる細孔溶液の化学組成の変化を明

確にするため、セメントのアルカリ当量を含む Na₂O 等価量が 0.6, 1.2, 1.8, 2.4% の 4 水準となるように水酸化ナトリウムを添加して、以下に示す実験を計画した。すなわち、

<シリーズ I> セメントペーストペースト供試体の水和反応過程とその細孔溶液の化学組成の変化について調べる基礎的実験、

<シリーズ II> 反応性の異なる鉱物を含有する 2 種類の骨材を用いたモルタルバー供試体を封緘することによって水分の移動を抑制し、「化学反応」過程と「吸水膨潤」過程との経時的変化を比較検討する実験。

2.2 使用骨材

使用した有害反応性骨材の品質と、JIS A 53 08の化学法・モルタルバー法による試験結果を表-1に示す。TSの反応性鉱物は、主として、クリストパライトによるものである。2次成分として火山ガラスは認められるが、量的にも少なく、強いアルカリ環境下での溶出もあまりない¹⁾ものなので、クリストパライトを反応性鉱物として代表させた。チャート(YR)はそのほぼ100%が潜晶質石英で構成されている。

* 1 大阪工業大学大学院 工学研究科建築学専攻 (正会員)

* 2 大阪工業大学講師 工学部建築学科, 工修 (正会員)

* 3 大和ハウス工業 (株) 工修 (正会員)

表-1 使用骨材の品質とJIS化学法・モルタルパー法による試験結果

記号	岩石の種類	表乾比重	吸水率 (%)	主な反応性鉱物	化学法			モルタルパー法
					Sc	Rc	Sc/Rc	膨張率 (%)
TS	輝石安山岩	2.55	2.17	クリストバライト 火山ガラス	640	207	3.09	0.207
YR	チャート	2.64	0.52	潜晶質石英	401	92	4.36	0.155

表-2 使用材料とアルカリ添加量

セメント	普通ポルトランドセメント (Na ₂ O 等価量: 0.6%)
骨材	表-1 に示す骨材 (2種類)
水	蒸留水
添加アルカリ	水酸化ナトリウム (無水) JIS K 8576 特級試薬

2.3 供試体作製方法

JIS A 5308 モルタルパー法に準じて作製した供試体は、その表面からの水分及びイオンの移動を防ぐためにポリ塩化ビニルで封緘し、養生した(以下: 封緘養生)。使用材料を表-2に示す。

2.4 試験方法

2.4.1 結合水率試験

アルカリ添加量の違いによるセメントの水和の違いを知るため、JIS R 5202 ポルトランドセメントの化学分析方法の強熱減量 (ig. loss) 試験方法に準じて、結合水率を求めた。

2.4.2 物理試験

温度 $40 \pm 2^\circ\text{C}$ ・湿度 95% 以上に調整した養生槽で所定の材齢まで貯蔵した供試体の長さ・質量・たわみ共振周波数の測定を行った。

2.4.3 細孔溶液の抽出とイオン濃度分析

細孔溶液抽出用の供試体は、物理試験用供試体と同時に作製して、所定の材齢まで同じ養生槽で貯蔵した。練り混ぜ4時間後までは吸引抽出にて、それ以降は、細孔溶液抽出装置を用いて $500 \sim 600 \text{ N/mm}^2$ 前後の加圧抽出によって細孔溶液を抽出した。抽出した細孔溶液は、直ちに pore size $45 \mu\text{m}$ のフィルターを用いて濾過し、 $1/20 \text{ mol/l}$ の塩酸で100倍に希釈した。この希釈溶液を用いて、OH⁻濃度を中和滴定によって測

定すると共に、 $\text{Na}^+ \cdot \text{K}^+ \cdot \text{Ca}^{2+} \cdot \text{Si}^{4+} \cdot \text{SO}_4^{2-}$ の各濃度をICP (高周波プラズマ発光分光分析装置) によって測定した。

