

論文 潜晶質石英の混入率が ASR による細孔溶液の化学組成に及ぼす影響

村上あい*¹・二村誠二*²・乾 義尚*³

要旨: ASRによるモルタルバーの膨張性状は、反応生成物の量的要因や質的要因によって左右されることを、細孔溶液中の化学組成の分析から確認してきた。そして、生成ゲルの「量的要因」と「質的要因」を考慮したゲルの特性評価法を提案し、反応性鉱物の違いが両者に与える影響について検討してきた。本報においては、これまでの実験結果に加え、ASRに関して「反応性」と判定される骨材の混入率を変化させ、ASRによる生成ゲルの特性評価法について検討した。

キーワード: 反応性鉱物, 潜晶質石英, ペシマム混入率, 膨張特性, 細孔溶液

1. はじめに

ASR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。前報^{1, 2)}において、反応性鉱物の結晶性の違いにより細孔溶液中のアルカリイオンの消費速度や時期に差が見られ、ASRによる反応生成物の量的要因や質的要因は明らかに異なるものとなり、このことが膨張の性状を左右していることを確認した。その上で、生成ゲルの「量的要因」と「質的要因」を考慮した、ゲルの特性評価法を提案し、反応性鉱物の違いが両者に与える影響について述べた。

ところで、近年、複数骨材の混在を余儀なくされているが、ASRに関して「無害」骨材と「無害でない」骨材が混在することによって非常に大きな膨張を生じるペシマム混入率の危険性が考えられる。

そこで、本報は、これまでの実験結果を踏まえ、潜晶質石英を多く含有する骨材の混入率を変化させた場合のASRによる膨張性状と細孔溶液の化学組成の変化について検討し、そのメカニズムを、生成ゲルの特性評価とあわせて検討した結果について述べるものである。

2. 実験計画

2.1 使用骨材と実験概要

反応生成物の「量的要因」に違いが生じる背景には、ASRにおける化学反応過程において、骨材中のシリカ鉱物に働きかけるアルカリの消費量が大きく寄与する。これまでの実験結果から、ASRによる膨張の特徴やそのメカニズムを判断しやすいように、 Na_2O 等価量はセメント中のアルカリを含み、1.2 および 2.4%とした。また、反応生成物の「質的要因」の違いは、モルタルバーからアルカリが溶出する環境下での養生状態ではイオン濃度が判断しにくいいため、供試体を完全に封緘することによって外部からの水分の供給を阻止することとした(以下、封緘養生)。図-1 にその概要を示す。

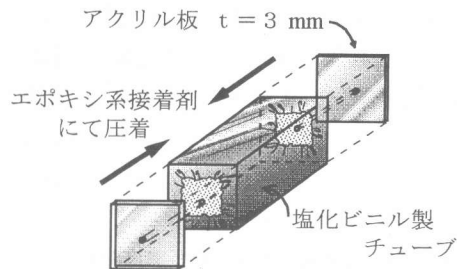


図-1 供試体の封緘方法

- * 1 箕面市役所 工修 (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・モルタルバー法による試験結果

記号	岩石の種類	表乾密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)	主な 反応性鉱物	化学法			モルタルバー法
					Sc	Rc	Sc/Rc	膨張率 (%)
YR	チャート	2.62	0.58	潜晶質石英	319	83	3.83	0.076 (13W)
NJ	熔結凝灰岩	2.63	0.86	火山ガラス	38	42	0.90	0.026 (13W)

表-2 実験の組合せの一覧

呼び名 Na ₂ O 等価量	呼び名											
	0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%	
1. 2%	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
2. 4%	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○	●	○

表中、呼び名はNJに対するYRの混入率を示す。

○：物理量の測定を行った供試体，●：物理量の測定及び細孔溶液中の化学組成を分析した供試体

2.2 使用骨材と実験の組合せ

使用した骨材の品質と、JIS A 5308の化学法・モルタルバー法による試験結果を表-1に示す。

有害反応性鉱物として潜晶質石英を多く含む骨材（以下YR）の、無害骨材（以下、NJ）に対する混入率を、0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100%とした。このうち、Na₂O等価量2.4%のYR混入率0, 20, 40, 60, 80, 100%の供試体については、長さ変化等の物理量の測定のほか、細孔溶液を抽出して化学組成の分析を行った。実験の組合せ一覧を表-2に示す。

