

[1115] 硬化コンクリート中のアルカリ量の推定に関する研究

正会員 ○河合研至（東京大学大学院）

正会員 小林一輔（東京大学生産技術研究所）

1. はじめに

既存のコンクリート構造物がアルカリ骨材反応に代表されるような早期劣化を生ずることを未然に防止するためには、その耐久性を様々な面から診断し、劣化傾向を予測して、その結果に基づいて必要な措置を講ずることが必要である。

本研究は、既存のコンクリート構造物の耐久性を診断する一要素として、セメント中のアルカリに着目し、硬化コンクリート中のアルカリ量を、コアの分析によって推定することを試みたものである。また、セメント中のアルカリ量を推定するためには、まず単位セメント量の推定を行なう必要があり、アルカリ量の推定と併せて硬化コンクリートの配合推定方法についても検討した。

2. 硬化コンクリートの配合及びアルカリ量の推定方法

2.1 既往の研究

硬化コンクリートの配合推定方法としては、セメント協会コンクリート専門委員会報告F-18の方法¹⁾がある。この方法は、硬化コンクリート中の骨材部分を殆ど溶かすことなくセメント部分を完全に溶解するという観点から、試料の溶解に約 0.1N の希塩酸を用い、不溶残分及び酸化カルシウム量の定量値から、それぞれ単位骨材量及び単位セメント量並びに単位水量を推定している。しかし、この試験方法では、次のような問題点を挙げる事が出来る。

1) 使用したセメントや骨材が入手出来ない時は、不溶残分や酸化カルシウム量として、それぞれの全国平均値を用いることとしている。したがって、石灰岩等の可溶成分を多く含む骨材を用いている場合には、全国平均値を用いることは不適切であり、何らかの方法で分析値を求めないと利用出来ないことになる。

2) 塩酸の濃度が変化するとそれに伴い定量値にも差が生じてくる。

また最近では、硬化コンクリートのセメント量の判定試験方法として、グルコン酸ナトリウムを用いた報告²⁾がある。この方法は、塩酸処理では溶解してしまう炭酸カルシウムをグルコン酸ナトリウムは殆ど溶解しない点を利用して、硬化コンクリート中のセメント量を試験することを試みている。

2.2 硬化コンクリートの構成材料の分離方法の検討

硬化コンクリートの単位セメント量を推定する際、コンクリート中のセメント硬化体部分より直接単位セメント量を推定出来れば理想的であるが、実際にはコンクリートの化学分析値から骨材分の分析値を差し引いてセメントに関する分析値を得るより他に方法はない。したがって、この時、使用材料の物理的性質や化学的性質がわかっているならば、精度の高い推定が可能となるであろう。しかし、既設の材令を経たコンクリート構造物から試料を取り出し、その構成材料の品質の推定を行なう際、製造時に用いられたものと同一の材料を入手することは殆ど不可能であり、試料としてのコンクリートを何らかの方法で各構成材料に、即ち、骨材とセメント硬化体に分離することが必要となってくる。

この両者を分離する方法としては、物理的に分離する方法と化学的に分離する方法が考えられるが、まず化学的に分離する方法として、前記のグルコン酸ナトリウムを用いる方法を試みた。

その結果、グルコン酸ナトリウムを溶剤に用いることによりセメント部分と骨材部分の分離は可能であるが、グルコン酸ナトリウムの持つ強いキレート力が後の化学分析値に影響を与えることが明らかとなったため、物理的分離方法を用いて分離することにした。しかし、この方法は粗骨材に対しては適用可能であり、本研究でもこれを用いたが、細骨材においては適用が困難である。そこで、細骨材に関しては、これを分離することなくモルタル部分の偏光顕微鏡観察によりその組成を推定する手法を試みた。

