

# 拘束下のモルタルにおいて発生する アルカリシリカ反応による膨張圧

川村 満紀\*1・岩堀 和馬\*2

**概要** ある拘束条件下において発生する膨張圧と実験室内で測定される無拘束下における膨張量との関係を明らかにすることは、アルカリシリカ反応によるコンクリート構造物の損傷状況を本質的に理解するために重要である。本研究の目的は、反応性骨材含有モルタルにおいて鋼製枠拘束下で測定された膨張圧とBSE-EDS分析と細孔溶液分析との組み合わせによって推定されたモルタル中のゲル量、ゲルの化学組成との関係を明らかにすることである。その結果、ゲルのアルカリ濃度が限度値以下であれば、膨張圧はゲル量にほぼ比例する傾向を示すこと、および、膨張量と膨張圧はほとんど同様なペシマム曲線を示すことが明らかになった。しかし、生成ゲルのアルカリ濃度が限度値より高いときは、大きな自由膨張量を示すモルタルでも発生する膨張圧は極めて小さい。

**キーワード**：アルカリシリカ反応，膨張圧，ASRゲル，細孔溶液，EDS点分析

## 1. はじめに

コンクリートにおけるアルカリシリカ反応(ASR)による膨張およびひび割れの発生は、反応によって生成されるゲルの吸水による浸透圧に起因することはよく知られている。ゲル領域の周りに発生する圧力は非常に高いと考えられるが、それを測定することができないので、理論的な推定が試みられている<sup>1)</sup>。浸透圧の推定には、2, 3の仮定が含まれているが、たとえば45N/mm<sup>2</sup>や140N/mm<sup>2</sup>という値が報告されている<sup>2)</sup>。このようにゲルの吸水による浸透圧は非常に高いことは確かであるが、アルカリシリカ反応によって生成されるゲルは吸水によって固体、半固体、粘性液体と変化し、さらに液体の粘性係数も次第に減少する。また、このような吸水によるゲルの状態の変化は、ゲルの化学組成(アルカリ含有量やカルシウム含有量)によって異なる。また、この浸透圧によってゲルの周囲に発生する局所的な圧力は、ゲル自身のクリープによって緩和されるので、それを推定することは非常に困難である。

一方、ASRによる膨張を拘束することによってコンクリートやモルタル供試体に発生する応力は、コンクリート中に生成するゲルの組成と量に依存する。ゲルの組成の浸透圧(膨張圧)におよぼす影響について2, 3の研究報告がみられるが、ゲル量とコンクリートやモルタル供試体に発生する拘束圧との関係について定量的に考察した研究はほとんどない。これは、コンクリートやモルタ

ル内部において生成されるゲル量を求めることが困難であるためである。

これまで、拘束下においてコンクリートやモルタル供試体に発生する膨張圧の測定が試みられてきた。特別な装置による拘束下におけるモルタルの膨張圧の測定においては、約14~2.5N/mm<sup>2</sup>という値が得られている<sup>3)</sup>。また、鉄筋量によって拘束度を変化させることによって求めた膨張圧として2.5N/mm<sup>2</sup><sup>4)</sup>や4N/mm<sup>2</sup><sup>5)</sup>という値が得られている。最近、鋼製枠拘束装置を使用して、1N NaOH溶液中に浸漬したモルタル供試体に発生する膨張圧が測定されている<sup>6)</sup>。その実験においては、アルカリ反応性の大きく異なる2種類の骨材を使用して作製されたモルタルの拘束膨張圧として、9N/mm<sup>2</sup>(高アルカリ反応性骨材)や2N/mm<sup>2</sup>(低アルカリ反応性骨材)という値が得られている。

このように、コンクリートやモルタルの拘束膨張圧が研究者によって大きく異なるのは、測定法や供試体の拘束度が異なるためだけではなく、コンクリートやモルタル中に生成されるゲルの化学組成やゲルの含有量が相違するためと推察される。

実際の構造物におけるコンクリート部材はある拘束条件下にあり、その拘束度および拘束状態は多種多様である。ASRに起因するひび割れパターンは、鉄筋量、導入されるプレストレスの大きさに応じてコンクリート部材に二次的に発生する応力の大きさや分布によって支配される。したがって、ある拘束度条件下におけるコンクリ

\*1 金沢大学教授 工学部土木建設工学科 工博(正会員) 〒920-8667 金沢市小立野2-40-20

\*2 金沢大学大学院 自然科学研究科環境基盤工学専攻 〒920-8667 金沢市小立野2-40-20

ートにおいてアルカリシリカ反応によって発生する膨張圧と無拘束下におけるモルタルやコンクリートの膨張量との関係を明らかにすることは、アルカリシリカ反応によるコンクリート構造物の損傷の発生状況を本質的に理解するために重要である。

本論文の目的は、アルカリシリカ反応による膨張過程が明らかになっている標準的な反応性骨材を使用して作製された種々の配合のモルタル供試体の鋼製枠装置による拘束下における膨張圧を測定することによって、膨張圧と自由膨張量との関係、反応性骨材量やアルカリ量と膨張圧との関係を明らかにすることである。さらに、本論文においては、BSE-EDS 分析と細孔溶液分析との組み合わせによるゲル量の推定法を提案し、その方法によって求めたモルタル中のゲル量およびEDS 分析によって得られるゲルの組成から、ゲル量およびゲルの化学組成と膨張圧との関係、およびそれらの結果から実際のコンクリート構造物におけるアルカリシリカ反応による損傷の発生状況について一考察を加えた。

## 2. 実験概要

### (1) 使用材料

反応性骨材としては、焼成フリント (C.F.)、岐阜県養老産チャート (Y.C.)、パイレックスガラス (P.G.) の3種類の骨材を使用した。また、使用した非反応性骨材は標準砂である。すべての反応性骨材の粒径範囲は 0.6mm～2.5mm であり、それらの物理的性質および化学法 (JIS) によって得られた溶解シリカ量 (Sc) およびアルカリ濃度減少量 (Rc) は、それぞれ表-1 および表-2 に示す通りである。

また、モルタル内部に生成するアルカリシリカゲルの量および組成を変化させるために、中程度のアルカリ量 (等価  $\text{Na}_2\text{O}$  量: 0.72%) の普通ポルトランドセメント (M.A.) および高アルカリ量 (等価  $\text{Na}_2\text{O}$  量: 1.06%) (H.A.) の普通ポルトランドセメントを使用した。さらに、等価  $\text{Na}_2\text{O}$  量 1.5%, 2.0% および 2.5% に相当するセメントを使用したモルタルの作製においては、NaOH (一級標準試薬) を添加することによってアルカリ量を調整した。セメントの化学組成を表-3 に示す。

