

論文

[1127] 種々のアルカリ反応性物質を使用したモルタルの膨張とひびわれ

正会員○森野奎二 (愛知工業大学土木工学科)

春名淳介 (新日本製鉄名古屋製鉄所)

1. はじめに

アルカリシリカ反応 (以下、ASRと称す) による膨張やひびわれ発生のメカニズムの解明において、天然の岩石骨材による検討では、反応性シリカ鉱物の存在形態が多様で複雑なために困難な点が多い。そこで本研究では、組成の分かっている水ガラスを反応生成物とみなして、種々のモルタルバーを作製し、その膨張挙動を調べた。ASRによるコンクリートの膨張は、反応性シリカ鉱物に水酸化アルカリが反応し、いわゆる水ガラスができて、それがセメントの遊離水酸化カルシウムなどでゲル化し、この生成したアルカリ珪酸塩ゲルの吸水膨張によるとされている。本研究では、①膨張にゲルがどのように関与しているのか、あるいは水ガラスからゲルが生成する過程でも膨張は起こるのか、②水ガラスあるいはそのゲルのシリカとアルカリの比率によって膨張がどのように変化するのか、③水ガラス使用の場合でも反応性岩石使用と同様に高炉水砕粉末によって反応が抑制されるか、④シリカとアルカリの比率の相違で水ガラスの粘性やゲルの剛性が異なるが、それが供試体のひびわれや外観にどのような変化を及ぼすか、などについて検討した。なお、④については、先に実施した岩石骨材の実験でアルカリ骨材反応を起こす供試体を水中貯蔵すると湿空貯蔵よりもひびわれが入りやすく、また、ゲルの移動状況も観察しやすいという結果を得ているので〔1〕、それを応用して水道水や食塩水に供試体を浸漬し、透明の貯蔵容器越しに観察した。

2. 実験方法

水ガラス(1号、2号、3号)、メタ珪酸ソーダ、水ガラスカレット (1号、3号) および水ガラスゲル(同上、号)などを総称して膨張性物質と称した。使用した膨張性物質の種類と性質を表1に示す。表中の水ガラスカレ

ットは水ガラスの加水されていない塊状のもので化学組成は水ガラスと同じである。水ガラスの使用量は、水分を除いた珪酸ソーダ分 ($\text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{O}$ 分を計算で求めた) であり水ガラスカレットと同量である。骨材は、表2に示すように膨張性物質と組合せたものは非反応性の石灰岩碎石 (岐阜県) のみである。ひびわれ観察用の骨材は、反応性の高いチャート碎石 (岐阜県) と安山岩碎石 (香川県) である。

表1 膨張性物質の種類と性質

種類	性質	化学組成
メタ珪酸ソーダ	1級試薬 無水, $9\text{H}_2\text{O}$ 粉状	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$
1号水ガラス	1級試薬 液状	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2.1\text{SiO}_2$
2号水ガラス	1級試薬 液状	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2.5\text{SiO}_2$
3号水ガラス	1級試薬 液状	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.2\text{SiO}_2$
1号水ガラスカレット	水ガラス原料を高温溶融し、冷却し、塊状のものを破碎し、粒状としたもの。粒径 $3\sim 0.5\text{mm}(\text{L})$ と $1.5\sim 0.2\text{mm}(\text{S})$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2.1\text{SiO}_2$
3号水ガラスカレット		$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.2\text{SiO}_2$
メタ珪酸ソーダゲル 1号水ガラスゲル 3号水ガラスゲル	メタ珪酸ソーダ, 1号および3号水ガラスを CO_2 で中和 (ゲル化) し、乾燥後、破碎し粒状としたもの。粒径 $4\sim 0.5\text{mm}$	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 1号より3号の SiO_2 比が高い。

表2 骨材の性質

骨材の種類	化学法 (mmol/l)			偏光顕微鏡観察の特徴
	Rc	Sc	Sc/Rc	
石灰岩	—	—	—	カルサイトのみでシリカなし
チャート	105	315	3.0	潜晶質石英中に玉髄が多い
安山岩	130	584	4.5	火山ガラスが多い

