

アルカリシリカ反応によるコンクリートのひび割れ に対するカルシウムイオンの役割

THE ROLE OF CALCIUM ION IN THE FORMATION OF CRACK IN CONCRETE BY ALKALI-SILICA REACTON

三浦 正純* , 市川 恒樹**

by Masazumi MIURA, Tuneki ICHIKAWA

1. はじめに

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骨材には、ひび割れや反応リムと呼ばれる暗色の変色域がよく見られる。これらの症状は、コンクリートの劣化原因がアルカリシリカ反応かどうかを調査する際の判断材料のひとつとして挙げられている。

アルカリシリカ反応はコンクリートの細孔内溶液とシリカ鉱物との反応であり、固液反応では固体表面から内部に向かって反応が進行することは当然のことである。反応リムは何等かの反応が進行した結果として現れる症状であることは間違いないが、その形成機構および役割についてはほとんど分っていない。

アルカリシリカ反応によるモルタル部のひび割れは、反応によって生成したアルカリ（カルシウム）シリカゲルの吸水によって発生する膨張圧によるものと考えられている。しかし、骨材を貫通して発達するひび割れの発生機構についての十分な解釈はなされていない。

本報告では、アルカリシリカ反応によって被害を受けた構造物より採取したコンクリート中の安山岩骨材について、その形態観察、硬度、元素分布の測定結果から、骨材のひび割れ発生メカニズム、反応リムの形成過程、および、その際にカルシウムイオンが担う役割について考察を加えた。

2. 観察および測定結果

2.1 目視観察

観察したコンクリートは1973年に打設されたもので、粗骨材には安山岩が使用されており、アルカリシリカ反応によって多数のひび割れが発生している。図1、図2にコンクリートコア断面の写真を示す。粗骨材には反応リムが多数観測され、リム部は暗黒色を呈しており中心部はやや明るい灰黒色を呈している。ひび割れは骨材を貫いて複数の骨材をつないで発達している（図1）。コア切断面（φ100mm, 16面）の粗骨材の観察結果では、反応リムが見られる骨材の69%には骨材を貫通するひび割

れが観察される。ひび割れを平面と仮定すると、切断面がひび割れと平行になったためにひび割れが観測されない確率は1/3であるから、反応リムを持つ骨材のほとんどにはひび割れが発生しているといえる。

コンクリートを切断しただけでも観測されるこの色調の差は、切断面を研磨することでより明瞭になる。反応リムの形態には様々なものがあるが、中にはあたかも中心部分が脱色されたように見えるものがしばしば認められる。反応リムが形成されておらず、ひび割れも見られない安山岩の色調はほとんどが暗黒色であり、中心部よりはリム部に近い色調である。

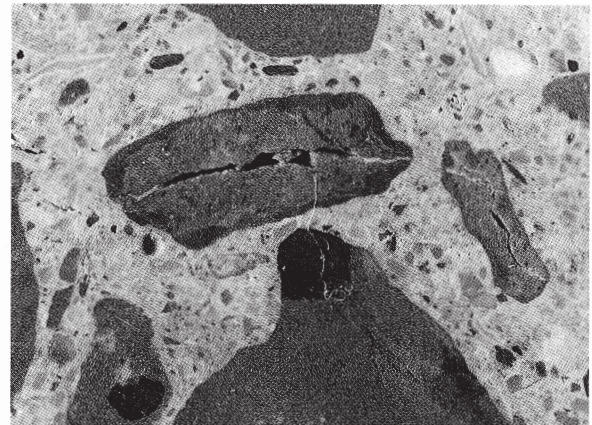


図1. 安山岩の反応リムとひび割れ

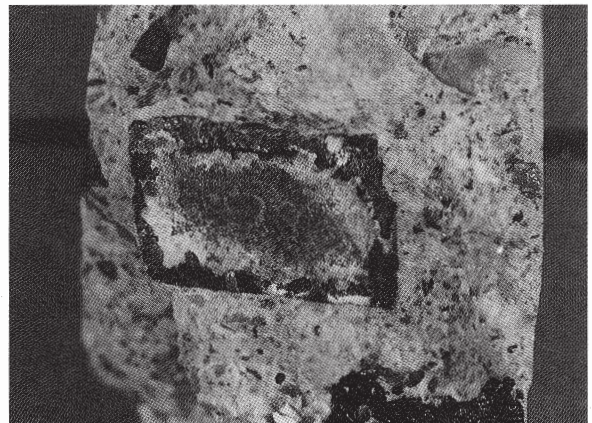


図2. 安山岩骨材の割裂面

* (株)四電技術コンサルタント 環境部

(〒761-01 香川県高松市屋島西町2109-8)

