

論文 アルカリ骨材反応抑制処理方法に関する研究

上沢聡史*¹・三上貴正*²・坂井映二*³

要旨：アルカリ骨材反応はコンクリートの耐久性を低下させる要因の一つであるが、十分に効果的な膨張抑制方法はいまだ確立されていない。本研究は、膨張を支配する「反応性鉱物－水分－アルカリ量」の3因子のいずれかに影響を与えるH₂O₂、AAS、NaNO₂、Na₂SiO₃を膨張抑制物質として選定し、これらを単独、もしくは組み合わせて反応性骨材を含むモルタルを処理し、その効果を比較検討したものである。H₂O₂、AASを単独で作用させたもの、ならびに、H₂O₂とNaNO₂、AASとNaNO₂をそれぞれ同時に作用させたものは促進養生で1年間膨張を示さず、これらの方法でAARによる異常膨張を抑制できる可能性を示した。

キーワード：アルカリ骨材反応、膨張抑制、併用処理、H₂O₂、AAS、Na₂SiO₃、NaNO₂

1. 序論

アルカリ骨材反応（以下AAR）による膨張は、コンクリートの耐久性を低下させる要因の一つとなっており、膨張抑制方法の確立が必要とされている。AARの膨張抑制方法としては反応性骨材を使用しないことが第一である。しかし、骨材資源の枯渇問題はますます深刻となっており、今後、反応性の高い骨材を使わざるを得ない状況に追い込まれていくだろうと考えられる。

既往の研究において、反応性骨材を含むコンクリートのAARによる異常膨張の抑制を目的として、低アルカリセメント、ポゾランの使用、あるいは、ポリマー、化学系混和剤の使用といった方法が報告されている。

本研究は、AAR抑制の第一段階としてまず膨張の抑制を目的とする。膨張抑制の基本方針としては、化学反応によってアルカリシカゲルが生成され、そのゲルが細孔溶液を吸収して膨張するといったメカニズムを考慮して、AARの化学反応過程、吸水膨張過程のいずれかに影響を与えるであろうと考えられるH₂O₂、防水剤、防錆剤を対象とし、これらで処理した反応性骨材を含むモルタルの長さ変化を測定することにより、これらの膨張抑制効果を比較検討したものである。

2. 実験概要

反応性骨材を用いたモルタルの膨張を確認し、各種反応抑制処理による膨張抑制効果を比較検討するため、モルタルによる以下の実験を行った。

2. 1 供試体

2. 1. 1 使用材料

使用材料を表1に示す。セメントは全アルカリ量0.61%の普通ポルトランドセメント、非反応性骨材は、最大粒径2.5mmの山砂（千葉県産）を使用した。反応性骨材は、非結晶含水シリカを主成分とするカール（硫黄島産）、潜晶質石英や玉髄質石英からなるチャート（愛知県産）、波動消光する石英の結晶を含むケイ砂（愛知県産）の3種類を用いた。反応性骨材は反応の条件を均等にするため、いずれも表2に示す粒度分布に調整した。

*1 東京工業大学大学院 情報理工学研究科情報環境学専攻（正会員）

*2 東京工業大学助教授 大学院情報理工学研究科情報環境学専攻、工博（正会員）

*3 東京工業大学助手 工学部建築学科、工修（正会員）

2. 1. 2 供試モルタルの調合の設定

AARの反応性は骨材の表面積に影響を受けるが、重量法では使用骨材の比重の相違により反応の条件に差異が生じるため、容積調合により表3に示す基本調合1種を設定した。W/Cは、既往の研究結果[1]を参考に、膨張が最大となる40%とした。反応性骨材には最も膨張率の大きくなる混入率(40%)が存在することから、既往の研究結果より反応性骨材混入率を骨材5%、チャート80%、ケイ砂50%に設定した。また、反応を促進させるため、NaOHを練り混ぜ水に添加し、アルカリ総量をNa₂Oeqでセメント量の1.2%となるように調整した。

