

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

A Simple Model Based on Kinetics for Predicting Expansion Due to Alkali Silica Reaction

魚本 健人*・古澤 靖彦*
Taketo UOMOTO and Yasuhiko FURUSAWA

1. はじめに

アルカリ骨材反応による構造物の劣化の進行を予測するモデル式が提案されている例は少なく、Hobbsが反応性骨材としてBeltaneオパールを含むモルタルバーの膨張挙動を¹⁾、またChatterji²⁾らがNaCl溶液中で養生したモルタルバーの最終膨張量を予測する式を提案している程度である。

アルカリ骨材反応による劣化を予測するためには、化学反応の進行、および膨張挙動の両方を説明できるモデルが必要である。本研究では、その第一段階としてアルカリ骨材反応の進行を速度論に基づいて定式化し、式の妥当性を若干のピーカーテストによって確認した。そして、反応の分散性の大小を考慮した膨張予測モデルを提案し、予測結果と既存のモルタルバー試験結果を比較することを試みた。

2. アルカリ骨材反応速度式の基本的な考え方

筆者らは、反応が骨材の表面から内部に一次的に進行することを考え、反応開始後の時間 t における反応領域の厚さ x が t の平方根に比例するとしたモデルを提案した³⁾。

$$x = \sqrt{kt} \quad (1)$$

ここで k は反応速度定数であり、骨材自身の反応性と温度の影響のほかに、アルカリ濃度の影響を含むものである。均一相における化学反応を考えると、反応速度はそのときの被反応物質の濃度に比例すると考えるのが最も一般的である。しかし、アルカリ骨材反応の場合は反応生成物がペースト中の液相からのアルカリの侵入を阻害することが考えられ、また、反応領域中の骨材反応率にも分布が生じるので、アルカリ濃度の影響を示す項は厳密には骨材の未反応部表面とペーストの液相部の間に生じるアルカリ濃度勾配の関数となるものと考えられる。しかし、反応に伴い低下するペースト中の液相アル

カリ濃度と、上記関数によってたとえば平均的に導かれるアルカリ濃度の値の間には、少なくとも正の相関があると思われる。そこで今回はアルカリ濃度の影響を考慮するもっとも簡単な形として、反応領域が一次的に拡大する速度が、そのときのペーストの液相中のアルカリ濃度に比例するものと考えて、1式における k 値を次式のように定めた。

$$k = k_T \cdot k_A \cdot C \quad (2)$$

ただし、 k_T : 温度による影響を示す係数、(鈴木らにより、アレニウス式に沿って温度上昇に伴い増加することが確認されている⁴⁾)

k_A : 骨材の反応性による影響を示す係数

C : ペーストの液相中のアルカリ濃度

ここで反応性骨材が球形であり、反応領域の厚さが骨材表面のどこからでも等しい深さであるものと仮定すれば、骨材の体積平均反応率(α)は次式で表せる。

$$\alpha = 1 - (1 - \sqrt{k_T \cdot k_A \cdot C \cdot t} / R)^3 \quad (3)$$

ただし、 R : 骨材の半径

3. ピーカー試験による反応モデルの確認

前述の考え方に沿ったモデルが、実際の反応量を予測する上で適切であるかを判断するためには、少なくとも反応性骨材—アルカリ溶液の固液反応系の進行が(3)式に従うことを確認する必要がある。そこで今回は、反応性骨材のモデルとしてパイレックスガラスを用い、アルカリ溶液中におけるシリケートイオンの溶出試験を実施した。試験に用いたパイレックスガラスの組成を表-1に、試験の要因と水準を表-2に示す。ガラス試料は2gずつポリエチレン容器にいれ、所定濃度のNaOH溶液20mlを添加して密封したのち、恒温槽に設置した。各材

表-1 パイレックスガラスの化学組成

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃
80.27	2.79	0.80	3.97	0.40	12.23

