

廃棄ガラス起源リサイクル砂のアルカリシリカ反応性に関する研究<sup>†</sup>鳥居 和之\* 杉山 彰徳\*\*  
山戸 博晃\*\*\* 酒井 賢太\*\*\*\*

## A Study on Alkali-Silica Reactivity of Recycled Sands Produced from Glass Wastes

by

Kazuyuki TORII\*, Ayanori SUGIYAMA\*\*, Hiroaki YAMATO\*\*\* and Kenta SAKAI\*\*\*\*

In recycling the sand originally produced from glass waste as a fine aggregate for concrete mixture, their alkali-silica reactivity and alkali-leaching ability are very important from the view-points of the long-term stability of the recycled glass sand in concrete. In this study, the alkali-silica reactivity of four types of glass sands was comparatively investigated according to the chemical method, JIS A1145, and three types of mortar bar methods, JIS A1146, ASTM C1260 and Danish method. Also, the amounts of the alkali ions, Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup>, released from the sand itself in the saturated calcium hydroxide solution at 38°C was periodically measured. From the results of experiment, it was found out that the alkali-silica reactivity of recycled glass sands could not be properly determined by the chemical method because of relatively large amounts of alkali ions released from the sand itself during the test, and that the expansion behavior of mortar bars in accelerated curing conditions significantly changed depending on both the chemical compositions and the internal texture of glass sands used. Finally, the mitigation method of alkali-silica reaction by using fly ash or glass powder was discussed.

**Key words:** Recycling, Glass waste, Alkali-silica reactivity, Alkali-leaching ability, Fly ash

## 1 緒 言

近年、産業廃棄物の低減と再資源化の一環として、大量に廃棄されている空き瓶や建設ガラス廃材を破碎して、コンクリート用骨材として利用することが注目されている。ガラス廃棄物に関しては、リサイクルが確立されていない、有色のガラス瓶や原料・製造方法が異なる各種ガラス瓶の混合物をいかに利用するかが最重要な課題である。従来、廃棄ガラス起源のリサイクル砂（以下、ガラス砂と略）は、破碎過程で角張った形状をもつことから、砂の一部をガラス砂で置き換えて使用することが一般的であり、コンクリートのワーカビリティや強度性状に及ぼすガラス砂の影響が検討されてきた。一方、ガラス砂自身はアルカリ溶液により容易に侵食されるものがあるとともに、ガラス砂の中にはアルカリ成分や金属、重金属の成分を含有するものも多くあるので、コンクリート中でのガラス砂の長期にわたる安定性について把握することが重要になる。<sup>1)</sup>しかし、コンクリートにおけるガラス砂のアルカリシリカ反応（以下、ASRと略）やアルカリ溶出の特性について、鉱物的および物理・化学的な側面からの詳細な検討はほとんどなされていないのが実状である。

ガラス砂のアルカリシリカ反応性は、それを構成する非晶質相の比率と化学組成に大きく依存するが、現行のASR試験（化学法（JIS A1145）およびモルタルバー法

（JIS A1146）により適切に判定できるのかは不明である。一方、ガラス砂のASRの抑制対策としては、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末の添加が有効であり、ガラス砂を使用する際にはアルカリシリカ反応性の有無に係わらず、それらの鉱物質混和材を常に一定の置換率以上で使用することが望ましいと考えられる。<sup>2)</sup>また、破碎時に同時に発生するガラス微粉末は鉱物質混和材と同様にASR抑制効果があるとされている。しかし、リチウムガラスの粉末のようにASRの抑制効果が確実に期待できるものがあるのに対して、ソーダガラスの粉末のようにポゾラン反応の過程で多量のアルカリを溶出するものもあるので、使用の際に注意が必要になる。

一方、わが国ではASR抑制の基本的な対策としてコンクリートのアルカリ総量規制（3kg/m<sup>3</sup>以下）が実施されてきた経緯がある。この際、アルカリの供給源としてはセメント、混和剤および海砂などの含有塩分（NaCl）が想定されてきた。近年、岩石中の鉱物の中で、火山ガラス、変質した長石、雲母、粘土鉱物などは長期にわたりアルカリを多量に溶出し、ASRを促進する可能性があることが報告されている。<sup>3)</sup>従って、今後のASR抑制対策では、環境から供給されるアルカリとともに骨材自身から溶出するアルカリの影響も考慮する必要があり、骨材のアルカリ溶出試験の規格化が検討されている。<sup>4)</sup>

本研究では、ガラス廃材から製造した3種類の破碎砂

† 原稿受理 平成17年12月13日 Received Dec. 13, 2005

\* 正 会 員 金沢大学自然科学研究科 〒920-1192 金沢市角間町, Dept. of Civil Eng., Kanazawa Univ., Kakuma-machi, Kanazawa, 920-1192

