

# 反応性骨材を用いたモルタル細孔溶液の組成(II) ——アルカリ量とOH<sup>-</sup>濃度との関係および微量イオン濃度——

Pore Solution Composition of Mortars with Reactive Aggregate (II)  
 ——Change of OH<sup>-</sup> Concentration, with Alkali Content and Trace Ion Concentration——

小林 一 輔\*・瀬野 康 弘\*・河合 研 至\*・宇野 祐 一\*  
 Kazusuke KOBAYASHI, Yasuhiro SENO, Kenji KAWAI and Yuuichi UNO

## 1. は じ め に

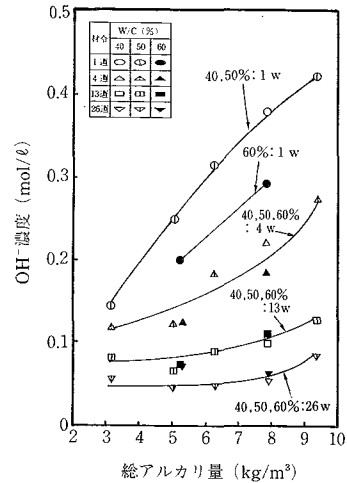
前報<sup>1)</sup>では、アルカリシリカ反応を起こす反応性骨材として安山岩およびチャート、非反応性骨材として石灰岩を取り上げ、各種配合で作製したモルタルを温度40°C、湿度100%で養生した場合の細孔溶液中のNa<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、OH<sup>-</sup>濃度の経時変化について報告した。

今回は、アルカリ量とOH<sup>-</sup>濃度の関係および細孔溶液中の微量イオンの濃度変化等について報告する。なお、使用材料、供試体および実験条件は前報と同様である。

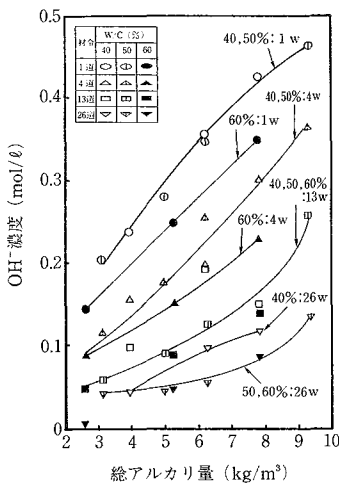
## 2. アルカリ量とOH<sup>-</sup>濃度

図-1 (a)~(c)に各骨材を用いたモルタル供試体のアルカリ量とOH<sup>-</sup>濃度との関係を示す。これらの図から明らかのように、安山岩あるいはチャートを骨材に用いた場合、材令1週を除いては、大体において水セメント比にかかわらず、OH<sup>-</sup>濃度と総アルカリ量との関係は1

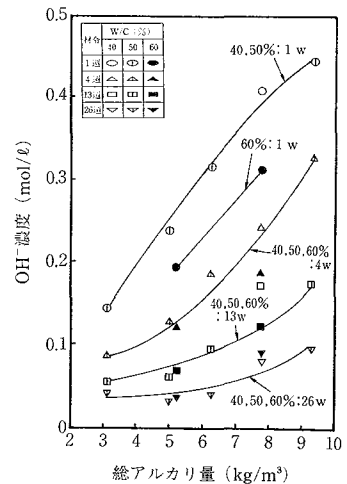
つの曲線によって表すことができる。材令1週の場合には、水セメント比が40%と50%の場合は1つの曲線に



(b)骨材：安山岩



(a)骨材：石灰岩



(c)骨材：チャート

図-1 アルカリ量とOH<sup>-</sup>濃度

\*東京大学生産技術研究所 第5部

研 究 速 報

よって表すことができるが60%の場合には異なった曲線で表され、しかも、OH<sup>-</sup>濃度は水セメント比40%および50%の場合に比べ小さい。この理由としては、水セメント比を60%として作製したモルタルあるいはコンクリート供試体のセメント硬化体組織は、40、50%のものに比べポーラスであり、外部からの水分の供給により、水和が完全に終了していない材令1週においては、かなりの水が含まれていたと考えられる（事実、抽出された細孔溶液の量は40、50%に比べ多かった）。その結果、OH<sup>-</sup>濃度は希釈されたと考えられる。また、石灰岩を用いた場合には、その影響が、材令13週にまで及んでいると考えられる。石灰岩を用いた場合は、材令26週においては、水セメント比40%の場合が、1つの曲線で表され、50%と60%の場合に別の1つの曲線で表すことができるようである。