*東京大学生産技術研究所 第5部

研究速報

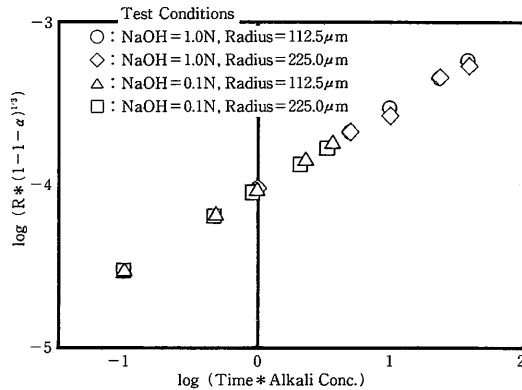


図-1 シリケート溶出試験結果

令ごとに溶液中のシリケートイオン濃度およびアルカリ度を測定した。反応率は、溶液中に検出されたシリケートイオン量がガラスからの溶出量に等しいものとして求めた。試験結果を、図-1に示す。(3)式を書き変えて両辺の対数をとると下式のようになる。

$$\log(R(1-(1-\alpha)^{1/3})) = 1/2 \cdot \log(k_T \cdot k_A \cdot C \cdot t) \quad (4)$$

したがって図-1でlog(C·t)とlog(R(1-(1-α)^{1/3}))の関係が図-1で勾配1/2の直線関係にあることが認められたことより、粒径およびアルカリ濃度の影響を含んだモデルの妥当性が確認されたこととなる。つまり異なるアルカリ濃度条件における試験結果から、骨材自身の反応性と温度の影響のみを含む速度定数が1つに特定できることが明らかである。

4. モルタル・コンクリート系へのモデルの適用

実際のモルタル・コンクリート中では、アルカリは純粋な液相を移動して反応領域に到達するのではなく、ペースト中を移動する必要がある。したがって、反応の進行に伴い、ペースト中にもアルカリの濃度勾配が形成される可能性もある。しかし、従来報告されているペースト中でのアルカリイオンの拡散係数は10⁻⁸cm²/sec程度と十分大きく⁹⁾、かなり速い反応を仮定して骨材周囲のアルカリの移動を拡散則に沿って試験的に計算した場合でも、アルカリの消費によって生じた濃度勾配がきわめて短時間に緩和されるといふ結果を得た。そこで、ここでは反応によりペースト中にアルカリ濃度分布が生じないものと仮定しても大きな問題はないと考え、(3)式におけるアルカリ濃度項Cを次式によって算定した。

$$C = C_{in} - k_{con} \cdot \sum \beta_i \alpha_i \quad (5)$$

ただし、C_{in} : 間隙水のアルカリ濃度初期値

k_{con} : 骨材の反応率から消費アルカリ単位量に

表-2 試験の要因と水準

要因	水準
温度	75°C
アルカリ濃度	1N, 0.1N
反応性粒子の平均粒径	112.5μm 225 μm

換算する係数

β₁ : 全骨材に占める粒径R₁の骨材の比率

α₁ : 粒径R₁の骨材の反応率

またここでは、反応生成物の化学組成が、全材令を通じて一定であることを前提としている。

5. 膨張を予測するモデル

反応生成物量と膨張量が直線関係にあれば、前述のモデルによって求められた反応率に、適当な比例定数を乗ずれば、膨張量を予測するモデルとなる。しかし、たとえば反応性骨材の含有量を変化させたコンクリートバー試験で反応生成物量と膨張量が逆相関となることが報告されているように⁶⁾、両者は必ずしも正の関係にあるとは言えない。Pageらは、この原因を反応の分散性の相違と関連させて、反応の分散性が大きくなると膨張量が小さくなる理由として、①生成物の組成が非膨張性のものとなる、②生成物を吸収できる細孔の相対量が大きくなる、という化学的、物理的な2つの側面から推定している⁹⁾。また藤崎らは、微粉化された反応性骨材の添加が膨張を逆に低減させる効果があることを報告しており⁷⁾、いずれにしろ反応の分散性が膨張を低減させる一因になるものと考えられる。また、アルカリ骨材反応は反応性粒子の表面から生ずる反応であるため、分散性の大小も反応性粒子の表面積に比例すると考えても不自然ではない。これらより本モデルにおいても、反応量から膨張量を予測する式に、粒子の表面積に比例して膨張を低減させる分散性を考慮した項を導入した。そして今回は、たとえば骨材の表面積に比例する体積の細孔が反応生成物を吸収し得る領域として存在するものと仮定した場合のように、分散性が大きくなると膨張に寄与する反応生成物量が低減されるような、下式に示すモデル式を考えた。

