

アルカリ・シリカ反応のメカニズム

川村 満 紀*1・柳 場 重 正*2

概要 アルカリ骨材反応によって劣化したコンクリート構造物の発見に伴い、アルカリ骨材反応について、一般の技術者に対してより正確な情報を与えるために、その研究の現状をアルカリ・シリカ反応機構に重点を置いて解説する。とくに、アルカリ・（カルシウム・）シリカゲルの膨張特性およびアルカリ・シリカ反応によるコンクリートの劣化過程に関する新しい考え方について説明する。

キーワード：反応性骨材，アルカリ・シリカゲル，膨張

1. ま え が き

わが国では、アルカリ骨材反応がコンクリート構造物の劣化の原因の一つとして重要視されることは、あまりなかった。しかし、最近、アルカリ骨材反応に起因すると思われるコンクリート構造物の膨張およびひびわれが見い出され、1970年代に入ってアルカリ骨材反応による被害例が世界的に急増しつつある状況下において、わが国もその例外ではないことが認識されつつある^{1),2)}。イギリスにおいても1976年に、使用実績のある骨材を使用して建造された変電所のコンクリート基礎においてアルカリ骨材反応の兆候が発見されるまでは、そのような反応による被害例はないものと信じられてきたという事情は、わが国の場合とよく似ている。このように、1970年代に入って世界的にアルカリ骨材反応によるコンクリートの劣化の問題が再び取り上げられるようになり、また、その被害例の報告が急増し始めた背景には、次のような問題点があるとされている^{3)~5)}。

- 1) 省エネルギーおよび環境保全を目的としたセメントの製造法の変化によって、セメント中のアルカリ量が増加する傾向にある。
- 2) 新しいコンクリート技術の開発によって、セメント量の増加および水セメント比の低下に伴い、コンクリート中の空隙溶液のアルカリイオン濃度が上昇した。
- 3) 良質の骨材の枯渇によって、使用実績のない骨材の使用が余儀なくされる状態になっても、反応性骨材を排除するための確実な試験法が確立されていない。

い。

- 4) アルカリ・シリケート反応の発見⁵⁾によって反応性骨材の範囲が拡大した。
- 5) 海から採取した骨材の使用によって混入する塩化ナトリウムがアルカリ骨材反応を助長する。
- 6) 一部の混和剤はアルカリ・シリカ反応を促進する可能性がある。

わが国におけるアルカリ骨材反応による被害も、上述のいずれか、または2つ以上の要因が複合することによって発生しているものと思われる。

1940年におけるStantonによるアルカリ骨材反応の発見⁷⁾以来、その研究の歴史は長い、セメントおよび反応性骨材からなる系は非常に複雑であること、各研究間の比較が困難であること、および実験の再現性が良くないこと等、研究の発展を妨げる要素が多いために、まだ多くの不明な点が残されている。しかし、アルカリ骨材反応の防止対策および補修法の確立にあたっては、第6回アルカリ骨材反応に関する国際会議において一つの重要なテーマとして取り上げられているように⁸⁾、現在においては、アルカリ骨材反応に関して得られる正確な知識および情報の交換が非常に重要である。本稿では、アルカリ骨材反応のなかでも発生件数のもっとも多いアルカリ・シリカ反応の機構に関する研究の現状に重点を置いて記述する。

2. 分 類

アルカリ骨材反応は、通常、次の3つに分類されている。

(1) アルカリ・シリカ反応

アルカリ・シリカ反応は、1940年にアメリカ・カリ

*1 正会員 金沢大学教授 複合材料応用研究センター

*2 正会員 金沢大学教授 工学部土木工学科

フォルニアにおいて Stanton によって発見されたものであり⁷⁾、アルカリ骨材反応のなかでも、もっとも古い歴史をもっている。通常、その定義は、「アルカリイオン、水酸基イオンと骨材中に含まれる熱力学的に準安定なある種のシリカとの間に生ずる化学反応である」とされている。この化学反応によって生成されたアルカリ・シリカゲルは、周囲から水を吸収することによって、コンクリート内部において局部的な膨張圧が発生し、それがコンクリートの強度の低下をもたらす。

(2) アルカリ・炭酸塩岩反応

膨張を伴うアルカリ・炭酸塩岩反応は、1957年に Swenson⁹⁾によって初めて報告されたものである。このアルカリと反応して膨張する炭酸塩岩は、アメリカおよびカナダ東部産のドロマイト質石灰岩であったが、その後、中東地域でもこの反応が発見され、そのような骨材は特定の地域のドロマイト質石灰岩に限定されるものではないことが明らかになった。

(3) アルカリ・シリケート反応

カナダのノバスコシアで発見されたものであり、(1)のアルカリ・シリカ反応と区別されるべきものであるといわれているが⁶⁾、本質的に両者は同一の反応であるとする意見もある¹⁰⁾。この反応は、アルカリ・シリカ反応よりもゆっくりと長期間にわたって継続し、生成するゲルの量も少ないという特徴をもっている。

3. セメント中のアルカリとアルカリ・シリカ反応

反応性骨材との反応に関与するセメント中のアルカリは、便宜的に ASTM C-114-69 に従って、水溶性 (water-soluble) と非水溶性 (water-insoluble) に分けられる。前者は主に硫酸塩としてクリンカー粒子表面に存在し¹¹⁾、後者は主に C_3A およびベリット内部に固溶

