

[44] アルカリ・シリカ反応に及ぼす混和剤の影響

正会員 ○ 二 村 誠 二 (大阪工業大学工学部)

正会員 福 島 正 人 (大阪工業大学工学部)

1. まえがき

アルカリ・シリカ反応によるコンクリート構造物の劣化・損傷事例は、関西地方を中心として報告されているが、反応性の認められる骨材の存在は、全国的な規模にまでその広がりを見せており、早急な対応策が望まれている。このような劣化被害を防ぐためには、有害な反応性骨材に対する的確な判定試験法の確立も望まれるが、コンクリート中の総アルカリ量に対する許容量の検討も必要である。

コンクリート中に導入されるアルカリとしては、(1)主としてセメントから Na_2SO_4 や K_2SO_4 の硫酸塩の形で供給されるもの、(2)海産骨材に付着している NaCl や KCl として供給されるもの、(3)混和剤中に含有されているアルカリ成分が供給される場合、(4)骨材中に含有されるアルカリゼオライト等の Na^+ が、セメント中の Ca^{2+} とイオン交換して供給される場合および(5)外部環境(海水・土壌等)から供給される場合などが考えられる。そこで本研究は、セメント以外から導入されるアルカリ成分のうちで、主として各種の混和剤から供給されるアルカリ成分がモルタルバーの膨張におよぼす影響について、実験的に検討したものである。

2. 実験計画

コンクリート用混和剤は第4の材料と言われるように、その使用範囲はますます拡大してきており、その種類も多様である。特に高性能減水剤(流動化用、高強度用)の場合には、コンクリート構造物の耐久性能を向上させる上において、ますます利用頻度が高くなるものと考えられる。しかも、その使用量は一般的に多いため、コンクリート中のアルカリ強化につながることになる。また、海砂との同時使用による相乗効果も無視できないものと思われる。そこで、市販の各種混和剤のうち表・1に示すものを用いて以下の実験を計画した。

実験Ⅰ：表・1に示す混和剤のうち、No.1～6のAE減水剤、防錆剤および防水剤を添加した時、モルタルバーの膨張にどのような影響を及ぼすかについて検討する。

実験Ⅱ：ここではNo.7～9の3種類の流動化剤について検討する。これらの流動化剤は後添加用なので、他の混和剤との併用も考えられるが、今回は考慮しない。各流動化剤の添加量は、スランブ値8cmを18cmに流動化させる量とした。なお、海砂との同時使用による影響を考え、現行JASS5のⅡ級細骨材の許容量(砂重量換算0.1%)の NaCl を混入した場合についても実験を計画した。

表・1 使用混和剤の特性および製品中の主要元素分析結果

No.	分類	主成分	使用量(ℓ)	製品中の主要元素(%)			備考
				Na^+	K^+	Ca^{2+}	
1	AE減水剤—標準型	リグニンスルホン酸とポリオール複合体	0.25	0.03	0.02	0.52	無塩化タイプ
2	AE減水剤—遅延型	リグニンスルホン酸塩	2.00	0.47	0.05	1.32	無塩化タイプ
3	AE減水剤—標準型	リグニンスルホン酸塩	1.00	0.39	0.05	1.91	CaCl_2 含有
4	AE減水剤—促進型	リグニンスルホン酸塩	2.00	0.20	0.01	4.80	CaCl_2 含有
5	防錆剤	亜硝酸塩系	0.51	0.16	0.00	14.97	
6	防水剤	珪酸塩系	4.55	1.82	0.00	1.34	
7	高性能減水剤	ナフタリンスルホン酸塩系複合物	0.60	3.93	0.05	0.02	流動化用
8	高性能減水剤	メラミンスルホン酸塩系複合物	1.20	2.68	0.00	0.00	流動化用
9	高性能減水剤	ポリアルキルアリルスルホン酸塩	0.44	4.69	0.00	0.10	流動化用
10	高性能減水剤	アルキルアリルスルホネート縮合体	0.83	4.52	0.01	0.56	高強度用
11	高性能減水剤	アルキルアリルスルホン酸塩系	0.83	0.00	0.00	3.72	No.10をCa塩化した

