

論文 アルカリシリカ反応における生成ゲルの特性評価

村上あい*¹・二村誠二*²・乾 義尚*³

要旨: アルカリシリカ反応 (ASR) において細孔溶液の化学組成を知ることは、そのメカニズムを理解する上で重要である。前報では、反応性鉱物の結晶性の違いによって、細孔溶液中のアルカリイオンの消費速度や時期に差違が見られ、ASRによる反応生成物の「量的要因」や「質的要因」は、明らかに異なるものとなり、このことが膨張の性状を左右していることを確認した。¹⁾ 本報では、生成ゲルの「量的要因」と「質的要因」を考慮した、ゲルの特性評価法を提案し、反応性鉱物の違いが両者に与える影響について述べる。

キーワード: 反応性鉱物, 細孔溶液, クリスタバライト, 潜晶質石英, 火山ガラス

1. はじめに

筆者らは、反応性鉱物としてクリスタバライトと潜晶質石英を多く含有する骨材を用い、モルタル中のアルカリや水分が移動しない様にした供試体の物理的挙動と細孔溶液の化学組成の変化を継続的に検討した。¹⁾ その結果、強いアルカリ環境が保たれることにより、外部からの水分の供給がない場合でも、非常に大きく膨張することを示した。また、反応性鉱物の結晶性の違いによって、細孔溶液中のアルカリイオンの消費速度や、時期に差違が見られ、ASRによる反応生成物の「量的要因」や「質的要因」は、明らかに異なるものとなった。そして、このことが膨張の性状を左右していることを確認した。

本報ではさらに、反応性鉱物として火山ガラスを多く含む骨材を検討に加え、同様の考察を行った結果をまとめ、これらの鉱物によって生成されるゲルの「量的要因」と「質的要因」を考慮した、ゲルの特性について評価しようとするものである。

2. 実験計画

2.1 実験概要

反応生成物の「量的要因」に違いが生じる背景には、ASRにおける化学反応過程において、骨材中のシリカ鉱物に働きかけるアルカリの濃度が大きく寄与することから、セメントのアルカリを含む Na_2O 等価量が、 $0.6 \cdot 1.2 \cdot 1.8 \cdot 2.4$ %となるように、練り混ぜ水に水酸化ナトリウムを添加した。また、反応生成物の「質的要因」の違いは、モルタルバーからアルカリが溶出していく環境変化のある養生状態では判断しにくい。ため、供試体を完全に封緘することによって外部からの水分の供給を阻止した(以下、封緘養生)。さらに、生成されるアルカリシリカゲルの性質を比較検討する目的で、骨材を混入しない(すなわちセメントペースト)供試体を作製し、モルタルバーと同様の養生と測定を行った。

2.2 使用骨材

使用した有害反応性骨材の品質と、JIS A 5308の化学法・モルタルバー法による試験結果を表-1に示す。

2.3 供試体の作製

供試体は、JIS A 5308 モルタルバー法に準じて作製した。封緘養生の膨張量測定用供試体については、熱硬化性塩化ビニルチューブにて封緘

*1 箕面市役所

工修 (正会員)

*2 大阪工業大学講師

工学部建築学科, 工修 (正会員)

*3 大和ハウス工業 (株)

工修 (正会員)

表－１ 使用骨材の品質とJIS化学法・モルタルバー法による試験結果

記号	岩石の種類	表乾比重	吸水率 (%)	主な反応性鉱物	化学法			モルタルバー法
					Sc	Rc	Sc/Rc	膨張率 (%)
T S	輝石安山岩	2.54	2.17	クリストバライト	640	207	3.09	0.207
Y R	チャート	2.63	0.52	潜晶質石英	401	92	4.36	0.155
N J	熔結凝灰岩	2.63	1.18	火山ガラス	42	57	0.74	0.021

表－２ 使用材料

セメント	普通ポルトランドセメント (Na ₂ O 等価量：0.6%)
骨材	表－１に示す骨材（３種類）
水	蒸留水
添加アルカリ	水酸化ナトリウム（無水） JIS K 8576 特級試薬

