

酸溶解による硬化コンクリート中の アルカリ量測定手法

鶴田 孝司* 上原 元樹* 水野 清*

Method of Alkali Contents Measurement by Acid Dissolution

Koji TSURUTA Motoki UEHARA Kiyoshi MIZUNO

We have developed a new method of measuring the total alkali content of concrete by subtracting the alkali dissolution amounts of aggregate from those of concrete treated with formic acid. The accuracy of this method is superior to that of the existing techniques. For instance, when the aggregates used actually are available, the new method can be used to estimate the total alkali amount within an error margin of $\pm 0.1 \text{ kg/m}^3$. On the other hand, when the aggregates are unavailable, this method can be used to estimate the amount of concrete within an error margin of $\pm 0.4 \text{ kg/m}^3$ by presuming the alkali dissolution amount of aggregates from rock species.

キーワード：アルカリ量，アルカリシリカ反応，ギ酸，酸溶解，硬化コンクリート

1. はじめに

現在、アルカリシリカ反応（以下ASRとする）によるコンクリート構造物の劣化抑制対策として、コンクリート中のアルカリ総量を 3.0 kg/m^3 以下に抑制する方法が最も汎用的に用いられている。一方、これらの対策施行後に建設された構造物においても、ASRによる劣化を生じた事例が確認されている¹⁾。このため、ASRの劣化抑制対策に必要なコンクリート構造物のアルカリシリカ反応性を評価するために、アルカリ総量 3.0 kg/m^3 程度のより小さい領域においてコンクリート中のアルカリ総量を的確に把握し、新設構造物中のアルカリ総量の管理や、既設構造物中のアルカリ総量の推定に適用することが求められている。しかしながら、現在このアルカリ総量を的確に求める手法はない。そこで、本研究ではコンクリート試料を酸溶解することにより硬化コンクリート中のアルカリ総量を求める手法を開発し、その適用方法について検討した。

なお、本文中で記載される R_2O 、アルカリ量、アルカリ総量の定義は以下のとおりである。「 R_2O 」とは等価アルカリ量と呼ばれ、 Na_2O および K_2O の含有量の和を、これと分子量が等価となるように $\text{Na}_2\text{O} + 0.658 \times \text{K}_2\text{O}$ で計算し、 Na_2O の量に換算して表した値である。「アルカリ量」とは、試料中に含まれる Na_2O および K_2O の割合であり、単位は質量%であるが、コンクリートに含まれる量に換算するときには単位容積質量（コンクリート 1 m^3 中に含まれる質量）を乗じるため単位が kg/m^3 とな

る。「アルカリ総量」とは、コンクリートのセメントペースト中に含まれる等価アルカリ量を単位量で表したもので、単位は kg/m^3 である。

2. 既往の試験・研究

硬化コンクリート中のアルカリ総量を測定あるいは推定を試みた事例は以前にもいくつかあるが、いずれの方法も的確にアルカリ総量を求めるまでには至っていない。以下に、既往の測定手法の概要とその特徴を簡単に比較する。

2.1 ふっ酸による酸溶解²⁾

河合ら（1987）により検討された硬化コンクリート中のアルカリ総量を測定する手法は以下の通りである。最初にふっ酸でコンクリートを骨材まで含めて溶解してコンクリート全体のアルカリ量を求めた後、別の試験により骨材のアルカリ量を推定し、全体のアルカリ量から差し引くことでアルカリ総量を求める。

試料を酸溶解することにより、試料中のアルカリ量を直接測定できることがこの手法のメリットである。しかし、この手法では骨材に含まれるASRに関与しない（アルカリ総量に含まれない）アルカリ成分までも全て溶解することとなり、セメントペースト中のアルカリ量と比較して数倍にも及ぶ多くのアルカリ成分が定量されることとなる。このため、この手法ではアルカリ総量の推定誤差は真値の2～8倍と大きくなり、的確にアルカリ総量を求めることは困難と考えられる。

