

論文 反応性骨材含有コンクリートに及ぼす NaOH, NaCl, Na₂SO₄ 溶液の影響

岩月 栄治*¹・森野 奎二*²・皿井 剛典*³

要旨: アルカリシリカ反応性のチャート骨材と膨張を起こすモデル物質を用いたコンクリート角柱供試体を各種溶液に 500 日間浸漬貯蔵した。測定は、膨張率、超音波伝播速度、ひび割れ観察および供試体内部の X 線回折を行い、浸漬溶液の及ぼす影響を検討した。結果では、浸漬溶液の種類によって膨張の開始時期や膨張率が異なり、超音波伝播速度では膨張の増加時期よりも超音波速度の減少時期が遅れて現れることなどを示した。

キーワード: アルカリシリカ反応、コンクリート供試体、チャート、NaOH, NaCl, Na₂SO₄

1. はじめに

アルカリシリカ反応(以下 ASR と称す)を起こす骨材を含んだコンクリート構造物は、外部から浸入する NaCl や Na₂SO₄ 等によって反応が助長される場合がある。たとえば、NaCl は寒冷地の道路に融雪剤として散布される機会が増しており、対象地域での調査事例¹⁾も報告されている。その他、海岸付近では海水や海水飛沫の影響も知られている。

本研究は、反応性骨材や膨張性物質を混入したコンクリート角柱供試体を、NaOH, NaCl, Na₂SO₄ 溶液等に浸漬貯蔵し、膨張特性やひび割れ状況、内部の微細な変化について検討した。また、浸漬溶液に対する膨張抑制効果についても高炉水砕スラグ粉末(以下高炉スラグと称す)を用いて検討した。

法では「無害でない」に判定される。また砂岩碎石と珪砂は粗骨材、細骨材に使用した。これらは化学法では「無害である」に判定される。膨張性物質の水ガラスカレット 3 号(以下カレットと称す)は膨張を起こすモデル材料²⁾として用い、無害骨材に一定量を混入した。

2.2 各種溶液に浸漬したコンクリート角柱供試体

コンクリートの配合を表-2に示す。細・粗骨材の使用組合せは、粗骨材にチャート、細骨材に珪砂を用いたものと、粗骨材に砂岩碎石、細骨材に珪砂、カレットを骨材質量の 0.5% 混入(内割り)したものの 2 種類とした。セメントは普通ポルトランドセメント(Na₂O 等量 0.60%)を使用し、NaOH を添加して Na₂O 等量で 3, 6, 9kg/m³ に調整した。高炉スラグの混入量はセメント質量の 50%(内割り)とし、セメントの減少によるアルカリの減少分は NaOH で補正した。減水剤

2. 実験方法

2.1 使用した骨材および

膨張性物質

実験に使用した骨材および膨張性物質の性質を表-1に示す。チャートは岐阜県の中・古世層の岩盤から採取した碎石であり、化学

表-1 使用した骨材および膨張性物質の性質

骨材及び膨張性物質		化学法の結果				特徴等
		Sc mmol/l	Rc mmol/l	Sc/Rc	判定	
粗骨材	チャート	309	196	1.6	無害でない	岐阜県産の碎石。偏光顕微鏡では球顆状・脈状の玉髓と潜晶質石英からなる。Cl=5.6
	砂岩	60	79	0.8	無害である	愛知県産の碎石。偏光顕微鏡では石英、長石、雲母からなり微量の硫化鉄を含む。
細骨材	珪砂	36	43	0.8	無害である	愛知県産。偏光顕微鏡では石英、長石からなる。
膨張性物質	水ガラスカレット3号	-	-	-	-	水ガラスの加水前の塊状物を破砕して粒状化したもの。化学組成はNa ₂ O・3.2SiO ₂

*1 愛知工業大学講師 工学部土木工学科 工修 (正会員)

*2 愛知工業大学教授 工学部土木工学科 理博 (正会員)

