

論文

[1059] 石灰石骨材を使用した硬化コンクリート中のセメント量推定方法

正会員 吉田 八郎 (秩父セメント 試験研修センター)

正会員○横山 滋 (秩父セメント 試験研修センター)

高野 豊 (秩父セメント 試験研修センター)

1. まえがき

従来、硬化コンクリートの配合推定には0.1Nの塩酸を使用して硬化コンクリートを溶解し、酸化カルシウム量と不溶残分との関係からセメント量と骨材量を求める方法¹⁾が一般的に用いられている。しかし、この方法は石灰石や貝殻が混入した海砂等のカルシウム分を多く含む骨材が使用されたコンクリートには、セメント水和物中のカルシウムと骨材中のカルシウムとを同時に溶解するため適用できない。

ここ数年、石灰石骨材の使用割合が急激に増加しており²⁾、石灰石骨材を用いた硬化コンクリートの配合推定方法を検討しておくことは、打設されたコンクリートの品質確認や構造物の耐久性診断等の観点から重要なことと思われる。

これまで、石灰石骨材を用いた硬化コンクリートのセメント量の推定方法として、石灰石中のカルシウムは溶かしにくく、セメント硬化体中のカルシウムを溶かしやすいグルコン酸ナトリウムを使用してコンクリートを溶解する方法³⁾⁴⁾、物理的分離とふっ化水素酸処理による化学分析および偏光顕微鏡による鉱物学的アプローチを用いた手法⁵⁾が提案されているが、筆者らはこれらと別の観点からコンクリートの分析方法を検討した結果、精度や所要時間などに関して実用的に満足できる一つの方法を見い出すことができた。

すなわち、本報告はコンクリートの分析にはマトリックス干渉が少ない誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP) を用い、セメント成分中で酸化カルシウムに次いで量が多く、変動の少ない酸可溶性シリカに着目し、これを指標として比較的容易に硬化コンクリート中のセメント量を推定する方法を提案するものである。

2. 分析方法の検討

コンクリート中のセメント量を推定するための指標となる成分は、セメント中で比較的含有量が多く変動の少ない成分を選ぶ必要があり、ここではカルシウムおよびシリカを指標とする場合について、ICPによる分析の可能性および試料の溶解方法を検討した。

(1) ICPによる分析方法の検討

コンクリート中には多様な元素が混在していることから、原子吸光などに比べてマトリックス干渉の影響が少ないICP使用による迅速分析の可能性を検討した。

コンクリートを酸類や塩類で分解した溶液はセメント成分元素であるCa、Si、Al、Feなどが主体となるものと考えられる。ICP分析における標準溶液は一般に塩酸酸性溶液が用いられることが多いことから、実験は0.05N~1.0Nの塩酸溶液に、Ca、SiがICPのマトリックス干渉が少ないとされる100mg/l以下となるようにそれぞれ調整したCaおよびSi溶液、またCa、Siを同量添加し、これらにAl 10mg/l、Fe 10mg/l および内標準としてY(イットリウム) 10mg/l を添加した共存溶液をそれぞれ作製し、これをICPにより分析してCa、Siの分析精度に関する

る基本的な検討を行なった。

図-1はカルシウムおよびシリカの分析精度について示したものである。この場合、測定波長は、Caに対しては317.933nm(第3波長) Siには251.611nm、Yには371.030nmを用いた。これによると、酸濃度による物理的干渉の影響が認められるが(図-1上)、Y内標準法を使用することにより物理干渉は補正でき、またカルシウムおよびシリカは共存する他の元素の化学干渉、分光干渉もほとんど認められず十分な精度で分析できることが解る。したがって、ICPによる分析はJIS分析などの複雑な操作を省略することができるので、コンクリートの迅速分析には適しているものと考えられる。

(2) 酸溶解条件の検討

石灰石骨材を用いたコンクリートの配合推定では、指標とする成分がセメントでは十分に溶解し、一方骨材では溶解しない酸又は塩を選ぶ必要がある。

ここでは、カルシウムを指標とする場合に塩酸、酢酸、グルコン酸ナトリウム、酒石酸ナトリウムおよびクエン酸ナトリウムを、またシリカを指標とする場合には塩酸、酢酸、およびギ酸について、その溶解性能を検討した。なお、これら試薬はすべて純薬特級を用いた。使用した材料は表-1に示すとおりであり、シリカを指標とする場合には、代表的な反応性鉱物を含む骨材4種についても検討した。