* 材料技術研究部（コンクリート材料）

特集：材料技術

2.2 水溶性アルカリ量からの推定

現状では、一般的に硬化コンクリート中のアルカリ総量を求める手法として、アメリカ材料試験協会の基準 ASTM C 114に記載されている水溶性アルカリ量から推定する手法が用いられている。具体的には、セメント中の水溶性アルカリ量と酸溶性アルカリ量との比を Na_2O で 0.2~0.4、 K_2O で 0.4~1.0 と仮定して求める手法である³⁾。

しかし、この手法では仮定による推定の幅が広いため、求められたアルカリ総量も推定誤差が最大で真値の2倍程度となり、大まかな推測に留まる。

2.3 蛍光X線（外挿法）⁴⁾

近年では、鉄道総研が開発した蛍光X線を用いた外挿法によるアルカリ総量測定手法（以下、蛍光X線（外挿法）とする）も用いられている。この手法では、1つの試料から骨材の含有量が異なる複数試料を作製し、蛍光X線により SiO_2 量とアルカリ量を測定した値を用いて外挿線を作製し、 SiO_2 量 = 22%（セメント中に含まれる SiO_2 量と同値）のときの値をもってコンクリート中のアルカリ総量を推定する。

この手法では、コンクリート中のアルカリ総量についてある程度の推測が可能である。しかし、比較的アルカリ総量の小さい 3.0kg/m^3 付近のコンクリートでは、外挿線の傾きが大きくなるため、その誤差が大きくなることが推察される。

本研究では、アルカリ総量 3.0kg/m^3 程度のより小さい領域においてコンクリート中のアルカリ総量を的確に把握することを目的としている。このため、測定手法としては試料中のアルカリ量を直接測定できる酸溶解を選択した。その上で適切な試験条件を選定し、骨材からの溶解アルカリ量の影響を補正した、新しいアルカリ総量測定手法を開発した。以下にその詳細を記述する。

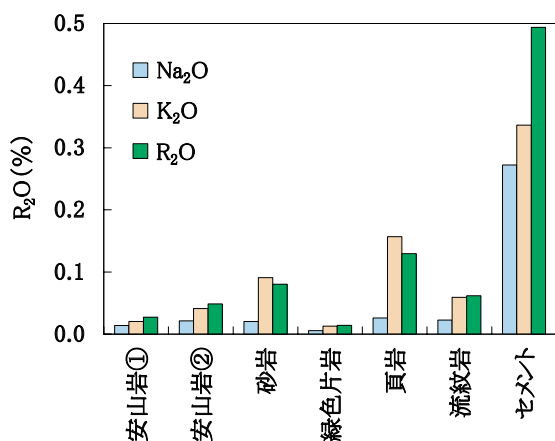


図1 骨材からのアルカリ溶出量

3. 酸溶解によるアルカリ総量の測定手法

3.1 骨材からの溶解アルカリ量の影響

硬化コンクリートを酸溶解した場合のアルカリ総量算出では、ASRに関与しない骨材から溶解するアルカリ成分が大きな測定誤差となりうる。図1は、各種骨材を $105\mu\text{m}$ 以下に粉碎した試料 2g について、温度 30°C のギ酸200倍溶液 500ml で溶解した際の溶解アルカリ量を示したものである。例えば、頁岩からの溶解アルカリ量は、セメント中のアルカリ量の約 $1/4$ であり、コンクリート中のセメントと骨材の比がおよそ $1:4\sim 5$ であることを考慮すると、コンクリートに含まれるセメントと骨材からはほぼ同等のアルカリ量が溶解することになる。