2. 1. 3 処理方法の設定

AARによる膨張は、[反応性鉱物の存在] - [十分な水分] - [限度値以上のアルカリ濃度] という3因子の量、特性、あるいはこれらの相互関係に支配されている。したがって膨張抑制処理の基本方針として、これらのうちいずれかの成立を阻止すればAARによる異常膨張を抑えることができると考え、強い酸化力で反応性鉱物を化学的に安定な状態に変えるH₂O₂[2]、外部から水分の浸入を遮断するAAS(アルキルアルコキシラン: C₆H₁₃Si(OCH₃)₃(防水剤))[3]・Na₂SiO₃(防水剤)、および細孔溶液のphに影響を与えるNaNO₂(防錆剤)[4]を反応抑制物質として設定し、これらを単独、および組み合わせて骨材もしくはモルタルに作用させ、表4に示す19種の処理方法を設定した。なお、[混練]は添加する薬剤それぞれについてセメント重量の1%を練り混ぜ水に混入したもの、[骨材処理]は骨材を1% - H₂O₂水溶液に1日浸漬させたもの、[表面塗布]は脱型直後に供試体表面に薬剤を数回塗布したものとした。

2. 1. 4 供試体

供試体は4×4×16cmの角柱状で、各処理につき3体ずつ作製、打設後1日で脱型し、基長を測定した。測定後、反応を促進させるため40℃ - 100%RHで所定材令まで養生した。

表1 使用材料

セメント	普通ポルトランドセメント		比重		全アルカリ %
	比重	吸水率 %	Sc m mol/l	Rc m mol/l	0.61
山砂	2.61	2.51	8.0	57	0.138
骨材	1.84	18.07	1660.0	260	6.385
チャート	2.55	0.77	116.0	58	2.000
ケイ砂	2.58	0.99	11.7	27	0.433

Sc、Rcは JIS A 5308 (化学法) による

表2 反応性骨材の粒度分布

ふるいの呼び寸法		質量
通過	残留	百分率
4.75 mm	2.36 mm	10%
2.36 mm	1.18 mm	25%
1.18 mm	600 μm	25%
600 μm	300 μm	25%
300 μm	150 μm	15%

表3 モルタルの基本調合

水セメント比 %	アルカリ %	単位体積 1/m ³		
		水	セメント	細骨材
40	1.2	253	200	547

表4 処理方法

処理名	記号
無処理	0
H ₂ O ₂ 混練	H1
H ₂ O ₂ 骨材処理	H2
AAS混練	A1
AAS表面塗布	A2
Na ₂ SiO ₃ 混練	C1
Na ₂ SiO ₃ 表面塗布	C2
NaNO ₂ 混練	N1
[H ₂ O ₂ + NaNO ₂]混練	H1+N1
[H ₂ O ₂ + AAS]混練	H1+A1
[H ₂ O ₂ + Na ₂ SiO ₃]混練	H1+C1
[AAS + NaNO ₂]混練	A1+N1
[AAS + Na ₂ SiO ₃]混練	A1+C1
[Na ₂ SiO ₃ + NaNO ₂]混練	C1+N1
[H ₂ O ₂ + AAS + NaNO ₂]混練	H1+A1+N1
[H ₂ O ₂ + Na ₂ SiO ₃ + NaNO ₂]混練	H1+C1+N1
[H ₂ O ₂ + AAS + Na ₂ SiO ₃]混練	H1+A1+C1
[AAS + Na ₂ SiO ₃ + NaNO ₂]混練	A1+C1+N1
[H ₂ O ₂ + AAS + Na ₂ SiO ₃ + NaNO ₂]混練	H1+A1+C1+N1

