

# 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Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>およびOH<sup>-</sup>の濃度変化—

Pore Solution Composition of Mortars with Reactive Aggregate

—Change of Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> Concentration with Time in Pore Solution—

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

コンクリート内部で生じる反応は、固相であるセメントおよび骨材と、液相である細孔溶液との間の化学反応であることから、コンクリートあるい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<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>またはCl<sup>-</sup>などの濃度に着目した研究が内外で行われている<sup>1)~5)</sup>。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、すなわ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°C、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。今回はこれらの結果のうち細孔溶液中のNa<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>濃度の経時変化について報告する。

### 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つに分けられるが、ここでは、シリーズIについてのみ述べる。

#### 2.1 使用材料および配合

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<sub>2</sub>O量で0.52%の低アルカ

リセメント (LAC) および、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およ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, NaCl (いずれも試薬特級) 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<sup>3</sup>とした。骨材、水セメント比およ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。

#### 2.2 供試体の作製および養生方法

モルタルは、モルタルミキサで練り混ぜたのち、φ5cm×10cmの円柱型枠に2層に分け打設した。なお、NaOHおよびNaCl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°Cで約24時間湿空養生し、脱型後直ちに温度40°C、湿度100%の恒温恒湿槽で養生を行うもの (開放供試体) であり、1つは使い捨て型枠 (φ5

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
		Rc	Sc	判 定				
石灰岩	東海	—	—	—	カルサイト	—	2.62	2.78
安山岩	東北	106	430	潜在的 有害	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

表-1 使用セメントの化学分析結果

種 別	igloss	insol	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	R <sub>2</sub> 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) R<sub>2</sub>O=Na<sub>2</sub>O<sub>eq.</sub> (%)

\*東京大学生産技術研究所 第5部

研 究 速 報

表-3 シリーズ I-一覧表

W/C(%)	セメント R <sub>2</sub> O 骨材	LAC+NaOH			NaCl	LAC	HAC
		0.83	1.04	1.56	1.04	0.52	1.03
40	石灰岩	○	○			○	
	安山岩		○				
	チャート		○				
50	石灰岩	○	◎	○		○	○
	安山岩	○	○	○	○	○	○
	チャート	○	◎	○	○	○	○
60	石灰岩		○	○		○	
	安山岩		○	○			
	チャート		○	○			

注1) ○ : 開放供試体のみ  
 注2) ◎ : 開放供試体, および密封供試体  
 注3) R<sub>2</sub>O=Na<sub>2</sub>O<sub>eq.</sub> (%)

表-4 各配合の単位アルカリ量

W/C	セメント R <sub>2</sub> O	LAC+NaOH or NaCl			LAC	HAC
		0.83	1.04	1.56	0.52	1.03
40		6.23	7.80	—	3.90	—
50		4.98	6.24	9.36	3.12	6.18
60		—	5.20	7.80	2.60	—

注) R<sub>2</sub>O=Na<sub>2</sub>O<sub>eq.</sub> (%)

cm×10cm)に打設後直ちに蓋をし,パラフィンおよび粘着テープで完全に密封し,約24時間20°Cで湿空養生後,そのまま40°Cの恒温槽にて養生を行うもの(密封供試体)である。

2.3 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2500~5000 Kg/cm<sup>2</sup>の間で緩速載荷・除荷を繰り返して細孔溶液の抽出を行った。1条件当たりの供試体数は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,直ちに分析を行った。

2.4 細孔溶液の分析

分析の対称としたイオンは,Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, OH<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>である。Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>の分析は原子吸光法, Ca<sup>2+</sup>は炎光光度法, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>の分析はイオンクロマトグラフィーにより行った。OH<sup>-</sup>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。

3. 実験結果および考察

表-5 に開放供試体から抽出した細孔溶液の分析結果

表-5 細孔溶液分析結果の一例

材令 (日)	濃 度 (当量/ℓ)					pH
	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	
7	0.0028	0.0846	0.0696	0.154	0.144	13.15
28	0.0036	0.0653	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) R<sub>2</sub>O=0.52%, W/C=50%, 安山岩骨材

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,細孔溶液の組成のほとん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が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<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>およびOH<sup>-</sup>濃度の経時変化を調べた結果であるが,比較のために行った密封供試体による試験結果もあわせて示している。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Diamond<sup>9)</sup>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

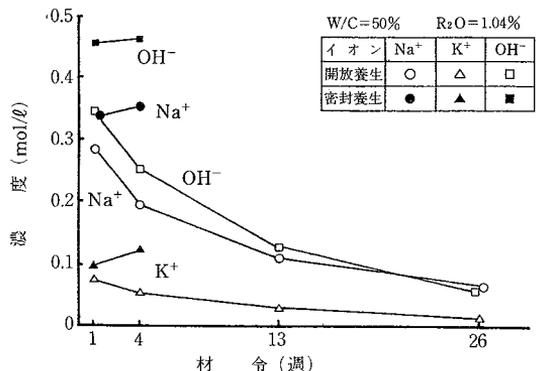


図-1 養生条件の違いと細孔溶液中のNa<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>およびOH<sup>-</sup>の濃度変化 一骨材:石灰岩一