体として存在する⁴⁾。アルカリ・シリカ反応は、コンクリートの間隙溶液中の成分と骨材中の反応物質との間の化学反応であると考えてよい。したがって、セメント中のアルカリがコンクリートの間隙溶液中に溶出する速度は、アルカリ・シリカ反応の発生に関係するという点で重要な問題であるが、まだ不明な点が多く残されているようである。いずれにしても、アルカリ・シリカ反応に直接関係するのは、通常、 Na_2O 等価百分率として表されるアルカリ量よりも、むしろ間隙溶液中のアルカリの濃度である。しかし、間隙溶液中のアルカリイオン濃度を求めることは容易ではないので、一般に Na_2O 等価百分率が、セメントのアルカリ量とアルカリ・シリカ反応による膨張量との間の相関性を議論するための指標として使用される。さらに、骨材中の反応物質に直接化学的な働きかけをするのは、間隙溶液中の水酸基イオンであり、アルカリ・シリカ反応におけるナトリウムやカリウムの役割は本質的なものではない⁴⁾。すなわち、アルカリ・シリカ反応が発生するための必須条件は、コンクリートの間隙溶液中の水酸基イオン濃度が十分高いということである。

4. 反応性骨材とその岩石記載学的判別

反応性骨材を排除する一つの方法として、岩石記載学的調査は非常に重要である。しかし、ある種の岩石を取り上げてみても、そのなかで多種多様のものが存在し、そのうちの一部の岩石においてのみ有害な反応が発生する。さらに、ある骨材が岩石記載学的に同一であると認められても、それが必ずしも反応性または非反応性の絶対的な判断基準とはならない。したがって、反応性骨材であるか否かを岩石記載学的調査だけによって判断することは、きわめて困難なようである。厳密な岩石記載学的調査を行うと、反応性でないと言言できる岩石は非常に

Mechanisms of Alkali-Silica Reaction—A Review

By Mitsunori Kawamura and Shigemasa Hasaba

Concrete Journal, Vol. 22, No. 2, pp. 6~15, Feb. 1984

Synopsis Recent findings of the concrete structures deteriorated by alkali-silica reactions require rapid communications of accurate informations concerning phenomena of the reactions obtainable at present. The concern in this article is primarily on the mechanisms of alkali-silica reaction. There seem to remain a relatively great number of subjects on the reaction mechanisms to be solved. Emphases are placed on the expansive characteristics of alkali-(calcium)-silica gels and a new concept on processes of chemical and physical reaction in alkali-silica distress in concrete. A collection of sketches of various kinds of affected aggregate from the literature by Idorn are also given for better understanding of complicated reaction processes occurring in actual affected concretes. Necessity of further researches on the mechanisms of alkali-silica reaction should be stressed because revealing the reaction mechanisms directly leads to a possibility of more accurately predicting the future behavior of affected concrete structures.

Keywords : reactive aggregate, alkali-silica gel, expansion

少ないとさえいわれている。岩石記載学的調査だけによって、ある岩石が反応性であるという判定を行ったために、大きな混乱が生じたという例も報告されているので¹²⁾、ある骨材に対する岩石記載学的調査の結果は、その骨材の反応性を判定するための一つの資料として十分注意して取り扱う必要がある。

一般に、反応物質(アルカリとの反応に関与する物質)と岩石を区別すると理解しやすい。当然、ある種の岩石でも反応物質を含むこともあれば、ぜんぜん含まないこともある。さらに、反応物質の含有量が非常に少ないために、アルカリとの間に反応が生ずるに十分な条件が整っても膨張が発生しないこともある。この点に関して、岩石の反応性の有無の判定においては、同一の採石場からの同種の岩石についても、試験に供する試料中に含有される反応物質の量が重要であることは、豊島産安山岩に関する俣野らの報告¹³⁾からも明らかである。

これまでに発見されている反応物質は、シリカ鉱物とドロマイトである。火山性ガラスも反応物質であるが、シリカ鉱物に含まれると考えてよい。さらに、前述のように、1975年にノバスコチア(カナダ)産のある岩石中の層状珪酸塩は一つの反応物質であることが提示された⁶⁾。現在のところ、これら以外の鉱物は、コンクリートの間隙溶液中の水酸化ナトリウムや水酸カリウムと反応しないと考える。

反応性をもつシリカ鉱物としては、トリジマイト、クリストバライト、オパール、火山性ガラス、玉髄、潜晶質石英、ひずんだ結晶格子構造をもつ石英などが挙げられる。

(1) オパール、トリジマイト、クリストバライト、火山性ガラスを含む岩石

常温下で準安定であるトリジマイトおよびクリストバライトは、反応性である。これらは、通常のコンクリート用骨材中において頻繁に見られるものではないが、オパール中に存在することが多い。オパールに含まれる結晶度のあまり良くないトリジマイトやクリストバライトは、比較的活発な反応性を示す。一般に酸性の火山性ガラスは反応性に富んでいるようであるが、塩基性のアイスランドの玄武岩質ガラスは反応性である。ガラスに含まれる水の量も反応性に大きな影響を及ぼすようである。これらの反応物質を含む可能性のある岩石としては、流紋岩およびその凝灰岩、安山岩およびその凝灰岩、石英安山岩およびその凝灰岩、頁岩、砂岩、チャート、レータイト、玄武岩(アイスランド)、ガラス質の石基をもつすべての岩石が挙げられる。

(2) 石英が関係する反応性岩石

粗い粒子の石英においても、結晶格子にひずみが存在するときは有害な反応が生ずる⁵⁾。玉髄は、微細結晶質

石英および多孔性の無定形のオパール質の物質からなる、非常に複雑な構造をもつ反応物質である。これらの反応物質を含む可能性のある岩石は、珪石、泥質岩、シルト岩、グレイワケ(硬質砂岩)、砂岩、スレート、千枚岩、花崗岩である。