$$\epsilon = A_1 \cdot \sum \beta_i (k_1 \alpha_i - (k_2 / R_i)) \quad (6)$$

ただし、ε : 膨張量

A₁ : 膨張に寄与する生成物量を膨張量に換算する係数

k₁ : 反応率から生成物量に換算する係数

k₂ : 反応性骨材の半径から反応の分散性に換算する係数

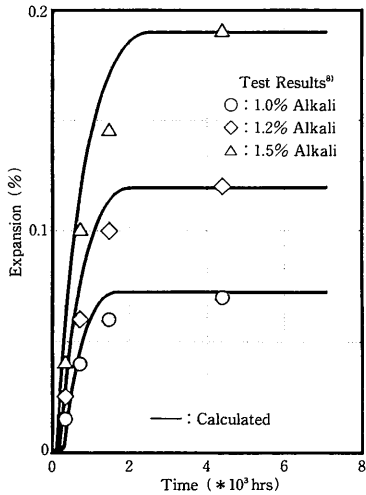


図-2 アルカリ含有量の異なるモルタルバー試験結果⁹⁾および試験結果

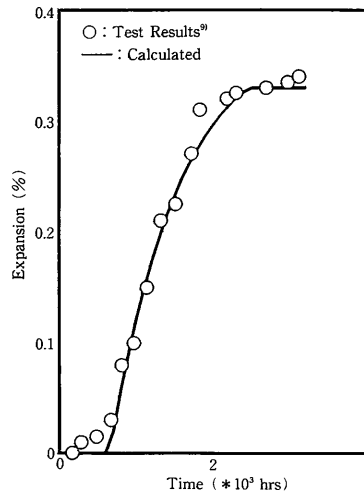


図-3 試験結果⁹⁾および試験結果

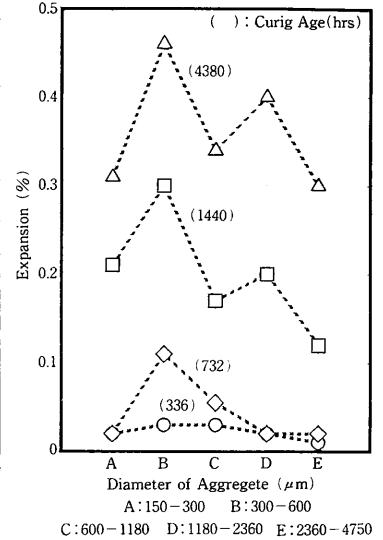


図-4 粒径の異なる骨材を用いたモルタルバー試験結果⁹⁾

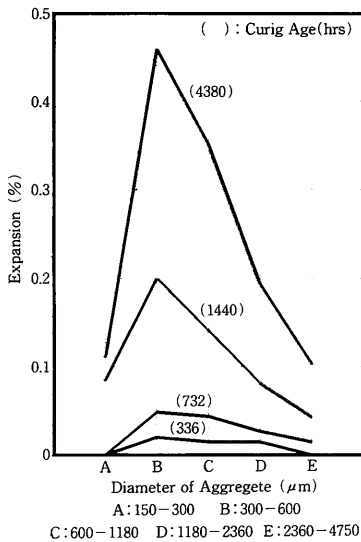


図-5 計算結果

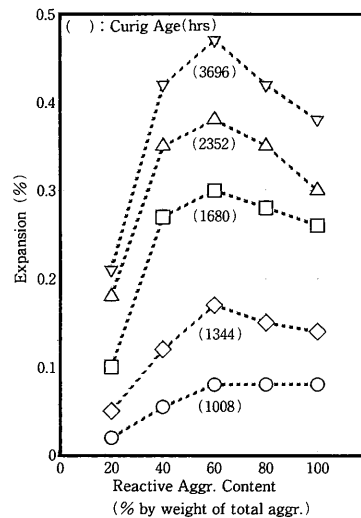


図-6 反応性骨材の含有量を変化させたモルタルバー試験結果¹⁰⁾

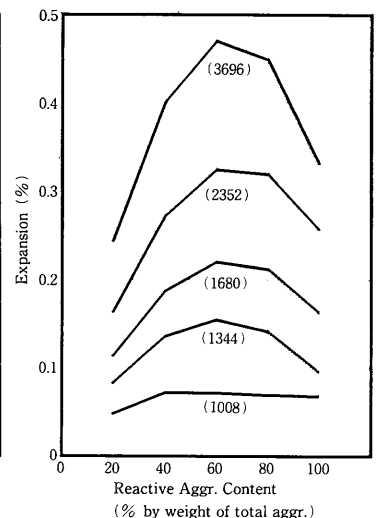


図-7 計算結果

6. モデルによる膨張予測結果と既存の研究結果の比較

(5)式のように、本モデルではアルカリ濃度が反応率の関数となるため、予測計算は、微小時間における濃度減少量を反応率から順次求めながら進める方法による。

図-2 にアルカリ骨材反応調査委員会で報告されたアルカリ総量の異なるモルタルバーの膨張測定結果⁹⁾と、本モデルの予測結果をまとめて示す。これよりモデルによる計算結果は、アルカリ量の増加による最終的な膨張

量の増加だけでなく、初期材令における膨張速度の増加に対してもよく追従できることがわかる。

図-3 には、A. Herath⁹⁾の行った試験結果と、本モデルによる予測結果を示す。A. Herathらの試験結果ではある材令から急激に膨張量が増大する現象が観察されているが、反応の分散性を考慮したモデル式により、この現象が説明できることがわかる。

図-4 は、JIS-A5308のモルタルバー法に規定される5種類の骨材粒径それぞれを用いたモルタルバーの測定結

研究速報

果であり⁹⁾、本条件下で計算したモデルによる予測結果を図-5に示す。モデルでは膨張率のピークが2つある現象は説明できないが、最大膨張量を示す粒径の範囲は一致している。

図-6は、森ら¹⁰⁾による試験結果で、反応性骨材置換率のベシマムが観察された例であり、置換率60%で最大の膨張量となり、材令の増加に伴いピークが鋭くなる現象が観察される。図-7には同条件下でのモデルの予測結果を示す。これより、モデルの予測結果も試験結果の傾向と一致していることがわかる。