### (2) 膨張圧および膨張量試験

#### a) モルタルの配合

モルタルの配合におけるセメント:骨材 (反応性骨材+標準砂):水=1:2:0.5 である。ゲル量およびゲルの化学組成を変化させるために、C.F. モルタルにおいては、全骨材量に対する反応性骨材の置換率 (質量) を 15%, 30%, 60% および 100% と設定した。また、種々のアルカリ含有量のゲルを生成させるために、2. (1) 節において述べたように NaOH を添加することによってモルタル

表-1 C.F., Y.C.の物理的性質

	C.F.	Y.C.	P.G.
比重	2.12	2.62	2.20
吸水率	2.71	0.72	0.00

表-2 骨材のアルカリ反応性

	C.F.	Y.C.	P.G.
アルカリ濃度減少量 (mmol/l)	70	88	27
溶解シリカ量 (mmol/l)	1063	391	1075

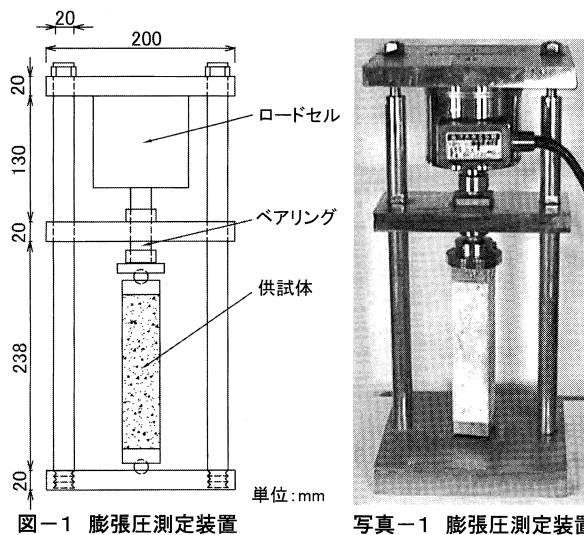
表-3 セメント成分表

		M.A.セメント	H.A.セメント
化学 分 析 値 (%)	ig.loss	1.73	1.32
	$\text{SiO}_2$	20.90	19.26
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	4.96	6.03
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2.91	2.01
	CaO	64.48	62.27
	MgO	1.26	2.82
	$\text{SO}_3$	2.00	3.64
	$\text{Na}_2\text{O}$	0.48	0.30
	$\text{K}_2\text{O}$	0.36	1.15

のアルカリ量を調整した。養老チャート (Y.C.) およびパイレックスガラス (P.G.) モルタルにおける反応性骨材の置換率 (ペシマム量) は、それぞれ 30% および 60% である。また、C.F. モルタルにおいては、上述の反応性骨材置換率 30% のモルタルにおいて生成されるゲル量を約 2 倍になることを想定して、モルタル中の反応性骨材量とアルカリ量が 2 倍となるように、反応性骨材置換率=60%、セメント:骨材:水=1:1:0.5 の配合のモルタルを作製した (このモルタルの種類を表す記号を S とする)。文章および図中においてモルタルの種類を表す記号は、反応性骨材の種類-反応性骨材の置換率-セメントの種類および NaOH 添加の有無 (アルカリ量) を意味する。例えば、C.F.-15-NaOH-(2.0) は反応性骨材として C.F.、置換率 15%、および高アルカリセメントに NaOH を添加することによって等価  $\text{Na}_2\text{O}$  量 2.0% のセメントを使用することによって作製されたモルタルを意味する。

#### b) 鋼製枠拘束下における膨張圧試験

JIS に準じてモルタル供試体 (40×40×160mm の角柱) を作製し、約 24 時間後に、図-1 (写真-1) に示す拘束膨張圧測定装置の所定位置にそれを設置し、端部の受圧板と供試体端面間の隙間による圧力の低減をなくするために、供試体の設定時に 0.02N/mm<sup>2</sup> 程度の軽微な圧力を与えた。この膨張圧測定装置を 38℃ の湿気槽内 (相対湿度: 95% 以上) に設置し、24 時間毎にロードセルによって測定されたひずみをデジタルストレインレコーダ (RMH-210A, 共和電業社製) に記録させ、膨張圧に換算した。本膨張圧測定装置の拘束度は、鋼棒の伸び、鋼板の



図一 膨張圧測定装置

写真一 膨張圧測定装置

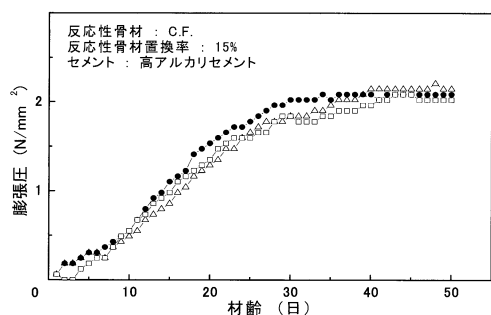


図-2 同一配合モルタルの膨張圧曲線

たわみおよびロードセルの変位を許さないという条件（完全拘束）下の膨張圧（計算により推定）は測定膨張圧の1.4～2.0倍になる程度であった。

図-2に示すように、反応性骨材（焼成フリント）置換率15%のモルタル（C.F.-15-H.A.-(1.06)）においては、3本の同じモルタル供試体に対して膨張圧を測定したが、供試体間の終局膨張圧の差は数%以下であったので、他の配合のモルタルの膨張圧は1本の供試体に対する測定値である。

#### c) 膨張量試験

無拘束下の膨張量試験においては、膨張圧試験に使用したモルタル供試体と同じものを作製した。打設後約24時間より膨張圧測定装置を設置した湿気槽内に保存し、時間ともなう長さ変化を測定した。各モルタルの膨張量は3本の供試体に対する測定値の平均値である。

#### (3) BSE-EDS 分析

膨張圧試験終了後、供試体中央部より切り出した厚さ約5mmのモルタル板を室内温度条件下において真空乾燥炉中で乾燥した。モルタル試料中に含浸させたエポキシ樹脂が硬化した後、切断面を研磨し、その面に金-パラジウム合金を蒸着した。モルタル研磨面内でゲルを有する反応性骨材粒子5個を任意に選んだ。走査型顕微鏡は日立製作所（株）製S-2250であり、BSE像によってモルタルの反応性骨材粒子内部に形成された塊状のASRゲルを

見だし、幅約10数 $\mu\text{m}$ 、長さ約100 $\mu\text{m}$ ゲル領域内の10数点においてEDS点分析を行った。各骨材粒子内部のゲルの組成はそれらの平均値である。以下の(5)項において述べるように、5個の骨材粒子内部のゲルの組成の平均値をモルタル内部に存在するゲル量の推定に用いた。ゲルの組成分析には、エネルギー分散型マイクロアナライザー（堀場製作所（株）EMAX-5570W）を使用した。

