

論文 セメントと反応性骨材の適合性

越後 卓也^{*1}・友竹 博一^{*2}・鳥居 和之^{*3}

要旨: 都市ごみ焼却灰を主原料としたセメント(速硬形エコセメント及び普通形エコセメント)が開発されている。本研究は、反応性骨材とセメント(普通ポルトランドセメント, 高炉セメント B 種, 速硬形及び普通形エコセメント)を種々に組合わせたモルタルを作製し、セメントと反応性骨材との適合性をモルタルバー法により検討した。その結果、セメントの化学成分と骨材の反応性鉱物との相互の組合わせによりアルカリシリカゲルの生成量が相違し、モルタルの膨張挙動に大きな影響を及ぼすことが判明した。

キーワード: アルカリシリカ反応, エコセメント, 反応性骨材, デンマーク法

1. はじめに

近年、都市ごみ焼却灰より製造したセメント(速硬形エコセメント及び普通形エコセメント)が開発されている¹⁾。一方、鉱物組成が異なる各種セメントと反応性骨材とのアルカリシリカ反応における適合性に関しては十分に検討されていないのが実状である。

本研究は、普通ポルトランドセメント(OPC), 高炉セメント B 種(BFS), 速硬形エコセメント(HEC)及び普通形エコセメント(NEC)の 4 種類のセメントと川砂利, チャート砕石及び 2 種類の安山岩砕石の 4 種類の骨材を組合わせたセメントモルタルを作製し、セメントと反応性骨材との適合性をモルタルバー法(JIS A 5308 及びデンマーク法)により検討したものである。

2. 実験概要

2.1 セメントの化学成分及び骨材の反応性鉱物

(1) セメントの化学成分

本実験で使用したセメントの化学成分及び鉱物組成を表—1 に示す。OPC 及び BFS のアルカリ(Na₂O, K₂O)の構成比率はほぼ同じであるが、エコセメント(HEC, NEC)は Na₂O と比べて K₂O をほとんど含んでいない。また、エコセメント(HEC, NEC)は OPC と比べて C₃S 及び β C₂S が少ないことから、水酸化カルシウムの生成量も OPC よりも少ないと予想される。一方、エコセメントの SO₃ 量は C₃A 量との関係で OPC 及び BFS よりも多い。特に、HEC は C₃A が C₁₁A₇·CaCl₂ の形態で含まれていることから、水和反応過程でフリーデル氏塩及びエトリンガイトを多く生成することが知られている¹⁾。

(2) 骨材の反応性鉱物

使用骨材の反応性鉱物とアルカリシリカ反応性を表—2 に示す。4 種類の骨材は実際のコンクリート構造物にて ASR による損傷が確認されたものである。使用骨材の X 線回折図を図—1