\*\* 太平洋マテリアル(株) 〒285-0802 佐倉市大作, Res. Lab., Taiheiyo Materials Co. Ltd., Osaku, Sakura, 285-0802

\*\*\* 金沢大学工学部土木建設工学科 〒920-1192 金沢市角間町, Dept. of Civil Eng., Faculty of Eng., Kanazawa Univ., Kakuma-machi, Kanazawa, 920-1192

\*\*\*\* 金沢大学大学院 〒920-1192 金沢市角間町, Graduate Student, Kanazawa Univ., Kakuma-machi, Kanazawa, 920-1192

および1種類の発泡砂の化学組成や内部組織を詳細に調べるとともに、それらがガラス砂のアルカリシリカ反応性およびアルカリ溶出特性に及ぼす影響を実験的に検討している。さらに、フライアッシュおよびガラス粉末の添加によるガラス砂のASR抑制の効果についても検証している。

## 2 実験概要

### 2.1 使用材料

本研究に使用した3種類のガラス破砕砂は、(a)パイレックスガラス製品（無色）の廃棄物（絶対密度： $2.19\text{g/cm}^3$ 、吸水率：1.1%、Pガラスと略）、(b)ワインボトル（緑色）の廃棄物（絶対密度： $2.38\text{g/cm}^3$ 、吸水率：2.2%、Gガラスと略）および(c)各種ガラスの混合物（緑色60%、無色27%、茶色・青色など13%）の廃棄物（絶対密度： $2.43\text{g/cm}^3$ 、吸水率：1.1%、Mガラスと略）である。また、ガラス発泡砂（絶対密度： $0.70\text{g/cm}^3$ 、吸水率：7.8%、Bガラスと略）はガラス瓶を原料として焼成・発泡させた人工軽量細骨材である。4種類のガラス砂はコンクリート用細骨材としての粒度調整（最大寸法：5mm）をした後に、各種試験に供した。ガラス破砕砂およびガラス発泡砂の研磨試料のSE像をFig. 1に示す。3種類のガラス破砕砂はいずれも角張った形状であるが、気泡、ひび割れなどの内部欠陥はなく、ほぼ均質な組織を有している。それに対して、ガラス発泡砂の内部には不連続かつ独立した気孔が観察される。4種類のガラス砂の化学組成をTable 1に示す。

フライアッシュおよびガラス微粉末は、JIS A6201のII

種灰に相当するフライアッシュ（石川県七尾太田火力発電所産）およびブラウン管などの破砕工場での集塵ダスト（滋賀県産出、 $90\mu\text{m}$ ふるい全通）である。フライアッシュおよびガラス微粉末の化学組成をTable 2に示す。

### 2.2 試験方法

#### (1) ガラス相の化学組成および組織

ガラス砂の化学組成および結晶構造（非晶質相）を調べるために、湿式化学成分分析、ガラス砂の鏡面研磨試料（粒子径：1～2mm）の走査型電子顕微鏡とエネルギー分散型X線分析との組み合わせによる分析（SEM-EDX、二次電子像および反射電子像）および粉末X線回折分析（XRD）を実施した。

#### (2) 骨材のアルカリ溶出量

骨材からのアルカリ溶出量を測定する方法としては、(a)細孔溶液を模擬したアルカリ溶液（NaOH、KOH）にて測定するもの、(b)水酸化カルシウム飽和溶液にて測定するもの、が提案されている。<sup>3)</sup>本研究では試験が簡便であることから、ガラス砂100gを水酸化カルシウムの飽和溶液200mlに混入し、温度38℃の条件にて骨材から溶出するアルカリイオン（ $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ ）を原子吸光度計にて測定した。アルカリ溶出量（mg/g）は骨材1g当たりの溶出アルカリ量（ $\text{Na}_2\text{O}$  eq. =  $\text{Na}_2\text{O} + 0.658 \text{K}_2\text{O}$  (mg)）で表示した。

#### (3) 骨材のアルカリシリカ反応性

ガラス砂のアルカリシリカ反応性は、化学法（JIS A1145-2001）およびモルタルバー法（JIS A1146-2001）とともに、外部よりアルカリが常に供給される、厳しい養生