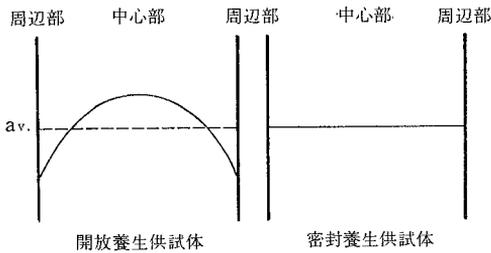


図-2 供試体の養生方法とアルカリイオンの濃度分布

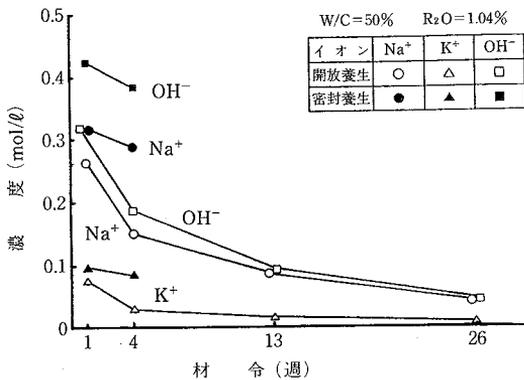


図-3 養生条件の違いと細孔溶液中のNa<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>およびOH<sup>-</sup>の濃度変化 —骨材:チャート—

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週間に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Diamond<sup>20</sup>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%, R<sub>2</sub>O=1.56%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<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>およびOH<sup>-</sup>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

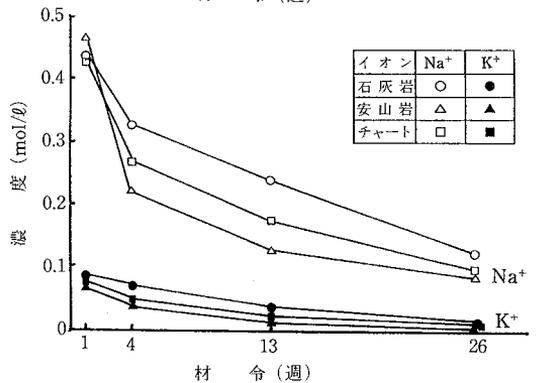
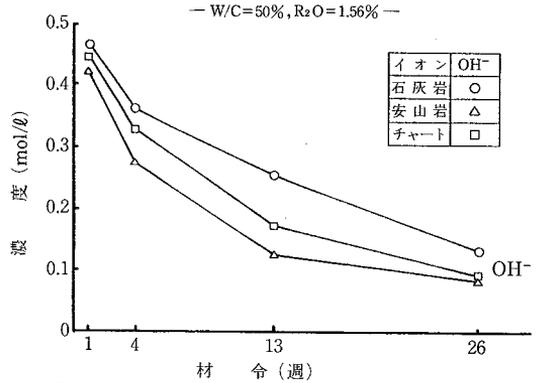


図-4 骨材の違いによるNa<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>およびOH<sup>-</sup>の濃度変化

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。したがって材令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ほうが多く、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、後に報告する膨張圧の測定結果とよく対応しており、また、反応性の大きいと言われている骨材ほどアルカリ消費量は多いようである。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<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>およびOH<sup>-</sup>濃度の経時変化を示したものであるが、R<sub>2</sub>O=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R<sub>2</sub>O=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<sup>+</sup>とOH<sup>-</sup>の濃度が前者より高いが、材令26週ではほぼ同じ濃度に近づいている。またK<sup>+</sup>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

研究速報

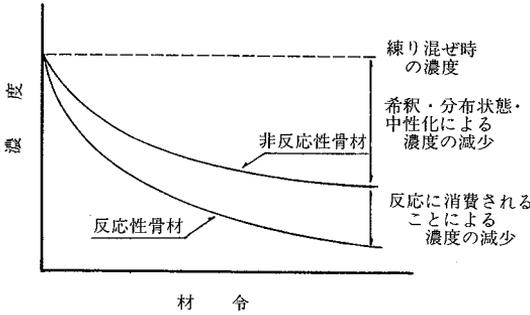


図-5 細孔溶液中のアルカリイオン濃度の経時変化の概念図 (開放養生供試体)

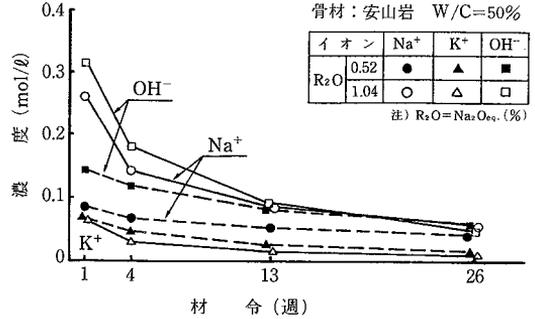


図-6 アルカリ強化の有無の違いによるNa<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>およびOH<sup>-</sup>の濃度変化

NaOHのほとんどが反応のために消費されたことを意味する。

4. おわりに

モルタルバー法等の促進試験と同様の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について次のようなことが判明した。

- 1) 開放養生した供試体の細孔溶液の組成は、密封養生した場合と同様で、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、密封養生の場合と異なり、細孔溶液中のNa<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>およびOH<sup>-</sup>濃度は材令とともに減少する。しかしそのpHは材令26週においても12以下にはならない。
- 3) 細孔溶液中のNa<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>およびOH<sup>-</sup>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言われている骨材ほどその量は大きい。

謝 辞

本研究の実施において、細孔溶液の抽出装置の試作および抽出に関して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ならびに細孔溶液の抽出全般にわたって貴重な御意見を頂いた大成建設技術研究所の松岡康訓氏に厚く御礼申し上げる。(1988年3月29日受理)

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