

論 文

[1010] アルカリ骨材反応に及ぼすイオン交換性鉱物の影響

正会員 ○ 藤原 忠司 (岩手大学工学部)

多田 元彦 (岩手大学工学部)

大塚 尚寛 (岩手大学工学部)

1. まえがき

アルカリ骨材反応が発生する必須の条件の一つとして、コンクリート中にアルカリの存在することが挙げられる。一般に、アルカリの供給源としては、使用材料のセメント、化学混和材・剤、海砂・海砂利等および環境条件にかかわる海水、融氷剤等を考慮しているが、セメントを除けば、アルカリ供給源として果たすその役割に不明な点が多いとされている⁽¹⁾。

骨材の場合、上述の海砂・海砂利の外にも、アルカリを解離する鉱物を含む骨材がアルカリ供給源として指摘されている^{(2) (4)}ものの、その影響の実態についてはほとんど明らかにされていない。骨材はアルカリ骨材反応を引き起こす主体であり、その反応性については十分な配慮が払われている。これに対し、それ自体に反応性はなくとも、アルカリを供給して共存する反応性骨材のアルカリ骨材反応を助長するような骨材が存在するとすれば、それへの配慮が現時点では欠落しており、アルカリ骨材反応問題の重大な陥穽のひとつになり得ると考えられよう。

本研究では、このような恐れのある骨材の存在の有無を調べる前の段階として、コンクリート中でアルカリを解離するような鉱物が混入した場合に、反応性骨材のアルカリ骨材反応が助長される可能性について検討している。

2. イオン交換性鉱物

周囲の物質とイオンを交換する性質がある鉱物をイオン交換性鉱物と呼ぶことにすれば、ゼオライトがその代表例になる⁽⁵⁾。鉱物学的に沸石群に属するゼオライトは、本来アルカリまたはアルカリ土のアルミノケイ酸塩で、一般に結晶格子の中に主成分として多くの水分を含む。沸石水と呼ばれるこの結晶水は、加熱や減圧によって容易に離脱するが、本体の結晶構造はほとんど破壊しない。ゼオライトの成分であるアルカリあるいはアルカリ土カチオンは、比較的容易にイオン交換する特性を有しており、とくに結晶水が離脱したときにこの傾向が強いと言われる。

わが国の場合、このゼオライトはグリーンタフ (緑色凝灰岩) 地帯中に広く分布しており、方沸石、クリノプチロライト、モルデナイト等の主成分をなしている。ゼオライトが有する吸着、分子ふるい、イオン交換、触媒等の優れた作用から、各方面でその活用が図られているが、コンクリート用骨材として使用されたり、あるいは骨材の一部に混入したりしている可能性もあると推察される。また、天然産のみならず、合成したゼオライトも数多く開発されており、中には透水性の向上や白華防止等を期待して、一種のコンクリート用混和剤としての使用方法も検討されている。

したがって、コンクリート中におけるゼオライトの作用、とくにイオン交換の特性を勘案し、アルカリ骨材反応を助長する可能性について検討しておくことは、決して無為ではないと言える。本研究では、このゼオライトをイオン交換性鉱物と考え、アルカリ骨材反応に及ぼす影響を究明することとした。ただし、イオン交換の能力による違いをより明確にするため、天然のゼオ

ライトに人為的処理を施して使用している。

用いた原石の一つは、凝灰岩質でゼオライト化した白色結晶状岩石であり、表乾比重は 2.19 である。以後、これを原石と呼ぶことにするが、実際にはこの外にも、産地の異なるゼオライト化した岩石も用いている。これらに処理を施した表-1 に示す5種類の粉末をイオン交換性鉱物とした。なお、これらの粉末は、0.15mm ふるいをほぼ全量通過する程度の細かさである。

表-1 使用イオン交換性鉱物

No.	1	2	3	4	5
外 観	茶色結晶状微粉末	白色結晶状微粉末	白色結晶状微粉末	茶色結晶状微粉末	茶色結晶状微粉末
組 成	$\text{Na}_{12}[(\text{Al}_2\text{O}_3)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaO}, \text{Na}_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$
粉末 PH	7.5~8.3	9.0~9.5	10.0~11.0	8.0~8.5	8.5~9.0
C.E.C (meq/100g)	80~120	550~600	550~650	250~300	300~350