2.3 供試体の作製

供試体は、JIS A 5308 モルタルバー法に準じて作製した。封緘養生の長さ変化測定用供試体は熱硬化性塩化ビニルチューブにて封緘し、細孔溶液抽出用はポリプロピレンカップに封入して、モルタルバー法と同一条件で保存した。使用材料を表-3に示す。

2.4 細孔溶液の抽出とイオン濃度分析

所定の材齢で、膨張率などの物理試験を行うとともに、細孔溶液抽出装置を用いて500~600N/mm²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 μmのフィルターを用いて濾過し、1/20mol/lの

表-3 使用材料

セメント	普通ポルトランドセメント (Na ₂ O等価量：0.67%)
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

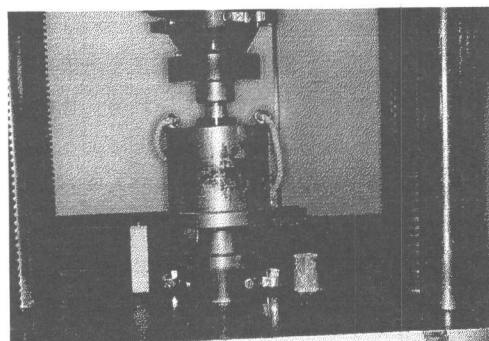


写真-1 細孔溶液抽出装置

HCl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ともに、Na⁺・K⁺・Ca²⁺・Si⁴⁺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。

細孔溶液抽出装置を写真-1に示す。

3. 実験結果とその考察

3.1 膨張性状について

YRの混入率の違いによる膨張率の変化を図-2に示す。これによると、Na₂O等価量1.2%では、YR混入率が20%を超えると、膨張率はかなり大きな値を示すようになる。YR混入率40%と80%にピークが認められることから、非常に興味深い結果となっている。

YR砕石はJIS化学法でSc = 319mmol/l, Rc = 83mmol/lと極めて反応性の高いものであるが、JISモルタルバー法における膨張率は13週で0.076%と、それほど大きくはない値を示している。一般に、化学法によるScの値が大きく、モルタルバー法における値の小さなものは、ペシマム混入率が認められることが多いので、YRも同様の傾向を示したと言える。

ペシマム混入率が存在する理由として、以下の2点が考えられている。

1) 反応性骨材量に対してアルカリ量が十分に存在する範囲では、反応性骨材混入率が大きくな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率も大きくなる。

2) 反応性骨材混入率がペシマム値を超える範囲では、細孔溶液中のアルカリ濃度が低下してゲルの生成が活発でなくなり、膨張率はかえって小さくなる。

しかし、今回のように2つのピークが認められることから、このような考え方だけでは十分に説明できないようである。

Na₂O等価量2.4%のように、極めて厳しいアルカリ環境下では、YR混入率が大きくなる程、モルタルバーの膨張率も大きくなる傾向を示している。しかしながら、その膨張率は反応性骨材混入率との間で直線的な比例関係は見られず、材齢によっても膨張速度は異なっている。以上のことから、ペシマム現象のみならず、モルタルバーの膨張率においてもDent Glasserら³⁾によるゲルの生成量が最大となるSiO₂/Na₂Oモル比の存在だけでは説明できないようであり、生成ゲルの剛性を考慮する必要がある。