いずれの骨材を用いた場合も、アルカリ量とOH<sup>-</sup>濃度

の関係は、材令ごとに特有の曲線で表すことができ、ある材令における細孔溶液中のOH<sup>-</sup>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、材令の経過とともに、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を用いたものほど傾きは早い材令から小さくなり、OH<sup>-</sup>の濃度はアルカリ量によらず一定の値に収束する傾向がある。いずれの骨材を用いた場合でもアルカリ量が6 kg/m<sup>3</sup>以下の場合には、材令26週で収束すると考えてよいであろう。

また、材令の経過とともに、OH<sup>-</sup>が反応に消費されたり、外部からの水分により希釈されたとしても、細孔溶液中に存在するOH<sup>-</sup>の濃度は、骨材の種類、水セメント比、アルカリ量にかかわらず、ある一定の値以下にはならないと考えて良く、その値は、前報でも報告したようにpH=12程度であると考えられる。

表-1 細孔液中の各種イオン濃度

セメント	骨 材	材 令 (週)	イ オ ン 濃 度 (mol/ℓ)										pH
			Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Σ+	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>	Σ-	Σ±	
低 アル カリ セメ ント	石 灰 岩	1	0.0993	0.1030	0.0036	0.2059	0.0011	0.0001	0.0032	0.2040	0.2084	-0.0247	13.3
		4	0.0451	0.0503	0.0062	0.1016	0.0007	0.0001	0.0023	0.1160	0.1191	-0.0175	13.1
		13	0.0288	0.0169	0.0151	0.0608	0.0005	0.0001	0.0006	0.0595	0.0606	0.0002	12.8
		26	0.0130	0.0056	0.0135	0.0321	0.0003	0.0001	0.0003	0.0423	0.0430	-0.0109	12.6
	安 山 岩	1	0.0846	0.0696	0.0028	0.1570	0.0009	0.0002	0.0025	0.1440	0.1476	0.0094	13.2
		4	0.0653	0.0470	0.0036	0.1159	0.0008	0.0002	0.0029	0.1180	0.1219	-0.0059	13.1
		13	0.0544	0.0279	0.0007	0.0830	0.0007	0.0006	0.0014	0.0814	0.0841	-0.0010	12.9
		26	0.0411	0.0152	0.0004	0.0567	0.0006	0.0004	0.0008	0.0587	0.0605	-0.0039	12.8
	チャ ー ト	1	0.0752	0.0715	0.0030	0.1497	0.0009	0.0001	0.0049	0.1450	0.1510	-0.0013	13.2
		4	0.0474	0.0383	0.0072	0.0929	0.0006	0.0001	0.0008	0.0899	0.0914	0.0016	13.0
		13	0.0274	0.0366	0.0125	0.0765	0.0005	0.0001	0.0006	0.0563	0.0575	0.0190	12.8
		26	0.0166	0.0090	0.0207	0.0463	0.0004	0.0003	0.0005	0.0426	0.0438	0.0026	12.6
高 アル カリ セメ ント	石 灰 岩	1	0.1970	0.1600	0.0008	0.3578	0.0030	0.0004	0.0214	0.3110	0.3358	0.0220	13.5
		4	0.1470	0.1010	0.0017	0.2497	0.0018	0.0002	0.0138	0.2220	0.2378	0.0119	13.3
		13	0.0752	0.0407	0.0051	0.1210	0.0011	0.0002	0.0032	0.1150	0.1194	0.0016	13.0
		26	0.0374	0.0135	0.0050	0.0559	0.0007	0.0002	0.0009	0.0616	0.0633	-0.0074	12.8
	安 山 岩	1	0.1930	0.1010	0.0008	0.2948	0.0013	0.0003	0.0150	0.2980	0.3146	-0.0198	13.5
		4	0.1270	0.0726	0.0012	0.2008	0.0012	0.0004	0.0080	0.1810	0.1906	0.0103	13.3
		13	0.0700	0.0320	0.0033	0.1053	0.0008	0.0003	0.0038	0.1010	0.1059	-0.0005	13.0
		26	0.0425	0.0195	0.0008	0.0628	0.0007	0.0004	0.0026	0.0691	0.0728	-0.0100	12.8
	チャ ー ト	1	0.1760	0.1370	0.0010	0.3140	0.0013	0.0002	0.0136	0.2950	0.3101	0.0038	13.5
		4	0.1190	0.0762	0.0048	0.2000	0.0009	0.0001	0.0059	0.1840	0.1909	0.0091	13.3
		13	0.0609	0.0338	0.0058	0.1005	0.0006	0.0001	0.0025	0.0934	0.0966	0.0385	13.0
		26	0.0161	0.0106	0.0051	0.0318	0.0004	0.0002	0.0010	0.0361	0.0052	0.0266	12.6