#### (4) モルタルの細孔溶液量の測定と細孔溶液の分析

(5)項において述べるように、モルタル内部に存在するゲル量を推定するためには、ゲルの組成の他に、モルタルの細孔溶液量と細孔溶液の組成が必要である。細孔溶液を抽出するために使用したモルタル供試体（ $\phi 40 \times 100\text{mm}$ の円柱）の配合および養生条件は膨張圧試験用供試体の場合と同じである。ゲルの生成において消費されたアルカリ量（ $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ）を求めるために、3日、7日および28日材齢において反応性骨材を含有したモルタルおよび非反応性骨材のみを使用して作製したモルタルから抽出した細孔溶液を分析するとともに、モルタル中の細孔溶液量を測定した。

このような湿潤環境における供試体の養生中には、密封していない供試体の細孔溶液中のアルカリの一部は時間とともに供試体の外部へ漏出することはよく知られている。しかし、後述するように、7日以後においてASRによるアルカリの消費が見られないこと、およびASRによるアルカリの消費量は、非反応性骨材のみで作製された標準供試体と反応性骨材含有供試体から抽出した細孔溶液中のアルカリ量の差として求めていることから考えて、養生中の供試体から漏出するアルカリ量のゲル量の計算結果に及ぼす影響はほとんどないと考えられる。

#### a) 細孔溶液量の測定

38 $^{\circ}\text{C}$ において所定材齢まで養生した非反応性骨材モルタル供試体を0.1～0.2mm以下の粒塊になるように破碎したものを105 $^{\circ}\text{C}$ の電気炉において約24時間乾燥し、その間に減少した質量よりモルタル単位容積当たりの細孔溶液量（細孔溶液の容積率）を求めた。

#### b) 細孔溶液の分析

所定材齢に達した供試体を高圧装置に挿入し、400～500 $\text{N}/\text{mm}^2$ の圧力下において細孔溶液を抽出した。得られた溶液を100倍に希釈した後、各イオン種の分析に供した。分析の対象としたイオンは、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ であり、通常の標準的な方法によって各イオン分析を行った。後述するように、アルカリシリカゲル量の推定においては、アルカリシリカ反応によるゲルの生成によって細孔溶液より除去されたイオン量が必要となる。そのため、105 $^{\circ}\text{C}$ と1050 $^{\circ}\text{C}$ 間における試料の質量差より求めたモルタル単位質量当たりの結合水量を用いて、各イオン濃度を補正した<sup>7)</sup>。

(5) モルタル内部に生成されるアルカリシリカゲル量の推定

単位容積のモルタルにおいて、反応性骨材の有無によるモルタルの細孔溶液中の Na<sup>+</sup>および K<sup>+</sup>イオン濃度差に相当するアルカリ量はアルカリシリカ反応によるゲルの生成によって消費されたアルカリ量に等しいと仮定することによってモルタル内部に生成されるアルカリシリカゲル量を求める式 (1) を導いた。

$$\frac{V_g}{V} = \frac{\rho_m w C_s}{\rho_w \rho_g} \left( \frac{A_{Na} A_K}{G_{Na} A_K + G_K A_{Na}} \right) \quad (1)$$

ここで、wは含水率(%), ρ<sub>w</sub>は細孔溶液の密度(g/cm<sup>3</sup>), ρ<sub>m</sub>はモルタルの密度(g/cm<sup>3</sup>), ρ<sub>g</sub>はASRゲルの密度(g/cm<sup>3</sup>), Vはモルタルの容積(1), V<sub>g</sub>はASRゲルの容積(1), G<sub>Na</sub>はASRゲル中のNaの質量百分率(%), G<sub>K</sub>はASRゲル中のKの質量百分率(%), A<sub>Na</sub>はNaの原子量(23), A<sub>K</sub>はKの原子量(39), C<sub>s</sub>は7日材齢における反応性骨材の有無によるモルタルの細孔溶液のアルカリ(Na+K)濃度差(mol/1), を意味する。

アルカリシリカ反応によってアルカリシリカゲルが生成される過程は2段階に分かれる。第1段階はシリカ表面の酸性のシラノールグループとOH<sup>-</sup>イオンとの間の中和反応であり、第2段階は、Si-O結合を切断し、アルカリシリカゲルが生成される反応である<sup>8)</sup>。(1)式の誘導においては、第1段階において消費されるNaやKは考慮に入られていないので、(1)式によって推定されるゲル量は実際にモルタル中において生成されるゲル量よりも大きくなり、両者の差は、反応するシリカの表面積(反応性骨材量)とともに増大すると推定される。したがって、本論文においては、この事を考慮に入れながら、膨張、ゲル量およびゲルの化学組成の間の関係に関する考察を行う。

3. 実験結果と考察

(1) 膨張量および膨張圧曲線

図-3は無拘束下における各C.F.モルタルの時間に伴う長さ変化を示したものである。7日においてほとんどのモルタルは膨張を示し、その後の膨張挙動はモルタルによって異なるが、70日までにすべてのモルタルの膨張は終息している。図-4はチャート(Y.C.)およびパイレックスガラス(P.G.)モルタルの膨張曲線である。パイレックスガラスモルタルは、初期の短期間に非常に大きな膨張量を示すが、チャートモルタルの終局膨張量は比較的小さい。C.F.モルタルにおける反応性骨材置換率と終局膨張量との関係をプロットすると図-5のようである。この図より、置換率30%においてペシマム量が存在することがわかる。