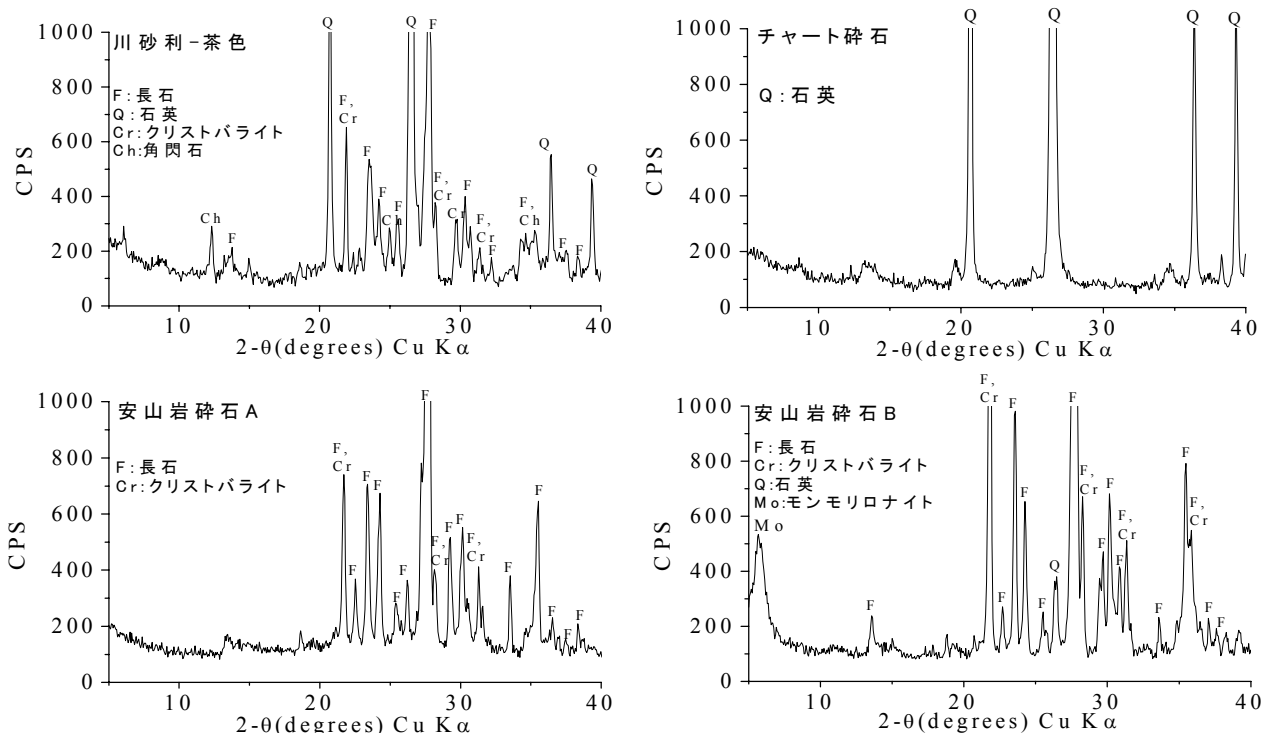
表—1 使用セメントの化学成分及び鉱物組成 (%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	C ₃ S	β C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	C ₁₁ A ₇ ·CaCl ₂
OPC	20.5	5.2	2.8	64.5	1.9	0.4	0.4	62.5	11.6	9.2	8.4	—
BFS	25.2	7.9	1.8	57.0	2.2	0.3	0.4	—	—	—	—	—
HEC	15.3	10.1	2.9	57.1	9.5	0.5	0.0	41.5	12.5	—	8.7	16.8
NEC	16.8	8.0	3.9	60.8	3.8	0.4	0.0	50.1	10.3	14.5	11.9	—

*1 飛鳥建設(株) 工修 (正会員)

*2 株式会社ホクコン 設計技術部 研究開発室長 (正会員)

*3 金沢大学教授 工学部土木建設工学科 工博 (正会員)



図—1 使用骨材のX線回折図

に示す。川砂利は茶色と黒・灰白色の粒子から構成されており、茶色のものは安山岩、黒・灰白色のものは砂岩からなる。茶色の骨材はクリソバライト及び火山ガラスを含有し、その川砂利中での含有比率は約 20%である。チャート碎石は反応性鉱物として微小石英又は潜晶質石英を含有する。安山岩碎石 A は反応性鉱物としてクリソバライト及び火山ガラスを含有し、安山岩碎石 B はクリソバライト及び火山ガラスの他に、火山ガラスが変質した粘土鉱物

(モンモリロナイト)を含有する。

骨材の化学法(JIS A 5308)の結果より、川砂利は「無害」であり、チャート碎石、安山岩碎石 A、安山岩碎石 B は「無害でない」と判定された。しかし、川砂利は安山岩質の骨材が全体の約 20%と少ないため、現行の化学法では適切に判定されていない可能性が高い。

促進モルタルバー法(ASTM C 1260)の結果を図—2 に示す。チャート碎石は「無害」、川砂利、安山岩碎石 A、安山岩碎石 B は「有害」と判定

表—2 骨材の反応性鉱物とアルカリシリカ反応性

骨材の種類	反応性鉱物	化学法 (mmol/l)			促進モルタルバー法*	
		Rc	Sc	判定	膨張量 (%)	判定
川砂利	火山ガラス クリソバライト	92	22	無害	0.42	有害
チャート碎石	微小石英 又は潜晶質石英	88	391	無害でない	0.09	無害
安山岩碎石 A	火山ガラス クリソバライト	109	289	無害でない	0.70	有害
安山岩碎石 B	火山ガラス クリソバライト モンモリロナイト	223	609	無害でない	0.50	有害

