

アルカリ骨材反応について (I)

概 要

アルカリとは？

アルカリはアラビア語の Kali (灰) に由来し、古くは陸の植物の灰(主成分 K_2CO_3)、海の植物の灰(主成分 Na_2CO_3) に対する総称で、後に灰の浸出液のように強い塩基性を示すものもさすようになりました。主にアルカリ金属(ナトリウム、カリウム、リチウム、ルビシウム、セシウムなど)、アルカリ土類金属(マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウムなど)の水酸化物をいいますが、アルカリ金属炭酸塩やアンモニア、アミンなど水溶液で塩基性をしめすものも含めることもあります。ナトリウム、カリウムは普通の身近な元素ですが、リチウム、ルビシウム、セシウムは希産の元素です。地核中の濃度の推定値(Clark 数という)は、ナトリウム2.6%、カリウム2.4%でこの両者は存在量が大きく、造岩鉱物の主要成分となっています。ナトリウムのつくるおもな造岩鉱物はソウ長石、灰ソウ長石であり、カリウムは正長石やカリ雲母をつくります。海水中にナトリウムは $NaCl$ として2~3%溶存しますが、カリウムはナトリウムに比しずっと小さい。

セメント中のアルカリ

アルカリ骨材反応に関与するアルカリはセメント中のアルカリ、混和剤に含まれるアルカリ、海から採取した骨材の使用によって混入する $NaCl$ 等があります。セメント中のアルカリはセメント原料により決まります。セメント原料として石灰石、粘土、珪石、鉄原料、石膏などが使用されているが、粘土以外はアルカリをほとんど含みません。粘土中のアルカリは正長石 [$K(AlSi_3O_8)$]、ソウ長石 [$Na(AlSi_3O_8)$] に含まれており、どういう種類の粘土を使うかによって、セメント中の

アルカリ量が決まります。このアルカリはセメントの焼成工程で一部は揮散してなくなるが、一部はセメントクリンカー中に残ります。粘土はセメント中のアルミナ分やシリカ分として欠かせない原料ですので、必然的にセメント中には少量のアルカリが含まれます。当然、アルカリ含有量の少ない粘土原料を使えば、セメント中のアルカリも少なくなり、多いものを使えば多くなります。風化のよく進んだアルカリ含有量の少ない易焼成の良質な粘土は枯渇しつつあり、セメント各社はアルカリの少ない粘土を、ブッシャーバーやカプセルライナーなど特別の輸送手段を開発して遠隔地から運んできたり、新しい粘土質原料を探索調査するなどセメントの価格と製造コストの関係で許されるぎりぎりの線まで努力を行っています。

ポルトランドセメント中のアルカリ量はナトリウム酸化物(Na_2O , 分子量62)とカリウム酸化物(K_2O , 分子量94)で表され、全アルカリ(Total alkali)といえ、これらの合量をいうのですが、比較を容易にするためにナトリウム等値量(Na_2O Equivalent)に換算して表すことになっています。即ち、分子量比($62/94=0.658$)により $0.658K_2O$ をもって Na_2O 等値量として、それらの合量を全アルカリ量(R_2O)とします。

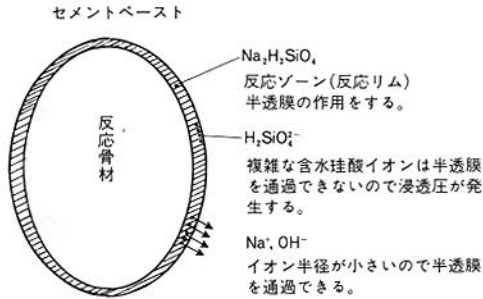
$$R_2O(\%) = Na_2O(\%) + 0.658K_2O(\%)$$

アルカリ骨材反応とひびわれ

アルカリ骨材反応はセメント中のアルカリと骨材中のある種の成分とが反応し、セメント硬化体を膨張させコンクリートにひびわれやポップアウトを生じさせる現象をいい、1939年米国カリフォルニア州国道崩壊原因調査研究でスタントン氏(T. E. Stanton)に

よって発見されたのが最初です。1944年ハンセンはアルカリ骨材反応による硬化体の膨張機構を浸透圧理論を用いて説明しました。アルカリ骨材反応を起こしたコンクリー

図1 Hansenの浸透圧仮説



ト中にはゲルが見られ、これはシリカ、アルカリ、水を多く含んでおり、次の化学式に従って生成するものと考えられます。この種のアルカリ骨材反応をアルカリシリカ反応と呼んでいます。

$SiO_2 + 2NaOH + 8H_2O = Na_2H_2SiO_4 \cdot 8H_2O$
セメント中のアルカリと骨材中の反応性シリカが反応すると、骨材とセメントペーストの境界に反応リムと呼ばれる反応ゾーンができます。この反応ゾーンはイオン半径が小さい Na^+ や OH^- は通過できるが複雑な $H_2SiO_4^{2-}$ は通過できません。つまり、半透膜作用を有するため浸透圧が発生し、この圧力によりコンクリートにひびわれ、ポップアウト、脆弱化、崩壊等の現象をもたらします(図1参照)。アルカリシリカ反応の特徴は骨材粒子周囲にアルカリ珪酸ゲルの特有な反応リムが生成

し、コンクリート表面には地図状またはD状亀裂と呼ばれる不規則なひびわれが生じることにあります。この現象は、湿潤状態では起こりやすく、乾燥状態では起こりにくく、水中ではアルカリが逃げるため起こりにくいといわれています。

成分として1957年にSwensenによってアルカリ炭酸塩反応が見出され、その他1965年にJ. E. Gillotがアルカリシリケート反応が存在することを提唱したために、アルカリ骨材反応は現在3つに分類されています。

しかし、多くのアルカリ骨材反応はアルカリシリカ反応のことをいい、諸外国、特に米国やカナダ等がよく起こっており、多くの研究がなされています。デンマークではIdornがコンクリート構造物にアルカリシリカ反応を初めて発見して以来、骨材の予防措置が非常によく実行されています。イギリスにおいても1976年に、使用実績のある骨材を使用して建造された変電所のコンクリート基礎においてアルカリ骨材反応の兆候が発見されるまでは、そのような反応による被害例はないものと信じられていたという事情はわが国の場合とよく似ています。わが国では昭和38年鳥取県米子市でコンクリート建造物のパラベットコンクリートの一部が剝離脱落し、これがアルカリ骨材反応による最初のものとされています。近年全国各地においてアルカリ骨材反応に起因するコンクリート構造物の膨張ひびわれが見いだされ話題になっています。

骨材の周辺の黒い部分が、アルカリシリカ反応による反応リムである。

