

正会員・川村満紀（金沢大学複合材料
応用研究センター）

正会員 柳場重正（金沢大学）

竹本邦夫（金沢大学大学院）

1. まえがき

コンクリート構造物におけるアルカリ骨材反応による被害がアメリカで発見されて以来約40年間多くの研究・調査が行われて來た。アルカリ骨材反応による膨張量は反応によって生ずる生成物の組成に依存すると考えられる。実際の反応性骨材の混入したモルタルまたはコンクリート中において生成するゲルの組成は反応性骨材の性質、粒度、混入量およびコンクリート空隙中に存在する溶液のアルカリおよび水酸基イオン濃度等によって変化する。著者らがすでに行なった我国において通常使用されているセメントを用いたモルタルに関する研究結果によると^{1), 2)} 5mm～0.1mm程度の大きさの反応性骨材が比較的小量（実験に使用したモルタルの配合¹⁾において、セメントに対する重量百分率で約7%）混入するときにかなり膨張が大きく、ひびわれ発生の危険性も高い。さらに最近のコンクリート工事の現況から、海砂の使用、防錆剤としての亜硝酸ソーダの添加、高性能減水剤の使用にともなう低水・セメント比のコンクリートにおける間隙溶液中のアルカリイオン濃度の増加等を考慮すると細骨材中に少量の反応性の細粒子骨材が混入するだけでアルカリ骨材反応が生ずる可能性が考えられる。しかし、アルカリ骨材反応による膨張およびひびわれ発生におよぼす要因は多種多様であるので、実際には従来のASTM規格のみによってアルカリ骨材反応の可能性を予測するだけでは不十分であり、基礎的な反応機構の解明が必要である。しかし、これまでの研究においては、コンクリート内部に存在する反応生成物の組成、形態等について研究することは技術的に多くの困難をともなうので、コンクリート表面に浸出した反応生成物、または人工的に合成された物質に関する研究が主体である。本研究は予め想定された種々のコンクリート間隙溶液と反応性骨材間の反応生成物を走査型電子顕微鏡によって観察し、おもに反応生成物の形態と溶液中のアルカリイオン濃度との関係さらにモルタルバーの膨張性との関係について2, 3の考察を加えたものである。

2. 実験概要

2.1 モルタルバーの膨張に関する実験

使用セメントは普通ポルトランドセメント（N社製）であり、アルカリ成分としてはNa₂O=0.48%，K₂O=0.35%を含んでおり、Na₂O等価百分率は0.71%である。反応性骨材は無定形シリカ、クリストバライト、石英より成り、各粒度範囲の比重と吸水量は表-1に示す通りである。

モルタルの配合はすべてセメント：骨材=1:0.75(重量比)とし、農浦標準砂の一部分を反応性骨材によって置換した。置換率は全骨材量に対する重量百分率で10%, 20%, 50%, 75%, 100%である。コンクリート中の間隙溶液のアルカリおよび水酸基イオン濃度を変化させるためにセメントに対する重量百分率で0.5%, 1.0%および2.0%の水酸化ナトリウムを添加した。モルタル供試体の作製法および養生条件はASTM C-227「セメント骨材の潜在性アルカリ反応試験方法（モルタルバー法）」に準じたものである。各測定値は2本の供試体の平均値である。

2.2 アルカリ骨材反応生成物に関する実験

コンクリート中におけるアルカリ骨材反応は反応性骨材がコンクリート中の間隙溶液によって浸されることによって生ずる。本実験においては、コンクリート中におけるアルカリ骨材反応による生成物について明らかにするために、反応性骨材をなるべく実際のコンクリート中の間隙溶液に類似した溶液（モデル溶液）中に浸漬した

表-1 使用骨材の物理的性質

粒度(mm)	表乾比重	吸水率(%)
4.76～2.38	1.81	20.51
2.38～1.19	1.82	19.11
1.19～0.595	1.86	18.45
0.595～0.297	1.88	16.30
0.297～0.149	1.92	15.26
0.149～0.074	1.95	5.12
0.074以下	1.96	4.71

