

反応速度論に基づくアルカリ・シリカ反応性の定量的な判定試験方法の開発

——溶出試験のモデル化——

Development of a New Kinetics based Quantitative Test Method in Evaluating Alkali-Silica Reactivity of Aggregate
——U.F. Chemical Test Method——

魚 本 健 人*・古 澤 靖 彦*

Taketo UOMOTO and Yasuhiko FURUSAWA

1. は じ め に

現在、コンクリート用骨材のアルカリ・シリカ反応性を判定するには、まず、ASTM C 289およびJIS A 5308に規定される溶出試験（化学法）によって骨材の潜在的な化学反応を判定し、ここで有害と判定された骨材についてASTM C 227およびJIS A 5308に規定されるモルタルバー法で実際の膨脹量を測定して最終的な判定を下すのが一般的な手順である。しかし、これらの試験における判定は、いずれも指定された一材令における試験結果に対するものであり、化学反応の進行過程あるいは膨脹の傾向を総合的に判断するものではない。たとえば、モルタルバー試験法では、所定の判定材令（6カ月）において膨脹が収束している、していないにかかわらず、膨脹の絶対量が基準膨脹量（0.1%）を超過するもののみが有害と判定されている。しかし、判定材令において膨脹が持続する骨材は、たとえ規定では無害と判定されても、潜在的な反応性は大きいものと考えられる。

一方、化学法とモルタルバー法の判定結果には高い相関が経験的に認められ、特に化学法で無害と判定された骨材はモルタルバー法でもほとんど無害と判定される。

この事実は化学反応促進条件（80°C）での材令24時間における溶出試験の結果が、材令6カ月におけるモルタルバーの膨脹量を、少なくとも半定量的に予測し得ることを示すものである。したがって、溶出試験における化学反応の進行を論理的に把握することができれば、その結果からモルタルバーの膨脹が収束する時期や最終的な化学反応量などの、より定量的な評価・判定を行える可能性がある。

これらより本研究では、溶出試験における化学反応の進行を、筆者がすでに提案した反応速度論に基づくモデル¹⁾によって、理論的に解釈しようと試みた結果を報告するものである。

*東京大学生産技術研究所 第5部

2. 反応速度論に基づくモデルとさまざまな膨脹挙動

筆者らの提案したモデルは、コンクリート中の骨材の表面から内部方向への一次元的な反応速度が、アルカリの拡散によって支配されるとした、拡散律速理論に基づくものである。そして骨材を球形と仮定して、骨材表面からの一次元反応量 x を、三次元に展開することにより、骨材1つあたりの体積（重量）反応率を、次式のように求める。

$$\alpha = 1 - (1 - x/R)^3 \quad (1)$$

ただし、 α ：骨材粒子の体積（重量）反応率 x ：骨材表面からの一次元反応量 (cm) R ：骨材粒子の半径

ここで、 x は前述したようにアルカリの骨材内部への拡散速度に支配される変数であるので、反応開始からの時間 t とペーストのアルカリ濃度 C の関数として次式で示すことができる。

$$x = \sqrt{2k \cdot t \cdot C} \quad (2)$$

ただし、 k ：アルカリの拡散係数 (cm²/hr) t ：反応開始からの経過時間 (hr) C ：アルカリ濃度 (mol/l)

一方、モルタルバー試験における膨脹挙動は、判定材令である6カ月において、膨脹がほぼ収束しているものと（模式図-1）、膨脹が持続している、あるいは増加傾向にある、いわゆる遅延膨脹型（late expansive模式図-2）のものに大別できる。

一方、式1および式2より明らかなように、本モデルでは材令（反応の進行）に伴い反応速度は低下することになる。筆者らは¹⁾、化学反応量と膨脹量がかならずしも一致しない現象を、反応性骨材粒子の表面積に比例して膨脹を低減させる領域の存在を仮定して説明しようと試み、初期材令において膨脹が発現しない現象をモデル化している。また、Chatterjiらは²⁾、アルカリ・シリカ反応 (ASR) が、反応物の生成と反応物の変化 (特にCaイオン