以上から、硬化コンクリート中のアルカリ総量を的確に求めるには、骨材から溶解するアルカリ量を出来る限り小さくし、かつその量を把握する必要があることがわかった。

3.2 酸溶解試験の試験条件選定

前節の考え方から、酸溶解試験に求められる条件としては、以下の3項目が挙げられる。

- (1) セメントペーストを十分に溶解する
- (2) 骨材からの溶解アルカリ量を小さくする
- (3) 試験の再現性がよい

これらの条件をできる限り満たすように、酸溶解による方法の試験条件を設定した。

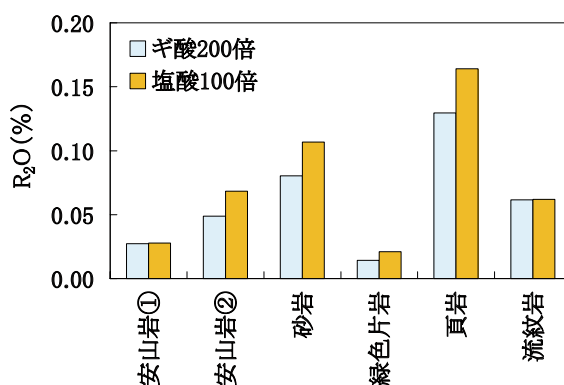


図2 ギ酸および塩酸による各種骨材からの溶解アルカリ量

表1 酸溶解試験の試験条件

実験項目	決定条件
酸の種類	ギ酸
酸の濃度	200倍
試料と溶液の固液比	$2\text{g}:500\text{ml}$
試料の粒度	$105\mu\text{m}$ 以下
攪拌時間	40分
攪拌温度	30°C