* ASTM C 1260 の判定基準：14 日材齢にて 0.1%以下「無害」、

0.1~0.2%「無害と有害のものが存在」、0.2%以上「有害」

された。化学法では川砂利が「無害」と判定されたが、促進モルタルバー法では「有害」と判定された。また、促進モルタルバー法にて、安山岩碎石A及びBは直線的な膨張挙動を示すのに対して、川砂利は膨張が頭打ちになった。これは、川砂利と安山岩碎石との反応性鉱物の含有量の相違によるものと考えられる。一方、チャート碎石では、モルタルの膨張量が判定基準の境界値付近にあったが、「無害」と判定された。

2.2 膨張量の測定及び各種分析

(1) モルタルバー法(JIS A 5308)

モルタルの配合は水:セメント:骨材=0.5:1:2であり、使用セメントの等価 Na_2O 量を水酸化ナトリウム溶液の添加により 1.2%に調整した。脱型時(打設後 24 時間)の試験体長さを基長とし、温度 40°C 、相対湿度 100%の条件下で長さ変化を 6 ヶ月計測した。尚、測定値は試験体 3 本の平均である。

(2) モルタルバー法(デンマーク法)

モルタルの配合は JIS A 5308 と同様である。脱型時(打設後 24 時間)の試験体長さを基長とし、温度 50°C の飽和 NaCl 溶液に浸漬した条件下で長さ変化を 6 ヶ月計測した。また、デンマーク法では使用セメントのアルカリ量は調整していない。尚、測定値は試験体 3 本の平均である。

(3) 酢酸ウラニル蛍光法

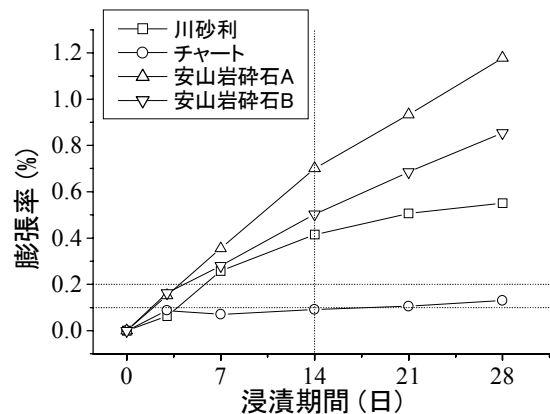
モルタルバー法終了後に酢酸ウラニル蛍光法により試験体の ASR ゲルの生成量及びその分布状況を目視により観察した。

(4) 示差走査熱量分析(DSC)

試験体中心部のモルタルより採取した試料(温度 20°C の真空乾燥)を用いて、DSC によりフリーデル氏塩(320°C 付近のブロードな吸熱ピーク)及び水酸化カルシウム(460°C 付近の吸熱ピーク)の定量的分析を実施した。

