

論文

[1009] モルタルバーの貯蔵方法がアルカリ・シリカ反応に及ぼす影響

正会員 ○金光 真作 (鴻池組技術研究所)
 三浦 重義 (鴻池組技術研究所)
 山本 俊夫 (鴻池組技術研究所)
 川西 順次 (鴻池組技術研究所)

1. まえがき

アルカリ・シリカ反応は、温度や湿度などの環境条件が大きく影響することはよく知られているが、それ以外にも貯蔵設備の気密性が影響することもわかった。

筆者らが行った実験によると、貯蔵中のモルタルバーを14日～3 か月間、気密性が悪い状態にすると反応性が大幅に減少したり、全く反応性を示さなくなり¹⁾、一方モルタルバーを塩化ビニールシートで覆い、気密性を向上させた実験の場合には、通常の貯蔵(ASTM C 227, 6)を行った場合に比べ膨張発現期間が 1か月間程度長くなり、膨張量も約17%大きくなるなど²⁾、アルカリ・シリカ反応は空気と接触する環境下では、反応性が著しく減少する結果が得られた。また、小林らにより、モルタル細孔溶液中のイオン濃度(Na⁺, K⁺, OH⁻)は、密封状態で養生をした場合は経時的な変化がないのに対し、開放状態の場合は材令26週まで時間の経過とともに低下することが報告されており³⁾、空気との接触がモルタル細孔溶液のイオン濃度に影響することを明らかにしている。

以上の結果が得られていることから、この実験では貯蔵方法がモルタルバーの膨張に与える影響を、より明らかにするため、貯蔵条件として気密性(モルタルバー貯蔵設備の気密性)、湿度、及び温度の3項目のそれぞれについて膨張に影響する程度を調べるとともに、アルカリ・シリカ反応の反応性が低下する原因について調べた。以下に実験結果を報告する。

2. 実験方法

モルタルバーの配合および作成方法は ASTM C 227 に従って行った。実験に用いた反応性骨材は、石基が火山ガラスからなり、クリストバライトを含む火山岩系の骨材と、微細な石英鉱物で構成された堆積岩系の骨材の2種類である。化学法で潜在的有害と判定される火山岩系の骨材は、非反応性骨材である石英砂や硬質の砂岩と1:3の割合で混合して用いた。実験に使用した骨材のアルカリ骨材反応性試験結果を

表-1. 骨材のアルカリ骨材試験結果

骨材 No.	骨 材	化学法結果 *		判定結果
		Sc	Rc	
1	反 応 性 (1)	6 7 6	1 9 5	潜在的有害
2	反 応 性 (2)	5 8	3 5	有 害
3	非反応性 (1)	2 9	2 2	無 害
4	非反応性 (2)	2 1	4 0	無 害

* Sc: 溶解分量, Rc: アルカリ濃度減少量 (mmol/l)

表-2. モルタルバーの配合

配合 No.	配 合 比			アルカリ量 (%)				骨材No及び混合率
	水	セメント	骨材	セメント	NaCl	NaOH	全体	
1	0.57	1	2.25	0.75	0.45	—	1.2	1 (25%), 4 (75%)
2	0.5	1	2.25	0.68	0.12	0.4	1.2	1 (25%), 3 (75%)
3	0.54	1	2.25	0.86	0.34	—	1.2	1 (25%), 3 (75%)
4	0.55	1	2.25	0.68	0.26	0.26	1.2	1 (25%), 3 (75%)
5	0.41	1	2.25	0.93	0.27	—	1.2	1 (25%), 3 (75%)
6	0.55	1	2.25	0.68	0.41	0.41	1.5	2 (100%)

表-1 に、モルタルバーの配合を表-2 に示し、表-3 にはモルタルバーの貯蔵方法を示した。

粉末X線回折試験は、モルタルバーを105℃で24時間炉乾燥させた後、微粉砕して試料とした。試験条件を表-4 に示す。

中性化試験はモルタルバーを中央部で

破断し、1%濃度のフェノールフタレイン溶液を噴霧器で破断面に噴霧し、被噴霧面を観察することによって行った。

なお、粉末X線回折試験ならびに中性化試験に供したモルタルバーの材令は6か月である。

pH値を変化させた溶液による溶解性シリカの溶出試験は、溶液中のNaイオン量が一定になるように水酸化ナトリウム溶液に塩化ナトリウムを添加し、溶解させた溶解液と、火山岩系骨材を用い、ASTM C 289 に従って行った。実験に使用した各溶解液の水酸化ナトリウム濃度は0.001、0.01、0.1、0.15、0.25、0.35、0.5、0.7及び1 mol/lである。