7. ま と め

本研究で得られた結果をまとめると以下のようになる。

- (1) 反応性粒子のアルカリに対する溶出率が、アルカリ濃度と粒径を考慮した反応速度モデルに従うことを確認した。
- (2) 反応の分散性を考慮した膨張予測モデルによりベシマム現象を含むモルタルバーのさまざまな膨張挙動を、ある程度説明できる。

今回提案したモデルは、いまだ多くの改良点、仮定を含むものである。特に反応モデルでは、実際のモルタル・コンクリート中における骨材/アルカリ比率に近い条件での試験結果に基づいて、反応領域におけるアルカリ濃度勾配や骨材近傍のシリケートイオンの溶解度の影響を考慮した定式化を行う必要がある。また膨張予測式における反応の分散項は、今回のように膨張に寄与する生成

物量を低減するような物理的効果として導入する以外にも、アルカリ/シリカ比の低減のような化学的な影響として導入する考え方もある。今後は、これらの点および反応速度定数の温度依存性や、反応生成物の化学組成の経時変化(特にカルシウムイオンの共存の影響)等についても試験的に検討しながらモデルの検証を進める予定である。

(1991年2月25日受理)

参考文献

- 1) D.W. Hobbs: Magazine of Concrete Research, Vol. 33 No. 11 1981-12 pp208-220
- 2) S. Chatterji, P. Christensen: Cement and Concrete Research Vol. 20 No. 2 1990 pp285-290
- 3) 魚本, 河合: コンクリート構造物の寿命予測と耐久性設計に関するシンポジウム論文集JCI 1988-4 pp31-38
- 4) 鈴木, 西川, 池永: セメント技術年報Vol. 39 1985 pp336-339
- 5) 後藤, 茂, 高木, 大門: セメント技術年報Vol. 35 1981 pp49-52
- 6) C.L. Page: 8th inter. Conf. on AAR Kyoto, 1988
- 7) 藤崎, 古澤, 丸山: セメント技術年報Vol. 41 1987 pp407-410
- 8) アルカリ骨材反応調査委員会: アルカリ骨材反応調査研究委員会報告書, JCI, 1989-7
- 9) A. Herath, T. Uomoto: コンクリート工学年次論文報告集第10巻, 1988
- 10) 森, 小林: 土木学会第45年年次学術講演会, 5, 1990 pp494-495