*3 愛知工業大学大学院 建設システム工学専攻

表-2 コンクリート角柱供試体の配合

コンクリートに使用した 細・粗骨材等の組合せ			粗骨材の 最大寸法 (mm)	水セメント 比 W/C(%)	細骨 材率 s/a(%)	単位量 (kg/m ³)					
粗骨材	細骨材	膨張性物質				水	セメント	細骨材	粗骨材	カレット	混和剤
チャート	珪砂	—	25	51.3	41.0	154	300	761	1091	—	4.5
砂 岩	珪砂	カレット	25	51.3	41.0	154	300	757	1106	9.4	4.5

表-3 コンクリート角柱供試体の貯蔵方法

粗骨材	細骨材	水ガラスカ レット(膨張 性物質)の 混入量 %	コンクリ ート内部の アルカリ 量 kg/m ³	添加ア ルカリ の種類	貯 蔵 環 境			
					脱型後7日迄		脱型後7日以降	
					貯蔵方法	貯蔵場所	貯蔵方法	貯蔵場所
チャート	珪 砂	-	3 6 9	NaOH	湿潤貯蔵	40℃ 恒温室内	湿潤貯蔵	40℃ 恒温室内
							水道水	
							人工海水	
砂 岩	珪 砂	骨材質量の 0.5%(内割り)	3	NaOH	湿潤貯蔵	40℃ 恒温室内	1mol/l NaOH溶液	実験室内 (10～30℃)
							1mol/l NaCl溶液	
							1mol/l KOH溶液	
							1mol/l CaCl ₂ 溶液	
							1mol/l Na ₂ SO ₄ 溶液	
							1mol/l MgSO ₄ 溶液	

表-4 人工海水の成分

人工海水10kg作成するのに使用した各成分 (g)								
水	NaCl	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄	CaCl ₂	KCl	NaHCO ₃	KBr	
9556	235	50	39	10	7	2	1	

は高性能 AE 減水剤(主成分: ポリアルキルアリ
ルスルホン酸)を用いた。供試体寸法は 10×10×
40cm とした。貯蔵方法は表-3 に示すように 7
日までは 40℃の湿潤貯蔵とし、7 日以後は湿潤
貯蔵の他に NaOH, KOH, NaCl, CaCl₂, Na₂SO₄,
MgSO₄ の 1mol/l 水溶液と水道水, 人工海水(表-
4)に浸漬した。浸漬貯蔵は図-1 に示すように
供試体が完全に浸漬溶液に浸かるようにした。
貯蔵場所は、チャート使用の角柱は 40℃の恒温
室内に、カレット使用の角柱は実験室内(10～
30℃)とした。測定は膨張率と超音波伝播速度お
よびひび割れ観察を行った。超音波伝播速度の
測定は、市販のデジタル式測定器を使用(振動子
周波数: 50kHz)し、縦波速度を 3 本の供試体の
内 2 本を用いて、1 本につき 4 ヶ所の測定を行っ
て平均した。また、貯蔵約 500 日で供試体表面
から深さ 1cm 付近のペースト部分を採取してX
線回折を行った。