一般に、(1)に属する岩石は、(2)のものより反応性岩石としての同定が容易であるといわれている。

その他、アルカリ・シリケート反応およびアルカリ・珪酸塩岩反応における反応性岩石についての説明は省略する。

5. アルカリ・シリカ反応機構

オパールやガラスは $(SiO_2)_n$ の四面体の三次元的な網目構造をもつが、その構造は多くの空孔を包含している。このような構造をもつシリカ粒子が水酸化ナトリウム溶液中に存在するとき、 OH^- イオンによって Si-O-Si 結合が破壊されながら、その粒子表面から化学反応が進行する^{14), 15)}。コンクリート中にオパールやガラス質の反応性骨材粒子が存在するときも、同様な反応が生ずると考えてよい。コンクリート中の間隙溶液と反応性骨材間の反応によって、反応性骨材粒子がセメントペーストとの界面から次第に軟化する過程は、図-1によって明確に示される¹⁶⁾。このように、反応性骨材粒子とセメントペーストの界面から骨材粒子内部に向かって進行する微小硬度の低下は、Si-O-Si 結合の破壊による構造の弛緩、および化学反応によるアルカリ・シリカゲルの生成とその吸水による軟化によって生ずると考えられる。図-1は、コンクリート中に存在する密実な反応性骨材粒子においては、反応はまず粒子表面またはその近傍において生じ、内部に向かって進行することを明示している。この反応によって生成されるアルカリ・シリカゲルは、比較的強度の大きい、低含水比の固体物質である。その後の反応は、本質的に物理化学的なものであると考えられている。すなわち、アルカリ・シリカゲルの吸水

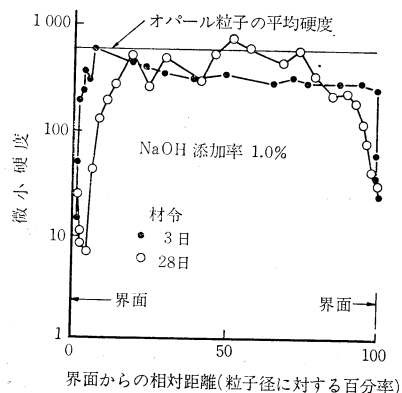


図-1 オパール粒子内部の硬度分布¹⁶⁾

表-1 実際のコンクリート構造物から得たゲルの化学組成¹⁹⁾

成分 (モル百分率)	グループ 1										グループ 2							グループ 3		
	0.8	0.7	0.4	1.2	1.7	—	—	1.3	—	0.8	—	3.7	6.8	4.5	4.1	2.3	3.7	7.0	21.9	38.0
CaO	0.8	0.7	0.4	1.2	1.7	—	—	1.3	—	0.8	—	3.7	6.8	4.5	4.1	2.3	3.7	7.0	21.9	38.0
SiO ₂	77.1	79.6	81.9	75.6	84.7	77.4	74.6	92.9	71.5	73.5	76.8	80.7	72.5	77.6	78.0	91.7	60.9	69.7	65.8	44.5
eqv. Na ₂ O	22.1	19.7	17.7	23.2	13.6	22.6	25.4	5.8	28.5	25.7	23.2	15.6	20.7	17.9	17.9	6.0	35.4	23.3	12.3	17.5

による膨張圧によって、粒子の周囲に放射状のひびわれが発生するとともに、ある含水量においてゲルの剛性は急激に低下し、ゲルは流動性のゾルへと変化する。このゾルは、ペースト中の空隙を充填したり、ゲルの膨張によって発生したひびわれを通してコンクリート表面に滲出することもある。このような反応過程および反応生成物の化学組成と膨張特性との関係についての理論および研究の現状を以下に述べる。

(1) Powers & Steiuouer の仮説^{14), 17)}

Powers らは、まず反応性粒子とセメントペーストとの界面近傍に生ずる反応生成物は薄い層を形成し、その化学組成は Kalousek¹⁸⁾ の実験^{*} によって得られた反応生成物の一つに相当するものであると考えた。その後反応が粒子内部に向かって進行するにしたがって、生成されるゲル層の厚みは、未反応核を消費しながら次第に増大する。本理論は、コンクリートの空隙溶液中の各種のイオンは、この増大し続けるゲル層を通して、反応が進行中の位置まで移動することによって反応が進行するが、このとき、Ca⁺⁺ イオン、アルカリ (Na⁺ または K⁺) イオンとではゲル層を移動する速度が異なるために、ある条件下では膨張性の高アルカリのゲルが生成し、別の条件においては非膨張性の高カルシウムのゲルの生成が可能になるという考え方に立つものである。

Powers らは、Ca⁺⁺ イオンと Na⁺ (または K⁺) イオンの移動速度は、反応性粒子を取り巻くセメントペースト中の両者の濃度に依存すると考える。このような意味で、この理論は競合反応理論 (competitive reaction theory) と呼ばれている。しかし、非膨張性ゲルと膨張性ゲルを決定する限界のカルシウム量は不明とされ、仮説の妥当性の実験による確認が研究者の目標の一つとなっている。本仮説は、希薄な溶液状態において、攪拌によって比較的短時間に平衡状態に達する Kalousek の実験結果に基づいたものであるが、実際の反応骨材とセメントペーストからなる系は複雑であり、濃度も高く、攪拌されることもない系であることに注意する必要がある。

(2) 反応生成物の化学組成と膨張特性

アルカリ・シリカ反応による生成物の化学組成と物理的性質との関係を明らかにすることは、この反応によるコンクリートの劣化現象を理解するために非常に重要で

ある。アルカリ・シリカ反応によって被害を受けた実際のコンクリート構造物において生成されたゲルの化学組成については、Idorn による調査例¹⁹⁾がある。Idorn は文献調査によるものも含めて、コンクリート構造物から採取したゲルを、それらの化学組成によって、表-1 に示すように3つのグループに分類している。グループ1は CaO 含有量が約 1% 程度の真のアルカリ・シリカゲル (Na₂O 等価百分率 5~25%) に相当するものであり、グループ2は低 CaO 含有量のアルカリ・カルシウム・シリカゲル (CaO 量 2~5%) である。しかし、高 CaO 含有量のアルカリ・カルシウム・シリカゲル (CaO 量約 20%) は、グループ3として挙げられているように2例にすぎない。筆者らが、わが国における実在の被害コンクリート構造物から得たゲルの化学組成を表-2¹⁾ に示す。3例のうち2例 (G₁ と G₂) は上述のグループに属し、1例 (G₃) はグループ3に相当するものであるが、その CaO 含有量はきわめて高い。このように、ゲルが生成するときの条件に応じて、種々の化学組成のゲルが、実際の被害コンクリート中に生成していることがわかる。

