

論文 各種試験環境下におけるモルタルの ASR 膨張特性

黒田 保^{*1}, 小谷憲司^{*2}, 高見新一^{*3}, 西林新蔵^{*4}

要旨: 環境温度がモルタルの ASR 膨張に与える影響を把握するために, 1mol/l の NaOH 溶液に浸漬したモルタルをそれぞれ 20~80℃の温度下で保存し, ASR 膨張と保存温度との関係について検討を行った。その結果, 本研究の範囲内では, 保存温度の上昇とともに ASR 膨張は大きくなり, また, 膨張率の自然対数と保存温度 (絶対温度) の逆数との間には, 負の直線関係があることが確認された。さらに, 乾燥処理後に 1mol/l の NaOH 溶液に浸漬したモルタルをオートクレーブ処理することによって, 80℃で保存した場合よりも ASR の促進の度合いが大きくなることが明らかとなった。

キーワード: ASR, 膨張率, NaOH 溶液, 保存温度, オートクレーブ

1. はじめに

アルカリシリカ反応 (以下, ASR と称す) によってコンクリート構造物にひび割れが発生し, その構造物が一度劣化し始めると, ASR を完全に停止させて構造物の劣化をくい止めることは非常に困難である。したがって, コンクリート構造物に ASR を生じさせないように対策を講じることは非常に重要である。ASR は, 骨材中に含まれるアルカリ反応性の鉱物とコンクリート細孔溶液中のアルカリとの反応である¹⁾から, アルカリと反応して膨張性のアルカリシリカゲルを生成するような骨材かどうかをあらかじめ判定して, 「無害でない」と判定された場合にはその使用を避けるか, あるいはやむを得ず使用する場合には, 適切な ASR 抑制対策を講じなければならない。いずれにせよ, 使用する骨材が ASR を生じ, コンクリート構造物に有害な膨張を生じさせるか否かを判定しておくことは非常に重要なことである。

一方, ASR は非常にゆっくりと進行し, コンクリートに膨張ひび割れが生じるのは, かなりの時間が経過してからである。したがって, 骨

材のアルカリ反応性を短期間で評価するためには, 適切な促進試験によって ASR を促進させる必要がある。

ASR を促進する方法としては, 環境温度を高くすること, アルカリを供給して高アルカリの環境下とすること, 湿度を高く保つこと等があげられる。その中でも環境温度が ASR に与える影響は大きい。

そこで, 本研究では, ASR の促進環境の中でも特に, 保存温度がモルタル供試体の ASR による膨張に与える影響について検討を行う。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本実験に使用したセメントは全アルカリ量 0.58% (Na₂O eq.) の普通ポルトランドセメントである。また, 骨材には JIS A 1145 (化学法) および JIS A 1146 (モルタルバー法) で「無害でない」と判定された反応性骨材 (岩石名: 輝石安山岩, 反応性鉱物名: クリストバライト, Sc=192 m mol/l, Rc=118 m mol/l) を使用した。モルタル供試体を浸漬するアルカリ溶液には濃

*1 鳥取大学助手 工学部土木工学科 工修 (正会員)

*2 (株)中研コンサルタント 工修

*3 大阪産業大学助手 工学部土木工学科 (正会員)

*4 (株)中研コンサルタント 顧問 工博 (正会員)

度 1mol/l (M) の水酸化ナトリウム溶液（以下、1M NaOH 溶液と称す）を使用した。

2.2 実験条件

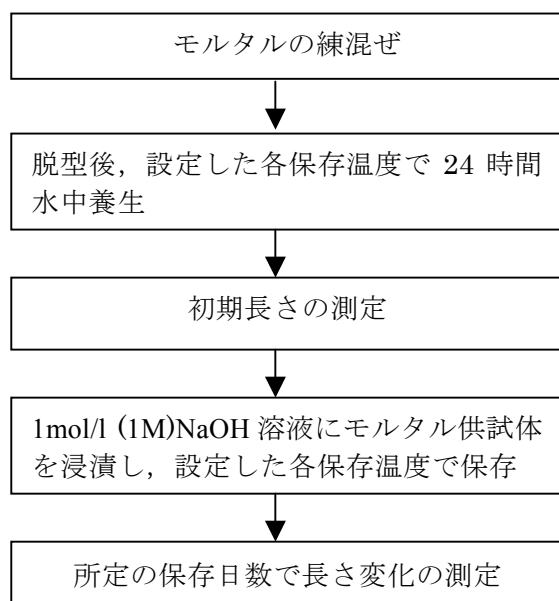
実験条件を表－1 および表－2 に示す。本実験では、モルタル供試体のアルカリシリカ反応（以下、ASR と称す）を促進する方法として、モルタル供試体を 1M NaOH 溶液に浸漬して 20～80℃の所定の温度で保存する方法（以下、NaOH