図-1に示す測定装置に各モルタル供試体を設置し、

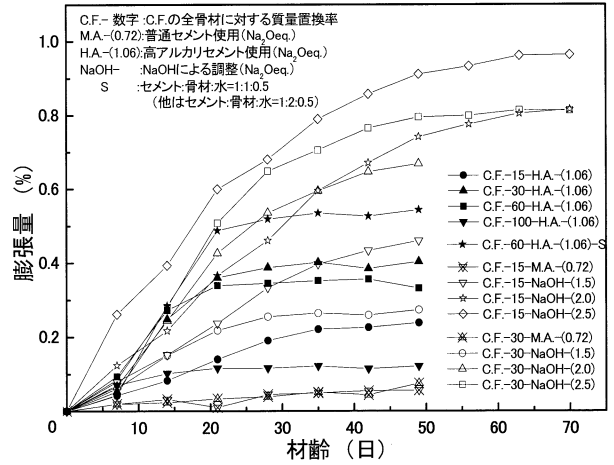


図-3 C.F.モルタルの膨張量曲線

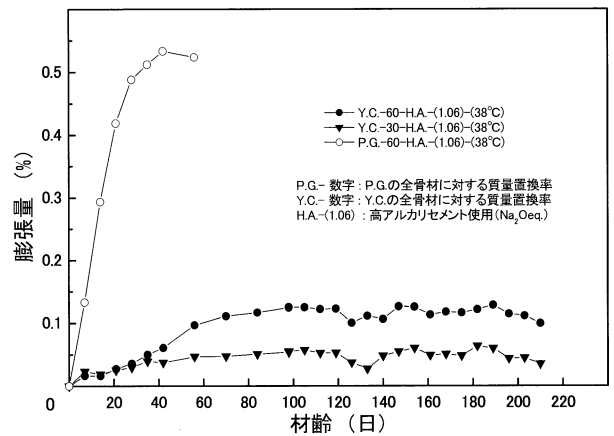


図-4 Y.C., P.G.モルタルの膨張量曲線

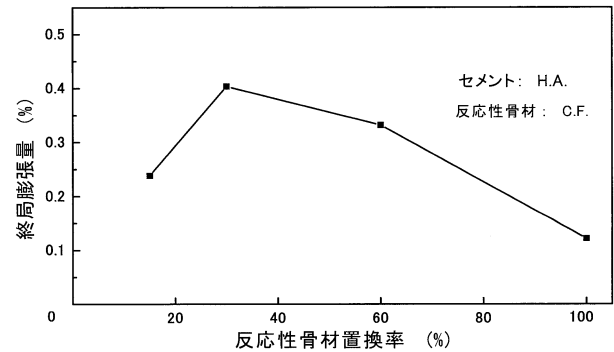


図-5 反応性骨材率と終局膨張量の関係

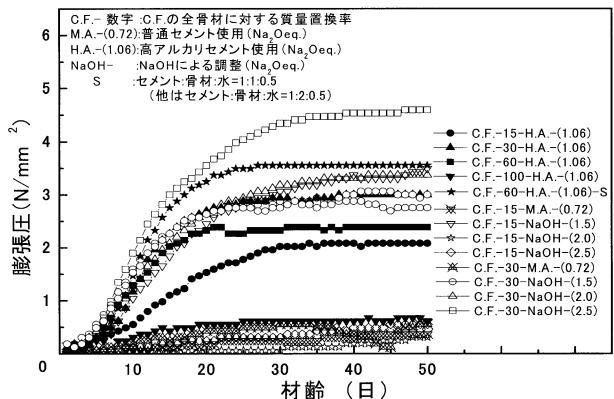


図-6 C.F.モルタルの膨張圧曲線

拘束下において時間の進行とともに供試体に発生する膨張圧をプロットすると図-6に示す膨張圧曲線が得られる。比較的大きな膨張圧を示すモルタルではいずれも数日後より膨張圧が発生し始め、20日～30日後に一定値に達している。

(2) 膨張量と膨張圧の関係およびペシマム値

図-7は、C.F.、チャート、パイレックスガラスを使用して作製した高アルカリセメントモルタルにおける終局膨張圧と終局膨張量の関係を示すものである。この図より、モルタル C.F.-15-NaOH-(2.0) と C.F.-15-NaOH-(2.5)を除くと、両者の間には直線関係が成立し、相関係数は0.95である。反応性骨材としてオパールを使用して作製したモルタルにおけるひび割れ幅の頻度分布を測定することによってひびわれ幅の総和より計算によって求めた膨張量と測定した膨張量との間の相関性が非常に良好であることが確認されている<sup>9)</sup>。同一の反応性骨材を使用して作製されたモルタルやコンクリートでは、ゲルの吸水によって局部的に発生する浸透圧によって生ずるひび割れ数はモルタル中における生成ゲル量に比例すると考えられる。また、膨張圧もゲル量とともに増大すると考えられるので、終局膨張圧が終局膨張量に比例するという本実験結果は、上述の2種類のモルタルを除いて、すべてのモルタル中に生成されたゲルの吸水によって発生する膨張圧は、互いに大きく相違しないことを示唆している。しかし、後述するように、両者の関係を示す直線から大きく外れた2種類のモルタルにおいて生成されたゲルの組成は他のものとは異なったものであると推察される。

図-7より当然予想されることであるが、図-8に示すように、膨張圧、膨張量と骨材量の関係を示す曲線の形は同様であり、ペシマム値も等しい。

図-9および図-10は、それぞれ、膨張量および膨張圧とアルカリ量との関係を示したものである。この図-9より、C.F.置換率15%および30%のいずれのモルタルにおいても、膨張量はアルカリ量とともに増大することがわかる。しかし、図-10に示すように、膨張圧とアルカリ量の関係は膨張量とアルカリ量との関係と大きく異なる。すなわち、C.F.置換率30%モルタルにおいては膨張圧および膨張量ともにアルカリ量とともに増大する傾向を示すが、置換率15%置換率モルタルにおいては、等価Na<sub>2</sub>O量1.5%までは、膨張圧はアルカリ量とともに増大するが、等価Na<sub>2</sub>O量2.0%と2.5%における膨張圧は非常に小さい。これらの結果は、2種類のモルタル(C.F.-15-NaOH-(2.0)とC.F.-15-NaOH-(2.5))においては、アルカリ含有量の高いゲルが生成され、ゲルの粘性は吸水とともに急激に低下することを示唆している。すなわち、これらのモルタルでは、自由膨張を許す供試体内部におけるゲルはひび割れを発生させる程度の膨張圧を発生する