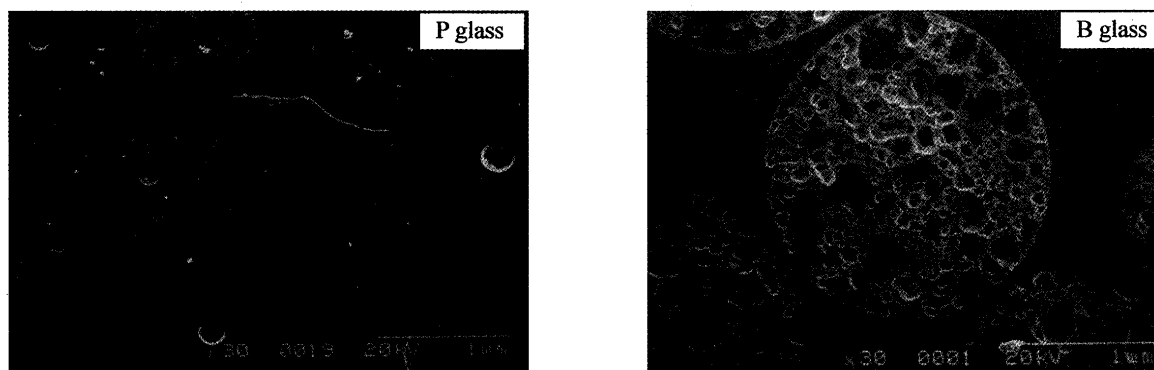


Fig. 1 Scanning electron microphotographs of polished surface of glass sands.

Table 1 Chemical compositions of glass sands used (%).

	SiO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
P glass	82.6	0.1	4.0	2.3	-	-	0.1	-	10.6
G glass	71.9	10.3	13.3	2.0	0.7	1.0	0.2	0.1	-
M glass	71.6	9.7	12.4	2.9	1.7	0.9	0.3	0.2	-
B glass	71.0	9.4	12.0	4.4	0.6	1.2	0.4	0.4	-

Table 2 Chemical compositions of fly ash and glass powder used (%).

	SiO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	SrO	TiO <sub>2</sub>
Fly ash	62.2	0.8	0.2	23.5	0.6	1.1	4.3	0.3	-	1.3
Glass powder	53.5	1.2	6.2	2.0	0.3	7.6	-	0.1	16.7	0.4

条件である，促進モルタルバー法（ASTM C1260 法（温度 80°C の 1N・NaOH 溶液への浸せき）およびデンマーク法（温度 50°C の飽和 NaCl 溶液への浸せき））を実施した。

#### (4) ASR ゲルの生成状況と化学組成

モルタルバー試験終了後の破断面における ASR ゲルの生成状況を酢酸ウラニル蛍光法により調べるとともに，モルタルの破断面より試料を採取し，ガラス砂の周囲に生成した ASR ゲルの形態およびその化学組成を SEM-EDX により検討した。

### 3 実験結果および考察

#### 3・1 ガラス砂の化学成分および鉱物組成

ガラス砂のアルカリシリカ反応性は，安山岩，流紋岩に含有される火山ガラスと同様に，構成鉱物であるガラス相の比率が高く，またシリカ分の多い化学組成のものほど顕著であることが予想できる。<sup>5)</sup> ガラス砂の主要な化学成分は，Table 1 に示すようにシリカ (SiO<sub>2</sub>)，カルシウム (CaO) およびアルカリ (Na<sub>2</sub>O が主要なものであり，K<sub>2</sub>O が少ない) である。ガラス砂の化学成分に関して，シリカガラスを原料とするもの (P ガラス) はシリカが多く，アルカリおよびカルシウムが少ないのに対して，一般廃棄ガラスを原料とするもの (G ガラス，M ガラスおよび B ガラス) はアルカリとほぼ同量のカルシウムが含有されており，その分シリカが相対的に少ないのが特徴である。

4 種類のガラス砂の粉末 X 線回折図を Fig. 2 に示す。ガラス砂には，いずれも非晶質なガラス相の存在を示す halo が存在する。ガラス砂のガラス化率と化学組成の相違により，4 種類のガラス砂では halo の最大値を示す位置が

相違する。これらの中では，P ガラスは，halo がシャープであることから，ガラス相の構成比率およびその反応性が最も高いと推察される。また，G ガラスと M ガラスは化学組成が類似しており，ガラス相とともに結晶相である  $\alpha$ -石英のピークが同定された。さらに，B ガラスにはカンラン石とともに反応性鉱物であるトリジマイトが同定された。

#### 3・2 ガラス砂のアルカリ溶出特性

ガラス砂 (P ガラス) のアルカリ溶出量に及ぼす粒径の影響を Fig. 3 に示す。Fig. 3 に示すように，ガラス砂中のガラス相に固溶されたアルカリは，水酸化カルシウム飽和溶液の侵食により早期から溶出しており，浸せき期間にともなうアルカリ量の増加は粒径の細かいもの (比表面積の大きいもの) ほど顕著になった。

