

[17] 化学法に関する実験的検討について

正会員 ○石川 邦男 (建設技術研究所)
 正会員 千野 裕之 (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. まえがき

アルカリ反応性を有する骨材を判定する試験法のひとつとして、化学法 (ASTM C 289) が一般に用いられている。

しかし、上記化学法には分析操作上の詳細な規定が不足している部分が多く、はなはだ曖昧な表現のため、試験を行う分析者が独自の判断に基づいて分析を行っている。また、分析機関ごとに粉砕器、恒温槽、反応容器、濾過器などの分析機器が異なることによる分析誤差も十分考えられる。

本研究は化学法を適用するに当たって、できるだけ分析操作上の不明確な部分を解消し試験結果の再現性を高めると共に、分析機関の間の試験結果の差を少なくすることを目的として、分析技術などについて実験的に検討したものである。

2. 実験概要

2-1 実験計画

化学法の検討として、従来用いてきた方法・実験装置および試験者の異なる4測定機関により同一骨材を用いた共同試験を行うこととした。ここでの結果は、化学法の変動要因の改善に対する基礎資料とし、誤差要因や精度の基本データを得ることに用いた。

2-2 実験方法

(1) 第一次共同試験

各機関で、それぞれで行っている試験方法に従って同一の骨材について試験を行い、試験方法の微妙な違いと結果についての検討をした。

(2) 第二次共同試験

各機関で同一骨材を同一フローに基づいて試験を行い、各機関での結果のバラツキの減少をみた。

(3) 変動要因の検討

第一次・二次共同試験結果を踏まえ、変動要因となるのではないかとと思われる操作について各機関で分担して検討を行った。

化学法において、測定値に誤差を生じさせる要因を整理すると、表-1に示したとおりとなる。特に、全操作の中で誤差が大きくなるものとして、次の操作が挙げられる。

- ① 粉砕・前処理
- ② 反応容器の種類
- ③ 反応後の濾過操作
- ④ RcとScの分析

実験は、化学法の中で特に誤差が大きくなる要因について実際に実験を行い、その結果をもとに化学法の改善策を検討した。

3. 実験結果

3-1 共同試験結果

図-1に、第一次共同試験および第二次共同試験の結果を示す。

(1) 第一次共同試験

各機関での方法に微妙な違いがあり、結果にもバラツキが認められた。

(2) 第二次共同試験

第一次共同試験と比べ、分析方法を統一したことにより、結果のバラツキが減少した。

表-1 化学法 (ASTM-C289) における問題点

操 作		誤 差 要 因	誤差による 影響度合	誤差の方向 (+プラス誤差 -マイナス誤差)
大 別	細 別			
前処理	粉 碎	機械粉碎と手粉碎の違い 粉碎機械の性能, ふるいの時間	◎	+
	洗 淨	洗浄の有無, 洗浄の回数・時間 イオン交換水によるリンス	◎	+
	乾 燥	乾燥時間, 乾燥後の再ふるい分け	○	+
計 量		計量精度	△	±
反 応	恒温槽	恒温槽の性能, 反応時間	○	±
	反応容器	反応容器の気密性, コンタミ (汚れ)	◎	±
冷 却		冷却時間, 冷却中に着く上ぶたの水蒸気	△	+
濾 過	濾過作業の方法	濾過き形式, 濾紙のポアサイズ 残渣の間隙中のアルカリ溶液の絞り取りの程度	◎	-
	濾過時間	濾過時間による相違	◎	-
	定 溶		△	±
R c 分析	手分析	放置時間 (炭酸ガスの影響) 終点の見方	◎	±
	オートタイトレータ	放置時間 (炭酸ガス影響)	◎	±
S c 分析	重量法	秤量誤差	△	±
	吸光光度法	発色後の退色	○	±
	原子吸光法	原子吸光による吸光度の変化 (度変化)	○	±

凡例 (影響度) ◎…大きく影響する。 ○…影響がある。
△…あまり影響は大きくない。

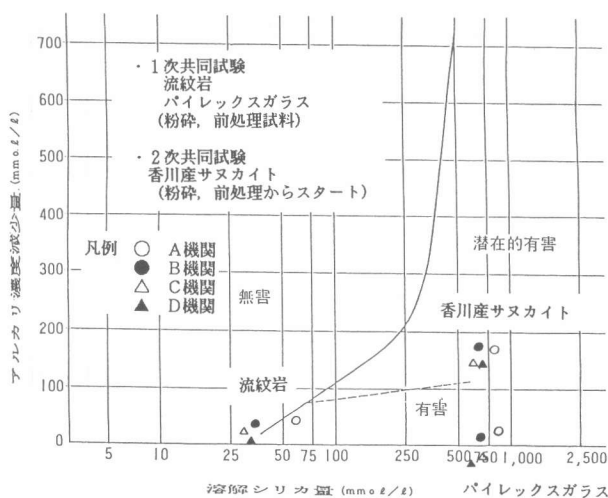


図-1 共同試験結果

3-2 変動要因の検討

(1) 粉碎, 前処理

前処理で水洗後 105℃の乾燥を行う操作を基本とすると, 今回, 取扱った骨材では, 洗浄の影響, 洗ひ乾燥, ふるい分けくり返し作業の影響および乾燥温度の影響とも測定値に有意な誤差を生じるに至らなかった。従って ASTM-C289 に規定している試料の前処理として, 試料がシルト質または粘土質で覆われている場合には, 洗浄・乾燥をくり返す操作について通常のケースでは必要ないと考えられる。