原石には、結晶格子中に水が含まれている。No.1 は、高温焼成によってできるだけ結晶水を取り除き、その後、粉末にしたものであり、結晶水が少なくなっているため、イオン交換容量 (C.E.C) が高まる。これと他の粉末とを適当な割合で混合し、夾雑物を取り除いてナトリウム溶液に浸したものが No.3 であり、さらにこれをカルシウム溶液に浸したのが No.2 である。これら2種あるいは3種を混合し、さらに酸化アルミニウム等に浸したりして、No.4 および No.5 を得た。

これらの処理は、粉末の組成やイオン交換容量、粉末PHを変化させて、それらがアルカリ骨材反応に及ぼす影響を明らかにしようとする意図による。

3. 実験概要

上述のイオン交換性鉱物によるアルカリ骨材反応への影響については、モルタルバー法によって確認する。この試験は JIS A 5308 に準拠した。

細骨材には、表-2 に示す3種類の碎石を破碎したものを、粒度調整して用いた。

これらの碎石および原石の化学法による判定を、図-1 に示している。

碎石AおよびBは、いずれも安山岩であり、クリストバライトやトリジマイトを含んで、潜在的に有害域に属する。碎石Cは角閃岩であり、化学法では無害と判定された。原石の化学法による測定によれば、アルカリ減少量が異常に大きく、特異な性質を有することをうかがわせている。おそらくは、大きな吸着性に由来すると思われるが、アルカリ減少量の割に溶解シリカ量が小さ

表-2 使用碎石

No.	A	B	C
岩石名	安山岩	安山岩	角閃岩
X線粉末回折	長石類, 石英, クリストバライト, トリジマイト	長石類, 石英, クリストバライト, トリジマイト	長石類
表乾比重	2.73	2.65	2.71
吸水率(%)	1.41	2.45	0.78

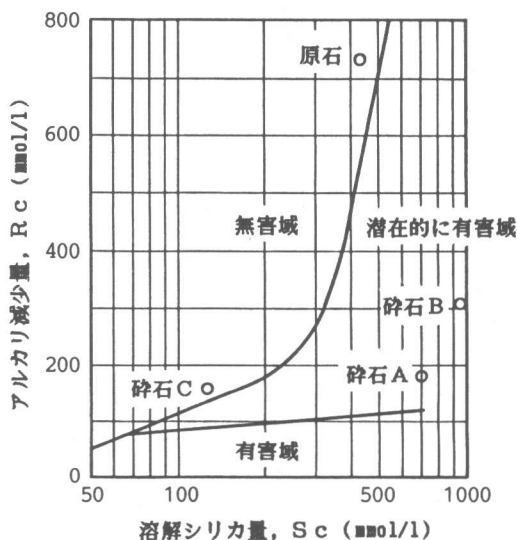


図-1 使用砕石および原石の化学法による判定

いため、無害域に入る。

セメントには、等価 Na_2O 当量 0.63% の普通ポルトランドセメントを用いた。セメントのみでは、アルカリの供給が少なく、使用した砕石のいずれもがアルカリ骨材反応による膨張を示さないことが予備的な実験によって判明しているため、 NaOH を添加して、等価 Na_2O 当量（アルカリ量）が 1.2% および 2.0% になるようにしたモルタル供試体も作製した。

4. 実験結果および考察

図-2 は、使用した砕石およびイオン交換性鉱物のモルタルバー膨張量を示している。

砕石Aの場合、アルカリ量 0.63% (NaOH 無添加) では、材令 24 週（3ヶ月）の膨張量が有害の目安とされる 0.05% (0.5×10^{-3}) を下回るが、アルカリ量 1.2% でこの値を若干超える。2.0% のアルカリ量になると、材令2週でこの値を超え、その後の膨張量もきわめて大きく、夥しいひびわれの発生がみられた。砕石Bでは、アルカリ量 1.2% で有害な膨張を示し、砕石Cの場合は、2.0% のアルカリ量でも、有害な膨張量とならない。このように、3つの砕石はそれぞれ異なる膨張量を示す。