4 種類のガラス砂のアルカリ溶出特性を Fig. 4 に示す。Fig. 4 に示すように，B ガラスは浸せき初期から多量のアルカリが溶出しているが，浸せき期間 7 日以後はアルカリの溶出速度が減少した。これは，B ガラスは多孔質な内部組織であり，内部に浸透した石灰溶液に多くのアルカリが早期から溶出したためである。また，G ガラスおよび M ガラスは，密実な内部組織であるので，初期におけるアルカリ溶出は少ないが，ガラス相の侵食過程で浸せき期間にともない多量のアルカリを溶出した。一方，P ガラスのアルカリ溶出量は初期および長期ともに G ガラスおよび M ガラスと比較してかなり小さくなった。これは P ガラスに含有されているアルカリ量そのものが少ないことによるものである。

#### 3・3 ガラス砂のアルカリシリカ反応性 (化学法)

ガラス破碎砂の化学法 (JIS A1145-2001) の結果を

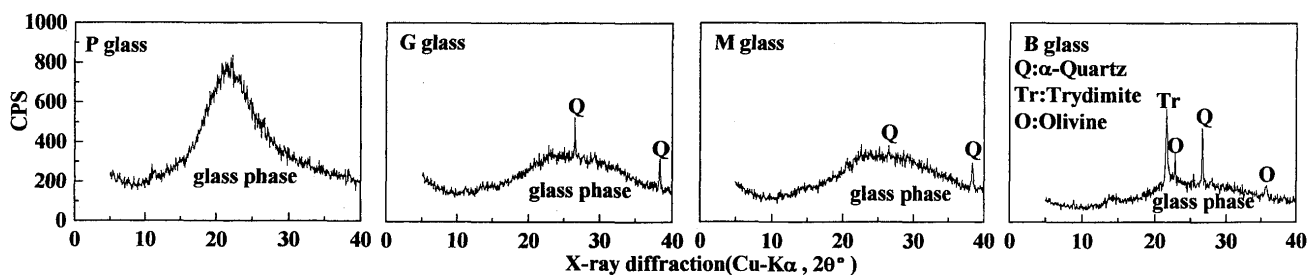


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of glass sands.

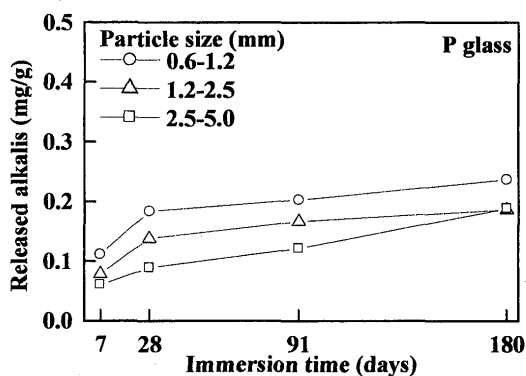


Fig. 3 Influence of particle size of P glass sand on amount of alkalis released.

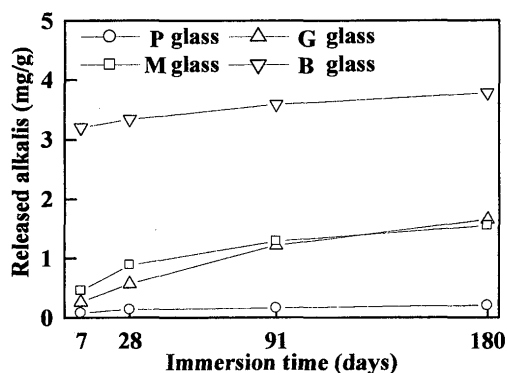


Fig. 4 Influence of type of glass sands on amount of alkalis released.

Fig. 5 に示す。アルカリの含有量の少ない P ガラスは、アルカリ濃度の減少量が唯一正となり、「無害でない」と判定された。それに対して、G ガラス、M ガラスおよび B ガラスは、アルカリ濃度の減少量が負となることから、現行の化学法の判定基準では「判定ができない」ことになった。化学法のアルカリ濃度の減少量と石灰飽和溶液中でのアルカリ溶出量との関係を Fig. 6 に示す。両試験ではアルカリ雰囲気 (1N の NaOH 溶液 (80°C)) と石灰飽和溶液 (38°C)) および試験材齢 (24 時間と 180 日) が相違しているが、化学法のアルカリ濃度の減少量と石灰飽和溶液中でのアルカリ溶出量の間には明確な相関関係が認められる。これらの結果は、アルカリを多く含有するガラス砂では化学法の試験中に骨材の ASR で消費されるよりもはるかに多いアルカリが骨材自身から溶出していることを示している。骨材からのアルカリ溶出のために化学法でアルカリシリカ反応性を適切に判定できない事例は、廃棄物起源の骨材、人工軽量骨材などでも発生しており、今後、化学法の判定基準を見直す必要があることを示唆している。<sup>9)</sup>