し、細孔溶液抽出用については、ポリプロピレンカップに封入して、モルタルバー法と同一条件で保存した。使用材料を表－２に示す。

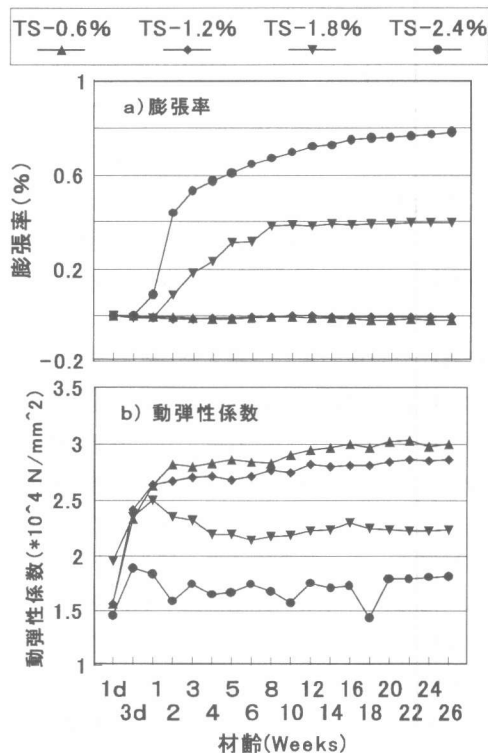
2. 4 細孔溶液の抽出とイオン濃度分析

所定の材齢で、膨張率などの物理試験を行うとともに、細孔溶液抽出装置を用いて500～600 N/mm² 前後の加圧抽出によって細孔溶液を抽出した。抽出した細孔溶液は、直ちに pore size 45 μm のフィルターを用いて濾過し、1/20mol/l の HCl で100倍に希釈した。この希釈溶液を用いて、OH⁻濃度を中和滴定によって測定するとともに、Na⁺・K⁺・Ca²⁺・Si⁴⁺・S²⁻の各濃度を I C P（高周波プラズマ発光分光分析装置）によって測定した。

3. 実験結果とその考察

図－１に、T Sの封緘養生を行った供試体の膨張率と動弾性係数の測定例を示す。

今回用いたセメント中の Na₂O 等価量は0.6%であり、NaOH を添加することで1.2%にすると、その影響はかなり大きくなるが、一連のアルカリ濃度における実験のうち、Na₂O 等価量0.6%と1.2%では、ほとんど膨脹を示していないので、



図－１ 膨張率a)と動弾性係数b)の測定例(TS・封緘)

反応性鉱物のキャラクターを評価する上において、いくつかの問題がある。このことから、本研究の目的を考えると、高濃度のアルカリを添加したものの方が、反応性鉱物による生成ゲルの違いを明らかにできると思われる。

