

[18] アルカリ液中での骨材によるアルカリ濃度減少に関する実験検討

正会員 ○千野 裕之 (大林組技術研究所)  
 喜田 大三 (大林組技術研究所)  
 正会員 守屋 進 (建設省土木研究所)  
 正会員 片脇 清士 (建設省土木研究所)

1. はじめに

現在、骨材のアルカリ・シリカ反応を判定する化学試験法の1つとして骨材の潜在反応性試験法 (ASTM C 289 化学法) などがある。化学法は既に40年近い使用実績をもち、経験的に信頼に足る方法とみなされているが、その裏付けとなる理論的な根拠については確立されていない部分がある。

ここでは、化学試験法におけるアルカリ濃度減少量に關与するアルカリ分析法、骨材表面の性質、さらに、そのシリカ溶出量への影響に關して実験を行った。その結果、二、三の有用な知見を得たので報告する。

2. 実験概要

骨材17種類を用いて次の項目の実験を行った。

- ① 骨材のアルカリ溶出実験  
アルカリ濃度減少量に影響を及ぼす、アルカリ分析時の滴定終点pHを検討した。
- ② 骨材の交換性陽イオン量測定  
アルカリ濃度減少量の原因を探求した。
- ③ 固液比をかえた骨材の溶出実験  
単位アルカリあたりの骨材量を変えてシリカ溶出量の変動を測定した。

3. 実験方法

3.1 供試骨材

供試骨材は天然の粗骨材14点及び参考試料として人工珪酸塩3点の計17点である。これらの岩種及び化学法による試験結果を図-1に示した。

3.2 実験方法

(1) 骨材のアルカリ溶出実験

50~100メッシュに調製した骨材25gに1N-NaOH25mlを加えて三角フラスコ型密閉容器で24時間、80℃で振とう(150rpm)条件で溶出した。ついでプフナーロートで5Bろ紙を用いて5分間吸引ろ過し、そのろ液を化学分析した。

シリカ溶出量 (Sc) は比色法あるいは原子吸光法によって測定し、アルカリ濃度減少量は電位差滴定装置により、pH8.0及びpH4.0を終点として測定した。(それぞれRc1, Rc2)

なお、既応の化学法では静置条件で溶出を行うが、本実験では、溶出時の液濃度を均一にするために振とうを行った。

(2) 骨材の交換性陽イオン量の測定実験

(1)のアルカリ溶出実験後に十分水洗した骨材(アルカリ処理骨材)及びアルカリ溶出を行っていない骨材(無処理骨材)について、吸着している交換性陽イオンをpH9ホウ酸アンモニウムで置換し、抽出されたNa, K, Ca, Mgを定量した。

一部試料については(1)と同様に溶出、ろ過をした後90℃の熱水による洗浄ろ過を行った。この両ろ液を合わせ、pH4.0を終点としたアルカリ濃度減少量(Rc2'), Na濃度減少量(RNa'), 及びK溶出量を測定した。

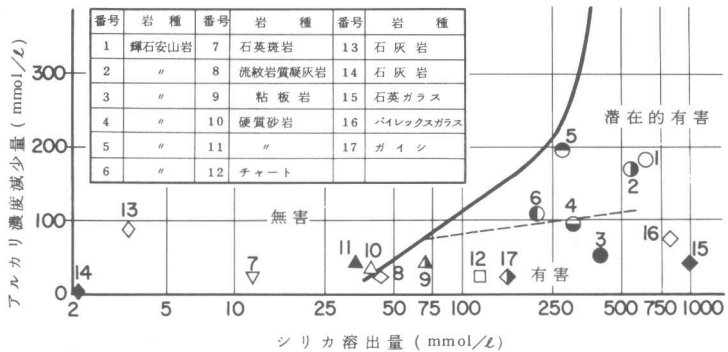


図-1 供試骨材の岩種及び化学法試験結果

(3) 固液比を変えた骨材の溶出実験

アルカリ液として 0.5N-NaOHを用い、骨材とアルカリの比率を2種類とした。他は(1)と同条件で振とう溶出し、シリカ溶出量ならびにアルカリ濃度減少量を測定した。

4. 実験結果と考察

4.1 アルカリ分析時の滴定終点 pH とアルカリ濃度減少量

各種骨材の溶出実験結果を図-2に示す。この結果、すべての骨材について、3.2.(1)で説明した  $Rc_1$  と  $Rc_2$  では、 $Rc_2$  が小さい値であった。この差はNa10, 11, 13などの炭酸塩を含む骨材の一部、及びNa1, 2, 15, 16などの  $Sc$  が大きい骨材で顕著であった。