2. 2 測定項目・方法

AARによるモルタルの性状変化の測定項目として供試体の長さ変化を測定した。長さはダイヤルゲージ法（JIS A 1129：精度 $0.5\mu\text{m}$ ）により測定し、膨張率を計算した。測定材令は脱型直後および2、4、8、16週ならびに、長期材令による膨張抑制効果を確認するため1年とした。

3. 実験結果および考察

3. 1 無処理供試体の膨張率の経時変化

に関する考察

図1に無処理供試体の膨張率の経時変化を示す。

無処理供試体は、いずれの反応性骨材に関しても脱型直後から急激に膨張を始め、チャート、ケイ砂は材令4週で、ホパールでは材令2週ですでにモルタル法（JIS A 5308：付属書8）で有害とされている膨張率 0.05% 以上の膨張を示した。その後、いずれの骨材に関

しても材令の経過に伴い膨張率の増加は緩やかになったものの、材令16週を過ぎても膨張を続けた。ともに石英が主成分のチャートとケイ砂は同程度の膨張を示したが、ホパールは、材令1年における膨張率がチャートの約2.8倍、ケイ砂の約1.6倍と、ひときわ激しく膨張した。一般に、AARによる膨張は、骨材中の鉱物粒子の結晶度が悪いものほどアルカリ反応性が高く、含有率の高いものほど反応速度が速くなる特徴がある。ホパールの主成分は非結晶ゆえ、他の2種より激しく膨張したものと考えられる。

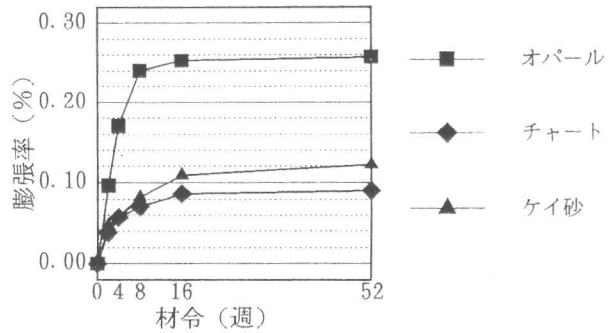


図1 無処理供試体の膨張率の経時変化

3. 2 H₂O₂処理供試体の膨張率の経時変化に関する考察

図2にH₂O₂処理供試体の膨張率の経時変化を示す。

H1、H2ともに材令初期にはある程度の膨張をみせるが、無処理と比べるとその膨張率は著しく低く、材令8週以降膨張はほぼ止まり、H₂O₂処理には十分な膨張抑制効果があるといえる。H₂O₂は強い酸化力を持ち、容易に酸素を放出する。H₂O₂が反応性骨材に接触すると、この性質により骨材表面の反応性の高いSi₂O₃が酸化され、化学的に安定なSiO₂に変化し、反応性を低下させてアルカリシールの発生を抑制していると考えられる。