セメントには研究用普通ポルトランドセメント (Na_2O 等価量0.70%) を用い、アルカリは1級 NaOH 試薬をセメントのアルカリ0.7%に加えて Na_2O 等価量で1.2%や2.0%になるように添加した。アルカリ量0.7、1.2%などの数値には水ガラスからもたらされる Na_2O は加算していない。また、たとえば、1号水ガラスの組成 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比2.10に

このセメントのアルカリが加わればモル

タル中のゲルの $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比は2.10よりも小さくなる。その他の使用材料については配合とともに表3に示す。表の膨張性物質の混合量はセメント質量に対する比率であり、セメントの外割りとし、混合分は骨材を減らすことによって調整した。すなわち、セメント：(膨張性物質+骨材) = 1：2.25とした。その他はJIS A5308のモルタルバー法に準拠した。

ひびわれ観察用の供試体の貯蔵は、上記の長さ変化測定時にひびわれをも観察する湿空貯蔵による方法と水中および溶液中に浸漬貯蔵する方法とを行った。ひびわれ観察のみを行う供試体については、水中(水道水)、水酸化ナトリウム溶液(NaOH 1%溶液) および食塩水(NaCl 3%溶液)を用いて、その中に供試体の全体あるいは半分を浸漬した。半分浸漬の場合には貯蔵容器の上面を密封および開放状態とした。

3. 結果および考察

3.1 水ガラス質膨張性物質を混入したモルタルバーの膨張挙動

水ガラスカレット(以下、カレットと称す)以外の水ガラスを混入したモルタルバーの膨張は、図1(40℃、6ヵ月)に示すように少ない。膨張の多い1号および3号カレットの膨張挙動を図2に、カレット混入率と6ヵ月での膨張量の関係を図3に示す。両カレットの比較では、シリカ比($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)の高い3号カレットの膨張が大きく、さらにセメントのアルカリ量の少ない0.7%のほう

表3 セメントの種類と配合および膨張性物質の種類と混合量

セメントの種類と混合比(%)	セメントのアルカリ量 Na_2O 等価量(%)	膨張性物質の種類と混合量	
		種類	混合量(セメント質量%)
普通ポルトランドセメント、100	0.7 および 1.2(NaOH 添加)	メタ珪酸ソーダ(粉状) (無水、 $9\text{H}_2\text{O}$ の2種)	1.00
		1号水ガラス(液状)	2.10
		2号水ガラス(液状)	2.49
		3号水ガラス(液状)	3.16
		1号水ガラスカレット(粒状)2.10 (3-0.5mm(L), 1.5-0.2mm(S)の2種)	1, 3, 5, 7, 9, 10, 20, 30
		3号水ガラスカレット(粒状)3.16 (3-0.5mm(L), 1.5-0.2mm(S)の2種)	1, 3, 5, 7, 9, 10, 20, 30
		メタ珪酸ソーダゲル(粒状4-0.5mm)	1, 3, 5, 7, 9, 10, 20, 30
		1号水ガラスゲル(同上)	
普通ポルトランドセメント：高炉水砕微粉末、50：50	0.7, および 1.2(NaOH 添加)	メタ珪酸ソーダ(無水)	1.00
		1号水ガラスカレット(L)	2.10
		3号水ガラスカレット(L)	3.16
		3号水ガラスゲル	
普通ポルトランドセメント：アルミナセメント、50：50	0.7, および 1.2(NaOH 添加)	1号水ガラスカレット(L)	2.10
		3号水ガラスカレット(L)	3.16
普通ポルトランドセメント、100	0.7	メタ珪酸ソーダゲル(粒状4-0.5mm)	10, 20, 30
		1号水ガラスゲル(同上)	
		3号水ガラスゲル(同上)	
普通ポルトランドセメント：高炉水砕微粉末、10：90	0.7	メタ珪酸ソーダゲル(粒状4-0.5mm)	10, 20, 30
		1号水ガラスゲル(同上)	
		3号水ガラスゲル(同上)	
普通ポルトランドセメント：高炉水砕微粉末、50：50 および 90：10	0.7	メタ珪酸ソーダゲル(粒状4-0.5mm)	10, 20, 30