状態で反応させることによって生じた反応生成物を走査型電子顕微鏡および光学顕微鏡によって観察した。モデル溶液は水酸化カルシウム飽和溶液に想定したコンクリートの間隙溶液成分に相当する量の水酸化ナトリウムを添加したものである。本実験ではナトリウムイオン濃度が $0.5\text{ moles}/\ell$, $1.0\text{ moles}/\ell$, $2.0\text{ moles}/\ell$ となるように水酸化ナトリウムを添加した。反応性骨材の粒度は 4.76 mm , 2.38 mm , 1.19 mm , 0.595 mm , 0.297 mm , 0.149 mm および 0.074 mm 以下の4種類であり、浸漬された反応性骨材量はモデル溶液 1 cc あたり 1 g である。両面接着テープを貼りつけた時計皿上に所定量の骨材を一様に分布するように載せた後、所定量のモデル溶液を注ぎ、シャーレ中に密封した状態で温度 38°C の蒸気槽内に貯蔵した。4週まで1週間ごとに実体顕微鏡によって骨材の状況を観察した。4週目に真空乾燥後炭素および金で蒸着した試料を走査型電子顕微鏡による観察に供した。

3. 実験結果および考察

3.1 モルタルバーの膨張ひずみ

モルタルバーの膨張ひずみの経時変化の例を示すと図-1および図-2のようである。これら

の図より明らかなように、反応性骨材の粒度、NaOH添加率、反応性骨材の量（置換率）によって最終の膨張量および時間とともに膨張量の増加過程が大きく異なることがわかる。これらの膨張特性を定量的に把握するために膨張ひずみ(ε_e) - 時間(t)関係にクリープ時間方程式としてよく使用される双曲関数