従って、ここでは Na₂O 等価量1.8%と2.4%について検討することとした。

A S Rに関与すると思われる、OH⁻・Na⁺・K⁺・Si⁴⁺の濃度の経時変化を、各々の膨張率と共に図－２ a)TS, b)YR, c)NJ に示す。

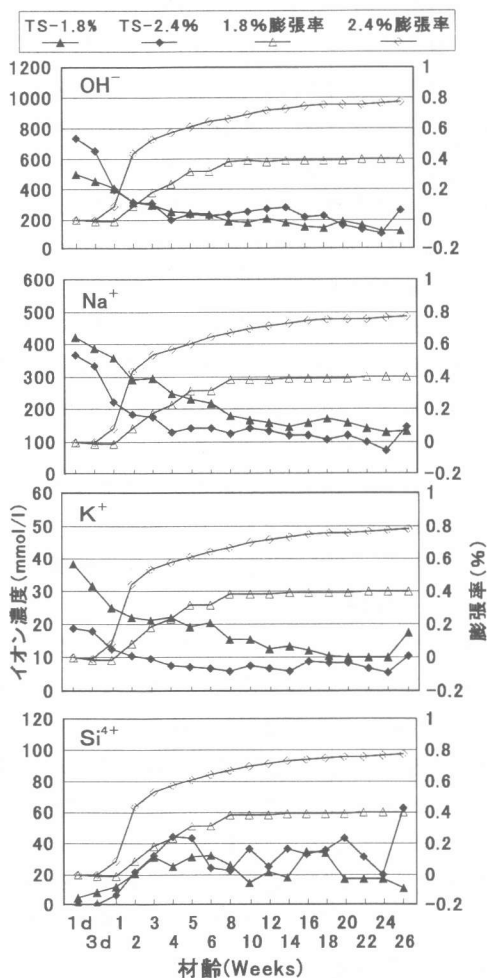


図-2 a) 膨張率とイオン濃度の経時変化(TS)

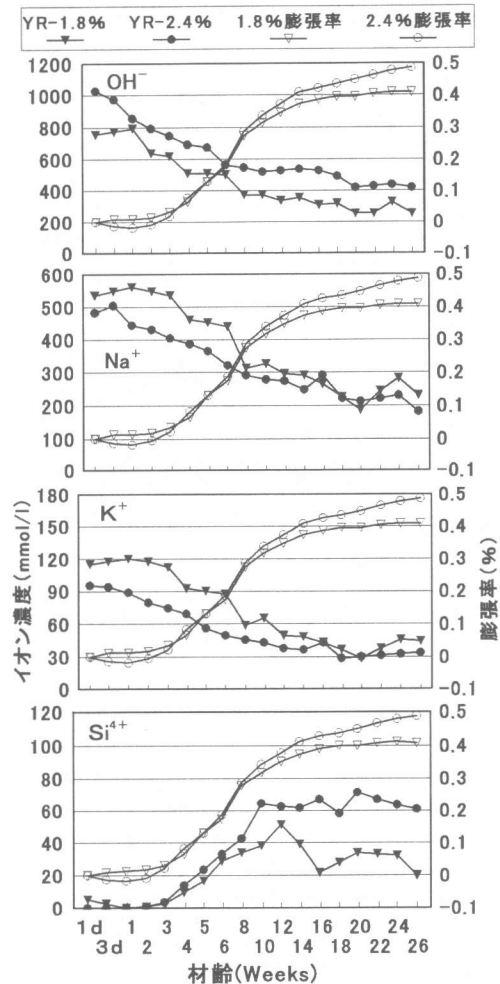


図-2 b) 膨張率とイオン濃度の経時変化(YR)

3.1 膨張と細孔溶液中のイオン濃度の特徴 (1)TSについて

反応性鉱物としてクリストバライトに代表されるTSは、いずれの Na_2O 等価量の場合も、 OH^- や Na^+ ・ K^+ の濃度減少とモルタルパーの膨張率との間には明確な関係が見られ、膨張の進行とともに Si^{4+} は膨張量に応じた濃度増加を示すようである。

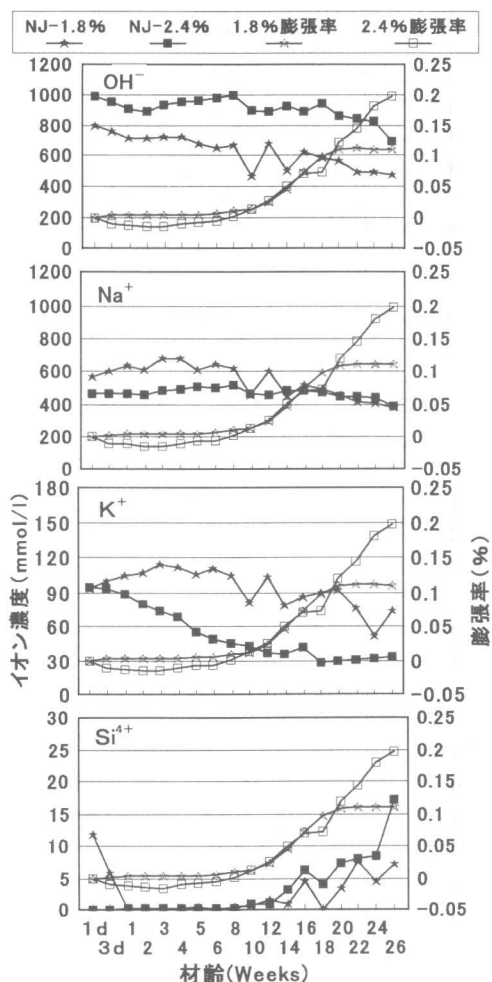
Na_2O 等価量2.4%の場合には、材齢2週までに極めて激しい膨張を示したが、1.8%は、2.4%に比べればやや緩やかに膨張し、いずれもその後、僅かな膨張を続けた。すなわち、高アルカリ環境下では、「化学反応」過程に続く「吸水膨