注) W/C=50%, W=300kg/m<sup>3</sup>, Σ+=Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>+Ca<sup>2+</sup>, Σ-=F<sup>-</sup>+Cl<sup>-</sup>+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+OH<sup>-</sup>, Σ±=(Σ+)-(Σ-)

研究速報

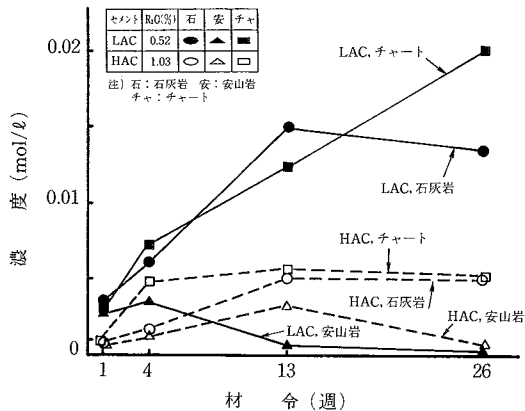


図-2 Ca<sup>2+</sup>濃度の経時変化

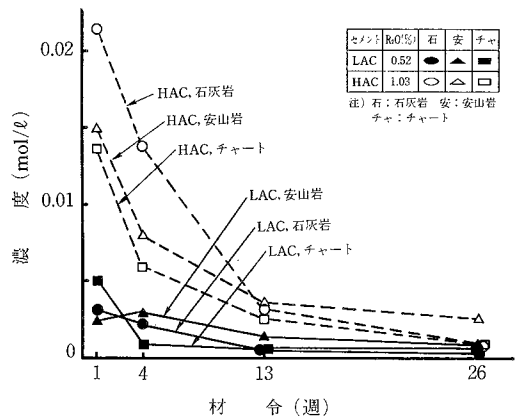
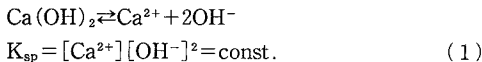


図-3 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の経時変化

3. 細孔溶液中の微量イオン

本実験において分析の対象としたイオンは、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、OH<sup>-</sup>以外に、Ca<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>である。表-1に低アルカリセメント(R<sub>2</sub>O=0.52%)および高アルカリセメント(R<sub>2</sub>O=1.03%)を用いて作製したモルタル(W/C=50%)の細孔溶液中の各イオンの濃度の経時変化を示す。この表より、Cl<sup>-</sup>およびF<sup>-</sup>は細孔溶液中にはわずかしかな存在せず、F<sup>-</sup>は材令とともに減少し、Cl<sup>-</sup>は安山岩を用いた場合、他の骨材を用いた場合より若干多いことがわかる。