図-3にアルカリ濃度減少量測定時の滴定曲線を、炭酸塩を含む骨材Na13,  $Sc$  の大きい骨材Na15について例示した。

(1) 炭酸塩を多量に含む骨材の場合

Na13の滴定曲線は段差を生じており、炭酸イオンが溶存するためにpH8.0においてブランクと試料で酸の滴下量に差異が大きいことが明らかであった。これは、pH8.0では $HCO_3^-$ が、pH4.0では $H_2CO_3$ が卓越して存在し、両者で $H^+$ の消費量に差異があるためと考えられた。

(2)  $Sc$  の大きい骨材の場合

Na15の滴定曲線において、pH8.0は酸の滴下に伴いpHが漸減する領域であるのに対し、ブランクの滴定曲線においては、pH8.0はほぼ中和点であり、両者で酸の滴下量の差異が大きいことが明らかであった。これは、溶存しているシリカがポリマー化して、pH8.0で $\equiv SiO^-$ が、pH4.0では $\equiv SiOH$ が卓越して存在し、両者で $H^+$ の消費量に差異のあるためと考えられた。

4.2 アルカリ濃度減少量の原因

骨材の交換性陽イオンとは、負荷電の骨材表面に吸着し、他の陽イオンと置換し得る陽イオンである。この陽イオンと溶出実験のアルカリ濃度減少との関連性を探るためにこれを測定した。3.2 (2)で説明した無処理骨材及びアルカリ処理骨材について行った結果を図-4に例示する。

無処理骨材の場合、各骨材とも交換性陽イオンはCaあるいはMgが主であり、Na, Kの占める割合はわずかであった。これに対して、アルカリ処理骨材の場合、多くの骨材で交換性Na量が大きくなった。この傾向は、Na1~6の輝岩安山岩類及びNa17のガイシにおいて顕著であり、交換性Na量は1.7~10.9mg/100gと大きな値を示した。

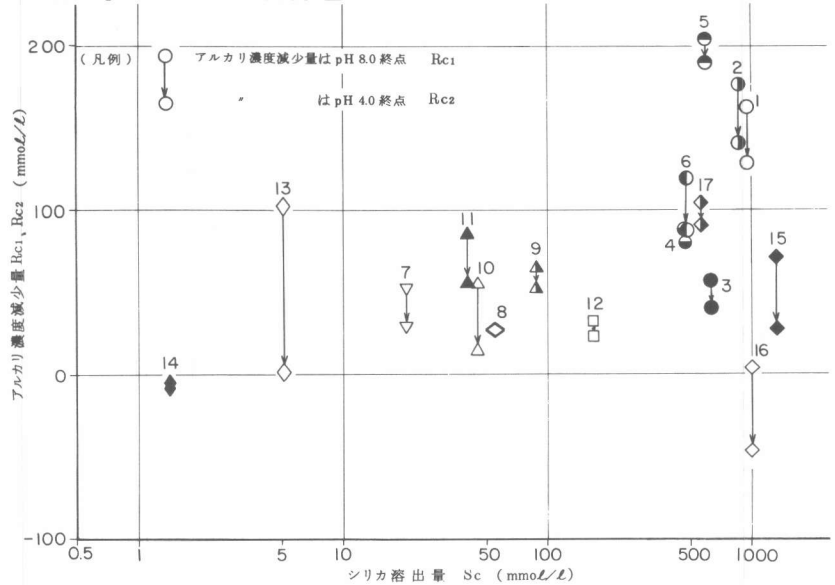


図-2 各種骨材のアルカリ溶出実験結果

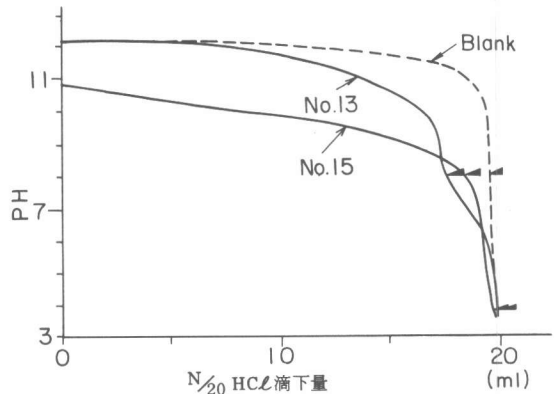


図-3 溶出液の滴定曲線例

No. 4, 6, 17では交換性Kの量が大きくなるのが特徴的であった。交換性Ca, Mgは無処理骨材の場合より小さくなる骨材と、ほとんど変化しない骨材がみられた。

アルカリ処理骨材で交換性Na量が大きくなったのは、溶出液中のNaが骨材表面に化学的に吸着したためと考えられた。また、アルカリ処理で交換性Ca, Mg量が小さくなった骨材では、溶液中に過剰に存在するNaがCaあるいはMgとイオン交換し、Ca, Mgが骨材表面から遊離したためと考えられた。このように骨材表面にNaが吸着されることにより、液中のアルカリ濃度が減少すると予想された。