(5) 塩分浸透深さの測定

モルタルバー法(デンマーク法)終了後の試験体への塩分浸透深さを 0.1N の硝酸銀溶液を噴霧することにより求めた。



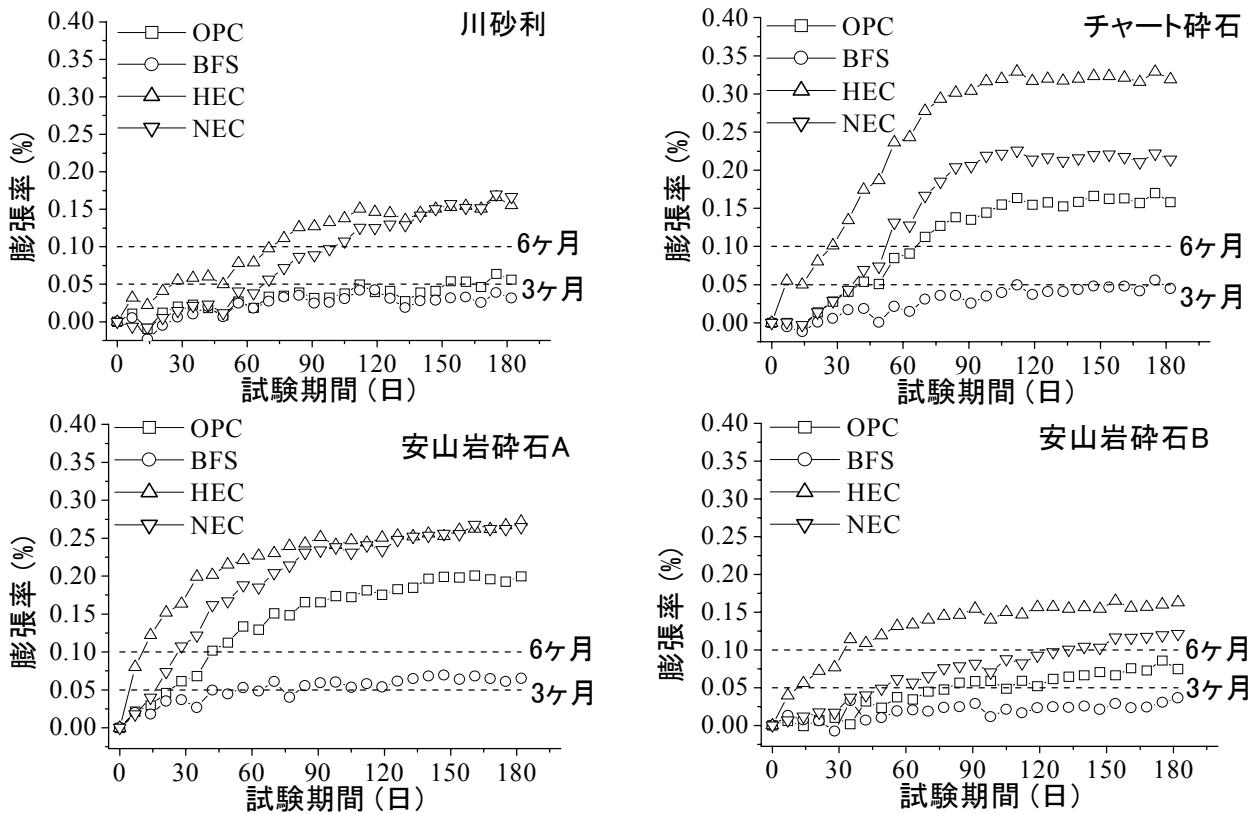
図—2 促進モルタルバー法 (ASTM C 1260) の試験結果

3. モルタルの膨張挙動

3.1 JIS A 5308 の結果

モルタルバー法(JIS A 5308)の測定結果を図—3 に示す。図中の破線は JIS A 5308 の膨張量の判定基準であり、膨張量(3 ヶ月)が 0.05%以上の場合、又は膨張量(6 ヶ月)が 0.1%以上の場合に「無害でない」と判定する。高炉セメント B 種(BFS)はいずれの反応性骨材に対しても膨張量が最大で 0.05%程度であり、初期及び長期ともに ASR が効果的に抑制されていた。高炉セメント B 種はアルカリを水和生成物内に取り込むことや、アルカリ、水分の移動度が減少することにより、ASR を抑制できると指摘されている²⁾。それに対して、普通ポルトランドセメント及びエコセメントは反応性骨材との組み合わせにより膨張量が大きく相違した。すなわち、モルタルバー法(JIS A 5308)ではエコセメント(HEC)とチャート碎石の組み合わせの膨張量が最大になった。これは、セメントの等価 Na_2O 量を 1.2%に調整したために、使用セメント自身のアルカリ量との関係で、エコセメント(HEC)により多くの NaOH が添加されたことが影響している。また、HEC と NEC では添加された NaOH 量は NEC の方が多少多いが、HEC には $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaCl}_2$ が約 17%含有されており、フリーデル氏塩の生成過程で生成する OH^- イオンの影響が加わったものと推察された。

