

V-235 モルタルの細孔溶液の水酸化アルカリ濃度とアルカリ・シリカ膨張との関連性について

石川高専 正員 竹本邦夫

1. まえがき モルタル又はコンクリートにおけるアルカリ・シリカ反応の発生においては細孔溶液の水酸化アルカリ濃度の高低が支配的因子とされ、反応・膨張のメカニズムを把握するには細孔溶液の組成、とくに水酸化アルカリ濃度との関連性を明らかにすることが重要と考えられる。また、種々のアルカリ化合物の添加によってアルカリ・シリカ膨張が助長されることは既に数多く報告されているとともに、わが国では促進条件としてアルカリ化合物を添加したモルタル又はコンクリートを用いた骨材のアルカリ反応性判定試験が提案されることが多いが、その膨張等促進のメカニズムについては十分明らかになっている訳ではないようだ。そこで、本報告はアルカリ・シリカ膨張を助長するとされている数種のアルカリ化合物を添加したモルタルの細孔溶液の水酸化アルカリ濃度の変化及びアルカリ・シリカ膨張特性を明らかにすることによってモルタル膨張に及ぼす水酸化アルカリの影響について検討するとともに、とくにNaとKイオンの影響についても比較検討したものである。

2. 実験概要 (1) 材料 使用セメントは、eq. $\text{Na}_2\text{O}=0.49$ ($\text{Na}_2\text{O}:0.23, \text{K}_2\text{O}:0.40$) 及び 0.63 ($\text{Na}_2\text{O}:0.33, \text{K}_2\text{O}:0.45$) %の低アルカリ及び普通ポルトランドセメントである。一部、eq. $\text{Na}_2\text{O}=0.36$ ($\text{Na}_2\text{O}:0.17, \text{K}_2\text{O}:0.29$) 及び 0.93 ($\text{Na}_2\text{O}:0.59, \text{K}_2\text{O}:0.51$) %の低アルカリ及び普通ポルトランドセメントも使用した。反応性骨材はPyrexガラスを所定の粒度(ASTM C-227)に破碎したものであり、非反応性骨材として 豊浦標準砂を用いた。また、本実験で用いたアルカリ化合物はNaOH, KOH, NaCl, KCl, Na_2SO_4 及び K_2SO_4 の6種類の試薬である。(2) 方法 (a) 膨張試験 モルタルの配合は、セメント:骨材:水=1:2.25:0.55(重量比)であり、モルタルバーの作成、養生及び長さ測定はASTM C-227に準じた。各種の化合物はモルタル中の全アルカリ量がセメント重量に対して所定のeq. Na_2O となるように練混水に加えた。(b) 細孔溶液の採取及び分析 各種細孔溶液は、膨張試験用モルタル(各種化合物添加モルタル: eq. $\text{Na}_2\text{O}=1.0$ 及び無添加モルタル: eq. $\text{Na}_2\text{O}=0.49, 0.63$)において、Pyrexガラス骨材の代わりに標準砂を用いたモルタル供試体($\phi 5.6 \times 10 \text{ cm}$)について密封状態で所定期間養生後高圧力下で採取したものである。細孔溶液中のNa、K及びOHイオン濃度はそれぞれ蛍光分析及びHC1による中和滴定によって求めた。

3. 実験結果及び考察 図1は、各種モルタルの膨張量の経時変化の一例を示す。反応性骨材としてPyrexガラスを用いたモルタルでは度々観察されることだが、本実験においても添加剤の有無及び種類にかかわらず材令2ヶ月程度までの膨張量の変化が極めて大きく、それ以降の変化がほとんどないことがわかる。図2は、モルタルの膨張量とアルカリ量(eq. Na_2O 量)の関係を示す。eq. Na_2O 量が1.2%程度までの範囲ではアルカリ量の増加に伴い膨張量は大きくなるが、その増加の程度はセメント(本実験におけるモルタルの配合条件では添加率の差異とも考えられるし、又は両者の影響とも考えられる)及び添加剤の種類によって異なる。例えば、添加剤の種類に注目すると膨張量の大小関係は添加剤の陰イオンについて分類すれば概して $\text{Cl} > \text{OH} > \text{SO}_4$ の順であり、陽イオンについてはNaの方が大きい。図3は、各種モルタルの細孔溶液の水酸イオン濃度と材令の関係を示す。各添加剤の添加によって水酸イオン濃度は上昇するが、Cl化合物を添加した場合にはその上昇量が他に比して小さい。また、添加剤における他の相違及びセメントの種類による差異は概して小さいようである。図4は、モルタルの膨張量と細孔溶液の水酸化アルカ