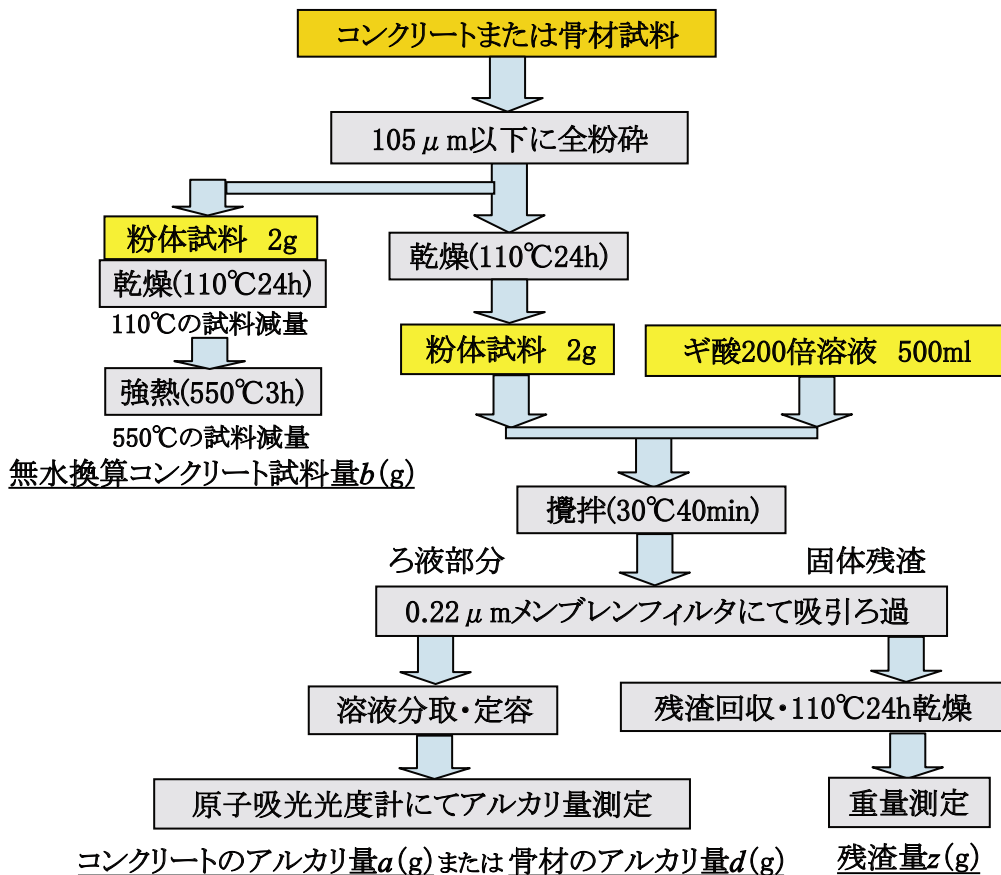


図3 硬化コンクリート中のアルカリ量測定フロー

試験条件による検討結果の一例として、酸の種類として強酸である塩酸100倍溶液と、弱酸であるギ酸200倍溶液を用い、各種骨材を粉碎した試料を溶解した際の溶解アルカリ量を測定した結果を図2に示す。いずれの骨材でも、ギ酸200倍溶液が塩酸100倍溶液と比べて、骨材からの溶解アルカリ量が小さい。以上から、酸溶解試験に用いる酸として、ギ酸200倍溶液を選定した。他の実験条件についても各々検証試験を行って条件を決定した。検証試験を実施した項目および決定した条件を表1に示す。

3.3 酸溶解によるアルカリ量測定手順

前節により決定した試験条件に基づき作成した、ギ酸溶解による硬化コンクリート中のアルカリ量測定フローを図3に示す。酸溶解試験の測定手順は以下の通りである。

①コンクリート試料を105 μ m以下に全粉碎し110 $^{\circ}$ Cで乾燥させた試料2gを、ギ酸200倍溶液500mlに入れ、30 $^{\circ}$ Cで40分間の攪拌により酸溶解を行い、吸引ろ過したろ液部分についてコンクリートのアルカリ量a(g)を測定する。吸引ろ過後の固体残渣については、その残渣量z(g)を測定する。また、コンクリート試料2gを別途110 $^{\circ}$ Cおよび550 $^{\circ}$ Cに加熱し、試料減量を測定することにより、試料2g中に含まれる水分量を差し引いた、無水換算

コンクリート試料量(b)を計算する。

②使用した骨材試料を105 μ m以下に全粉碎し110 $^{\circ}$ Cで乾燥させた試料2gを、ギ酸200倍溶液500mlに入れ、30 $^{\circ}$ Cで40分間の攪拌により酸溶解を行い、吸引ろ過したろ液部分について骨材のアルカリ量(d)を測定する。

③コンクリート全体の溶解アルカリ量から、骨材の溶解アルカリ量を差し引いて、硬化コンクリート中のアルカリ総量を求める。

なお、骨材に石灰石が含まれている場合は、石灰石がギ酸に溶解し、ギ酸を消費するため、フローにおけるギ酸濃度を3倍(67倍希釈)にして、石灰石とセメントペーストを完全に溶解できるようにする必要がある。また、石灰石がギ酸に溶解して残渣による石灰石量の測定が出来ないため、骨材中の石灰石量を配合計画書の値を用いて補完するか、あるいは酸溶解前の試料を600 $^{\circ}$ C以上で加熱した際の減量値から石灰石量を求める必要がある。

3.4 アルカリ総量の計算

新設構造物の場合、あるいは既設構造物でもあらかじめコンクリートに使用されている骨材が入手可能な場合には、別途使用骨材を入手して酸溶解試験を行い、骨材からの溶解アルカリ量を測定することにより、精度のよいアルカリ総量の測定が可能となる。

特集：材料技術

前節①のコンクリートの溶解試験を行ったときの全体の溶解アルカリ量（アルカリ量 α とする）は次式により求められる。

$$\text{アルカリ量 } \alpha \text{ (kg/m}^3\text{)} = a \times \frac{1}{(b-z)} \times C \quad (1)$$