3. 結果および考察

3.1 各種溶液に浸漬したチャート使用 コンクリート角柱供試体の膨張挙動

図-2 に各種溶液に浸漬したチャートを使用
したコンクリート角柱の膨張挙動を、図-3 に

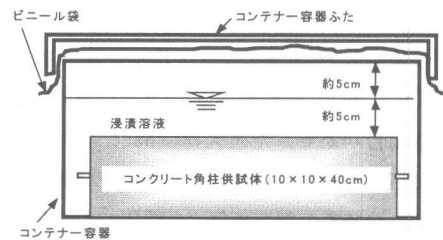


図-1 コンクリート角柱供試体の浸漬貯蔵の概要

貯蔵 500 日での膨張率の比較を示す。アルカリ
量 3kg/m³では、KOH, Na₂SO₄, NaOH 溶液浸漬は貯
蔵 200～300 日で膨張率 0.1%以上を示し、湿潤貯
蔵よりも大きな膨張率となっている。アルカリ
量 6kg/m³では、貯蔵 500 日においてすべての貯
蔵状態で 0.1%以上の膨張を示している。湿潤貯
蔵よりも膨張率が高いものは順番に NaCl,
Na₂SO₄, 水道水, KOH, NaOH である。浸漬溶液別
で、NaCl, 水道水, 人工海水, KOH および NaOH
溶液は、貯蔵 60 日から膨張を開始しており、浸
漬溶液による影響が早くから現れている。また、
Na₂SO₄, MgSO₄ 溶液は貯蔵 100 日付近から膨張を
開始している。このうち Na₂SO₄ 溶液は膨張の増
加が著しく、貯蔵 500 日で膨張率は 0.49%であり、
NaCl 溶液浸漬について大きい。同様に 9kg/m³に
おいて湿潤貯蔵よりも膨張率が高いものは、
Na₂SO₄, NaCl, KOH, 人工海水, NaOH, CaCl₂,
MgSO₄, 水道水である。浸漬溶液別の膨張挙動は、
NaCl, 水道水, 人工海水, NaOH, KOH 溶液浸漬が

貯蔵 40 日付近から、その他は貯蔵 50 日付近から膨張が開始している。 Na_2SO_4 溶液は、アルカリ量 $6\text{kg}/\text{m}^3$ の場合と同様に膨張が著しく、貯蔵 500 日で膨張率 0.72% であり最も高い膨張を示している。これらのことから、アルカリ量が低い場合 ($3\text{kg}/\text{m}^3$) では KOH , NaOH 溶液の影響が大きく、アルカリ量が高い場合 ($6, 9\text{kg}/\text{m}^3$) では Na_2SO_4 , NaCl 溶液の影響が大きい。また、早い時期から膨張を示す浸漬溶液は、 NaCl 溶液、水道水、人工海水、 NaOH , KOH 溶液の順である。 Na_2SO_4 溶液は、他の浸漬溶液よりも膨張開始時期が遅れるが、膨張し始めると長期にわたって膨張が継続するようである。しかし、貯蔵 360 日付近でアルカリ量の高い $6\text{kg}/\text{m}^3$ および $9\text{kg}/\text{m}^3$ では貯蔵 400 日付近から膨張が収束傾向を示している。

3.2 各種溶液に浸漬したチャート使用コンクリート角柱の超音波伝播速度

図-4 にコンクリート角柱の超音波伝播速度の結果を示す。図では測定した超音波速度を貯蔵 7 日 (浸漬貯蔵開始時) を 100% として相対速度変化率で示した。膨張率との対応は、アルカリ量 $3\text{kg}/\text{m}^3$ では膨張が貯蔵 200 日付近から増加しているのに伴って超音波伝播速度の相対変化率も 200 日付近から減少しており、膨張とほぼ同じ時期に変化している。アルカリ量 $6\text{kg}/\text{m}^3$ では貯蔵 60 日付近から膨張率が増加しているが、超音波速度の相対速度変化率は 100 日付近から減少している。同様にアルカリ量 $9\text{kg}/\text{m}^3$ は、膨張率の増加から約 40 日遅れて減少傾向を示している。またアルカリ量 $6\text{kg}/\text{m}^3$ および $9\text{kg}/\text{m}^3$ では、貯蔵 100~200 日付近で膨張が収束傾向を示すと超音波伝播速度も変化しなくなる。既往の実験結果では、湿潤貯蔵したコンクリート供試体の膨張挙動と超音波伝播速度の相対速度変化率の関係は、膨張率が増加する時期と相対速度変化率の減少する時期は

