

論文 ガラス破碎砂の化学組成とアルカリシリカ反応性

山戸 博晃*¹・鳥居 和之*²・岸田 年弘*³・吉田 遼二*⁴

要旨：コンクリート用細骨材としてのリサイクルを目的として、ガラス破碎砂の化学組成および内部組織を調べるとともに、骨材のアルカリシリカ反応性を化学法(JIS A1145)と3種類のモルタルバー法(JIS A1146, ASTM C1260, デンマーク法)により比較検討した。その結果、ガラス破碎砂の化学組成およびアルカリの溶出の影響により、各種促進養生条件下におけるモルタルの膨張挙動が大きく相違することが明らかになった。また、フライアッシュの添加によりガラス破碎砂のアルカリシリカ反応を効果的に抑制できることが確認された。

キーワード：リサイクル, ガラス破碎砂, アルカリシリカ反応性, アルカリの溶出, フライアッシュ

1. はじめに

近年、産業廃棄物の低減と再資源化の一環として、大量に廃棄されている空き瓶や建設ガラス廃材をコンクリート用細骨材としてリサイクルすることが重要な課題となっている¹⁾。ガラス破碎砂のリサイクルにおいては、ガラスの原料および製造過程で化学組成が大きく相違することから、コンクリート中でのガラス破碎砂の安定性（とくに、ガラス相のアルカリシリカ反応性に及ぼす影響）について把握することが重要になる^{2), 3)}。一方、ASRの抑制対策として鉱物質混和材の添加が有効であり、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末とともにガラス粉末を利用することも検討がなされている⁴⁾。しかし、リチウムガラス粉末のようにASRの抑制効果が確実に期待できるものがあるのに対して、ガラス粉末の中にはポズラン反応の過程で多量のアルカリを溶出するものがあり、ガラス粉末と同時に使用した細・粗骨材のアルカリシリカ反応を促進する可能性がある。従来、ガラス破碎砂のコンクリート用骨材としての利用では、コンクリートのワーカビリティや強度性状に及ぼす影響が検討されており、骨材自身の化学的な

安定性の面からの検討は少ないようである。

本研究では、3種類のガラス破碎砂の化学組成および内部組織を調べるとともに、それらが骨材のアルカリシリカ反応性に及ぼす影響を化学法(JIS A1145)および3種類のモルタルバー法(JIS A1146, ASTM C1260, デンマーク法)により検討した。また、フライアッシュおよびガラス粉末の添加によるASR抑制の効果をASRゲルの生成量とその化学組成より比較検討した。

2. 実験概要

本研究に使用した3種類のガラス破碎砂（最大寸法5 mm）は、(1)パイレックスガラス製品（無色）の廃棄物（以下、P ガラスと略記）、(2)ワインボトル（緑色）の廃棄物（以下、G ガラスと略記）および(3)各種ガラス混合物（緑色60%、無色27%、茶色・青色など13%）の廃棄物（以下、M ガラスと略記）である。また、ASR抑制対策を目的にしてM ガラスに添加したフライアッシュおよびガラス粉末は、JIS A 6201のII種灰に相当するフライアッシュ（石川県七尾太田火力発電所産）およびブラウン管などの破碎工場での集塵ダスト（滋賀県産出、90 μ m

*1 金沢大学 工学部土木建設工学科技術官（正会員）

*2 金沢大学 自然科学研究科社会基盤工学専攻教授 工博（正会員）

*3 光コンテック㈱ 代表取締役社長（正会員）

*4 松岡コンクリート工業㈱ テクノ事業部部長

表-1 ガラス破碎砂の化学成分(%)

	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	SO ₃	B ₂ O ₃
P ガラス	82.6	0.1	4.0	2.3	—	—	0.1	—	10.6
G ガラス	71.9	10.3	13.3	2.0	0.7	1.0	0.2	0.1	—
M ガラス	71.6	9.7	12.4	2.9	1.7	0.9	0.3	0.2	—

表-2 混和材料の化学成分(%)

	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	SO ₃	SrO
フライアッシュ	62.2	0.8	0.2	23.5	0.6	1.1	4.3	0.3	—
ガラス粉末	53.5	1.2	6.2	2.0	0.3	7.6	—	0.1	16.7