溶解液のpHの測定方法はJIS Z 8802 規定されているガラス電極法にしたがって行った。

3. 実験結果および考察

3-1 貯蔵方法と膨張の関係

モルタルバーの若材令時(材令1~3か月)の貯蔵条件の良否を簡単に○×などで2~4段階に評価した結果を表-5 に示す。この評価は表-3 のモルタルバーの貯蔵条件の概要から気密性の程度、および温度、湿度の高低を判断して行ったものである。また、図-1 は各貯蔵法で貯蔵したモルタルバーの最終膨張量L(材令6~9か月)を、規準となるA貯蔵方法で貯蔵したモルタルバーの材令6か月時の膨張量L₀で除して膨張比を計算し、この膨張比と各貯蔵方法の関係を調べたものである。

表-3. モルタルバーの貯蔵方法

貯蔵名	期間	貯蔵条件		モルタルバーの貯蔵方法の概要
		温度	湿度	
A	全期間	37.8℃	100%	37.8℃の恒温室内に ASTM C 227 で規定されている構造の貯蔵容器を置いた。
B	全期間	37.8℃	—	37.8℃の恒温室内に置いた密封容器に塩化ビニールシートで3重に包んだモルタルバーを入れた。
C	全期間	37.8℃	95%以上	37.8℃の恒温室内に設置したステンレス製網棚上にモルタルバーを横向きに置いた。
D	前期	37.8℃	95%以上	材令3か月までC法で貯蔵し、その後貯蔵の方法を ASTM C 227で規定されている貯蔵方法Aに変更し、更に材令9か月まで貯蔵した。
	後期	37.8℃	100%	
E	前期	37.8℃	30%以下	材令3か月まで塩化カルシウム飽和溶液を用いて湿度を調整した密封容器(容量9ℓ)中で貯蔵し、その後材令9か月までA法で貯蔵した。
	後期	37.8℃	100%	
F	前期	20℃	100%	材令3か月まで20℃の恒温室内に置いた貯蔵容器(ASTM C 227で規定された構造)中に貯蔵し、その後材令9か月までA法に変更し貯蔵した。
	後期	37.8℃	100%	
G	前期	20℃	約80%	材令14日または3か月まで亜硝酸ソーダ飽和溶液を用いて湿度を調整した密封容器(容量9ℓ)中に貯蔵し、その後9か月までA法で貯蔵した。
	後期	37.8℃	100%	
H	前期	20℃	80~90%	材令14日または3か月まで20℃の恒温室内に置いたステンレス製網棚上で貯蔵し、その後材令8.5か月までA法に変更し貯蔵した。
	後期	37.8℃	100%	

表-4. 粉末X線回折試験の条件

管球	: Cu
フィルター	: Ni
管電圧	: 400 KV
管電流	: 20 mA
走査範囲	: 2θ=4~40°
走査速度	: 4°/min
スケール	: 4000 cps
時定数	: 0.5 sec
記録紙速度	: 4 cm/min
発散スリット幅	: 1°
受光スリット幅	: 0.15 mm

この図によると、

(1) 貯蔵時の気密性がアルカリ骨材反応の発現に大きく影響している。例えば、温度や湿度条件が共に良好な場合であってもC、Dの貯蔵方法などのように恒温で直接養生した場合には膨張比が7%以下と、ほとんど膨張していないのに対し、モルタルバーを塩化ビニールシートで包み、密封容器中で貯蔵したB貯蔵の場合には膨張比が117%とA貯蔵の場合より17%大きい膨張の発現を示した。

(2) モルタルバーの貯蔵温度が膨張に与える影響を、気密性が大きく湿度条件が良好なF貯蔵方法についてみると、若材令時の貯蔵温度が20℃であるF貯蔵の膨張比は80%と高い値を示しており、若材令時の貯蔵温度は最終膨張量に大きい影響を及ぼしていない。