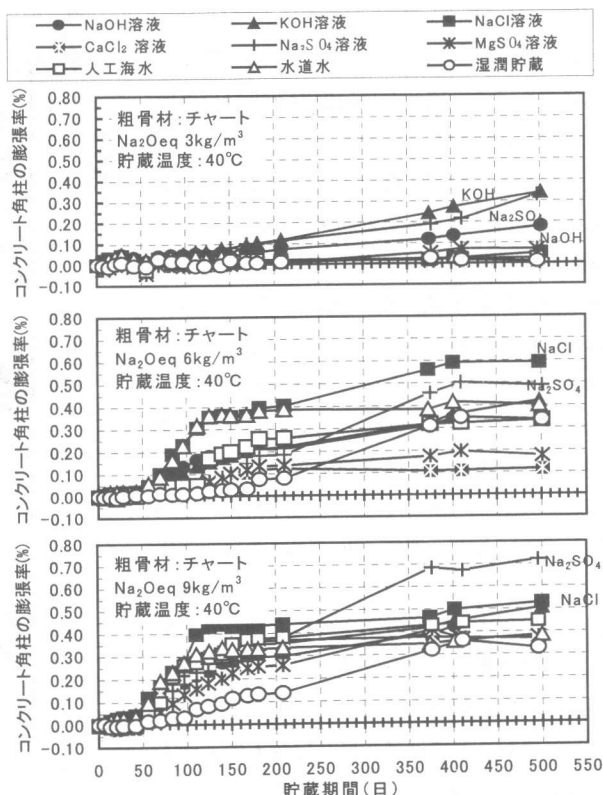


図-2 各種溶液に浸漬したチャート使用コンクリート角柱の膨張挙動

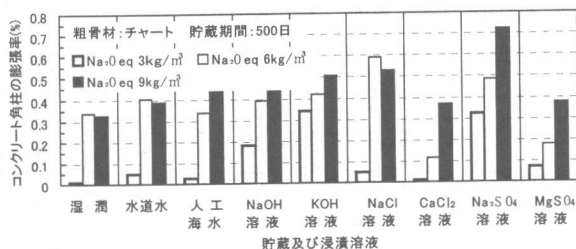


図-3 各種溶液に浸漬したチャート使用コンクリート角柱の貯蔵 500 日での膨張率

一致している³⁾が、本実験の浸漬貯蔵ではアルカリ量が高い場合 ($6, 9\text{kg}/\text{m}^3$) では膨張率の増加時期から 40~50 日遅れて相対速度変化率が減少している。これは、浸漬溶液によって生成する反応性物質が、コンクリート内部の初期のひび割れに充填したために伝播速度の低下時期が遅れたと思われる。

3.3 各種溶液に浸漬したカレット混入コンクリート角柱供試体の膨張挙動

図-5 にカレットを混入したコンクリート角柱の膨張挙動を、図-6 に貯蔵 455 日の膨張率を示す。図-5 では貯蔵 300 日以降から膨張を示しており、チャートと比較して膨張を開始する時期が遅くなっている。既往のモルタルバーによる実験結果では、40℃では 30~50 日から膨張を開始している⁴⁾。このことは本実験の貯蔵温度が 10~30℃の実験室内で比較的溫度が低いことにその原因であると考えられる。貯蔵 455 日の膨張率は、 Na_2SO_4 、人工海水、 NaCl 、水道水の浸漬貯蔵が湿潤貯蔵よりも大きな膨張を示している。前述したチャートのアルカリ量 $3\text{kg}/\text{m}^3$ の場合と比較すると、逆に KOH 、 NaOH 溶液では膨張は少なくなっている。このことは、チャートには未反応のシリカが十分にあり、外部からアルカリが供給されることによってさらに反応生成物が生成されて膨張が継続する。しかし、カレットではアルカリの浸入によって生成したゲルの $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ の比率が 3.2 よりも小さくなり、ゲルの粘性や剛性が低くなって膨張力が弱まるからである²⁾と考えられる。また Na_2SO_4 、 NaCl 溶液、人工海水の浸漬貯蔵が膨張する原因としては、ASR 以外の要因としては、硫酸イオンによるエトリンガイトの生成や、塩素イオンによるフリーデル氏塩の生成などが X 線回折(後述の表-5 参照)によって認められており、これらも一因と考えられる。

