

凍結防止剤散布環境下で発生する新しいタイプの ASR の発生条件

金沢大学理工研究域 正会員 山戸 博晃 金沢大学自然科学研究科 学生員 劉 泰丞
J R 西日本旅客鉄道(株) 正会員 尾花 祥隆 金沢大学理工研究域 正会員 鳥居 和之

1. はじめに

凍結防止剤は、高濃度の塩水または粉体として散布されるために、ASR 劣化を助長する可能性が高いことが指摘されている¹⁾。一方、カナダやアメリカ、ドイツなどの空港のコンクリート舗装では、酢酸アルカリや蟻酸アルカリが凍結防止剤として使用されている。近年、これらの凍結防止剤により ASR が促進される事例が報告されており、そのメカニズムが検討されている²⁾。しかし、アメリカやカナダの事例では、遅延膨張型の骨材(シリカ質石灰岩)が対象とされているが、わが国で一般的な火山岩系の骨材(安山岩や流紋岩)での検討はこれまでなされていない。本研究は、ASTM C1260 に準拠した促進モルタルバー法試験により、蟻酸アルカリ及び酢酸アルカリ溶液に浸漬したモルタルバーにおける安山岩粒子の ASR の発生条件を実験的に検討したものである。

2. 実験概要

2.1 使用材料 骨材は能登産の両輝石安山岩 ($Sc=169.6\text{mol/l}$, $Rc=134.6\text{mol/l}$, $Sc/Rc=1.3$) を使用した。両輝石安山岩の X 線回折図を図-1 に示す。両輝石安山岩の主要な反応性鉱物は火山ガラスとクリストバライトであった。また、使用セメントは普通ポルトランドセメント(密度: 3.16g/cm^3 , 等価アルカリ量: 0.68%) である。

2.2 試験方法 試験方法は ASTM C1260 に準じた促進モルタルバー法とした。試験体の寸法は、 $25\text{mm} \times 25\text{mm} \times 285\text{mm}$ であり、モルタル打設後、80 の水に浸漬し、その長さを基長とした。その後、1N または 5N の蟻酸アルカリ(酢酸アルカリ)溶液に浸漬した。促進モルタルバー法の終了後(28 日間)に、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、モルタル破断面より断片を採取し、ASR ゲルの形態とその化学組成を SEM-EDS 分析により調べた。また、モルタル中の水酸化カルシウムの定量および複塩の有無を確認するため、X 線回折分析、蛍光 X 線分析および示差走査熱量分析を行った。さらに、安山岩砕砂の反応度とひび割れの進展との関係を調べるため、薄片研磨試料による偏光顕微鏡観察を行った。

3. 促進モルタルバー法による膨張量の比較

蟻酸アルカリ及び酢酸アルカリ溶液に浸漬したモルタルの膨張量の結果を図-2 及び図-3 に示す。安山岩砕砂を含有するモルタルを蟻酸アルカリ及び酢酸アルカリ溶液に浸漬した場合、アメリカやカナダでのシリカ質石灰岩と同様な ASR の発生が確認できるとともに、溶液濃度とともに、より大きな膨張が発生することが判明した。すなわち、浸

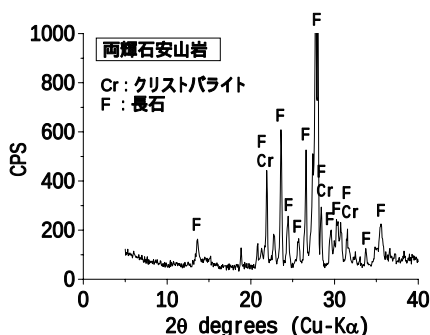


図-1 両輝石安山岩の X 線回折結果

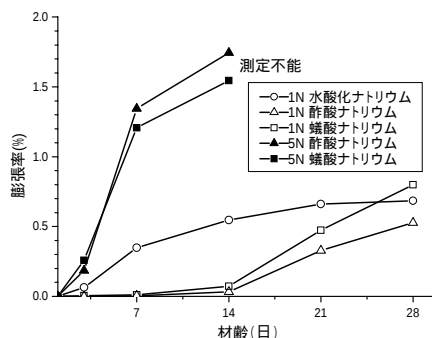


図-2 蟻酸(酢酸)アルカリ溶液に浸漬したモルタルの膨張量(ナトリウム塩)

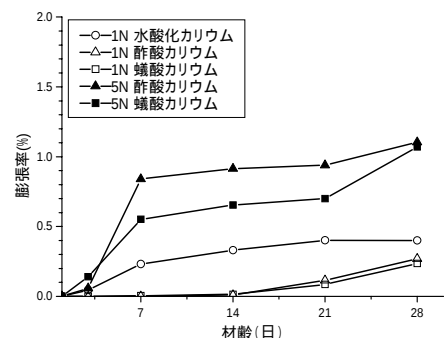
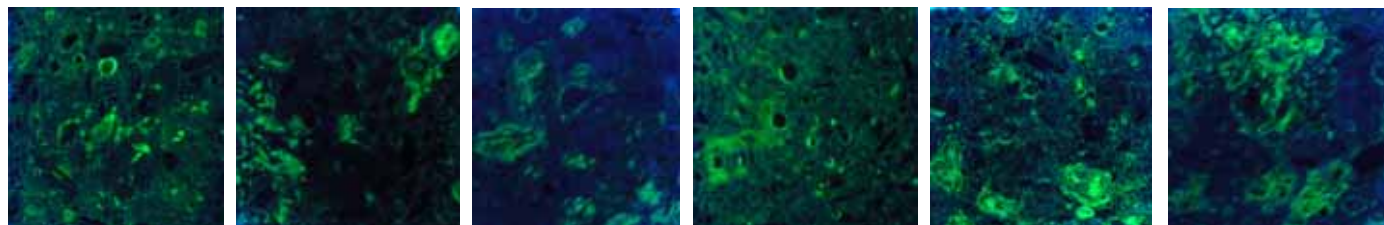