ここで、 a ：コンクリートのアルカリ量 (g)
 b ：無水換算コンクリート試料量 (g)
 $= 110^\circ\text{C}$ 乾燥試料量 - (550°C の試料減量 - 110°C の試料減量)
 z ：残渣量 (g)
 C ：単位セメント量 (kg/m^3)

$(b-z)$ は試料量から残渣量を引いた値、つまりコンクリート試料中のセメント含有量である。

同様に、前節②における使用した骨材の溶解アルカリ量（アルカリ量 β とする）は次式により求められる。

$$\text{アルカリ量 } \beta \text{ (kg/m}^3\text{)} = d \times \left(\frac{z}{b}\right) \times \frac{1}{(b-z)} \times C \quad (2)$$

ここで、 d ：骨材のアルカリ量 (g)
 z ：コンクリート溶解試験の残渣量 (g)
 (z/b) は試料中に骨材が含まれる割合であり、 $d \times (z/b)$ は試料中の骨材から溶出するアルカリ量を意味する。したがって硬化コンクリート中のアルカリ総量（アルカリ総量 A とする）は、アルカリ量 α とアルカリ量 β の差として、次式により求められる。

$$\begin{aligned} \text{アルカリ総量 } A \text{ (kg/m}^3\text{)} &= \text{アルカリ量 } \alpha - \text{アルカリ量 } \beta \\ &= \left\{ a - d \times \left(\frac{z}{b}\right) \right\} \times \frac{1}{(b-z)} \times C \end{aligned} \quad (3)$$

となる。

4. 測定精度の検証

4.1 モルタル供試体による検証

3章で述べた試験方法の精度を確認するために、アルカリ総量が既知 ($3.9\text{kg/m}^3 \sim 5.2\text{kg/m}^3$ の4種類) のモルタル供試体を $105\mu\text{m}$ 以下に粉砕し酸溶解試験を実施した。試験結果の一例を図4に示す。酸溶解試験により求めたアルカリ総量測定値は、作製供試体のアルカリ総量とおおよそ $\pm 0.1\text{kg/m}^3$ の誤差であり、高い精度で硬化コンクリート中のアルカリ総量が測定できることがわかった。

4.2 蛍光X線（外挿法）との比較

アルカリ総量が既知 ($2.7\text{kg/m}^3 \sim 3.5\text{kg/m}^3$ の3種類) のコンクリート供試体を用いて、本研究にて開発した酸溶解法と、従来の手法である蛍光X線（外挿法）の2種類の方法でアルカリ総量を測定した。