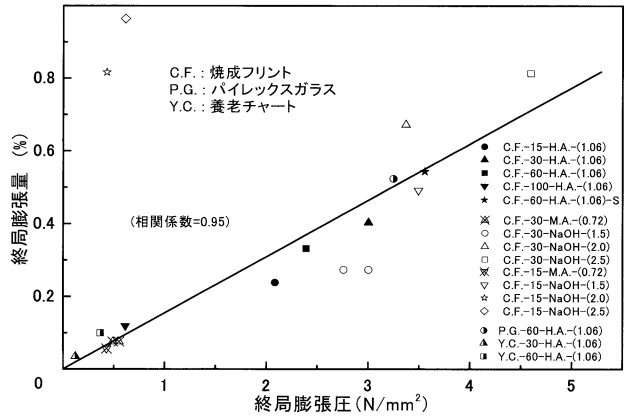


図-7 終局膨張圧と終局膨張量の関係

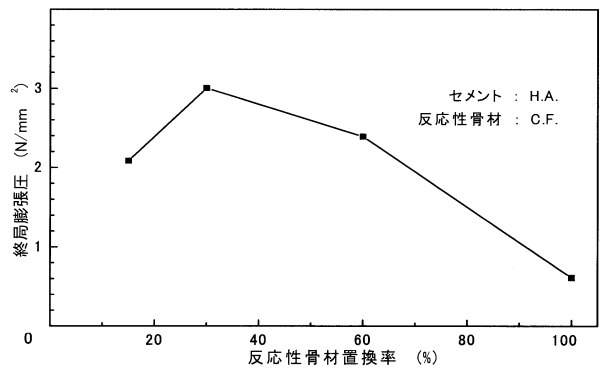


図-8 反応性骨材率と終局膨張圧の関係

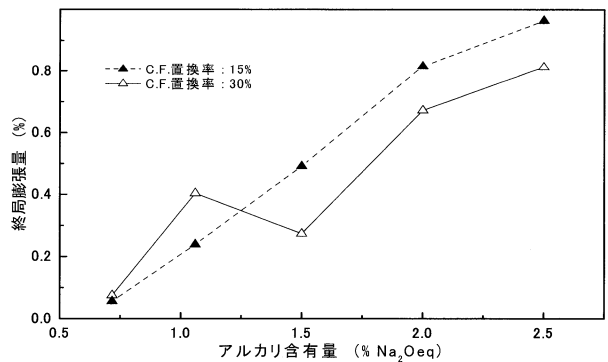


図-9 終局膨張量とアルカリ量との関係

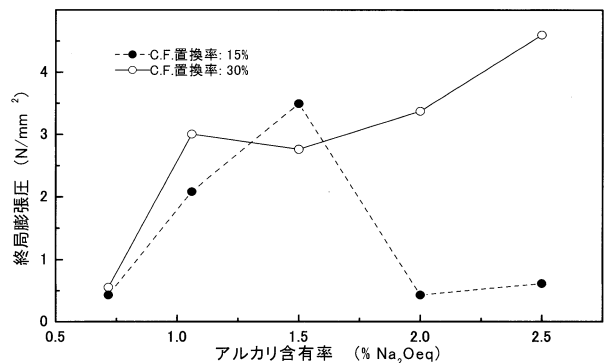


図-10 終局膨張圧とアルカリ量との関係

ことはできるが、鋼製枠による拘束下にあるモルタル供試体中では、ゲルが発揮できる浸透圧は非常に小さいと推察される。しかし、置換率 30% のモルタルでは、アルカリ量の反応性シリカ量に対する比が低くアルカリ含有量の高いゲルが生成されなかったと推察される。

### (3) ゲル量, ゲルの組成と膨張圧の関係

#### a) C.F. 骨材含有モルタルにおけるアルカリシリカ反応過程と膨張

写真-2 はモルタル試料の研磨面の反射電子像である。この顕微鏡写真に見られる小さな粒子は標準砂粒子（非反応性）であり、大きな粒子が反応性の C.F. 骨材粒子である。写真-3 は、写真-2 に見られる C.F. 粒子内部に存在する幅広いひび割れを拡大した反射電子像である。このひび割れ内部には ASR ゲルが存在していることがわかる。これらの反射電子像およびゲル領域に対する EDS 分析の結果、C.F. 粒子含有モルタルにおけるアルカリシリカ反応過程の特徴は次に記述するようなものであることが明らかとなっている<sup>10)</sup>。本実験で使用した C.F. 粒子内部には、骨材を製造するときに発生した多数のひび割れが存在している<sup>11)</sup>、それらのひび割れを通して細孔溶液が浸入し、それらのひび割れのシリカ表面に沿ってアルカリシリカ反応は発生する。その結果、ひび割れ中にゲルが生成される。その後、ゲルの吸水膨張が進行するにしたがって、ひび割れは拡大し、そのうちの 2, 3 のものが、写真-3 に示すような幅広いひび割れに成長したと推察される。すなわち、これらのひび割れ中のゲルによる浸透圧がモルタル供試体全体の膨張に結びついたものと考えられる。

#### b) 細孔溶液の分析

図-11 は、非反応性骨材モルタルと C.F. 含有モルタル中の細孔溶液のアルカリ濃度差の時間ともなう変化を示したものである。これらのアルカリ濃度差はモルタル中で生ずるアルカリシリカ反応によって消費されたアルカリ量に相当するものと考えられる。この図より、これらのモルタルでは、細孔溶液中の  $\text{Na}^+$  および  $\text{K}^+$  は 7 日までにアルカリシリカ反応によって消費されたことがわかる。したがって、後述するように、ゲル量を推定する計算においては、アルカリシリカゲルの生成において消費されるアルカリ量として 7 日材齢におけるアルカリ濃度差を使用した。

#### c) ゲルの組成

図-12 は、種々の C.F. 置換率のモルタル（セメント：骨材=1：2）および C.F. 置換率 60%、（セメント：骨材=1：1）のモルタル中の各反応性骨材粒子内部のゲル領域内の 10 数点における EDS 点分析の結果の平均を相図にプロットしたものである。この図に示されるように、 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  量 および  $\text{CaO}$  量ともに粒子間のばらつきはかなり大きい、 $\text{CaO}$  量は 5~15% の範囲内にあり、

