

論文

[1131] 反応性骨材を用いたモルタル細孔溶液の組成

正会員 小林 一輔 (東京大学生産技術研究所)
 正会員 ○ 瀬野 康弘 (東急建設施工本部土木技術部)
 正会員 河合 研至 (東京大学大学院)
 正会員 宇野 祐一 (ショーボンド建設技術研究所)

1. はじめに

コンクリート内部で生じる反応は、固相であるセメント及び骨材と、液相である細孔溶液との間の化学反応であることから、コンクリート又はモルタル中の細孔溶液の組成を調べることは、近年問題となっている塩害やアルカリ骨材反応のメカニズムを解明するうえで重要である。このような観点に基づき、細孔溶液中の Na^+ , K^+ , OH^- 又は Cl^- などの濃度に着目した研究が内外で行なわれている^{1)~5)}。しかし、これまでの研究はすべて密封状態で保存した供試体を用いて行なわれており、モルタルバー法をはじめとして各種の反応性骨材の反応性を調べる促進試験と同様な環境、即ち開放状態の供試体について細孔溶液を調べた報告は見当たらない。筆者らは反応性骨材の種類、水セメント比、アルカリ量を変えて作製したモルタル供試体を温度40℃、湿度100%で養生した場合の細孔溶液中の各種イオン濃度の経時変化を調べるとともに、同一条件で養生した供試体の拘束膨張を測定した。本文はこれらの結果をとりまとめたものである。

2. 実験の概要

実験は、①モルタル細孔溶液の分析を目的とするシリーズIと②反応性骨材を用いたモルタル供試体の拘束膨張を調べることを目的とするシリーズIIの2つに分けられる。

2.1 シリーズI

(1) 使用材料及び配合

使用したセメントは、2種類の普通ポルトランドセメントで、アルカリ量が等価 Na_2O 量で0.52%の低アルカリセメント(LAC)及び、1.03%の高アルカリセメント(HAC)である。セメントの化学分析結果を表-1に示す。骨材は表-2に示す3種類を用いた。各骨材は、ジョークラッシャー及びロールクラッシャーで粉碎し、土木学会RC示方書の細骨材の粒度標準におさまるよう調整した。アルカリの調整にはNaOH(試薬特級)を用い、練り混ぜ水はイオン交換水を用いた。なおアルカリ調整を行なったセメントはすべて低アルカリセメントである。

配合は、水セメント比を40, 50, 60%とし、いずれの場合も単位水量は $300Kg/m^3$ とした。骨材、水セメント比及びアルカリ量の組み合わせを表-3に、各配合のアルカリ量を表-4に示す。

(2) 供試体の作製

及び養生方法

モルタルは、モルタルミキサで練り混ぜたのち、

表-1 使用セメントの化学分析結果

種別	化 学 分 析 (%)										
	igloss	insol	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	R ₂ O
LAC	1.1	0.1	21.9	4.9	2.9	64.7	1.5	1.9	0.24	0.43	0.52
HAC	0.6	0.1	22.5	6.1	2.8	62.4	1.5	2.0	0.59	0.67	1.03

注) R₂O=Na₂O+K₂O (%)

表-2 使用骨材の特徴

骨材	産地	ASTM C289 (mmol/l)			主な構成鉱物	反応性鉱物	比重	FM
		Re	Sc	判定				
石灰岩	東海	—	—	—	カルサイト	—	2.62	2.78
安山岩	東北	106	430	潜有	斜長石・輝石・ガラス	ガラス(約40%)	2.74	2.45
チャート	中部	63	303	有害	石英・微小石英	微小石英(約90%)	2.63	3.05

φ 5cm×10cmの円柱型枠に2層に分け打設した。なお、NaOHはあらかじめ所定量を練り混ぜ水に溶かして添加した。供試体は養生方法により2種類に分けられる。1つは打設後20℃で約24時間湿空養生し、脱型後直ちに温度40℃、湿度 100%の恒温恒湿槽で養生を行なうもの（開放供試体）であり、1つは使い捨て型枠（φ 5cm×10cm）に打設後直ちに蓋をし、パラフィン及び粘着テープで完全に密封し、約24時間20℃で湿空養生後、そのまま40℃の恒温槽にて養生を行なうもの（密封供試体）である。