モルタルバー法(JIS A 5308)の酢酸ウラニル



図—3 モルタルバー法(JIS A 5308)の試験結果

蛍光法によるアルカリシリカゲルの生成状況の観察結果を表—3 に示す。川砂利の場合、蛍光を呈した領域は局部的であり、茶色の安山岩粒子の周囲にのみ ASR ゲルが生成していることが確認された。チャート碎石の場合、ASR ゲルはほぼ全断面に生成していた。安山岩碎石でも同様に全断面に ASR ゲルが生成していたが、その量はチャート碎石と比較して少なかった。一方、安山岩碎石 A と B を比較すると、安山岩碎石 A の方が ASR ゲルの生成量は多かった。全体の傾向として、ASR ゲルの生成量が多いものほど、モルタルの膨張量も大きいことが確認された。

3.2 デンマーク法の結果

モルタルバー法(デンマーク法)の測定結果を図—4 に示す。デンマーク法では材齢 91 日における膨張量が 0.1%以下を「無害」、0.1~0.4%を「不確定」、0.4%以上を「有害」と判定する。デンマーク法では塩分が試験体に浸透するとともに膨張が開始され、全体的に膨張量が JIS A 5308 よりも大きくなるとともに、膨張が継続する傾

向にあった。

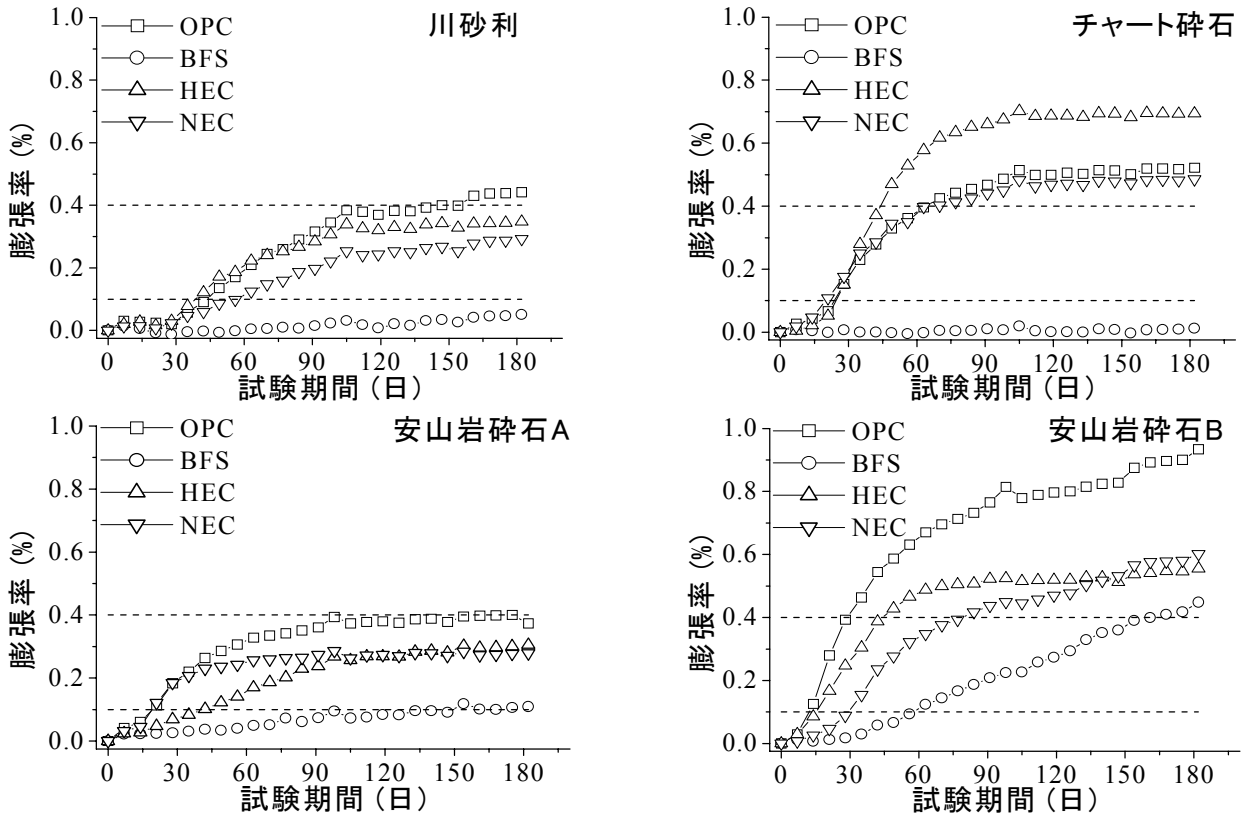
デンマーク法終了後のモルタルへの塩分浸透深さを表—4 に示す。その結果、BFS 以外のセメントモルタルはすべて塩分がモルタルの中心まで浸透していた。OPC, HEC, NEC は全断面に塩分が浸透していたことから、モルタルの膨張量の相違はセメントの鉱物組成及び水酸化カルシウム量の生成量の相違によるものと考えられた。モルタルバー法(デンマーク法)における酢酸ウラニル蛍光法による ASR ゲルの生成