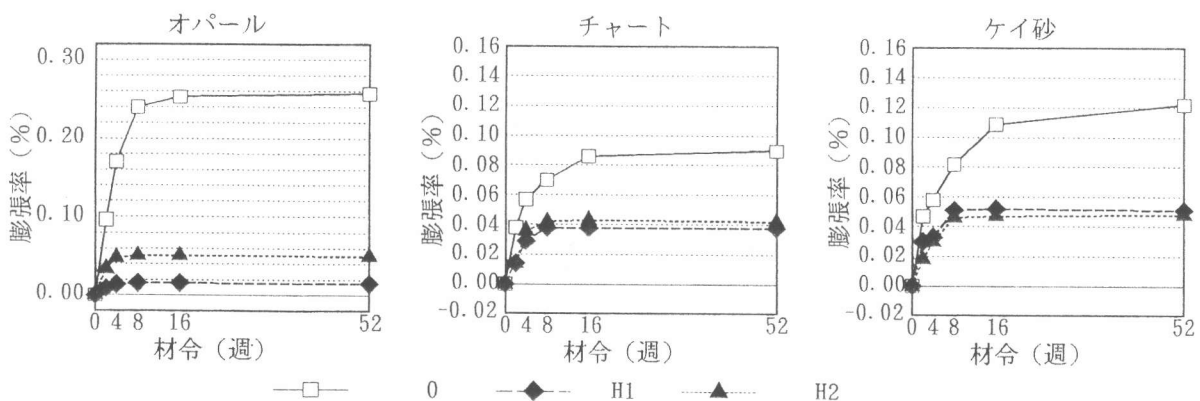


図2 H₂O₂処理供試体の膨張率の経時変化

3. 3 AAS処理供試体の膨張率の経時変化に関する考察

図3にAAS処理供試体の膨張率の経時変化を示す。

A1、A2とも H_2O_2 処理と同様、材令初期にはある程度膨張するが、その膨張率は低く、材令8週を過ぎると膨張はほぼ止まっており、十分な膨張抑制効果がみられた。AASをモルタルに添加すると、セメントの水和過程で生じる水酸化カルシウムと反応し、疎水性を持つシリカ結合を有するアルキルシリルを生成しモルタル組織に撥水性を付与できる。このような機構によって膨張を抑制したと考えられる。また、AASをモルタルの練り混ぜ時に添加すると、気泡を連行する作用を有し、これによって形成された細孔が、膨張圧力を緩和することによっても膨張を抑制したと考えられる。

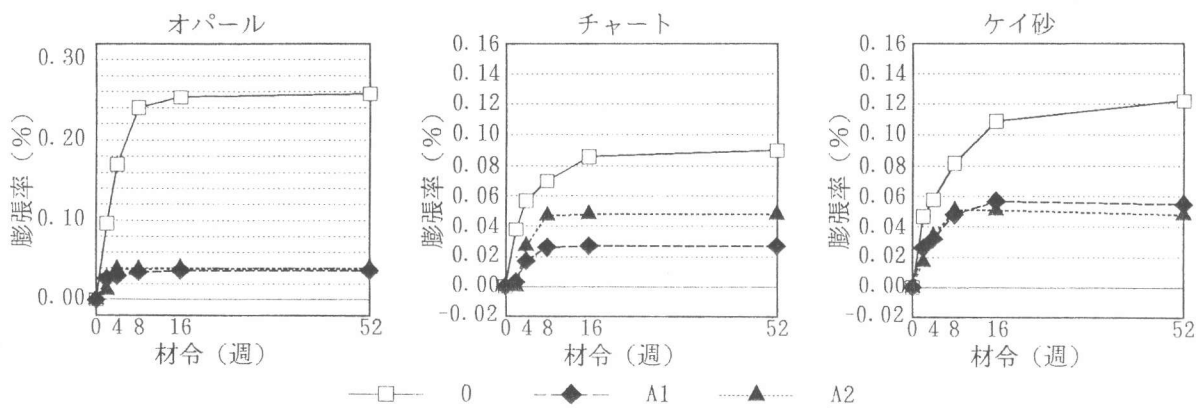


図3 AAS処理供試体の膨張率の経時変化

3. 4 Na_2SiO_3 、 $NaNO_2$ 処理供試体の膨張率の経時変化に関する考察

図4に Na_2SiO_3 処理供試体と $NaNO_2$ 処理供試体の膨張率の経時変化を示す。

C2は、チャートでは十分な効果があり、opal、ケイ砂でもある程度の効果を示しており、 H_2O_2 処理やAAS処理にはおよばないもののC2には膨張抑制効果があるといえる。C1は、opalでは無処理供試体以上の膨張を示し、チャート、ケイ砂では無処理より膨張は抑えられていたが、その効果は不十分であった。 Na_2SiO_3 は水酸化カルシウムと反応し珪酸カルシウムを生成して防水性を付与できるが、その能力は十分でなく期待した効果は得られなかった。また、N1は、ケイ砂ではある程度の効果はみられるが、opalでは無処理以上に膨張しており、C1、N1には十分な膨張抑制効果があるとはいえない。これは、 Na_2SiO_3 、 $NaNO_2$ には、反応を促進させるアルカリ分が含まれているためと考えられる。

