

# アルカリシリカ反応性を早期に判定するための促進試験法の開発



鳥取大学  
黒田 保

## 1 はじめに

アルカリシリカ反応（以下、ASR と略述する）は長年月にわたって進行し、コンクリート構造物にひび割れによる損傷を与え、その耐久性を低下させる。したがって、コンクリートに使用する骨材についてはあらかじめその反応性を確認し、反応性が認められればその骨材の使用を避けるか、やむを得ず使用しなければならない場合には、ASR に対する適切な防止対策を実施しなければならない。ASR は長期間にわたってゆっくりと進行するため、骨材の反応性を短期間で判定するには、適切な方法で ASR を促進する必要がある。従来から、骨材の反応性を判定する促進試験法はいくつか提案されているが、一般に、その判定には数ヶ月を要する。そのような試験法の中でもオートクレーブによる促進試験方法は、ASR をきわめて短期間で促進することが期待できる。しかし、ASR を急速に促進するためには、一般に、多量の水酸化アルカリ化合物をモルタルやコンクリートに添加する必要がある。モルタルやコンクリートの練混ぜ時に多量の水酸化アルカリ化合物を添加すると、それがセメントの凝結に影響を与えてこぼりを生じ、モルタルやコンクリートの配合によっては供試体の練混ぜや締固め等の供試体の作製が困難となる。また、練混ぜ時の水酸化アルカリ化合物の添加により ASR による膨張のみならず、遅延型エトリンガイトによる膨張を生じる可能性もあることが指摘されている<sup>1)</sup>。

本研究では、骨材のアルカリシリカ反応性をきわめて短期間で判定する促進試験法を開発することを目的としている。ここでは、上述した問題点（練混ぜ時の水酸化アルカリ化合物の過剰添加）を考慮して、練混ぜ時にアルカリ化合物を添加しないで作製したモルタル供試体をアルカリ溶液中に浸漬し、それをそのままオートクレーブ装置内で煮沸処理する方法について検討を行った。すなわち、モルタル供試体を浸漬するアルカリ溶液の種類（NaOH, KOH, NaCl, KCl 溶液）およびその濃度、オートクレーブの処理圧力（温度）および処理時間が、アルカリ溶液中で煮沸処理を行ったモルタル供試体の ASR による膨張（以下、ASR 膨張と略述する）挙動に与える影響について検討を行った。また、オートクレーブ処理後のモルタル供試体の膨張率と、JIS のモルタルバー法（JIS A 1146）<sup>2)</sup> によって得られた結果とを比較・検討して、本促進試験法における骨材のアルカリシリカ反応性判定基準値の検討を行った。

## 2 実験概要

### 2.1 使用材料

本実験に使用したセメントは、アルカリシリカ反応性試験用普通ポルトランドセメント（密度＝ $3.15\text{g/cm}^3$ 、全アルカリ量（ $\text{Na}_2\text{O eq}$ ）＝ $0.68\%$ および $0.40\%$ ）である。細骨材には、JIS のモルタルバー法で「無害」と判定されている非反応性骨材（表乾密度＝ $2.70\text{g/cm}^3$ 、吸水率＝ $0.65\%$ 、以下、NT と称す）と、「無害でない」と判定されている表-1 に示す 3 種類の反応性骨材（それぞれ、T1, T2 および O と称す）を使用した。供試体を浸漬するアルカリ溶液の作製には、水酸化ナトリウム（NaOH）、水酸化カリウム（KOH）、塩化ナトリウム（NaCl）および塩化カリウム（KCl）を使用した。

### 2.2 モルタル供試体の作製

本実験に用いたモルタル供試体は、JIS A 1146 のモルタルバー法に準じて作製した（ $\text{W/C}=0.5$ 、 $\text{S/C}=2.25$ ）。ただし、モルタルの練混ぜの際に NaOH を添加していない。また、一部の実験には、 $\text{W/C}=0.55$  および  $0.60$  のモルタル供試体も使用した。モルタル供試体の作製に使用する細骨材は、それぞれの反応性骨材の混合