セメントペーストおよび骨材はあらかじめ乾燥し、105 μm 以下に粉砕して試験に供した。

溶解は、試料(セメント; 0.3g、骨材; 1.0g、セメントペースト; 0.5g)を250mlの所定溶液に入れ、マグネットスターラ上で所定時間処理し、JIS P 3801に規定する5種Cろ紙を用いてろ過した。

表-1. 使用材料の化学成分

	ig. loss		化学成分 (%)					備 考
	600 μ	1000 μ	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	
セメント	-	0.6	64.6	21.8	5.2	3.1	1.5	弊社普通セメント
セメントペースト	9.1	10.2	58.2	19.7	4.7	2.8	1.3	W/C 30%
標準砂	0.4	0.5	0.3	93.2	3.4	0.6	0.0	豊浦
硬質砂岩	1.7	9.0	10.7	55.4	13.4	4.6	2.0	埼玉県、両神産
礫岩	1.2	2.6	4.3	63.5	17.0	3.8	1.6	埼玉県、金沢産
粘板岩	1.1	0.5	3.1	72.4	12.0	4.0	1.2	栃木県産、再結晶化微小石英80%
安山岩	0.7	1.0	7.9	57.1	16.3	8.8	4.1	山形県産、輝石安山岩(火山灰40%)
珪化粘板岩	1.2	5.0	4.5	83.6	3.5	1.5	0.6	広島県産、微小石英 80%
黒曜石	5.0	5.4	0.9	71.6	12.9	1.0	0.0	蒙古産、主成分は火山ガラス
石灰石	0.2	42.3	54.8	0.8	0.3	0.1	0.7	埼玉県、叶山産
苦灰石灰石	1.1	41.0	46.1	7.5	0.5	0.5	4.2	栃木県、葛生産

分析はICPにより行ない、ろ液は純水を加えて500mlに定容後10ml分取し、これに0.1Nの塩酸を加えて100mlに定容した。また内標準としてイットリウムを10mg/lとなるように加えた。

表-2はセメントおよび石灰石の溶解液中のカルシウム量を示したものである。これによ

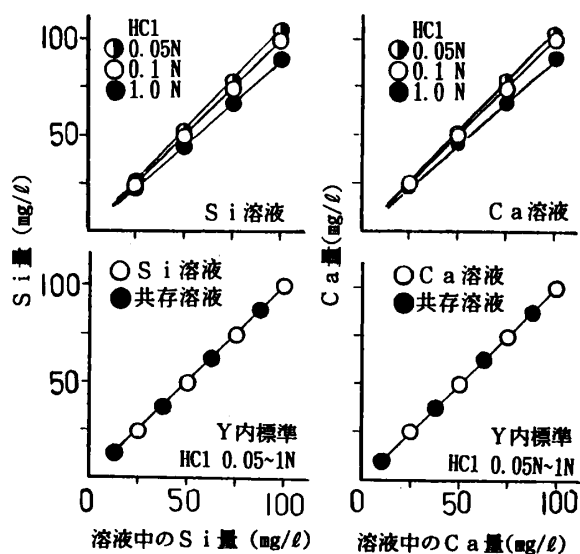


図-1. ICPによる分析におよぼす酸濃度および共存元素の影響

ば、セメントおよび石灰石中のカルシウム分を分離して溶解するには、塩類による選択溶解が適当であり、中でもグルコン酸ナトリウムを使用し、55℃で処理した場合が最も良好であることがわかる。

表-2. 各種溶液分解によるCaO量 (%)

酸の種類	塩酸 1%		酢酸 1%	グルコン酸ナ トリウム15%		酒石酸ナ トリウム10%		クエン酸ナ トリウム10%	
温度(℃)	25	55	25	25	55	25	55	25	55
セメント	64.6	64.6	63.4	60.1	61.7	57.4	58.8	58.4	59.1
石灰石	54.8	54.8	54.6	3.5	2.1	2.6	2.5	10.5	9.5
苦灰石灰石	46.1	46.1	45.9	4.2	2.3	2.8	3.0	11.2	10.4