Vail の著書²⁰⁾によると、表-1 および表-2 に示される範囲の化学組成をもつ Na₂O-SiO₂-H₂O 系の物理的性質は含水量に大きく依存する。たとえば、図-2 はアル

表-2 わが国における実際のコンクリート構造物から得たゲルの化学組成

成分 (モル百分率)	G ₁	G ₂	G ₃
CaO	5	3	46
SiO ₂	78	75	46
eqv. Na ₂ O	17	22	8

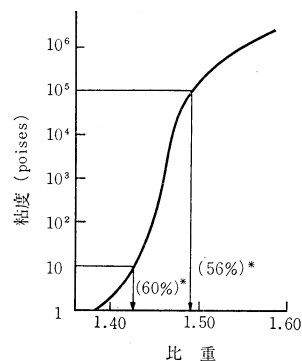


図-2 アルカリ・シリケート溶液 (Na₂O : SiO₂ = 1 : 3.3) の 20°C における固形分含有量と粘度の関係 (* 含水量)²⁰⁾

* Ca(OH)₂, NaOH, SiO₂ および多量の水を混合することによって、溶液の組成と、それと平衡状態にある固相の組成との関係を明らかにした。

カリ・シリケート溶液 ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.33$) の比重 (含水比によって決まる) と粘性との関係を示すものである²⁰⁾。この図から、アルカリ・シリカ反応によって生成されるアルカリ・シリカゲルの粘性は含水比の変化にきわめて鋭敏であることが予想される。

アルカリ・シリカ反応によるコンクリートの膨張とひびわれ発生に関連して、アルカリ・シリカゲルの化学組成とその膨張特性との関係が多くの研究者の興味の対象となってきた。Struble & Diamond は、人工的に合成した $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比の異なる種々のナトリウム・シリカゲルおよびナトリウム・カルシウム・シリカゲルの膨張量および膨張圧を測定することによって、ゲルの化学組成と膨張特性との関係を明らかにすることを試みた²¹⁾、²²⁾。図-3 に示すような装置を使用することによって、ゲルの膨張量および膨張圧が測定された。一般に、“ペシム含有量” (膨張量が最大となるときの反応性骨材量) が存在するのは、生成されるアルカリ・シリカゲルのアルカリ・シリカ比とゲルの膨張量との間にある関係が存在するためであると考えられてきた。しかし、Struble らの実験結果²²⁾ は意外なものであった。図-4 は、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比=0.42 のゲルの膨張量と時間の関係を示す (最大膨張圧 3 MPa)。図に示されるよう

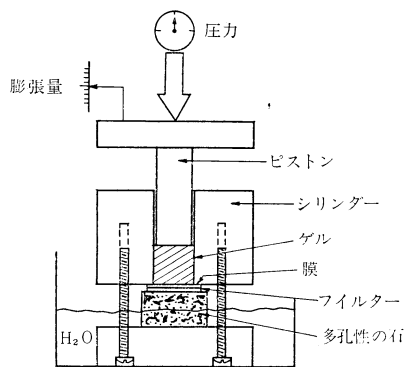


図-3 膨張量および膨張圧の測定装置²¹⁾

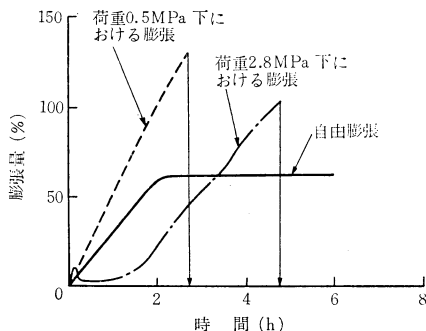


図-4 ゲル ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=0.42:1.00:1.57$, モル比) の膨張挙動 (最大膨張圧: 3.1 MPa)²¹⁾

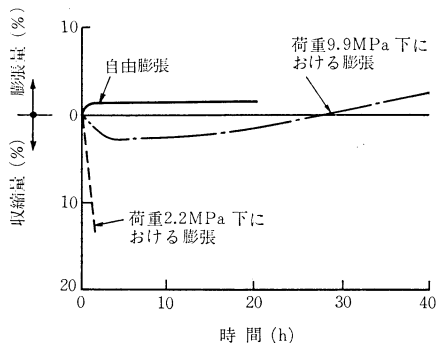


図-5 ゲル ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=0.34:1.00:2.24$, モル比) の膨張挙動 (最大膨張圧 10.9 MPa)²¹⁾

に、0.5 MPa の程度の荷重を与えると、全膨張量は自由膨張量 (荷重ゼロのときの膨張量) の約 2 倍に達し、約 2.75 時間後においてゲルは急に液化する。図-5 は、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比=0.34 をもつゲルの膨張挙動を示す (最大膨張圧 10.9 MPa)。このゲルにおいても、2.2 MPa 程度の荷重下では急激に収縮するが、9.9 MPa というほかに大きな荷重下では、まったく異なった現象が見られる。このように、化学組成がわずかに異なるだけで膨張挙動が激変するのは、非平衡状態にあるゲルの分子構造の多様性に関係があると推察している²¹⁾。これらの結果は、実際にアルカリ・シリカ反応によって被害を受けたコンクリート構造物において見られる種々の複雑な現象 (たとえば、大きな載荷重の下における局所的な膨張の発生や、ゲルが急激に液化して、ひびわれを通してコンクリート構造物の表面に現れるゾルの滲出等) は、上述のようなゲルの特異な膨張挙動によるものであることを示唆している。

