

# アルカリ骨材反応に関する研究 (その2)

—骨材判定の化学法におけるアルカリ濃度減少量について—

喜田大三 千野裕之

## Studies on Alkali-Aggregate Reaction (Part 2)

—Reduction of Alkalinity in Chemical Method  
for Determination of Reactivity of an Aggregate—

Daizo Kita Hiroyuki Chino

### Abstract

The ASTM C 289, Chemical Method, or the modified version of this method tentatively proposed by the Japanese Ministry of Construction is used to determine alkali-silica reactivity of aggregates. Aggregates are treated with the specified alkali solution in these testing methods, and the deleteriousness of the aggregates can be judged from the quantity of dissolved silica and consumption of alkali, in effect, reduction of alkalinity. The factors causing reduction of alkalinity were thus investigated using aggregates whose rock types were varied, and the following information was obtained: Factors that cause reduction of alkalinity are sodium adsorption to the surfaces of aggregate particles, sodium adsorption to solid materials such as decomposition products, consumption of alkali by carbonate and silicate ions, and alkali supply by potassium leached from aggregates. The individual contributions of these factors to reduction of alkalinity vary according to rock types.

### 概要

骨材のアルカリ・シリカ反応性の判定試験法として、ASTM C289 化学法、あるいはこれを改良した建設省暫定案法が採用されている。これらの方法では、所定濃度のアルカリ液で骨材を処理し、溶出してくるシリカ量とこのとき消費されるアルカリ量すなわちアルカリ濃度減少量から骨材の有害度を判定している。そこで岩種の異なる各種骨材を用いて、アルカリ濃度減少量に関与する因子について検討し、次のことが判明した。

アルカリ濃度減少量に関与する因子としては、骨材表面へのナトリウムの吸着、分解生成物のような固形分へのナトリウムの吸着、炭酸イオン、シリカイオンによるアルカリ消費、さらに骨材からのカリウムの溶出によるアルカリ補給がある。これら各種因子がアルカリ濃度減少量に関与する程度は、骨材の岩種によって異なる。

### 1. まえがき

我が国では近年、全国的にアルカリ骨材反応によるコンクリートの損傷事故が顕在化し、問題となった。アルカリ骨材反応は前報<sup>1)</sup>にも述べたように、アルカリ・シリカ反応、アルカリ・炭酸塩反応、アルカリ・シリケート反応の3種類があり、上述の損傷事故は特にアルカリ・シリカ反応によるものである。

アルカリ・シリカ反応とは、骨材中の結晶度の低いシリカ鉱物にコンクリート中のアルカリが化学的に作用し、

生成したゲル状物質が吸水膨張し、コンクリートに異常なひびわれを生じさせるものである。このため、この反応による被害を防止するための使用骨材の事前判定法の確立が急がれている。

事前に、骨材のアルカリ・シリカ反応性を判定する試験法として、ASTM C289 化学法、ASTM C227 モルタルバー法が広く採用されている。さらに、最近では、建設省によって両試験を改良した暫定案も示されている。これらのうち、化学法では、骨材を所定濃度の苛性ソーダ溶液で処理し、溶液中に骨材から溶出してくるシリカ

量およびその反応で消費されるアルカリ量すなわちアルカリ濃度減少量を測定する。このシリカ溶出量およびアルカリ濃度減少量から、図-1の判定図を用いて、骨材の有害、無害を判定する。この判定図から明らかなように、わずかなアルカリ濃度の減少で多量のシリカが溶出する骨材ほど有害と判定される。

このように、化学法におけるシリカ溶出量とアルカリ濃度減少量は骨材判定に重要な値である。そのため、シリカ溶出量に関与する因子は広く研究され、骨材中のシリカ鉱物の結晶度との関連性が明確にされている。それに反して、アルカリ濃度減少量に関与する因子は明確にされていない。