図-2は、各種骨材を用い、低アルカリセメント(LAC)および高アルカリセメント(HAC)で作製したモルタルの細孔溶液中のCa<sup>2+</sup>濃度の経時変化を示したものである。低アルカリセメントを使用し、骨材に石灰岩あるいはチャートを用いた場合には、材令の経過とともに、すなわちOH<sup>-</sup>濃度が減少するとともに、Ca<sup>2+</sup>濃度は増加する傾向にある。高アルカリセメントを用いた場合もわずかではあるが同様にCa<sup>2+</sup>濃度は増加する傾向を示し、材令26週になると平衡状態に達している。これらのCa<sup>2+</sup>は水和生成物であるCa(OH)<sub>2</sub>が溶解して細孔溶液中に存在しており、次式により、平衡が保たれている。したがって、OH<sup>-</sup>濃度が減少するとCa<sup>2+</sup>濃度が増加するのは明らかである。



一方、骨材に安山岩を用いた場合には、いずれのセメントを使用しても、材令26週におけるCa<sup>2+</sup>濃度は小さい。これは、材令26週におけるOH<sup>-</sup>濃度が、安山岩を用いた場合は、他の骨材を用いた場合より、大きいことがその一因と考えられる。

図-3は図-2と同様の配合について、細孔溶液中の

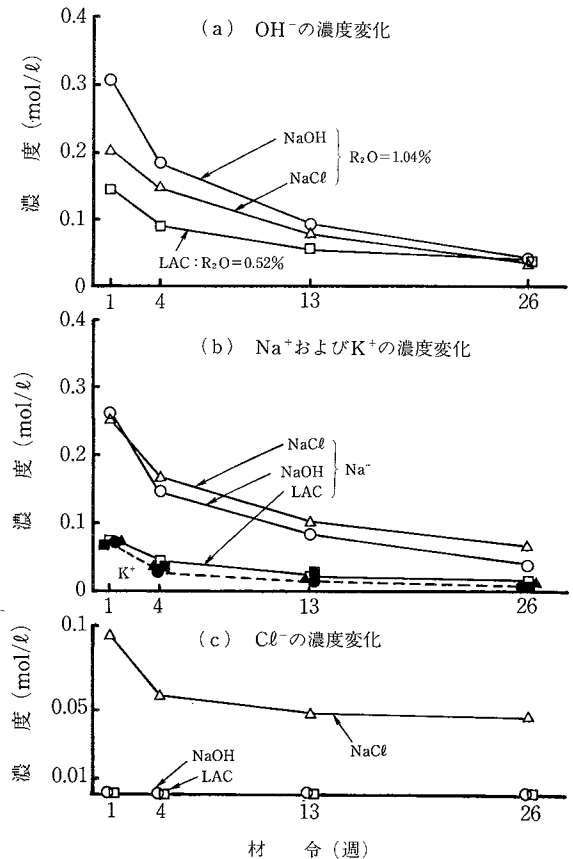
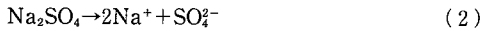


図-4 アルカリ強化法の違いによるOH<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>濃度の経時変化 一骨材:チャート, W/C=50%—

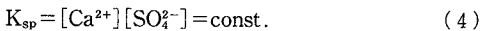
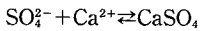
SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の経時変化を示したものである。いずれの場合も材令の経過とともに濃度は減少し、材令26週ではほぼ平衡状態になっている。また、低アルカリセメントを用いた場合より高アルカリセメントを用いた場合のほうが

研究速報

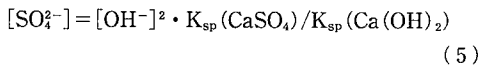
濃度が高くなっている。細孔溶液中に存在する $\text{SO}_4^{2-}$ は、セメント中のアルカリ硫酸塩が溶解して生じており((2),(3)式参照)、アルカリ量の多いセメントほど、 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度は高くなると考えられる。



$\text{SO}_4^{2-}$ 濃度が材令とともに減少する原因としては、水分の供給による希釈と、 $\text{SO}_4^{2-}$ が細孔溶液中に存在する $\text{Ca}^{2+}$ と選択的に結合し、 $\text{CaSO}_4$ として塩析するためと考えられる((4)式参照)。



