

論文

[1183] 天然ゼオライトによるコンクリートのアルカリ骨材反応抑制技術

高橋 徹*1・長野 伸泰*2・八幡 正弘*3・浜 幸雄*4

1. はじめに

各種岩石試料のアルカリシリカ反応性試験及びその岩石・鉱物学的検討により、溶解シリカ量 (Sc) やアルカリ濃度減少量 (Rc) に影響を与える鉱物が特定されている。Rcの値は生成したアルカリシリケートゲルのポリマー度によるとされていたが [1]、陽イオン交換性を有する粘土鉱物 (スメクタイト) の影響も大きいことが報告されている [2]、[3]。

本研究では、陽イオン交換能の大きい天然ゼオライトで骨材の一部を置換し、化学法、モルタルバー法及び細孔溶液の分析を行い、アルカリシリカ反応抑制効果と抑制機構について検討した。しかし、天然ゼオライトは一般的なコンクリート骨材に比較して強度が低い、空隙率が高く吸水率が大きい、比重が小さいなどの欠点がある。このため、これを骨材として一般のコンクリートに適用する場合、ワーカビリティ、圧縮強度、耐凍結融解抵抗性など、施工性、品質の低下が懸念されることから、骨材の一部を天然ゼオライトで置換したコンクリートを作製し、その性状について検討した。

2. 実験計画及び方法

2.1 碎石及び天然ゼオライトの陽イオン交換容量の測定

試料に担持されている陽イオン量及び陽イオン交換容量 (以下CECとする)は、野田 [4] 同様、浸漬法により測定した。試料 (0.15~0.30mm) 0.5 g を80℃の1N酢酸アンモニウム100mlで24時間浸漬後、固液分離し、浸出液中のアルカリ、アルカリ土類金属はICP発光分析法で測定した。また、CECの測定は、固相に担持されたアンモニウムイオンを塩化カリウム溶液でイオン交換させた後、セミマイクロケルダール法で行った。

2.2 化学法及びモルタルバー法による試験

天然ゼオライト (含クリノプロチライト凝灰岩、含モルデナイト凝灰岩、以下それぞれTc,Tmとする) については、試料重量1,2,3,4,5,25gで化学法の試験を行った。また、化学法で潜在的有害と判定された安山岩碎石である骨材A (Sc:666mmol/l,Rc:136mmol/l)を天然ゼオライトで0.5,10,20,50,100%置換した混合骨材を化学法及びモルタルバー法の試料とした。モルタルバー法で用いたセメントは総アルカリ量0.65%(Na₂O:0.29%,K₂O:0.54%,K₂O/Na₂O:1.9)のセメント協会アルカリ反応性骨材判定試験用普通ポルトランドセメントである。

2.3 細孔溶液の分析

細孔溶液搾り出し用モルタル試料 (直径50mm、長さ100mmの円柱供試体) はモルタルバー法に準拠して作製した。試料は反応性 (Rシリーズ: Sc549mmol/l,Rc131mmol/l) 及び非反応性 (Nシリーズ: Sc67mmol/l,Rc148mmol/l) の骨材系の2種類とし、それぞれ2.4項で述べるコンクリート用

*1 北海道立工業試験場化学技術部 (正会員)

*2 北海道立工業試験場化学技術部

*3 北海道立地下資源調査所資源地質部

*4 北海道大学助手 工学部建築工学科 (正会員)

骨材の粗骨材、細骨材と同配合のものを細骨材粒度に破碎して用いた。セメントは2.2項と同様のものを使用した。天然ゼオライトの置換割合は骨材重量に対し5,10%とした。モルタル供試体は脱型後所定材令まで気密性の袋に密封し、40℃、湿度100%で養生した。細孔溶液の抽出は、所定材令において細孔溶液搾り出し装置により約100tの圧力下で圧搾することにより行った。抽出溶液の水酸化物イオン濃度は、10倍希釈して0.1Nの塩酸溶液で中和滴定法により求めた。ナトリウム、カリウムイオンは100倍希釈してICP発光分析法により求めた。