表—3 ASR ゲルの生成量の判定(JIS A 5308)

	OPC	BFS	HEC	NEC
川砂利	II	I	II	II
チャート碎石	III	I	III	III
安山岩碎石 A	III	I	III	III
安山岩碎石 B	II	I	II	II

* : ゲルの生成量(目視観察)

I (無し) ←—————▶ IV (多量)



図—4 モルタルバー法(デンマーク法)の試験結果

状況の観察結果を表—5 に示す。前述したように、BFS は ASR の発生を抑制することが知られているが、デンマーク法にて塩分が浸透している表面部分では BFS モルタルの場合でも ASR ゲルの生成が観察された。また、デンマーク法でも、塩分の浸透状況が同一の場合には JIS A 5308 と同様に ASR ゲルの生成量が多いものほど、モルタルの膨張量が大きくなった。これらの結果より、デンマーク法での膨張は塩化ナトリウムの浸透により、実際に反応性骨材の ASR が促進されることに起因するものであることが検証された。

4. セメントと反応性骨材との適合性

JIS A 5308 とデンマーク法では同一のセメントと骨材の組合わせであってもアルカリシリカ反応性の判定の評価が異なる場合があった。例えば、川砂利の場合、JIS A 5308 ではエコセメントは明確に「有害」と判定されたが、OPC は判定基準の境界値となった。一方、デンマーク法では BFS を除くすべてのセメントで JIS A 5308 よりも大きな膨張量を示した。特に、川砂利は実際に ASR の損傷が報告されていることから、JIS A 5308 よりもデンマーク法での判定がより適切であると考えられた。

表—4 塩分の浸透深さ(mm)

	OPC	BFS	HEC	NEC
川砂利	*	5.6	*	*
チャート 碎石	*	6.7	*	*
安山岩 碎石 A	*	14.3	*	*
安山岩 碎石 B	*	*	*	*

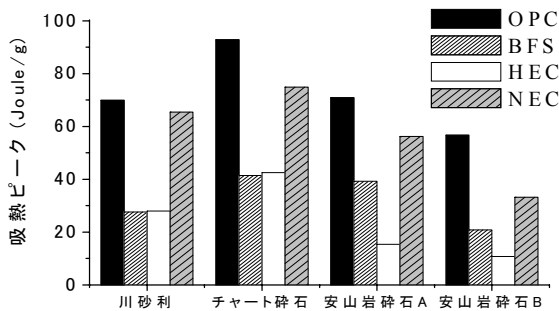
* : 試験体断面(40×40mm)に塩分が完全に浸透。

表—5 ゲルの生成状況(デンマーク法)

	OPC	BFS	HEC	NEC
川砂利	Ⅲ	Ⅰ	Ⅲ	Ⅲ
チャート 碎石	Ⅳ	Ⅰ	Ⅳ	Ⅳ
安山岩 碎石 A	Ⅲ	Ⅲ	Ⅲ	Ⅲ
安山岩 碎石 B	Ⅳ	Ⅳ	Ⅳ	Ⅳ

* : ゲルの生成量(目視観察)