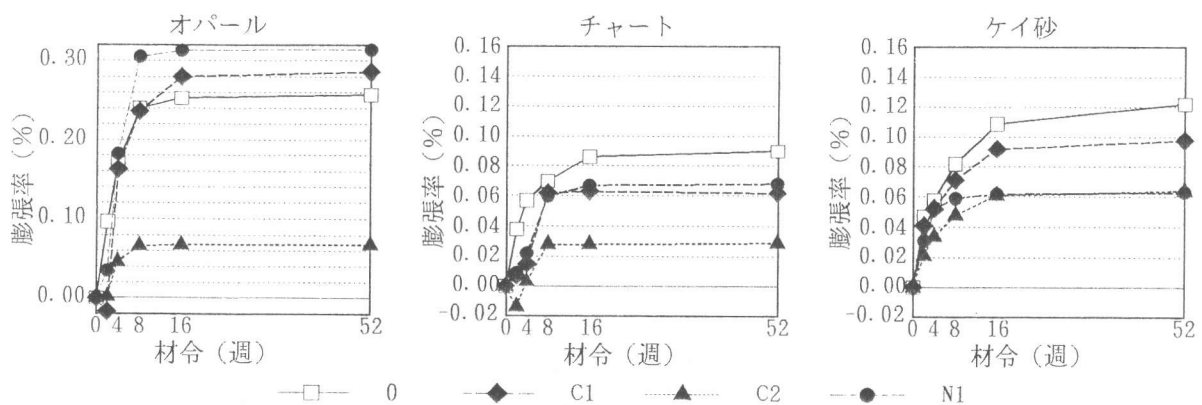


図4 Na_2SiO_3 、 $NaNO_2$ 処理供試体の膨張率の経時変化

3. 5 併用処理供試体の膨張率の経時変化に関する考察

図 5. 1 ~ 図 5. 3 に、併用処理供試体の膨張率の経時変化を示す。

H1+A1は、 $\text{Ca}^\circ\text{-ル}$ では脱型直後から材令1年に至るまでほとんど膨張は見られなかった。一方、チャート、ケイ砂では脱型直後は無処理供試体と同程度の膨張を示した。材令8週以降は膨張が止まり、材令1年における膨張率は無処理供試体よりは抑えられたものの、その効果は低く、十分に有効な処理であるとはいえない。