表－1 実験条件（NaOH 溶液浸漬試験）

モルタルの配合	W/C	0.5
	S/C	2.25
NaOH 溶液濃度 (mol/l)		1
保存温度 (℃)		20, 40, 60, 80
供試体寸法 (mm)		40×40×160

表－2 実験条件（オートクレーブ試験）

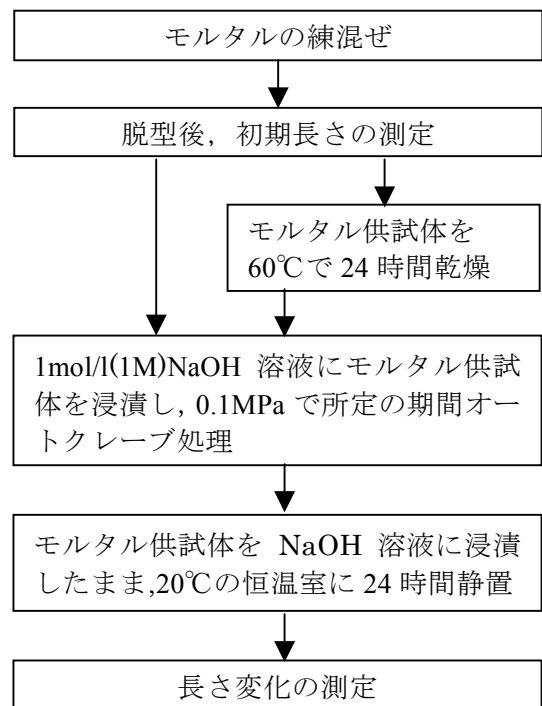
モルタルの配合	W/C	0.5
	S/C	2.25
NaOH 溶液濃度 (mol/l)		1
処理圧力 (MPa)		0.1
処理時間 (h)		24, 48, 72
供試体寸法 (mm)		40×40×160



図－1 実験方法（NaOH 溶液浸漬試験）

溶液浸漬試験と称す）と、オートクレーブ（処理圧力は 0.1MPa）による方法（以下、オートクレーブ試験と称す）を行った。モルタルの配合は、水セメント比（W/C）を 0.50，砂セメント比（S/C）を 2.25 と一定とした。使用する骨材の粒度は、JIS A 1146（モルタルバー法）に規定されている粒度となるように調整を行った。モルタル供試体は、寸法 40×40×160 mm の角柱供試体とした。モルタルの配合、骨材粒度および供試体寸法は、NaOH 溶液浸漬試験およびオートクレーブ試験のいずれの試験においても同じとした。

図－1 および図－2 は各試験の手順をフローチャートで示したものである。まず、図－1 の NaOH 溶液浸漬試験では、モルタルを練り混ぜてから 24 時間後に脱型し、モルタル供試体を設定した保存温度で 24 時間水中養生を行う。水中養生が終了したら、直ちにモルタル供試体の初期長さを測定する。続いて、1M NaOH 溶液にモルタル供試体を浸漬し、設定した温度で保存して、所定の保存期間でモルタル供試体の長さ変化を測定し、膨張率を算出する。



図－2 実験方法（オートクレーブ試験）

次に、図-2 に示すオートクレーブ試験においては、モルタルを練り混ぜてから 24 時間後に脱型し、モルタル供試体の初期長さを測定する。続いて、モルタル供試体を 1M NaOH 溶液に浸漬し、それを 0.1MPa の圧力に設定したオートクレーブ装置内で所定の時間（24、48 および 72 時間）オートクレーブ処理を行う。またこの時、オートクレーブ処理を行う前に、モルタル供試体中に NaOH 溶液を浸透しやすくするために、初期長さ測定後に 60℃で 24 時間乾燥させたモルタル供試体に関してもオートクレーブ試験を行った。オートクレーブ処理終了後、モルタル供試体を NaOH 溶液に浸漬したまま 20℃の恒温槽に 24 時間静置した後、モルタル供試体の長さ変化を測定し、その膨張率を算出した。