割合が 25% および 100% となるように非反応性骨材を混合した。モルタル供試体は 40×40×160mm の角柱供試体とした。

### 2.3 実験条件

#### 2.3.1 前処理条件

実験条件を表-2 に示す。供試体に水溶液を浸透しやすくする目的で、オートクレーブ処理前に前処理を行うことを検討した。このときの乾燥温度を 40, 50 および 60°C の 3 水準、乾燥時間を 0~48 時間の範囲内で 7 水準設定した。NaOH 溶液を吸水させる期間を 0~24 時間の範囲内で 4 水準設定した。また、NaOH 溶液への浸漬期間を 0~6 日の範囲内で 4 水準選定してオートクレーブ処理後の膨張率を比較した。

#### 2.3.2 促進試験条件

供試体を浸漬する水溶液の種類は NaOH, KOH, NaCl, KCl の 4 種類 (いずれも濃度は 1mol/l) とした。NaOH 溶液についてはその濃度を 0.5, 1, 2mol/l の 3 水準設定した。オートクレーブ処理圧力を 0.05~0.20MPa の範囲内で 4 水準選定し、処理時間を 8~72 時間の範囲内で 5 水準選定した。日本機会学会の蒸気圧表<sup>3)</sup>より求めた各処理圧力におけるオートクレーブ装置内の温度を表-2 の [ ] 内に示す。

#### 2.4 オートクレーブ処理の手順

オートクレーブ処理の手順を図-1 に示す。まず、供試体脱型後にその初期長さ (長手方向 (160mm) の長さ) を測定した。つづいて、乾燥処理を行わない場合には、供試体を所定の濃度のアルカリ溶液に浸漬してオートクレーブ処理を行った。オートクレーブ処理終了後、供試体をアルカリ溶液に浸漬したまま 20°C の恒温室に移動させ、そこで供試体を 24 時間静置した後 (供試体温度を 20°C とするため) に供試体の長さ変化を測定して膨張率を算出した。また、供試体を乾燥処理する場合には、初期長さ測定後に供試体を乾燥炉で乾燥処理してからアルカリ溶液に浸漬し、その後は乾燥処理を行わない供試体と同様の手順でオートクレーブ処理を行い、供試体の長さ変化を測定した。

### 3 実験結果と考察

#### 3.1 前処理条件の検討

図-2 に、T2 骨材を 100% 使用した供試体 (W/C=0.5, 0.55 および 0.6 とし、全アルカリ量 0.4% のセメントを使用) について、乾燥処理したものと乾燥処理して

表-1 反応性骨材の性質

骨材の種類	表乾密度 (g/cm <sup>3</sup> )	吸水率 (%)	化学法による結果			モルタルハー法における材齢 6 ヶ月時の膨張率
			Rc (mmol/l)	Sc (mmol/l)	Sc/Rc	
T1	2.60	1.93	101	558	5.52	0.281
T2	2.64	1.48	67.5	301	4.46	0.366
O	2.25	1.18	177	732	4.14	0.379

表-2 実験条件

乾燥温度 (°C)		40, 50, 60
乾燥時間 (時間)		0, 5, 9, 12, 21, 24, 48
吸水時間 (時間)		0, 0.5, 3, 24
NaOH 溶液への浸漬期間 (日)		0, 1, 3, 6
アルカリ溶液の種類		NaOH, KOH, NaCl, KCl
NaOH 溶液の濃度 (mol/l)		0.5, 1.0, 2.0
オートクレーブ処理条件	処理圧力 (MPa)	0.05 [112°C], 0.10 [120°C]
	[温度: (°C)]	0.15 [127°C], 0.20 [134°C]
処理時間		8, 16, 24, 48, 72