ふるい全通)である。ガラス破碎砂および混和材料の化学成分を表-1 および表-2 に示す。ガラス破碎砂の研磨試料の代表的な SEM 像を写真-1 に示す。ガラス破碎砂はいずれも角張った形状であるが、気泡、ひび割れなどの内部欠陥はなく、均質な内部組織をもっていることが判明した。

ガラス破碎砂の化学組成および結晶構造(ガラス相)については、湿式化学成分分析、ガラス破碎砂の鏡面研磨試料(粒子径:1~2mm)の走査型電子顕微鏡とエネルギー分散型X線分析との組み合わせによる分析(SEM-EDX, 二次電子像および反射電子像)および粉末X線回折分析(XRD)を実施した。また、ガラス破碎砂のアルカリシリカ反応性は、化学法(JIS A 1145-2001)およびモルタルバー法(JIS A 1146-2001)とともに、外部よりアルカリが常に供給される条件での養生である、促進モルタルバー法(ASTM C 1260 法(温度 80°Cの1N・NaOH溶液への浸漬)およびデンマーク法(温度 50°Cの飽和 NaCl 溶液への浸漬))を合わせて実施した。同時に、ガラス破碎砂からのアルカリ溶出量を調べるために、ガラス破碎砂(100 g)を 38°Cの飽和水酸化カルシウム溶液(200 ml)に浸漬し、ガラス破碎砂から溶出されるアルカリ(Na⁺および K⁺イオン)のモル濃度の経時変化を原子吸光度分析により測定した。さらに、モルタルバー試験終了後の破断面における ASR ゲルの生成状況を酢酸ウラニル蛍光法により調べるとともに、モルタルの破断面より試料を採取し、ガラス破碎砂の周囲に生成した ASR ゲルの形態



写真-1 ガラス破碎砂(鏡面研磨)の SEM 像

およびその化学組成を SEM-EDX により検討した。

3. 実験結果及び考察

3.1 ガラス破碎砂の化学成分および鉱物組成

ガラス相を含有する骨材のアルカリシリカ反応性は、構成鉱物であるガラス相の比率が高く、またシリカ分の多い化学組成のものほど顕著であることが報告されている⁵⁾。ガラス破碎砂の主要な化学成分は、表-1 に示すようにシリカ分(SiO₂)とアルカリ分(Na₂O, K₂O)である。化学組成に関して、シリカガラス(P ガラス)はシリカ分が多く、アルカリ分、カルシウム分が少ないのに対して、一般廃棄ガラス(G ガラスおよび M ガラス)はアルカリ分とほぼ同量のカルシウム分が含有されており、シリカ分が相対的に少ないのが特徴である。

ガラス破碎砂の粉末X線回折図を図-1 に示す。ガラス破碎砂には、いずれも非晶質なガラス相の存在を示すハロー(halo)が存在する。ガラス破碎砂のガラス化率と化学組成の相違により、P ガラスと G ガラス、M ガラスではハロー

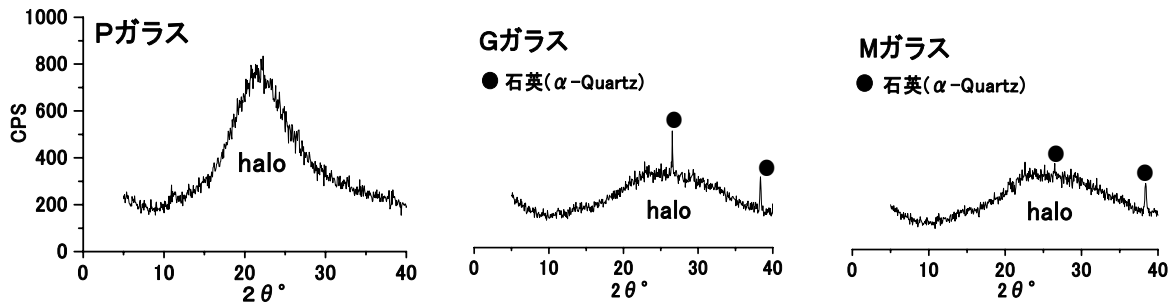


図-1 ガラス破碎砂のX線回折図

の最大値を示す位置が相違する。とくに、P ガラスは、ハローが非常にシャープであることから、ガラス相の構成比率およびその反応性が高いと推察される。また、G ガラスと M ガラスは化学組成が類似しており、ガラス相とともに結晶相である α -石英のピークが同定された。