しかし、この場合でもセメント中

のCaOを95%程度しか溶解せず、石灰石中のCaOは2%程度溶解しており、カルシウムを指標としてセメント量を推定する場合にはかなりの誤差が生ずるものと考えられる。

表-3はセメント、セメントペーストおよび各種骨材の溶解液中のシリカ量を示したものである。これによれば、塩酸は1%(約0.1N)でも20分間処理でセメントのシリカ分は完全に溶解するが、同時に不安定シリカ鉱物を有する粘板岩、安山岩中のシリカ分を0.5%以上溶解する。一方、0.5%の薄い塩酸では酸の量が不足でありセメントおよびセメントペーストを完全に溶解することはできない。

酢酸は塩酸に比べて軟らかく、骨材はほとんど溶解しないが、セメントおよびセメントペーストでは最も良好な2%溶液でもシリカ分の95%程度しか溶解せず、溶解速度が遅い割には45分で溶解シリカのポリマー化傾向が見られるなど分解酸としては不安定なものと考えられる。

図-2はぎ酸による分解結果を示したものである。表-3および図-2によれば、0.5%(約0.1N)~2%(約0.5N)の溶液を用いて30分処理した場合にセメントおよびセメントペースト中のシリカ分を99%溶解し、骨材中のシリカ分は酢酸と同様ほとんど溶解しない。また、処理時間も30~60分の間は安定した値が得られており、これはぎ酸が塩酸より弱酸であることから比較的骨材に対する侵食性が少なく、またpHが2程度と溶解シリカが最もポリマー化しにくい領域である為と考えられる⁶⁾。しかし、濃度が2%以上、処理時間が60分以上となると、粘板岩、安山岩中のシリカ分の溶解度も上昇する傾向が認められる。

このことから、セメント量の推定には0.5%ぎ酸を用いた40分の処理が最も安定していると判断される。

表-3. 酸分解によるSiO₂量 (%)

酸の種類	塩酸		酢酸							ぎ酸							
酸濃度(%)	0.5	1.0	1.0		2.0			4.0	0.25		0.5				1.0		2.0
処理時間(分)	20		30	45	20	30	45	30	30	45	20	30	45	60	20	30	30
セメント	19.1	21.8	19.2	19.2	19.3	21.0	18.7	19.9	21.4	21.5	21.6	21.7	21.8	21.9	21.9	21.7	21.8
セメントペースト	16.2	19.7	16.2	16.5	16.4	18.7	18.0	17.8	16.8	17.2	18.7	19.5	19.6	19.5	19.6	19.7	19.8
標準砂	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
硬質砂岩	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1
礫岩	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1
粘板岩	0.3	0.5	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.4
安山岩	0.3	0.7	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.4
珪化粘板岩	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1
黒曜石	0.1	0.2	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1
石灰石	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
苦灰石灰石	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1

3. セメント量の推定に及ぼす影響因子の検討

ぎ酸0.5%-40分処理によりコンクリート中のセメント量を推定する場合に、影響を与えると

考えられる要因について検討を行なった。

図-3はすべての骨材に石灰石が使用された場合、コンクリート中のカルシウム量はかなり多くなることから、ぎ酸0.5%溶液の使用で酸濃度が十分足りるかどうかを検討したものである。この場合、所定量で混合した石灰石および標準砂にあらかじめ粉碎したセメントペーストを20% 加え、シリカおよびカルシウムの回収率を検討したものである。これによれば、カルシウム量およびシリカ量とも理論値とほぼ一致しており、分解溶液中の酸濃度は十分であると言える。

図-4はセメント水和物の溶解性に及ぼす材令の影響を調べたもので、水セメント比30%のセメントペーストをスチロールビンに密封して所定材令まで20℃にて養生したもの分析結果である。これによれば、材令1年までの範囲ではぎ酸0.5%-40分処理で問題なく溶解できる。