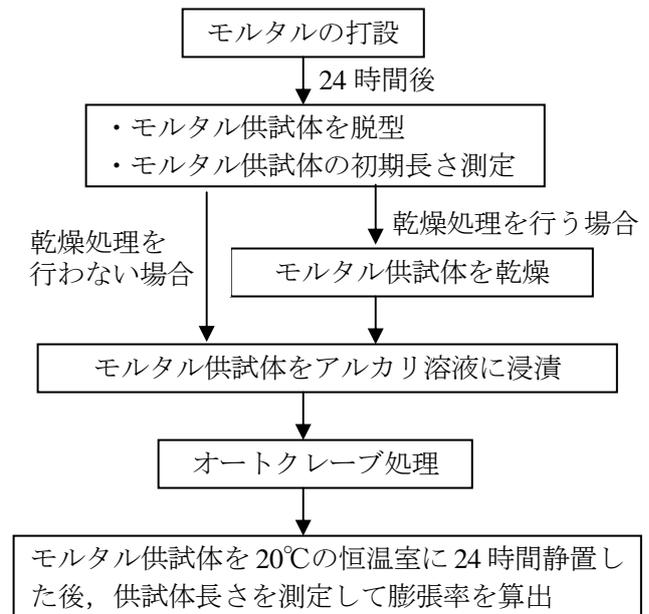


図-1 オートクレーブ処理の手順

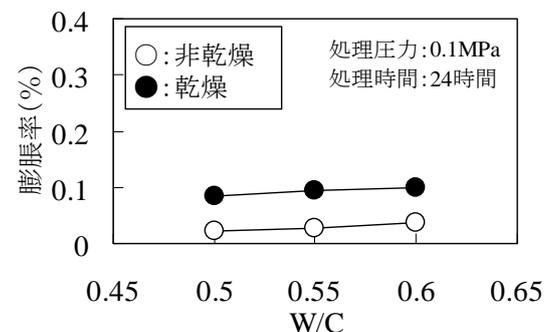


図-2 非乾燥供試体と乾燥供試体との比較

いないもののオートクレーブ処理後の膨張率を比較して示す。なお、このときのオートクレーブ処理条件は、処理圧力 0.1MPa、処理時間 24 時間であり、供試体を浸漬したアルカリ溶液は 1mol/l の NaOH 溶液である。また、乾燥温度は 60℃で乾燥時間は 24 時間である。図より、いずれの W/C とした供試体についても、乾燥処理を行わない供試体の膨張率は 0.04%以下できわめて小さい値である。一方、乾燥処理した供試体については乾燥処理を行わない供試体と比較してオートクレーブ処理後に 3~4 倍の大きな膨張を生じている。これは、乾燥処理を行わない場合には供試体に NaOH 溶液が浸透しにくく、乾燥処理することによって供試体内部に NaOH 溶液が浸透しやすくなり、供試体内部の NaOH 濃度が乾燥処理を行わない供試体よりも高くなって ASR が促進されたためと考えられる。したがって、本研究では、乾燥処理することにより ASR がより促進されることから、オートクレーブ処理前に供試体を乾燥処理することとし、その乾燥処理条件について検討した。なお、オートクレーブ処理後の膨張率は W/C の増大にともなうやや大きくなる傾向を示すがその差は小さく、W/C の相違によってオートクレーブ処理後の膨張率に差が見られなかったことから、これ以降の実験では W/C=0.5 と一定として検討を行った。

図-3 に乾燥時間を 24 時間とした場合に供試体から蒸発した水分量（以下、逸散水量と称す）と乾燥温度との関係を示す。図より、同一乾燥時間で比較すると、乾燥温度が高くなるほど逸散水量は多くなるのがわかる。そこで、本研究では、40℃~60℃の範囲内で最も逸散水量が多かった 60℃を乾燥温度として設定した。

図-4 に 60℃で乾燥した供試体から逸散する水分量と乾燥時間との関係を示す。乾燥時間 5 時間程度までは供試体から水分が急速に逸散し、その後、24 時間までは時間の経過とともに徐々に供試体から水分が逸散する。24 時間を超えると乾燥時間を長くしても逸散水量は一定値となり、供試体からそれ以上水分は逸散しない。この結果から、乾燥時間を 24 時間に設定した。図-5 に 60℃で 24 時間乾燥した供試体を NaOH 溶液に浸漬した場合に、供試体内部に浸透する NaOH 溶液量と浸漬時間との関係を示す。図より、浸漬後 30 分以内に NaOH 溶液は供試体内部に急速に浸透し、30 分以降には NaOH 溶液は供試体内部にほとんど浸透しないことがわかる。図-4 および 5 の結果から、脱型後直ちに供試体を 60℃で 24 時間乾燥した場合の逸散水量は 34.8g であり、また、その乾燥した供試体を NaOH 溶液に 30 分間浸漬した場合に供試体内部に浸透した NaOH 溶液量は 42.5g である。1mol/l の NaOH 溶液の密度が 1.04（温度 18℃における密度）<sup>4)</sup>であることを考えると、24 時間の乾燥処理で供試体から逸散した水分以上の体積の NaOH 溶液が、供試体を NaOH 溶液に浸漬してから 30 分以内に浸透していることがわかる。