(3) 細孔溶液の抽出

所定の材令に達した供試体は、槽から取り出して速やかに細孔溶液抽出装置にセットし、圧力約2500~5000Kgf/cm²の間で緩速載荷・除荷を繰り返して細孔溶液の抽出を行なった。1条件当りの供試体数は2~3本で、抽出後それぞれ密封容器に移し入れ、採取量を測定した後、ほぼ同量を別の容器にて混合し、直ちに分析を行なった。

(4) 細孔溶液の分析

分析の対象としたイオンは、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、OH⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、F⁻である。

Na⁺、K⁺の分析は原子吸光法、Ca²⁺は炎光光度法、SO₄²⁻、Cl⁻、F⁻の分析はイオンクロマトグラフィーにより行なった。OH⁻の分析は、指示薬にフェノールフタレインを用い、HClに対する直接滴定法によった。なお、滴定に際しては正確を期すため溶液試料を煮沸して炭酸ガスを追い出した。

2. 2 シリーズII

拘束膨張の測定は、筆者の一人が膨張セメントの拘束条件下における膨張性状に及ぼす乾湿の影響を調べるため開発した円管拘束法⁶⁾を用いて行なった。

(1) 使用材料・配合・供試体の作製及び養生方法

使用材料、配合、及び養生方法は細孔溶液分析用開放供試体と同様である。骨材、水セメント比、アルカリ量の組み合わせは表-3に示す通りである。供試体は、長さ45cm、内径6cm、肉厚5mm、の黄銅製円管に、湿気の流通が確保できるよう中空部分（φ 2cm）を設け、モルタルを3層に分けて打設した。なお供試体は1条件につき2本作製した。

(2) 膨張圧の測定

膨張圧（P）は、円管供試体の中央部のひずみを測定し、下記の式を用いて求めた。

$$P = \frac{(e_t + \nu \cdot e_z) \cdot E}{1 - \nu^2} \cdot \left\{ \frac{t}{r} + \frac{t^2}{2r^2} \right\}$$

ここに、

e_t: 円管表面における円周方向ひずみ

E: 円管材料のヤング率

t: 管の厚み

e_z: 円管表面における軸方向ひずみ

ν: 円管材料のポアソン比

2r: 管の内径

表-3 シリーズI-Ⅰ 一覧表

W/C (%)	骨材	LAC+NaOH			LAC	HAC
		0.83	1.04	1.56	0.52	1.03
4.0	石灰岩	○	○		○	
	安山岩		◎			
	チャート		◎			
5.0	石灰岩	○	●	○	○	○
	安山岩	◎	◎	◎	◎	◎
	チャート	◎	◎	◎	◎	◎
6.0	石灰岩		○	○	○	
	安山岩		◎	◎		
	チャート		◎	◎		

注1) ○: 細孔溶液分析用開放供試体のみ
 注2) ◎: 細孔溶液分析用開放供試体及び拘束膨張供試体
 注3) ●: 細孔溶液分析用開放供試体、密封供試体及び拘束膨張供試体
 注4) ●: 細孔溶液分析用開放供試体及び密封供試体
 注5) R₂O=Na₂O_{eq} (%)

表-4 各配合の単位アルカリ量 (kg/m³)

W/C	7/割	NaOH			Plain	
		0.83	1.04	1.56	0.52	1.03
4.0		8.23	7.80	—	3.90	—
5.0		4.98	6.24	9.36	3.12	6.18
6.0		—	5.20	7.80	2.60	—

注) R₂O=Na₂O_{eq} (%)

円管表面のひずみは抵抗線ひずみゲージにより測定した。また、データの整理に用いる膨張圧は2本の供試体の平均値とし、膨張圧の初期値は供試体温度が一定となる養生開始24時間後(打設2日後)に設定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 細孔溶液の組成とその経時変化