2.4 天然ゼオライトを混合したコンクリートの性状試験

天然ゼオライトを骨材総量に対して1,2,3%置換したコンクリートを作製し、フレッシュコンクリートについてはスランプ、フロー値、空気量、単位容積重量、硬化したコンクリートの性状試験としては圧縮強度試験、アルカリ骨材反応性試験、凍結融解試験を行った。コンクリートの調合を表1に示す。水セメント比54.9%、目標空気量4.5%、スランプ18cm、練り上がり温度20℃のコンクリートとした。

表1 コンクリートの配合設計

単位重量(kg/m ³)									
水	セメント	砂		砂利		置換骨材			AE剤
		(R)	(N)	R	N	置換率(%)	(R)	(N)	
192	350	842		909	902	0			0.0175
		824	825			1	17.5	17.4	
		807	807			2	35.0	34.9	
		789	790			3	52.5	52.3	

アルカリ骨材反応性試験は「コンクリート法によるアルカリ骨材反応判定試験方法研究委員会」による「コンクリートのアルカリシリカ反応性判定試験方法(コンクリート法(JCI AAR-3))」に準じて行った。試験に用いた粗骨材は化学法で有害と判定された安山岩R(比重:2.68,Sc:717mmol/l,Rc:138mmol/l)及び無害と判定された安山岩N(比重:2.66,Sc:36mmol/l,Rc:183mmol/l)で、細骨材は化学法で無害と判定された川砂S(比重:2.69,Sc:81mmol/l,Rc:116mmol/l)とした。セメントは2.2項で用いたものと同じで、アルカリ増量は2N水酸化ナトリウム溶液を同時添加法で行った。粗骨材Rを使用した供試体についてはアルカリを添加して総アルカリ量を5.00kg/m³,6.00kg/m³の2種類とし、粗骨材Nを使用した供試体についてはアルカリを添加していない。この場合の総アルカリ量は2.37kg/m³である。

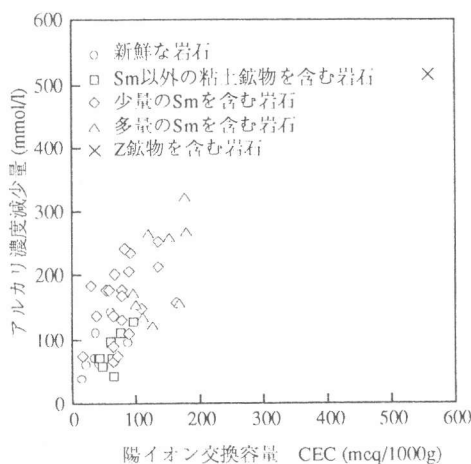


図1 砕石試料のRcとCECの関係

3. 結果と考察

3.1 天然ゼオライトによるナトリウムイオンの固定化

各種砕石試料のCECとアルカリ濃度減少量の関係を図1に示す。アルカリ濃度減少量はCECの高い試料ほど大きくなる傾向がみられた。すなわちCECの高い試料では浸漬中のナトリウムイオンがイオン交換されるためナトリウムイオンが低下する。ナトリウムイオンの減少に伴いアルカリ濃度減少量が大きくなるため化学法で有害域→潜在的有害→無害へとシフトする傾向にある。

試験に用いた天然ゼオライトに担持されている陽イオン量とCECの測定値を表2に示す。ゼオライトのイオン交換選択性は、 $K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Li^+$ の優先順位

表2 天然ゼオライトに担持されている陽イオン及びCEC

天然ゼオライトの種類	Na	K	Mg	Ca	K+Mg+Ca	Na+K+Mg+Ca	CEC
Tc	77.5	19.8	14.0	72.5	106.3	183.8	182
Tm	24.9	33.9	9.9	97.7	141.5	166.4	162

(meq/100g)

で交換されるため、ゼオライトに担持されているマグネシウムイオン、カルシウムイオンは容易に溶液中のナトリウムイオンとイオン交換すると考えられる。また化学法の溶液やモルタルバー法での細孔溶液などのようなナトリウムイオン濃度がカリウムイオン濃度よりも高い場合においては、イオン交換選択性よりもイオン濃度の影響が大きく、担持されているカリウムイオンがナトリウムイオンとイオン交換する。溶液側に放出されたイオンのうち、カリウムイオンは溶液中にイオンの状態で存在するが、マグネシウム、カルシウムイオンはその水酸化物の溶解度が低い

