アルカリ骨材反応に関する基礎的研究*

榎 場 重 正** 川 村 満 紀** 岡 田 光 芳***

Fundamental Study of Alkali-Aggregate Reaction

by

Shigemasa HASABA, Mitsunori KAWAMURA
(Faculty of Engineering, Kanazawa University, Kanazawa)
and Mitsuyoshi OKADA
(Onoda Cement Co., Ltd., Toyosu)

This study aims at revealing the effects of the particle size and content of reactive aggregates on the expansion of mortar bars. The reactive aggregates used were opaline amorphous silica from Kagoshima in Japan and powder of pyrex glass (borosilicate glass). They were mixed with the non-reactive aggregate of Toyoura standard sand and a normal portland cement with the equivalent percent Na_2O of 0.71 percent to make a series of mortar. The amount of the reactive aggregate was fixed to 10 percent of the total aggregate by weight for the mortar bars for testing the effect of particle size on the expansion, and it was varied from 5, 10, 20, 50, 70, to 100 percent for the mortar bars for examining the effect of reactive aggregate content on the expansion. The results obtained for the opaline silica are summarized as follows:

- (1) The mortar bars with the opaline aggregate show the maximum expansion at the particles size of 0.149-0.238 mm and 10 percent replacement.
- (2) The surface of the mortar specimens using the fine aggregate is uniformly covered by white fine powder. Some transparent exudation appears on the surface when the coarse reactive aggregates are used.
- (3) A scanning electron microscopic study shows that fibrous crystals are newly produced on the alkaline silica gel which covers the opaline aggregate during the storage of specimens. This fibrous crystals may be considered as a secondary reaction product.

(Received Mar. 19, 1977)

1 ま え が き

著者らは通常の高炉スラグに比べてシリカ分を多く含むフェロニッケルスラグをコンクリート用骨材として使用するにあたって、アルカリ骨材反応によるコンクリートの安定性の良否について検討すべきであることを指摘した¹⁾。その中で、フェロニッケルスラグを使用したモルタルバーの膨張量は骨材の化学成分が同一であっても、骨材の表面性状、結晶度および粒度がわずかに異なるだけで大きく変化することが明らかになった¹⁾。一方、最近、良質な骨材の入手が困難となり、アルカリ骨材反応を起すと考えられる骨材に出会う機会が多くなったこと、またセメント製造に関連して、大

気汚染防止などの面から、低アルカリのセメントの製造が困難となってきたこと等の理由により、諸外国において、アルカリ骨材反応に関する研究が盛んになっている。

アルカリ骨材反応のメカニズムは極めて複雑であり、不明な点が多く残されている。アルカリ骨材反応は一般に、セメント中のアルカリ成分と骨材中の無定形シリカとが反応し、膨張性のゲル（ケイ酸ナトリウム水和物）が生ずる反応といわれており、比較的硬い反応性骨材も、水酸イオンおよびアルカリイオンの作用を受けてゼラチン状となり、周囲から水分を吸収して膨張し、周囲に圧力を及ぼすと考えられている。しかし、生成物の組成も場所により異なり、膨張のメカニズムにも諸説があり、完全には解明されていないようである²⁾。

本論文においては、上述のフェロニッケルスラグに

* 原稿受理 昭和52年3月19日

** 正会員 金沢大学工学部 金沢市小立野

*** 小野田セメント(株) 東京都江東区豊洲

みられる膨張量のばらつきの問題に関連して、まず反応性骨材の粒度、混入率および結晶度とモルタルバーの膨張量との関係について実験的検討を加えた。

さらに、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡によってモルタル中の反応性骨材自体の変化および骨材周辺に生ずる膨張性ゲルの挙動を観察し、モルタルバーの膨張との関係について若干の考察を行った。

2 実験概要

2・1 使用材料

本実験において使用した反応性骨材はオパール質無定形シリカ（鹿児島県硫黄島産、表乾比重1.82、吸水率19.6%、含有鉱物：クリストバライト、石英）および市販のバイレックスガラス（ホーケイ酸ガラス）粉末であり、これらの化学成分は Table I に示すとおりである。またこれらオパールおよびバイレックスガラス試料の結晶度を変化させるために、約 1200℃の電気炉中で8時間焼成した後、水中（急冷）および炉中（徐冷）において冷却するという処理を行った。

Table I. Chemical compositions of the reactive aggregates used.