表-5に開放供試体から抽出した細孔溶液の分析結果の一例を示す。この表は、すでに既往の研究が明らかにしているように、細孔溶液の組成の殆どはアルカリイオンと水酸イオンによって占められており、Caイオンはごくわずかしかな存在していないことを示している。一方、図-1はアルカリシリカ反応を起こさないと考えられている石灰岩を骨材として用いた開放供試体から抽出した細孔溶液中のNa⁺、K⁺及びOH⁻濃度の経時変化を調べた結果であるが、比較のために行なった密封供試体による試験結果も併せて示している。この図において、材令1週から4週の間における各イオン濃度の変化を密封供試体について見ると、多少増加するが、大体において大きな変化はなく、この傾向はDiamond¹⁾の研究結果と一致している。ところが、開放供試体の場合には表-5にも認められたように、この間のみならず、材令26週に至るまで各イオンの濃度は時間とともに減少しており、その程度は4週までの初期に著しい。しかし表-5や図-1からわかるようにこのような環境条件下において養生した場合のモルタル中の細孔溶液のpHは12以下にはならないようである。開放供試体の細孔溶液の濃度変化が密封供試体の場合と異なる傾向を示す原因としては、水分の供給による希釈以外に、供試体内部におけるイオン濃度の分布と炭酸化の進行をあげることができる。初期にお

ける大きな濃度減少は主として前者に起因し、その後の減少は後者の要因に負うところが大きいと考えられる。前者に関しては、水和の進行に伴い、表層部から内部に向かって細孔溶液の移動が生じた結果、周辺部では濃度が低く、中心部に近づくに従って高くなるようなアルカリイオンの濃度勾配が生じるが、このような状態の供試体の両端面に圧縮力を加えて細孔溶液の抽出を行なうと、アルカリイオンは中央部よりも周辺部に存在するものがより容易に抽出されることに

表-5 細孔溶液分析結果の一例

材令 (日)	濃度 (当量/l)					pH
	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Na ⁺ +K ⁺	OH ⁻	
7	0.0028	0.0846	0.0898	0.154	0.144	13.15
28	0.0036	0.0853	0.0470	0.112	0.118	13.07
91	0.0074	0.0544	0.0279	0.082	0.081	12.91
182	0.0004	0.0411	0.0152	0.056	0.054	12.73