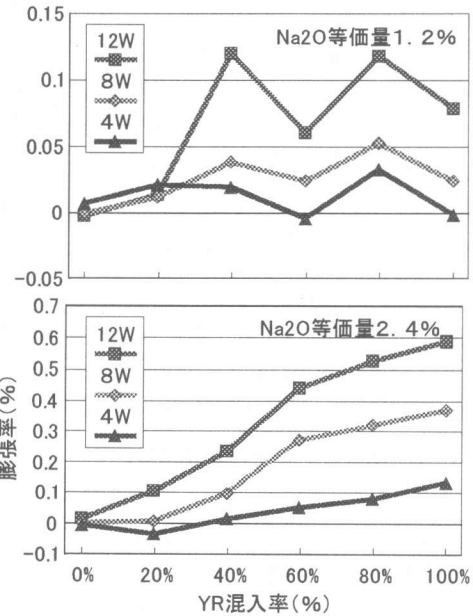


図-2 YR混入率の違いによる膨張率の変化

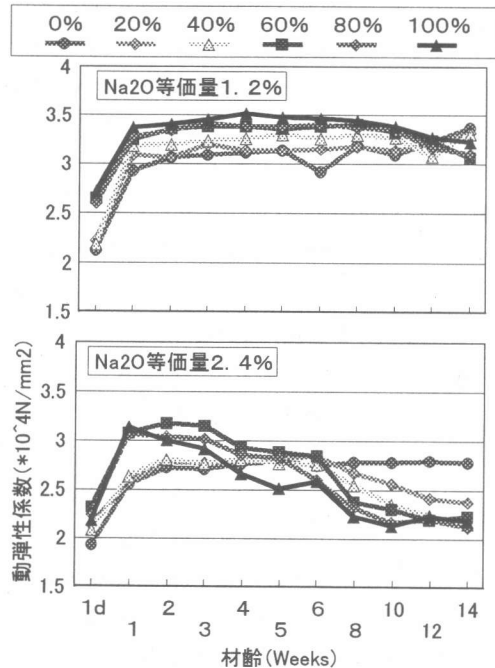


図-3 YR混入率と動弾性係数の経時変化

3.2 動弾性係数について

YR混入率と動弾性係数の経時変化を図-3に示す。動弾性係数は、膨張率が0.05%を超えると急激に低下することから、内部のマイクロ

クラックの発生が推測される。さらに膨張を続ける場合には動弾性係数も低下していくが、膨張が緩やかになると、反応生成物がこのクラックを充填することで徐々に動弾性係数も回復していく傾向を示している。今回の実験でも膨張の立ち上がりの時期と動弾性係数の低下の時期は良く対応していると言え、特に大きな膨張の伸びを示した Na_2O 等価量 2.4% で YR 混入率が 60, 80, 100% は材齢 1 週から、また、膨張の立ち上がりやや遅れた YR 混入率 20, 40% は材齢 6 週頃から動弾性係数の低下が見られた。

3.3 各イオン濃度の変化について

A S R に関すると思われる細孔溶液中の各イオン濃度の経時変化を図-4 に示す。

(1) OH^- イオン濃度について

OH^- 濃度の経時変化を図-4 a) に示す。これによれば、YR 混入率 20% ではその消費は緩やかであるが、YR 混入率 40% 以上では混入率の違いに関わらず極めて早い材齢から大量の OH^- を消費する様子がうかがえる。YR 混入率 40% 以上での消費量および消費速度がほぼ同じであるということは、YR 混入率の少ないもの程 OH^- イオンの強いアタックを受けており、シロキサン基の切断は骨材内部にまで及んでいることを示唆している。

(2) Na^+ イオン濃度について

図-4 b) に示す Na^+ 濃度の経時変化によると、その消費の傾向は OH^- と極めて類似している。YR 混入率 40% 以上について注目してみると、 Na^+ の消費量がほぼ同一であることは、アルカリシリカゲルの生成量もほぼ同じであることを意味している。このことは、 Na_2O 等価量が 2.4% と極めて高い場合には、多量のシロキサン基が切断されるので、それに伴ったゲルの生成が見られることになる。今回の YR はほぼ 100% が潜晶質石英なので、アルカリが過剰になるとは考えられないことから矛盾はない。しかし、膨張率には大きな差が認められることから、生成ゲルの量的要因ではなく質的要因（ゲル剛性など）に関係してくるものと思われる。