3. 結果及び考察

本報では、Na₂O 添加量の違いによる影響をより明確に見るために、主としてNa₂O 添加量の0.6%と2.4%とを経時的に比較することとした。なお、ここでは養生材齢14週までの結果について述べる。

3.1 <シリーズI>ペースト供試体について

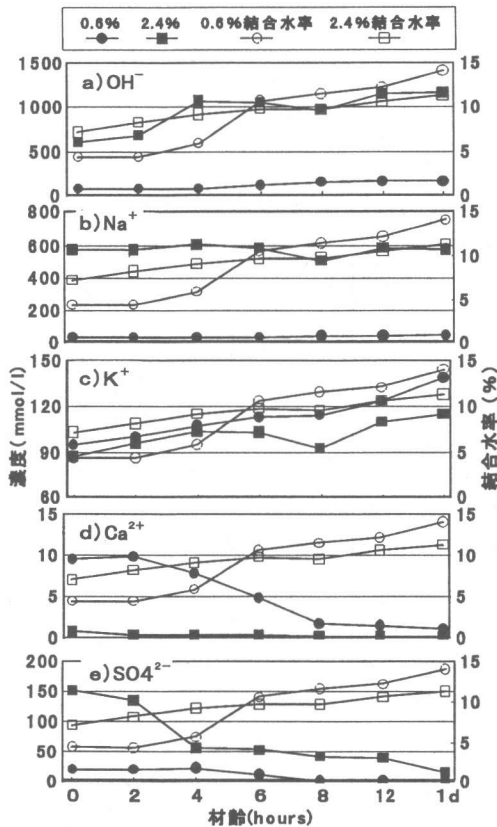
3.1.1 ペーストの水和とイオン濃度の変化

結合水率と測定したイオン濃度の経時変化を図-1 a), b) に示す。

(1) 練り混ぜ直後から24時間後まで

Na₂O 等価量0.6%は、水和初期の2~6時間後に最も活発に水和したのに対し、2.4%は加水と同時に激しく水和する様子が確認できた。

Na₂O 等価量2.4%の場合、添加アルカリとして水酸化ナトリウムを練り混ぜ水に溶解して用いたため、Na⁺は極初期より高濃度を保ったが、OH⁻やK⁺も急激に高濃度化した。この時期には、通常、石膏からのCa²⁺やSO₄²⁻の溶出が認められるが、Na₂O 等価量2.4%のCa²⁺はほとんど認められなかった。C₃Sの急激な水和によってC-S-Hと共に生成されるCa(OH)₂は、セメント中に存在するNa₂SO₄やK₂SO₄と置換反応し、その結果、水酸化アルカリを伴ってCaSO₄・2H₂Oを生じるが、Na₂O 等価量2.4%のような極めて高いアルカリ環境下では、この反応が練り混ぜとほぼ同時期に瞬時的に進行し、Ca(OH)₂の消費が激しかったものと思われる。



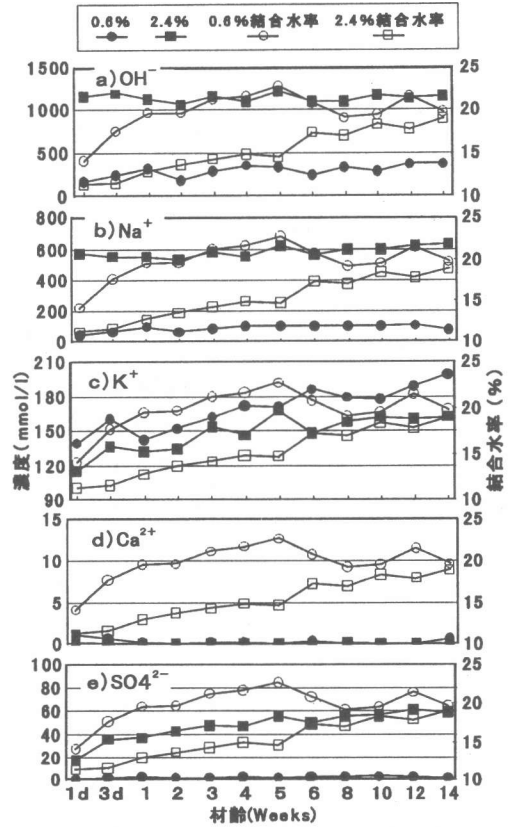
図一1a) べースト供試体のイオン濃度(0h~1d)