2.3 分析方法

本研究で行なった分析並びに推定の過程を 図-1 に示す。

まず、分析に先立ち、硬化コンクリートの気乾時並びに絶乾時の単位容積重量と吸水率を測定した。

2.3.1 細骨材の分析

コンクリート中のモルタル部分の薄片の作成を行ない、薄片中に1本の測線を考え、その測線上を偏光顕微鏡を用いて一端より他端まで走査していき、測線を横切る細骨材の長さを岩石種または鉱物種別に記録した。長さの測定には、目盛付き十字線入り接眼レンズを用い、測線を横切る細骨材の長さを目盛の数で読み、これをマイクロメーターで長さに換算した。1つの供試体から薄片を3枚作成し、1枚の薄片について10測線行なった。この測定結果より、硬化コンクリート中のモルタル部分の細骨材の容積占有率を、細骨材部分の長さの総和を測線の長さの総和で割ることにより求め、さらに、細骨材中の岩石または鉱物の含有比率から、それぞれの岩石種または鉱物種の平均化学組成における比重、酸化カルシウム量、酸化ナトリウム量及び酸化カリウム量を用い、これらの加重平均により、細骨材の比重、酸化カルシウム量、酸化ナトリウム量及び酸化カリウム量を推定した。

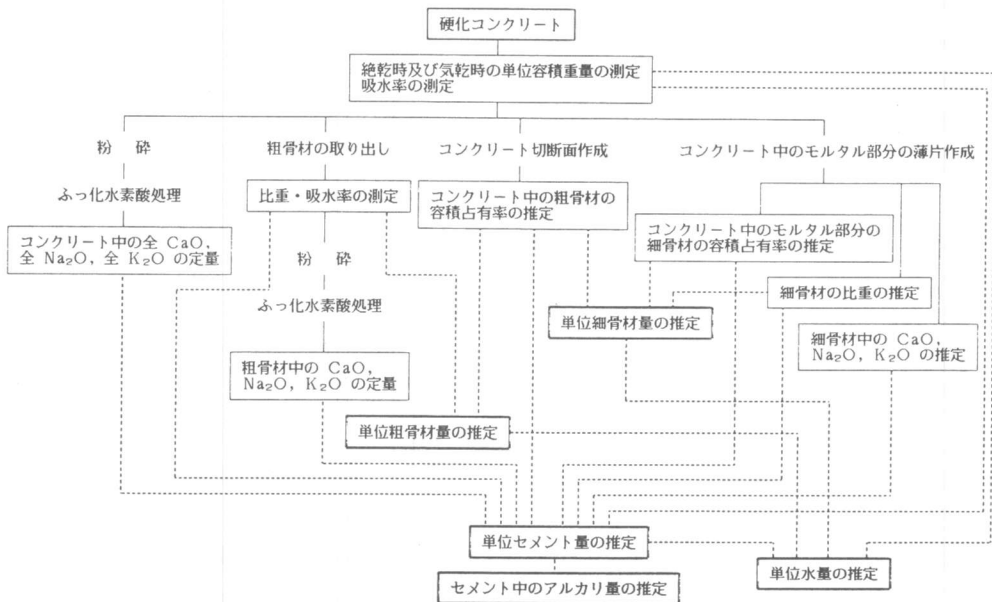


図-1 硬化コンクリートの配合及びアルカリ量の推定方法フロー図

2.3.2 粗骨材の分析

コンクリート中の粗骨材の容積占有率の推定は、コンクリートの切断面を画像解析装置によって処理することにより行なった。また、コンクリートより取り出した粗骨材は、比重及び吸水率を求めた後、微粉碎し、これをふっ化水素酸で分解して、フレーム法により酸化カルシウム量を原子吸光分析法により酸化ナトリウム量及び酸化カリウム量を定量した。

2.3.3 コンクリートの分析

コンクリート試料も微粉碎後、骨材と同様にふっ化水素酸で分解し、フレーム法により酸化カルシウム量を、原子吸光分析法により酸化ナトリウム量及び酸化カリウム量を定量した。