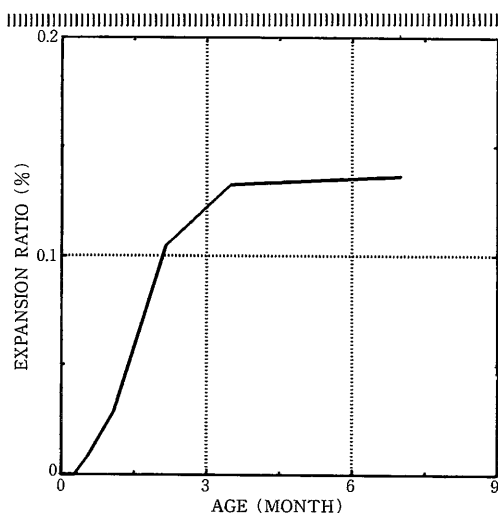


図-1 収束型モルタルパー膨脹曲線の一例

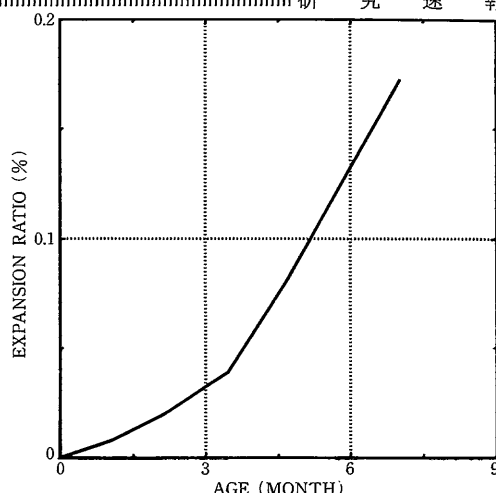


図-2 遅延型モルタルパー膨脹曲線の一例

表-1 溶出試験条件

試験温度	80°C
NaOH濃度	1 N
骨材粒径	150-300μm
試験材令	1, 5, 12, 24, 48, 72hr
接触比	25g-agg./25ml-NaOH sol.

表-2 試験に用いた骨材

試料番号	岩 種	膨脹挙動の分類
1	石英ガラス	(収束型膨脹)
2	古銅輝石安山岩	収束型膨脹
3	砂岩+シルト	遅延型膨脹
4	砂 岩	
5	砂 岩	
6	砂 岩	

との結合)の2つの段階を経て進行すると推察している。

しかし、現実には遅延型の膨脹を示すモルタルパーでは、材令3ヵ月から6ヵ月程度の比較的長期材令で膨脹速度が増加する現象が観察されている³⁾。筆者らのモデルによってこの現象を説明するためには、きわめて大きな膨脹低減領域を仮定しなければならない。またChatterjiらの考え方によっても、前述の2段階の反応が分割して起きなければこの現象を説明できない。しかし同一の系における反応が、時間差をもって分離して起きるとは考えにくく、いずれの論法によってもかなり不自然な仮定を設けなければ遅延型の膨脹挙動は説明できない。

そこで本研究では、遅延型膨脹挙動を示す骨材では、化学反応の進行段階が1つのメカニズム(1つの式)のみに支配されない可能性があると考え、特にこれらの骨材の化学反応の進行を溶出試験によって把握することを試みた。

3. 試 験 概 要

溶出試験は、基本的にJIS A 5308の化学法に準拠して実施し、所定材令ごとに溶出シリカ量と消費アルカリ量を求めて反応の進行を把握した。表-1に試験条件をまとめて示す。反応率は、溶出したシリカ量が試料からの溶出量に等しいものとして求めた。

試験対象とした試料は、田村ら³⁾によって遅延型の膨脹挙動を示すことが報告されている堆積岩系の骨材4種類と、典型的な収束型の膨脹を示す火成岩系骨材1種類および均一な反応性粒子モデルとしての石英ガラスの合計6試料である。

表-2にこれらの骨材の性質をまとめて示す。

試験結果は、一次元反応量 x と、時間とアルカリ濃度

を乗じたものの平方根との関係で表すこととした。一次元反応量 x は試験で求められた反応率 α から、1式を変形した次式によって求めることができる。

$$x = R(1 - (1 - \alpha)^{1/3}) \quad (3)$$

2式により明らかのように、この一次元反応量 x を図のY軸にとり、時間とアルカリ濃度を乗じたものの平方根を図のX軸にとれば、 $\sqrt{2k}$ が両者の勾配として求められる。さらに、反応の進行が1つのメカニズムで支配されていれば、両者の関係は原点を通過する直線関係となる。なお、本モデルはアルカリ濃度 C が x の関数となる非線形モデルであるため、厳密には、単純に式2によって x を表すことはできないが、ここでは近似の1つの形として、 C は各材令におけるアルカリ溶液の濃度とした。

研 究 速 報

4. 試 験 結 果

石英ガラス粒子に対する試験結果を図-3に、収束型膨脹挙動を示す安山岩骨材に対する試験結果を図-4にプロットして示す。石英ガラス粒子の最長材令(48時間)における結果が、シリケートイオンの溶解度の影響で低下しているほかは、 $\sqrt{t \cdot C}$ と x は、原点を通過する良好な直線関係にあることがわかる。