そこで、岩種の異なる各種骨材を対象に、実験を行なって有用な知見を得たので報告する。

なお、この報告は第8回コンクリート工学年次講演会で発表している<sup>2)</sup>。

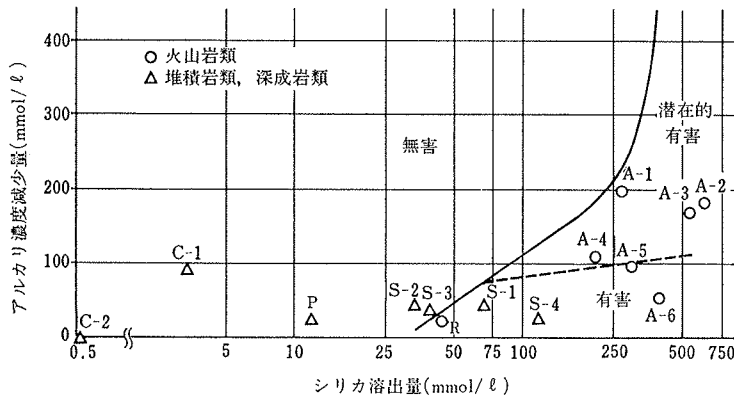


図-1 化学法による判定結果

試料番号	岩石名	含有鉱物	化学法による判定結果
A-1	輝石安山岩	火山ガラス, トリディマイト, クリストバライト, 斜長石, 輝石, モンモリロナイト	潜在的有害
A-2	"	火山ガラス, クリストバライト, 石英, 斜長石, 輝石, モンモリロナイト	"
A-3	"	火山ガラス, 斜長石, 輝石, モンモリロナイト	"
A-4	"	火山ガラス, 斜長石, 輝石	"
A-5	"	火山ガラス, 斜長石, 輝石, かんらん石	有害
A-6	"	火山ガラス, 斜長石, 輝石	"
R	流紋岩質凝灰岩	石英, 斜長石, アルカリ長石, 黒雲母, 緑泥石, 絹雲母	"
P	石英斑岩	石英, 斜長石, アルカリ長石, 輝石, 黒雲母, 方解石, 緑泥石	無害
S-1	粘板岩	石英, 斜長石, 黒雲母, 方解石	有害
S-2	硬質砂岩	石英, 斜長石, 黒雲母, 方解石, 緑泥石	無害
S-3	"	石英, 斜長石, 黒雲母, 方解石, 緑泥石	"
S-4	チャート	石英, 玉髄	有害
C-1	石灰岩	方解石, 白雲石	無害
C-2	"	方解石	"

表-1 骨材の岩種・含有鉱物および化学法の判定結果

## 2. 供試試料

供試試料として天然の粗骨材14点を用いた。これらの岩種, 含有鉱物, 化学法による判定結果を表-1に示し, 各試料の化学法による有害度の判定図上の位置を図-1に示す。

## 3. 実験方法

### 3.1. 溶出・吸引る液の分析

テフロン製三角フラスコ型密閉容器に骨材 25g をとり, 1 規定の苛性ソーダ 25 ml を加え, 80°C の温度条件下, 振幅 40 mm, 振動数 150 rpm で24時間水平振とうした。

振とう後, プフナーロートで 5B ろ紙を用いて 5 分間の吸引る過を行ないろ液を得た (以下, 溶出・吸引る液と呼ぶ)。このろ液について, シリカ溶出量を比色法, 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を中和滴定法によって, pH 8.0 を終点として測定した。また, ろ液中の Na 濃度を原子吸光法で測定し, 当初の Na 濃度との差から, Na 濃度減少量を算出した。さらに K 濃度も原子吸光法で測定した。

### 3.2. 溶出・洗浄ろ液の分析

溶出条件は3.1.と同様に行ない, ろ過に際し, 5分間の吸引る過後, 水で洗浄ろ過も行ない, 両ろ液をあわせて 500 ml にした (以下, 溶出・洗浄ろ液と呼ぶ)。このろ液について3.1.と同様に, シリカ溶出量, アルカリ濃度減少量, Na 濃度減少量などを測定した。

### 3.3. 骨材の交換性陽イオン量の測定

交換性陽イオン量の測定は3.2.で述べた溶出・洗浄後の骨材 (アルカリ処理骨材) と無処理骨材について行なった。

骨材から pH 9.0 ホウ酸アンモニウム緩衝液で抽出されている各種陽イオンを定量した。Na, K は原子吸光法で, Ca, Mg は EDTA 法で測定した。

## 4. 実験結果と考察

### 4.1. アルカリ濃度減少量に関与する因子

各種骨材の溶出・吸引る液におけるアルカリ濃度減少量と Na 濃度減少量の関係を図-2に示す。化学法では, 溶出アルカリ液として苛性ソーダ (NaOH) を使用するため, Na 濃度減少量はアルカリ濃度減少量に反映するはずである。