3.4 各種溶液に浸漬したコンクリート角柱供試体の高炉水砕スラグ粉末による膨張抑制効果

図-7 に各種溶液に浸漬したチャート使用コンクリート角柱の高炉スラグによる膨張抑制効果を示す。アルカリ量 $3\text{kg}/\text{m}^3$ および $6\text{kg}/\text{m}^3$ の高炉スラグ混入では膨張率はいずれも 0.1%以下となっている。また $9\text{kg}/\text{m}^3$ では、アルカリ量が多いことから高炉スラグを混入しても NaOH 、 KOH 溶液浸漬で膨張率は 0.2%となっている。高炉スラグ混入による膨張抑制率は、

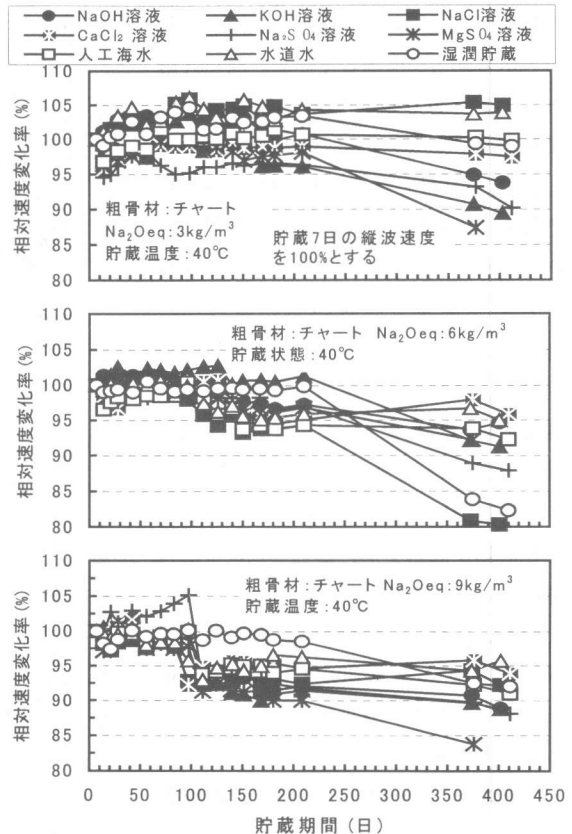


図-4 各種溶液に浸漬したチャート使用コンクリート角柱の超音波伝播速度の相対変化率

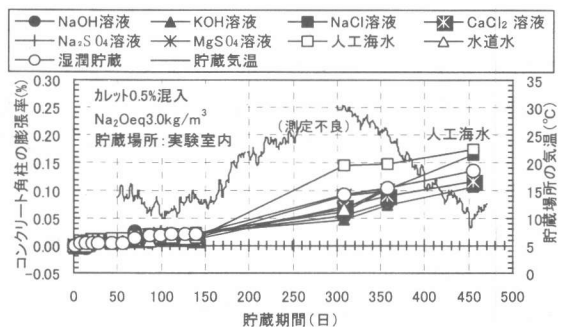


図-5 各種溶液に浸漬したカレット混入コンクリート角柱の膨張挙動

Na_2SO_4 溶液浸漬が 109~84%であり、 NaOH 、 KOH 溶液よりも抑制効果が高くなっている。図-8 にカレット混入コンクリート角柱の高炉スラグによる膨張抑制効果を示す。普通ポルトランドセメント使用での膨張率が小さいことから、高炉スラグ混入による膨張率も 0.07~0.03%と小さ