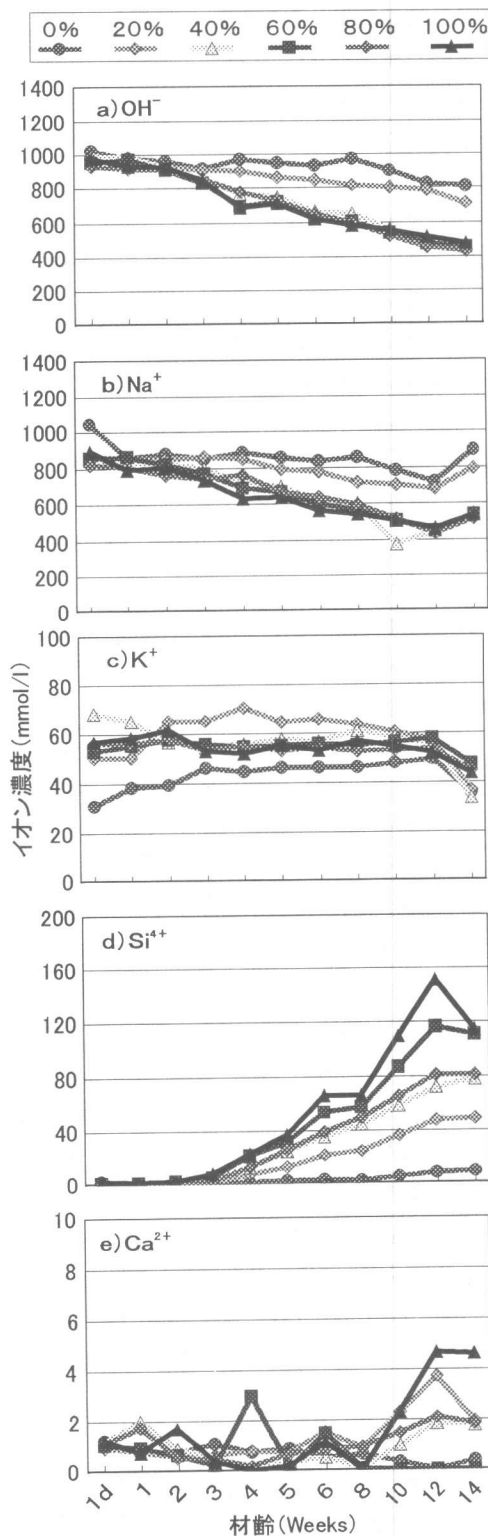


図-4 細孔溶液中の各イオン濃度の変化

(3) K⁺イオン濃度について

図-4 c)に示すK⁺濃度の経時変化によると、材齢の進行に伴った細孔溶液中のK⁺の消費はほとんど見られなかった。また、若干のばらつきがあるものの、YR混入率の違いによるK⁺濃度の差はあまり確認できなかった。

このことは、ゲルの生成過程において、K⁺が60mmol/l前後と極めて低濃度のため、K⁺によるアルカリシリカゲルの生成がほとんど進まなかったものと考えられる。アルカリシリカゲルの生成には一定濃度以上の存在が必要とされている往來のA S Rに対する見解を裏付ける結果となっている。

(4) Si⁴⁺イオン濃度について

図-4 d)に示すSi⁴⁺濃度の経時変化によると、YR混入率が大きくなるに伴ってSi⁴⁺の溶出が見られるが、YR混入率60%と80%ではSi⁴⁺イオンの溶出は逆転していることがわかる。

このことは、YR混入率の少ない60%では、80%と比較して反応は激しいが、反応に寄与する骨材表面積はかえって小さいことから生じた現象と考えることができる。

同じアルカリ濃度でも、反応性シリカ量に対するモル比が異なることから、この点に着目することで、生成されるゲルの剛性評価は可能と考えられる。

(5) Ca²⁺イオン濃度について

図-4 e)に示すCa²⁺濃度の経時変化によると、YR混入率が大きく、かつ、膨張の大きなもの程Ca²⁺濃度は高くなる傾向を示している。しかし、若干のばらつきはあるものの全体の濃度としては他のイオン濃度に比べて非常に小さく、殆ど変化していないことが確認できる。

3.4 生成ゲルの特性について

A S Rによって生成されるアルカリシリカゲルの「量的要因」や「質的要因」については、既往の研究²⁾により、今回の実験で用いた骨材の100%使用のものについて求められている。

今回の実験では、YR混入率による膨張率の経時変化は、Na₂O等価量2.4%においてほぼ

表-4 アルカリシリカゲルの生成指標

指標 供試体	Na ⁺ +K ⁺ (mmol)		ゲル生成指標 (mmol)
	ペースト	モルタル	
YR 100%	786	518	268
YR 80%	786	490	296
YR 60%	786	508	277
YR 40%	786	502	284
YR 20%	786	741	45
YR 0%	786	768	18

表-5 アルカリシリカゲルの剛性指標

指標 供試体	膨張率 (%)	期間 (Weeks)	ゲル剛性指標 *10 ⁻³ (mmol)
YR 100%	0.217	4	0.202
YR 80%	0.202	4	0.171
YR 60%	0.168	4	0.151
YR 40%	0.141	4	0.124
YR 20%	0.195	4	0.538
YR 0%	0.010	4	0.138

直線的に増加していることから、ここでは、材齢8週から12週を、アルカリシリカゲルの生成と吸水膨潤によってもたらされる膨張がもっとも急激に変化する範囲とした。さらに既往の研究により得られているペーストとモルタルの(Na⁺+K⁺)濃度差より「ゲル生成指標」を求め、さらに、「膨張率」をもっとも急激に変化する「期間(週)」と「ゲル生成指標」で除した「ゲル剛性指標」を求めた。この結果を表-4、表-5に示す。