図-5は反応性鉱物を含む骨材を使用し、アルカリ骨材反応の有無がセメント量の推定に影響を与えるかどうかを検討したものである。この場合、水セメント比50%、セメント砂比1:2のモルタルを使用し、材令3月まで20℃および40℃で養生した試料を用いた。なお、使用セメントの R_{2O} は0.67%であり、40℃にて養生したものはセメントの R_{2O} 量をNaOHで1.2%に調整し、砂は0.15~0.3mmの物を使用した。これによると20℃にて養生したモルタルは、反応性骨材を使用しても、セメントの回収率にほとんど影響は見られないが、40℃にて養生したモルタルについては概して反応性の高い骨材ほどシリカの回収量は多くなり、その結果セメント換算量も理論値より多くなる傾向にある。これは、アルカリシリカ反応によって生じたアルカリシリカゲルを酸が分解しているためと考えられ、本方法はアルカリ骨材反応を生じているコンクリートへの適用は困難と考えられる。

4. コンクリート供試体による配合推定

(1) 試験条件と方法

石灰石骨材は粗骨材や細骨材として使用され、一般的には他の骨材と混合して使用される場合が多いものと思われる。ここでは、実際の使用状況を考慮し、表-1に示す硬質砂岩、礫岩、石灰石および純度の低い石灰石としてドロマイト質石灰石を用いて表-4に示す骨材の組み合わせによるコン

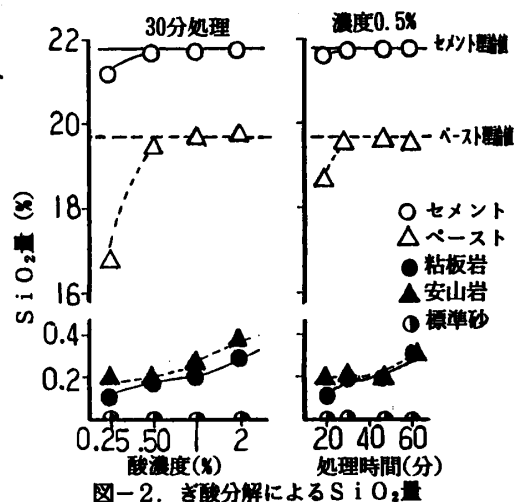


図-2. ぎ酸分解によるSiO₂量

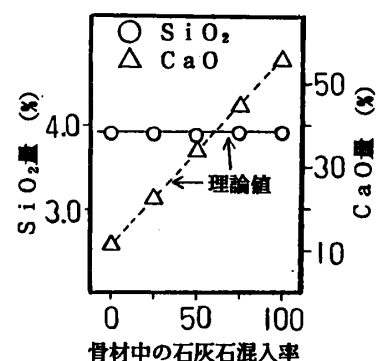


図-3. 石灰石骨材の使用割合の影響

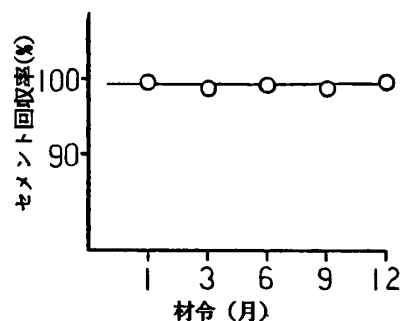


図-4. セメント硬化体の材令の影響

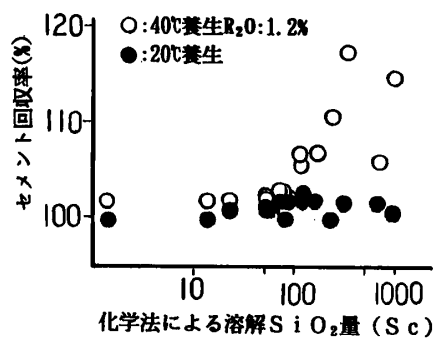


図-5. アルカリ骨材反応の有無による影響

表-4. 骨材の組み合わせ

クリート供試体を作製した。使用した骨材の物理的性質および分析結果を表-5に示す。また、セメントは表-1に示す

粗骨材	細骨材
硬質砂岩	礫岩砕砂
硬質砂岩	石灰砕砂
硬質砂岩	苦灰石灰砕砂
石灰砕石	石灰砕砂
石灰砕石	礫岩砕砂

普通ポルトランドセメントを使用し、コンクリートは表-6に示す5種類の配合とした。

コンクリート供試体は、1 兎のポリエチレンビンにコンクリートが1 兎となるようにあらかじめ計量したセメント、骨材、水を入れて練り混ぜ、そのまま密封して材令28日まで20℃恒温室にて養生した。