図-6 に 1mol/l の NaOH 溶液に浸漬した供試体（T2 骨材を使用して反応性骨材混合割合を 100%とした）のオートクレーブ処理（処理圧力 0.10MPa、処理時間 24 時間）後の膨張率とオートクレーブ処理前の NaOH

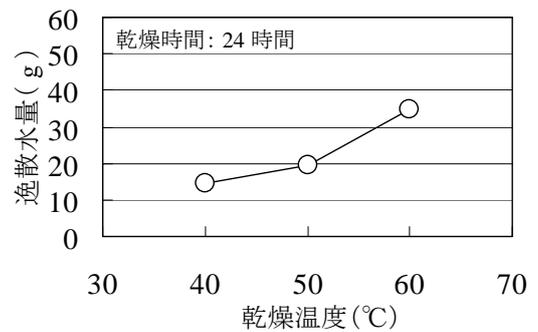


図-3 逸散水量と乾燥温度との関係

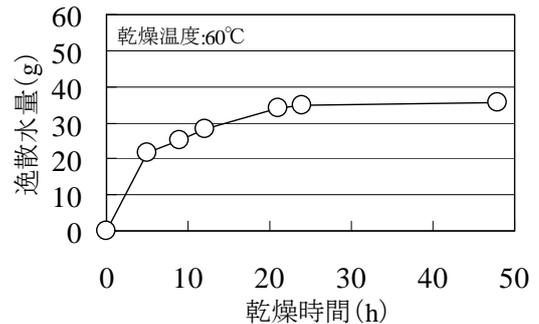


図-4 逸散水量と乾燥時間との関係

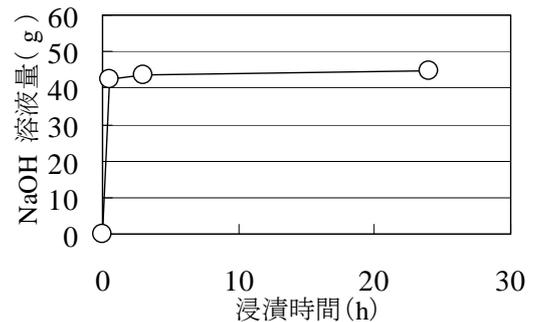


図-5 NaOH 溶液浸透量と浸漬時間との関係

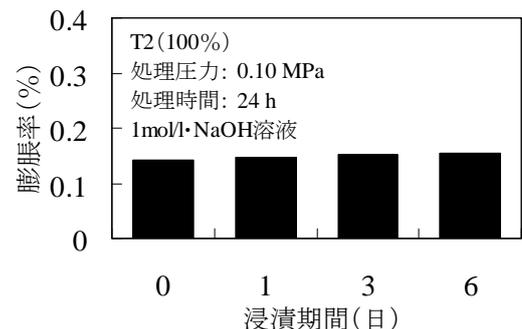


図-6 オートクレーブ処理後の膨張率と NaOH 溶液への浸漬期間との比較

溶液への浸漬期間との関係を示す。図より、オートクレーブ処理前に供試体を NaOH 溶液に浸漬する期間の長さにかかわらず、いずれの浸漬期間とした供試体においても膨張率はほぼ同程度の値となっている。このことから、1 週間以内の浸漬期間であれば、オートクレーブ処理前の NaOH 溶液への浸漬期間は供試体のオートクレーブ処理後の膨張率にほとんど影響を与えないことがわかる。