3. 実験結果と考察

3.1 1M NaOH 溶液に浸漬したモルタルの ASR 膨張に与える保存温度の影響

図-3 にモルタル供試体の JIS A 1146 (モルタルバー法) による試験結果と、1M NaOH 溶液に浸漬して 40℃の一定温度下で保存したモルタル供試体の膨張率の経時変化を示す。保存温度は、両試験とも 40℃で同一である。試験開始後 100 日程度までは、両者の試験におけるモルタル供試体の ASR による膨張（以下、ASR 膨張と称す）はほぼ同程度の値を示し、100 日以降では、モルタルバー法によって得られた膨張率と比較して、1M NaOH 溶液に浸漬したモルタル供試体の膨張率の方がやや大きくなっている。

図-4 に 1M NaOH 溶液に浸漬し、20℃、40℃、60℃および 80℃の各温度下で保存したモルタル供試体の膨張率の経時変化を示す。20℃で保存したモルタル供試体は、試験開始から 234 日後においても膨張率が 0.04%と小さい。一方、40℃で保存したモルタル供試体の膨張率は試験開始後 150 日で 0.22%，60℃で保存したモルタル供試体の膨張率は、試験開始後 56 日で 0.37%，80℃で保存したモルタル供試体の膨張率は、試験開始後 28 日で 0.76%となっている。1M NaOH 溶液に浸漬した供試体に関しては、保存

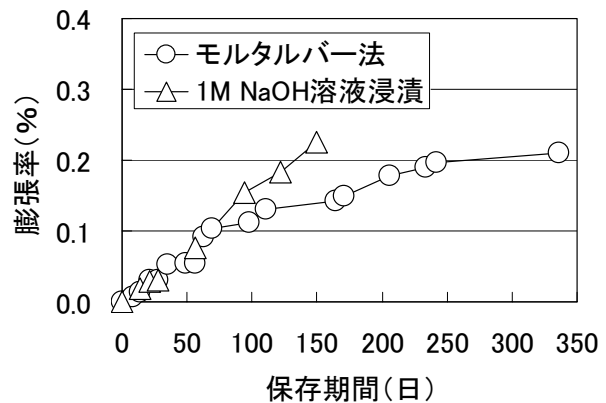


図-3 膨張率の経時変化

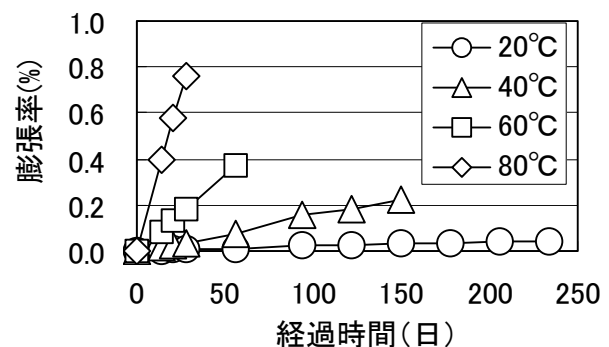


図-4 膨張率の経時変化

する温度が高いほど ASR 膨張は大きくなることがわかる。化学反応の反応速度は温度の上昇とともに速くなる。従って、ASR は化学反応であり、環境温度が高いほど反応速度が速くなり、その結果、早期にアルカリシリカゲルが多量に生成されて、その膨張圧により早い時期から大きな膨張を示したと考えられる。ここで、保存温度を 40℃としたモルタル供試体の試験開始後 150 日における膨張が、60℃および 80℃で保存したモルタル供試体の場合には試験開始後何日で得られるかを算定してみる。60℃および 80℃で保存したモルタル供試体は、それぞれ試験開始後 56 日および 28 日までは 1M NaOH 溶液に保存した期間の増加とともに膨張率が直線的に増加していることから、膨張率 (Ex) と保存期間 (t) との関係を直線近似すると以下のようになる。

60℃保存の場合、

$$Ex = 6.52 \times 10^{-3} t \quad (r=0.9989) \quad (1)$$

80℃保存の場合

$$Ex = 27.48 \times 10^{-3} t \quad (r=0.9998) \quad (2)$$

ここに、 r は相関係数である。

60℃および 80℃の 1M NaOH 溶液に浸漬したモルタル供試体に対して、40℃で保存したモルタル供試体の試験開始後 150 日における膨張率 0.23%と同じ膨張率が得られる保存期間を式(1)および(2)より計算すると、保存温度を 60℃とした場合には 35.3 日、保存温度を 80℃とした場合には 8.4 日となる。従って、40℃保存と比較すると、60℃で保存した場合には約 4.2 倍、80℃で保存した場合には、約 17.9 倍の速さで ASR が促進されていることがわかる。