同図から明らかなようにほぼ半数の骨材では, 両者の値が近似している。この場合における

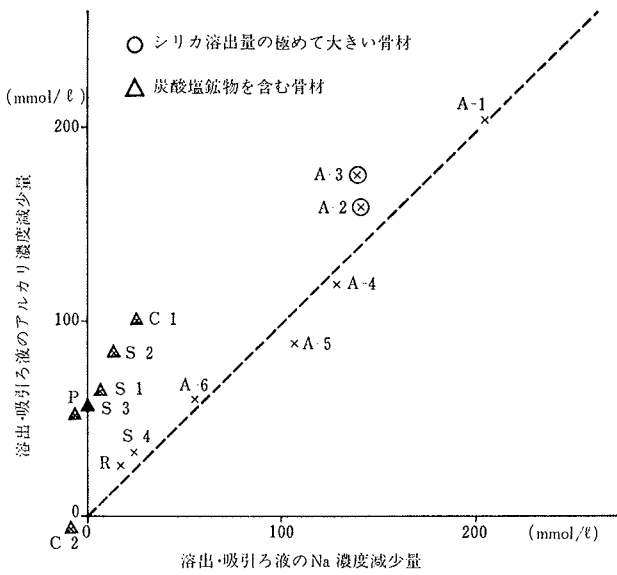


図-2 Na 濃度減少量とアルカリ濃度減少量との関係  
Na 濃度の減少は、溶出過程で Na イオンが骨材などの固形分に吸着したためであり、これについては次の 4.1.1. で説明する。

しかし、同図において、一部の骨材では Na 濃度減少量とアルカリ濃度減少量は必ずしも一致しておらず、Na 濃度の減少の他にアルカリ消費に関与する因子があることを示している。これについては次の 4.1.2., 4.1.3. で説明する。

4.1.1. 骨材および分解生成物に吸着する Na 前述のように Na イオンは溶出過程で骨材などの固形分に吸着している。

一般に、微細な粘土粒子は表面に陰荷電をもっており、そこに陽荷電のアルカリイオンを吸着できる。このイオンは水による洗浄程度では除去できないけれども、他の陽イオンによって交換、溶出されるので、交換性陽イオンと呼ばれている。

そこで、交換性陽イオンを測定し、その結果を図-3 に例示する。ここでは、単位を骨材 1 kg あたりのミリ当量とした。これは、溶出試験におけるアルカリ濃度減少量の単位である溶液 1 l あたりのミリモル量と対応している。

図-3 から明らかなように、無処理骨材では粘土ほどではないが交換性陽イオンを吸着している。さらに、アルカリ処理骨材の交換性陽イオン量は無処理骨材に比べて増加しており、A-1, A-3, A-4 などの輝石安山岩類では粘土に匹敵する値であった。

交換性 Na は、無処理骨材ではほとんど認められなかった。しかし、アルカリ処理骨材では、岩種によって、交換性 Na をかなりの量吸着するものも認められた。このような骨材の交換性 Na は苛性ソーダ溶液 (NaOH)

