

# コンクリート部材に形成されるアルカリの濃度勾配 (I)

## Concentration Gradient of Alkalis in Concrete Members

小林 一 輔\*・白木 亮 司\*・河合 研 至\*・瀬野 康 弘\*

Kazusuke KOBAYASHI, Ryoji SHIRAKI, Kenji KAWAI and Yasuhiro SENO

### 1. は し が き

相対湿度が100%に近い雰囲気下において養生したコンクリート部材の断面において、アルカリの濃度勾配が生じていることを明らかにしたものである。また、このようなアルカリの濃度勾配がアルカリ骨材反応に関する各種の促進試験によって得られる結果と密接な関連があることを論じたものである。

### 2. 部材断面におけるアルカリの濃度勾配の測定

アルカリの濃度勾配を調べた試験体は配合および細骨材の異なる2種類のモルタルで、寸法はいずれも $\phi 5 \times 10$  cmである。その1つはW:C:S=0.5:1:2.25, セメントの $R_2O=1.56\%$  ( $R_2O=0.52\%$ の普通ポルトランドセメントにNaOHを添加), 細骨材としてチャートを使用したモルタルAであり, もう1つはW:C:S=0.5:1:1.75,  $R_2O=1.5\%$  ( $R_2O=0.57\%$ の普通セメントにNaOHを添加), 細骨材として標準砂を使用したモルタルBである。これらの試験体は打設後4週間は20°C, 100%R.H.の環境において養生を行ったのち, モルタルAは40°C, 100%R.H.の条件下に41週保存したのち分析に供し, モルタルBは20°C, 60%R.H.の条件下に13週保存したのち, 分析に供した。アルカリの分析はこれらの試験体断面の中心部分, 周辺部およびこれらの中間領域から, それぞれ試験片を角柱状に切り出し, 粉末としたのちJIS R 5202に準じて過塩素酸によってアルカリ分を抽出し, 原子吸光法によってその定量を行った。図-1は測定結果を示したもので, この図より明らかなように, いずれもモルタルの断面の中心付近のアルカリ濃度が最も高く, 周辺に近づくに従ってその濃度が減少している。A, Bの2つの試験体について中心付近のアルカリ濃度を比較した場合, AよりもBのほうが0.04%程度高くなっているが, これはBのほうがAよりも単位セメント量が多いことを反映しているものと考えられる。

\*東京大学生産技術研究所 第5部

さて, このようなアルカリの濃度勾配が形成される機構については現在検討中であるが, セメントの水和反応が関与している公算が非常に高いと考えられる。すなわち, セメントの水和収縮などがその引金になって水が内部に拡散し, これにともなってアルカリの移動が生ずるのではないかと考えられる。以上のように, アルカリの濃度勾配を生ずる引金がセメントの水和反応であるとすれば, これが形成される時期は, セメントの水和が活発に行われる時期であり, 普通ポルトランドセメントを用いた場合では材令2週間前ではないかと推定されるが, この点に関しては今後の検討を通じて確認したい。

### 3. アルカリの濃度勾配とアルカリシリカ反応によるコンクリートの膨張との関係

#### 3.1 概要

すでに述べたように, 図-1に示したようなアルカリの濃度勾配は相対湿度が100%に近い環境において生ずるが, このような環境におかれるコンクリートは大きいものでは地中構造物, 接水構造物および原子炉格納容器などがあり, 小さいものではアルカリシリカ反応の促進膨張試験を行うさいの試験体がある。

今回はとくに後者の場合について, 試験体に形成されるアルカリの濃度勾配と促進試験にともなう諸々の現象との関連について論ずることとする。

#### 3.2 アルカリシリカ反応をおこす条件

アルカリシリカ反応は安山岩や珪質堆積岩中に存在する火山ガラスや潜晶質石英のような反応物質がコンクリートの細孔溶液中のアルカリと反応し, アルカリシリケートゲルを生じる反応であると言われている。アルカリシリカ反応によってコンクリートに有害な膨張を生ずる機構は非常に複雑であり, その詳細についてはほとんど解明されていないが, 反応物質がシリカの場合を例にとると, 一般には次のように説明されている。水和状態のシリカ表面に形成されているシラノール基はアルカリ