これらのことは、加水によってエトリンガイト ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$) が生成される間、セメントはその流動性を保つが、 Na_2O 等価量 2.4%は、練り混ぜ後わずか1時間足らずで流動性を失ったことから推測できる。

(2) 脱型時から14週まで

長期的に見ると、 Na_2O 添加量0.6%の結合水率が20%程度に落ち着くのに対し、極めて初期の水和が激しかった2.4%のセメントペーストは、かえって以降の水和が抑制され、 Na_2O 添加量0.6%より若干低め、約18~19%となった。

Na_2O 添加量0.6%の場合、 OH^- や Na^+ は材齢4週程度まではやや増加し、以降、安定するようである。 Na_2O 添加量 2.4%の場合、 OH^- や Na^+ は、水和反応の進行によらず一定の値を示す。 K^+ は、セメントペーストが十分に硬化してから徐々に溶出する様子が確認できた。



図一1b) べースト供試体のイオン濃度(1d~14週)

材齢1日以降に見られる Ca^{2+} は、主として、 C_3S の水和によるものと考えられ、 Na_2O 添加量0.6%の場合材齢2週までいくらか認められるが、2.4%の場合、ほとんど見られていない。また、 SO_4^{2-} は、 Na_2O 添加量0.6%の場合、細孔溶液中にはほとんど溶出しなかった。しかし、 Na_2O 添加量2.4%において、材齢と共に高濃度化する傾向を示した。極めて高いアルカリ環境下では、モノサルフェート ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot12\text{H}_2\text{O}$) が $\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{OH}^-$ の置換反応によって、徐々に、 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot12\text{H}_2\text{O}$ を生じる²⁾ ことによるものと推論される。

(3) 結合水率がイオン濃度に及ぼす影響

水和によって結合水として結晶中に取り込まれた水分子は、結合水率を20%とすると、セメント600g:水300gの調合では、水300gのうち120gと計算できるが、W/Cが50%であるので、

単位水量の40%が消費されたことになる。しかし、アニオン・カチオンのイオンバランスのために溶解度には限界もあることから、細孔溶液中に全てがイオンとして溶出するのではなく、一部は化合物として存在していると考えられる。このことは、水和などに伴って、全てのイオンが高濃度化していないことから理解できる。

従って、本実験では求めた結合水率によるイオン濃度の補正は行わないものとした。

3.2 <シリーズII>モルタル供試体について

3.2.1 反応性鉱物の違いと膨張性状

図-2 に、2種類の反応性鉱物を含有する有害骨材を用いたモルタルパーの、膨張率、動弾性係数と材齢との関係について示す。

TSは、クリストパライトを多く含有していることから反応性が極めて激しく、材齢初期から急激な膨張を示している。さらに、2週以降にも緩やかに膨張を続けていることがうかがえる。これは、材齢初期における「化学反応」過程で生成された大量のアルカリシリカゲルが、封緘養生のために「吸水膨潤」過程を著しく抑制されているためと考えられるが、内部に存在する水分だけでも十分大きな膨張を示すことが確認できた。なお、封緘しない開放養生では膨張が材齢8週程度で安定する³⁾ことと比較すると、極めて興味深いことといえる。