$$\varepsilon_e = \frac{mt}{n+t} \quad \text{を適用して最終膨張}$$

ひずみ(m)および m の $\frac{1}{2}$ に達するに必要な日数(n)を求める。

置換率10%および50%における各粒度およびNaOH添加率に対する m および n を図示すると図-3、図-4、図-5および図-6のようである。

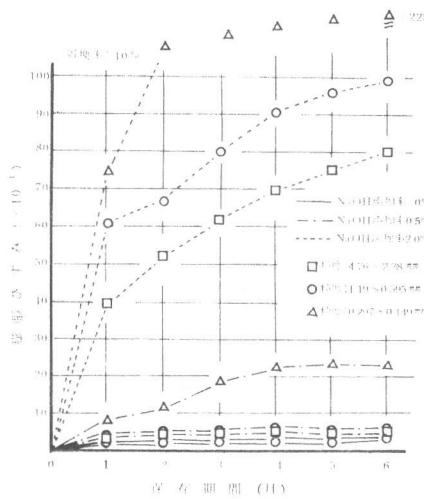


図-1 膨張ひずみの経時変化

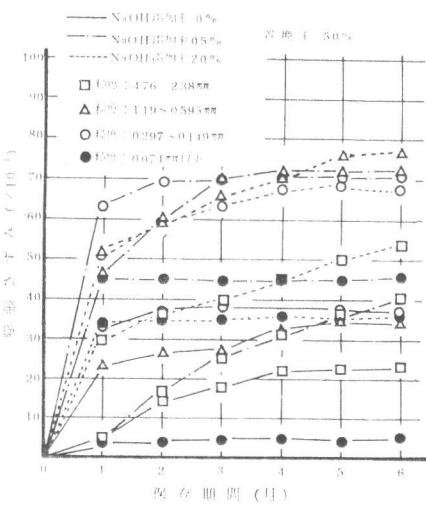


図-2 膨張ひずみの経時変化

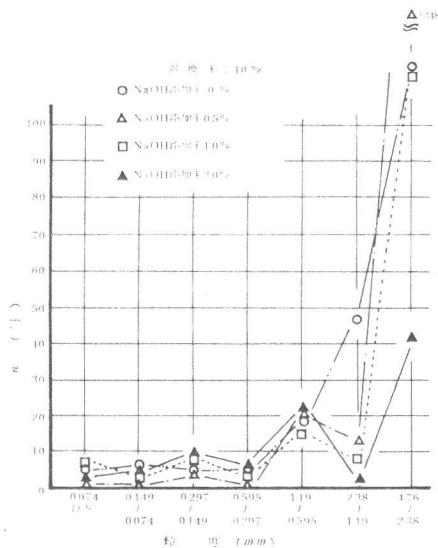


図-3 m と粒度の関係

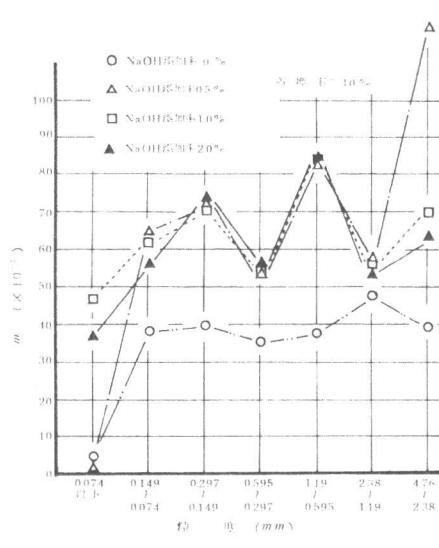


図-4 n と粒度の関係

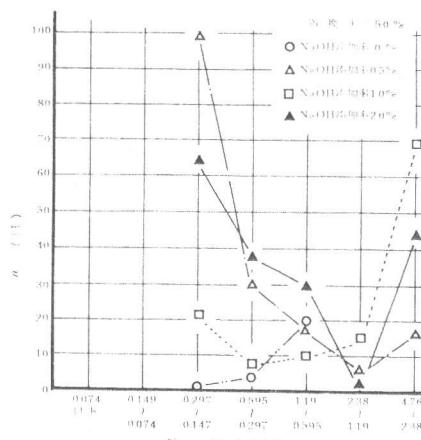


図-5 m と粒度の関係

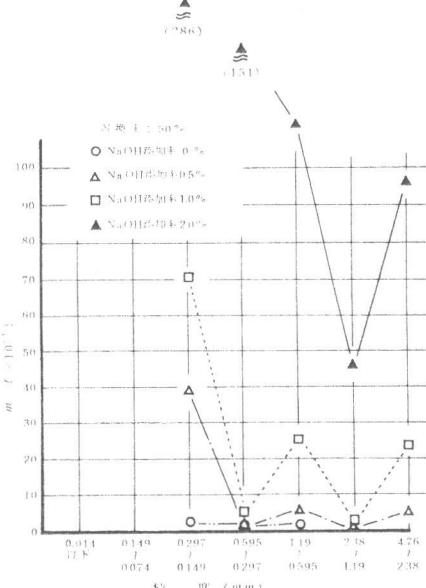


図-6 n と粒度の関係

膨張ひずみの進行速度を示す n については、図-3 および図-5 より明らかなように、反応性骨材量の少ない置換率 10%においては粒径が小さくなるとともに n は急に小さくなるが、置換率 50%においては 10%とはかなり異なった傾向を示す。置換率 10%においては、1.19mm 以下の小さい粒径の骨材においては膨張は急速に進行し、0.074mm 以下の微粒子骨材を使用した Na イオン濃度の低い場合を除いてはかなり大きな最終膨張量に達する。また、各粒度の最終膨張量の間にはあまり大きな差異はないが、4.76~2.38 mm の骨材を使用したモルタルバーの膨張は非常にゆっくりと進むのが特徴である。一方、置換率 50%においては、NaOH 添加率 0% を除いて 2.38mm 以下の粒度範囲では粒径が小さいものほど n の値は大きくなり、最終膨張量 (m) は置換率 10% の場合より小さいものが多い(図-5)。しかし、Na イオン濃度の高い NaOH 添加率 2.0% の最終膨張量は非常に大きい(図-6)。また置換率 10% の場合と同様に、粒度範囲 (4.76~2.38mm) の反応性骨材を使用したモルタルバーの膨張量の進行速度は小さい。