3.2 化学法及びモルタルバー法の試験結果

天然ゼオライトを化学法で試験した結果を表3に示す。Rcは、天然ゼオライト試料重量の増加に伴い増大しており、その値はナトリウムイオン減少量(RNa)の値と一致している。

表3 天然ゼオライトの化学法試験結果

種類	試料重量 (g)	Na (meq/l)	K (meq/l)	Mg (meq/l)	Ca (meq/l)	Sc (mmol/l)	Rc (mmol/l)	RNa (meq/l)	ENa (meq/100g)
Tc	1	930	3	0.003	0.02	102	38	37	91
	2	873	3	0.006	0.02	207	93	93	117
	3	824	2	0.008	0.02	269	138	142	118
	4	758	2	0.007	0.03	277	187	208	130
	5	726	2	0.007	0.02	282	228	240	120
	25	100	—	—	—	74	891	900	90
Tm	1	937	8	0.001	0.02	51	63	51	128
	2	865	10	0.001	0.03	67	113	123	154
	3	815	11	0.002	0.03	76	166	173	144
	4	761	11	0.001	0.01	82	217	227	142
	5	709	10	0.001	0.01	84	265	279	140

これは天然ゼオライトがナトリウムイオンをイオン交換して交換サイトに補捉固定化したためと考えられる。ゼオライトによるナトリウム補捉量(ENa)を計算で求めたところTcで90~130meq/100g, Tmで130~150meq/100gと、表2に示したカリウム、カルシウム、マグネシウムのイオン総量(Tc:106meq/100g, Tm:142meq/100g)とほぼ等しい値を示した。またカルシウム、マグネシウムイオンは極めて低濃度であった。前述したように天然ゼオライトに担持しているカリウム、カルシウム、マグネシウムイオンが溶液中のナトリウムイオンとイオ

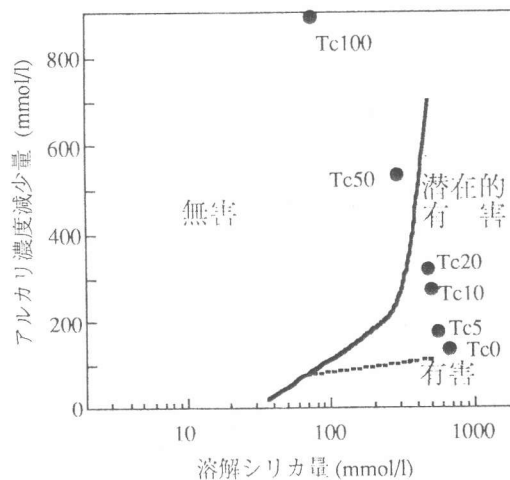


図2 ゼオライト混合骨材の化学法試験結果

ン交換してナトリウムイオン濃度が減少し、マグネシウム、カルシウムイオンは水酸化物として析出するためと考えられる。

天然ゼオライト(Tc)で置換した混合骨材の化学法試験結果を図2に示す。置換割合の増加に伴い、アルカリ濃度減少量の増大と溶解シリカ量の低下がみられる。骨材のみでは有害域に近い潜在的有害域にプロットされるものが、置換割合

20%で無害域に近い潜在的有害域に、50%で無害域にプロットされ、天然ゼオライトによるアルカリシリカ反応の抑制効果がみられる。

モルタルバー法による膨張量の経時変化を図3に示す。各試料の材令6カ月での膨張量は、置換割合0%の場合で0.294%、5%で0.032%、10%で0.014%、20%で0.013%と天然ゼオライトの割合を高くすることにより著しく低下する。

3.3 細孔溶液の分析結果
モルタル細孔溶液中の水酸化物イオン濃度とナトリウムイオン濃度の分析結果を図4に示す。細孔溶液中の各イオン濃度は天然ゼオライトを添加することにより減少する傾向がみられ、置換割合が高くなるとその減少量も大きくなっている。カリウムイオンはナトリウムイオンと同様の挙動を示した。これは細孔溶液中のナトリウムイオンやカリウムイオンが天然ゼオライトの交換サイトに固定化されたためと考えられる。