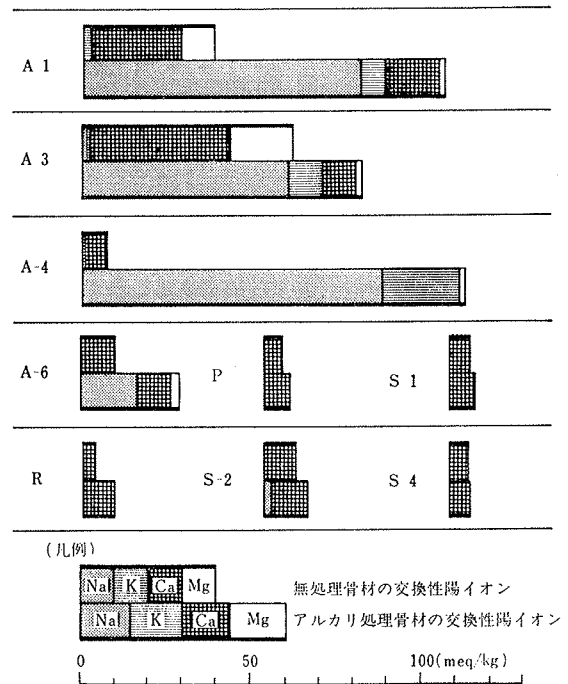


図-3 骨材の交換性陽イオン量

から供給されたものである。

そこで、図-4 に一部の骨材についてアルカリ処理後の交換性 Na 量と溶出・洗浄ろ液の Na 濃度減少量との関係を示した。その結果、この両者は一致しており、アルカリ液中の Na が交換性 Na として骨材表面に吸着するために、アルカリ濃度が減少することが判明した。

さらに、図-4 に、アルカリ処理骨材の交換性 Na 量と図-2 に示した化学法に供試する溶出・吸引ろ液の Na 濃度減少量との関係も併記している。この図から明らかなように、溶出・吸引ろ液の Na 濃度減少量は溶出・洗浄ろ液のそれより大きく、骨材に交換性 Na として強く

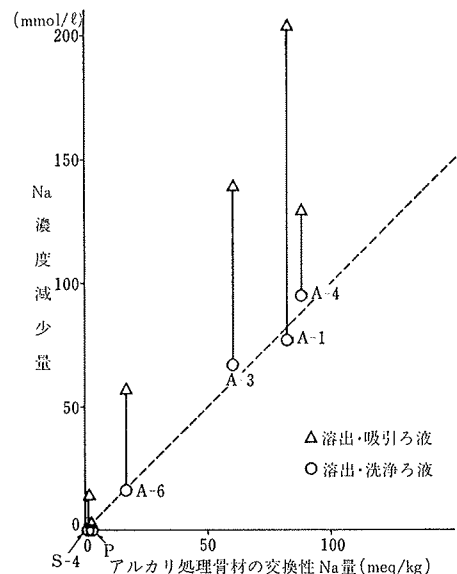


図-4 骨材の交換性 Na 量と Na 濃度減少量との関係

吸着されないで、水で洗浄することによって容易に溶出してくるNaがあることを示している。このNaは分解生成物のような固形分に吸着しているものであり、図-6に後述するように、輝石安山岩類で顕著に認められる。

以上のことから、アルカリ濃度減少量には、アルカリ液中のNaが骨材および分解生成物のような固形分に吸着し、減少することが関与している。

4.1.2. 炭酸イオン・シリカイオンによる影響 図-2において、ほぼ半数の骨材ではアルカリ濃度減少量の方がNa濃度減少量より大きかった。これらの骨材は、同図に示すように、シリカ溶出量が極めて大きいか、あるいは方解石、白雲石などの炭酸塩鉱物を含有する特徴をもっていた。

そこで、溶出・吸引ろ液のアルカリ濃度減少量測定時に、中和滴定におけるろ液中のシリカおよび炭酸イオンの影響を検討した。図-5にシリカ溶出量が極めて大きい骨材A-2および炭酸塩鉱物を含む骨材C-1の滴定曲線を例示する。

その結果、A-2では滴定終点であるpH 8.0付近において酸の滴下に伴い、pHが漸減していた。この現象は、多量に溶存するシリカイオンの一部がポリマー化し、このシリカイオンがアルカリ消費をしたことを示している<sup>3)</sup>。また、C-1では滴定曲線に段差が生じている。この現象は、骨材から溶出した炭酸イオンが存在していたことを示している。よって、この炭酸イオンがアルカリを消費したとしてよい。

以上のように、アルカリ濃度減少量に炭酸イオンおよびシリカイオンによる中和滴定時のアルカリ消費も関与していることが明らかとなった。

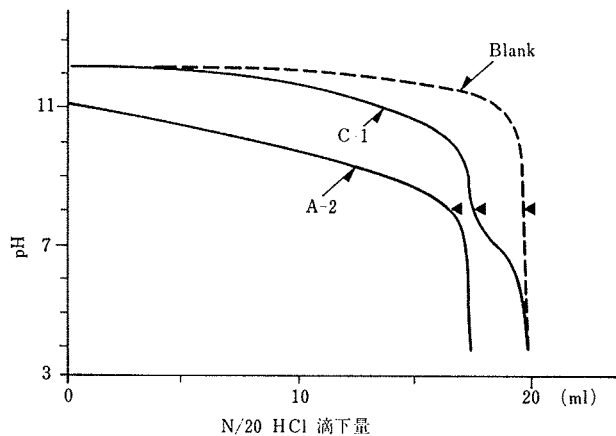


図-5 アルカリ濃度減少量測定時の滴定曲線例

4.1.3. カリウムの溶出による影響 図-2においてA-4, A-5はNa濃度減少量に比べてアルカリ濃度減少量がやや小さかった。このことは、前述の4.1.1., 4.1.2. だけでは説明できず、アルカリ濃度減少量を小さくする