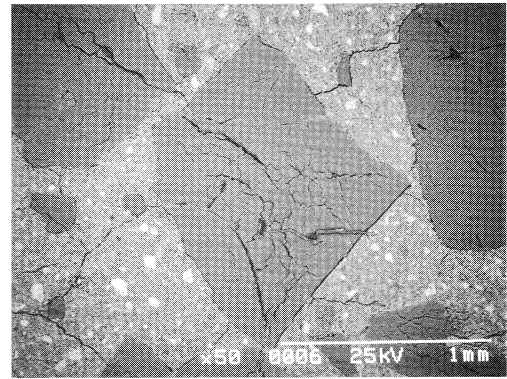


写真-2 C.F.粒子の BSE 像

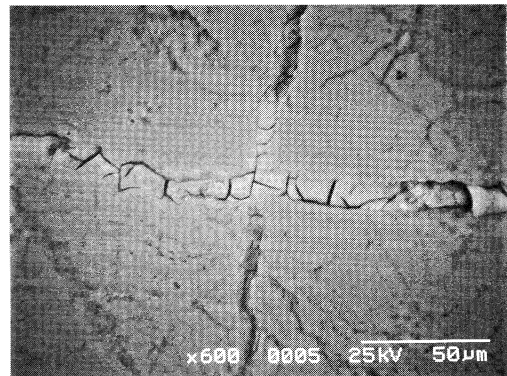


写真-3 ひび割れ中の ASR ゲルの BSE 像

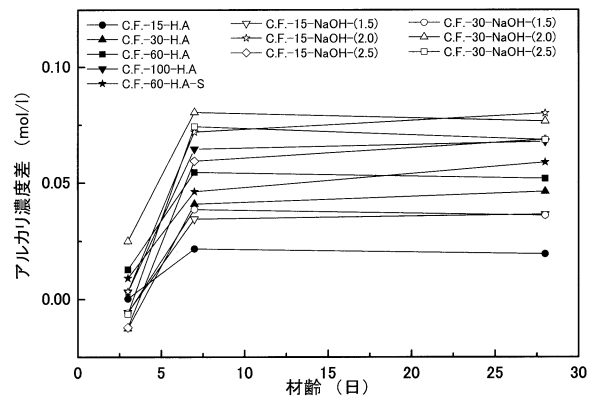


図-11 アルカリ濃度差の経時変化

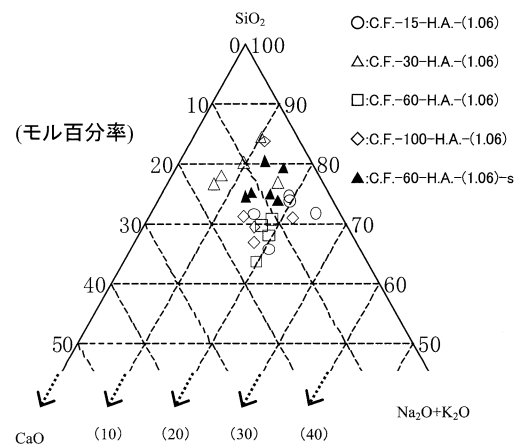


図-12 C.F.置換モルタルのゲル組成

( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ )量の平均値はモルタルの種類によって異なり、置換率30%、セメント/骨材=1のモルタルにおける( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ )量は約9%、置換率60%、セメント/骨材=0.5のモルタル中のゲルの( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ )量の平均値は約15%であり、その他のモルタル中のゲルは約20%の( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ )量を示す。

図-13および図-14は、それぞれ、C.F.骨材置換率30%および15%における種々のアルカリ量を有するモルタル中に生成されたアルカリシリカゲルの組成を示す相図である。図-13より、C.F.骨材置換率30%においては、ゲルのアルカリ含有量はセメントのアルカリ量とともに増大することがわかる。また、図-10に示すように、C.F.置換率30%のモルタルにおいては、終局膨張率はセメントのアルカリ量とともに増大する。

一方、図-10に示すように、C.F.含有率15%のモルタルにおいては、セメントのアルカリ量2.0%および2.5%においてモルタルの膨張率は非常に小さい。図-14に示されるように、これら2種類のモルタルと他の2種類のモルタルとの間で生成されるゲルの組成に明確な差異はみられない。しかし、モルタル試料の研磨面の電子顕微鏡観察において、気泡中に非常に高いアルカリ含有量もつアルカリシリカゲルを発見した。写真-4はその気泡中のゲルの反射電子像である。このマッシュピなアルカリシリカゲルの反射電子像は輝度の高い領域(灰色)と輝度の低い領域(暗色)より成る。これら各領域の10数点におけるEDS点分析の結果を図-15に示す。図-15より、暗色領域におけるアルカリ量およびカルシウム量は灰色領域のそれらよりも高いことがわかる。とくに気泡中に存在するゲルのアルカリ含有量(図-15)が反応性骨材粒子内部に存在するゲルのアルカリ含有量(図-14)よりかなり高い。これらの結果は、非常にアルカリ量の高いゲルが、セメントペーストマトリックス中を通過することなく気泡中に貯留したことを示唆している。実際、写真-4中の反射電子像の右上隅角部に、反応性骨材粒子が、気泡と隣り合せの位置に存在することが確認できる。

また、写真-5および6に示すように、C.F.骨材置換率15%、セメントのアルカリ量2.0%および2.5%のモルタル供試体のみにおいて、ひび割れを通してかなり多量のゲルが供試体表面に滲出している状況が観察された。

これらの実験結果より、これらのモルタル中の反応骨材粒子内部においては、アルカリ含有率の非常に高いゲルが生成され、それらが吸水して、ゾル化した後、セメントペースト中に浸透し、最終的に供試体表面に現れたと推察される。これら2種類のモルタル中のアルカリ含有量の高いゲルの粘性は低く、拘束下では、高い膨張圧を発揮することができなかつたと推察される。しかし、ゲルの吸水による浸透圧は、無拘束下のモルタル供試体においてひび割れを発生させるには十分高く、かなり大