3.2 走査型電子顕微鏡による反応生成物の観察

写真-1 および-2 は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液および $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2.0 \text{ moles}/\ell \text{ NaOH}$ の溶液中に 4 週間浸漬した 0.074mm 以下の反応性骨材の SEM 像である。



写真-1 粒度 : 0.074mm 以下

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液

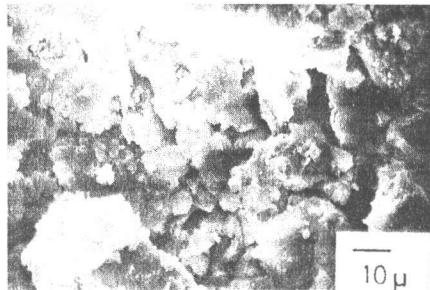


写真-2 粒度 : 0.074 mm 以下

$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2.0 \text{ moles}/\ell \text{ NaOH}$

両者ともにあまり特徴のある形態の反応生成物は見られずまた両者間に大きな相違はない。本実験に関する限り、いずれの粒度範囲の骨材も $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液中に浸漬したものには骨材自体の変化も明確でなく、ほとんど特徴的な反応生成物も認められない。

粒度範囲 0.297~0.149mm においては $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 1.0 \text{ moles}/\ell$ および $+ 2.0 \text{ moles}/\ell \text{ NaOH}$ 溶液中の骨材表面にはそれぞれ写真-3 および-4 にみられるような微粒子状の生成物の存在が確認された。一方、粒形の大きい骨材においては極めて特徴的な形態の反応生成物がみられた。写真-5 および-6 は $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0.5 \text{ moles}/\ell \text{ NaOH}$ 溶液に浸漬した粒度範囲 1.19~0.595mm の骨材表面および骨材が載っているテープ面上に存在した反応生成物を示す。

さらに、Na イオン濃度の高い $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 1.0 \text{ moles}/\ell$ および $2.0 \text{ moles}/\ell \text{ NaOH}$ 溶液に浸漬した粒度範囲

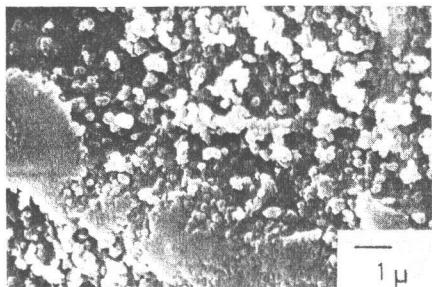


写真-3 粒度 : 0.297~0.149 mm

$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 1.0 \text{ moles}/\ell \text{ NaOH}$

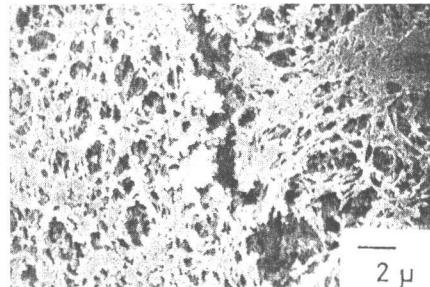


写真-4 粒度 : 0.297~0.149 mm

$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2.0 \text{ moles}/\ell \text{ NaOH}$

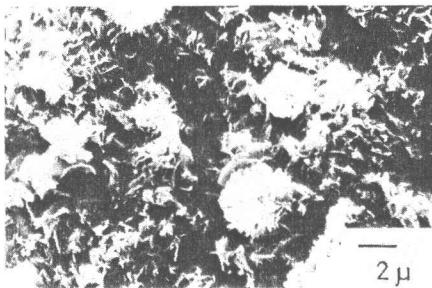


写真-5 粒度 : 1.19~0.595 mm

$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0.5 \text{ moles}/\ell \text{ NaOH}$