骨材には非反応性骨材の石灰岩を使用。

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ：モル比

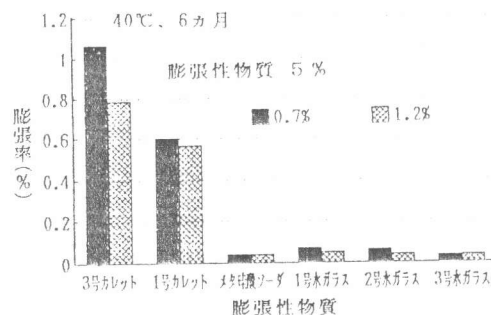


図1 種々の水ガラス質物質を混入したモルタルの膨張

が1.2%の膨張より大きい。つまり、実験範囲ではシリカ比が高いほどよく膨張するといえる。図3では、1号カレットで5%以下、3号カレットで3%以下の混入量で、反応性岩石骨材（安山岩やチャート）の膨張率に相当する膨張を示している。なお、20℃貯蔵では図4に示すように40℃に比べ膨張は相当少なく、6ヵ月まで直線的に増加しており、40℃貯蔵が3ヵ月までに急激な膨張をするのに比べかなり遅延している。温度の影響も反応性岩石の場合と類似である。また、図5に示すように20℃貯蔵でも図3の40℃貯蔵の傾向と同じで、カレットのシリカ比が高いほうがよく膨張する。

以上のように、アルカリシリカ反応生成物の単純化したモデルとして粒状の水ガラスカレットと液状の水ガラスを使用した、後者の場合では膨張がほとんどみられない。このことより、両者とも同じ $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比であるが、液状の水ガラスは、水分が多すぎて実際のコンクリートで生じるようなアルカリシリカ反応生成物とは、相当異なっていると解釈できる。

図6は、水ガラスゲルやメタ珪酸ソーダゲルを混入したモルタルバーの膨張の一例である。図の膨張はカレットに比べて少ないが、ゲルの混入量とともに膨張が多くなっており、ゲルが膨張に関与していることがわかる。しかし、これらのゲルはシ