(3) 貯蔵湿度が膨張に与える影響は、若材令時の貯蔵湿度

度が30%以下のEおよび約80%のGの両貯蔵方法とAの貯蔵方法で貯蔵した場合を比べると、E、G両貯蔵方法で貯蔵したモルタルバーの膨張比は前者が40%、後者は52%と、最終膨張量がA貯蔵の場合の半分程度に減少しており、若材令時の貯蔵湿度は最終膨張量に比較的大きい影響を与えている。

図-2、3は、火山岩及び堆積岩のそれぞれの骨材を用いたモルタルバーについて、貯蔵時の気密性と膨張発現の関係を調べたものである。火山岩系骨材を用いた図-2によると、材令3か月までモルタルバーを密封貯蔵したG貯蔵の場合には、貯蔵条件の変更と同時に膨張が発現したが、恒温で直接貯蔵したH貯蔵の場合にはモルタルバーの吸湿によるとみられる一時的な膨張の発現が見られるものの、G貯蔵の場合のような顕著な膨張の発現はみられない。

この関係は、骨材の成因が異なる堆積岩系の骨材を用いた場合(図-3)も、ほぼ同様の結果が得られた。

3-2 貯蔵方法と炭酸化

3-1 の各実験によると、膨張の発現が抑制されたモルタルバーの貯蔵方法は、若材令の期

表-5. 若材令時の貯蔵方法の評価

評価項目	貯蔵法の評価							
	A	B	C	D	E	F	G	H
気密性	○	◎	×	×	○	○	○	×
温度条件	○	○	○	○	○	×	×	×
湿度条件	◎	-	○	○	×	◎	△	△

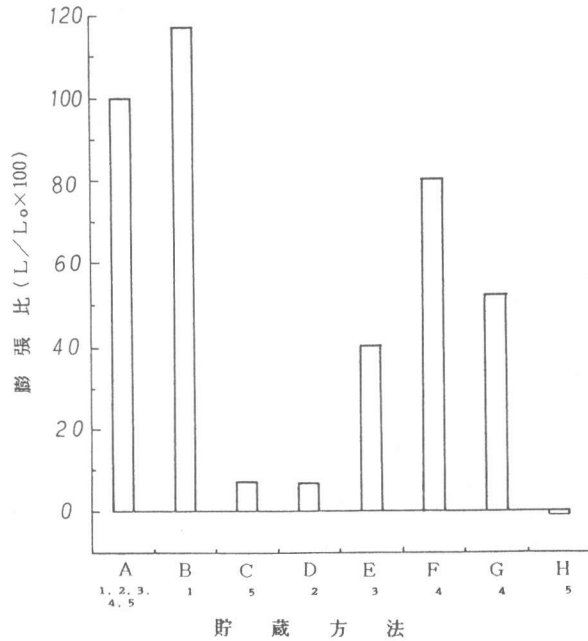


図-1. 貯蔵方法と膨張の関係(添字はモルタルバーの配合No)

間の貯蔵状態が、気密性が低い場合に貯蔵湿度が80%未満の場合であり、これらはいずれも炭酸化が進行しやすい状態⁴⁾である。

そこで、炭酸化の進行の有無やその程度を調べるため粉末X線回折試験を行った。

AおよびCの貯蔵方法で貯蔵したモルタルバーの粉末X回折試験結果を図-4、

5に示す。これらの回折図によると、温度37.8°Cの恒温で貯蔵したC貯蔵のモルタルバーの試験結果には(図-5)、 $2\theta = 29.4^\circ$ の位置にA貯蔵(図-4)にはみられない炭酸カルシウムの回折線が出現している。また、C貯蔵の場合はA貯蔵の場合に比べ $2\theta = 18^\circ$ および 34° にあらわれる水酸化カルシウムの回折線が減少している。

次に、モルタルバーの炭酸化の状態を視覚的に把握するため、A、C両貯蔵モルタルバーについて中性化試験を行った。試験結果を写真-1

に示す。中性化試験結果によると、C貯蔵のモルタルバーの周辺部はA貯蔵のモルタルバーに比べ中性化が大幅に拡大しているのが観察される。

フェノールフタレインが水溶液中で赤色から無色に変色する変色域はpH8.3~10.0である。従って、フェノールフタレインの噴霧面が無色を呈している領域はpHが10以下の領域であることを示しており、またこの領域に近接して赤色を呈している領域もかなりpHが低