(1)式および(4)式より<sup>2)</sup>

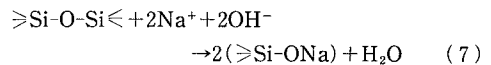
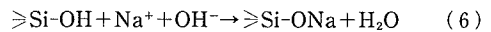


(5)式より、細孔溶液中の $\text{OH}^-$ 濃度の減少により、 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度が減少することは明らかである。

#### 4. アルカリ強化剤としてNaOHを使用した場合と、NaClを使用した場合の細孔溶液中のイオン

図-4は、チャートをも骨材に用い、NaOHおよびNaClによってアルカリを強化( $R_2O=1.04\%$ )した場合のモルタル細孔溶液中の $\text{OH}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ の濃度の経時変化を示したものであるが、ベースセメント(LAC,  $R_2O=0.52\%$ )のみの場合の結果もあわせて示してある。まず $\text{Cl}^-$ に着目するとNaOHで強化した場合は、ベースセメントと同様に低い濃度である。一方、NaClで強化した場合には、材令1週においては、約 $0.1\text{mol}/\ell$ の $\text{Cl}^-$ が細孔溶液中に存在し、材令とともに減少している。材令26週における濃度は約 $0.05\text{mol}/\ell$ であった。この減少の原因は、水分の供給による希釈と、フリーデル氏塩等の生成により $\text{Cl}^-$ が固定されたためと思われる。 $\text{K}^+$ の濃度は、アルカリ強化の有無にかかわらず、ほとんど同じであった。しかし $\text{Na}^+$ の濃度には、アルカリが等量となるよう強化したにもかかわらず、NaOHで強化した場合とNaClで強化した場合とでは若干の差が生じており、NaClで強化した場合の濃度が大きい。これは、後に報

告する拘束膨張の結果や過去の報告<sup>3)</sup>で明らかのように、NaClでアルカリ強化するよりもNaOHで強化した場合の膨張量が大きくなることから、 $\text{Na}^+$ がアルカリシリカ反応により消費される割合は、NaOHで強化するほうが大きくなると考えられる。 $\text{OH}^-$ の攻撃によりシリカの結晶構造が破壊され、さらにアルカリイオンを取り込むという現象がアルカリシリカ反応において生じているならば(式(6),(7))、図-4(a)より明らかのようにNaClでアルカリ強化するよりも、NaOHで強化するほうが $\text{OH}^-$ 濃度は高くなり、その結果、NaOHで強化した場合に反応が進み、 $\text{Na}^+$ 濃度の減少が大きくなったと考えられる。



NaOHによってアルカリを強化した場合と、NaClによって強化した場合とで、 $\text{OH}^-$ 濃度に差が生じるのは当然であり、NaCl強化の場合の $\text{OH}^-$ 濃度に、 $\text{Cl}^-$ 濃度を加えると、材令1週においては、NaOH強化の場合の $\text{OH}^-$ 濃度とほぼ等しくなる。材令4週以降では、NaCl強化の( $\text{OH}^- + \text{Cl}^-$ )濃度が、NaOH強化の $\text{OH}^-$ 濃度より大きくなるが、これは、先述した $\text{Na}^+$ 濃度の現象と同様の理由であると考えられる。(1988年5月6日受理)

#### 参 考 文 献

- 1) 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(I)—細孔溶液中の $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ および $\text{OH}^-$ の濃度変化—, 生産研究, Vol. 40, No. 6, 1988. 6
- 2) A. Moragues, A. Macias and C. Andrade: Equilibria of the Chemical Composition of the Concrete Pore Solution. Part I, Comparative Study of Synthetic and Extracted Solutions, Cement and Concrete Research, Vol. 17, No. 2, pp 173~182, 1987
- 3) 小林, 瀬野: 骨材のアルカリ反応性の判定試験法に関する研究(I)—モルタルバー法 (ASTM C227) の検討—, 生産研究, Vol. 39, No. 12, 1987. 12