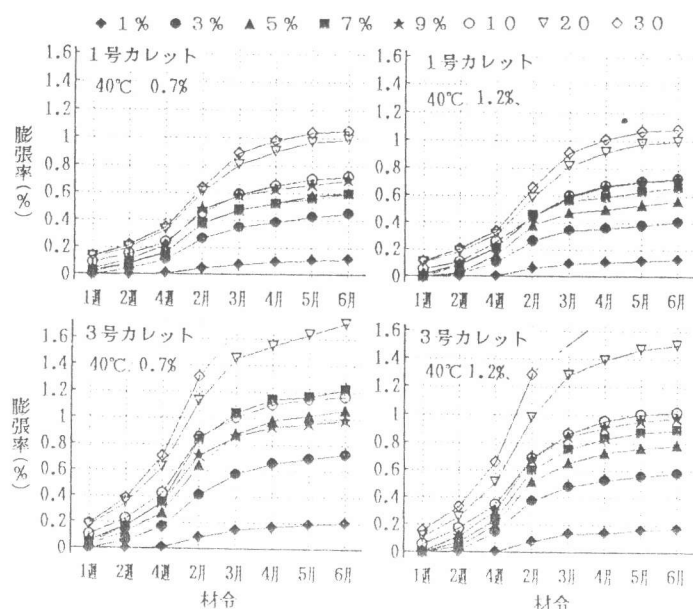


図2 水ガラスカレット混入モルタルの膨張挙動

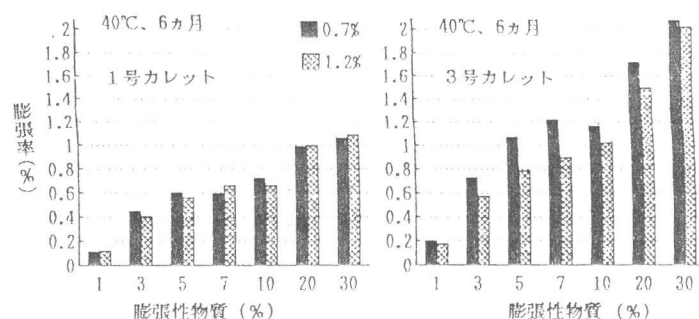


図3 水ガラスカレットの混入量と膨張との関係

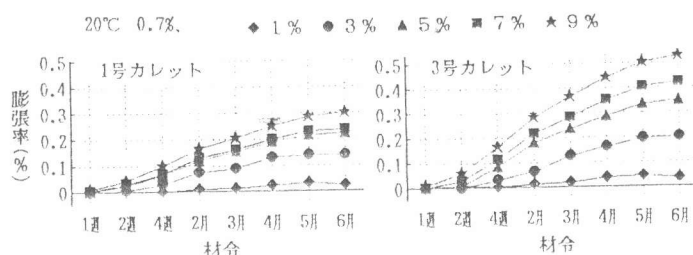


図4 水ガラスカレットモルタルの膨張挙動
貯蔵温度：20℃

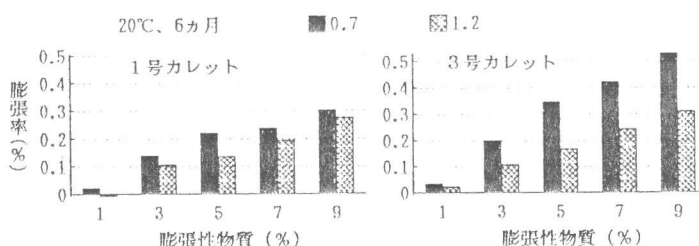


図5 水ガラスカレット混入量とモルタル膨張との関係
貯蔵温度：20℃

リカ鉱物がアルカリと反応して内部において徐々に生成したゲルとは異なる。したがって、この結果を実際のアルカリシリカ反応のモデルとして扱うことはできないが、いろいろな $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 比を示すアルカリシリカゲルが、湿潤貯蔵のモルタル中で、膨張することを実証したものとみなすことはできる。

3. 2 水ガラス質膨張性物質による膨張の高炉水砕スラグによる抑制

水ガラス使用の場合でも反応性岩石の場合と同様に高炉水砕スラグ粉末によって膨張が抑制されるかどうかについて検討してみた。その結果の一例を図7に示す。図は、膨張性物質5%の混入結果を示しているが、スラグ粉末50%の置換によって、カレットの膨張が抑制されている。水ガラスゲルについては膨張が少ないので、その効果は不明である。そこでゲルの混入量を増加した結果をメタ珪酸ソーダゲルの結果で示すと図8のようであり、スラグ添加の影響が明らかに現れている。スラグ量が10%ではむしろ膨張が増えている一方で、スラグ90%では膨張抑制効果が明瞭である。スラグの添加量が少ないと膨張が増える現象は、岩石骨材で知られており、水ガラスゲ