H1+A1+N1は、いずれの骨材に関しても脱型直後から急激に膨張を始め、材令の経過とともに膨張は緩やかになったものの、十分な膨張抑制効果はみられなかった。

このように単独で十分に効果のあった処理どうしを組み合わせても、必ずしもそれらの効果は発揮されず、単独で用いるよりもかえって効果は低下する傾向にある。

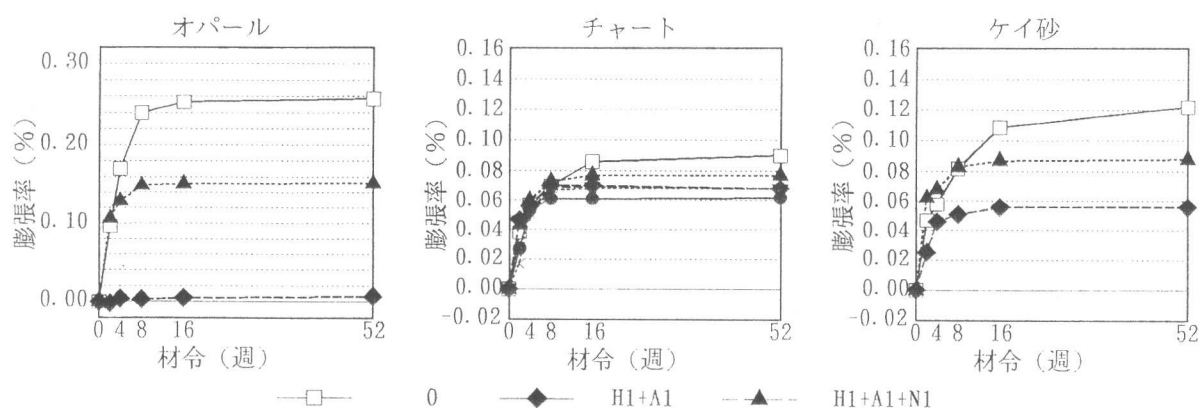


図 5. 1 併用処理供試体の膨張率の経時変化

H1+C1、A1+C1、H1+A1+C1、H1+C1+N1、H1+A1+C1+N1は、骨材種によって効果に多少のばらつきがあり、 $\text{Ca}^\circ\text{-ル}$ のH1+C1+N1のように十分に有効なものもあったが、総じて膨張抑制効果は不十分であった。無処理では $\text{Ca}^\circ\text{-ル}$ が3種の反応性骨材の中で最も膨張したのに対し、 H_2O_2 を含む処理では、その $\text{Ca}^\circ\text{-ル}$ が総じて他の2種よりも低い膨張率を示した。これは、 H_2O_2 の酸化作用は骨材に直接働くため、吸水率が18.07%と他の2種に比べて著しく高い $\text{Ca}^\circ\text{-ル}$ によく作用したためではないかと考えられる。

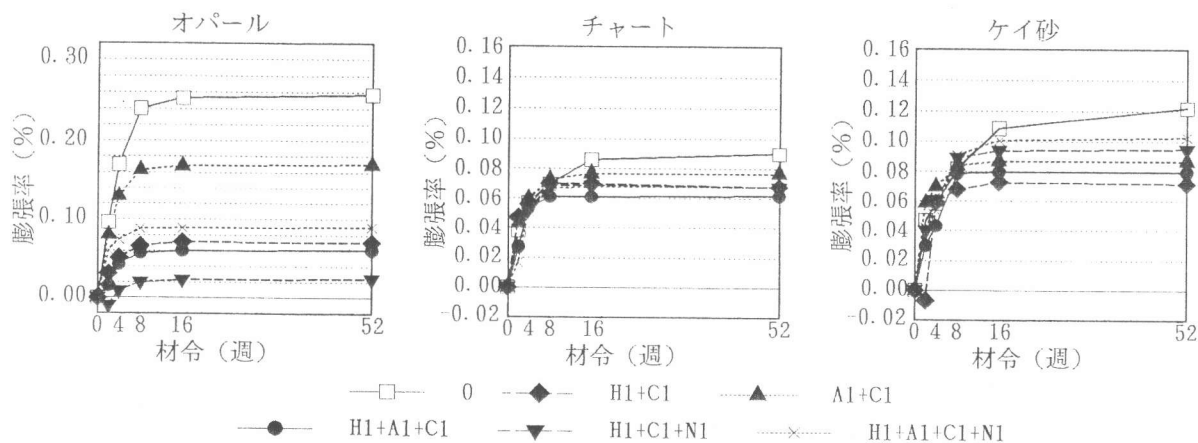


図 5. 2 併用処理供試体の膨張率の経時変化

H1+N1、A1+N1は、ともにいずれの反応性骨材に関しても、材令初期にはある程度の膨張はするが材令の経過に伴って緩やかになる。材令8週を過ぎると膨張はほぼ止まっており、十分な膨張抑制効果があるといえる。その効果は反応を促進させるアルカリ分を含む NaNO_2 を添加したにもかかわらずH1、A1よりも総じて高い傾向にあるといえる。これは還元性物質である亜硝酸塩が H_2O_2 やAASの反応を促進させるためと考えられる。