結果の例を図5および図6に示す。酸溶解による方法での測定結果では、すべての供試体において、算出した

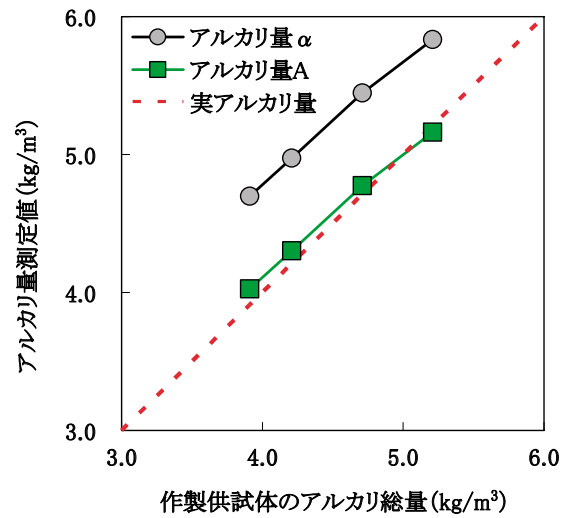


図4 モルタル供試体による酸溶解試験結果

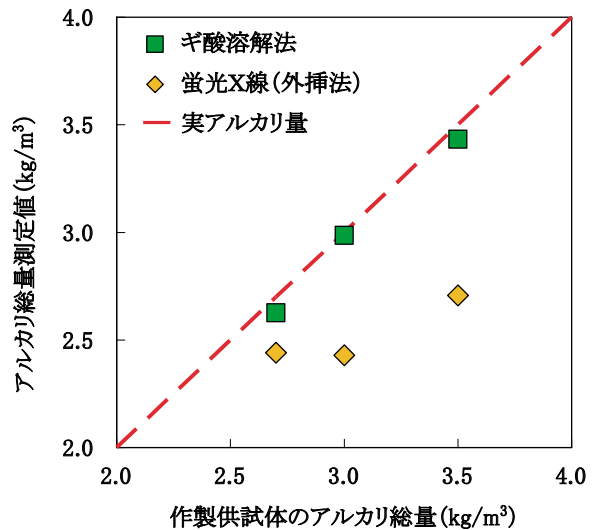


図5 ギ酸溶解法と蛍光X線（外挿法）との比較（使用骨材：安山岩②）

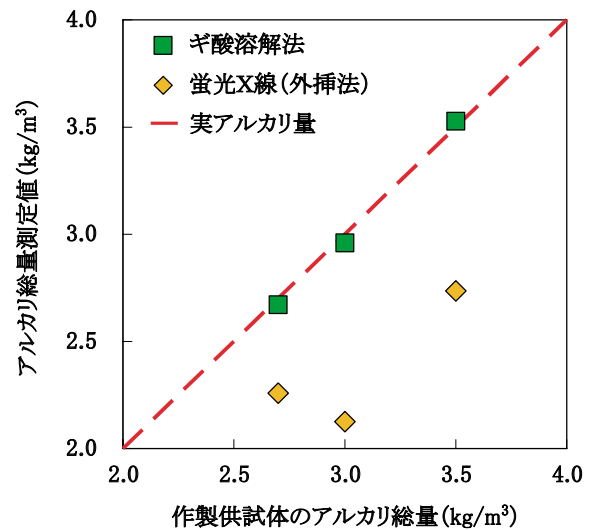


図6 ギ酸溶解法と蛍光X線（外挿法）との比較（使用骨材：川砂利①）

アルカリ総量Aが実アルカリ量の直線とほぼ一致している。これに対して、蛍光X線（外挿法）では、ほとんどの測定点で実アルカリ総量より低い値を示している。このことから、本研究で開発した酸溶解法は従来の方法である蛍光X線（外挿法）に比べて精度良く硬化コンクリート中のアルカリ総量を測定できることがわかった。

5. 実構造物への適用

5.1 新設コンクリート構造物への適用

酸溶解法を、新設コンクリート構造物中のアルカリ総量測定へ適用するため、コンクリート打設時に同時に採取した7種類のコンクリート供試体について、酸溶解法によるアルカリ総量の測定を実施した。酸溶解法による新設コンクリート供試体中のアルカリ総量の測定結果を図7に示す。A以外の供試体については、アルカリ総量の測定値がミルシートの平均値と近い値を示したことから、設計通りのアルカリ総量でコンクリートが作製されたことが示された。

なお、供試体Aは高炉セメントを使用しているため、本試験条件下では高炉セメント水和物が完全には溶解せず一部残存し、測定結果がセメントの実測値と比較して低くなっている。したがって、高炉セメントを使用したコンクリートに関しては、より高濃度の酸溶解条件を設定する等、上記に示したものと異なる試験条件の設定を必要とする。しかし、高炉セメントはASR抑制手法にも用いられる混合セメントであるため、JIS A 5308「レディーミクストコンクリート」にもアルカリ総量の規定がない。このことから、高炉セメントのアルカリ総量を求める必要性は少なく、本手法の適用を高炉セメントに関しては除外しても良いものと考えている。

以上の結果から、骨材が入手可能な場合の測定手法を実構造物に適用する方法を以下にまとめる。実構造物から採取したコンクリート供試体を用いて、3.3節で示した測定手順によりコンクリートと使用骨材の酸溶解試験