### 3・4 アルカリの溶出量がモルタルのペシマム混合値に及ぼす影響

ガラス破碎砂含有モルタル (JIS A1146-2001) の膨張曲線を Fig. 7 および Fig. 8 に示す。ここでは、P ガラスおよび G ガラスにおけるペシマム混合率を調べるために、非反応性骨材として石灰石砂を使用し、石灰石砂による

質量置換率が 20%、40%、60% および 80% になるように混合している。P ガラス砂混入モルタルでは、P ガラス砂のみのモルタルよりも、非反応性骨材で置換したモルタルの膨張量がいずれも大きくなり、石灰石砂の置換率 20% でモルタルの膨張量が最大になった。それに対して、G ガラス砂混入モルタルでは G ガラス砂の増加にともないモルタルの膨張量が大きくなり、ペシマム値は存在しなかった。一般に、ASR におけるペシマム値の存在は反応に携わるシリカとアルカリの供給量との相互関係から説明されている。このことから判断すると、両ガラス間におけるペシマム値の相違にはガラス砂からのアルカリの溶出量の大小が大きく関与していることが推察できる。

### 3・5 ガラス砂のアルカリシリカ反応性の判定 (モルタルバー法)

3 種類の促進養生法 (JIS A1146, ASTM C1260 およびデンマーク法) によるモルタルバーの膨張挙動を Fig. 9, Fig. 10 および Fig. 11 に示す。P ガラスはいずれの促進養生条件下でも初期材齢から大きな膨張が発生するが、28 日材齢以後は膨張が抑制される傾向にあった。これは、反応性の高いシリカガラス相を含有する P ガラスでは ASR が急速に進行するが、一定の反応が生じた後は ASR ゲルの流動化による膨張の緩和が発生していることを示唆している。それに対して、JIS A1146 および ASTM C1260 における G ガラスおよび M ガラスでは初期の膨張は P ガラスと比較して抑制されているが、長期にわた

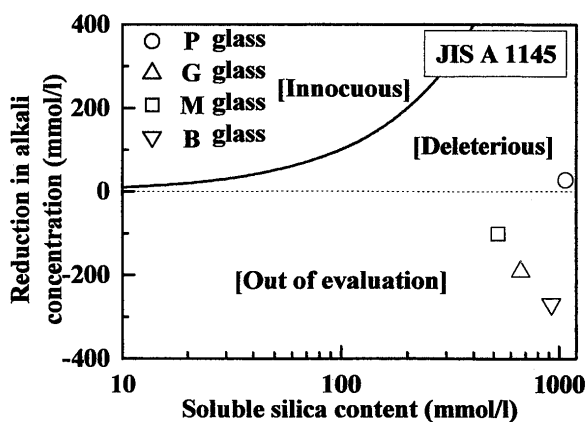


Fig. 5 Results of chemical method of glass sands.

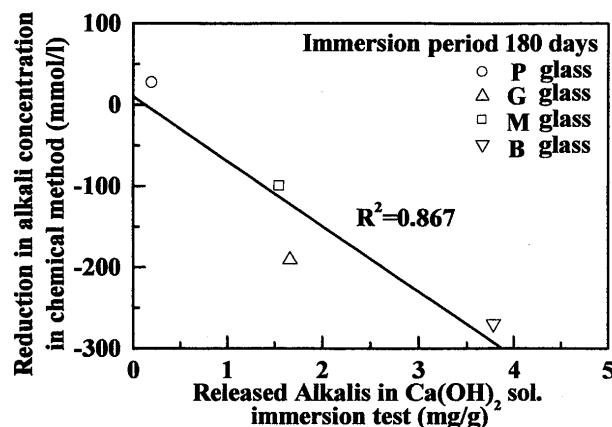


Fig. 6 Relation between Rc in chemical method and amount of alkalis released in immersion test.

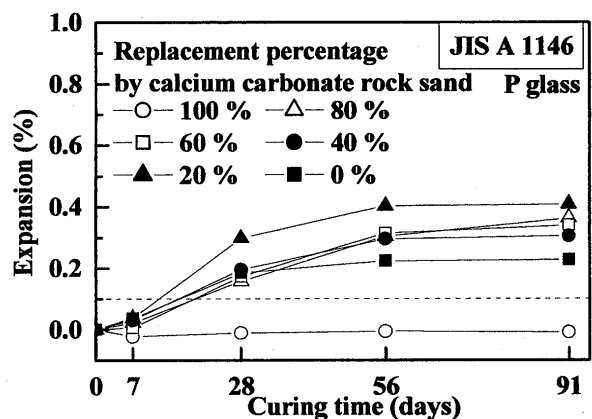


Fig. 7 Expansion behaviors of mortars using P glass sand and non-reactive calcium carbonate sand.