**北海道大学大学院工学研究科分子化学専攻 助教授

(〒060 札幌市北区北13条西8丁目)

安山岩の割裂面においては、研磨面とは様相が若干異なっており、反応生成物が見られることが多い。白色生成物は骨材の中心部分あるいはリム部と中心部の境界に沿って析出しており、その結果リム部の黒さが際だって見えている(図2)。

一般に、反応リムは名前のとおり反応が進行した領域と考えられている。しかし、安山岩に見られるこれらの状況からは中心部分がより激しく変化している可能性が伺える。

2.2 偏光顕微鏡による観察

観察した安山岩は、瀬戸内(領家帯)の両輝石安山岩であり、反応性の高い鉱物として火山ガラスが確認された。アルカリ骨材反応の進行は、この火山ガラスの変化として現れると考えられることから、特に火山ガラスに注目して観察を行った。その結果、以下のような特徴が見られた。

肉眼(反射光)では黒色に見えるリム部は、森野¹⁾も指摘しているように、鏡下(透過光)では逆に中心部に比べて明るく、透明感がある。

リム部の火山ガラスは半透明な淡褐色を呈し、周辺の結晶の間をすきまなく充填しており、一般的な安山岩中の火山ガラスとの差異は見られない。一方、中心部では本来火山ガラスがあったと思われる長石結晶間に、黒色の不透明物質が認められる。この黒色物質は微細な粒子の集合体のように観察される(図3)。

火山ガラスは、風化・変質を受けていない場合は、鏡下で半透明な淡褐色を呈しており、このような黒色粒子は見られない。この微細粒子は、後述のように、火山ガラスの低分子量化によって形成したものと考えられる。



図3. 反応リム部と中心部境界の偏光顕微鏡写真(オプティカル)

2.3 骨材のビッカース硬度

川村ら²⁾は、単一鉱物であるオパールでの実験結果において、アルカリシリカ反応の進行により外側から中心に向かって硬度が低下すること報告している。このことから、安山岩の反応が進行した領域では火山ガラスの硬度が低下していることが予想される。

硬度測定は均質な物質に対してなされるものであり、安山岩のように硬さの異なる結晶の集合体の場合、本来の意味の硬度を測定することはできない。安山岩組織は長石の結晶をガラスで接着したようなものと言える。このような組織にビッカース針を圧入した場合、圧痕の大きさは、長石およびガラスの硬さ、長石とガラスの結合力、の複合作用で決定されるものと考えられる。圧痕の大きさを長石結晶よりも十分に大きくすれば、得られる数値(硬度)は安山岩組織のルーズさ(軟らかさ)の指標となると言える。

このような考えに基づき、安山岩の反応リム部および中心部のビッカース硬度を測定した。測定は圧痕が200~300 μになるように荷重を調整し、それぞれ10回程度行った。また、同一産地から採取した新鮮な安山岩の測定も行った。その結果を表1に示す。

表1. リム部と中心部の硬度(安山岩)

		リム部 硬度		中心部 硬度	
		平均値	分散	平均値	分散
劣化 安山岩	1	315	31	192	15
	2	274	13	167	39
	3	294	18	211	25
原岩		—	—	412*	27

* 外縁部の硬度は中心部に等しい

表1からアルカリシリカ反応が進行した後の安山岩骨材は、原岩よりもルーズになっていることがわかる。これは、シロキサン基(Si-O-Si)の切断が進行した結果と言える。

ここで興味深いことは、リム部よりも中心部の値が明らかに低いことである。アルカリシリカ反応の進行に伴い組織が軟化するとすると、この結果からは中心部がリム部よりもアルカリシリカ反応が進行していることになる。しかし、細孔溶液と骨材との反応が骨材中心部から選択的に進行するとは考え難い。また、リム部は原岩に比べると軟化していることから、骨材全体がアルカリシリカ反応により軟化後、何等かの2次反応によって硬化した部分がリムを形成したものと考えるのが妥

当であろう。

リム部は肉眼では暗黒色、中心部は灰黒色に見える。骨材を研磨すると、色調の違いはさらに明瞭になる。この原因は硬度の違いにあると考えられる。中心部は組織がルーズであり、長石とガラスの硬度差が大きく、研磨することにより微小な凹凸が発生し、光の乱反射が多くなり白っぽく観察される。リム部は中心部に比べると硬く、研磨によって滑らかになるため吸収率が高くなり黒く観察される。このように、リム部と中心部の色の違いは、表面の微小な凹凸による光の反射の違いが影響していると考えられる。