因子すなわちアルカリを補給する因子が働いていることを示唆していた。そこで、アルカリの一種であり、骨材成分に含まれるKの溶出量に着目した。

溶出・吸引ろ液のK溶出量は多くの骨材でわずかな量であったが、上記のA-4, A-5ではかなりの量が認められた。

このことから、骨材からKの溶出がある場合には、これがアルカリとして作用し、アルカリ濃度減少量を見掛け上小さくしていることが明らかとなった。

#### 4.2. 各種骨材の因子別アルカリ濃度減少量

先の4.1.で述べたアルカリ濃度減少量に関与する因子についての考察から、減少量は下式のように表現することができる。

$$R_c = (R_{Na1} + R_{Na2} + T) - C_k$$

$R_c$ : 化学法によるアルカリ濃度減少量

$R_{Na1}$ : 骨材表面に交換性陽イオンとして吸着するNa量

$R_{Na2}$ : 分解生成物のような固形分に吸着するNa量

$T$ : 骨材から溶出する炭酸イオン、シリカイオンによって中和滴定時に消費されるアルカリ量

$C_k$ : 骨材から溶出、補給されるK量

上式と実験結果をもとに、各種骨材の因子別アルカリ濃度減少量を図-6に示す。図から明らかなように、各種の因子がアルカリ濃度減少量に関与する程度は骨材の岩種によって大きく異なることがわかる。以下に因子別にその内容を詳述する。

##### 4.2.1. 骨材表面および分解生成物へのナトリウム吸着

骨材表面に交換性陽イオンとして吸着するNa量は、輝石安山岩類A-1~A-6でそれ以外の岩種に比べて極めて大きい値であった。

分解生成物のような固形分へのNa吸着はほとんどの骨材で認められた。なかでも、輝石安山岩類では大きい値であった。さらに、他の二、三の岩種でかなりの吸着が認められた。

この両者の形態によるNa吸着は輝石安山岩類のアルカリ濃度減少量の主たる因子で、80%以上を占めていた。また、炭酸塩を含まない流紋岩類Rおよびチャート類S-4でも50~70%を占めていた。しかし、それ以外の岩種では約25%以下であった。

4.2.2. 中和滴定時のアルカリ消費 ろ液中のシリカイオン、炭酸イオンによるアルカリ消費は、ほとんどの岩種で認められた。

シリカ溶出量の大きい輝石安山岩類では、シリカイオンによるアルカリ消費がアルカリ濃度減少量の最大25%を占めていた。一方、炭酸塩を含む骨材P, S-1, S-2, S-3, C-1では炭酸イオンによるアルカリ消費は極めて大