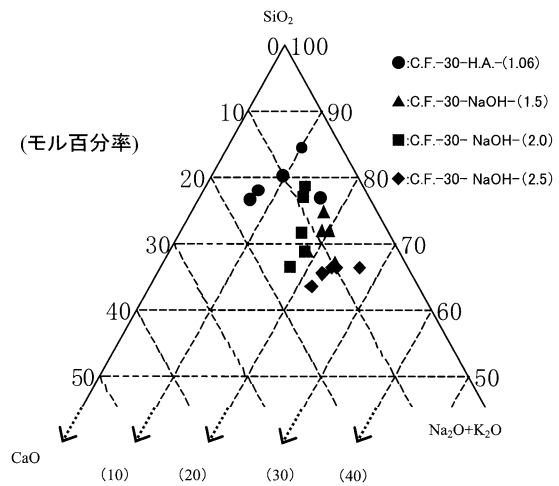


図-13 C.F.置換率30%NaOH添加モルタルのゲル組成

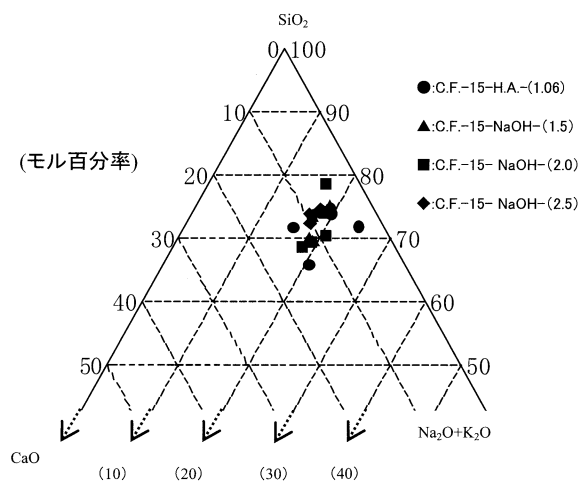


図-14 C.F.置換率15%NaOH添加モルタルのゲル組成

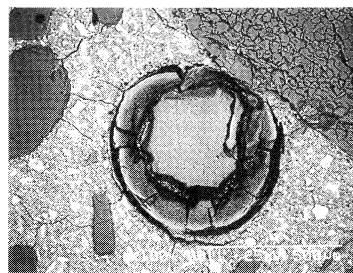


写真-4 骨材に隣接する気泡中のゲルのBSE像

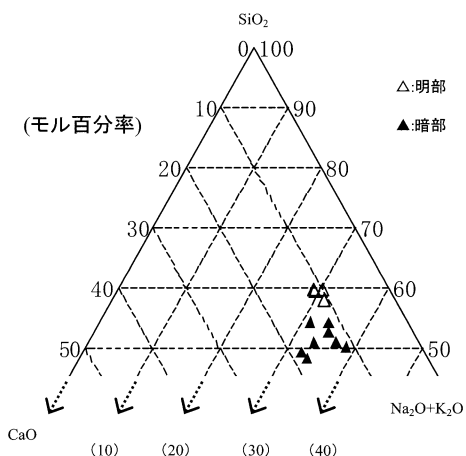


図-15 骨材に隣接する気泡中のゲルの組成

きな自由膨張量が発生したものと考えられる。

d) 推定ゲル量, ゲルの組成と膨張圧の関係

式 (1) を用いてゲルの容積率を計算するために必要なゲルのNaおよびKの含有率はEDS点分析によって求めたものであり (表-4), また細孔溶液の容積率 (%) を標準砂モルタルの含水率 (%) (w) とし, セメント/骨材=0.5 および 1 のモルタルの含水率の測定値は, それぞれ 7.63% および 13.01% であった。また, ゲルの密度 ( $\rho_g$ ) を  $2.09(\text{g}/\text{cm}^3)$  とした。得られた各モルタルのゲル容積率 ( $V_g/V$  (%)) は表-4 に示す通りであり, ゲル容積率と終局膨張圧の関係を示すと図-16 のようである。この図より, 全骨材に反応性骨材 C.F. を使用したモルタル (C.F.-100-H.A.-(1.06)), 特異な膨張挙動を示した 2 種類のモルタル (C.F.-15-NaOH-(2.0) および (2.5)) の 3 点を除いて他の多くの点は 1 つの直線の近傍にある。すなわち, 数種類のモルタルを除いて, 反応性骨材の置換率, アルカリ量を変化させたシリーズのモルタルにおける膨張圧はモルタル中に生成されるゲル量に比例する傾向を示す (相関係数=0.64)。しかし, 両者間の相関性があまり良くないのは, ゲルの組成も膨張圧に影響することおよびゲル量の推定法に含まれる問題点によるものと考えられる。ゲルの組成の膨張圧におよぼす影響については今後の研究課題である。

C.F.-100-H.A. が直線から大きく外れたのは, 前述の (5) 項において述べたように, このように反応性骨材の含有量の多いモルタルにおいては, アルカリシリカ反応の第一段階において消費されるアルカリ量がとくに多く, 実際に生成されたゲル量は推定ゲル量よりはるかに少なかったためと推察される。一方, 前述のように, C.F. 置換率 15%, セメントのアルカリ量 2.0% および 2.5% のモルタルにおいて生成されるゲルは非常にアルカリ含有率の高いものであり, そのようなゲルを含有するモルタルでは, 大きな膨張圧が発生しなかったものと考えられる。

写真-5 および 6 に示されるように, 置換率 15%, アルカリ量 2.0 と 2.5% のモルタル供試体の表面のみにひび割れを通して比較的多量のゲルが滲出しているのが見られた。これらのモルタルにおける膨張圧は非常に小さいものであったが ( $0.6\text{N}/\text{mm}^2$  以下), モルタル供試体の拘束方向にひび割れが存在したということは, 局所的なゲルの膨張圧によって発生した局所的な微小ひび割れの発達したものであることを示している。この場合の局所的なゲル (アルカリ含有率が高い) の浸透圧は小さいが, 局所的に発生する引張応力はモルタルマトリックスの引張強度を越えるものであったと推定される。

(4) 拘束下の膨張圧からみたアルカリシリカ反応による実際の構造物の損傷

実際の構造物においては, 各部材が受ける拘束度や拘

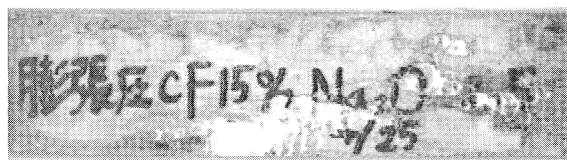


写真-5 C.F.-15-NaOH-(2.5)モルタルの表面



写真-6 C.F.-15-NaOH-(2.5)モルタルの表面

表-4 ゲル中の Na および K の含有率およびゲル容積率

	G <sub>Na</sub> (%)	G <sub>K</sub> (%)	C <sub>s</sub> (mol/l)	V <sub>g</sub> /V(%)
C.F.-15-H.A.-(1.06)	6.93	11.093	0.043	0.588
C.F.-15-NaOH-(1.5)	7.179	9.186	0.069	0.999
C.F.-15-NaOH-(2.0)	8.777	7.453	0.144	1.993
C.F.-15-NaOH-(2.5)	8.476	6.917	0.119	1.726
C.F.-30-H.A.-(1.06)	4.16	5.689	0.082	1.988
C.F.-30-NaOH-(1.5)	6.68	8.918	0.077	1.179
C.F.-30-NaOH-(2.0)	8.55	8.738	0.161	2.142
C.F.-30-NaOH-(2.5)	12.488	6.277	0.149	1.674
C.F.-60-H.A.-(1.06)	6.41	10.97	0.109	1.545
C.F.-100-H.A.-(1.06)	5.65	9.647	0.129	2.079
C.F.-60-H.A.-(1.06)-S	7.472	6.892	0.092	2.323

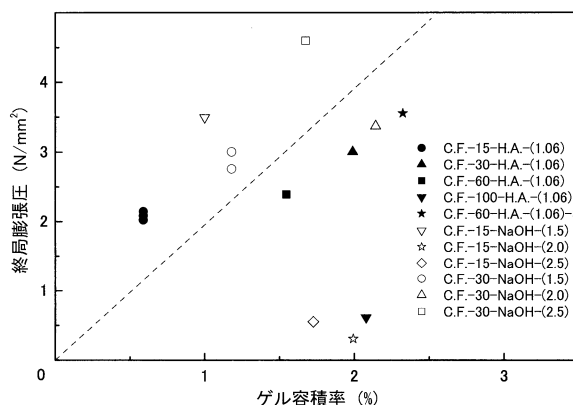


図-16 終局膨張圧とゲル容積率の関係

束形態は完全拘束に近い状態から無拘束状態まで多種多様であるので, 同様な反応性骨材含有コンクリートを使用して建造された構造物において発生する膨張圧はかなり広範囲に変動する。また, 使用されている反応性骨材の特徴(とくに反応性の度合い, 粒子の大きさ), 骨材量, セメント量, セメントのアルカリ量, 水セメント比など使用材料および環境条件 (気温, 湿度, 日照時間, 外部からの塩化物供給の有無など) の相違によって生成されるゲル量やゲルの組成が異なり, さらにそれらの要因と拘束条件の相違との組み合わせによって実際の構造部材において発生する膨張圧の変動の範囲は大きいと考えられる。しかし, 本実験の反応性骨材置換率 15% において