(2) モルタル中に生成されるゲルの化学組成と膨張

実際のモルタルまたはコンクリートにおいて生成するゲルの組成と膨張との関係を明らかにすることは、アルカリ・シリカ反応によって被害を受けたコンクリート構造物の将来における挙動を予測することによって補修対策を立てるにあたり、一つの有用な判断基準となると思われる。しかし、この課題に関する報告はきわめて少ない。

図-6 は、反応性骨材として、石川県赤瀬産の密実なオパール骨材 (比重 2.29, 吸水率 1.79%) を使用したモルタルの 30 目材令における反応性骨材の粒度と膨張量の関係を示す²³⁾。図-6 から、反応性粒子径の大なるグループ I と 1.2~0.074 mm の中間の粒子径をもつグループ II の間で、膨張量に大きな差異が存在することがわかる。図-7 および 図-8 は、それぞれ 図-6 に示す膨張試験における 14 目材令のモルタル中のオパール粒子内部の ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$)/ SiO_2 モル比および CaO/SiO_2

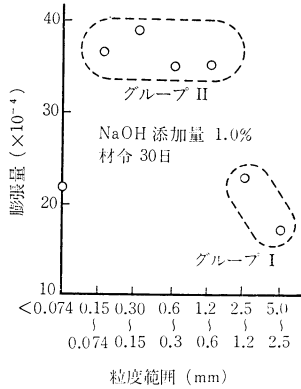


図-6 30日材令における膨張量²³⁾

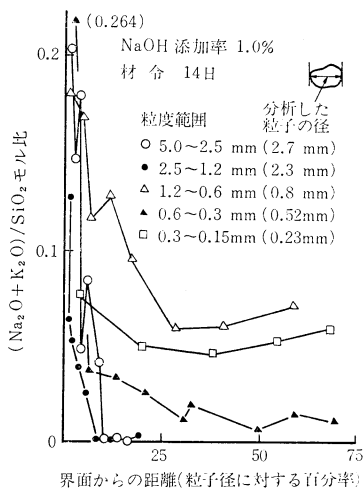


図-7 種々の粒度のオパール粒子内部におけるアルカリの分布²³⁾

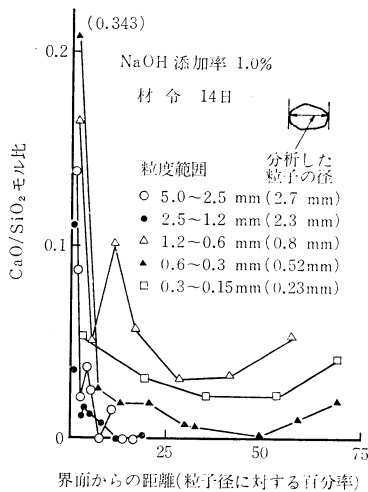


図-8 種々の粒度のオパール粒子内部におけるカルシウムの分布²³⁾

モル比の分布を表す。グループIに属するオパール粒子においては、アルカリおよびカルシウムの侵入は粒子とセメントペースト界面の近傍に限られているが、グループIIのオパール粒子では、粒子全体のゲルへの変換が進んでいる。EDXA 分析の結果は選択するオパール粒子によってかなり変動するので、ゲルの化学組成と膨張量の関係は明確ではないが、これらの実験結果に関するかぎり、グループIとグループIIの間における膨張量の差異は生成ゲル量の差によるものといえるようである。しかし、この結論は、1か月までの短期間における実験結果から導かれたものであり、さらに長期間にわたる実験が必要である。

セメントペースト中に埋め込まれたオパール粒子は、8か月後において、その界面から150 μ mまでの領域はわずかな量のアルカリを含んだ酸カルシウム水和物(CaO/SiO₂モル比=0.7)に変換したという報告²⁴⁾、およびアルカリ・シリカ反応によって被害を受けた構造物から採取したきわめて高カルシウム量のゲルの存在(たとえば表-1におけるグループ3および表-2のG₃)を考慮すると、アルカリ・カルシウム・シリカゲルの膨張におけるカルシウムの役割についての研究の進展が望まれる。

(4) 反応過程に対する新しい考え方

アルカリ・シリカ反応は、反応性骨材粒子とモルタルまたはコンクリート中の間隙溶液との間の反応である。このような系の反応過程を明らかにするためには、通常反応物質の変化および反応生成物の生成過程を究明するという研究法が採用される。しかし、4.において述べたように、ほとんどの反応物質は無定形または結晶度の良くないものであり、さらに、反応生成物も無定形のゲルである。したがって、間隙溶液中の水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムの量的変化を測定することが、一つの有効な研究手法である。このような考え方に基づい

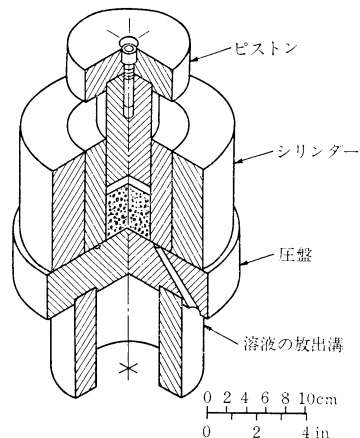
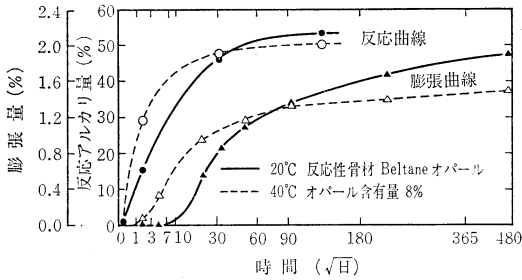