潤」過程が、かなり早い段階から進行し、長期間にわたってASRによる膨張が継続されていることを示している。

これらのことは、3.2.2で述べるように、反応性鉱物として結晶性に乏しいシリカ鉱物であるクリストバライトが、強いアルカリ環境の下で、剛性・吸水膨潤性ともに極めて強いアルカリシリカゲルを多量に生成したことを裏付けるものといえる。

(2)YRについて

ほぼ100%が潜晶質石英で構成されるYRの場合には、クリストバライトと比較すると、やや緩やかな OH^- や Na^+ ・ K^+ の濃度減少が見られた。



図一2 c) 膨張率とイオン濃度の経時変化(NJ)

また、 Si^{4+} は、膨張率が大きくなると共に濃度を増していることから、生成されたアルカリシリカゲルは、吸水膨潤に伴ってゾル化していることをうかがわせた。

潜晶質石英は、クリストバライトに比較するとかなり結晶性が良いので、細孔溶液中のアルカリイオンを徐々に消費して、緩やかに「化学反応」過程が進行したといえる。 Na_2O 等価量1.8%と2.4%では、それ程膨張率の違いが現れなかったが、 Si^{4+} の溶出量は2.4%の方がかなり高濃度であった。なお、YRのアルカリ反応性鉱物は潜晶質石英であるが、JIS化学法におけるScは401と大きな値を示すことから、潜

晶質石英としては極めて反応性の高いものであると推測できる。YRは活発に「化学反応」し、急激にゲルを生成するが、一方で、骨材の吸水率は小さいことから、骨材内部へ「化学反応」が進行するのは緩やかであったと考えられ、このように生成されたゲルの「質的要因」は、ややゾル化しやすいものであったと推測される。

(3)NJについて

NJに含有される斑晶石英の大型のものは、融食を受けており、2～3mmの小型のものは破片形である。また、石基にはかなりの火山ガラスを含有する。前者は、アルカリ反応性に対しては寄与していないと思われるが、後者はアルカリに敏感に反応すると言われている。

このため、本論で検討する Na_2O 等価量1.8%や2.4%の様な、強いアルカリ環境下においては、材齢1日以降、 OH^- 濃度はやや低下していることから、非常にゆっくりとはあるが「化学反応」過程が進行し、細孔内のキャピラリー水を吸水することにより、およそ8週以降に、0.2%程度の膨張を示すことになったものと思われる。これとほぼ同時に、 OH^- や Na^+ ・ K^+ の減少と Si^{4+} の濃度増加が認められるが、クリストバライトや潜晶質石英と比較すれば、極めて小さな範囲での変化である。

また、 Si^{4+} の濃度は、いずれの骨材も膨張曲線とかなり類似した曲線を示すことから、生成されたゲルには、一部に $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ゲルも含まれるが、大半が $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ゲルであろうと考えられる。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ゲルの生成と吸水膨潤に伴うゾル化による Si^{4+} の溶出とは、かなり明確な関係があるとした既往の研究²⁾を裏付けるものといえそうである。

3. 2 アルカリシリカゲルの量的・質的要因

3. 2. 1 生成ゲルの「量的要因」について

反応性の極めて強い非晶質シリカやシリカガラスのASR反応モデルに関するGlasserやFiggらの研究^{3), 4)}によると、その構造中に多くの空隙を含んで表面層にシラノール基を形成している場合、これが OH^- によって水分子を遊離