3.2 ガラス破碎砂のアルカリシリカ反応性 (化学法)

ガラス破碎砂の化学法 (JIS A1145-2001) の結果を図-2 に示す。化学法の判定図には、金沢大学で実施済みの他のガラス廃棄物 (自動車のフロントガラス、テレビのブラウン管など) の結果も合わせて示している。アルカリの含有量の少ない P ガラスは、アルカリ濃度の減少量が正となり、「無害でない」と判定される。それに対して、G ガラスおよび M ガラスは、アルカリ濃度の減少量が負となることから、現行の化学法の判定基準では「判定ができない」ことになる。この結果は、アルカリ量の多いガラス破碎砂では化学法の試験中に骨材のアルカリシリカ反応で消費されるよりもはるかに多いアルカリが骨材自身から溶出していることを示している。化学法で適切に判定できない骨材の事例は、廃棄物起源の骨材、人工軽量骨材などでも発生することが予想され、今後、化学法の判定基準を見直す必要があることを示唆している。

3.3 ガラス破碎砂からのアルカリの溶出量とモルタルのペシマム混合値

ガラス破碎砂からのアルカリ溶出量を図-3 に示す。ガラス破碎砂中のガラス相に固溶されたアルカリは水酸化カルシウム溶液の侵食の過程で容易に溶出することが報告されている⁶⁾。

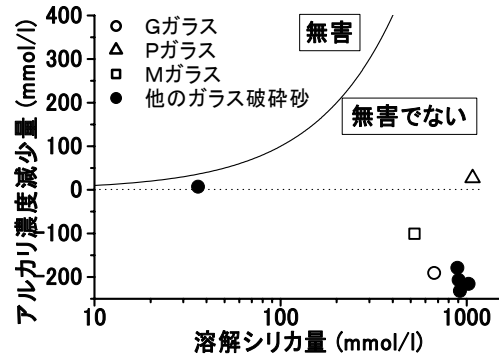


図-2 ガラス破碎砂の化学法の結果

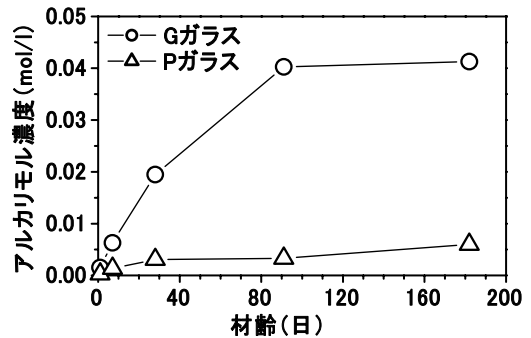


図-3 ガラス破碎砂のアルカリ溶出量

図-3 に示すように、P ガラスおよび G ガラスは比較的初期よりアルカリ (主に Na^+ イオン) が溶出しているが、アルカリの溶出速度およびその量は P ガラスよりも G ガラスの方がはるかに大きいことがわかる。これは、主として両ガラスに含有されているアルカリ量の相違によるものである。

ガラス破碎砂含有モルタル (JIS A1146-2001) の膨張曲線を図-4 および図-5 に示す。ここでは、P ガラスおよび G ガラスにおけるペシマム混合率を調べるために、非反応性骨材として石灰石砂を使用し、質量置換率が 20 %、40 %、60 % お

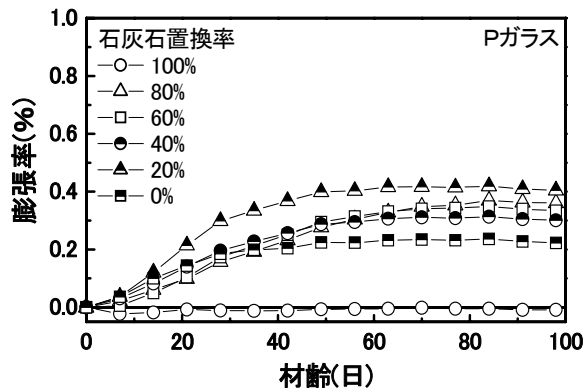


図-4 ガラス破碎砂含有モルタルの膨張曲線 (JIS A 1146)