図-9 間隙溶液しほり出し装置²⁶⁾

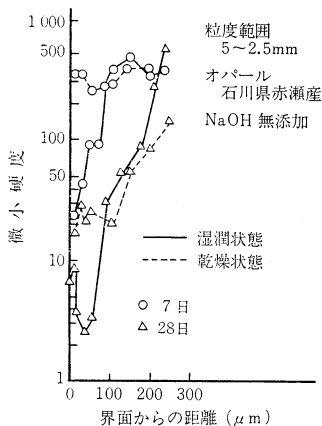


図—10 20°Cと40°Cにおける反応曲線と膨張曲線の比較²⁵⁾

て行われた研究結果から、アルカリ・シリカ反応過程に関して興味深い考え方が提案された²⁵⁾。Diamondらは、図—9に示す装置を使用して、反応性骨材を含有する硬化モルタルを高圧下で圧搾することによって得られた間隙溶液中²⁶⁾のアルカリ量を測定した。

図—10は、アルカリ・シリカ反応によって消費されたモルタルの間隙溶液中のアルカリ量およびモルタル供試体の膨張曲線を示す。この図から明らかなように、温度20°Cにおいては、化学反応は1日以内になんかなり進行するが、膨張は10日以後において初めて顕著な増加を示す。これらの実験結果に基づいて、アルカリ・シリカ反応によるコンクリートの劣化過程は、①化学反応によるゲルの形成、および②ゲルが溶液を吸収することによって膨張するという2つの過程よりなること、およびこれら2つの過程は同時に進行するのではなく、①の過程が十分進んだ後に②の物理的または物理化学的な吸水過程が起こるといふ新しい考え方が、1981年のケープタウン会議において発表された²⁵⁾。さらに図—10から、温度の反応過程に及ぼす影響も明らかである。

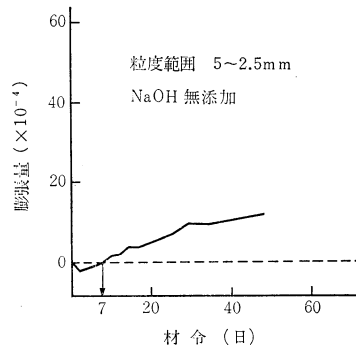
アルカリ・シリカ反応過程を解明するために有効なもう一つの方法は、モルタル中の反応性粒子内部において起こっている物理的および化学的な変化に関する情報を



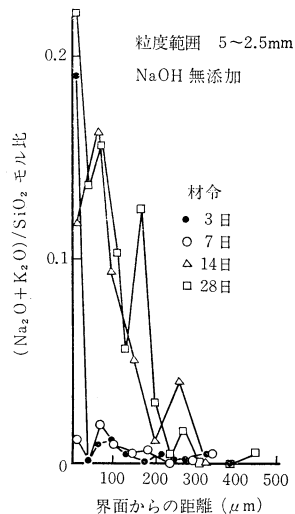
図—11 湿潤状態と乾燥状態におけるオパール粒子内部の微小硬度²⁵⁾

把握することである。このような考え方に基づいて筆者らは、アルカリ・シリカ反応機構の解明のための研究に微小硬度測定およびEDXA分析の適用を試みた^{15), 23), 27)}。

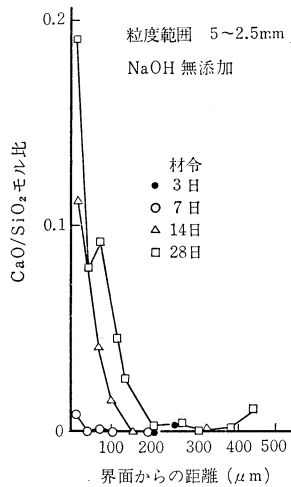
図—11において、実線および点線は、それぞれ湿潤および乾燥状態における微小硬度測定の結果をプロットしたものである。一般に、アルカリ・シリカゲルの剛性は含水比の増加とともに減少する²⁸⁾。したがって、図—11における実線と点線によって示される微小硬度の差異は、オパール粒子内部において生成されたゲルによって吸収された水の量を表す目安となる。湿潤試料と乾燥試料との間で微小硬度に大きな差異を示す領域は、7日材令までに界面から約75 μmにまで達しているが、7日材令以後におけるその領域の拡大は、ほとんど見られない。しかし、その領域の微小硬度は時間とともに低下し、28日材令における湿潤状態で測定された微小硬度は極端に小さい。この結果は、7日材令以後において、