C1+N1、A1+C1+N1は、脱型直後は骨材種により差があるが、材令4週以降はすべての反応性骨材に関してどちらの処理も無処理と同程度かそれ以上の膨張を示し膨張抑制効果はみられない。これは、アルカリ分を含む Na_2SiO_3 、 NaNO_2 を添加したことにより反応が促進されたためと考えられる。

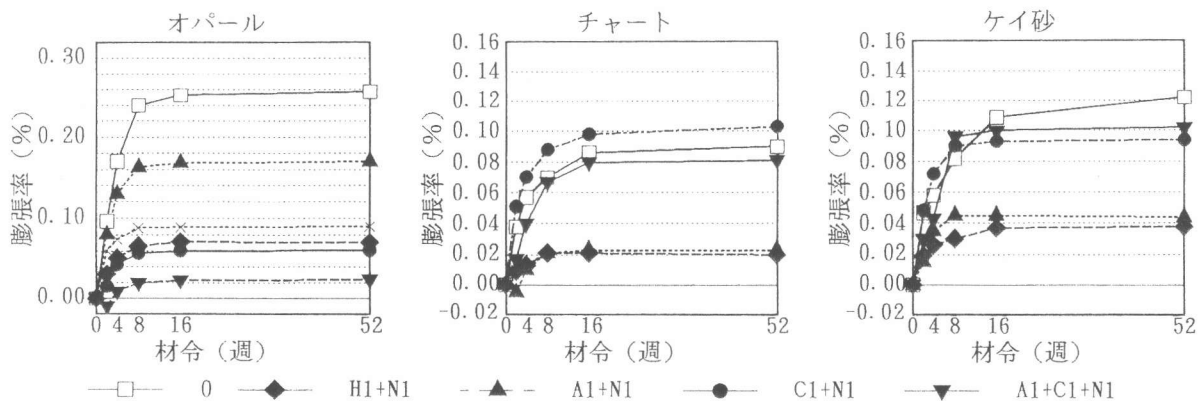


図 5.3 併用処理供試体の膨張率の経時変化

4 結論

1. H_2O_2 処理、AAS処理は、設定した3種の反応性骨材すべてに対してAARによる異常膨張を抑制することができる。また、還元性物質である NaNO_2 を加えた $\text{H}_2\text{O}_2+\text{NaNO}_2$ 処理、AAS+ NaNO_2 処理はさらに効果が高まる傾向にある。
 2. 複数の薬剤を組み合わせた処理は、 NaNO_2 が還元性物質として反応を調整する場合をのぞいては併用することによる効果はみられない。
- 今後の課題として、本研究で対象とした膨張抑制処理方法が及ぼす、強度や弾性係数、耐久性等の諸性質への影響も十分に確認する必要があると考えられる。

謝辞 本研究に際して、INAX (株) の日比野毅氏、石田秀輝氏、後藤和昌氏に多大なご協力を賜りました。また、日本大学理工学部露木尚光助教授 (工博) に貴重なご教示をいただきました。ここに深く感謝の意を表します。

[1] 田村博ほか：コンクリート構造物の耐久性シリーズ アルカリ骨材反応、技法堂出版、p. 69, 1986
 [2] Takeshi Hibino, Naomitsu Tuyuki, and Hideki Ishida, "Effect of Treatment of Reactive Aggregate by H_2O_2 on the Alkali-Silica Reaction": Journal of American Ceramic Society, vol.77, No.6, pp. 1522-1524 1994
 [3] 大浜嘉彦、出村克宣、和田一期：アルキルアルコキシランの添加によるアルカリ骨材反応の抑制、セメント・コンクリート論文集 No. 45 pp. 576-581 1991
 [4] 福村正人、二村誠二：アルカリ・シリカ反応による膨張に及ぼす混和剤の影響、日本建築学会大会学術講演梗概集 (東海) pp. 47-48 1985