図-5 に 1M NaOH 溶液における保存期間が 14, 21 および 28 日の時の膨張率と保存温度との関係を示す。図より、1M NaOH 溶液に浸漬した供試体の ASR 膨張は保存温度 60℃以上で急激に増大することがわかる。

以上のことから、高温環境下では ASR は温度の影響を大きく受けて、その反応が促進され、その結果、ASR 膨張が大きくなる。したがって、次に、モルタル供試体の保存温度と保存期間の積 ($D \cdot t$) すなわち積算温度と ASR 膨張との関係について検討を行う。図-6 は、1M NaOH 溶液に浸漬したモルタル供試体を 20℃、40℃、60℃および 80℃の各温度下で保存した場合の、モルタル供試体の膨張率と積算温度 ($D \cdot t$) との関係を示したものである。図より、積算温度が大きくなるほど ASR 膨張は大きくなっているが、同じ積算温度の値でも保存温度が異なればモルタル供試体の膨張率は異なっている。すなわ、積算温度によってモルタル供試体の膨張率が一意的に決まらないことがわかる。

ある温度領域において見かけの活性化エネルギーが定数であれば、化学反応の反応速度の自然対数と絶対温度の逆数とは負の直線関係となる (アレニウスプロット)²⁾。ASR によって生

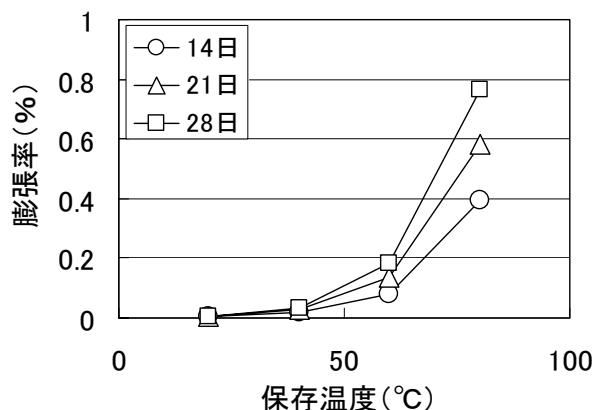


図-5 膨張率と保存温度との関係

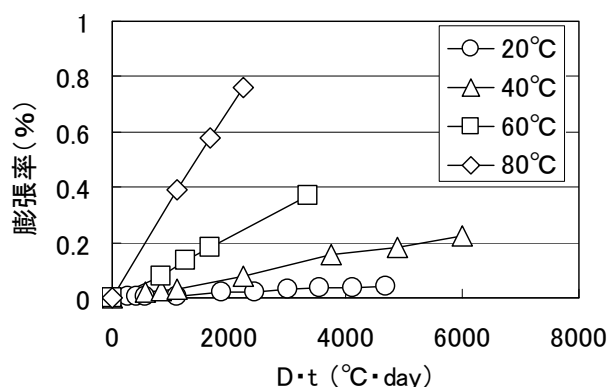


図-6 膨張率と積算温度 ($D \cdot t$) との関係

成されるアルカリシリカゲルの量は ASR の反応速度に比例して増大すると考えられる。しかし、アルカリシリカゲルの量が増大するのにもない ASR 膨張は増大するが、ASR 膨張はセメントペーストの強度やポロシティなどの硬化体の物性にも影響されるため、ASR の反応速度に比例して ASR 膨張が増大するとは限らず、膨張率の自然対数と絶対温度の逆数との関係が前述したような負の直線関係になるかどうかはわからない。そこで、その関係を確認するために、図-7 に、膨張率の自然対数 ($\ln Ex$) と保存温度 (絶対温度) の逆数 ($1/T$) との関係を示す。図より、14 日、21 日および 28 日のいずれの保存期間においても、膨張率の自然対数と保存温度の逆数との間には負の直線関係があることがわかる。ここで、保存期間 28 日における膨張率の自然対数と保存温度の逆数との関係式を求めると式(3)のようになる。

$$\ln Ex = -8.423 \times 10^3 (1/T) + 23.561 \quad (3)$$

$$(r=0.9992)$$

ここに、Ex は膨張率、T は保存温度（絶対温度）、r は相関係数である。

式(3)を書き換えると、式(4)となる。

$$Ex = 1.708 \times 10^{10} \times \text{Exp}[-8.423 \times 10^3 (1/T)] \quad (4)$$