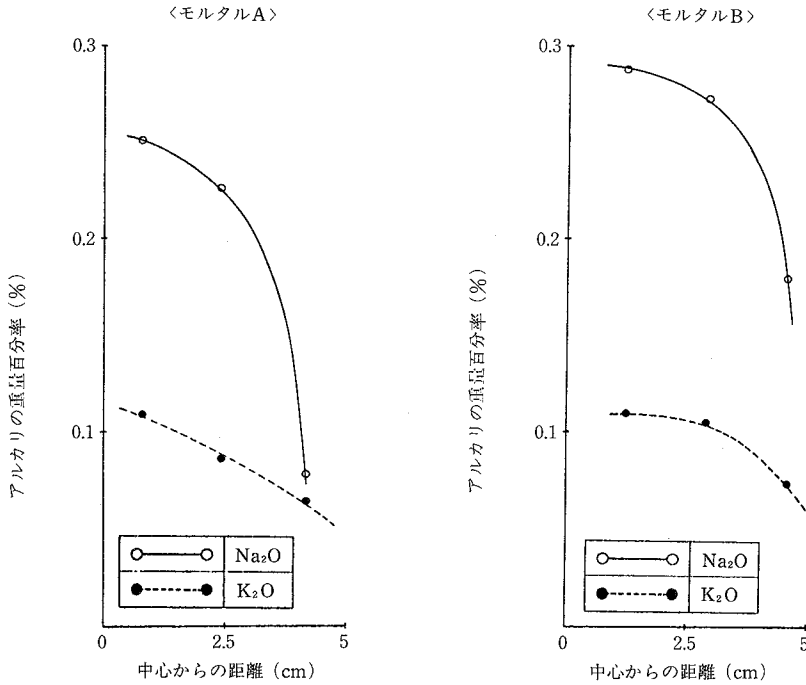
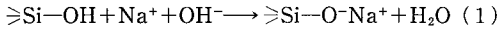
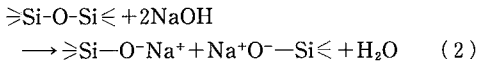


図-1 モルタル供試体断面におけるアルカリの濃度分布

(NaOH) によって次式のようにシラノールの水素のナトリウムによる置換反応がおこるが、



アルカリの濃度がより高くなると、以下のような反応によってシロキサン結合 (Si-O-Si) が切断されるので、



シリカ粒子の構造がルーズになり、粒子の内部に向かって式(1)および式(2)の反応が進行し、アルカリシリケートゲルを生ずる。すなわち、アルカリシリカ反応がおこるためには、上記のような反応物質に接する細孔溶液中のアルカリの濃度がある限界値を超え、しかもこの状態がある期間持続する必要がある。このようなアルカ

リの濃度の限界値は反応物質である火山ガラスや潜晶質石英の特性によって支配されると考えられるが、いずれにしても、アルカリの濃度レベルがある限界を超えない限りアルカリシリカ反応が起こらないことは確かである。

### 3.3 アルカリの濃度勾配と膨張およびひびわれ

現在、一般的に行われているアルカリシリカ反応の促進膨張試験方法はいずれも試験体の環境湿度として100%R.H.を採用しているが、このことはとりも直さず図-1に示したようなアルカリの濃度勾配を生じるような条件下で促進試験を行っていることになる。

すなわち、アルカリシリカ反応による膨張を試験体の全断面において生じさせるのではなく、上記のアルカリの濃度の限界値 ( $C_{cr}$ ) をこえた領域においてのみ膨張を