これに対し、反応性鉱物が潜晶質石英の場合、クリストパライトに比べて、反応が緩やかであることが認められる。これは、クリストパライトに比べて遙かに結晶性の良い潜晶質石英では、「化学反応」過程におけるアルカリシリカゲルの生成が極めて遅いことを意味するものであり、反応性鉱物の種類によって、アルカリシリカゲルの「量的要因」に大きな影響を及ぼしてることが明らかになった。しかし、0.4%を越える膨張を示していることから「質的要因」としての生成ゲルの吸水膨潤性はかなり大きなものであり、キャピラリー水のみでも大きな膨張を示すことが確認できた。

なお、いずれの場合に於いても、0.05%を越

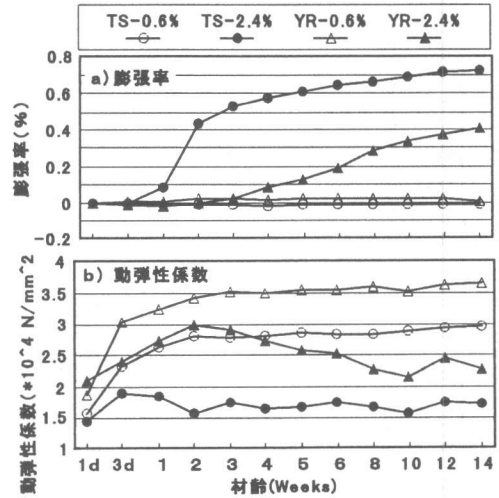


図-2 モルタル供試体の膨張率と動弾性係数

える膨張が生じると、動弾性係数は低下することが認められた。

3.2.2 反応性鉱物の違いとイオン濃度

今回の実験で、ASRに関与すると思われる $\text{OH}^- \cdot \text{Na}^+ \cdot \text{K}^+ \cdot \text{Si}^{4-} \cdot \text{Ca}^{2+}$ の各イオン濃度の経時変化を、それぞれの膨張率とともに図-3 (TS)、図-4(YR)に示す。

(1)クリストパライト(TS)

材齢2週までに極めて激しい膨張を示し、その後も緩やかに膨張し続けたクリストパライト(TS)の場合には、膨張の動きと同じく、2週位までに極めて急激な $\text{OH}^- \cdot \text{Na}^+$ イオンの濃度減少が見られた。

OH^- 濃度が非常に高い場合、クリストパライトのように、反応性鉱物として結晶性に乏しいシリカが存在するときには、接触とほぼ同時に、シラノール基の中和・シロキサン基の切断といった「化学反応」過程を極めて短時間のうちに進行させ、多量のアルカリシリカゲルが生成されたことがわかる。また、このゲルの吸水膨潤性は、質的にも極めて強いものと考えられることから、2週までに確認されたような急激な膨張に結びついたといえる。これらのことは、脱型時(24時間後)における、 $\text{OH}^- \cdot \text{Na}^+ \cdot \text{K}^+$ の濃度が、潜晶質石英の場合と比較して相当に

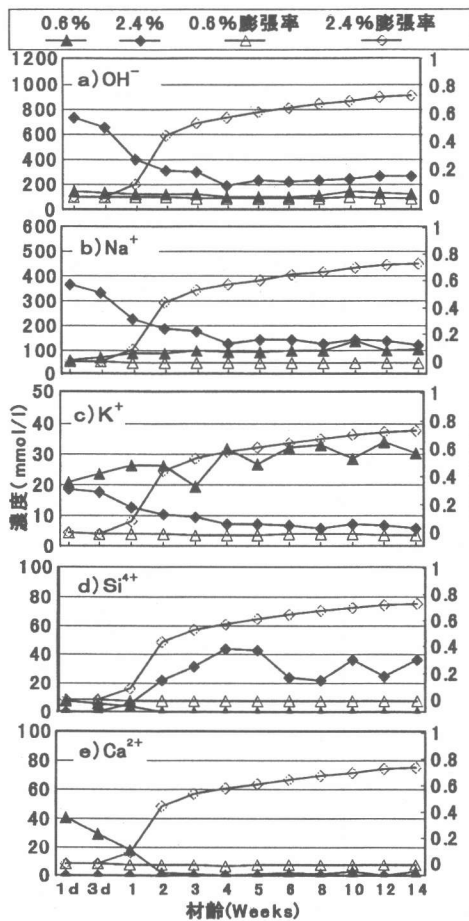


図-3 膨張量、イオン濃度と材齢の関係(TS)