図-3 蟻酸(酢酸)アルカリ溶液に浸漬したモルタルの膨張量(カリウム塩)

キーワード：蟻酸アルカリ，酢酸アルカリ，アルカリシリカ反応性，CMA

連絡先:金沢大学理工研究域環境デザイン学系 〒920-1192 金沢市角間町 Tel & Fax 076-264-6365



(水酸化ナトリウム) (酢酸ナトリウム) (蟻酸ナトリウム) (水酸化カリウム) (酢酸カリウム) (蟻酸カリウム)

写真-1 1Nの蟻酸(酢酸)アルカリ溶液に浸漬したモルタルの発色状況(25×25mm)

漬溶液の濃度が1Nの条件では、モルタルの膨張が比較的ゆっくりと進行するが、水酸化ナトリウム溶液と比較して蟻酸ナトリウム溶液や酢酸ナトリウム溶液は材齢14日以後のモルタルの膨張量が大きく増大した。また、蟻酸や酢酸のナトリウム塩はそれらのカリウム塩よりもモルタルの膨張量が大きくなった。一方、浸漬溶液の濃度が5Nの条件では、モルタルの膨張が初期材齢から急速になり、蟻酸や酢酸のナトリウム塩は材齢14日にてスケールオーバーのために計測が不可能になった(蟻酸(酢酸)ナトリウム塩の膨張量はそれぞれ1.7%(1.5%)を超えていると推定された)。また、示差走査熱量分析(DSC)より、セメントペースト中の水酸化カルシウムは1Nよりも5Nのものの方が大きく減少しており、蟻酸(酢酸)ナトリウム塩と水酸化カルシウムとの相互作用がより顕著であることが判明した。

3.2 ASRゲルの生成状況とその化学組成 酢酸ウラニル蛍光法により調べたモルタルのASRゲルの生成状況を写真-1に示す。酢酸アルカリ及び蟻酸アルカリ溶液

に浸漬したモルタルでも、水酸化ナトリウム溶液と同様に骨材の周囲にASRゲルが実際に生成しているのが観察された。しかし、モルタルの膨張量と蛍光発色面積率(%)との間には明確な関係が認められなかった。

モルタルバー終了後(蟻酸ナトリウム)のSEM像を写真-2に示す。ナトリウム塩とカリウム塩では、ゲルの形態が相違しており、カリウム塩はロゼッタ状の生成物が同時に観察された。EM-EDS分析によるASRゲルの化学組成分析(モル百分率)の結果を表-1に示す。ASRゲルの化学組成は、ナトリウム塩では Na_2O が10~25%で、 K_2O が1~3%程度、カリウム塩では逆に K_2O が15~30%で、 Na_2O が1~8%程度となった。このようなASRゲルの化学組成の相違により、ナトリウム塩はカリウム塩よりもモルタルの膨張が大きくなったものと推察された。

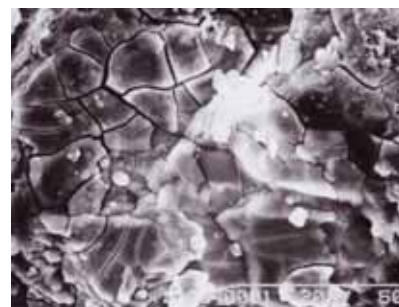
4. まとめ

本研究で得られた結果をまとめると、以下のとおりである。

- (1) 蟻酸(酢酸)アルカリに安山岩を含有するモルタルを浸漬した場合、比較的早期にASRが発生した。
- (2) モルタルの膨張量は、カリウム塩よりもナトリウム塩が、1N溶液よりも5N溶液がより大きくなった。
- (3) モルタルの膨張量はASRゲルの生成量だけでなくその形態や化学組成にも密接に関係していた。

参考文献

- 1) 鳥居和之, 笹谷輝彦, 久保善司, 杉谷真司: 凍結防止剤の影響を受けた橋梁のASR損傷度の調査、コンクリート工学論文集, Vol.24, No.1, pp.579-584(2002)
- 2) S.Diamond et al.: Chemical Aspects of Severe ASR Induced by Potassium Acetate Airfield Pavement De-Icer Solution, Proceedings of Marc-Andre Berube symposium on Alkali-Aggregate Reactivity in Concrete, pp.261-279(2006)



1N蟻酸ナトリウム(1000倍)

写真-2 モルタルバー終了後のSEM像

表-1 1Nの蟻酸(酢酸)アルカリ溶液におけるASRゲルの化学組成

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
蟻酸ナトリウム溶液	59.4	1.3	0.8	19.0	0.3	17.2	1.9
蟻酸カリウム溶液	55.2	0.2	0.4	13.7	0.0	1.9	28.5
酢酸ナトリウム溶液	54.9	11.5	1.2	18.7	0.1	12.4	1.2
酢酸カリウム溶液	50.9	2.1	0.8	22.3	0.1	3.2	20.4