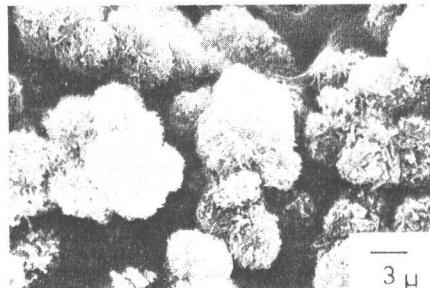


写真-6 粒度 : 1.19~0.595 mm

$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0.5 \text{ moles}/\ell \text{ NaOH}$

1.19~0.595mm の骨材表面およびテープ面上には写真-7, 8, 9 および 10 にみられるように多量の膨張性ゲルが生成した状況が観察される。また粒度範囲 4.76~2.38 mm においても $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 1.0 \text{ moles}/\ell$ および $2.0 \text{ moles}/\ell \text{ NaOH}$ 溶液中で反応した骨材表面およびテープ面上に写真-11 および-12 に示されるように多量の膨張性ゲルの生成が確認された。このモデル溶液一骨材反応系の $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比はほぼ置換率 50% のモルタルバーに相当し、Na イオン濃度 0.5 moles/ℓ , 1.0 moles/ℓ および 2.0 moles/ℓ はそれぞれモルタルバーの配合における NaOH 添加率 0%, 0.5% および

2.0%に相当する。反応生成物の観察結果をモルタルバーの膨張特性と関連づけるためにモデル溶液—骨材反応系に相当するモルタルバーの膨張ひずみを図-7に示す。図-7より、多量の膨張性ゲルの生成がみられた粒度範囲4.76~2.38mm, 1.19~0.595mmの反応性骨材を $\text{Ca(OH)}_2 + 2.0 \text{ moles}/\ell \text{ NaOH}$ 溶液に浸漬した場合に相当するモルタルバーの膨張は非常に大きいことがわかる。とくに膨張量の大きい0.297~0.149mmの骨材のSEM像には膨張性ゲルの生成した形跡はみられないが、写真-13に示すように実体顕微鏡によって水ガラス状のゲルの生成が明確に認められた。

4. 結論

モデル溶液中に浸漬した反応性骨材の走査型電子顕微鏡による観察の結果、骨材の粒径およびNaイオン濃度の相違によって反応生成物の形態がかなり異なることが明らかになった。さらに、これら反応生成物の観察結果とモルタルバーの膨張特性との間にはかなりの関連性が認められた。

参考文献

- 1) 楠場、川村、岡田：材料、第26巻 第290号 pp.1078~1084, '77.
- 2) 楠場、川村、竹本：土木学会第33回年次学術講演会概要集、第5部 pp.175~176, '78.
- 3) Taylor, D.H. : J.of Testing and Evaluation, Vol. 5, No. 2 pp. 102~105, March, '77.