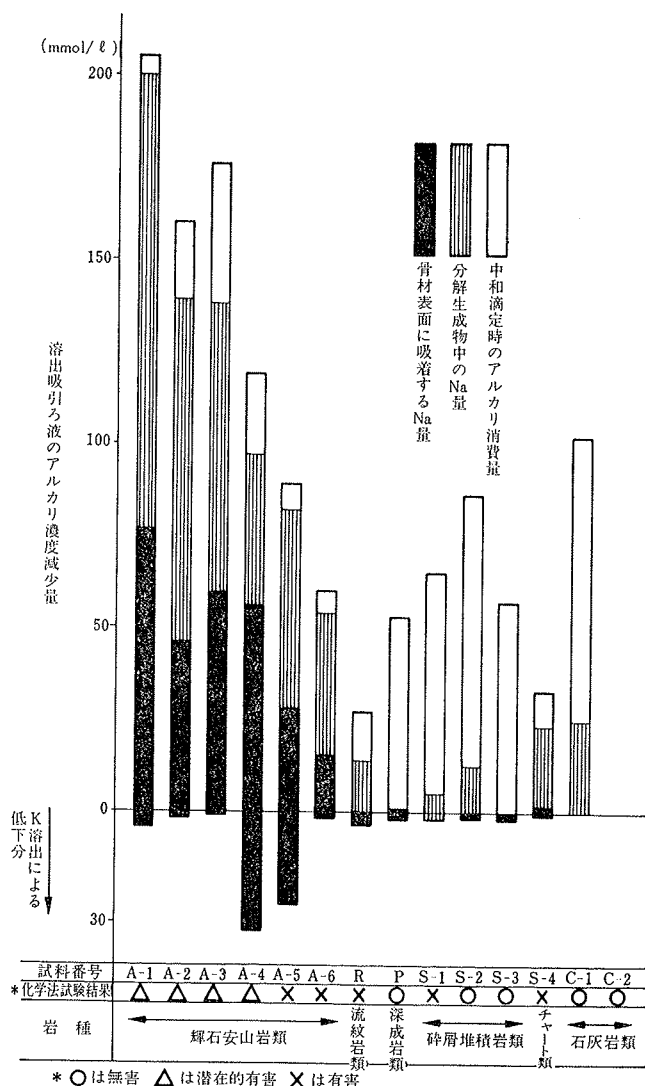


図-6 各種骨材の因子別アルカリ濃度減少量

大きく、アルカリ濃度減少量の約80%以上を占めていた。

4.2.3. カリウムの溶出によるアルカリの補給 骨材からのKの溶出によるアルカリ補給は、一般にわずかであった。ただし、輝石安山岩類のA-4、A-5では、K溶出による影響が顕著であり、その量はアルカリ濃度減少量の約25%に相当していた。

### 5. まとめ

骨材のアルカリ・シリカ反応性判定試験法の一つである化学法では、骨材を苛性ソーダ溶液で処理したとき、溶出するシリカ量およびその反応で消費されるアルカリ量、すなわちアルカリ濃度減少量の両者から骨材の有害性を判定する。そこで、岩種の異なる各種の骨材を用いてアルカリ濃度減少量に關する因子を検討した結果、次のことが判明した。

(1) アルカリ濃度減少量には4種類の因子が關与している。そのうち、つぎの3種類の因子によって、アルカリ濃度減少量は大きくなる。アルカリ液中のNaが骨材表面に交換性陽イオンとして、強く吸着すること、および分解生成物のような固形分に弱く吸着すること、さらに中和滴定時の炭酸イオン、シリカイオンがアルカリを消費すること。

一方、骨材から溶出するKイオンによって、アルカリが補給されるため、アルカリ濃度減少量は逆に見掛け上小さくなる。

(2) 上記の各種因子がアルカリ濃度減少量に關与する程度は、骨材の岩種によって異なる。

骨材表面へ交換性陽イオンとしてのNa吸着は、輝石安山岩類で顕著である。分解生成物のような固形分へのNa吸着はほとんどの骨材で認められ、特に輝石安山岩類で顕著である。この両者の形態によるNa吸着は輝石安山岩類のアルカリ濃度減少量の大部分を占めている。

中和滴定時のアルカリ消費はほとんどの岩種で認められ、この形態のアルカリ消費は炭酸塩を含む骨材のアルカリ濃度減少量の大部分を占めている。

骨材からのK溶出によるアルカリ補給は、一般にわずかである。ただし、輝石安山岩類の中にはこの影響をかなりうけているものもある。

なお、この研究は千野裕之が建設省土木研究所に昭和60年度部外研究員として勤務した成果の一部をとりまとめたものである。

建設省土木研究所 化学研究室の片脇清士室長、守屋進研究員に深謝します。

### 参考文献

- 1) 喜田, 千野: アルカリ骨材反応に關する研究 (その1), 大林組技術研究所報, No. 32, (1985), pp. 126~130
- 2) 千野, 喜田, 守屋, 片脇: アルカリ液中での骨材によるアルカリ濃度減少に關する実験, 第8回コンクリート工学年次講演会論文集, (1986), pp. 69~72
- 3) L. S. Dent Glasser, N. Kataoka: Some Observations on the rapid chemical test for potentially reactive aggregate, Cement and Concrete Reserch, Vol. 11, (1981), pp. 191~196