以上の結果から、本研究では、脱型した供試体を 60°C で 24 時間乾燥した後にそれをアルカリ溶液に浸漬して、直ちにオートクレーブ処理することにした。

### 3.2 供試体を浸漬するアルカリ溶液の種類と濃度の検討

図-7 に T2 骨材を反応性骨材混合割合 25% (これ以降の実験ではいずれの反応性骨材についてもその混合割合を 25% と一定とした) として使用した供試体を 1mol/l の NaOH, KOH, NaCl および KCl 溶液にそれぞれ浸漬して、0.10MPa で 24 時間オートクレーブ処理を行った場合に生じるオートクレーブ処理後の膨張率を示す。図より供試体を浸漬するアルカリ溶液の種類によってオートクレーブ処理後に生じる膨張率は異なることがわかる。陰イオンが同じアルカリ溶液を比較すると、 $K^+$  と比べて  $Na^+$  を有するアルカリ溶液に浸漬した供試体のほうがオートクレーブ処理後に大きな膨張を生じる。また、陽イオンが同じアルカリ溶液で比較すると、陰イオンが  $OH^-$  のアルカリ溶液に浸漬した供試体のほうが  $Cl^-$  のアルカリ溶液に浸漬した供試体よりもオートクレーブ処理後に生じる膨張率は大きい。すなわち、本研究で使用したアルカリ溶液のうち NaOH 溶液は、供試体の ASR による膨張 (以下、ASR 膨張と略述する) を最も助長する結果となった。そこで、本研究では、本促進試験法に適したアルカリ溶液は NaOH 溶液であると考え、供試体を浸漬するアルカリ溶液として NaOH 溶液を用いることとした。

図-8 に、処理圧力を 0.10MPa とし、処理時間を 24, 48, 72 時間としてオートクレーブ処理を行った供試体の膨張率と供試体を浸漬する NaOH 溶液濃度との関係を示す。図より、1mol/l 以下の濃度では NaOH 溶液濃度の上昇とともに膨張率は増大するが、1mol/l を超えると NaOH 溶液濃度を上昇させてもオートクレーブ処理後の膨張率は大きくなり、あるいはやや減少する傾向にあることがわかる。すなわち、NaOH 溶液濃度に関してオートクレーブ処理後の膨張率を最大にするペシマム値の存在が確認された。このように、供試体を浸漬する NaOH 溶液の濃度に関してペシマム値が現れた原因として以下のことが考えられる。供試体中に高濃度の NaOH 溶液を浸透させると ASR は促進され、反応によって生成されるアルカリシリカゲル (以下、ASR ゲルと称す) の量が増大するために供試体の膨張量は大きくなる。しかし、骨材の種類によっては、細孔溶液中の NaOH 濃度が上昇すると生成される ASR ゲルの  $SiO_2/Na_2O$  比が小さくなる。ASR ゲルの  $SiO_2/Na_2O$  比は ASR ゲルの粘性に影響を与え、その比が大きいと ASR ゲルは強固になって細孔溶液を吸収しにくくなり、その結果、ASR ゲルが供試体内部に発生する膨張圧は小さくなる。一方、 $SiO_2/Na_2O$  比が小さくなった場合には ASR ゲルの粘性が低下し、ASR ゲルが供試体中の空隙やマイクロクラック等に移動しやすくなるため、この場合にも ASR ゲルが供試体内部に発生する膨張圧は小さくなる<sup>5) 6)</sup>。したがって、図-8 において供試体を浸漬する NaOH 溶液濃度に関してペシマム値が現れたのは、NaOH 溶液濃度を 1mol/l よりも高くした場合に、ASR によって生成される ASR ゲルの  $SiO_2/Na_2O$  比が小さくなってゲルの粘性が低下し、その膨張圧が緩和されたことが原因であると考えられる。この結果から、供試体を浸漬する NaOH 溶液の