(2) 反応容器の種類

ASTM-C289に規定された形状によるステンレス容器を基準とすると、容器の材質や容器の形状が異なると、-5~10%の変動となる。

表-2 反応容器の種類と測定値の変動

反応容器の種類	測定値		アルカリ減少量 Rc (mM/l)	シリカ溶出量 Sc (mM/l)
	回数			
① ASTM規格容器 材質はステンレス製	1		174	812
	2		175	772
	3		170	812
	平均		173	799
② 三角フラスコ型で 材質はテフロン製	1		170	872
	2		165	894
	3		175	894
	平均		170	887
③ ASTM規格容器と 形状同一 材質はテフロン製	1		165	761
	2		166	741
	3		160	768
	平均		164	759

(3) 濾過操作

反応後の濾過操作は、化学法において最も誤差を与えるものの1つである。この原因としては、反応直後の容器内におけるアルカリとシリカ濃度が不均一な状態にあることによる。残渣の間隙水中 (B) と上澄水中 (A) のアルカリとシリカ濃度には著しい相違がある。(表-3参照)

表-3 AとBの測定値

測定値		アルカリ減少量 Rc (mM/l)	シリカ溶出量 Sc (mM/l)
流紋岩	A	27	28
	B	20	59
バイレックス ガラス	A	69	488
	B	-125	1190

特に、Bの残渣間隙水中のシリカ濃度は上澄水のAと比べて2倍近く高く、Bの残渣間隙水をいかにして濾液に移すかにより測定値が変動する。

(4) Rcの誤差要因

密栓された保存容器の試料では、時間経過によるRcの炭酸化による変動は、ほとんど無視できる。解放状態における試料ではRcの炭酸化による変動は大きく、特に、攪拌状態では短時間でも著しい測定値の変動がみられる。(表-4参照)

4. 考察

従来用いられてきた、化学法 (ASTM-C289) を検討した結果、実験上から得られる変動要因に対し、精度向上のための改善を加えた形で提案すると表-5のとおりとなる。また、ここには精度上問題がなく、かつ取扱い上簡便となる点についても示した。

5. 今後の課題

骨材のアルカリ反応性を判定する上で、化学法はモルタルバー法や鉱物学的判定にはみられない利点がある。すなわち、アルカリ骨材反応が化学反応によることから、反応性そのものを直接判定できること、試験に長期間を要さない点等が挙げられる。

表-4 R c測定の実験的検討

試験内容	滴定量 (ml)	考 察	対 策
密封保存 1 day 7 day 28 day	0 0 0	・密封する限りでは、R cの 変動はないと考える。	—
解放放置 0 hr 1 hr 3 hr	16.14 15.74 15.03	・1時間解放で、R cは約13%増 3時間解放で、R cは約37%増 となり、計算上10分放置につき、 約2~3%も増加することになる。	・試料は測定直前に 採取する。
攪拌放置 0 min 10 min 30 min	15.77 15.52 15.36	・10分攪拌でR cは約8%増 30分攪拌でR cは約12%増 となり、影響は大きい。実際の測 定ではBしも試料と同様に炭酸化さ れると考えると、この影響はほぼ打 ち消されると推察する。	—

表-5 本実験にもとづく改善点

項 目	方 法 の 比 較	
	ASTM-C289	本実験にもとづく改善点
全 体	判定図のみ、様式が定まっている。	測定値のデータシート、骨材の収集データシート、判定図の3種類の様式を決定した。
粉 碎	小型ジョークラッシャーにより、4.75mmのふるいを通して、その後ブラウンミルにより0.15~0.3mmの粒度とする。	粉碎の方法をジョークラッシャーあるいは人手による粗粉碎、細粉碎をブラウンミル、スタンプミルおよびステンレス乳ばちによることとした。
前処理	試料によっては、洗浄、乾燥をくり返し反復する。 乾燥は 105℃ ± 5℃ で24時間	試料の洗浄、乾燥は1回とする。
反 応	容器は形状の定まったステンレス容器となるように、減圧濾過する。	容器は形状の定まったステンレス容器を基本として、参考としてその他形状の定まった材質の違う容器とした。
濾 過	残渣をロートに移し、10秒に1滴となるように減圧濾過する。	残渣をロートに移し、20番のゴム栓で強く押しつけた後、アスピレーターで最大水流で5分間減圧濾過する。
R cの測定	希釈溶液が濾過後4時間以内に分析されなければ、ポリエチレン容器に移し密栓した状態で保存する。 R cの測定回数は特に規定していない。	希釈溶液はただちにポリエチレン容器に密栓した状態にし、できるだけすみやかにR cを測定する。 R cの測定は2回行い、1回目でおよその測定値を得て、2回目で精密なデータとする。
その他	誤差については 100mm/l以下、12mm/l以内、100mm/l以上は12%以内としている。	許容誤差は±10%以内とする。

① 我国産骨材の実情に合った判定図の作成

化学法そのものの試験法を改良し、精度を上げることと並行して、現状では反応性を判定する際には、ASTM規格のものをそのまま用いなくてはならない。米国産骨材と我国産の骨材とは、岩種も異なることが十分考えられるため、我国で化学法を用いていく上からも、我国産の骨材を用いた検証結果から判定図を作成する必要がある。

② 配合や環境条件に対する考慮

実際の構造物で発生しているアルカリ骨材反応は、用いられている骨材もさることながら、様々な配合条件や環境条件にも左右される。化学法そのものは、現状ではこうした実構造物レベルでの配合条件や環境条件をおり込んだ判定までに至っていない。しかし、検証実験を行い、かつ化学法のバリエーションを広げることで、総合的な判定にまで発展する可能性がある。

6. あとがき

本研究における骨材の共同実験および個々の問題点の実験的検討を実施するに当たっては、鹿島建設技術研究所の藤崎邦弥氏、山本博之氏の御協力を得た。ここで厚く謝意を表する次第である。

なお、本研究は石川邦男および千野裕之が昭和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。