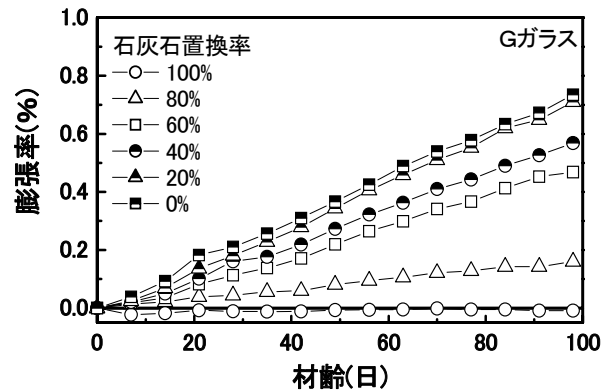


図-5 ガラス破碎砂含有モルタルの膨張曲線 (JIS A 1146)

よび80%になるように混合している。P ガラス破碎砂含有モルタルでは、P ガラスのみのモルタルよりも、非反応性骨材で置換したモルタルの膨張量がいずれも大きくなり、石灰石の置換率20%でモルタルの膨張量が最大になった。それに対して、G ガラス破碎砂混入モルタルでは、ガラス破碎砂の増加にともないモルタルの膨張量が大きくなり、ペシマム値は存在しなかった。一般に、ASR におけるペシマム値の存在は反応に携わるシリカ分とアルカリの供給量との平衡関係から説明されている。このことから判断すると、両ガラス間におけるペシマム値の相違にはガラス破碎砂からのアルカリの溶出量が大きく関与していることがわかる。

3.4 促進養生法によるガラス破碎砂の

アルカリシリカ反応性の判定

3種類の促進養生法(JIS A1146, ASTM C1260, デンマーク法)によるモルタルバーの膨張挙動を図-6, 図-7 および図-8 に示す。P ガラスはいずれの養生条件下でも初期材齢から大きな膨張が発生するが、28日材齢以後は膨張が大きく抑制される傾向が認められた。これは、反応性の高いシリカガラス相を含有するP ガラスではアルカリシリカ反応が急速に進行するが、一定の反応が生じた後には ASR ゲルの流動化による膨張の緩和が同時に発生していることを示唆している。それに対して、JIS A1146 および ASTM C1260 における G ガラスおよび M ガラスでは初期の膨張は P ガラスと比較して抑制され

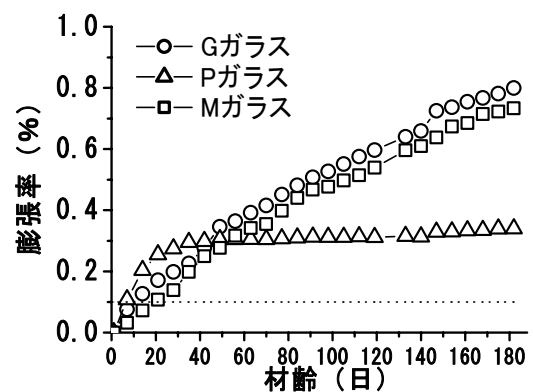


図-6 ガラス破碎砂のモルタルバー法の結果 (JIS A 1146)

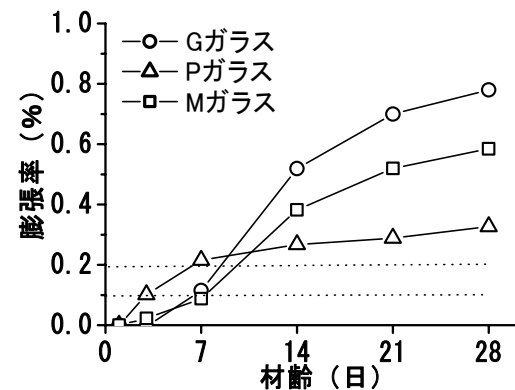


図-7 ガラス破碎砂のモルタルバー法の結果 (ASTM C 1260)

ているが、長期にわたり膨張が継続し、最終的な膨張量はP ガラスよりも大きくなった。前述したように、G ガラスおよび M ガラスの膨張挙動には骨材自身からのアルカリの溶出が関与していると推察される。一方、デンマーク法における M ガラスは初期および長期ともに膨張が