2.4 推定方法

2.4.1 単位粗骨材量

コンクリート中の粗骨材の容積占有率と粗骨材の表乾比重を用いて次式より求める。

$$G = V_G / 100 \times \rho_G \times 1000$$

ここで、 G ：単位粗骨材量 (kg/m^3)、 V_G ：コンクリート中の粗骨材の容積占有率 (%)、 ρ_G ：粗骨材の表乾比重

2.4.2 単位細骨材量

コンクリート中の粗骨材の容積占有率を用いて、コンクリート中のモルタル部分の細骨材の容積占有率をコンクリート中の細骨材の容積占有率に換算し、次式より求める。但し、細骨材の吸水率は 1% とした。

$$S = V_S / 100 \times \rho_S \times 1000$$

ここで、 S ：単位細骨材量 (kg/m^3)、 V_S ：コンクリート中の細骨材の容積占有率 (%)、 ρ_S ：細骨材の表乾比重

2.4.3 単位セメント量

セメント中の CaO 分は、コンクリート中の CaO 量から骨材に含まれる CaO 分を差し引いた残分として、次式より求める。

$$C = [C_0 - (W_S / 100 \times C_S + W_G / 100 \times C_G)] / C_C \times \rho_0 \times 1000$$

ここで、 C ：単位セメント量 (kg/m^3)、 C_0 ：コンクリート中の酸化カルシウム量 (%)、 W_S ：コンクリート試料中の細骨材の重量百分率 (%)、 C_S ：細骨材中の酸化カルシウム量 (%)、 W_G ：コンクリート試料中の粗骨材の重量百分率 (%)、 C_G ：粗骨材中の酸化カルシウム量 (%)、 C_C ：セメント中の酸化カルシウム量 (%)、 ρ_0 ：コンクリート試料の比重

2.4.4 単位水量

コンクリートの単位容積重量から、単位セメント量、単位細骨材量及び単位粗骨材量を引いた分を単位水量とする。

2.4.5 セメント中のアルカリ量

セメント中のアルカリ量は次式より求める。

$$A_C = W_A / C \times 100$$

ここで、 A_C ：セメント中のアルカリ量 (%)、 W_A ：コンクリート中のセメント分のアルカリ重量 (kg/m^3)、 C ：単位セメント量 (kg/m^3)

ただし、 $W_A = A_0 / 100 \times \rho_0' - (A_S / 100 \times S + A_G / 100 \times G)$ 、 A_0 ：コンクリート中のアルカリ量 (%)、 ρ_0' ：コンクリートの絶対単位容積重量 (kg/m^3)、 A_S ：細骨材中のアルカリ

量 (%)，S：単位細骨材量 (kg/m³)，A_G：粗骨材中のアルカリ量 (%)，G：単位粗骨材量 (kg/m³)

3. 使用材料

使用したセメントは普通ポルトランドセメントで、等価 Na₂O 量は 0.52% である。

骨材は、細骨材として大井川産砂岩、山形産両輝石安山岩並びに豊島産頑火輝石安山岩を使用し、粗骨材として秩父両神産砂岩、奥多摩産珪化砂岩並びに栃木葛生産石灰岩を使用した。最大粗骨材寸法は 20mm である。骨材の物性を表-1 に示す。

4. 結果及び考察

4.1 モルタルによる推定結果及び考察

細骨材の分析方法として用いた偏光顕微鏡による手法の有効性を確認するため、まずモルタルにおいて推定を行なった。使用した骨材並びに供試体の配合を表-2 に示す。

さらに、モルタル中の細骨材の容積占有率の推定結果を表-3 に、モルタルの配合並びにアルカリ量の推定結果をそれぞれ表-4 並びに表-5 に示す。但し、アルカリ量は、NaOH をアルカリ強化剤として、セメント中のアルカリ量を 1.04% にしている。

表-3 より、細骨材の容積占有率は配合からの計算値に近い値となっており、容積占有率の推定手法としての偏光顕微鏡の利用は有効であることがわかる。

また、配合の推定に関しては、両者ともほぼ満足な結果が得られていると思われる。Y-M における細骨材量の推定値のズレは、容積占有率の推定値のズレに起因するものであり、また、単位セメント量については、推定する細骨材中の酸化カルシウム量により変動するため平均化学組成の選択は十分慎重に行なう必要がある。