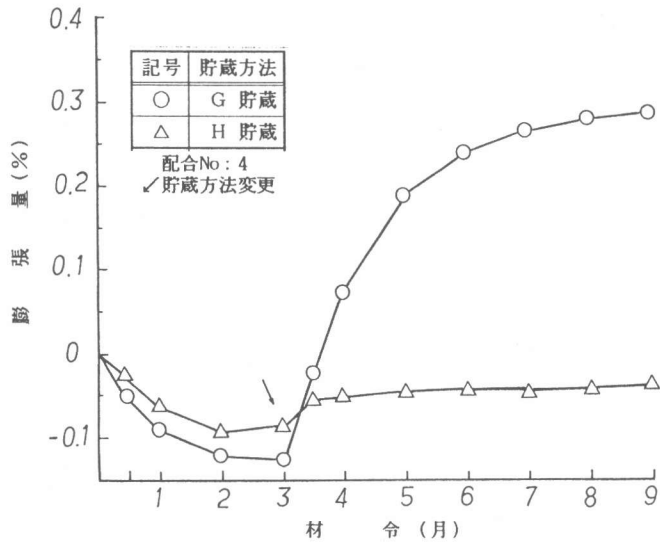


図-2. 貯蔵方法と膨張(火山岩系)

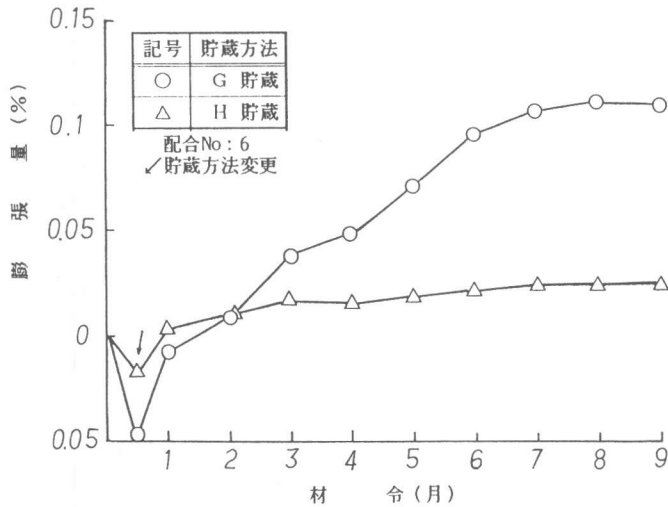


図-3. 貯蔵方法と膨張(堆積岩系)

下していることが考えられる。

3-3 炭酸化とアルカリ・シリカ反応

炭酸化によるコンクリート細孔溶液のpHの低下と溶解性シリカの溶出の関係を推定するために、Naの含有量が一定になるようにしたうえで、水酸化ナトリウムの含有量を変化させた溶解液を作成し、この溶解液についてpH値と溶解液中に溶出した溶解性シリカ量との関係を調べた。実験結果を図-6に示す。

この図によれば溶解性のシリカの溶出はpHが13以上の高pH領域で顕著に発生しているが、これ以下のpHではほとんど溶出していない。このことから、コンクリート中においても骨材の溶解性シリカ分が細孔溶液中へ溶出するのは、pH値が非常に高い場合におけると考えられる。

また、アルカリ・シリカ反応によって生成された珪酸化合物は炭酸ガスと反応すると、炭酸ソーダなどのような炭酸塩と、遊離した不溶性珪酸になり⁵⁾、生成された不溶性の珪酸は徐々に水を放出して収縮する。

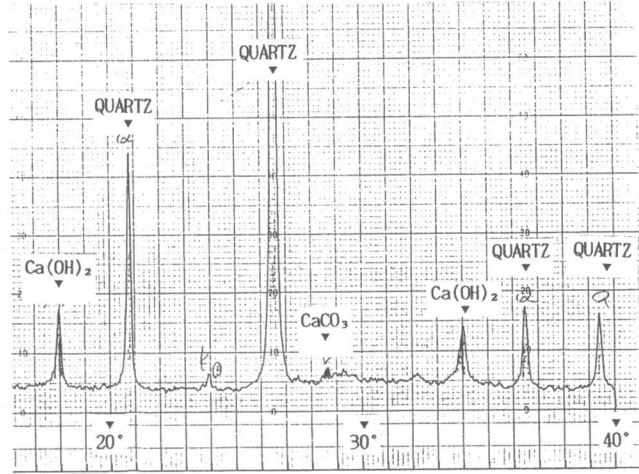


図-4. X線回折結果 (A貯蔵)