図—12 モルタルの膨張曲線²³⁾



図—13 セメントペーストに埋め込まれたオパール粒子内部のアルカリ濃度の分布

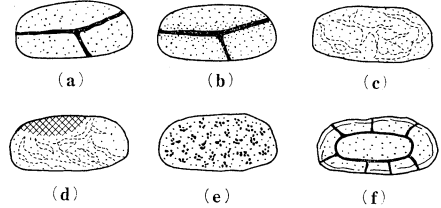


図—14 セメントペーストに埋め込まれた
オパール粒子内部のカルシウム濃
度の分布

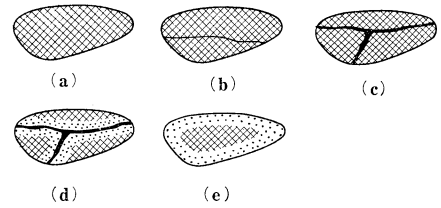
かなり多量の水が界面から約 75 μm 以内の領域に積極的に侵入したことを示している。図—12 は、上述の微小硬度測定用試料片に相当するモルタルの膨張曲線を示す。図—11 および 図—12 から、多量の水の侵入が開始される 7 日材令という時期が、膨張の開始時期と一致することがわかる。図—13 および 図—14 は EDXA 分析の結果を示す。これらの図によって、多量の水の侵入とともに、7 日材令以後におけるアルカリおよびカルシウムの侵入も活発であることが明確に示される。これらの事実は、前述の Diamond らのアルカリ・シリカ反応に対する考え方²⁵⁾とも一致する。その他、微小硬度測定と EDXA 分析の組合せによる研究によって、アルカリのオパール粒子内部への侵入よりやや遅れて、カルシウムの比較的活発な侵入が開始されること¹⁶⁾、およびフライアッシュはオパール粒子内部へのカルシウムの侵入を容易にする働きがあること²⁷⁾等、Powers らの仮説にとって有利な結果が得られている。

6. 実際のコンクリートにおける反応性骨材の劣化状況

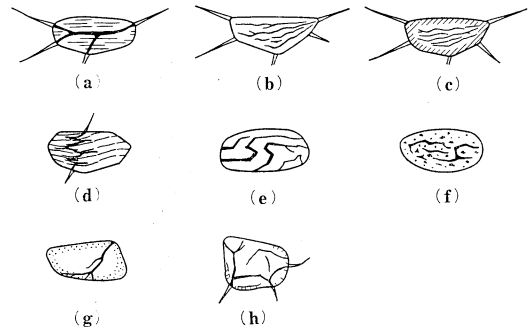
5. において述べた反応機構に関する理論は、内部組織が比較的均質で密実な反応性粒子に対して提案されたものである。しかし、実際に被害を受けたモルタルは、コンクリートの岩石学的調査によると、コンクリート中の反応性骨材の劣化状況は、理論が予測するほど単純ではないようである。実際のコンクリート中に存在する反応性骨材粒子の内部組織は多種多様であり、反応性粒子によっては必ずしも粒子全体が密実でないことも多く、さらに、シリカのアルカリ溶液による溶解度を支配するシリカの結晶度も、粒子の内部で一様ではない。したが



図—15 多孔性のフリント骨材の劣化状況²⁹⁾



図—16 密実なフリント骨材の劣化状況²⁹⁾



図—17 複数の鉱物相からなる岩石の劣化状況²⁹⁾

って、反応粒子内部では、局部的にシリカの溶解度に応じた選択性の反応が進行し、反応性骨材粒子自体にいちじるしいひびわれが発生する例が多いようである。

Idorn の著書²⁹⁾は、アルカリ・シリカ反応によって被害を受けたコンクリート中の反応性骨材の劣化状況についての多数の薄片顕微鏡写真を掲載している。図—15、16 および 17 は、Idorn の顕微鏡による劣化骨材の観察結果の写生図から抜粋したものである。図—15 (a) と (b) では、全体として、まだ内部構造は十分な強度を保持しているのに、骨材粒子内部では、強度の小さい部分に沿って比較的幅広いひびわれが発生している。図—15 (c)~(f) は、内部において部分的な溶解(打点模様で示されている)が相当進んでいる例を示す。図—16 は、被害を受けたコンクリート中に見られる密実なフリント粒子の写生図である。密実なフリントにおいては、ほとんどの粒子は、図—16 (a) および (b) に示されるように顕著な反応の兆候を示さないようである。しかし、図—16 (c) および (d) において示すような幅広いひびわれをもつ粒子も存在する。図—16 (e) は、外側から溶解が進行したことを示すものであるが、このよう

な例はまれなようである。図—17 は、複数の鉱物相からなる岩石において、溶解性シリカが少量含有されるときの特徴的な劣化状況を示す。このような岩石では、内部破壊の程度は、全体としての岩石構造の剛性によって異なるようである。

このような岩石学的調査の結果によると、実際のアルカリ・シリカ反応によって劣化したコンクリート中の反応性骨材においては、反応性骨材自体が多孔質であることも多いが、そのほか、粒子内部における方向性をもった欠陥や浸透性の層の存在、および反応性骨材自体の内部破壊によってアルカリや水酸基イオンの移動が容易となるために、反応性粒子内部における反応も活発になるようである。すなわち、5. において述べた理論が予測するような、反応性粒子の外側界面から内部に向かって進行する反応過程を示す劣化状況の例は、実際には数少ないようである。

7. あとがき

アルカリ骨材反応は、反応性骨材とセメントペーストからなる複雑な系において生ずる現象であると同時に、岩石の種類が異なると、その反応機構はまったく違ったものになる。したがって、反応機構だけに限って記述しても、その内容はかなり膨大なものである。本稿は、アルカリ・シリカ反応機構に焦点を絞って、最近明らかにされつつある事項を中心に解説を試みた。アルカリ・シリカ反応機構の解明は、反応性骨材を適切に排除するための試験法の確立、アルカリ・シリカ反応の防止対策、および被害を受けたコンクリート構造物の補修法という技術的な問題と直接結びつくという点で、非常に重要視されている。たとえば、反応生成物の化学組成と膨張特性との関係や生成ゲルの熟成効果が膨張に及ぼす影響が明らかになれば、アルカリ・シリカ反応によって被害を受けたコンクリート構造物の将来の挙動を予測することも可能であろう。一方、技術者が実際に直面する問題として、膨張に影響を及ぼす諸要因、ポズランによるアルカリ・シリカ反応の防止効果、反応性骨材を適切に排除するための試験法およびその問題点、アルカリ・シリカ反応によって劣化したコンクリート構造物の耐力とその補修法が挙げられる。これらの事項を中心にしたアルカリ・シリカ反応に関する研究の現状と展望については、稿を改めて述べたいと思う。