一方、原石はアルカリ量 2.0% の高アルカリでも有害な膨張を示さず、それ自体にはアルカリ骨材反応を引き起こす性質が無いと判定される。

図-3～図-5 は、表-1 に示した5種類のイオン交換性鉱物について、それぞれ添加量を変えてみたときの材令3ヶ月におけるモルタルの膨張量を示している。鉱物の添加割合は、セメント質量に対するものであり、該当する質量の鉱物を細骨材に置き換えてモルタル中に添加した。

図中、破線で示したのは、イオン交換性鉱物と同程度の細かさになるよう粉碎した川砂の粉末

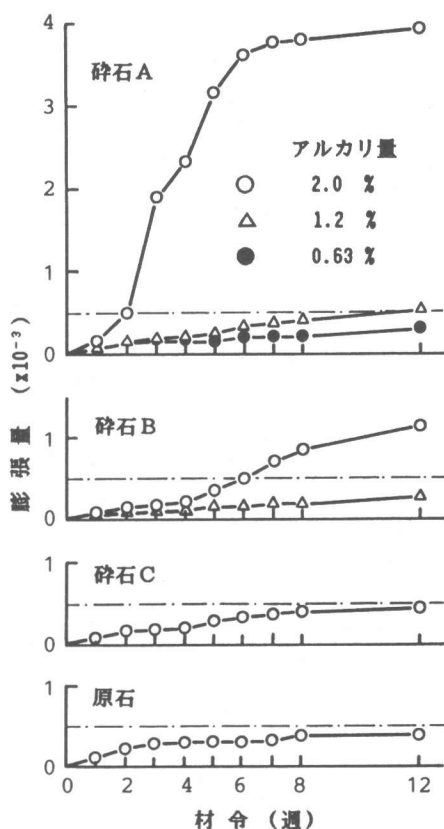


図-2 使用砕石および原石のモルタルバー法による膨張量

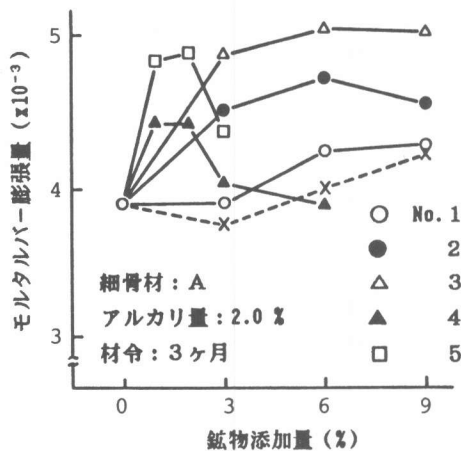


図-3 イオン交換性珪物の影響

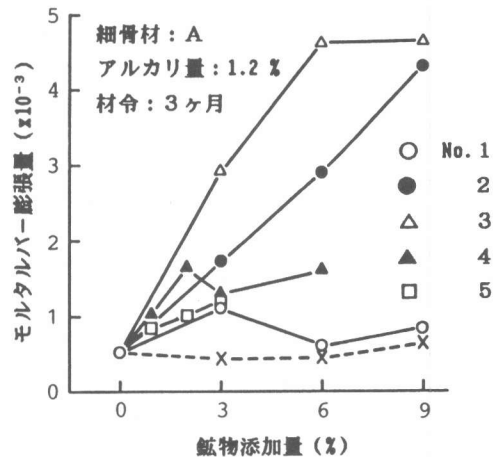


図-4 イオン交換性珪物の影響

を、珪物と同様にモルタル中に添加した場合の膨張量である。川砂には、アルカリ骨材反応に対し、無害のものを使用している。粉末を細骨材に置き換えて添加すれば、反応性の細骨材の場合にその量が減るため、膨張を小さくする要因となるが、細骨材と反応するアルカリが相対的に多くなって、反応が促進される面もあるため、粉末添加の影響はこの両面を考慮する必要がある。すなわち、川砂粉末添加は細骨材量のベシマムの確認のためと言える。

設定した添加量の範囲で、川砂粉末が増えるほど、モルタルの膨張量がやや増大する傾向にあるが、顕著なものではなく、粉末状の物質の添加自体が膨張の大きな促進をもたらすとは考え難い。これに対し、イオン交換性珪物を添加した場合には、条件により無添加に比し、大きな膨張を示す例が見受けられ、この過大な膨張はイオン交換性珪物の作用によると解釈できよう。