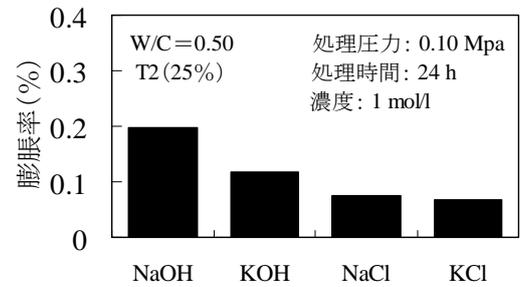


図-7 オートクレーブ処理後の膨張率と水溶液の種類との関係

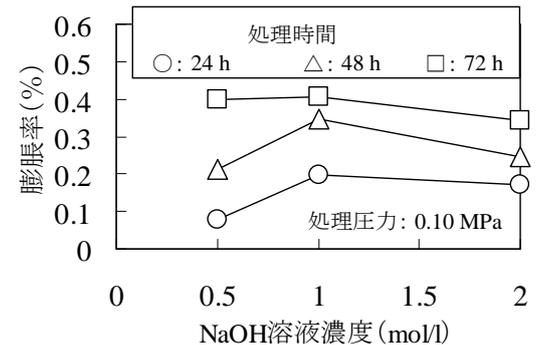


図-8 オートクレーブ処理後の膨張率と NaOH 溶液濃度との関係

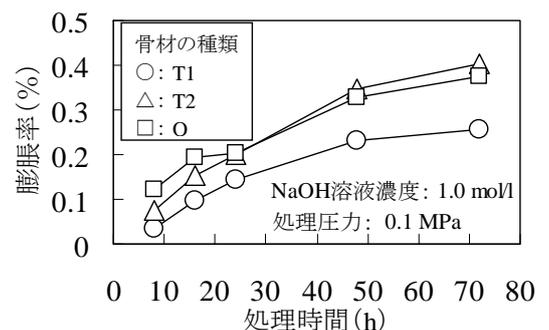


図-9 オートクレーブ処理後の膨張率と処理時間との関係

濃度を高くしすぎると、骨材の反応性を小さく見積もる可能性があると考えられることから、本研究では、オートクレーブ処理中に供試体を浸漬する NaOH 溶液の濃度を 1mol/l とした。

### 3.3 オートクレーブ処理条件の検討

図-9 に 3 種類の反応性骨材 (T1, T2 および O) をそれぞれ使用した供試体を 1mol/l の NaOH 溶液に浸漬して、0.1MPa の圧力でオートクレーブ処理を行った場合に生じる処理後の膨張率と処理時間との関係を示す。図より、いずれの供試体についても処理時間の増加とともにオートクレーブ処理後の膨張率は増大していることがわかる。一般に、化学反応は温度の上昇とともにその反応速度が速くなるため、ASR も温度が高いほど促進されてそれとともに ASR 膨張は大きくなると考えられる。したがって、オートクレーブ装置内で高温下に置かれる時間が長いほど ASR が促進されて ASR ゲルの生成量が多くなり、供試体の膨張率が大きくなったと考えられる。

図-10 に T2 骨材を使用した供試体のオートクレーブ処理後の膨張率と処理圧力 (温度) との関係を示す。処理時間が 24 時間より短い場合には、処理圧力 0.15MPa (127°C) までは処理圧力の増加、すなわちオートクレーブ装置内の温度の上昇とともにオートクレーブ処理後の膨張率は増加する傾向にある。一方、0.15MPa (127°C) 以上の処理圧力では、処理圧力 (温度) を増加させてもそれ以上膨張率は大きくならないか、あるいは、むしろ処理圧力 (温度) の増加とともに膨張率は低下する傾向にある。また、処理時間を 48 および 72 時間とした場合には、処理圧力 (温度) を 0.1MPa (120°C) 以上とすると、処理圧力 (温度) の増加とともに処理直後の膨張率は減少する。すなわち、処理圧力 (温度) に関してオートクレーブ処理後の膨張率を最大にするペシマム値が存在することが確認された。

ASR は化学反応であり、温度が高くなるほどその反応速度は速くなる。したがって、オートクレーブ処理を施した場合、処理圧力の増加とともにオートクレーブ装置内の温度が上昇するため、ASR 膨張は大きくなると考えられる。しかし、図-10 に見られるように、ある圧力 (温度) を超えると処理圧力 (温度) の増加とともに処理直後の膨張率は低下する。この原因としてはつぎの理由が考えられる。高温環境下では ASR が促進されるため、温度が高いほど早期から ASR ゲルの生成が活発となりそれとともに膨張量は大きくなる。しかし、温度が高い場合には、ASR が急速に進行してまだ塑性状態にある供試体内部で膨張圧力が発生し、かなりの部分の膨張圧力が供試体内部で緩和される。また、ASR によって生成される ASR ゲルが早期に流動化する<sup>7)</sup>。以上のことから、温度の上昇とともに ASR 自体は急速に促進されるが、膨張量は増大しないか、あるいは減少したと考えられる。