を実施し、3.4節で示した計算により、精度良くアルカリ総量を求められることが、4章および本節の各試験よりわかった。したがって、酸溶解試験により求めたアルカリ総量と、ミルシート等に記載されたセメントのアルカリ量平均値あるいは最大値、および配合から計算されるアルカリ総量とを比較することで、実構造物のアルカリ総量が適切な値であるかどうかの検証を行うことができる。

5.2 骨材が入手できない場合の測定手法

既設構造物のうちコンクリートに使用されている骨材が入手できない場合は、3.4節の式のうち、式(2)の骨材の溶解アルカリ量を酸溶解試験によって求めることができない。そのため、この場合には溶解アルカリ量と骨材の岩種や鉱物組成等との関係をデータベース化しておくことにより、未知試料中の骨材の岩種や鉱物組成等から溶解アルカリ量を推定することとした。そこで、データベース化の可能性を検討するため、各種骨材の岩種と鉱物組成及び、200倍希釈ギ酸による溶解アルカリ量との相関を検討した。

結果を図8に示す。溶解アルカリ量の傾向として、安山岩が小さく ($R_2O=0.024 \sim 0.049\%$ 平均0.033%)、砂岩・川砂利が大きい傾向 (砂岩 $R_2O=0.042 \sim 0.080\%$ 平均0.059%, 川砂利 $R_2O=0.056 \sim 0.082\%$ 平均0.072%) が認められた。この結果と、一般的な配合のコンクリート (単位骨材量約2000kg/m³) において、骨材溶解量0.01%の差がおよそ0.2kg/m³程度のアルカリ総量の誤差となることを考慮すると、およそ±0.4 kg/m³程度の誤差でアルカリ総量が推定可能であると考えられる。ただし、同じ岩種においても構成鉱物種によっては、溶解アルカリ量に大きな差が生じることも考えられるため、詳細には構成鉱物種にも着目する必要がある。ここで、溶解アルカリ量の差の多くがカリウム成分であることから、データベース化において問題となる成分はカリウム成分を多く含む比較的酸に弱い火山ガラスや雲母鉱物類 ($K(Mg,Fe)_3AlSi_3O_{10}(OH,F)_2$) などの鉱物であると考えられる。今後、骨材の岩種や鉱物組成等と溶解アルカリ量との相関の検証を行い、データベース化を進めていく予定である。

以上から、骨材が入手できない場合の測定手法を実構造物に適用する方法を以下に示す。実構造物から採取したコンクリート供試体を用いて、3.3節で示した測定手順によりコンクリートの酸溶解試験を実施し、(1)式によりコンクリート全体の溶解アルカリ量を求める。一方、図8で示したように使用骨材の岩種や鉱物組成等から骨材の溶解アルカリ量を推定する。コンクリート全体の溶解アルカリ量から骨材の溶解アルカリ量を差し引くことにより、コンクリートのアルカリ総量を算出する。骨材の岩種等を特定する上記手法を用いることにより、