2.4 骨材中の元素分布

電子線マイクロアナライザー（EPMA）のマッピング分析により、反応リムの見られる安山岩骨材（図4）中の元素分布状況を測定した。測定は安山岩を構成する主要元素であるSi, Al, Fe, Ca, K, Na, Oについて行った。位置分解能は数ミクロン程度である。

劣化した安山岩のEPMA分析は、二村ら³⁾や立松ら⁴⁾が行っているが、岩石は組成の異なる結晶の集合体であるため、線分析や点分析という手法ではデータが大きくなり、評価が難しい。このため、全体的な分布状況を把握しやすいマッピング分析を行った。

その結果、Ca以外の元素についてはリム部と中心部に明瞭な差は認められなかった。Caは図5に示すように、骨材外周部に中心に比べて濃度の高い領域が見られた。このCaの高い領域はリム部（硬度の高い領域）に良く対応している。これは立松ら⁴⁾の報告と一致している

このようなCaの侵入領域における再硬化は、川村ら²⁾のオパールでの実験においても報告されており、Caがアルカリの侵入により一旦低下した硬度を、再度上昇させる役割を持っている可能性がある。

3. 考察

3.1 骨材の初期化学反応

アルカリシリカ反応はアルカリ金属あるいは水酸イオンによるシロキサン基の切断、その結果生成するアルカリシリカゲルの吸水による膨張反応と考えられている。アルカリシリカ反応は固液反応であり、均質な固体の場合は表面から内部に向かって反応が進行することは当然のことである。しかし、複数の結晶（非晶質も含む）の集合体である岩石の場合、イオン種の岩石中への拡散、および反応性鉱物（安山岩では火山ガラス等）と拡散してきたイオンとの化学反応の進行、という2つの過程に分けて考えることが必要である。

岩石中のイオン拡散については、放射性廃棄物の岩盤埋設の関連で検討が行われている。ヨウ素イオンでの測定結果によると、拡散係数は岩石種（空隙率、空隙サイ

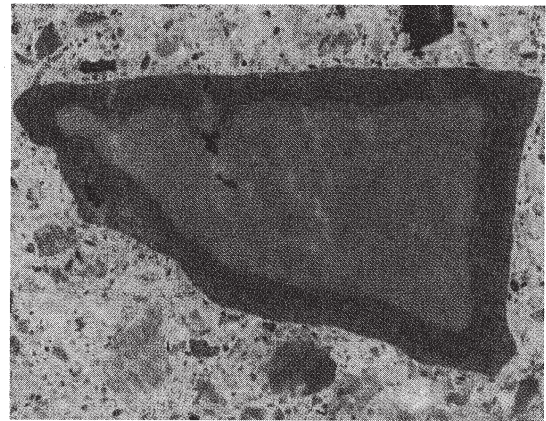


図4. EPMA測定を行った安山岩の写真

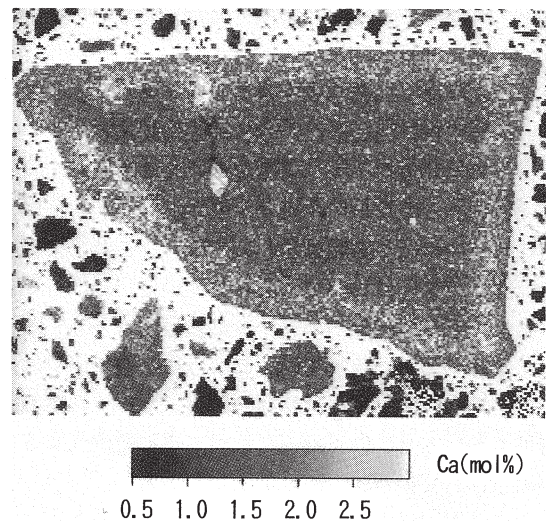
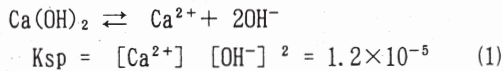