	Pyrex glass	Opaline silica
SiO ₂ (%)	79.38	95.61
B ₂ O ₃ (%)	11.64	—
Al ₂ O ₃ (%)	1.74	0.99
Fe ₂ O ₃ (%)	—	0.40
CaO (%)	—	0.01
MgO (%)	—	0.20
Na ₂ O (%)	1.81	—
K ₂ O (%)	0.05	—
Ig. Loss (%)	—	0.12

使用セメントはA社製普通ポルトランドセメントである。使用セメントの Na₂O 等価全アルカリ量 (Na₂O の重量百分率+0.658K₂O の重量百分率) は0.71%であり、通常のセメントの範囲内にある。

2・2 実験方法

2・2・1 使用骨材の潜在反応性試験およびモルタルバーの膨張試験 アルカリ骨材反応の可能性を判断する規格試験として、ASTM C-289「骨材の潜在反応性試験方法（化学法）」および 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）」がある。本実験においては、使用骨材の反応性を確認するために、原石を粉砕し、297 μm～149 μm の範囲の骨材を使用して、ASTM 規格に従って、アルカリ濃度減少および溶解シリカ量を求めた。バイレックスガラスは市販の粉末状のものを試験に供した。反応性骨材の粒度および混入率が膨張量に及ぼす影響

Table II. Size ranges of the reactive aggregates used.

Symbol	Size range of reactive aggregate (mm)
(1)	2.38 — 4.76
(2)	1.19 — 2.38
(3)	0.595 — 1.19
(4)	0.297 — 0.595
(5)	0.149 — 0.297
(6)	0.074 — 0.149
(7)	<0.074

に関する実験は上述の ASTM 規格に準じて行った。使用したオパールおよびバイレックスガラス骨材は Table II に示されるような各粒度範囲の試料を得るようにふるい分けられたものである。ただし、未処理バイレックスガラスの粒度範囲は Table II と多少異なり Fig.1 に示すとおりである。

反応性骨材の粒度が膨張量に及ぼす影響を調べるための実験においては、主骨材として豊浦標準砂を用い、標準砂の10%（重量百分率）を各粒度区分のオパールおよびバイレックスガラスによって置換した。また混入率と膨張量との関係についての実験においては、標準砂に対する置換率を5%、10%、20%、50%、75%および100%（重量百分率）と変化させ、水量は105 mm～120 mm のフロー値を得るように決定した。供試体は各々2本ずつ作製し、実験値はそれらの平均である。本実験において使用した蒸気槽は湿気が容器内全体にゆきわたり、槽内の湿度および温度が常にそれぞれ100%および37.8±1.7℃になるようにコントロールされている。

2・2・2 光学顕微鏡による観察 各種のモルタル供試体より薄片を作製し、骨材部分およびその周辺の観察を行った。またモルタル供試体をダイヤモンドカッターで切断した断片を所定期間中温度38℃、相対湿度100%の蒸気槽中に放置した後、切断面を実体顕微鏡によって観察することによってモルタル中の反応性骨材の挙動などについての検討を行った。

2・2・3 走査型電子顕微鏡による観察 2・2・2において述べたダイヤモンドカッターによる切断面を含むモルタル小片を室温において真空乾燥を行った後、金属製試料台の上ののせて、炭素および金により蒸着した。これら試験片の観察に使用した走査型電子顕微鏡は SAM-SX（島津社製）である。

3 実験結果と考察

3・1 化学法による骨材の潜在反応性の判定

本実験において使用した骨材の反応性の程度を化学法によって判定するために、実験値を ASTM C-289 の判定図にプロットした結果、オパールおよびバイレ

ックスガラス（焼成試料も含めて）ともに溶解シリカ量が多く、有害の範囲に入っていることが判明した。

3・2 骨材の粒度がモルタルバーの膨張量に及ぼす影響

Fig.1 に示すように、パイレックスガラスにおいては粒度区分(1) (0.297~0.420 mm) のものが最大の膨張量を示し、膨張量は4か月まではほぼ直線的に増加している。粒度区分(2) (0.177~0.297 mm), (3) (0.058

Fig. 1. Expansion vs. time for mortar bars produced with Pyrex glass aggregate.

Fig. 2. Expansion vs. time for mortar bars produced with opaline silica aggregate.

~0.125 mm) および(4) (0.044~0.058 mm) の膨張量は2か月まではゆるやかに増加し、その後はほぼ一定値を示す。(2)および(3)は3か月においては ASTM の有害判定基準の0.05%を超過しているが、6か月目では基準値の0.1%以下となっている。