注) R₂O=0.52%, W/C=50%, 安山岩骨材

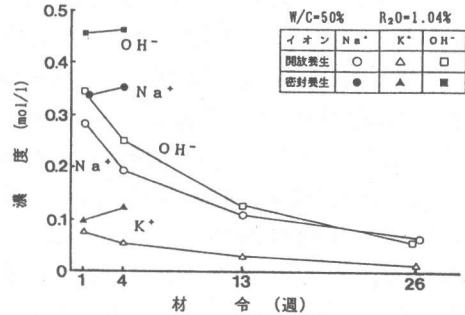


図-1 養生条件の違いと細孔溶液中のNa⁺、K⁺、OH⁻濃度変化 -石灰岩-

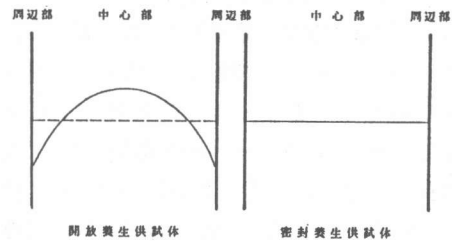


図-2 供試体の養生方法とアルカリイオンの濃度分布

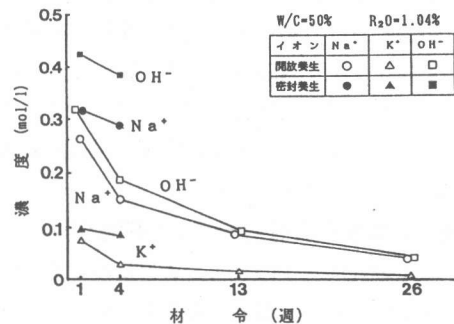


図-3 養生条件の違いと細孔溶液中のNa⁺、K⁺、OH⁻濃度変化 -チャート-

なる。このためにイオン濃度が時間とともに減少する結果になったものと考えられる。

図-2はEPMAによる線分析の結果に基づいて、開放供試体と密封供試体の表面から中心部へのアルカリイオンの濃度分布を模式的に示したものである。図-3は反応性骨材であるチャートを用いた場合の結果であるが、密封供試体より抽出した各イオンの濃度変化は図-1の結果と異なり材令1週から4週の間明らかに減少している。これは骨材中の反応成分である微小石英との反応によってアルカリが消費されたためと考えられ、同様なことがDiamond²⁾によって報告されている。開放供試体についても同様のことが言える。図-4はW/C=50%, R₂O=1.04%で骨材の種類を変えた場合の開放供試体の細孔溶液中のNa⁺, K⁺及びOH⁻濃度の経時変化を示したものである。明らかに、骨材により各イオン濃度の減少量は異なり、濃度低下の割合は、安山岩、チャート、石灰岩の順になっている。石灰岩を非反応性とするならば、各材令での石灰岩と安山岩あるいはチャートとの濃度の差は、反応に消費されたものと考えることができる。従って材令26週までの結果では、各イオンの消費量はチャートより安山岩の方が多く、各骨材とも材令4週から13週にかけてのアルカリ消費量の多いことがわかる。これらの結果は、後述する膨張圧の測定結果とよく対応している。以上述べたことより、開放供試体の細孔溶液中のアルカリイオン濃度が時間とともに減少する原因を模式的に示したのが図-5である。

図-6は安山岩骨材を用いた開放供試体より抽出した細孔溶液中のNa⁺, K⁺及びOH⁻濃度の経時変化を示したものであるが、R₂O=0.52%で特にアルカリ強化しないものと、これにNaOHを添加してR₂O=1.04%としたものを比較している。この図を見ると後者の供試体から抽出されたNa⁺とOH⁻の濃度が前者よりも高いが、材令26週ではほぼ同じ濃度に近づいている。またK⁺の濃度は両者の間に大差がない。このことはアルカリを強化するために添加されたNaOHの殆どが反応のために消費されたことを意味する。

図-7は各骨材についてW/C=50%の場合の総アルカリ量とOH⁻濃度の関係を示したもので

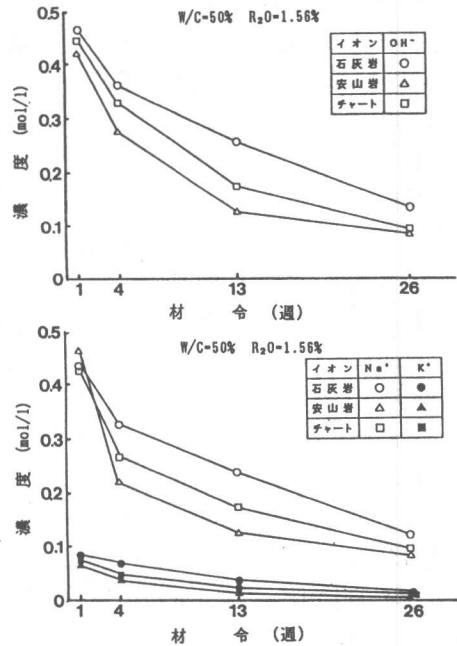


図-4 骨材の違いによるNa⁺, K⁺, OH⁻濃度の経時変化

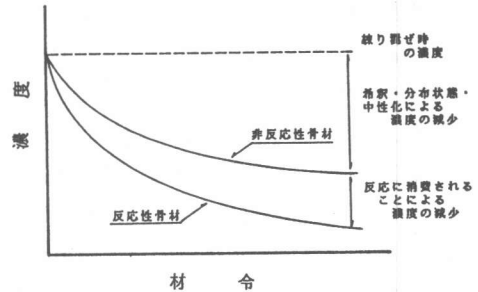


図-5 細孔溶液中のアルカリイオン濃度の経時変化の概念図(開放養生供試体)

