

反応性安山岩骨材およびフライアッシュから細孔溶液へのアルカリの溶出

金沢大学 正会員 川村満紀
 金沢大学 学生員 ○寺野宜成
 石川高専 正会員 竹本邦夫

1. まえがき

反応性骨材中に存在するアルカリの細孔溶液中への溶出およびそれがアルカリ骨材反応におよぼす影響の可能性が2,3の研究者によって指摘されてきたが、その詳細は明確ではない。また、アルカリ・シリカ反応を抑制するために添加されるフライアッシュから細孔溶液へのアルカリの溶出についても検討されてきた。しかし、モルタル中の反応性骨材の存在は、フライアッシュからのアルカリの溶出に影響を与えると考えられるが、反応性骨材を含有するモルタルやコンクリートにおけるフライアッシュ中のアルカリの挙動についての報告は見られない。本研究は、我国において実際にアルカリ・シリカ反応によってコンクリートの構造物に損傷を与えた2種類の反応性安山岩からのアルカリの溶出およびそれらの岩石骨材を含有するフライアッシュモルタルの細孔溶液中のアルカリの挙動に及ぼす影響について検討したものである。

2. 実験概要

2-1 使用材料. 使用した高および低アルカリセメントの Na_2O 等価百分率はそれぞれ0.99%、0.48%である。反応性骨材として使用したTおよびN骨材のアルカリ反応性の度合いは表1に示す。非反応性骨材としては、結晶度の高い石英を使用した。細骨材(0.15~5.0mm)の粒度調整はASTM C-27にもとづいて行なった。使用した2種類のフライアッシュのアルカリ量およびボゾラン反応性は、表2に示す通りである。

2-2 実験方法. (a)膨張試験. モルタルの配合は、セメント：表-1 アルカリ反応性(mmol/l)
 水：骨材=1：0.45：1(重量比)であり、重量百分率でセメントの5、
 10,20,および30%をフライアッシュで置換した。供試体(40×40×16
 0mmのプリズム)は、38℃、相対湿度100%の湿気槽中に貯蔵した。

(b)細孔溶液の採取および分析. 細孔溶液は、膨張試験におけるモルタルと同じ配合のモルタル供試体(φ5.6×10cm)より、高圧下においてしぼり出したものであり、採取後、直ちに、 OH^- イオン濃度は、0.01Nの塩酸による滴定(指示薬：フェノールフタレイン)により求めた。 Na^+ および K^+ イオン濃度は原子吸光分析により決定した。(c) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液浸漬. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 過飽和溶液200cc中に膨張試験用モルタルの作成において使用した細骨材2gを浸漬した。所定時間経過後、吸引ろ過することによって得られた溶液中の Na^+ および K^+ イオン濃度を原子吸光分析によって決定した。

3. 結果と考察

3-1 反応性骨材からのアルカリの溶出. 図1は過飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中に浸漬された2種類の反応性安山岩砕砂から溶液中へのアルカリの溶出量を骨材に対する重量百分率で示したものである。図1よりかなり初期段階から両骨材より $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中にアルカリが溶出していることがわかる。特に、N反応性骨材からのアルカリの溶出が顕著である。

3-2 フライアッシュモルタルにおける細孔溶液中の OH^- イオン濃度. 図2~5は初期から長期材令におけるフライアッシュ置換率と3種類の骨材を含有するモルタルの細孔溶液中の OH^- イオン濃度との関係を示す。各図における破線は、フライアッシュがモルタル中で完全に不活性であり、単にセメントからのアルカリを希釈する役割しかはたさないと仮定して計算によって得られた直線である。図2において、非反応性骨材の石英を含有するモルタルおよび反応性のTおよびN骨材を含有するモルタルにおける実験曲線と上述の仮定より得られた直線を比較すると次のような事実が明らかになる。すなわち、非反応性骨材含有モルタルでは一日材令においては、細孔溶液中の OH^- イオン濃度は、セメントの一部分をフライアッシュに置換することによってセメントからのアルカリが希釈程度

表-1 アルカリ反応性(mmol/l)

	Rc	Sc
T骨材	219.5	650.0
N骨材	171.0	548.0

ASTM C-289 (化学法)

表-2 フライアッシュのアルカリ量およびボゾラン反応性

	フライアッシュH	フライアッシュE
全アルカリ量($\text{Na}_2\text{Oeq}\%$)	2.92	0.63
有効アルカリ量($\text{Na}_2\text{Oeq}\%$)	1.26	0.25
水溶性アルカリ量($\text{Na}_2\text{Oeq}\%$)	0.11	0.03
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 減少率(材令28日)	53.01	59.04
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 減少率(材令90日)	64.77	69.95