表-4のアルカリシリカゲルの生成指標によると、YR混入率0%および20%に比較して、40、60、80、100%の生成量は非常に大きい。OH⁻の消費は、40、60、80、100%の範囲で一定だったことから、生成量の指標が横並びであることは特に問題がないと言える。

表-5のアルカリシリカゲルの剛性指標によると、剛性指標はY R混入率が小さくなるにつれて、0.202から0.124と僅かずつ小さくなった。しかしながら、材齢12週までの範囲でほとんど膨張を示さなかったY R混入率0%の「ゲル剛性指標」が0.138であるのに比較して、Y R混入率20%の「ゲル剛性指標」は0.538となり、他に比較して非常に特異な数値をとった。これは、Y R混入率40, 60, 80, 100%と比べて、アルカリイオン(Na^+ や K^+)の消費量が極端に少ない割には、膨張の伸びが大きいことに起因していると考えられる。Y R混入率20%において生成されたアルカリシリカゲルのゲル剛性は、他のY R混入率に比較して非常に大きかったと判断できる。

ところで、Struble & Diamond⁴⁾によると、生成されるアルカリシリカゲルの吸水膨潤による膨張圧力は、 Na^+ や Si^{4+} のモル比によって異なり、ある組合せの中では非常に大きな膨張圧力を生じることが指摘されており、このことから、求めた「ゲル剛性指標」を用いたゲル特性の評価が出来るのではないかと考えられる。前述の文献で最大膨張圧力などと表現されている数値と同一のものとしてとらえることもできる。

4. 結論

火山ガラスを僅かに含む非反応性骨材のN Jに、反応性鋳物としてほぼ100%が潜晶質石英で構成されるY Rを混入し、その割合によって、膨張の性状や細孔溶液中の各イオン濃度がどの様に変化するかを実験検討した結果は以下のようであった。

1) Na_2O 等価量1.2%では、Y R混入率40%と80%の位置に膨張率の大きなピークが認められ、2つのペシマム混入率が存在するという極めて興味深い結果が得られた。また、 Na_2O 等価量2.4%では、Y R混入率と膨張率・膨張速度などとの間には比例的関係は認められない。これらの事実から、A S Rによるゲルの生成量が最大となる $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比では、ペシマム混入率を十分に説明できないようである。

2) 動弾性係数は、膨張率が0.05%を越えると急激に低下することから、この程度の膨張が生じると、内部にマイクロクラックが発生することを示唆している。

3) Na_2O 等価量2.4%におけるモルタル細孔溶液の化学分析結果によれば、Y R混入率が40%以上において、 OH^- や Na^+ の消費量はほぼ同一であった。このことは、ゲルの生成量もほぼ同一であることを示しており、膨張率の大きさの違いを十分に説明できない。 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比によって生成ゲルの膨張圧力が大きく異なるとしたDiamondら⁴⁾の結果を支持するものであり、ゲル特性の評価が必要となる。

4) アルカリシリカゲルの特性は「ゲル生成指標」と「ゲル剛性指標」を用いることで説明することが可能である。今回の結果では、Y R混入率40%以上でのゲル生成量は同一となったが膨張速さを含めた「ゲル剛性指標」では混入率が大きいほど剛性指標も大きな値となり、膨張率と良く対応している。このことは、Y R混入率の小さなものほど、アルカリによるアタックが激しく、生成ゲルの剛性(粘性)が小さいために膨張率が小さかったことを示している。

5) Y R混入率20%では「ゲル剛性指標」が極めて大きな値を示した。アルカリ消費に比べて大きな膨張も示したことによるもので、この時期だけの特異な値と言えそうである。

【参考文献】

- 1) 村上あい, 二村誠二, 乾 義尚: コンクリート工学年次論文報告集, 20-2, pp. 937-942, 1998
- 2) 村上あい, 二村誠二, 乾 義尚: コンクリート工学年次論文報告集, 21-2, pp. 1069-1074, 1999
- 3) Glasser, L. S. D and Kataoka, N.: The chemistry of aggregate reactions. Proceedings of the 5th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Cape Town, S252/23, 1981
- 4) Struble, L. J. and S. Diamond: Swelling Properties of Synthetic Alkali Silica Gels, J. of Amer. Ceram. Soc. Vol. 64 No. 11, pp. 652-655, 1981. 11