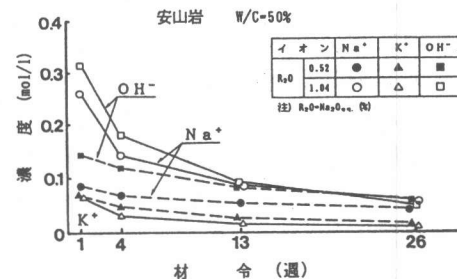


図-6 アルカリ強化の有無の違いによるNa⁺, K⁺, OH⁻濃度の経時変化

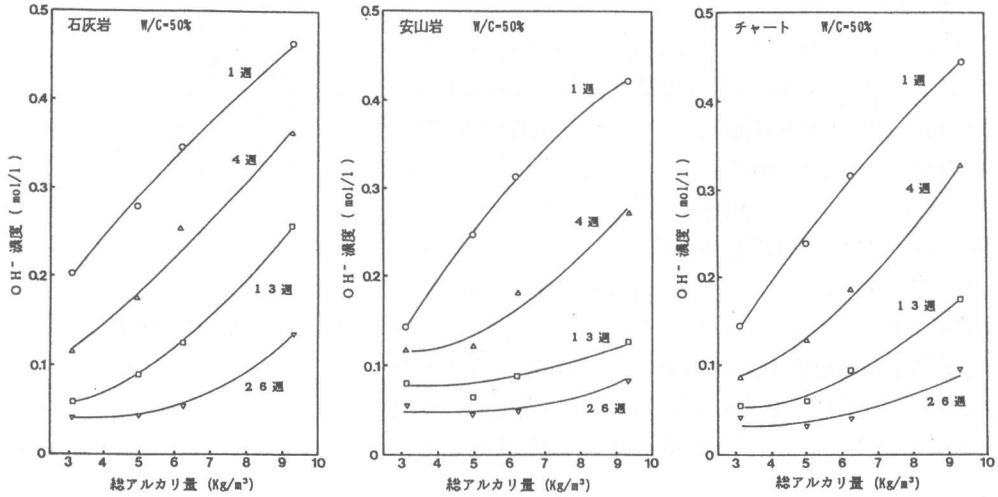


図-7 総アルカリ量とOH⁻濃度の関係

ある。この図から各骨材とも、総アルカリ量とOH⁻濃度の関係は、材令ごとに1本の曲線で表すことができ、ある材令におけるOH⁻濃度は練り混ぜ当初から混入される総アルカリ量によって決まることがわかる。また、材令ごとに得られる曲線は、材令が経つにつれてその傾きは小さくなっており、反応性の大きいと言われている骨材ほど小さくなるのがわかる。さらにこの図より、総アルカリ量が6 kg/m³ 以下の場合、イオンの消費はほぼ材令26週でおさまることがわかる。

3. 2 細孔溶液の組成と膨張圧

図-8にW/C=50%の場合のアルカリ量(R₂O%)と膨張圧の関係を示す。この図より、アルカリ量が多いほど膨張圧は大きくなり、安山岩骨材、チャート骨材のいずれも材令4週から13週にかけての増加が著しく、それ以後26週までの膨張は、比較的小さいことがわかる。

図-9は、開放供試体における(Na⁺ + K⁺)濃度の減少量と膨張圧の関係を示したものであり、図中の曲線はW/C=50%の場合で、R₂O別に示したものである。ここに、(Na⁺ + K⁺)濃度の減少量とは、セメント中のアルカリもすべて可溶性であるとして求めた練り混ぜ水中の濃度から、分析によって得られた濃度を減じた値である。この図によれば、アルカリの減少量と膨張圧が良く対応しており、開放供試体から抽出した細孔溶液中のアルカリの減少量を調べることで骨材の反応性を推定する1つの目安が得られると思われる。