また両者を比較すると、反応性の高いRシリーズでは材令3日以降イオン濃度の減少がみられるが、非反応性のNシリーズではイオン濃度の減少はみられない。これは前者の場合、細孔溶液中の各イオンと骨材中の反応性鉱物がアルカリシリカ反応によってアルカリシリケートゲルを生成するためと考えられる。

また両者を比較すると、反応性の高いRシリーズでは材令3日以降イオン濃度の減少がみられるが、非反応性のNシリーズではイオン濃度の減少はみられない。これは前者の場合、細孔溶液中の各イオンと骨材中の反応性鉱物がアルカリシリカ反応によってアルカリシリケートゲルを生成するためと考えられる。

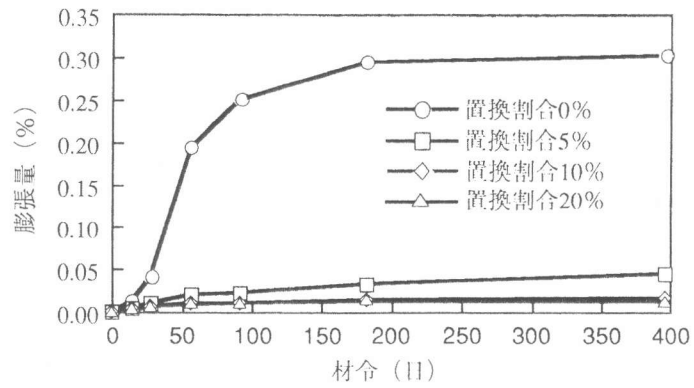


図3 ゼオライト混合骨材のモルタルバー法試験結果

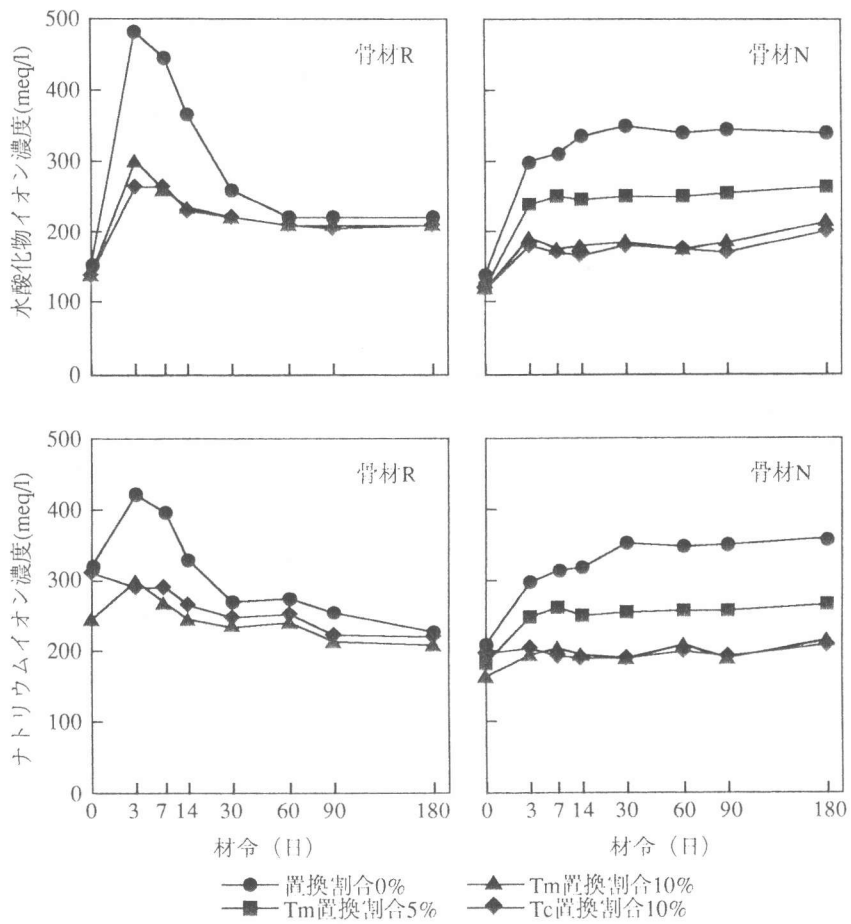


図4 細孔溶液中の各イオン濃度

3.4 フレッシュコンクリートのワーカビリティと硬化コンクリートの性状

フレッシュコンクリートの性状を表4に示す。天然ゼオライト添加によるスランプ、単位容積重量、空気量の変化は極めて小さく、ワーカビリティや品質の低下は認められない。

各供試体の材令28日の圧縮強度を表5に示す。置換割合0%での圧縮強度を100とすると置換割合3%で90前後の値を示した。

凍結融解試験での相対動弾性係数及び質量減少率は図5に示すように、天然ゼオライト置換による影響は認められない。

表4 コンクリートの性状試験結果

供試体	練温 (°C)	スランプ (cm)	フロー値 (cm)	単位容積重量 (ton/m ³)	空気量 (%)
R-0-L	16	22.4	41.9	2.81	2.8
R-C1-L	18	20.8	36.7	2.80	2.9
R-C2-L	18	21.4	31.6	2.79	3.6
R-C3-L	19	20.6	33.5	2.74	5.1
R-M1-L	17	22.4	34.7	2.76	4.4
R-M2-L	18	19.1	29.7	2.75	5.0
R-0-H	17	22.1	36.4	2.77	4.5
R-C1-H	18	21.2	37.8	2.78	4.3
R-C2-H	19	21.4	35.4	2.77	4.1