する形で反応して中和される。さらに、負電荷を帯びたシロキサン基に対し、 Na^+ や K^+ が平衡を保つ形で切断し、アルカリシリケートのポリマーを生成するとしている。

ところで、図-2によると、反応性鉱物の種類によって、その膨張性状とイオン濃度の経時変化はかなり特徴的に関係づけられたことから、これらの関係を用いて生成ゲルの「量的要因」や「質的要因」を示す何らかの指標が求められそうである。

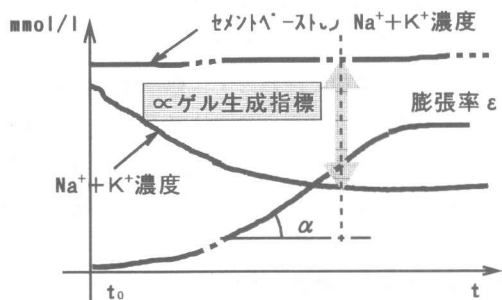
反応によって生成されるゲルの量は、先に述べたASR反応モデルから、消費されたアルカリイオン量で推定できと思われる。

今回の実験の結果、 Si^{4+} の溶出は、膨張量の増加とほぼ比例関係にあること、膨張変化の低下に伴ってアルカリの減少も小さくなっていることから、「化学反応」過程と「吸水膨潤」過程は連続的に発生し、「化学反応」過程の大半が終了する時点で、すなわちアルカリ濃度減少の変化が落ち着くのに伴って、膨張変化も緩やかに落ち着くようである。

このような関係から、膨張変化が緩やかになる時点のアルカリイオン(Na^+ や K^+)のペースト供試体との差を「ゲル生成指標」として求めると、表-3のようになる。既往の研究⁵⁾によれば、各骨材のASRに直接関与する反応性シリカ量は、TS:8.21%、YR:10.96%、NJ:0.90%と求められている。しかしながら、これらの数値の大小と膨張性状とは一致しないことから、生成されたゲルの吸水膨潤性についても検討する必要があるといえる。

3.2.2 生成ゲルの「質的要因」について

- 生成ゲルの「質的要因」としてのゲル剛性を評価するために、先に求めた「ゲル生成指標」を用いて、以下のように仮定する。すなわち、
- ①アルカリシリカゲルの生成と、吸水膨潤とは連続的に進行し、アルカリの消費が落ち着く時点で、すなわち、ゲル生成がほぼ終了する時点で、「化学反応」過程は終了する。
 - ②アルカリシリカゲルの生成と吸水膨潤によっ



$$\tan \alpha / \text{ゲル生成指標} \propto \text{ゲル剛性指標} \quad \text{式 1)}$$

図-3 反応生成ゲルの量的・質的要因概念図

表-3 アルカリシリカゲルの生成量指標

指標 供試体	Na ⁺ +K ⁺ (mmol)		ゲル生成指標 (mmol)
	ペースト	モルタル	
TS1.8%	604	385	219
YR1.8%	582	373	209
NJ1.8%	621	579	42
TS2.4%	670	196	474
YR2.4%	710	370	340
NJ2.4%	637	520	117

表-4 アルカリシリカゲルの剛性指標

指標 供試体	膨張率 (%)	期間 (Weeks)	ゲル剛性指標 *10 ⁻³ (mmol)
TS1.8%	0.326	4	0.372
YR1.8%	0.210	4	0.251
NJ1.8%	0.090	8	0.268
TS2.4%	0.352	1	0.743
YR2.4%	0.165	3	0.162
NJ2.4%	0.120	10	0.103

てもたらされる膨張が、もっとも急激に変化する範囲の週当たりの膨張率を $\tan \alpha$ として、表-3により求めた「ゲル生成指標」で除した値を「ゲル剛性指標」とする(式1, 表-4)。この仮定に基づく生成ゲルの「量的要因」と「質的要因」に関する概念図を図-3に示す。

(1) クリストバライト系について

クリストバライト系であるTSでは、いずれの Na_2O 等価量に関わらず、他の2種の骨材に比べてゲルの生成量、剛性ともに非常に大きな値を示している。TSで生成されるゲルは、吸水膨潤性も強い高アルカリシリカゲルであると推測される。