くなっている。膨張抑制率は高いものから順に、NaCl (75%), 人工海水 (72%), NaOH (65%), CaCl₂ (65%), Na₂SO₄ (65%), 水道水 (65%), 湿潤貯蔵 (64%), KOH (36%), MgSO₄ 溶液 (29%) である。チャートの場合と同様に KOH 溶液の抑制効果が低くなっており、浸漬溶液の種類によって差がある。これらのことから、高炉水砕スラグはすべての浸漬貯蔵で抑制効果がみられており、既往のモルタルバーによる実験結果⁴⁾と同様であった。

3.5 各種溶液に浸漬したコンクリート角柱

供試体のひび割れ状況とX線回折分析

表-4に各種溶液に浸漬したコンクリート角柱供試体のひび割れと表面の生成物の観察結果を示す。チャートを使用した供試体は貯蔵 500 日、カレットを混入したものは貯蔵 455 日での観察である。チャートを使用した供試体では、ひび割れは NaOH, NaCl 溶液、水道水浸漬で多くみられた。人工海水浸漬では生成物が供試体の広範囲にわたってみられたが、ひび割れは他に較べて少なかった。また Na₂SO₄ 溶液浸漬では、膨張率は非常に大きいひび割れや生成物は少なかった。カレット混入供試体では、膨張率の小さい NaOH, KOH 溶液浸漬以外でひび割れがみられている。これらから、チャートとカレットの反応の違いや浸漬溶液の違いによって、反応生成物の粘性や剛性が異なることが、膨張やひび割れの程度に影響していると考えられる。

表-5に貯蔵 500 日のチャート使用コンクリート角柱の表面から深さ 1cm 付近のペースト部分の X 線回折結果を示す。膨張性物質のエトリンガイトは Na₂SO₄, MgSO₄, CaCl₂, 人工海水浸漬で確認され、石こうは MgSO₄, Na₂SO₄ 溶液浸漬で確認された。またフリーデル氏塩は CaCl₂, NaCl, 人工海水浸漬で確認された。これらから、前述のコンクリート角柱の膨張挙動では、Na₂SO₄ 溶液浸漬でコンクリート内部のアルカリ量が高い場合に急激な膨張を示しており、川村ら⁵⁾の研究と同様にこ