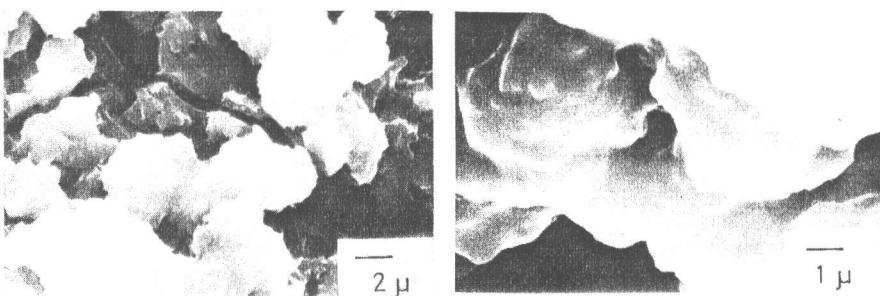


写真-7 粒度: 4.76~2.38 mm
 $\text{Ca(OH)}_2 + 1.0 \text{ moles}/\ell \text{ NaOH}$

写真-8 粒度: 1.19~0.595 mm
 $\text{Ca(OH)}_2 + 1.0 \text{ moles}/\ell \text{ NaOH}$

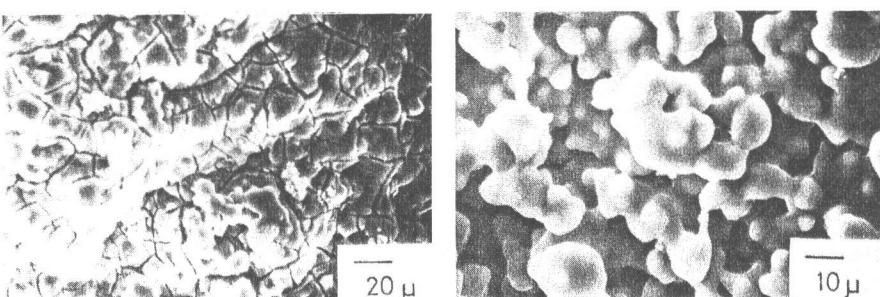


写真-9 粒度: 1.19~0.595 mm
 $\text{Ca(OH)}_2 + 2.0 \text{ moles}/\ell \text{ NaOH}$

写真-10 粒度: 1.19~0.595 mm
 $\text{Ca(OH)}_2 + 2.0 \text{ moles}/\ell \text{ NaOH}$

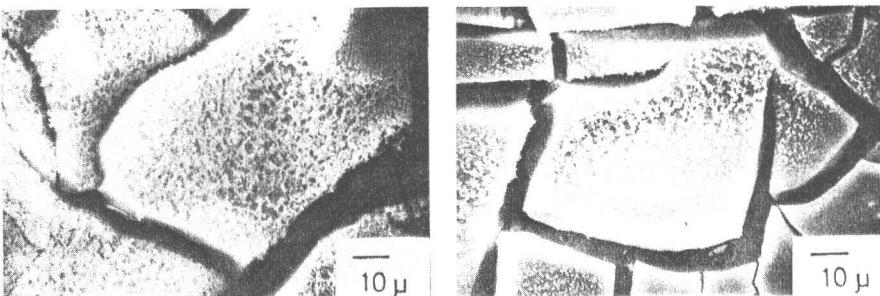


写真-11 粒度: 4.76~2.38 mm
 $\text{Ca(OH)}_2 + 1.0 \text{ moles}/\ell \text{ NaOH}$

写真-12 粒度: 4.76~2.38 mm
 $\text{Ca(OH)}_2 + 2.0 \text{ moles}/\ell \text{ NaOH}$

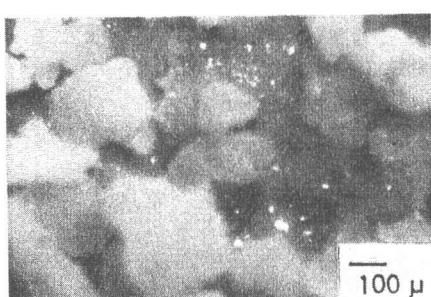


写真-13 粒度: 0.297~0.149 mm
 $\text{Ca(OH)}_2 + 2.0 \text{ moles}/\ell \text{ NaOH}$

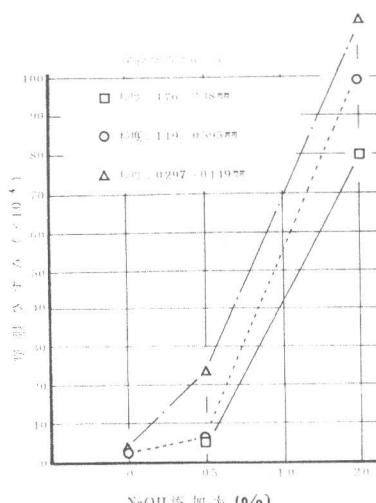


図-7 NaOH 添加率と膨張量の関係