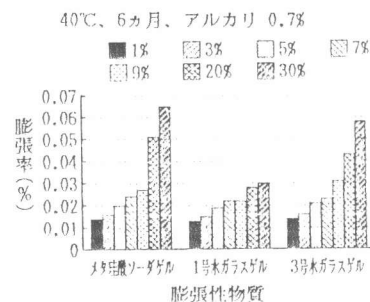


図6 水ガラスゲル混入モルタルの膨張

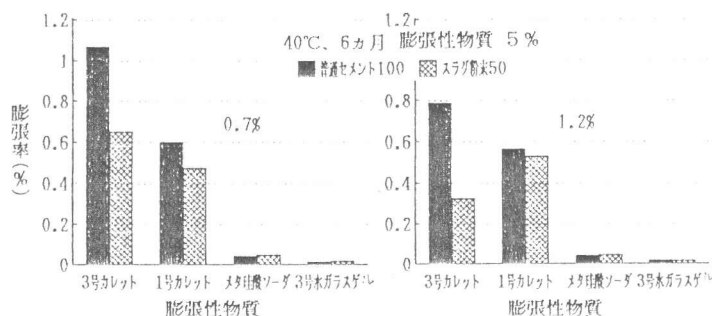


図7 高炉水砕スラグ粉末による水ガラスモルタルの膨張抑制効果

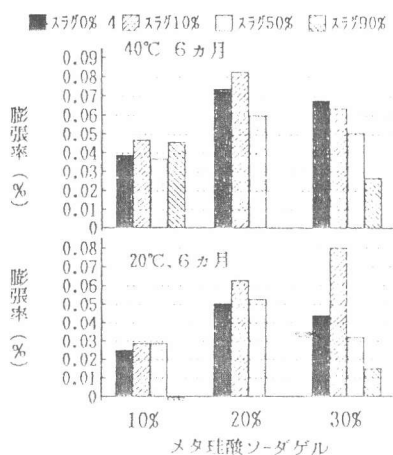


図8 高炉水砕スラグ粉末によるメタ珪酸ソーダゲルモルタルの膨張抑制効果

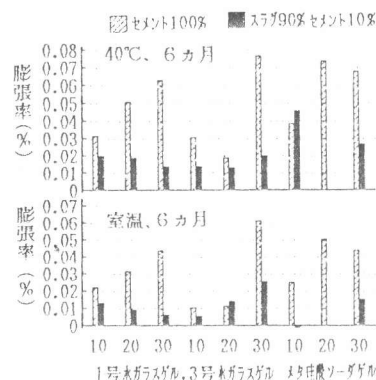


図9 高炉水砕スラグ粉末による水ガラスゲルモルタルの膨張抑制効果

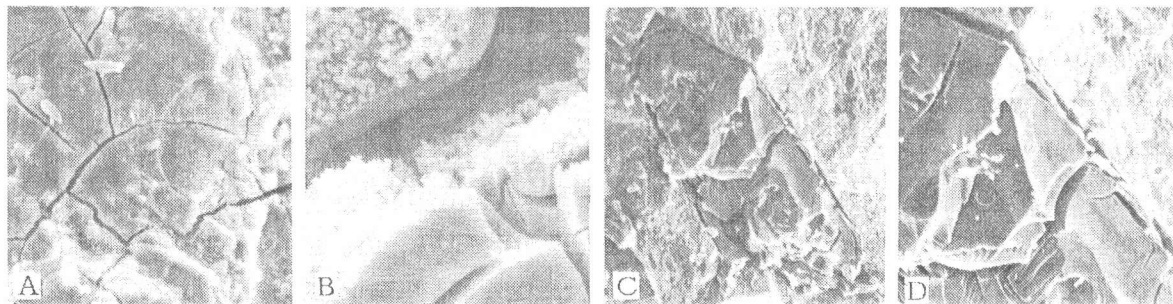


写真1 3号カレット混入モルタルの走査電子顕微鏡写真 A, B: スラグなし, C, D: スラグあり

ル混入の場合も岩石から生成したゲルと同じ挙動を示すといえる。

図9は、3種の水ガラスゲルについて、貯蔵温度を変えて検討した結果である。いずれのゲルでも両温度においてスラグ添加による抑制効果が現れている。

以上のように、膨張性物質に対するスラグ粉末の膨張抑制効果は、岩石の場合と同じであるが、内部の微細構造も同じ状況を呈していた。写真1に3号カレット使用のモルタルの微細構造例をSEM写真で示す。A、Bは、スラグ粉末無添加の場合であり、反応性骨材使用の劣化コンクリートにおける生成物と同じ形態をしている。C、Dはスラグ添加の場合であり、カレットやその周辺にあまり変化がなく、スラグがカレットの溶解・ゲル化を抑制していることを鮮明に示している。