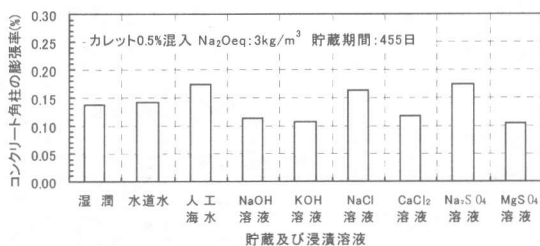


図-6 各種溶液に浸漬したカレット混入コンクリート角柱の貯蔵 455 日での膨張率

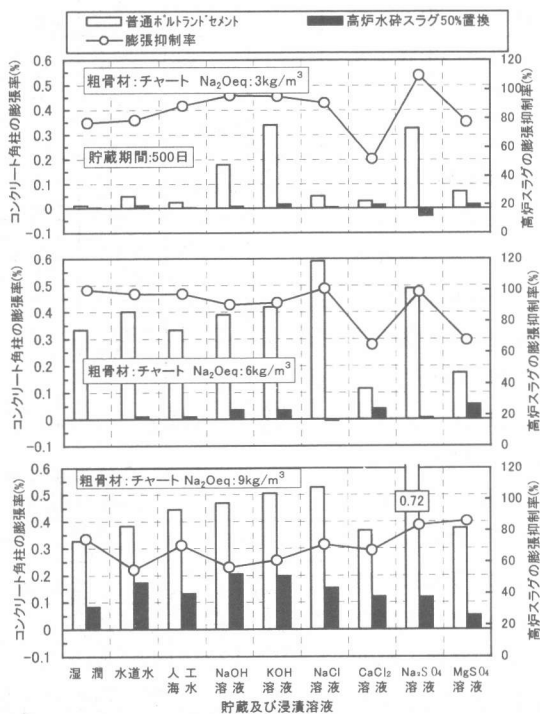


図-7 各種溶液に浸漬したチャート使用コンクリート角柱の高炉スラグによる膨張抑制効果

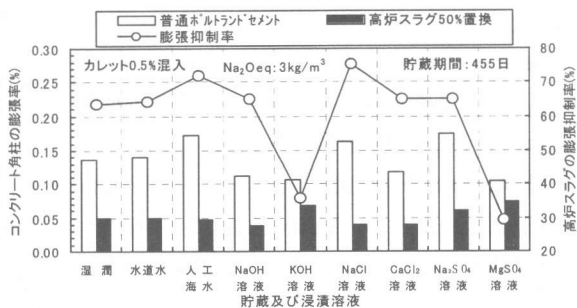


図-8 各種溶液に浸漬したカレット混入コンクリート角柱の高炉スラグによる膨張抑制効果

の一部にはエトリンガイトの影響も含んでいると思われる。また MgSO₄ 溶液浸漬では、いずれの

アルカリ量でもスケ
ーリング状の表面剥
離をしており、他の
浸漬溶液のひび割れ
と形態が異っている
ことやX線回折の結果
などから、ASR より
も MgSO₄ 溶液によ
るエトリンガイトの
生成などの影響が大
きいと思われる。

4. まとめ

反応性骨材混入
コンクリート角柱供
試体を各種溶液に浸
漬貯蔵し、貯蔵 500
日までに得られた結
果をまとめると以下
のようである。

(1) チャートを使用
したコンクリートの
膨張は、アルカリ量
が低い場合 (3kg/m³)
は KOH 溶液, NaOH
溶液浸漬で膨張が著
しく、アルカリ量が