R-C3-H	20	20.5	31.9	2.75	4.7
R-M1-H	20	21.0	34.3	2.78	4.2
R-M2-H	19	19.4	30.7	2.75	5.0
N-0	17	19.8	34.9	2.76	4.4
N-C1	17	18.2	33.7	2.73	5.0
N-C2	18	17.0	28.2	2.69	5.9
N-C3	20	15.5	27.3	2.69	5.9
N-M1	19	19.1	32.8	2.73	4.9
N-M2	18	19.1	28.7	2.71	5.6

表5 コンクリートの圧縮強度試験結果

供試体	圧縮強度 (kgf/cm ²)	供試体	圧縮強度 (kgf/cm ²)	供試体	圧縮強度 (kgf/cm ²)
R-0-H	293(100)	R-0-L	313(100)	N-0	290(100)
R-C1-H	294(100)	R-C1-L	322(103)	N-C1	293(101)
R-C2-H	275(94)	R-C2-L	331(106)	N-C2	271(93)
R-C3-H	273(93)	R-C3-L	287(92)	N-C3	255(88)
R-M1-H	262(89)	R-M1-L	293(94)	N-M1	286(99)
R-M2-H	261(89)	R-M2-L	294(94)	N-M2	276(95)

供試体：

[骨材系]—[ゼオライトの種類,量]—[総アルカリ量の高低]

3.4 コンクリートの膨張量

天然ゼオライトを置換したコンクリートの膨張量を図6に示す。Rシリーズの総アルカリ量6.0kg/m³の場合は、天然ゼオライト置換割合0%の供試体では材令3カ月で0.11%、6カ月で0.36%、12カ月で0.47%の膨張を示した。これに対し天然ゼオライトを1~3%置換した試料では置換割合の増加に伴い膨張が抑制され、Tc1%で0.34%（材令12カ月膨張量以下同じ）、Tc2%で0.15%、Tc3%で0.02%、Tm1%で0.39%、Tm2%で0.21%まで膨張量がそれぞれ低下し、置換割合3%で膨張量判定基準値(0.100%)以下となった。なおRシリーズの総アルカリ量5.0kg/m³及びNシリーズの場合は、天然ゼオライトの置換の有無にかかわらずいずれの試料も材令12カ月で0.02%以下の膨張に留まった。