図10は、スラグ粉末に替えてアルミナセメントを用いた結果である。スラグよりもさらに膨張抑制効果が著しい。このことはスラグの活性な Al_2O_3 成分あるいは Al イオンが、ASR抑制効果に関わっていることを示していると解釈することができよう。

3.3 ひびわれ発生およびゲルの流出状況の観察

カレットを混入したモルタル ($Na_2O0.7\%$)と安山岩、チャート骨材を用いたモルタル($Na_2O2.0\%$)を作製し、図11のように、湿空貯蔵、全体水中貯蔵、半分水中貯蔵の3条件で貯蔵し、さらに、半分水中貯蔵では上部を密閉し供試体の上半分を湿空にする場合と、上部を開放して供試体の上半分が半乾燥状態になる場合

の2条件で貯蔵した。ひびわれやゲルの観察が容易なように写真2のような透明のプラスチック容器やメスシリンダーに供試体を入れ常時観察した。典型的なひびわれの状態を、写真3および図12に示し、観察結果を一覧表にして表4に示す。表には安山岩、チャート、1号および3号カレットを混入したモルタルのひびわれ(記号:H)やゲル(同:G)の状況を記号で記載した。1号カレットでは20℃、18日の観察で水・溶液中でゲルの滲出がみられ、写真4のように供試体から白

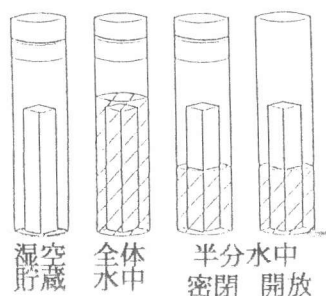


図11 モルタルバーの貯蔵状態



写真2 モルタルバーの貯蔵状態

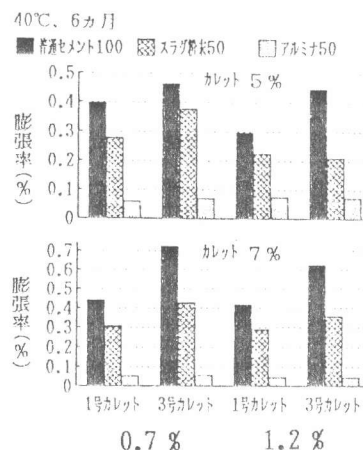
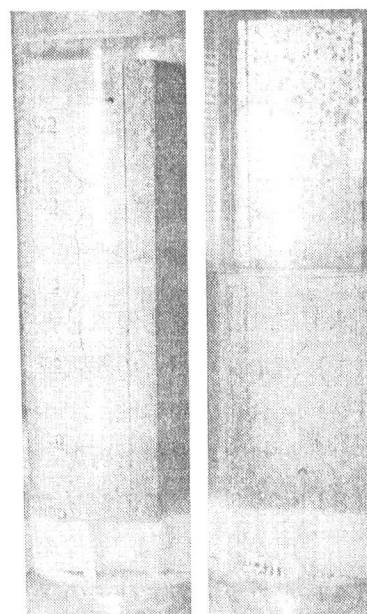