高い場合 (6kg/m³ および 9kg/m³) は Na₂SO₄ 溶液,
NaCl 溶液浸漬で膨張が著しい。

(2) 浸漬貯蔵した供試体の超音波伝播速度の低下
時期は、アルカリ量が高い場合では膨張の増加
時期よりも 40~50 日遅れて現れた。

(3) 高炉水砕スラグ粉末は、コンクリートにおい
ても外部から浸入する Na₂SO₄ 溶液, NaCl 溶液,
人工海水等に対して顕著な膨張抑制効果がある。

謝 辞

本研究の一部は、財団法人日東学術振興財団
(The Nitto Foundation) の助成金で行ったもの
である。ここに謝意を表します。

参考文献

1) 野田幹夫・小川 健・小柳 治・川村満紀：凍結防止

表-4 各種溶液に浸漬したコンクリート角柱供試体のひび割れ
および反応生成物の観察結果

貯蔵状態	観察項目	チャート使用コンクリートのひび割れ・生成物・膨張率 (貯蔵500日)						カレット混入コンクリートの ひび割れ・生成物・膨張率 (貯蔵450日)	
		普通ポルトランドセメント			高炉スラグ50%置換			普通ポルトラ ンドセメント	高炉スラグ 50%置換
		3	6	9	3	6	9	3	3
アルカリ量 (Na ₂ Oeq kg/m ³)		3	6	9	3	6	9	3	3
湿潤貯蔵	ひび割れ	-	*	*	-	-	-	*	-
	生成物	-	-	-	-	-	-	-	-
	膨張率(%)	0.011	0.335	0.327	0.003	0.000	0.083	0.136	0.049
水道水	ひび割れ	-	***	***	-	-	-	*	-
	生成物	-	■	■	-	-	-	■	-
	膨張率(%)	0.050	0.402	0.384	0.011	0.011	0.173	0.140	0.050
人工海水	ひび割れ	-	***	*	-	-	-	*	*
	生成物	-	■	■	-	-	-	■	■
	膨張率(%)	0.025	0.334	0.446	0.003	0.009	0.132	0.173	0.048
NaOH溶液	ひび割れ	*	*	***	-	-	-	-	*
	生成物	-	-	-	-	-	-	■	■
	膨張率(%)	0.180	0.390	0.470	0.007	0.037	0.204	0.112	0.039
KOH溶液	ひび割れ	*	-	***	-	-	*	-	-
	生成物	-	-	-	-	-	-	■	■
	膨張率(%)	0.341	0.419	0.505	0.017	0.035	0.197	0.106	0.068
NaCl溶液	ひび割れ	-	***	***	-	-	*	*	-
	生成物	-	■	■	-	-	-	-	-
	膨張率(%)	0.051	0.591	0.528	0.005	-0.005	0.153	0.163	0.040
CaCl ₂ 溶液	ひび割れ	-	*	***	-	-	-	*	*
	生成物	-	-	■	-	-	-	■	■
	膨張率(%)	0.030	0.116	0.367	0.014	0.041	0.120	0.117	0.041
Na ₂ SO ₄ 溶液	ひび割れ	-	*	*	-	-	-	*	*
	生成物	-	■	■	-	-	-	■	■
	膨張率(%)	0.328	0.488	0.721	-0.031	0.006	0.119	0.174	0.061
MgSO ₄ 溶液	ひび割れ	△	△	△	△	△	△	△	△
	生成物	-	-	-	-	-	-	■	-
	膨張率(%)	0.070	0.175	0.376	0.016	0.056	0.052	0.104	0.073

*: ひび割れ、■: 生成物、△: スケーリング状の表面剥離でひび割れを若干含む
・ひび割れ、生成物の程度: 多い>中>少ない=***、■■■■>*, ■■■>*, ■>*, ■

表-5 各種溶液に浸漬したチャート使用コンクリート角柱供試体
のX線回折結果(貯蔵 500 日)

供試体	同定物質 (回折角度2θ)	エトリンガイト、フリーデル氏塩、石こうのピーク高さ						
		湿潤	水道水	人工海水	NaOH	KOH	NaCl	CaCl ₂
チャート使用 コンクリート角柱 供試体	普通ポ ルトラン ドセメント	エトリンガイト (9.1)	-	9	-	-	-	14
	フリーデル氏塩 (11.2)	-	-	11	-	-	20	25
	石こう (11.7)	-	-	-	-	-	-	43
	高炉ス ラグ50% 置換	エトリンガイト (9.1)	-	11	-	-	-	11
Na ₂ Oeq 9kg/m ³	フリーデル氏塩 (11.2)	-	-	49	-	-	36	55
	石こう (11.7)	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-

・表中の数字は、バックグランドからの高さ(mm)を示す。
・試料には標準物質としてLiFを30%混入し回折ピークの高さ補正を行った。

剤散布環境下における ASR によるコンクリート構造
物の損傷状況調査, コンクリート工学, Vol.36,
No.9, pp.15-21, 1998.9

- 森野奎二・春名淳介: 数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割れ, コンクリート
工学年次論文集, Vol.13, No.1, pp.735-740,
1991.6
- 皿井剛典・岩月栄治・森野奎二: AAR コンクリート
供試体の膨張とひび割れの関係, 土木学会中部支部
研究発表会講演概要集, pp.773-774, 1997.3
- 岩月栄治・森野奎二: 各種溶液下におけるアルカリ
シリカ反応の膨張と抑制効果, 第 51 回セメント技
術大会講演概要旨, pp.372-373, 1997.5
- 川村満紀・竹内勝信・杉山彰徳: 外部から供給され
る NaCl がアルカリシリカ反応によるモルタルの膨
張に及ぼす影響のメカニズム, 土木学会論文集,
No.502, V-25, pp.93-102, 1994.11