これに対して、図-5から図-8に試験結果を示した遅延型の膨脹挙動を示す骨材では、ある材令から x が急激に大きくなり、反応の進行が、勾配の異なる2つの折れ線で示されることがわかる。

つまり、石英ガラスや収束膨脹を示す骨材では、1つの拡散係数によって化学反応の進行が支配され、全材令を通じて1つの式で反応の進行を表すことができる。

$$x = \sqrt{2 k_{a11} \cdot t \cdot C} \quad (4)$$

ただし、 k_{a11} : 通期拡散係数(cm^2/hr)

これに対して遅延型の膨脹を示す骨材では、明らかに反応の途中で拡散係数が大きくなり、少なくとも2つ以上の拡散係数によって反応が支配されている結果となった。仮に、初期材令における直線の勾配から求められる拡散係数を初期拡散係数と呼び、勾配が変化した以降の拡散係数を後期拡散係数と呼べば、遅延型の膨脹を示す骨材の化学反応の進行は、それぞれの拡散係数を用いた次の2つの式によって表現する必要がある。

すなわち、拡散係数が変化する以前は、

$$x_{ini} = \sqrt{2 k_{ini} \cdot t \cdot C} \quad (5)$$

ただし、 x_{ini} : 拡散係数が変化する以前の一次元反応量(cm)

k_{ini} : 初期拡散係数(cm^2/hr)

拡散係数が変化した以降は、

$$x_{post} = x_{chg} + \sqrt{2 k_{post} \cdot C \cdot (\sqrt{t} - \sqrt{t_{chg}})} \quad (6)$$

ただし、 x_{post} : 拡散係数が変化した以降の一次元反応量(cm)

x_{chg} : 拡散係数が変化する点における一次

元反応量(cm)

k_{post} : 後期拡散係数(cm^2/hr)

t_{chg} : 拡散係数が変化する材令(hr)

また、本試験で対象とした遅延型膨脹を示す骨材では、後期拡散係数が初期拡散係数の10~20倍程度も大きくなる結果となった(表-3)。拡散係数が大きく変化する点における一次元反応量 x_{chg} の値を比較すると、全試料を通じて、ほぼ $6 \sim 8 \times 10^{-6}$ cm付近に集中していることがわかる。

なお、図-3から図-8に示した直線は、測定値をこれらの式に近似して示したものである。

本試験は温度 80°C における促進試験であり、モルタルバーの試験条件である温度 40°C では、拡散速度はかなり低下するものと予測される。つまり拡散係数が変化する材令もかなり遅くなり、この時期とモルタルバー試験で膨脹速度が増加する材令が一致する可能性もある。

鈴木らは⁴⁾、溶出試験における拡散係数と温度の関係がアレニウス則に従うことを示しており、溶出試験の結果からモルタルバーの膨脹挙動を予測するためには、異なる温度における拡散係数を測定して活性化エネルギーを求めることが今後の課題となる。

以上のように、本研究において提案した方法は、骨材の化学反応量を経時的に把握して、化学反応の進行の全体像から骨材のアルカリ・シリカ反応性を判定しようとする溶出試験であり、以降この方法をU.F. Chemical Test Method (U.F.O)と呼ぶ。

5. ま と め

本研究で実施した溶出試験の結果得られた知見を以下にまとめて示す。

- (1) 収束型の膨脹挙動を示す骨材の化学反応の進行は、1つの拡散方程式によって支配される。
- (2) 遅延型の膨脹挙動を示す骨材の化学反応では、拡散係数が反応の途中で急激に大きくなり、少なくとも2つ以上の拡散方程式によって支配されている。