図-3には、碎石Aから得た細骨材を使用し、アルカリ量を2.0%とした場合の結果を示している。珪物無添加の場合でも、きわめて大きな膨張を示す例であるが、珪物添加によってその膨張がさらに著しくなり、また珪物の添加量にはベシマムの存在が認められる。

図-4は、同じ細骨材で、アルカリ量を1.2%にした例であり、珪物無添加の場合には、無害・有害の境界をわずかに超える膨張を示した。これに珪物を添加すると、珪物の種類によっては、きわめて過大な膨張を示す。したがって、イオン交換性珪物が、アルカリ骨材反応を著しく促進する恐れがあるのは疑いない。この傾向は、細骨材に碎石Bを用い、アルカリ量を2.0%とした図-5にも見受けられる。

なお、それ自体にアルカリ骨材反応性がない碎石Cを細骨材とし、アルカリ量を2.0%として、

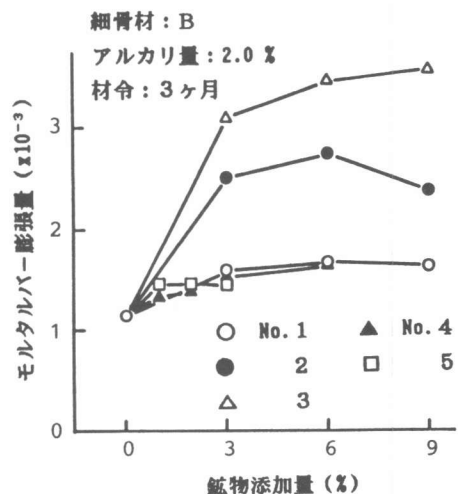


図-5 イオン交換性珪物の影響

鉍物を添加した場合には、有害な膨張が生じなかった。したがって、原石と同様に鉍物の粉末自体にもアルカリ骨材反応性がなく、また反応性でない細骨材と共存しても膨張を招かず、細骨材が反応を示す場合にのみ、鉍物がその反応を助長すると言える。

図-6は、鉍物のイオン交換容量とモルタルの膨張量との関係を示している。モルタルの膨張量は、設定した鉍物添加量のうちの最大値（材令3ヶ月）である。

総体的に、イオン交換容量の大きい鉍物を添加するほど、膨張量の大きい傾向が認められる。ただし、細骨材に碎石Aを用い、アルカリ量を2.0%とした場合は、一見してその傾向が明瞭でないが、鉍物無添加でも過大な膨張を示すことから、鉍物の影響がなくても、限界近くまで膨張してしまうため、添加による膨張の増分が比較的小さいと推察される。

これに対し、他の条件のもとでは、イオン交換容量の大きい鉍物を添加したモルタルの膨張の増分がきわめて大きい。たとえば、細骨材に碎石Aを用い、アルカリ量を1.2%とした条件では、No.2 および No.3 の鉍物添加により、アルカリ量2.0%の場合に匹敵するような過大な膨張を示す。換言すれば、これらの鉍物添加が、アルカリ量0.8%の増分に相当することになり、鉍物からこの分のアルカリイオンが解離され、アルカリ骨材反応を助長したと推察できよう。