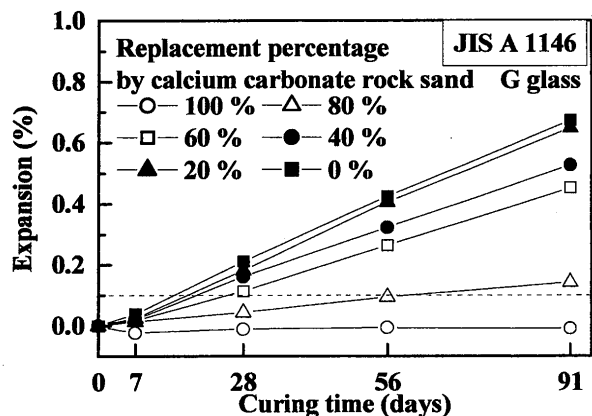


Fig. 8 Expansion behaviors of mortars using G glass sand and non-reactive calcium carbonate sand.

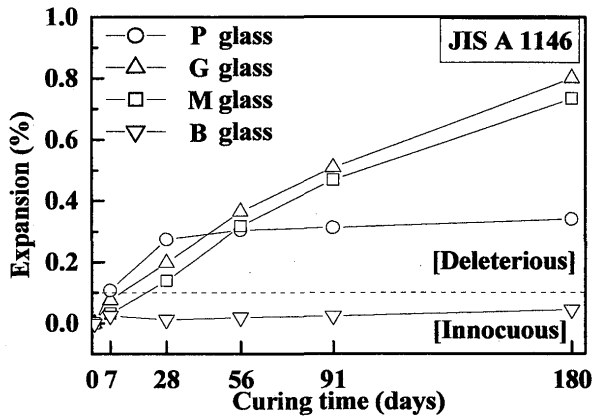


Fig. 9 Expansion behaviors of mortars using 4 types of glass sands (JIS A1146).

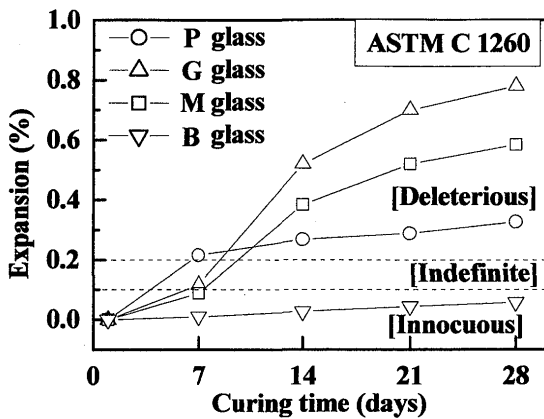


Fig. 10 Expansion behaviors of mortars using 4 types of glass sands (ASTM C1260).

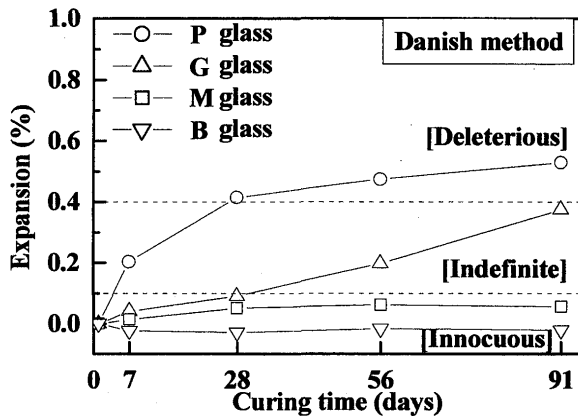


Fig. 11 Expansion behaviors of mortars using 4 types of glass sands (Danish method).