以上の結果から、処理圧力を高くしてオートクレーブ装置内の温度をあまり高く設定しすぎると、ASR による膨張を小さく見積もる可能性があると考えられる。そこで、本研究では実験結果を考慮してオートクレーブ処理圧力を 0.1MPa とすることとした。

### 3.4 本促進試験法における骨材のアルカリシリカ反応性判定基準値の検討

本促進試験法の検討結果から、オートクレーブの前処理条件として 60°C で 24 時間乾燥処理を行うこととした。また、本実験の範囲内で最も適したアルカリ溶液は 1mol/l の NaOH 溶液であり、より大きな膨張を生じたオートクレーブ処理条件は、処理圧力 0.1MPa で処理時間 72 時間であった。そこで、この促進条件で試験を行った場合に生じる供試体 (それぞれ、NT, T1, T2, O 骨材を使用) の膨張率と JIS のモルタルバー法における材齢 6 ヶ月時の膨張率との比較を行った。その結果を図-11 に示す。図より両者には比較的高い相関関係があり、その回帰式は (1) 式となる。

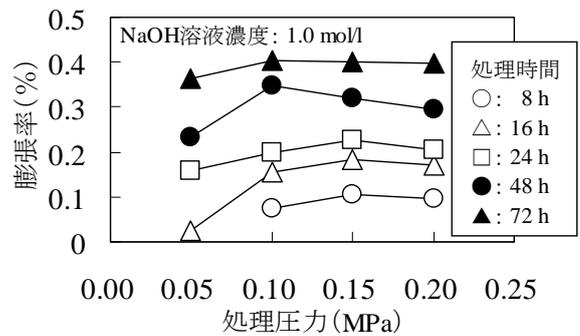


図-10 オートクレーブ処理後の膨張率と処理圧力との関係

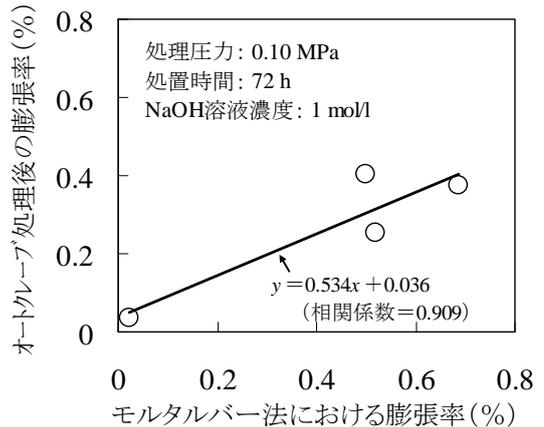


図-11 オートクレーブ処理後の膨張率とモルタルバー法の材齢 6 ヶ月時の膨張率との関係

$$y = 0.534x + 0.036 \quad (\text{相関係数} = 0.909) \quad (1)$$

JIS のモルタルバー法では、モルタル供試体の材齢 3 ヶ月時の膨張率が 0.05%以上、あるいは材齢 6 ヶ月時の膨張率が 0.10%以上のとき、その骨材を「無害でない」と判定している。そこで、ここではモルタルバー法の材齢 6 ヶ月における膨張率の判定基準値である 0.10%を用いて、本促進試験法における骨材のアルカリシリカ反応性判定基準値を設定した。すなわち、モルタルバー法の材齢 6 ヶ月における膨張率の判定基準値 0.10%に対応する本促進試験法における膨張率を (1) 式より求めると 0.09%となる。この膨張率を本促進試験法における骨材のアルカリシリカ反応性の判定基準値と考え、本促進試験法の手順を示すと図-12 となる。