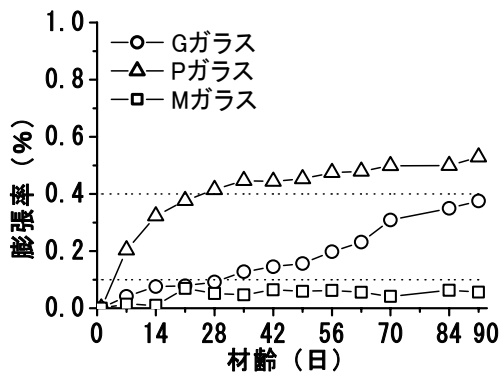


図-8 ガラス破碎砂のモルタルバー法の結果 (デンマーク法)

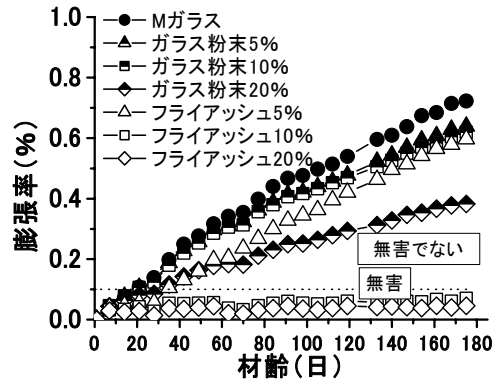
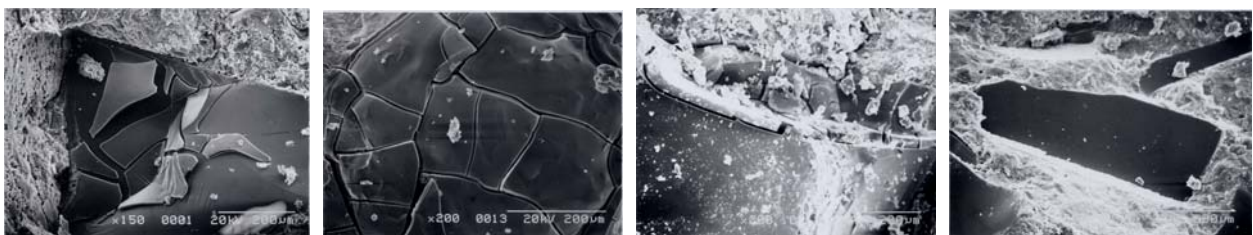


図-9 フライアッシュ、ガラス粉末による ASR 抑制効果 (JIS A 1146)



(a) M ガラス単味 (b) ガラス粉末 5% 添加 (c) ガラス粉末 10% 添加 (d) フライアッシュ 10% 添加

写真-2 モルタルバー法終了後のガラス破碎砂の界面近傍の SEM 像 (JIS A 1146)

認められず、JIS A1146 および ASTM C1260 のものと結果が大きく相違した。デンマーク法では、塩化ナトリウムの浸透過程でのフリーデル氏塩の生成と水酸化カルシウムの分解により ASR が発生するアルカリ雰囲気 が形成されると報告されているので、JIS A1146 および ASTM C1260 と比べてガラス破碎砂との化学反応過程がより複雑なものになっている。このため、デンマーク法の終了後のモルタル部分の示差走査熱量分析および粉末 X 線回折分析を実施した。しかし、3 種類のガラス破碎砂の間で明確な反応過程の相違を確認することはできず、M ガラスの膨張が抑制された理由は不明であった。

3.5 フライアッシュおよびガラス粉末による ASR 抑制効果

フライアッシュおよびガラス粉末を添加したモルタルバーの膨張挙動 (M ガラス使用, JIS A 1146 法) を図-9 に示す。鉱物質混和材による ASR 抑制の効果は、(1) アルカリの吸着・低減によるもの、(2) 水酸化カルシウムの減少によるもの、

(3) ASR ゲルの化学組成によるもの、などの相互的な作用により発揮されることが知られている⁷⁾。フライアッシュおよびガラス粉末ともにそれらの置換率が大きくなるにつれてモルタルの膨張量が減少しているが、フライアッシュの ASR 抑制効果はガラス粉末よりもかなり顕著であった。すなわち、ガラス粉末では 20% の置換率でもモルタルの膨張を抑制できないが、フライアッシュでは 10% の置換率でモルタルの膨張を完全に抑制できた。これは両者のポゾラン反応性の相違 (フライアッシュはガラス粉末よりもポゾラン反応に携わるシリカ分、アルミナ分を多く含有する) によるものと推測される。モルタルバー試験終了後のガラス破碎砂の界面の観察結果を写真-2 に示す。ガラス粉末 5% および 10% 添加モルタルでは、ガラス破碎砂単味モルタル (写真-2 a) と同様にガラス破碎砂の界面に侵食の痕跡が認められ、ASR ゲルが周囲に生成されていた (写真-2 b. c)。それに対して、フライアッシュ 10% 添加モルタルでは、ガラス破碎砂の界面はまったく侵食されておら