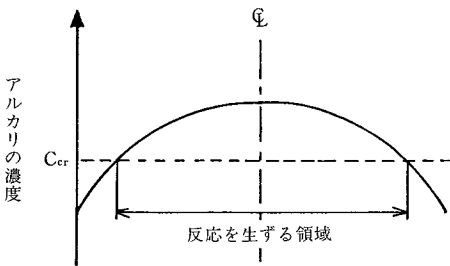


図-2 アルカリの濃度勾配と反応を生ずる領域

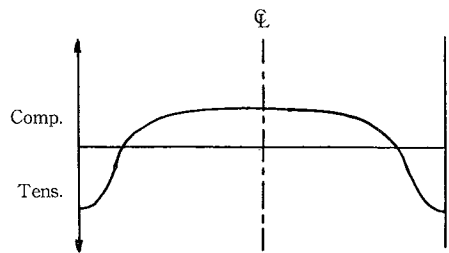


図-3 膨張によるひびわれ発生直前の応力分布概念図

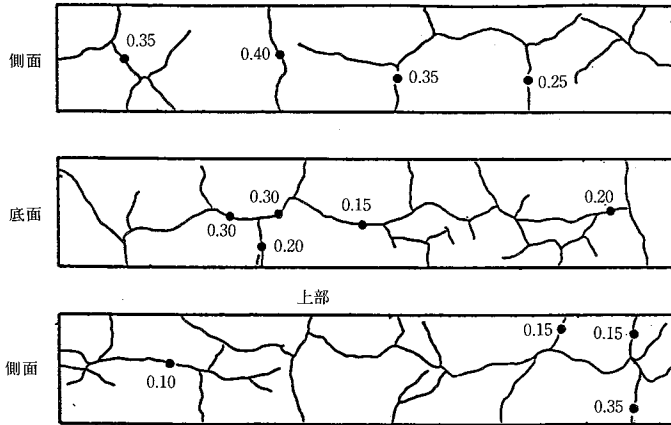


図-4 アルカリシリカ反応によってコンクリート試験体に生じたひびわれ状況の1例 (図中の数字はひびわれ幅, 単位mm)

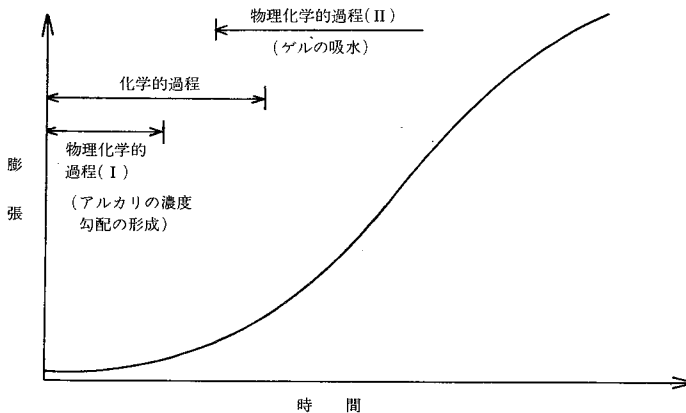


図-5 アルカリシリカ反応によるコンクリートの膨張劣化過程

生ずるような状態で促進試験を行っているということである (図-2 参照)。このような状態で促進試験を実施した場合、試験体の断面には図-3 に示すような応力分布を生じていることが想定される。すなわち、反応の進行にともない内部には圧縮応力が、表層部にはこれによって引き起こされた引張応力が生ずるが、内部の膨張がある段階にまで達すると表層部のコンクリートが引張限界ひずみに達してひびわれを生ずる。このような限界ひずみの値はクリープやセメント硬化体中に占める非晶質成分の割合を考慮して推定すると、 $500 \times 10^{-6}$  程度となるが、この値はコンクリート角柱体を用いる促進膨張試験によって得られた結果とほぼ一致する。図-4 はこのような試験体が発生したひびわれの状況を示したものであるが、ひびわれは膨張を生じている個所に生じたのではなく、膨張に誘発されて生じた二次的なものであることがわかる。

### 3.4 相対湿度100%の環境における促進膨張の過程

Diamond<sup>1)</sup>はアルカリシリカ反応によってコンクリートが膨張・劣化する過程を、1) 化学反応によってアルカリシリケートゲルが形成される化学的過程と、2) このようなゲルが孔隙水を吸収して膨張する物理化学的過程に分離するという考え方を提案している。ここで筆者らは、図-5 に模式的に示したように、化学的過程の進行と並行して、アルカリの濃度勾配の形成というもう1つの物理化学的過程が進行することを指摘しておきたい。

アルカリの濃度勾配は、すでに述べたように湿度が100% R.H. という高湿の環境下におかれたコンクリートに、セメントの水和反応が引金になって水の内部への移動が生じ、これにともなって形成されるとすれば、セメントの水和が活発に行われる時期に、より低い湿度環境におかれたコンクリートには図-1 に示したようなア

研 究 速 報

ルカリの濃度勾配は生じ難いことになる。このようなケースで、孔隙水のアルカリ濃度の平均的な値が、3.3節において述べたアルカリの濃度の限界値を少しでも下回るような場合には、アルカリシリカ反応による膨張は生じ難いことになる。既往の研究<sup>2)</sup>は、初期材令に乾燥状態においた試験体をあとで湿度が100%R.H.の条件に戻しても、当初から湿度100%R.H.の条件下においた試験体の膨張に追い付くことはないことを明らかにしているが、この事実も以上のような機構を考えることによって説明することができる。