さらに、セメント中のアルカリ量の推定に関しては、T-M の酸化カリウム量は良い推定値となっているが、その他はやや開きが見られる。

ここで、表中の Y-M の酸化ナトリウム量については、計算過程で値が負になり推定が出来なかったことを示している。

以上の結果より、セメント中のアルカリ量の推定においても、細骨材の推定の際の平均化学組成の選択は、十分慎重に行なう必要があることがわかった。

表-1 骨材の物性

骨 材		比 重	粗 粒 率	吸 水 率 (%)
細 骨 材	山形産両輝石安山岩	2.73	2.90	0.936
	豊島産頑火輝石安山岩	2.49	2.90	3.49
	大井川産砂岩	2.64	3.04	1.00
粗 骨 材	秩父両神産砂岩	2.69	6.68	0.636
	奥多摩産珪化砂岩	2.66	6.62	0.816
	栃木葛生産石灰岩	2.77	6.80	0.704

表-2 モルタルの配合

記 号	単 位 量 (kg/m ³)			使 用 細 骨 材
	水	セメント	細骨材	
Y-M	294	588	1300	山形産両輝石安山岩
T-M	281	552	1261	豊島産頑火輝石安山岩

表-3 モルタル中の細骨材の容積占有率の推定結果

記 号	推 定 値	原配合からの計算値
Y-M	50.1 %	48.4 %
T-M	50.9 %	50.7 %

表-4 モルタルの配合推定結果

記 号		単 位 量 (kg/m ³)		
		水	セメント	細骨材
Y-M	推定値	267	598	1347
	原配合	294	588	1300
T-M	推定値	261	572	1280
	原配合	281	552	1261

表-5 モルタルにおけるセメント中のアルカリ量の推定結果

記 号		Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	eqv. Na ₂ O (%)
Y-M	推定値	—	0.02	—
	分析値	0.76	0.43	1.04
T-M	推定値	1.72	0.45	2.02
	分析値	0.76	0.43	1.04

4.2 コンクリートによる推定結果及び考察

モルタルによる実験結果より、偏光顕微鏡の利用の有効性や分析方法での問題点が種々明らかとなったが、さらにこれをコンクリートに適用して検討を行なった。

使用した骨材並びに供試体

表-6 コンクリートの配合

の配合を表-6 に示す。

また、コンクリート中のモルタル部分の細骨材の容積占有率及びコンクリート中の粗骨材の容積占有率の推定結果

をそれぞれ表-7 及び表-8 に、コンクリートの配合並びにアルカリ量の推定結果をそれぞれ表-9 並びに表-10 に示す。

表-7 より、コンクリートにおいても細骨材の分析手法としての偏光顕微鏡の利用の有効性が確認され、また、表-8 より、簡便な画像解析により粗骨材の容積占有率の推定が可能であることがわかった。しかし、粗骨材の容積占有率の推定値は、単位細骨材量の推定においても用いており、粗骨材の容積占有率の推定値のズレが、単位細骨材量の推定値にズレを生じさせる要因となりかねないため、より高い精度での推定を行なう必要がある。

本実験においては、細骨材と粗骨材との区別を切断面に現われている骨材の長さのみによって判断しているが、さらに別な角度からの情報を加えることにより、細骨材と粗骨材との区別を一層確かなものとし、骨材の容積占有率の推定精度を高めることが可能となるものと思われる。

配合推定結果に関しては、それぞれ次のような考察を行なった。

R-C については、単位セメント量では併せて行なったセメント協会法と同程度の精度となっており、分析においてさらに慎重な配慮を行なうことにより、十分な精度を得られることが期待出来る。

K-C では、骨材に関しては十分な結果が得られたが、単位セメント量は著しい差を生じている。

この点に関しては、構成材料の各定量値を使用前の分析値と比較したところ、両者に明らかな差を生じているものが認められたため、試料の粉碎方法及び試料のサンプリング方法等、分析の前処理に原因があるように思われ、定量値に与える変動要因を各処理毎に明きらかにしておく必要があるように思われる。

C-C は、粗骨材として石灰岩を用いており、骨材中の酸化カルシウム量として全国平均値を用いるセメント協会法で行なうと、単位セメント量が 851kg/m^3 となることから、本研究で用い