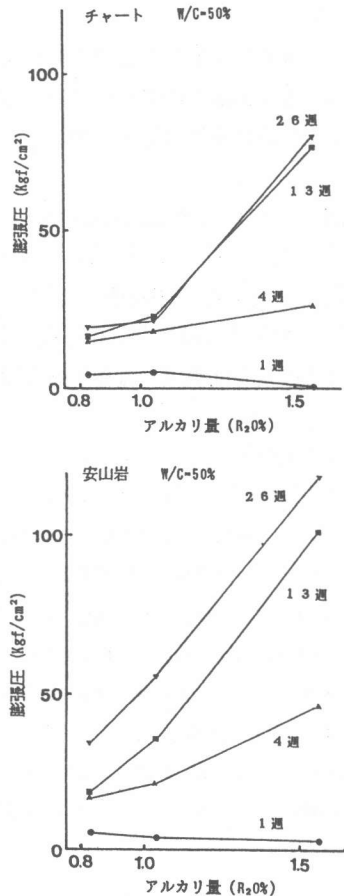


図-8 アルカリ量(R₂O%)と膨張圧の関係

4. まとめ

反応性骨材の種類、水セメント比、アルカリ量を変えて作製したモルタル供試体を温度40℃、湿度100%で養生した場合の細孔溶液の組成及び拘束膨張を調べた結果、以下のようなことが判明した。

- 1) モルタルバー法等と同様な環境で養生したモルタル供試体から抽出した細孔溶液の組成は、密封供試体の場合と同様で、大半はアルカリイオンと水酸イオンによって占められており、Caイオンはごくわずかしかな存在しない。
- 2) 開放養生した供試体においては、密封養生した場合と異なり、細孔溶液中の Na^+ 、 K^+ 及び OH^- 濃度は、材令とともに減少するが、そのpHは材令26週においても12以下にはならない。
- 3) Na^+ 、 K^+ 及び OH^- 濃度の減少量は、骨材の種類によって異なり、反応性の大きいといわれている骨材ほどその量は大きい。
- 4) $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ 濃度の減少量と膨張率はよい対応を示し、細孔溶液中のアルカリ減少量は骨材の反応性を推定する1つの目安になると思われる。

[謝辞] 本研究の実施において、細孔溶液の抽出装置の試作に当り全面的に協力頂いた竹中工務店技術研究所の米沢敏男氏に厚く御礼申し上げるとともに、細孔溶液の抽出と物質移動に関して貴重な助言を頂いた東大生研第4部の安井助教授に深謝する次第である。

[参考文献]

- 1) S.Diamond: Cement and Concrete Research. Vol.11, pp.383-394, 1981
- 2) S.Diamond, R.S.Berneyback Jr. and L.J.Struble: Proceedings of the 5th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete S252/22, Cape Town, 1981
- 3) W.R.Holden, C.L.Page and N.R.Short: Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction, pp.143-150, 1983
- 4) 米沢敏男, V.Ashworth, R.P.M.Proctor: 土木学会第42回年次学術講演会概要集V, pp.472-473, 1987
- 5) 松岡康訓, 内藤隆史: コンクリート工学年次論文報告集, 9-1, pp.363-368, 1987
- 6) 小林一輔, 伊藤利治: 土木学会論文報告集, 第226号, pp.67-72, 1974

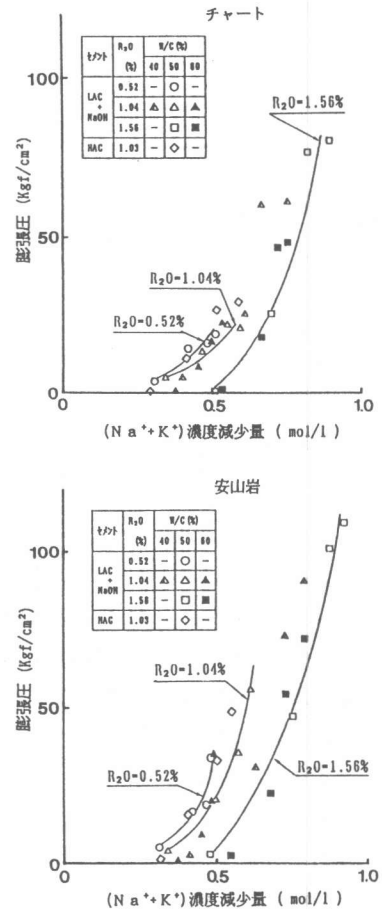


図-9 $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ 濃度減少量と膨張率の関係