ここで、膨張率が式(4)の関係に従うとして、保存温度が T から ΔT だけ変化した場合に膨張率が何倍になるかを計算すると、式(4)から式(5)が得られる。

$$m = \text{Exp}[8.423 \times 10^3 \{ \Delta T / (T(T + \Delta T)) \}] \quad (5)$$

今、式(5)の関係が他の保存期間においても成り立つと考えて、保存温度 20℃を基準として、保存温度 40℃、60℃および 80℃における m を式(5)から求めて、それを保存期間 (t) に乗じた $m \cdot t$ と膨張率(Ex)との関係を示すと図-8 のようになる。図より、いずれの保存温度においても $m \cdot t$ の値が同じであれば膨張率も同じ値となっていることがわかる。このことから、本実験の範囲内では、保存期間 28 日のデータから求めた式(5)が他の保存期間においても成り立ち、1M NaOH 溶液に浸漬したモルタル供試体の膨張率は $m \cdot t$ の値によって一意的に決まることがわかる。

3.2 オートクレーブ処理を行ったモルタルの ASR 膨張

図-9 に 1M NaOH 溶液に浸漬したモルタル供試体を、0.1MPa の処理圧力でオートクレーブ処理した場合の膨張率と処理時間との関係を示す。図より、オートクレーブの処理時間が 24 時間の場合には、オートクレーブ処理を行う前に乾燥処理を行わなかったモルタル供試体の膨張率は 0.03%で、乾燥処理を行ったモルタル供試体の膨張率は 0.05%となっており、乾燥処理の有無にかかわらずオートクレーブの処理時間

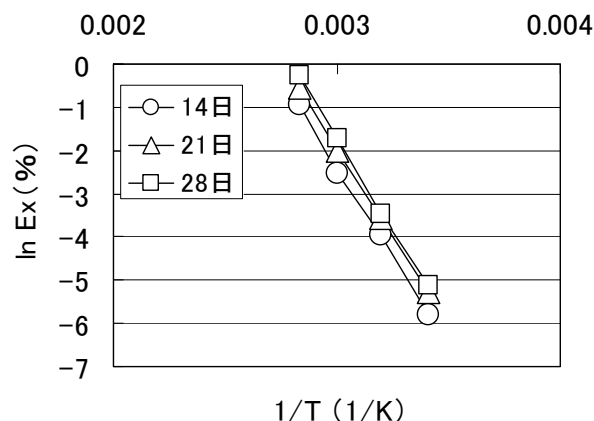


図-7 ln Exと1/Tとの関係

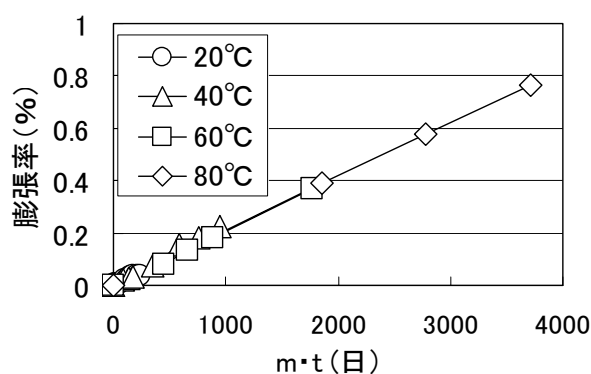


図-8 膨張率と $m \cdot t$ との関係

が 24 時間の場合にはそれらの膨張率は小さい。また、乾燥処理の有無にかかわらずオートクレーブ処理時間の増加とともに ASR 膨張は増加することがわかる。いずれのオートクレーブ処理時間においても、乾燥処理を行ったモルタル供試体の ASR 膨張は、乾燥処理を行わないモルタル供試体の ASR 膨張よりも大きい。これは、乾燥処理を行わなかったモルタル供試体と比較