試験体にアルカリの濃度勾配を生じさせることなく、アルカリシリカ反応の促進膨張試験を行う方法としては、Diamondが行ったように試験体を密封状態で所定の温度に保存して膨張させる方法が考えられる。

3.5 アルカリの濃度分布と膨張に関する供試体の寸法効果

アルカリシリカ反応の促進膨張試験において、試験体の寸法が大きくなるほど膨張量が大きくなるのが確かめられている<sup>3)</sup>。この理由についてはこれまで明確な説明が行われていなかったが、相対湿度が100%の環境下で養生した試験体の断面に以上のようなアルカリの濃度勾配が生じているという上記の現象を考慮すると、この理由が説明できるように思われる。図-6は寸法の異なる2種の円柱形試験体(直径の比が1:2)の断面に生じているアルカリの濃度分布<sup>4)</sup>を比較して示したものである。この濃度分布は表面から内部に向かっての水の移動にともなってアルカリが中心部に移動するが、これによって生ずる濃度勾配の大きさに比例して、逆方向にアルカリの拡散が生じているという考え方に基いて解析を行い、求めたものである。アルカリシリカ反応を生ずる限界のアルカリ濃度 ( $C_{cr}$ )<sup>5)</sup>を超える部分の全断面に占める比率である  $r_r/r$  および  $R_r/R$  はそれぞれ0.33および0.47となり、膨張がこの比率に比例して生ずると仮定すれば図-6のケースでは後者は前者よりも40%程度大きい膨張量を示すことになる。このような膨張量の差の具体的な数値は、上記の  $C_{cr}$  の値のとり方や図-6に示したような濃度勾配の経時変化によって左右されるので、あくまでも参考例に過ぎないが、試験体の寸法が大きくなるほどアルカリシリカ反応による膨張量も大きくなるという結果の裏付けにはなると考えられる。

4. む す び

相対湿度が100%に近い雰囲気下において養生を行っ

注1) ほぼ最終段階のものである。  
 注2) 断面内のアルカリの濃度の平均値がアルカリ濃度の限界値であると仮定した。

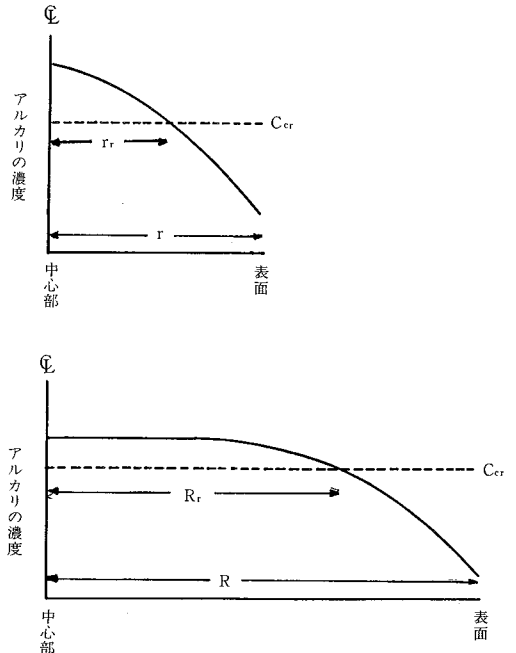


図-6 寸法の異なる円柱形試験体断面のアルカリの濃度分布 (点線は断面内におけるアルカリの濃度の平均値を示す)

たコンクリート部材断面にアルカリの濃度勾配が生じているという事実は、今回はじめて明らかにされたものである。その形成過程、形成条件、このような濃度勾配と図-3に示したような膨張に基づく応力分布との関係、図-1とは逆の濃度勾配(周辺部が高く、中心部が低い)が生じる可能性などについては現在検討を進めているので、続報を通じて発表することにしたい。

(1988年4月6日受理)

参 考 文 献

- 1) Diamond, S., Barneyback, R. S. and Strubble, L. J., Proc. 5th Int. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, S 252/22, 1981.
- 2) Nilson, L., Proc. 6th Int. Conf. Alkalies in Concrete. pp. 201~208, 1983.
- 3) Bakker, R. F. M., Proc. 6th. Int. Conf. Alkalies in Concrete. 1983.
- 4) 小林・瀬野: 生産研究, Vol. 39, No. 12. 1987.