オパール質無定形シリカにおいては、Fig.2 に示されるように、粒度区分(7) (0.074 mm 以下) の膨張量は他の粒度のものに比べて極めて小さい。粒子径の大きい(1) (2.38~4.76 mm), (2) (1.19~2.38 mm) および(3) (0.595~1.19 mm) はゆっくりと膨張し、2か月後においてもかなりの膨張量を示すが、比較的小さい骨材粒子を用いて作られたモルタルバー(4) (0.297~0.595 mm), (5) (0.149~0.297 mm) および(6) (0.074~0.149 mm) は早期に急激に膨張し、2か月後においては膨張量の増加はほとんどみられない。(1)および(2)の供試体表面に、3か月目の測定時において肉眼によってき裂を発見した。(4)の供試体には4か月目の測定時において大きなそりが生じていることがわかった。また、実体顕微鏡による観察によって(4)の供試体には表面に多くの微小き裂が存在することが判明した。(4)が4か月以後において異常な膨張を示しているのはそり発生のためであろう (Fig.2 参照)。粒度と膨張量の関係をより明確にするために、オパールの各保存期間における粒度と膨張量の関係を描くと、Fig.3 のようである。これらの図より明らかなように、オパール骨材については、粒度(1)および(7)は非常に小さい膨張しか示さず、中間の粒度(4)または(5)において最大となる。すなわち、全く同一の骨材を使用したモルタルバーの膨張については、使用骨材の粒子径が非常に大きいものまたは非常に小さいものは小さい膨張量しか示さず、中間のある粒度において極めて大きな膨張量を示すことがわかる。

Fig. 3. Expansion vs. size range of a reactive aggregate used.

3・3 オパール質無定形シリカ骨材の混入量が

モルタルバーの膨張量に及ぼす影響

各粒度区分のオパール質骨材の混入量がモルタルバーの膨張量に及ぼす影響を明らかにするため保存期間1か月において混入率（標準砂に対する置換重量百分率）と膨張量との関係を示すと Fig. 4 のようである。Fig. 4 より明らかなように、粒子の大きい粒度区分(1), (2), (3)および(4)においては、混入率が20%から100%までの範囲における膨張量は小さく、ほぼ一定であるが、混入率が10%において急に大きな値を示す。しかし、(5)は20%において膨張量はかなり大きく、50%以上の混入率において急に減少する。粒度区分(6)は20%以上の範囲においては、(7)よりやや大きい膨張量を示すにすぎないが、10%において、(1)~(5)と同程度の極めて大きい膨張量を示す点が(6)と(7)の間の大きな相違である。すなわち、74 μ 以下の細かい粒子の粒度区分(7)においては、膨張量は混入率にかかわらずほぼ一定値を示す。

Fig. 4. Relationships between content of reactive aggregate and expansion of mortar bars.

保存期間2か月において、各混入率ごとに粒度と膨張量との関係を示すと Fig. 5 のようである。混入率が10%および20%のときは、粒度区分(5)において膨張量は最大となり、とくに、混入率20%においては他の粒度に比べて(5)の膨張量が著しく大きい。Fig. 5 により明確に示されるように、混入率が50%以上に大きくなると、膨張量は急に減少し、いずれの粒度区分においても極端に大きな膨張を示すことはない。このように、

Fig. 5. Expansion vs. size range of a reactive aggregate used.

モルタルバー膨張量は反応性骨材の粒度だけでなく、混入率にも大きく依存することがわかる。本実験で使った骨材については混入率10%において膨張量は著しく大きくなる。

3・4 熱処理を加えた骨材を使用したモルタルバーの膨張

熱処理をした各粒度のオパールおよびバイレックスガラス骨材（2・1参照）を使用したモルタルバーの3か月における膨張量は Fig. 6 および 7 に示すとおりである。これらの図より、熱処理を受けた骨材を使用したモルタルバーは未処理のものよりもはるかに小さい膨張量しか示さないことがわかる。熱処理を加えた骨材のX線回折図のクリストバライトの 4.07 Å における回折ピークの高さが未処理骨材よりも20%程度増大していることから判断して、オパール骨材は熱処理を受けることによってより安定な結晶構造に変化していることは明らかである。このように反応性骨材の結晶構造が多少変化するだけでも、それが膨張量に及ぼす影響は極めて大きいようである。

3・5 モルタルバー供試体の表面状況の観察

オパール質無定形シリカを使用したモルタルバー供試体の表面を肉眼および実体顕微鏡によって観察すると、各粒度区分の供試体はき裂の発生状況および表面上の浸出物の濃淡模様においてそれぞれ特徴的な様相を呈していることがわかる (Fig. 8)。Fig. 8 より、粒子の粗い(1), (2)においては、全面にわたって乳白色の

Fig. 6. A comparison of the expansion of mortar bars by using calcined and raw opaline silica aggregates.

Fig. 7. A comparison of the expansion of mortar bars by using calcined and raw Pyrex glass aggregates.

透明感のある浸出物が現れている。(3),(4)においては透明感のある浸出物は少くなっており、さらに、(5),(6),(7)と次第に粒子が小さくなるに従って、浸出物は細かい白粉状となる。

3・6 モルタル中における反応性骨材の挙動

モルタル中における反応性骨材およびアルカリ骨材

Fig. 8. Appearance of the surfaces of the mortar bars produced with various sizes of opaline silica aggregates.