鉍物の粉末PHとモルタルの最大膨張量との関係を求めたのが、図-7である。

粉末PH値の高いものほど膨張量が大きく、アルカリ骨材反応に対して反応を助長する性質は、鉍物自体のPH値に左右されると判断できる。

図-8は、本実験で用いたイオン交換性鉍物の

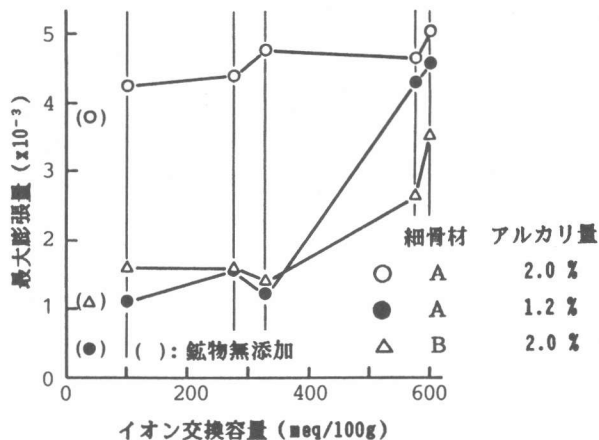


図-6 イオン交換容量と最大膨張量の関係

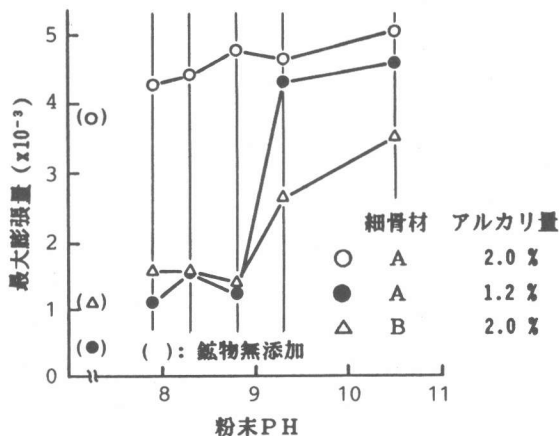


図-7 粉末PHと最大膨張量の関係

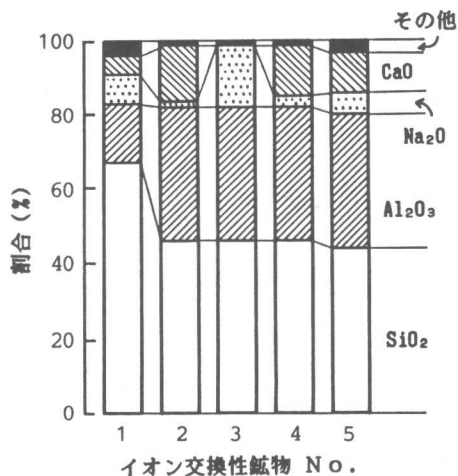


図-8 イオン交換性鉍物の組成

組成割合を示している。

シリカとアルミナの合計の割合は、各鉱物ともほぼ同一であるが、 Na_2O と CaO に差があり、アルカリ骨材反応助長の作用が最も強いのは Na_2O を多く含む鉱物で、 CaO の割合の大きい鉱物がこれに続く。これらは、モルタル中でナトリウムイオンやカルシウムイオンを放出し、反応性骨材の反応を助長するものと推察される。このうち、ナトリウムイオンを過剰に含む鉱物は、モルタル中のカルシウムイオンとイオン交換することが容易に推察されるが、カルシウムイオンを過剰に有する場合に、モルタル中のいずれのイオンと交換するかが定かでない。また、このカルシウムイオンがアルカリ骨材反応を助長する作用の機構についても、解明を要する課題であると考えられる。

5. あとがき

本実験により、それ自体でアルカリ骨材反応を引き起こす性質がなくても、モルタル中でナトリウムイオンなどを解離する鉱物は、共存する反応性骨材のアルカリ骨材反応を助長する可能性のあることが認められた。しかも、添加した鉱物の量が比較的少ないにもかかわらず、モルタルの膨張の増分がきわめて大きくなる可能性のある点に注意を要する。用いた鉱物には、人為的処理を加えてイオン交換能力を高めており、これがアルカリ骨材反応を著しく助長した原因であると推察されるが、もし天然にも同様の作用を果たす鉱物が存在するとすれば、看過できない問題であり、今後究明を要する課題と言えよう。

終わりに、本研究遂行に際し、御指導、御尽力を賜った岩手大学工学部の関本善則教授・石田宏助教授・帷子國成技官、オリエンタル化学産業の佐藤一男研究室長ならびに岩手大学卒業研究生であった木村良彦氏（現平野組）、畠山智氏（現八戸市）に深甚の謝意を表します。また、本研究は岩手大学 昭和63年度教育研究学内特別経費によって行なったものであることを付記します。

《参考文献》

- 1) 小野紘一外：アルカリ骨材反応、技報堂出版
- 2) 山田順治・有泉昌：わかりやすいセメントとコンクリートの知識、鹿島出版会、pp.183～184
- 3) 丸章夫：鉱物学的立場からみた骨材の品質、セメント・コンクリート No.415, 1981.9, pp.129～134
- 4) セメント協会：アルカリ骨材反応に関する文献調査、セメント化学専門委員会報告 C-2, 1984.5, PP.110～111
- 5) 原伸宜・高橋浩：ゼオライト、講談社サイエンティフィク