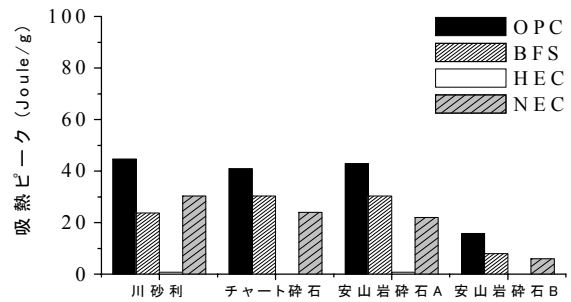
Ⅰ(無し) ←—————→ Ⅳ(多量)



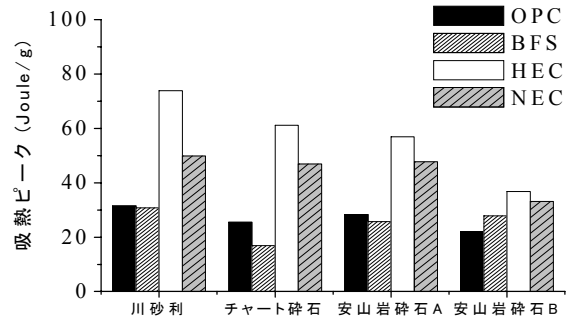
図—5 水酸化カルシウムの生成量 (JIS A 5308)

モルタルバー法(JIS A5308)の試験体中心部より採取した試料のDSC分析の結果を図—5に示す。その結果、セメントと骨材の組合わせにより水酸化カルシウムの生成量に大きな相違があった。HEC及びBFSはOPCと比較して水酸化カルシウム量は少なくなった。また、安山岩碎石Bは他の骨材を使用した場合と比較して水酸化カルシウムの生成量が少なくなった。これは、安山岩碎石Bに含有される粘土鉱物(モンモリロナイト)の大きな陽イオン交換容量によるものである。同様に、JIS A 5308では、添加NaOH量がASR膨張に大きな影響を及ぼすが、安山岩碎石Bの場合、骨材中のモンモリロナイトがNa⁺イオンを取り込み、細孔溶液中のOH⁻イオンの濃度が減少したために、ASR膨張が抑制されたものと推察された³⁾。

モルタルバー法(デンマーク法)の試験体中心部より採取した試料のDSCの結果を図—6及び図—7に示す。HECはすべての骨材で水酸化カルシウムが残存せず、安山岩碎石B<安山岩碎石A<チャート碎石<川砂利の順番でフリーデル氏塩の生成量が多くなった。NaCl溶液に浸漬したモルタルは、使用セメントのC₃A量が多いほど早期の膨張が確認され、これはNaClとの反応でフリーデル氏塩量が増加することに伴うOH⁻イオン濃度の増大によるものとされている⁴⁾。デンマーク法の結果も同様な反応機構により現象の説明が可能であった。また、BFSと安山岩碎石Bの組合わせが長期にわたって膨張が継続した原因としては、モンモリロナイト自身の吸水膨張とASRとの複合的な劣化現象が発生したものと考えられた。



図—6 水酸化カルシウムの生成量(デンマーク法)



図—7 フリーデル氏塩の生成量(デンマーク法)

5. 結論

- (1) セメントの化学成分と骨材の反応性鉱物の相互関係で、モルタルのASRゲルの生成量及び膨張挙動が大きく相違した。
- (2) JIS A 5308とデンマーク法では、各種セメントとの組合わせによりモルタルバー法による骨材のアルカリシリカ反応性の判定が相違した。

参考文献

- 1) TR R 0002 : エコセメント, 日本規格協会, pp.1-13, 2000
- 2) 川村満紀 : コンクリート構造物の耐久性上の問題点とその対策 アルカリ骨材反応(その1), コンクリート工学, Vol.32, No4, pp.74-79, 1994
- 3) 日本コンクリート協会・融雪剤によるコンクリート構造物の劣化研究委員会 : 融雪剤の影響を受けたコンクリートのアルカリ骨材反応, 融雪剤によるコンクリート構造物の劣化研究委員会報告書, pp45-56, 1999
- 4) 荒野憲之ほか : NaCl溶液に浸漬したモルタルのASR膨張に及ぼすセメントの種類の影響, セメント・コンクリート論文集, No.54, pp.278-283, 2000