(2) 潜晶質石英系について

YRは、チャートに分類され、その結晶性はクリストバライトに比較して極めて良好であり、岩石自体の吸水率も小さい。 Na_2O 等価量2.4%のような高アルカリ環境の下で、YRのように潜晶質石英の含有率が高い時には、アルカリが骨材表面から内部へそれほど浸透していかず、「化学反応」が骨材表層付近で活発に進行することによって「質的要因」としてはやわらかいアルカリシリカゲルが生成されたものと思われる。そして、骨材表層付近で生成されたアルカリシリカゲルは、吸水膨潤に伴ってゾル化し、多量の Si^{4+} を溶出したものと推測される。

(3) 火山ガラス系について

火山ガラスのアルカリ反応性は、一般的に激しいといわれており、アルカリ反応性によって膨張する原因鉱物としては、クリストバライトとほぼ同様とされている。NJは、石基の中に流理状の火山ガラスを持つにもかかわらず、いずれの Na_2O 等価量においても、TSと比べると、ゲルの剛性指標は非常に小さな値であった。NJは、火山ガラスの含有率がそれ程高くないので、材齢8週を越えて膨張し始めたことから、強いアルカリによって生成されたアルカリシリカゲルは、あまり大きな剛性や吸水膨潤性を持たないものと考えられる。

以上のように、ゲル生成指標・ゲル剛性指標を用いることで、アルカリ反応性鉱物のキャラクターをある程度は知ることができると言える。

4. 結論

反応性鉱物の異なる3種類の骨材を用いて、 Na_2O 等価量の異なるモルタルバーを作製し、

外部からの水分の供給を阻止した状態で、膨張性状と細孔溶液の化学組成の変化を比較した。

その結果は以下のものであった。すなわち、

1) 今回の実験では、 Si^{4+} の溶出は膨張量の増加とほぼ比例関係にあり、膨張率が小さくなるとアルカリ濃度の変化も小さくなることから、「化学反応」過程と「吸水膨潤」過程は連続的に発生するといえる。つまり、アルカリシリカゲルの生成と、吸水膨潤とは連続的に進行し、アルカリの消費が落ち着く時点、すなわち、ゲルの生成が終了する点で、「化学反応」過程の大半は終了すると考えられる。

2) 「ゲル生成指標」は、消費されたアルカリイオン量で推定できると言える。すなわち、膨張の変化が緩やかになる時点の、モルタル供試体とペースト供試体とのアルカリイオン濃度の差で求められる。

3) 「ゲル剛性指標」は、アルカリシリカゲルの生成と吸水膨潤によってもたらされる膨張が、もともと急激に変化する期間の過当たりの膨張率を「ゲル生成指標」で除した値で示すことができる。

4) ゲル生成指標・ゲル剛性指標を用いることで、アルカリ反応性鉱物のキャラクターをある程度は知ることができる。

【参考文献】

- 1) 村上あい、二村誠二、乾 義尚：コンクリート工学年次論文報告集、20-2、pp. 937-942 1998
- 2) 二村誠二、福島正人：コンクリート工学年次論文報告集、11-1、pp. 99-104 1989
- 3) Glasser, L. S. D and Kataoka, N. : The chemistry of aggregate reactions. Proceedings of the 5th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Cape Town, S252/23, 1981
- 4) Figg, J. : An attempt to provide an explanation for engineers of the expansive reaction between alkalis and siliceous aggregate in concrete. Proceedings of the 6th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Copenhagen, pp. 137-143, 1983
- 5) 村上あい、二村誠二、乾 義尚：日本建築学会学術講演稿概集、PP. 635-636, 1996. 9
- 6) 乾 義尚、二村誠二、村上あい：コンクリート工学年次論文報告集、19-1、pp. 919-924. 1997
- 7) T. C. Powers, H. H. Steinour : An Interpretation of the Alkali-Aggregate Reaction, Part. 1-Part. 2, ACI. Feb. 1955, April. 1955.