り膨張が継続し、最終的な膨張量はPガラスよりも大きくなった。これは、GガラスおよびMガラスからのアルカリの溶出の影響でASRが促進されたことによるものである。また、デンマーク法におけるMガラスは初期および長期ともに膨張がまったく認められず、JIS A1146およびASTM C1260のものとは結果が大きく相違した。実際、試験終了後に実施した酢酸ウラニル蛍光法による観察でも、MガラスはPガラスおよびGガラスと異なり、ASRゲルの生成が観察されなかった。デンマーク法

では、NaCl溶液が浸透すると、Cl<sup>-</sup>がモノサルフェート相のOH<sup>-</sup>と置換し、OH<sup>-</sup>が液相に出てくることにより、アルカリ雰囲気形成されるが、この反応を持続させるにはCa(OH)<sub>2</sub>が十分に存在することが必要である。JIS A1146 (NaOH溶液を内部に添加) およびASTM C1260 (NaOH溶液が外部から浸透) と比較すると、デンマーク法にて、上記の水和反応により生じる細孔溶液のアルカリ度はNaOH溶液によるものと比べてかなり小さくなり、MガラスのようにASRがまったく進行しない場合もあると推察された。デンマーク法におけるガラスの反応過程はかなり複雑であり、ガラスの化学組成(塩基度)や微量成分(MgOやAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の影響についてさらに検討が必要であると考えられた。一方、Bガラスは3種類の促進養生法すべてにおいてまったく膨張が発生しなかった。モルタル終了後の破断面のSEM-EDX観察(Fig. 12)より、BガラスではPガラスなどと同様にASRが活発に進行しているが、ASRゲルが内部の気孔中に貯留されたために、モルタルの膨張が発生しないことが判明した。したがって、ASR膨張が発生するためには骨材の界面にASRゲルが形成されることが必要である。

### 3・6 フライアッシュおよびガラス粉末によるASR抑制効果

フライアッシュおよびガラス粉末を添加したモルタルの膨張挙動(Mガラス, JIS A1146法)をFig. 13に示す。鉱物質混和材によるASR抑制の効果は、(a) アルカリの吸着・低減によるもの、(b) 水酸化カルシウムの減少によるもの、(c) ASRゲルの化学組成の変化によるもの、などの作用により発揮されることが知られている。フライアッシュおよびガラス粉末ともにそれらの置

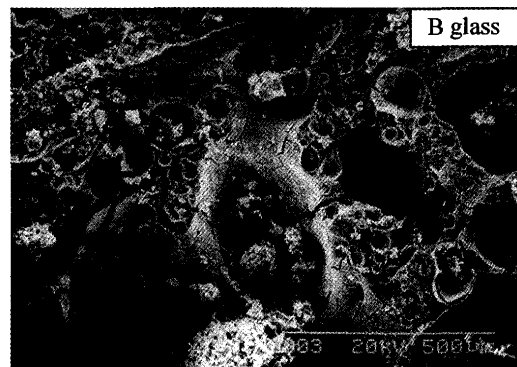
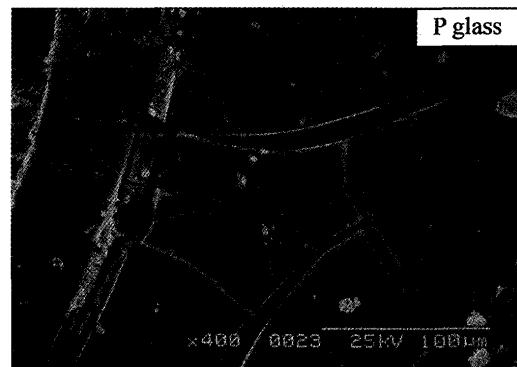


Fig. 12 Scanning electron microphotographs of P glass and B glass sand after JIS A1146 test.

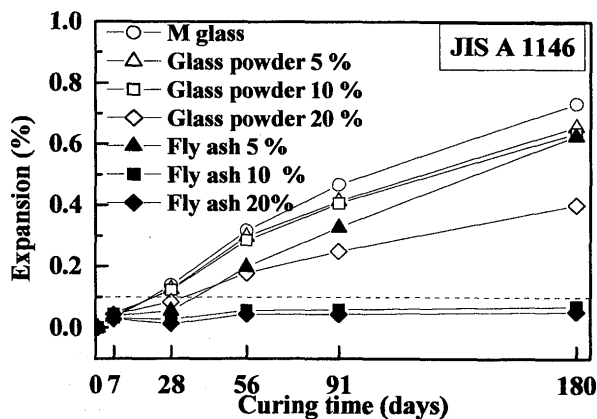


Fig. 13 Effectiveness of fly ash and glass powder on expansion of mortar.