記号	単 位 量 (kg/m ³)				使用細骨材	使用粗骨材
	水	セメント	細骨材	粗骨材		
R-C	219	313	929	838	大井川産砂岩	秩父両神産砂岩
K-C	203	369	874	874	大井川産砂岩	奥多摩産珪化砂岩
C-C	201	365	879	915	大井川産砂岩	栃木葛生産石灰岩

表-7 コンクリート中のモルタル部分の細骨材の容積占有率の推定結果

記号	推 定 値	原配合からの計算値
R-C	51.2 %	51.0 %
K-C	48.7 %	49.3 %
C-C	51.9 %	49.7 %

表-8 コンクリート中の粗骨材の容積占有率の推定結果

記号	推 定 値	原配合からの計算値
R-C	33.6 %	31.0 %
K-C	28.3 %	32.9 %
C-C	34.3 %	33.0 %

表-9 コンクリートの配合推定結果

記号		単 位 量 (kg/m ³)			
		水	セメント	細骨材	粗骨材
R-C	推定値	208	326	897	995
	原配合	219	313	929	838
K-C	推定値	309	266	929	856
	原配合	203	369	874	874
C-C	推定値	148	324	904	1019
	原配合	201	365	879	915

た推定方法による推定値はかなり良い値を与えていると思われる。

また、表-10 に示したセメント中のアルカリ量の推定に関しては、顕著な差を生じているものが多く見られる。この点については、セメント中のアルカリ分の全体に占める割合が、コンクリートにおいては、モルタルの場合よりさらに小さくなっているためであると思われる。したがって、セメント中のアルカリ量の推定においては、コンクリート中のモルタル部分をベースとした推定方法を行なうことにより、実際の値により近い推定値を得ることが出来るものと思われる。

表-10 コンクリートにおけるセメント中のアルカリ量の推定結果

記号		Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	equiv. Na ₂ O (%)
R-C	推定値	1.09	0.72	1.56
	分析値	0.24	0.43	0.52
K-C	推定値	2.68	1.95	3.96
	分析値	0.24	0.43	0.52
C-C	推定値	0.65	0.56	1.02
	分析値	0.24	0.43	0.52

5. 結論

本研究では、コンクリート構造物のコア分析によって、硬化コンクリート中の配合及びアルカリ量を推定する手法について検討を行ない、次の結論が得られた。

(1) 試料をふっ化水素酸により完全に分解して得られる全酸化カルシウム量の定量値を用いた配合推定手法は、石灰岩等の可溶成分を多く含む骨材を用いている場合でも推定を行ない得ることが明らかとなった。

(2) 単位セメント量の推定においては、試料の粉碎方法及び試料のサンプリング等、分析の前処理が大きく作用してくることが考えられ、これらの影響を少なくすることが必要である。

(3) 配合推定結果を利用したセメント中のアルカリ量の推定に関しては、セメント中のアルカリ量がコンクリート中のアルカリ量に対して占める割合が小さいため推定値にバラツキが生じやすく、推定方法として今後の検討課題を残す結果となった。

(4) 配合推定における単位細骨材量並びに細骨材中の酸化カルシウム量、酸化ナトリウム量及び酸化カリウム量の分析方法としての偏光顕微鏡を用いた鉱物学的アプローチは、推定手法として有効であることが明らかとなった。

6. おわりに

本研究においては、硬化コンクリートの配合推定手法として、近年多用され始めた可溶成分を多く含む石灰岩骨材を用いた場合にも推定可能な手法を提案したが、硬化コンクリート中のアルカリ量の推定に関しては、コンクリート中の総アルカリ量の測定を行ない、セメント中のアルカリ量の推定の際の問題点を明らかとするにとどまり、セメント中のアルカリ量の推定手法を確立するまでには至らなかった。

参考文献

- 1) セメント協会：コンクリート専門委員会報告 F-18 硬化コンクリートの配合推定に関する共同試験報告，昭和42年9月
- 2) 笠井芳夫・笠井順一・松井勇：グルコン酸ナトリウムによるセメント量判定方法の検討，第40回セメント技術大会 講演要旨，pp.122～123，昭和61年5月