養生後、コンクリート供試体をポリエチレンビンから取り出し、2日間20℃水中に浸せきした後水中重量および表乾重量を測定し、2日間105℃にて乾燥して絶乾重量を測定、105 μm 以下に縮分・粉砕した。次ぎに粉砕試料より1gを分取し、石灰石が熱により分解しないよう600℃でig.lossを測定する一方¹⁾、他の1gを濃度0.5%の硝酸溶液250ml 中に入れ、マグネットスターラ上で40分間処理した後ろ過し、ろ液中のシリカ分を前記2. (2)と同様にICPにより分析した。

絶乾時のコンクリート中の各材料の重量割合は次式により求めた。

$$X + Y + Z = 100$$

$$a = \alpha * Y / 100 + Z$$

$$b = \beta * X / 100 + \gamma * Y / 100$$

上記計算結果よりコンクリート中の各材料の単位量は次式で求めることができる。

$$\text{単位セメント量 (kg/m}^3\text{)} = X * W / (100 + \rho_1)$$

$$\text{単位骨材量 (kg/m}^3\text{)} = Y * W * (1 + \rho_2 / 100) / (100 + \rho_1)$$

$$\text{単位水量 (kg/m}^3\text{)} = W * (Z + \rho_1 - \rho_2 * Y / 100) / (100 + \rho_1)$$

(2) 試験結果と考察

図-6は理論セメント量と推定セメント量との関係を示したものである。なお、この場合の理論セメント量は、各供試体の実測単位容積質量と加えた材料の重量比率より計算で求めたものである。

これによれば、理論セメント量と推定セメント量との間には高度の相関関係が認められ、使用した骨材中の石灰石量に係わらず、推定セメント量は理論セメント量に対して±15kg/m³の範囲に入っていることがわかる。したがって、本方法は貝殻等カルシウム分を含有する骨材が使用されたコンクリートのセメント量の推定にも使用できるものと考えられる。

表-5. 使用骨材

種類	最大寸法 (mm)	比重	吸水率 (%)	g. loss(%)		SiO ₂ * (%)
				600℃	1000℃	
硬質砂岩	20	2.70	0.59	1.7	9.0	0.1
石灰砕石	20	2.70	0.32	0.2	43.3	0.0
礫岩砕砂	5	2.62	1.12	1.2	2.6	0.1
石灰砕砂	5	2.62	1.05	0.3	43.3	0.0
苦灰砕砂	5	2.60	2.27	1.1	41.0	0.0

* 硝酸0.5%-40分処理による溶解度

表-6. コンクリートの配合

セメント量(kg/m ³)	W/C (%)	s/a (%)
250	65	48
300	55	46
350	50	45
400	45	44
450	40	43

セメント量 (%)	; X
骨材量 (%)	; Y
結合水 (%)	; Z
表乾時の単位容重(kg/m ³)	; W
骨材の600℃ig.loss(%)	; α
セメントのSiO ₂ (%)	; β
骨材のSiO ₂ (%)	; γ
試料のig.loss (%)	; a
試料のSiO ₂ (%)	; b
コンクリートの吸水率(%)	; ρ ₁
骨材の吸水率 (%)	; ρ ₂

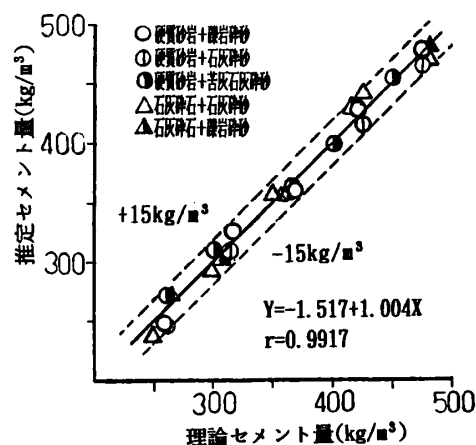


図-6. 推定セメント量

この場合、セメントおよび骨材の溶解シリカ量、骨材の吸水量の値は、表-5に示す値を使用した。配合推定を行なう場合、実際に使用された材料が入手できないことも考えられる。表-7は市販15銘柄の普通ポルトランドセメントのシリカ量を調べた結果を示したものであり、これに