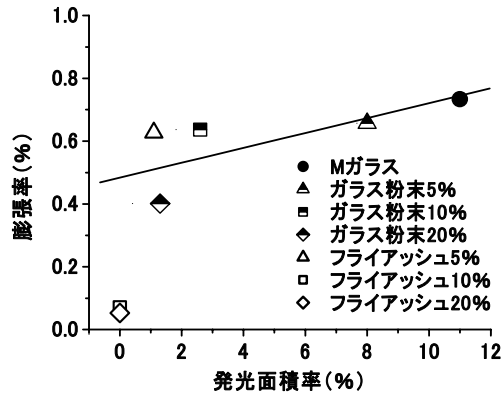


図-10 発光面積率とモルタルの膨張量の関係 (JIS A 1146)

ず、ASR ゲルの生成も確認されなかった(写真-2 d)。このような結果は、図-10 に示すモルタルバーの膨張量と酢酸ウラニル蛍光法による発光面積率 (ASR ゲルの生成量) との関係からも明確であり、フライアッシュの添加により ASR ゲルの生成が大きく抑制されることが確認できた。

4. まとめ

本研究により得られた主要な結果をまとめると以下のである。

- (1) ガラス破砕砂の化学成分に関して、パイレックスガラスはシリカ分が多く、アルカリ分、カルシウム分が少ないのに対して、一般廃棄ガラスにはシリカ分とともに多量のアルカリ分、カルシウム分がガラス相に含有されていた。
- (2) ガラス破砕砂の化学法に関して、化学法の試験中にアルカリシリカ反応で消費されるよりも多くのアルカリが溶出しており、現行の判定基準では適切に評価できないものがあった。
- (3) ガラス破砕砂からのアルカリ溶出の影響により、JIS A 1146 法におけるモルタルバーの膨張量の測定にてペシマム混合率があるものとなないものが存在した。
- (4) ガラス破砕砂の化学成分およびアルカリの溶出量の相違により、3 種類の促進養生法

におけるモルタルの膨張挙動が大きく相違した。

- (5) フライアッシュを 10% 添加することにより、ガラス破砕砂のアルカリシリカ反応を効果的に抑制できた。

謝辞：本研究の実施にあたり、ご指導いただいた金沢大学川村満紀名誉教授並びにご協力いただいた金沢大学大学院自然科学研究科社会基盤工学専攻本田貴子さん、酒井賢太氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) コンクリートへのリサイクル資材活用技術の標準化に関する委員会：リサイクル資材のコンクリートへの活用技術の標準化，コンクリート工学，Vol. 39，No. 10，pp.98-101，2001.
- 2) T. Kojima, N. Takagi, K. Haruta : Expanding Characteristics of Mortar with Glass Powder Produced from Waste Bottles, Proc. of 11th Inter. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, pp.673-682, 2000.
- 3) P. P. Hudec, R.C. Ghamari : Ground Waste Glass as an Alkali-Silica Reactivity Inhibitor, Proc. of 11th Inter. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, pp.663-672, 2000.
- 4) M. Kawamura, M. Juni., Y. Sugimasa : Suppression of ASR in the Reuse of Various Waste Glasses as Concrete Aggregate by the Addition of Mineral Admixtures, Proc. of the 1st Inter. Symposium on Non-traditional Cement and Concrete, pp.274-291, 2002.
- 5) 鳥居和之, 山戸博晃, 野口陽輔, 鍵本広之：溶融炉スラグの物理・化学的性質とアルカリシリカ反応性, コンクリート工学年次論文集, Vol. 24-1, pp. 623-628, 2003.
- 6) 佐野主典：廃棄ガラスのアルカリシリカ反応性に関する基礎研究, 金沢大学大学院自然科学研究科博士前期課程学位請求論文, 2004.
- 7) 川村満紀, 柳場重正：アルカリ・シリカ反応とその防止対策, 土木学会論文集, No. 348, pp. 13-26, 1984.