このため、アルカリ処理骨材の交換性Na量とアルカリ濃度減少量との関係を図-5に示した。ここでは、両者の収支を明らかにするために、単位を骨材1kgあたりのミリ当量として示した。また、4.1で説明した溶存炭酸イオン、及びシリカの影響をのぞくために、pH4.0終点のアルカリ濃度減少量( $R_{C_2}$ )を用いた。

この結果、交換性Na量が大きくなると、 $R_{C_2}$ も大きくなる傾向があり、両者に関連のあることが明らかであった。しかし、これを定量的にみた場合、ほとんどの骨材で交換性Naより $R_{C_2}$ が大きな値となり、両者の差は骨材によってまちまちであった。これは、交換性Na以外にも、 $R_{C_2}$ の原因となるものがあることを示唆していた。そこで、正味の骨材表面に吸着するNaが、アルカリ濃度減少量に定量的にどのように関連するかを解明するために、一部骨材についてろ過後熱水洗浄も行う溶出実験を実施した。

この結果、アルカリ処理骨材の交換性Na量と3.2(1), (2)で説明した $R_{C_2}$ ,  $R_{C_2}'$ 及び $R_{Na}$ との関係を、骨材1kgあたりのミリ当量の単位で図-6に示した。すると、 $R_{C_2}$ は $R_{C_2}'$ に比べて骨材によって5~75 meq/kg大きな値を示した。これは、骨材表面だけではなく、骨材から生じた分解生成物に吸着するNaが存在し、常法のろ過では溶出しないが熱水洗浄で溶出したためと考えられた。交換性Naと $R_{C_2}'$ は、No. 16, No. 6を除いて近似した値となった。No. 16は $R_{C_2}'$ が負の値となり、交換性Naとの差異は大きかった。この骨材はパイレックスガラスであり、成分中に結合の弱いNaを多量に含み、これが一方では交換性イオンとなり、もう一方では溶液中に溶け出して $R_{C_2}'$ が低下したためであると考えられた。また、No. 6は結合の弱いKを多量に含む骨種で、Kが40 meq/kg溶

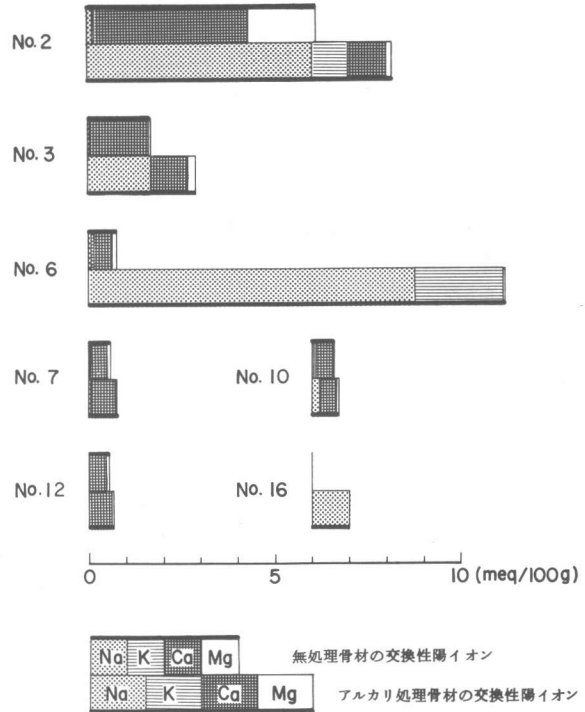


図-4 交換性陽イオン量測定結果例

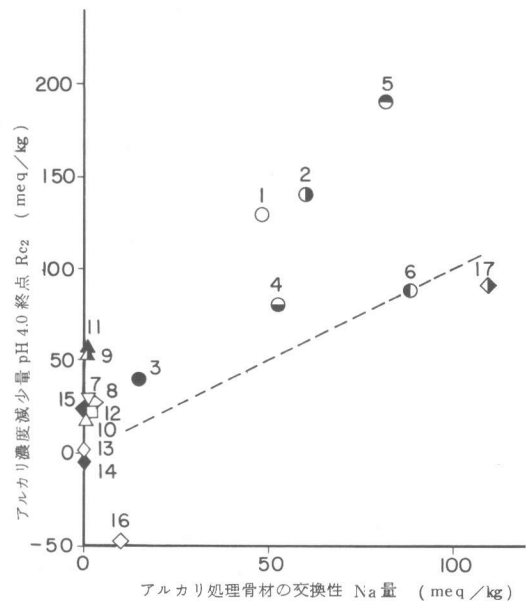


図-5 交換性Na量とアルカリ濃度減少量との関係

出してあり、これがアルカリとして働き  $R_{C_2}'$  が低下したと考えられた。実際、 $R_{Na}'$  と交換性Naイオンはほぼ同じ値であり、 $R_{C_2}'$  と  $R_{Na}'$  の差はKの溶出量と一致する値であった。このように骨材成分からNa, Kが溶出する場合を除いて、熱水洗浄後も溶出してこないNaは骨材表面に交換性陽イオンとして化学的に吸着していた。