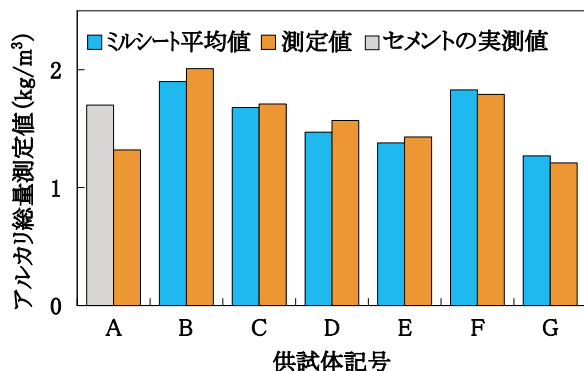


図7 新設コンクリート供試体中のアルカリ総量の測定結果

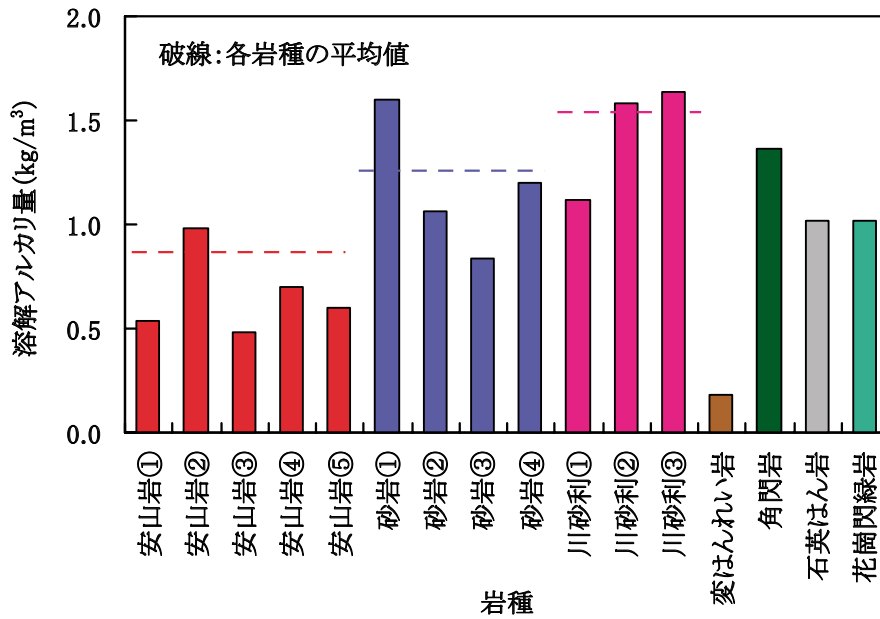


図8 ギ酸法における骨材のアルカリ溶解量
(単位骨材量 2000kg/m³として算出)

± 0.4kg/m³程度の誤差を含むもののおよそのアルカリ総量を推定できる。したがって、ここで得られたアルカリ総量を用いることで、実構造物のアルカリシリカ反応性についてより詳細な検討を行うことができると考えられる。

6. まとめ

本研究において得られた主な結果を以下にまとめる。

- (1) 骨材からの溶解アルカリ量を考慮した、ギ酸による酸溶解法を用いることで、アルカリ総量3.0kg/m³程度のより小さい領域において硬化コンクリート中のアルカリ総量を従来の手法より高精度に測定する手法を開発した。
- (2) 新設コンクリート構造物中のアルカリ総量をギ酸による酸溶解法を適用して測定することにより、設計通りのアルカリ総量でコンクリートが作製されたか否かの検証ができることがわかった。
- (3) 硬化コンクリート中のアルカリ総量における実態値の評価手法として、新設構造物など骨材を別途入手できるコンクリートについては、コンクリートと使

用骨材の酸溶解試験を実施することで精度良くアルカリ総量を求めることができる。

- (4) 硬化コンクリート中のアルカリ総量における実態値の評価手法として、既設構造物など使用骨材が入手困難なコンクリートにおいては、骨材の岩種や構成鉱物等からデータベースを用いて骨材の溶解アルカリ量を推定することにより、アルカリ総量が推定可能である。

文献

- 1) (社)日本コンクリート工学協会：作用機構を考慮したアルカリ骨材反応の抑制対策と診断研究委員会 報告書, 2008
- 2) 河合研至, 小林一輔：硬化コンクリート中のアルカリ量の推定に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, 9-1, pp.651-656, 1987
- 3) 河合研至, 小林一輔：セメント中の水溶性アルカリ量, 土木学会論文集, No.433/V-15, pp.35-39, 1991.8
- 4) 立松英信, 高田 潤：蛍光X線法によるアルカリ量・塩素量の推定, 土木学会第45回年次学術講演会, V-212 pp.450-451, 1990