しか低下しない。しかし、反応性骨材TおよびN骨材を含有するモルタルでは、フライアッシュによる置換によって、細孔溶液中の OH^- イオン濃度は、ほとんど変化しない。この事実より、一日材令においては、反応性骨材又はフライアッシュ又は両者よりかなり多量のアルカリが細孔溶液中に溶出されることがわかる。さらに、図2より明らかなようにセメント以外の材料から溶出されるアルカリの量はフライアッシュの置換率の増加とともに大きくなる。図3、4および5より、非反応性骨材含有モルタルにおいては、30日以後の長期材令では、フライアッシュが希釈によるアルカリ濃度の低減効果以上に、 OH^- イオン濃度を低下する役割をはたしているといえる。

しかし、反応性骨材含有モルタルにおいては、少なくとも30日材令までは、N骨材においては、フライアッシュがペースト中の水和生成物の構造中にアルカリや OH^- イオンを固定する量と同程度か又はT骨材においては、それ以上に骨材又はフライアッシュ又は両者からアルカリが溶出している。

3-3 フライアッシュによるアルカリ・シリカ膨張抑制効果
図6は、T骨材を含有するモルタルにおいて、各フライアッシュ置換率に対する膨張曲線を示す。この図より、高アルカリセメントモルタルでは、フライアッシュ置換率10%以下において、30日より膨張が発生し始めることがわかる。さらに、図6より、フライアッシュ置換率5%においては、フライアッシュモルタルよりかなり大きな膨張が生ずることがわかるこのように、フライアッシュ置換率10%以下において、アルカリ・シリカ膨張が助長されるか、又は膨張抑制効果が小さいのは、30日までの初期材令（図3および4参照）において、フライアッシュの添加によって細孔溶液の OH^- イオン濃度がほとんど低減しないことによって説明できる。

4. 結論
反応性安山岩骨材を含有するモルタルにおいては、材令30日までに骨材又はフライアッシュ又は両者から細孔溶液中にかなり多量のアルカリが供給される。その結果、フライアッシュ置換率5%においては、アルカリ・シリカ膨張は助長され、置換率10%においても大きな膨張量低減効果は見られない。

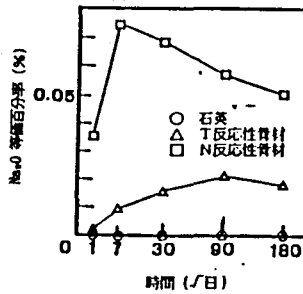


図1 アルカリ反応性安山岩から過飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中へのアルカリ ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$) イオンの溶出

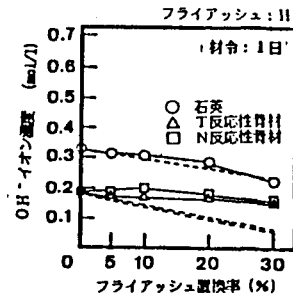


図2 フライアッシュモルタルにおける細孔溶液中の OH^- イオン濃度 (1日材令)

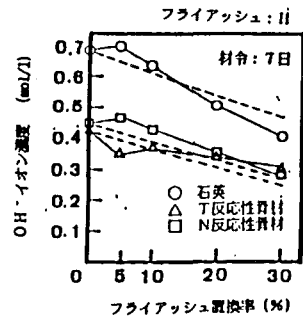


図3 フライアッシュモルタルにおける細孔溶液中の OH^- イオン濃度 (7日材令)

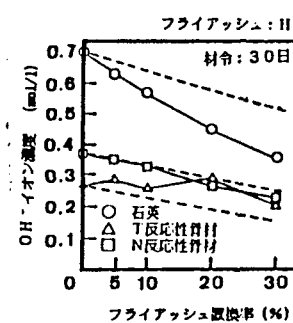


図4 フライアッシュモルタルにおける細孔溶液中の OH^- イオン濃度 (30日材令)

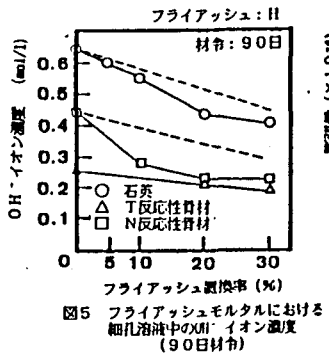


図5 フライアッシュモルタルにおける細孔溶液中の OH^- イオン濃度 (90日材令)

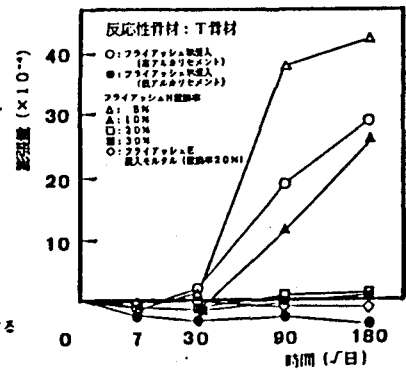


図6 フライアッシュ混入モルタルの膨張曲線