図10 アルミナセメントによるカレットモルタルの膨張抑制効果



全体水中 半分水中

写真3 水中貯蔵供試体のひびわれ

表4 水溶液貯蔵の供試体に生成したゲルおよびひびわれの状況

貯蔵温度：20℃

An：安山岩、Ch：チャート、1号：1号水ガラスカレット、3号：3号水ガラスカレット
観察状況 -：変化なし、G：ゲルの滲出、H：ひび割れ発生、S：析出物あり

貯蔵 日数	湿潤 空中 貯蔵	水道水				NaOH 1%溶液				NaCl 3%溶液			
		全体 水中	半分水中 上部密閉上部開放	半分水中 上部密閉上部開放	半分水中 上部密閉上部開放	全体 水中	半分水中 上部密閉上部開放	半分水中 上部密閉上部開放	半分水中 上部密閉上部開放	全体 水中	半分水中 上部密閉上部開放	半分水中 上部密閉上部開放	半分水中 上部密閉上部開放
18	AnCh1号3号	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
67	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
84	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
96	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
114	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
120	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
175	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

貯蔵温度：40℃

貯蔵 日数	湿潤 空中 貯蔵	水道水				NaOH 1%溶液				NaCl 3%溶液			
		全体 水中	半分水中 上部密閉上部開放	半分水中 上部密閉上部開放	半分水中 上部密閉上部開放	全体 水中	半分水中 上部密閉上部開放	半分水中 上部密閉上部開放	半分水中 上部密閉上部開放	全体 水中	半分水中 上部密閉上部開放	半分水中 上部密閉上部開放	半分水中 上部密閉上部開放
18	AnCh1号3号	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
67	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
84	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
96	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
114	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
120	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
175	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

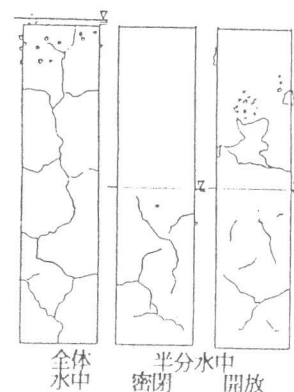


図2 水中貯蔵供試体のひびわれ

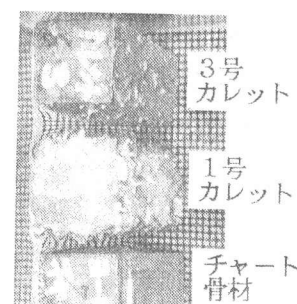


写真4 ゲルの滲出

色のゲルの滲出が著しい。このゲルは水中の供試体から綿毛状になって、相当早い材令から滲出していた。1号カレットは $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (モル比)=2.1で3号カレットの同モル比3.2に比べシリカ比が低い、 SiO_2 溶融物では SiO_2 が少ないほうが粘性が低いとされており、また、市販の水ガラスでも同じ含水率で比較すると1号水ガラスの粘性が3号水ガラスよりも低い。粘性が低く流動しやすいれば、膨張も起こりにくいと考えられるが、1号カレットの膨張が3号カレットより大分低く膨張測定結果ともよく整合している。ゲルの滲出する速さは、1号カレット>3号カレット>安山岩>チャートという順で、ひびわれ発生の速さは、安山岩>チャート>3号カレット>1号カレットの順である。また、ひびわれの発生しやすい溶液の順番は、 NaCl 3%> NaOH 1%>水道水であった。

4. まとめ

水ガラス質物質を混入したモルタルバーの膨張率測定と観察結果をまとめると次のようである。

- (1) モルタルバーの膨張は、水ガラスカレットおよび水ガラスゲルの混入量に比例する。
- (2) A S Rの膨張は、アルカリ珪酸塩ゲルの吸水による膨張だけではなく、水ガラスからゲルが生成する過程でも起こる可能性がある。
- (3) 生成したゲルのシリカとアルカリとの比率によって、膨張量に差が生じる。 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が3.2～1.5位の範囲では、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ が大きいほどモルタル膨張が大きくなる。
- (4) 水ガラスおよびそのゲルは、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ が小さいほどモルタル中で移動しやすい。
- (5) 水ガラス質物質も反応性岩石の場合と同様に高炉水砕粉末によって反応が抑制される。

参考文献

- [1] 森野奎二：モルタルバーの貯蔵方法がアルカリシリカ反応の膨張に及ぼす影響、コンクリート工学年次論文報告集 12-1, pp.829-834, 1990.6