以上から、化学試験におけるアルカリ濃度減少量の原因は、骨材表面及び残留分解生成物に吸着するNaであり、一部の骨材では成分から溶出するNa, Kもアルカリ濃度減少量の低下原因になっている。

#### 4.3 アルカリ濃度減少量がシリカ溶出量に与える影響

図-7に溶出液を0.5N-NaOHとして溶出実験を行ったときのシリカ溶出量、アルカリ濃度減少量(pH4.0の終点)をプロットし、固液比が1kg/ℓの場合と2.5kg/ℓの場合の値の違いを矢印を用いて示した。

この結果、アルカリ濃度減少量の小さい骨材では、固液比を大きくすると単位溶液あたりのシリカ溶出量が増加する場合と減少する場合がみうけられたが、アルカリ濃度減少量が多い骨材では、シリカ溶出量が減少する傾向が認められた。このように、アルカリに対して骨材量が大きくなると、アルカリ濃度減少量が多い骨材でシリカの溶出が抑制された。この現象は、ベシマム現象の原因究明に有力な手がかりを与えているので、詳細な検討を進める予定である。

#### 5. まとめ

アルカリ・シリカ反応に関して、溶液系における骨材によるアルカリ濃度減少に関与する分析法、減少量の原因及びシリカ溶出への影響を検討した。この結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) アルカリ濃度の減少には、溶出した炭酸イオン及びシリカイオンが関与し、滴定時の終点をpH 8.0及びpH 4.0としたときのアルカリ濃度減少量の差がこれらの要因によって説明される。
- (2) アルカリと骨材の反応によって骨材表面及び残留分解生成物の両者に吸着するNaがアルカリ濃度減少量の原因となり、さらに一部の骨材では、骨材成分から溶出するNa, Kもアルカリ濃度減少量を低下させる原因となる。
- (3) アルカリ濃度減少量が多い骨材では、単位アルカリあたりの骨材量を大きくすると逆にシリカの溶出が抑制される傾向が認められ、ベシマム現象の原因究明に有力な手がかりを得た。

なお、本研究は千野裕之が昭和60年度土木研究所部外研究員として勤務した期間の成果の一部をとりまとめたものである。

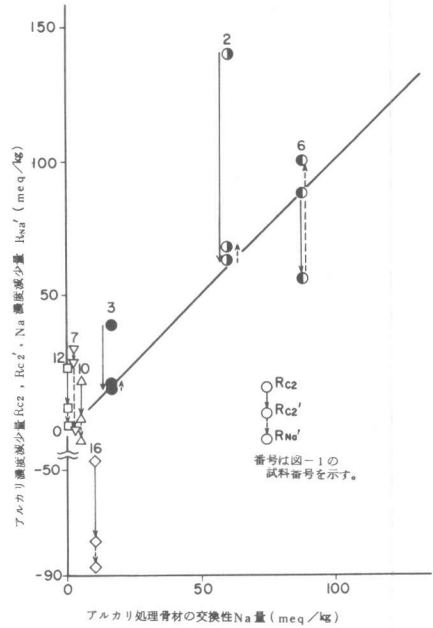


図-6 交換性Na量とろ過後洗浄を行った溶出実験におけるアルカリ濃度減少量との関係

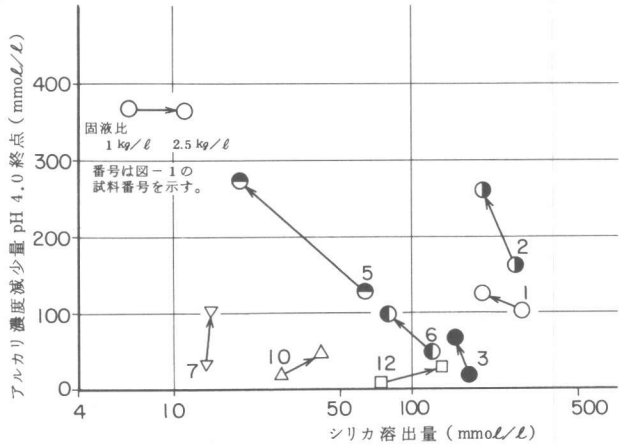


図-7 固液比を1kg/ℓ及び2.5kg/ℓとしたときの溶出実験結果