図5. 安山岩中のCa分布状況

ズ)により大きな幅 ($10^{-9} \sim 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$) があり、安山岩では 10^{-12} 程度である。イオンは岩石中の空隙に入り込んだ水の中や結晶粒界を移動し、長石の結晶内部をも通過することが中嶋ら⁵⁾によって報告されている。アルカリシリカ反応によるコンクリートの膨張は数年～数十年という長期間継続しており、この時間スケールで見ると、細孔溶液中のイオンは非常に早い速度で岩石内部に移動し、その後岩石全体で化学反応が進行しているものと考えられる。

コンクリートの細孔溶液中にはアルカリ土類金属として2価の Ca^{2+} 、アルカリ金属として1価の Na^+ , K^+ が共存している⁶⁾。ガラスのアルカリ溶液による侵食速度は、溶液の OH^- 濃度のみならず陽イオンの種類にも依存し、同じpHでも2価の陽イオンの方が1価の陽イオンよりも侵食量が少ない。特に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液の場合には侵食量が

非常に少ない⁷⁾。細孔溶液中のCaイオン源は主としてセメントの水和により生成したCa(OH)₂によるものと考えられる。Ca(OH)₂の溶解度は0.17(at25°C)と低く、水溶液中では次の平衡状態にある⁸⁾。



他の共存イオンがない状態(Ca(OH)₂の飽和溶液)では

$$[\text{Ca}^{2+}] = 2.3 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$[\text{OH}^-] = 4.6 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 12.7$$

であるが、アルカリ金属イオンによりOH⁻濃度が増加すると、Ca²⁺濃度は低下することになる。

pH = 13 では

$$[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

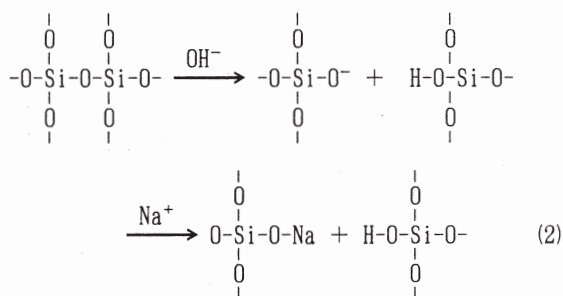
$$[\text{Na}^+] = 9.9 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$

このように、細孔溶液中のアルカリ金属イオン濃度が高い状態では、Ca(OH)₂が骨材周囲に固体として多量に存在してはいるが、OH⁻濃度が高いため溶液中のCa²⁺濃度は低い。このためアルカリシリカ反応の初期状態では細孔溶液中のCa²⁺濃度はきわめて低い。これは細孔溶液の実測データ⁹⁾において確認されている。

また、ガラス内部へのイオンの拡散では、Na⁺、K⁺といった1価イオンに比べてCa²⁺のような2価イオンは遅いことが知られている⁷⁾。川村ら²⁾の、オパールでの実験結果においても、CaはNa、Kに比べて遅れて侵入することが確認されている。

以上の理由により、初期に岩石内に侵入した陽イオンのほとんどはアルカリ金属であり、岩石内のCa濃度はきわめて低いことが結論される。よってアルカリシリカ反応の初期においてはアルカリ金属と骨材の反応を考えればよいことになる。

ガラスのアルカリ溶液による侵食は、次のような反応によってシロキサン基が切断されることによると考えられている。⁷⁾

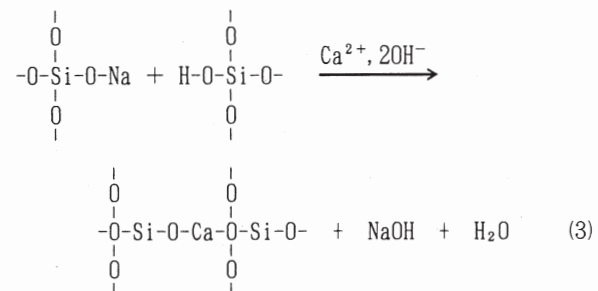


アルカリシリカ反応もアルカリ溶液によるシロキサン基の切断反応によると考えられており、反応に伴ってシリカの3次元網目構造は破壊される^{9)~11)}。

このまま反応が継続すればシリカは低分子量化し、ついには珪酸ナトリウムとして表面から溶解することになる。しかしながら、以下に述べる理由により、実際には新たな化学反応が付け加わる。