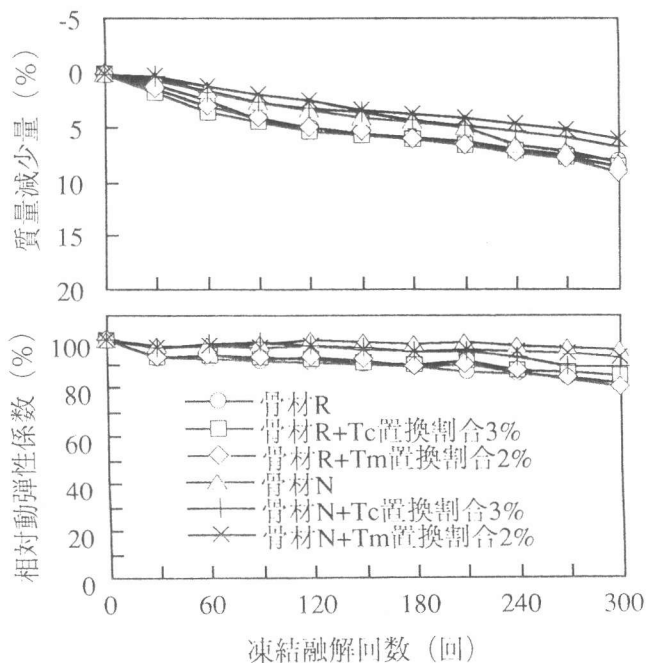


図5 凍結融解試験結果

4. まとめ

天然ゼオライトによるアルカリシリカ反応の抑制機構について検討し、さらに一般のコンクリートに適用するため、天然ゼオライト混合コンクリートの作製及び品質、性状に関する試験を行った。得られた結果を以下にまとめる。

(1) 砕石試料のRcとCECの間には正の相関が認められた。

(2) 天然ゼオライトはナトリウムイオンやカリウムイオンを交換サイトに固定化する性質があり、アルカ

リシリカ反応の要因となる細孔溶液中のアルカリ濃度を低減することができる。

(3) 骨材重量の1,2,3%を天然ゼオライトで置換したコンクリートの膨張量を測定したところ、置換割合の増加に伴い膨張が抑制されたが、膨張量判定基準値(0.100%)以下とするためには3%以上の置換割合にする必要がある。

(4) 骨材の1~3%を天然ゼオライトで置換しても、スランプ、単位容積重量、空気量などフレッシュコンクリートのワーカビリティ、品質の低下などは認められなかった。またコンクリート硬化体の圧縮強度については、置換割合0%での圧縮強度を100とすると置換割合3%で90前後の値を示した。凍結融解試験についても天然ゼオライト置換の影響はみられない。

謝辞

北海道大学の鎌田英治教授にはコンクリートの作製、強度試験についてご指導頂いた。北海道大学の佐伯昇教授にはモルタル細孔溶液の抽出法についてご指導頂いた。鳥根県立工業技術センターの野田修司氏にはゼオライトのCEC測定をして頂いた。ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 中野錦一：アルカリ骨材反応の機構、セメントコンクリート、No.473、pp.20-28、1986
- 2) 脇坂安彦・守屋進：鉱物学的にみた岩石のアルカリ反応性、セメントコンクリート、No.499、pp.9-17、1988
- 3) 宇野泰章・佐々木孝彦・立松英信：コンクリート骨材中のスメクタイト—その骨材評価法との関係—粘土科学、Vol.31、No4、pp.212-221、1992
- 4) 野田修司：天然ゼオライトの簡易塩基性交換容量測定法、粘土科学、Vol.20、pp.78-82、1980

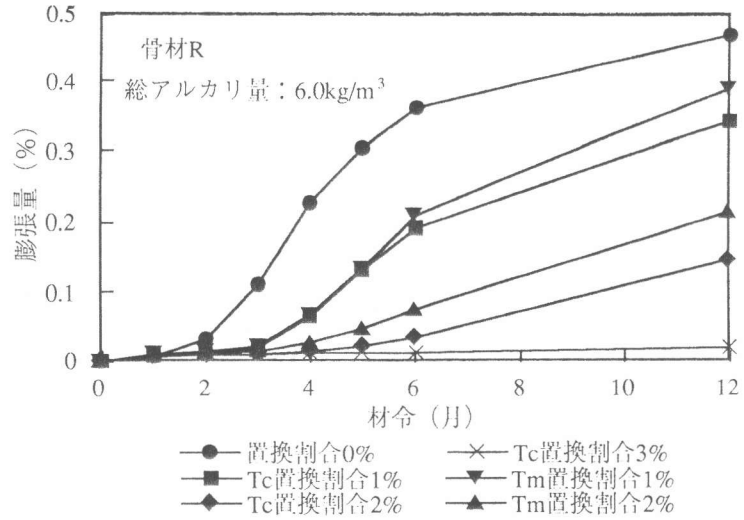


図6 コンクリートの膨張挙動