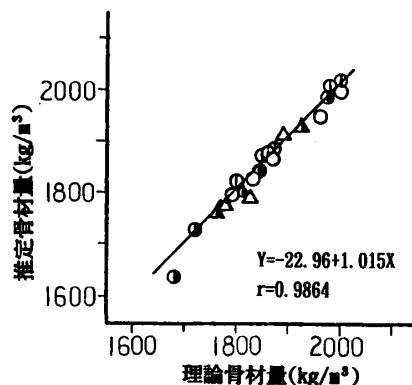


図-7. 推定骨材量

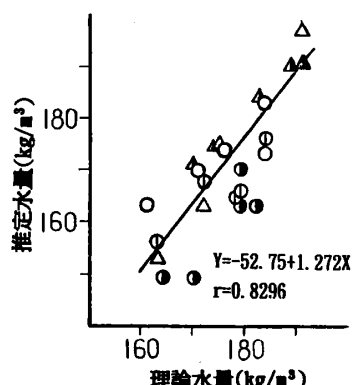


図-8. 推定水量

よればセメントのシリカ量は20.9%~22.2%の範囲にあり、平均21.5%となっている。また、表-3および表-5によれば骨材中のざ酸で溶解される平均シリカ量は0.1%、600℃ ig. lossは1%であり、骨材の吸水率として平均的な値である1.8%を採用して⁷⁾、これらの値を使用しセメント量を推定すると、±15kg/m³以内の精度で推定できる確率は85%程度となるが、これらの値を利用しても概略のセメント量を知ることができる。

図-7および8は上記計算式より求めた単位骨材量および単位水量について示したものである。本法により配合を推定すると、単位水量の推定誤差は大きい。骨材量は比較的良好な整合性が得られるものと考えられる。

表-7. 市販セメントのSiO₂量

銘柄	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	平均
SiO ₂ (%)	21.8	21.5	21.4	22.2	21.7	20.9	21.8	22.0	21.2	21.4	21.5	21.6	21.7	21.1	21.2	21.5

5. まとめ

石灰石骨材を使用した硬化コンクリートのセメント量の推定方法について検討した結果、セメント中の酸可溶性シリカを指標として、コンクリートをざ酸溶解し、そのろ液のシリカ分をICP分析することにより、±15kg/m³の誤差でセメント量を推定できることが判った。

この方法は、アルカリ骨材反応を起こしたコンクリートには適用できないが、石灰石骨材の使用割合に係わらず適用できるので、コンクリートの品質確認等に広く役立つものと思われる。

今後更に①長期材令のコンクリート、②各種セメントおよび混合材使用コンクリート、③中性化したコンクリート等についても本方法の適用性を検討する予定である。

参考文献

- 1) セメント協会コンクリート専門委員会報告F-18「硬化コンクリートの配合推定に関する共同試験結果」およびF-23「同(その2)」
- 2) 田代 淳 他; 石灰石の実情と骨材特性、月刊生コンクリート、1988、No.4、pp20~30
- 3) 笠井 芳夫 他; グルコン酸ナトリウムによるセメント量判定方法の検討、セメント技術年報、1986、pp214~217
- 4) 同; 硬化コンクリート中のセメント量試験方法(その1)および(その2)、日本建築学会大会講演梗概集(九州)、1989、pp141~144
- 5) 小林 一輔 他; 硬化コンクリート中のセメント量の推定方法(1)、生産研究、1987、Vol.39、No.9、pp394~396 および同(2)、1987、Vol.39、No.10、pp421~423
- 6) 後藤 克己; 水中ケイ酸の状態に関する研究(第1報)、日本化学雑誌、1955、Vol.76、No.7、pp729~733
- 7) セメント協会コンクリート専門委員会報告F-31「粗骨材の品質がコンクリートの諸性質におよぼす影響」およびF-32「細骨材の品質がコンクリートの諸性質におよぼす影響」