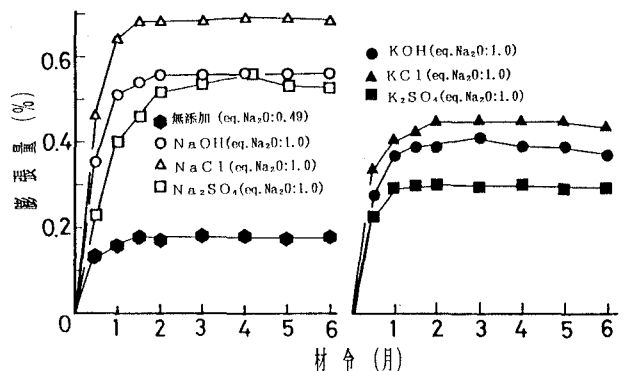


図1 モルタルの膨張量の経時変化

り濃度の関係を示す。これらの図より、水酸化アルカリ濃度が高い方が膨張量は大きくなる傾向はみられるものの、単純に細孔溶液の水酸化アルカリ濃度だけで膨張量の大小関係を明確に説明できないようだ。とくに、添加剤の種類に伴う膨張量の差異を水酸イオン濃度で説明することはより困難である。アルカリ・シリカ膨張の相違は必ずしも反応の進行程度だけでなく反応生成物の性質の差異によっても生じ、後者の方がより大きく影響するとされる。さらに、反応生成物の性質は水酸イオンよりアルカリイオンの方により大きく依存するとともにそのNaとKの効果には差があるとされること(1)を考慮して、細孔溶液中の全アルカリイオン濃度ではなくNa及びKイオン濃度をそれぞれに因子として膨張量との関係を重回帰分析によって検討した結果は次のようになる。参考にアルカリ又は水酸イオン濃度と膨張量の関係から得られた単回帰式も示す。

$$Y_e = 1.21 X_{Na} + 0.39 X_K - 0.05; (r=0.82),$$

$$Y_e = 0.45 X_{Na \cdot K} + 0.14; (r=0.30),$$

$$Y_e = 0.57 X_{OH} + 0.14; (r=0.27).$$

これらから、Na及びKイオン濃度を別個に考えることによって細孔溶液のアルカリイオン濃度と膨張量とは比較的高い相関関係を示し、膨張に及ぼすKイオンの効果はNaイオンの1/3程度であることが推測される。しかし、上式には添加剤中の陰イオンの膨張量に及ぼす影響が直接的には考慮されておらず今後の検討課題であろう。

5. まとめ アルカリ化合物を添加することによって膨張量が助長されるとともに化合物の種類によってもその効果は相違し、とくに化合物中のアルカリがNaかKかによる差異がより大きいことが認められた。また、アルカリ化合物の添加は細孔溶液の水酸化アルカリ濃度を上昇させるが、必ずしもその水酸化アルカリ濃度の変化によって膨張量の差異を十分説明できない。しかし、NaとKイオンの膨張に及ぼす効果を個々にかつ適切に評価することによって膨張量との相関が高くなることが推測された。

〔謝辞〕本研究の一部は平成元年度文部省科学研究費補助金（奨励研究A）によるものであり、実施にあたりては平成元年度本校卒研生に多大なる協力を得たことを付記し、ここに謝意を表します。

参考文献1) Diamond, S., Mechanisms of Alkali-Silica Reaction - A Review and Reassessment -, Unpublished

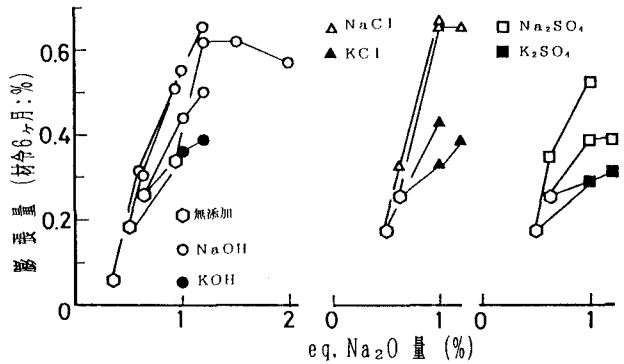


図2 モルタルの膨張量とアルカリ量(eq. Na₂O量)の関係

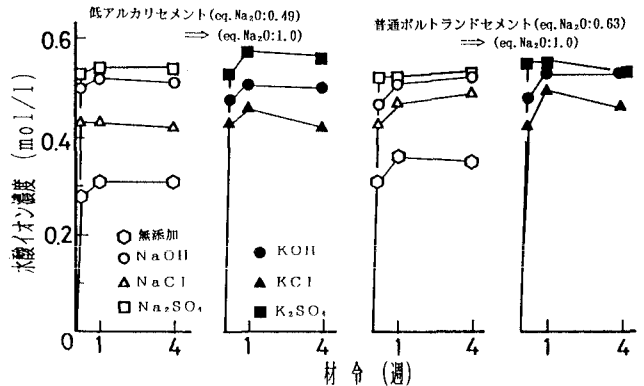


図3 細孔溶液の水酸イオン濃度と材令の関係

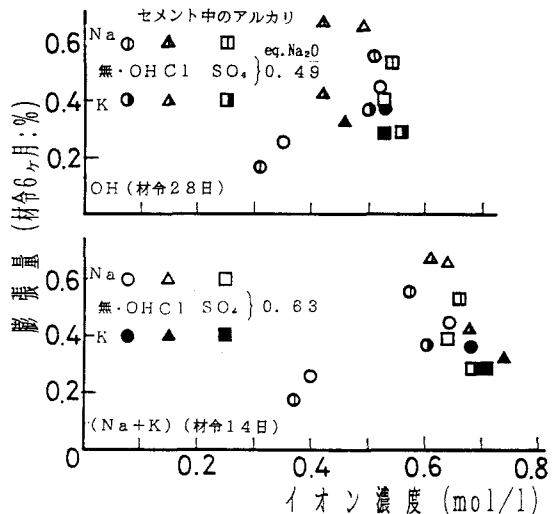


図4 モルタルの膨張量と細孔溶液の各イオン濃度の関係