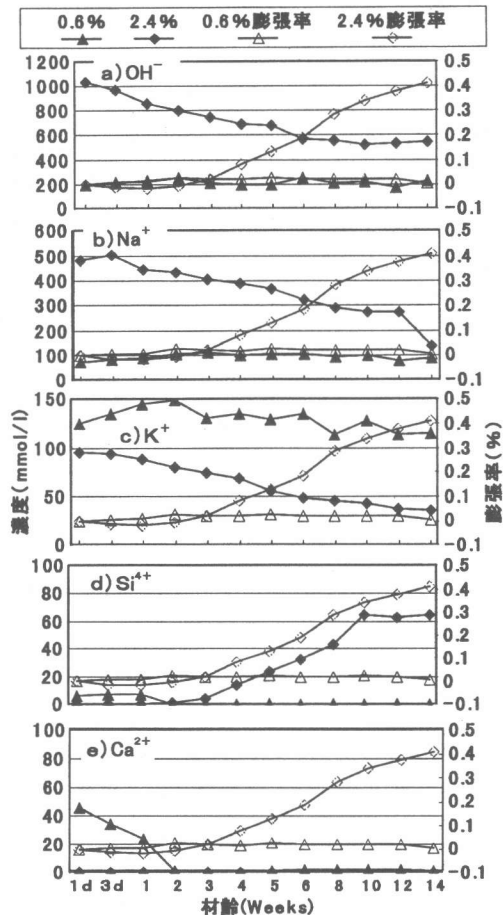


図-4 膨張量、イオン濃度と材齢の関係(YR)

小さく、硬化までの間にかなりのイオンの消費があったこと、さらに、アルカリシリカゲルは極めて短時間で多量に生成され、急激な膨脹を示したにも関わらず、ゾル化による細孔溶液中の Si^{4+} 濃度がそれほど高濃度化していないことから推測できる。

(2) 潜晶質石英(YR)

潜晶質石英の場合には、クリストバライトと比較すると結晶性は良く、細孔溶液中のアルカリイオンを徐々に消費して「化学反応」過程が進行し、穏やかな $\text{OH}^- \cdot \text{Na}^+$ イオンの濃度減少が見られた。また Si^{4+} は、膨脹の伸びと共に濃度を増しており、生成されたアルカリシリカゲルが細孔中のキャピラリー水で吸水膨潤し、ゾル化していることをうかがわせた。さらに、クリスト

バライトに比べれば、 Si^{4+} の溶出量は相当に大きいことから、潜晶質石英において生成されるアルカリシリカゲルは、クリストバライトにおけるそれよりもゾル化しやすいものといえる。

潜晶質石英によるアルカリシリカゲルの量的・質的要因は、クリストバライト系のTSと比較すれば小さいといえるが、0.4%程度の大きな膨脹を示していることから、質的にはかなり吸水膨潤性の高いゲルであると思われる。

このように、生成ゲルの「質的・量的要因」に関する反応性鉱物の違いによる特色は、消費したアルカリ量と膨脹量との関係で表現され、一つの指標とすることができるといえる。