3.2 リム生成反応

上記反応に伴ってアルカリは細孔溶液から骨材内に移動し、ガラスに固定化されるから、細孔溶液中のOH⁻濃度およびアルカリ金属イオン濃度は反応に伴って低下する。(1)式からわかるように、溶液中のOH⁻濃度が低下すると骨材周囲に固体として存在しているCa(OH)₂が溶解し、溶液中のCa²⁺濃度は上昇する。また、シロキサン基の切断反応によってシリカの低分子量化が進めば、イオンの拡散は容易となる。このため骨材内部へのCa²⁺の侵入が活発になる。イオンとなって水に溶解した珪酸ナトリウムがCa²⁺と反応すると不溶化して珪酸カルシウムとなることはよく知られている。この反応をアルカリ骨材反応に適用すると、シリカ中に侵入したCa²⁺は、以下の反応により切断された網目構造を修復することとなる。



よって一旦低分子量化・軟化した骨材の外縁部は、再度高分子量化・硬化する。このようにアルカリシリカ反応によって軟化しつつある骨材の外縁部から中心部に向かって、次第にリムが発達する。またシリカから放出されたNaOHと水分子は、透過性の低いリムに妨げられ、骨材中心部へ移動することとなる。

立松ら⁴⁾は、アルカリ量の高い場合よりも低いコンクリートに反応リムが多いことを報告している。これは、細孔溶液中のCa濃度は低アルカリの方が高く、ガラス内部へのCa侵入がより活発になったためと考えられる。

3.3 ひび割れ発生機構とリム層の役割

アルカリシリカ反応により劣化したコンクリート組織には、セメント部だけでなく、骨材にもひび割れが発生している。このひび割れは、リムの内側の骨材中心部を貫くように発生しており、リムを形成した骨材の中心部から発生したひび割れが周囲のセメント部に続くひび割れの引き金となっているように見える。以下に延べるように、この事実はこれまで考えられている膨張機構だけでは説明しにくい。

一般にアルカリシリカ反応によるコンクリートのひび割れは、アルカリによって低分子量化した骨材外縁部のシリカ（アルカリシリカゲル）が吸水膨張することによって発生するとされている。骨材（岩石）は不均質なものであるため反応の内部への進行状況も不均質であり、骨材外周部での膨張圧は均等には発生しない。また、骨材の形状は球形ではないため、必ず応力集中箇所が発生する。ひび割れはこの応力集中箇所を起点として発生し周囲に伝播する。この伝播ひび割れは基本的に弱い部分に進展すると考えられる。よってこの説に従えば、ひび割れは骨材外周部の反応層自身あるいは反応層に沿って発生するはずであり、骨材中心部を貫いて発生するとは考え難い。アルカリシリカ反応によって劣化したコンクリートの偏光顕微鏡での観察では、骨材とモルタルの境界部に発生したひび割れや、骨材外縁部を薄く剥すように発生しているひび割れがまれに見られる。これらのひび割れは数 μ ～数十 μ と幅が狭いことが多く、コンクリートに見られる主要なひび割れの発生源とはなっていない。目視で確認できるひび割れは骨材の中心部を貫くように発生しており、骨材の外周に沿って、あるいは、外周に沿って反応リムを分割するように発生しているものは見られない。アルカリシリカ反応によってシリカが低分子量化すれば、基本的にその流動性は増す。コンクリートの劣化は十数年の単位で生じるが、このような時間スケールから見れば、低分子量化したシリカにセメント硬化体を割るだけの剛性があるとは考え難い。

以上の理由により、アルカリによって低分子量化したシリカの吸水による膨張のみならず、リム層の形成もまた、コンクリートのひび割れに関与していることが推察される。その機構は以下のように考えられる。

ガラス内部に拡散した Na^+ 、 K^+ 、 OH^- は反応(2)によってシリカの網目構造を切断し低分子量化させる。すると骨材周囲の溶液中の Ca^{2+} 濃度は増加し、反応(3)によって骨材外縁部に緻密なカルシウム・シリカ層、すなわちリム層が形成される。良く知られているように、緻密なシリカ層内でのアルカリ金属イオンの拡散速度はCaイオンのそれに比べて極めて速い⁷⁾から、 Na^+ 、 OH^- はリム層を拡散通過し、さらに内部のシリカの網目構造を切断する。また、 Ca^{2+} はリム層をゆっくり拡散、アルカリ金属とイオン交換し、中心部に向かってリム層を厚くする。