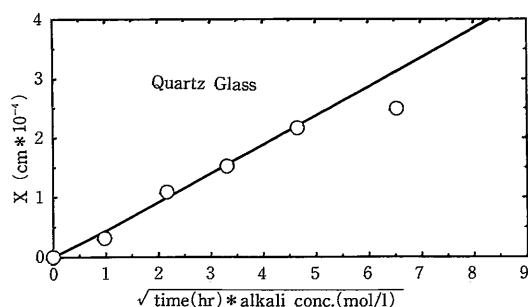


図-3 石英ガラス溶出試験結果

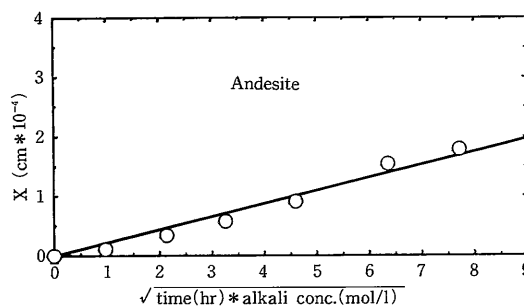


図-4 安山岩溶出試験結果

||||| 研 究 速 報

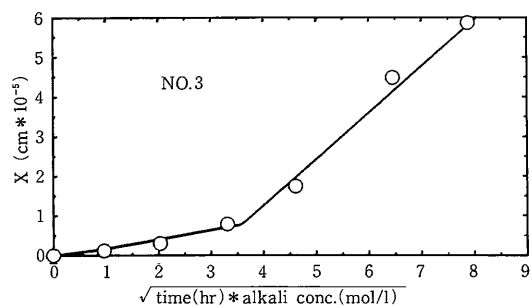


図-5 溶出試験結果 (試料No.3)

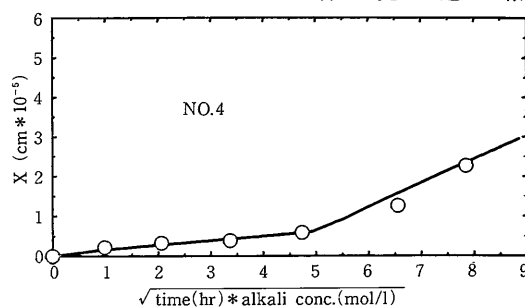


図-6 溶出試験結果 (試料No.4)

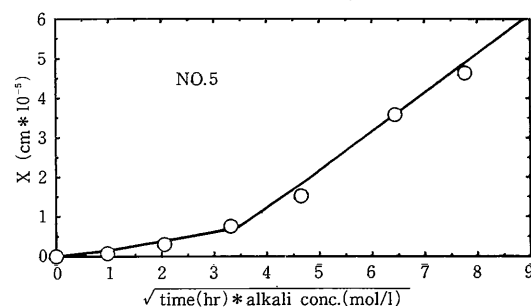


図-7 溶出試験結果 (試料No.5)

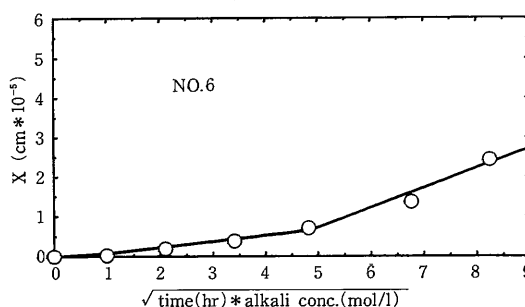


図-8 溶出試験結果 (試料No.6)

表-3 初期拡散係数と後期拡散係数

試料番号	初期拡散係数	後期拡散係数
1	通期拡散係数	1.14×10^{-9}
2	通期拡散係数	2.69×10^{-10}
3	2.76×10^{-12}	6.23×10^{-11}
4	6.32×10^{-13}	1.39×10^{-11}
5	2.68×10^{-12}	4.13×10^{-11}
6	1.10×10^{-12}	1.21×10^{-11}

これらより、従来筆者らが提案したモデルでは説明できなかったモルタルバー試験における遅延型の膨脹現象も、拡散係数が変化するメカニズムを組み込んだ新しいモデルにより説明できる可能性がある。

今後は、前述した活性化エネルギーの測定やモデルの改良のほかに、拡散係数が変化する原因を解明するために、骨材中の反応性シリカの存在形態や存在量などの鉱物学的な検討も必要になろう。

謝 辞

本研究の実施にあたっては、(財)日本建築総合試験所の田村博氏より試料骨材の提供を含む多大なご協力を頂きました。ここに記して深く感謝いたします。

(1991年10月29日受理)

参 考 文 献

- 1) 魚本, 古澤: 反応速度論に基づくアルカリ・シリカ反応のモデル化に関する基礎研究, 生産研究43巻6号 pp 269-272 1991.6
- 2) S. Chatterji, P. Christensen: Studies of Alkali-Aggregate Reaction. Part 7. Modeling of Expansion, Cement and Concrete Research Vol. 20 No. 2, pp 285-290 1990
- 3) 田村, 高橋, 大橋: コンクリートのアルカリ骨材反応性判定試験, コンクリート供試体によるアルカリ骨材反応判定試験に関するシンポジウム論文集, 日本コンクリート工学協会 pp 67-74 1991.3.26
- 4) 鈴木, 西川, 池永: 石英粉末を用いたアルカリ・シリカ反応の速度論的検討, セメント技術年報Vol. 39 pp 336-339 1985