Ca^{2+} は、クリストバライトと同じく、アルカリが極めて強い Na_2O 等価量2.4%では全く溶

出を認められず、0.6%においても硬化後2週までにごく僅かに確認されたのみであった。

なお既往の研究³⁾では、 Ca^{2+} 量はアルカリ濃度が高いほど水和の初期に溶出が抑制され、アルカリが少なくなる26週間後から、膨張の有無を問わず、増加する傾向を示すことが確認されている。細孔溶液中における Ca^{2+} の役割については不明な点も多いが、今回の実験によると、アルカリが極めて高濃度のときには、初期の段階では CaO-SiO_2 gelは生成されず、純度の高いアルカリシリカゲルのみが生じ、これが周辺の水分を吸収して膨張すると考えられる。しかし、材齢が進むと、アルカリシリカゲルが Ca^{2+} を取り込んだ形で高カルシウムアルカリシリカゲルを生成し、これはPowers and Steinoorの理論による「高カルシウムアルカリシリカゲルは吸水膨張しない」⁴⁾ことになる。いずれにせよ、過剰に NaOH が存在する環境下では Ca^{2+} の濃度が非常に低いことから、トリサルフェートやモノサルフェートの生成が極めて早い段階で、わずか数時間の間に終了すると考えられ、この間に生成されるアルカリシリケートゲルの量的要因や質的要因も、通常のものとは、異なるであろうと推測される。

4. むすび

反応性鉱物としてクリストバライトと潜晶質石英の2種類をそれぞれ含有する骨材を用いたモルタルバーとセメントペーストのアルカリ濃度を極めて高濃度としたときの、物理性状とイオン濃度を経時的に比較検討した結果、以下のことが確認された。

1) 極めて高いアルカリ環境下では、封緘養生によって外部から水分が供給されなくとも、非常に大きな膨張を示すことを確認できた。また、反応性鉱物の結晶性によって、膨張性状に大きな違いが見られた。

2) 反応性鉱物による膨張性状の違いは、明らかに細孔溶液の化学組成に現れた。

クリストバライトのように、反応性鉱物とし

て極めて結晶性に乏しい非晶質シリカが存在するときには、大量の OH^- との接触とほぼ同時に、シラノール基の中和・シロキサン基の切断といった「化学反応」過程を極めて短時間の内に進行させ、多量のアルカリシリカゲルを生成することによって、早期に急激な膨張を示す。

質的にもこのゲルの吸水膨潤性は大きく、量的にも極めて多量に生ずるので、2週までに確認されたような急激な膨張に結びついたものと思われる。

3) 潜晶質石英のような比較的結晶度の良い反応性鉱物の場合には、細孔溶液中のアルカリイオンを徐々に消費して、穏やかに「化学反応」過程が進行したといえる。しかし、アルカリシリカゲルを生成させる量的要因は小さくても、質的にはかなり膨潤性の高いゲルとなることで、徐々に大きな膨張を示したものと思われる。

4) 反応性鉱物の違いによる「化学反応」過程の速度の差は、セメントペーストとの比較において明らかであり、材齢初期より急激な膨張を示したクリストバライトは、練り混ぜ24時間後には、潜晶質石英に比べて相当量のアルカリを消費している。このアルカリイオンの消費速度が、反応の程度を示すと考えられる。

5) 反応性鉱物の違いから生じる、生成ゲルの「質的・量的」要因の特色は、消費したアルカリ量と膨張量との関係で表現され、これを一つの指標にできるものと思われる。

【参考文献】

- 1) 乾 義尚, 二村誠二, 村上あい: コンクリート工学年次論文報告集, 19-1, pp. 919-924 1997
- 2) 荒井康夫: セメントの材料科学, 大日本図書, 1991
- 3) 二村誠二, 福島正人: コンクリート工学年次論文報告集, 10-2, pp. 727-732 1988
- 4) T. C. Powers, H. H. Steinoor: An Interpretation of the Alkali-Aggregate Reaction, Part. 1-Part. 2, ACI. Feb. 1955, April. 1955.
- 5) 中部セメントコンクリート研究会編: コンクリート構造物のアルカリ骨材反応, 理工学社, 1991