アルカリ添加量を増大させた一連のモルタルの膨張量および膨張圧特性にみられるように、種々の要因の組み合わせによってアルカリ含有量の高いゲル（粘性が低いゲル）が生成される場合（骨材の反応性は高いが、コンクリート中のアルカリ量に対して骨材含有量が少ない場合など）、そのようなゲルを含有するモルタルやコンクリートが室内実験における無拘束下の膨張試験で大きな膨張量を示したとしても、そのようなゲルは大きな膨張圧を発揮することはなく、実際の構造物では、ある程度拘束度の高い条件下でも二次応力の発生に起因する損傷の程度が小さいといえる。

#### 4. 結論

種々の配合のモルタルにおける拘束膨張圧を測定するとともに EDS 分析と細孔溶液分析の組み合わせによってゲル量を推定することによって、アルカリシリカ反応による膨張圧とゲル量、ゲルの組成との関係が明らかになった。得られた主な結果をまとめると以下のようである。

- 1) 本実験においては、2, 3 のモルタルを除いて、拘束下におけるモルタル供試体において発生した膨張圧の時間ともなう増大状況は、無拘束下における膨張曲線と同様である。
- 2) 膨張圧と反応性骨材量の関係を示す曲線の形は、膨張量と反応性骨材量との関係を示す曲線の形と同様であり、それらのペシマム値は等しい。
- 3) アルカリ含有率の高いアルカリシリカゲルが生成されるモルタルでは、無拘束下のモルタル供試体内部におけるゲルはひび割れを発生させる程度の膨張圧を発生することはできるが、拘束下の供試体において発生する膨張圧は非常に小さい。
- 4) アルカリ含有率の高いゲルを含有するモルタルを除いて、拘束下における膨張圧はモルタル中のゲル容積率に比例する傾向を示す。しかし、ゲルの化学組成の膨張圧におよぼす影響も無視できない。
- 5) アルカリ含有率の高いアルカリシリカゲルが生成される場合、無拘束下の膨張試験において大きい膨張量を示す反応性骨材を使用して製造されたコンクリートにおいて、拘束による二次的応力による損傷度が小さい場合がありうる。

謝辞：本研究の実施に当たっては、平成 12 年度日本学術振興会科学研究費補助金（基盤研究（c）（2））を受けた。ここに付記し、お礼申し上げます。また、養老チャート試料の御提供およびその反応性について御助言いただいた愛知工業大学森野奎二教授に心よりお礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) Moore, A.E., An Attempt to Predict the Maximum Forces that Could be Generated by Alkali-Silica Reaction, Proc. 4th Intl. Conf. the Effects of Alkalies in Cement and Concrete, Purdue University, U.S.A., pp.363-368, 1978.
- 2) Diamond, S., ASR-Another Look at Mechanisms, Proc. 8th Intl. Conf. Alkali-Aggregate Reaction, Kyoto, Japan, pp.83-94, 1989.
- 3) Pike, R.G., Pressures Developed in Cement Pastes and Mortars by the Alkali-Aggregate Reaction, H.R.B. Bull. 172, pp.34-36, 1967.
- 4) Lenzner, D. and Ludwig, V., The Alkali Aggregate Reaction with Opaline Sand Stone from Scheswig Holstein, Proc. 4th Intl. Conf. on Effects of Alkalies in Cement and Concrete, pp.11-34, 1978.
- 5) Fujii, M., Kobayashi, K., Kojima, K. and Maehara, H., The Static and Dynamic Behavior of Reinforced Concrete Beams with Cracking Due to Alkali Silica Reaction, Proc. 7th Intl. Conf. Effects of Alkalies in Cement and Concrete, Ottawa, pp.126-130, 1987.
- 6) Ferraris, C.F., Clifton, J.R., Garboczi, E.J. and Davis, F.L., Stress Due to Alkali-Silica Reactions in Mortars, Mechanisms of Chemical Degradation of Cement-based Systems, Edited by K.L. Scrivener and J.F. Young, E & FN Spon, pp.75-82, 1997.
- 7) Barneyback, R.S. and Diamond, S., Expression and Analysis of Pore Fluids from Hardened Cement Pastes, Cement and Concrete Research, Vol. 11, No.2, pp.279-285, 1981.
- 8) Hermuth, R. and Stark, D., Alkali-Silica Reactivity Mechanisms, Materials Science of Concrete III, Edited by J. Skalny, American Ceramic Society, Westerville, OH, pp.131-208, 1992.
- 9) McGowan, J. K. and Vivian, H. E., Studies in Cement-Aggregate Reaction XX, The Correlation Between Crack Development and Expansion of Mortar, Aust. J. Appl. Sci. Vol. 3, pp.228-232, 1952.
- 10) Kawamura, M., Arano, N. and Terashima, T., Composition of ASR Gels and Expansion of Mortars, Materials Science of Concrete-Special Volume: The Sidney Diamond Symposium, Editors M. Cohen et al., American Ceramic Society, Westerville, OH, pp.261-276, 1998.
- 11) Lumley, J.S., Synthetic Cristobalite as a Reference Reactive Aggregate, Proc. 8th Intl. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction, Kyoto, Japan, pp.561-566, 1998.

(原稿受理年月日：2002年10月30日)

**Synopsis:** It is significant for deeper understanding of features of ASR damages of concrete structures to reveal relations between expansive pressure under restraint and free expansions of mortars in laboratory tests. One of the purposes of this study is to estimate the amount of ASR gel produced within mortars by the combination of EDS analysis for the gels and pore solution analysis. In addition, this study aims at elucidating relations between expansive pressure measured under a restraint condition, and the amount and composition of gels. The expansive pressure was approximately proportional to the amount of ASR gel formed, when alkali contents of ASR gels formed were less than a critical value. However, mortars containing ASR gels with a higher alkali content than the critical value showed extremely low expansive pressure, even when they greatly expanded in expansion tests without restraint. These results suggest that, in existing ASR affected concrete structures containing gels with a higher alkali content than a critical value, damages due to the secondary stresses caused by restraint might not be so significant, even if reactive aggregate used in the concrete have shown great expansions in mortar bar test in the laboratory.

**Keywords:** Alkali Silica Reaction, Expansive Pressure, ASR Gel, Pore Solution, EDS Analysis