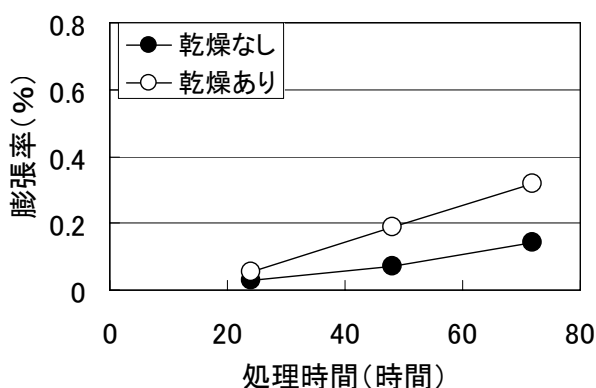


図-9 膨張率と処理時間との関係

して、乾燥処理を行ったモルタル供試体は NaOH 溶液を浸透しやすく、早い時期からモルタル供試体中の NaOH 濃度が上昇し ASR が促進されたためである。

次に、3.1 節でも行ったように、図-4 に示した 40℃の 1M NaOH 溶液中に保存したモルタル供試体の保存期間 150 日における膨張率とオートクレーブ処理を行ったモルタル供試体の膨張率とを比較する。乾燥処理を行ってからオートクレーブ処理を行ったモルタル供試体に関して、40℃の 1M NaOH 溶液中に保存したモルタル供試体の保存期間 150 日における膨張率 0.23% と同じ膨張率が得られる処理時間を図-9 から求めると 55.7 時間となる。このことから、0.1MPa でオートクレーブ処理を行うことによって、40℃で保存した場合よりも ASR が 64 倍の速さで促進されたことになり、前述した 80℃で保存したモルタル供試体と比較しても促進の度合いは大きいことがわかる。

また、オートクレーブ装置内が飽和温度に達しているとする、0.1MPa の圧力における飽和温度は約 120℃である³⁾。この温度を用いて、オートクレーブ処理を行ったモルタル供試体に関して式(5)から m を求め、膨張率と $m \cdot t$ との関係を図-8 の結果とともに示したものが図-10 である。図-10 より、オートクレーブ処理を行ったモルタル供試体に関しては、20℃～80℃の温度範囲で行った試験から得られた膨張率と $m \cdot t$ との関係とは異なることがわかる。これは、オートクレーブ試験における加圧環境下および 100℃を超える高温環境下において $\ln Ex$ と $1/T$ との関係が、20℃～80℃の範囲内で得られた図-7 の関係と異なったものになったからであると考えられるが、本研究の範囲内ではその理由を明らかにすることはできなかった。

4. まとめ

本研究では、1M の NaOH 溶液に浸漬したモルタル供試体を 20～80℃の温度下で保存して ASR 膨張の経時変化を測定し、保存温度がモルタル供試体の ASR 膨張に与える影響について

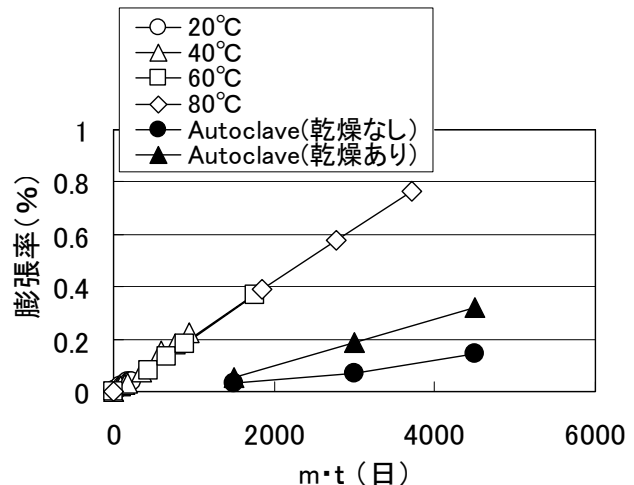


図-10 膨張率と $m \cdot t$ との関係

検討を行った。また、処理圧力を 0.1MPa に設定したオートクレーブ装置内に 1M NaOH 溶液に浸漬したモルタル供試体を設置して、保存温度を 100℃以上とした場合のモルタル供試体の ASR 膨張についても比較を行った。以下に、本研究の範囲内で得られた結果を列挙する。

- (1) 20～80℃の範囲内では温度の上昇とともに ASR による膨張は大きくなった。
- (2) 20～80℃の範囲内の保存温度下においては、ASR による膨張率の自然対数と保存温度（絶対温度）の逆数との間には、負の直線関係があることが確認された。
- (3) オートクレーブ処理前の供試体の乾燥処理の有無にかかわらず、オートクレーブ処理時間の増大とともにモルタル供試体の ASR 膨張は大きくなる。
- (4) 乾燥後にオートクレーブ処理を行った供試体に関しては、80℃で保存した供試体と比較しても、ASR の促進の度合いが大きい。

参考文献

- 1) 小柳 治ほか：コンクリート構造物のアルカリ骨材反応，理工学者，pp.16-38，1990
- 2) 鍵谷 勤：化学反応の速度論的研究法 上，化学同人，pp.11-34，1970
- 3) 谷下市松：工業熱力学 基礎編，裳華房，p.409，1960