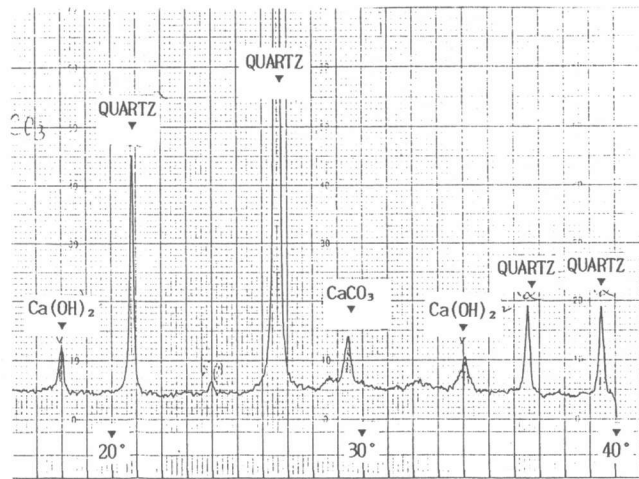


図-5. X線回折結果 (C貯蔵)



以上の実験結果から、アルカリ・シリカ反応が進行するのはコンクリート細孔溶液のpHが13以上と高く保たれている場合であり、炭酸化により細孔溶液のpH値が低下すると直ちに停止すると考えられる。

4. まとめ

今回の実験で得られた結果をまとめると次のようである。

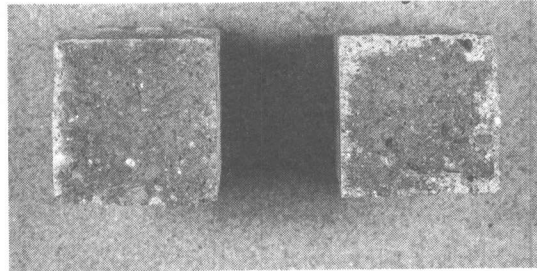
(1) モルタルバーの貯蔵に際し、若材令時の貯蔵状態がアルカリ・シリカ反応の発現に与える影響の程度は、モルタルバーの貯蔵設備の気密性が最も大きく影響し、ついで貯蔵湿度の影響が大きい、貯蔵温度については影響は小さい。

(2) 気密性が低い状態で貯蔵したモルタルバーには、炭酸カルシウムが生成されており、また中性化も進行していた。

(3) 溶液中への溶解性シリカの溶出はpHが13以上と高い場合におこり、これ以下のpH値ではほとんど溶解しない。

5. 参考文献

- 1) 金光、三浦、山本、川西：若材令時の養生がアルカリ・シリカ反応に与える影響、第10回コンクリート工学年次論文報告集、[1129]、1988、pp723~726
- 2) 金光、三浦、南川、川西：モルタルバー試験の膨張量に及ぼす水分供給条件状の影響、昭和62年度土木学会関西支部講演概要集、(V-18)、1987、4
- 3) 小林、瀬野、河合、宇野：反応性骨材を用いたモルタル細孔溶液の組成、コンクリート工学論文報告集、[1131]、1988、pp733~738
- 4) 後藤、尾坂訳：ネビルのコンクリートの特性、技報堂出版、1982、pp293~396
- 5) 奥田 進 訳：マイヤー 水ガラス、コロナ出版、1975、pp103~106



A 貯蔵

C 貯蔵

写真-1. 中性化試験結果(火山岩)

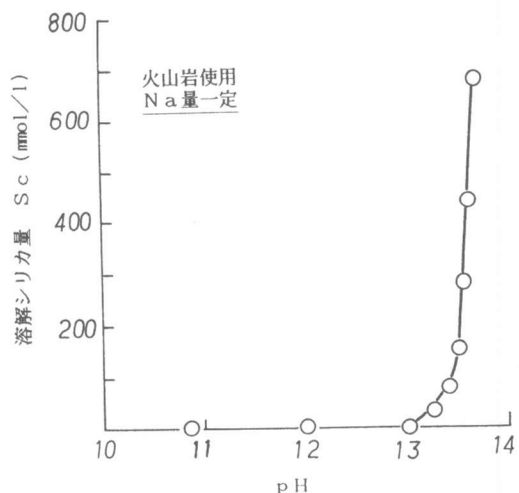


図-6. 溶液のpHと溶解シリカ量の関係