#### 4 まとめ

本研究では、骨材のアルカリシリカ反応性をきわめて短期間で判定する促進試験法を開発することを目的として、アルカリ化合物を添加しないで作製したモルタル供試体をアルカリ溶液中に浸漬して、それをオートクレーブ処理する方法について検討を行った。すなわち、アルカリ溶液中に浸漬してオートクレーブ処理を行ったモルタル供試体のオートクレーブ処理後に生じる膨張に与える、オートクレーブ処理前の前処理条件およびオートクレーブ処理条件について検討を行った。その結果、オートクレーブの前処理条件として乾燥処理 (60°Cで 24 時間) を行った方がよいこと、本実験の範囲内で最も適したアルカリ溶液は 1mol/l の NaOH 溶液であり、最適なオートクレーブ処理条件は、処理圧力 0.1MPa で処理時間 72 時間であることを明らかにした。さらに、本促進試験法における、骨材のアルカリシリカ反応性判定基準値の設定を試みた。しかし、コンクリート用骨材の岩種や鉱物組成は多種多様であり、それらの岩種や鉱物組成の違いによって ASR は大きく影響される。本研究結果は限られた種類の骨材による結果であり、特に、遅延型膨張を示すような骨材については検討を行っていない。今後、そのような骨材も含めて多種多様な骨材を用いて本促進試験法の精度および適用性を検討しなければならないと考える。

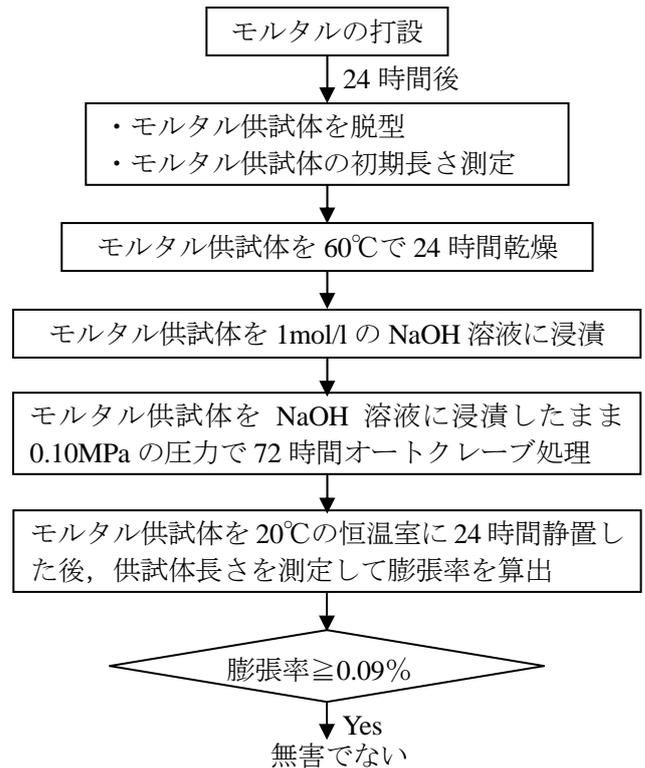


図-12 オートクレーブによる ASR 促進試験

#### 参考文献

- (1) S. Diamond: Alkali-Silica Reactions —Some Paradoxes, Proceedings of 10th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, pp.3-14, Aug. 1996.
- (2) 日本規格協会：JIS A 1146 「骨材のアルカリシリカ反応性試験方法 (モルタルバー法)」, JIS ハンドブック⑩ 生コンクリート, pp.505-507, 2003 年.
- (3) 松村篤躬, 越後雅夫：熱力学の計算法, pp.177-186, 東京電機大学出版局, 1971 年.
- (4) 日本化学学会：化学便覧 基礎編 II, p.675, 丸善, 1975 年.
- (5) 川村満紀, 柳場重正：アルカリ・シリカ反応とその防止対策, 土木学会論文集, 第 348 号/V-1, pp.13-26, 1984 年 8 月.
- (6) 中野錦一：アルカリ骨材反応の種類, メカニズムおよび特徴, コンクリート工学, Vol.24, No.11, pp.17-22, 1986 年 6 月.
- (7) 小野紘一, 川村満紀, 田村博, 中野錦一：コンクリート構造物の耐久性シリーズ アルカリ骨材反応, 技報堂出版, pp.73-75, 1986 年