反応によって生成される膨張性ゲルの挙動を明らかにするために、オパール未処理試料（粒度 0.59~1.19 mm, 混入率100%）を使用したモルタルを作製し1週間蒸気槽内（温度38℃）において養生後ダイヤモンドカッターによって切断し、その切断片をさらに蒸気槽内に放置しながら切断面における骨材粒子の挙動を実体顕微鏡によって観察した。切断直後においては骨材より放射状にひび割れが現れている程度の特徴しかみ

Fig. 9. A reactive aggregate appearing in the surface made by cutting a mortar bar.

Fig. 10. Transparent alkalic silica gel appearing over a reactive aggregate shown in Fig. 9.

Fig. 11. A expanded opaline silica particle extruded from a mortar bar.

られないが (Fig. 9), 1 日目になると骨材自体が膨張して盛り上り, 骨材をおおうようにして大量の透明ゲルが浸出している (Fig. 10).

また切断面の他の場所においては, 切断後 1 日目に, モルタル切断面の表面近くに存在したオパール粒子の膨張によって上部のペースト部分が破壊して押し上げられている状態が観察された (Fig. 11).

またこれらの断面に多数のひび割れがみられた。これらの事実はモルタル中における反応性骨材が周囲に及ぼす膨張圧は相当大きいものであることを示している。

これらモルタル切断面において隆起した骨材の中には全体として白い外観を呈したものがみられる。

この白い沈殿物を伴った隆起骨材部分の走査型電子顕微鏡写真を Fig. 12, および 13 に示す (オパール未処理骨材, 粒度 1.19~0.59 mm, 混入率100%, 1 週

Fig. 12. Scanning electron micrograph of an expanded opaline silica particle extruded from the surface made by cutting a mortar bar.

Fig. 13. Higher magnification view of a portion of the surface of the extruded opaline silica particle.

間養生後切断して 1 日目のもの)。

Fig. 13 より実体顕微鏡観察においてみられた白い沈殿物は繊維状の結晶より成ることがわかる。これは初期の反応生成物であるゼリー状の透明ゲル (ケイ酸ナトリウム水和物) が蒸気槽に放置中にペースト中より浸出した水酸化カルシウムと反応して生じたものと考えられ, Hansen が主張する二次反応生成物に相当するものと思われる。³⁾

熱処理を加えたオパールについても同様な観察を行った結果によると, 骨材の変化および透明ゲルの浸出など未処理骨材の場合と同様な現象がみられるが, 浸出する透明ゲルの量も少く, 骨材自体の膨張もあまり顕著ではないということが明らかになった。このような浸出ゲル量の減少は前述の膨張量の低下と深い関係があると思われる。

つぎに反応性骨材がモルタル中において反応する過程をより明確に把握するためにモルタル供試体より薄片を作製し, 透過光の下における顕微鏡による観察結果の例を Fig. 14 および 15 に示す。

Fig. 14 および 15 はそれぞれ粒度が 0.140~0.340 mm および 0.59~1.19 mm のオパール骨材を使用した供試体 (混入率10%, 材令 6 か月) の薄片の顕微鏡

Fig. 14. Photomicrograph of a thin section showing reaction ring around an opaline silica particle residue.

Fig. 15. Photomicrograph of a thin section showing the progression of reaction within an opaline silica particle.

写真である。密な骨材粒子では、反応は粒子の外側部分から進行していること（内部進行説²⁾）を示す反応環がみられ（Fig. 14）、空げきの比較的多いものは反応は骨材のあらゆる部分から同時に発生しているようである（Fig. 15）。とくに Fig. 14 の写真においては、核のまわりにはやや濃い灰色部がみられ、さらに外側に向って薄い灰色へと変化している様子は内部進行説を暗示している。

4 ま と め

反応性骨材を使用したモルタルバーの膨張量、そり、き裂の発生状況および供試体表面の浸出物の外観は骨材の粒度および混入率によって著しく異なり、アルカリ骨材反応によるモルタルバーの膨張、そり、およびき裂の発生は種々の要因の複雑な組合せによって生ずるようである。光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡による観察結果から、アルカリ骨材反応によって生ずる透明ゲルが膨張およびき裂発生において重要な役割を果たしていることが明らかになった。

最後に、本研究は昭和51年度文部省科学研究「コンクリートの複合機構に関する研究」の一部として行ったものであることを付記する。

（昭和51年6月3日 セメント技術大会にて一部講演）

参 考 文 献

- 1) 柳場重正, 川村満紀, 本多宗高, 助田佐右衛門, セメントコンクリート, No. 348, p. 30 (1976).
- 2) Diamond, S., Unveröffentlicher Beitrag zum Seminar über Alkali-Kieselsäure (1974) Kopenhagen
- 3) Hansen, W. C., ACI Journal, Proc. 40, 213 (1944).