参 考 文 献

- 川村満紀・竹本邦夫・柳場重正：我国におけるアルカリ骨材反応の2,3の実例，第37回セメント技術大会講演要旨，pp. 84~85，昭 58.5
- 福島正人・二村誠二：コンクリート用砕石のアルカリ骨材反応性，セメント・コンクリート，No. 438，pp. 8~15，昭 58.8
- 有泉 昌：コンクリート用骨材の問題点，粘土科学，Vol. 19，No. 2，pp. 41~55，1979
- Diamond, S.: A Review of Alkali-Silica Reaction and Expansion Mechanisms 1. Alkalies in Cement and Concrete Pore Solutions, Cement and Concrete Research, Vol. 5, No. 4, pp. 329~345, 1975
- Diamond, S.: A Review of Alkali-Silica Reaction and Expansion Mechanisms 2. Reactive Aggregates, Cement and Concrete Research, Vol. 6, No. 4, pp. 549~560, 1976
- Gillott, J.E.: Practical Implications of the Mechanisms of Alkali-Aggregate Reactions, Proc. Symposium on Alkali-Aggregate Reaction, Preventive Measures, pp. 213~230, Aug. 1975
- Stanton, T.E.: Expansion of Concrete Through Reaction Between Cement and Aggregate, Proc. of ASCE, Vol. 66, pp. 1781~1811, 1940
- 川村満紀：第6回コンクリートにおけるアルカリに関する国際会議—研究と実際，コンクリート工学，Vol. 22，No. 1
- Swenson, E.G.: A Reactive Aggregate Undetected by ASTM Tests, ASTM Bull. 226, pp. 48~50, Dec. 1957
- Mather, B.: A Discussion of the Paper "A Review of Alkali-Silica Reaction and Expansion Mechanisms", Cement and Concrete Research, Vol. 6, No. 6, pp. 813~814, Nov. 1976
- Skalny, J. and J.N. Maycock: Scanning Electron Microscopy of Industrial Cement Clinkers, J. of The Amer. Ceram. Soc. Vol. 57, No. 6, pp. 253~256, 1974
- Sims, I.: Application of Standard Testing Procedures for Alkali Reactivity-Part 1, Concrete, Vol. 15, No. 10, pp. 27~29, Oct. 1981
- 侯野善治・鍵田正文・塚 定夫：ハリ質斜方輝石安山岩の反応性試験，日本建築学会近畿支部研究報告集，pp. 5~8，昭 58.6
- Powers, T.C. and H.H. Steinouer: An Interpretation of Some Published Researches on the Alkali-Aggregate Reaction-Part 1, J. of ACI, Vol. 51, pp. 497~514, 1955
- Hirsch, D. and G. Wolff: Diffusion und Ionenaustausch bei der Alkali-Kieselsäurereaction, Cement and Concrete Research, Vol. 4, No. 4, pp. 609~621, 1974
- 川村満紀・竹本邦夫・柳場重正：EPMA および超微小硬度測定によるアルカリ・シリカ反応機構の解明，第4回コンクリート工学年次講演会講演論文集，pp. 33~36，1982
- Powers, T.C. and H.H. Steinouer: An Interpretation of Some Published Researches on the Alkali-Aggregate Reaction-Part 2, J. of ACI, Vol. 51, pp. 785~811, 1955
- Kalousek, G.L.: Studies of Portions of the Quaternary System Soda-Lime-Silica-Water at 25°C, Journal of Research of the National Bureau of Standards, Vol. 32, pp. 285~302, 1944
- Idorn, G.M.: Studies of Disintegrated Concrete-Part 1, Progress Report N 2, Committee on Alkali Reactions in Concrete, Danish Nat. Inst. of Build. Res. and Acad. of Tech. Sci, pp. 27~30, 1961
- Vail, J.G.: Soluble Silicates-Their Properties and Uses, pp. 79~89, Reinhold Publishing Corp., New York, 1952

- 21) Struble, L.J. and S. Diamond : Unstable Swelling Behavior of Alkali Silica Gels, *Cement and Concrete Research*, Vol. 11, No. 4, pp. 611~617, 1981
- 22) Struble, L.J. and S. Diamond : Swelling Properties of Synthetic Alkali Silica Gels, *J. of Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 64, No. 11, pp. 652~655, Nov. 1981
- 23) Kawamura, M., K. Takemoto and S. Hasaba : Application of Quantitative EDXA Analyses and Microhardness Measurements to the Study of Alkali-Silica Reaction Mechanisms, *Proc. 6th International Conf. Alkalis in Concrete*, Copenhagen, June 1983
- 24) Thoulow, N. and T. Knudsen : Quantitative Microanalyses of the Reaction Zone between Cement Paste and Opal, *Proc. Symposium on Alkali-Aggregate Reaction-Preventive Measures*, pp. 189~203, Aug. 1975
- 25) Diamond, S., R.S. Barneyback and L.T. Struble : On the Physics and Chemistry of Alkali-Silica Reactions, *Proc. 5th Int. Conf. On Alkali-Aggregate Reaction in Concrete*, CapeTown, pp. S 252/22, 1981
- 26) Barneyback, R.S. and S. Diamond : Expression and Analysis of Pore Fluids from Hardened Cement Pastes and Mortars, *Cement and Concrete Research*, Vol. 11, No. 2, pp. 279~285, 1981
- 27) 川村満紀・竹本邦夫・柳場重正 : ポゾランによるアルカリ・シリカ反応の防止機構, 第5回コンクリート工学年次講演会講演論文集, pp. 37~40, 1983
- 28) Vivian, H.E. : The Reaction Product of Alkalis and Opal, *CSIRO Aust. Bull.*, No. 256, pp. 60~82, 1950
- 29) Idorn, G.M. : Durability of Concrete Structures in Denmark, p. 208, 1967