イオン交換樹脂では、イオン交換によって樹脂に捕らえられた陽イオンが水和する際の樹脂の膨潤は、網目構造の粗い樹脂ほど大きい。また、陽イオンとしては Ca^{2+} よりも Na^+ 、 K^+ のほうが膨潤度が大きくなることが知られている¹²⁾。同様の傾向はシリカについても当てはまると考えられる。すなわち Na^+ 、 OH^- によって網目構造を切断されたシリカは官能基として $-\text{ONa}$ を持つ一種のイオン交換樹脂の状態と考えられ、リム層を浸透してきた水の

水和によって膨潤しようとする。一方、骨材外縁部にはCaによって修復された緻密なリム層があるため、内部でシロキサン基の切断反応が進行するに伴って膨張圧が蓄積されることになる。この膨張圧がリム層の破壊限界を越えると、ついには骨材は中心部を貫くように破壊し、それを取り囲むモルタル層にもひび割れが発生する。

発生したひび割れが他の内部圧がまだ臨界圧に達していない骨材の近傍に達した場合、生じる歪みによるリム層の引張応力と内部圧によるものとの合力が、リム層の臨界を越えるとその骨材も破壊する。このようにして、複数の骨材の中心部を貫く連なったひび割れが発生すると考えられる。

以上に述べたようにCaイオンによって形成されるリム層は、アルカリシリカ反応による骨材のひび割れ発生において、膨張圧を蓄積する殻としての役割を担っているものと考えられる。

4. まとめ

これまで述べたことをまとめると、アルカリシリカ反応による安山岩骨材の反応リムおよびひび割れは、次のような過程で形成されるものと考えられる。

- ①反応初期の細孔溶液はアルカリ金属イオン濃度が高く Ca^{2+} 濃度は低い。
- ②骨材内部へのイオンの移動は、ガラス内部への拡散に比べて非常に速く、水酸化アルカリによるガラスのシロキサン基切断反応は骨材全体で進行する。
- ③シロキサン基の切断によりガラスは低分子量化する。このため鏡下で不透明化するとともに、硬度が低下する。
- ④アルカリ金属イオンがガラスに取り込まれることにより細孔溶液中の濃度が低下すると、固体として存在している $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が溶解、溶液中の Ca^{2+} 濃度が上昇し骨材内部に移動を始める。
- ⑤低分子量化したガラス内部に拡散した Ca^{2+} は、 Na^+ とイオン交換し、架橋の役割を果たし、低分子量化したガラスを修復（高分子化）する。このため、硬度が上昇する（反応リム、殻の形成）。
- ⑥リム層を通して Na^+ 、 OH^- 、 H_2O が骨材内部に移動することにより内部圧が上昇し、リム層の破壊限界を越えると、骨材は中心部を貫くように破壊し、それを取り囲むモルタル層にもひび割れが伝播する。

このように、安山岩骨材の反応リムは、水酸化アルカリにより低分子量化したガラスがカルシウムにより修復された領域であり、内部の膨張圧を蓄積する殻の役割を担っているものと考えられる。

[参考文献]

- 1) 森野奎二：アルカリ反応性骨材と反応生成物の顕微鏡観察，セメント技術年報，38, pp.114-117, 1984
- 2) 川村満紀，柳場重正，竹本邦夫：E P M A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
- 3) 二村誠二，福島正人：コンクリート用碎石のアルカリシリカ反応，第7回コンクリート工学年次講演会講演論文集，pp.133-136, 1985
- 4) 立松英信，高田潤：アルカリ骨材反応と骨材の反応環境について，骨材資源，No.73, pp.36-41, 1987
- 5) 中嶋悟：地球色変化，近未来社，1994
- 6) Diamond, S. :Alkali reaction in concrete-pore solution effect, Proc. 6th Int. Conf. Alkalies in Concrete, Copenhagen, pp.155-166, 1983
- 7) 土橋正二：ガラス表面の物理化学，講談社，1979
- 8) 日本化学会編：化学便覧基礎編，丸善，1984
- 9) Powers, T. C. and Steinour, H. H. :An interpretation of some published researches on the alkali-aggregate reaction. Part1-The chemical reactions and mechanism of expansion, Journal of the American Concrete Institute, 51, pp.497-514, 1955
- 10) Glasser, L. S. D. and Kataoka, N. :The chemistry of alkali-aggregate reactions, Proceedings of the 5th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Cape Town, S252/23, 1981
- 11) Figg, J. :An attempt to provide an explanation for engineers of the expansive reaction between alkalies and siliceouse aggregate in concrete, Proceedings of the 6th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Copenhagen, pp.137-143, 1983
- 12) 山辺武郎：イオン交換樹脂，金原出版，1962

(1996年2月23日受付)