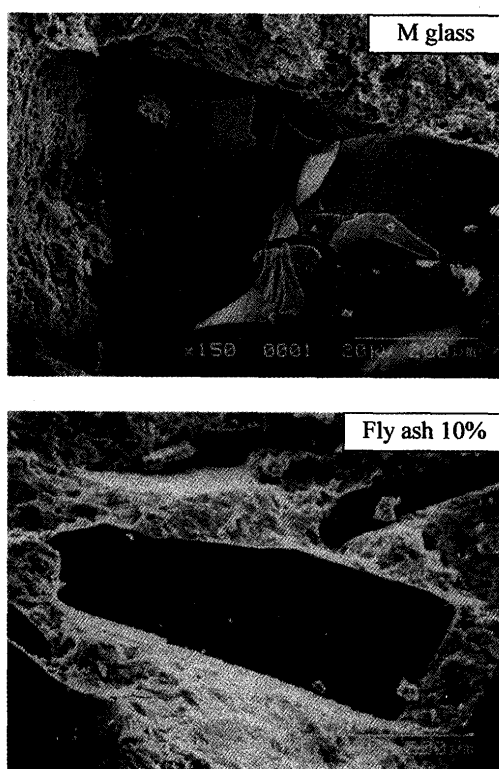


Fig. 14 Scanning electron microphotographs of M glass sand with and without fly ash after JIS A1146 test.

換率が大きくなるにつれてモルタルの膨張量が減少しているが、フライアッシュの ASR 抑制効果はガラス粉末よりもかなり顕著であった。すなわち、ガラス粉末では 20% の置換率でもモルタルの膨張を抑制できないが、フライアッシュでは 10% の置換率でモルタルの膨張を完全に抑制できた。これは両者のポゾラン反応性の相違（フライアッシュはガラス粉末よりもポゾラン反応に携わるシリカ分、アルミナ分を多く含有する）によるものと推察された。モルタルバー試験終了後のガラス砂の界面の観察結果を Fig. 14 に示す。ガラス粉末 5% および 10% 添加モルタルでは、ガラス砂単味モルタルと同様にガラス破碎砂の界面に侵食の痕跡が認められ、ASR ゲルが周囲に生成していた。それに対して、フライアッシュ 10% 添加モルタルでは、ガラス破碎砂の界面はまったく侵食されおらず、ASR ゲルの生成は観察されなかった。

#### 4 結 論

ガラス廃材を原料として製造された、4 種類のガラス砂のアルカリシリカ反応性およびアルカリ溶出特性をそれらの化学組成および内部組織との関係から比較検討した結果、以下のような結論が得られた。

(1) ガラス砂の化学成分に関して、パイレックスガラスを原料とするものはシリカが多く、アルカリ、カルシウムが少ないのに対して、一般廃棄ガラスを原料とするものはシリカが少なく、アルカリおよびカルシウムを多く含有していた。

(2) ガラス砂の化学法 (JIS A1145) に関して、ガラス砂からは化学法の試験中に多量のアルカリ (主に  $\text{Na}^+$ ) が溶出しており、現行の基準では判定できなかった。

(3) ガラス砂のアルカリ溶出特性は、化学組成および内部組織により大きく相違するが、石灰飽和溶液浸せき試験により評価できた。

(4) ガラス砂からのアルカリ溶出の影響により、モルタルバーの膨張量 (JIS A1146 法) におけるベシマム混合率が変化した。

(5) ガラス破碎砂では、モルタルバー法の促進養生条件によってモルタルの膨張挙動が大きく相違した。一方、ガラス発泡砂では、生成した ASR ゲルが気孔中に貯留されるために、いずれの促進養生条件でも膨張が発生しなかった。

(6) フライアッシュを 10% 以上添加することにより、ガラス砂のアルカリシリカ反応を効果的に抑制できた。

#### 参 考 文 献

- 1) P. P. Hudec and R. C. Ghamari, "Ground waste glass as an alkali-silica reactivity inhibitors", Proceedings of 11th Inter. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, pp.663-672 (2000).
- 2) M. Kawamura, M. Juni and Y. Sugimasa, "Suppression of ASR in the reuse of various waste glasses as a concrete aggregate by the addition of mineral admixtures", Proceedings of 1st Inter. Symposium on Non-traditional Cement and Concrete, pp.274-291 (2002).
- 3) M. A. Berube and B. Fournier, "Alkali releasable by aggregates in concrete-significance and test methods", Proceedings of 12th Inter. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Vol.1, pp.17-30 (2004).
- 4) P. Nixon, F. Hawtorn and I. Sims, "Developing an international specification to combat AAR Proposals of RILEM TC191-ARP", Proceedings of 12th Inter. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Vol.1, pp.8-16 (2004).
- 5) K. Torii, H. Yamato, Y. Noguchi and H. Kagimoto, "Physical-chemical properties and alkali-silica reactivity of molten slags", Proceedings of the Japan Concrete Institute, Vol.25, No.1, pp.623-628 (2003).
- 6) A. Sugiyama, K. Torii, A. Honda and Y. Ishikawa, "Alkali-silica reactivity of artificial light-weight aggregates", Proceedings of the Japan Concrete Institute, Vol.27, No.1, pp.1381-1386 (2005).