※ 使用量はセメント100kgに対するもので、溶液とした場合の量であり、標準的な使用量である。

実験Ⅲ：高性能減水剤はアルカリ金属含有量が多いので、Na 塩をCa 塩に化学構造をかえることにより、混和剤中のアルカリ成分をなくすことも考えられる。表・1のNo11の高性能減水剤は、No10のNa 塩をCa 塩としたものである。ここでは、この2種類の高性能減水剤を用い、Ca 塩化によるモルタルバーの膨脹抑制効果について検討する。また、実験Ⅱと同様、海砂との同時使用に対する検討も行った。

以上のモルタルバーによる実験では、セメントはNa₂Oeq が0.80%の普通ポルトランドセメントを用いた。細骨材は阪神地区で問題となっている輝石安山岩砕石（粒度はASTM・C 227に準ずる）と豊浦産標準砂を容積比1：1としたものを用いた。調査はセメント：砂：水=1：2.25：0.5とした。供試体は4×4×16cmのものを各3本宛作製し、モルタル打設後24時間で脱型し、以後40±1℃の湿空中に保存した。各供試体は2週ごとに長さ、重量およびたわみ共振周波数の測定を行い、材令52週まで測定した後、曲げおよび圧縮強度を測定した。さらに、モルタル中の細孔溶液をしぼり出し、原子吸光分析法によってNa⁺、K⁺、Ca²⁺およびSi⁴⁺の分析を行い、各種の混和剤混入による影響についても検討した。

3. 結果およびその検討

3.1 実験Ⅰについて

No 1～6までの各混和剤を用いた時のモルタルバーの膨脹量と材令との関係を図・1に示す。No 1～4のAE減水剤について見てみると、No 1.および2のAE減水剤は無添加のモルタルバーと同程度の膨脹を示している。

しかし、CaCl₂を含むNo 3.は材令8週から12週にかけて、またNo 4は材令4週から8週にかけて大きく膨脹し以後28週まで無添加のものと同様のゆるやかな伸びを示している。混和剤中のNa によるアルカリ増加は僅かであるが、CaCl₂の含有によるCl⁻イオンの影響で、アルカリ・シリカゲルの生成が促進されたものと思われる。

Jensenら¹¹は、AE剤によって連行される空気気泡4%はモルタルバーの膨脹量を40%減少させると報告している。これを考慮に入れると、No 3および4のAE減水剤は相当大きな膨脹促進効果を持つことになる。

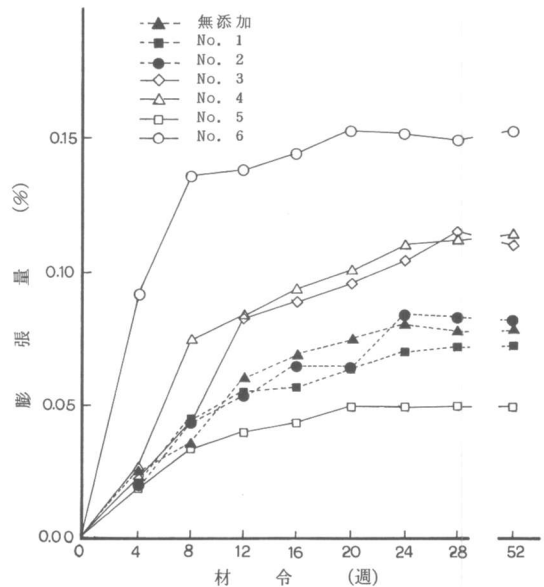
次に、No 5.の防錆剤について見てみると、無添加のものよりも小さな膨脹量を示した。これは表・1の主要元素の分析結果に見られるように、この防錆剤はCa 塩であることに起因するものと思われる。

No 6.の防水剤は主成分が珪酸ソーダであり、その使用量も多いことから、Na₂Oの増加量はセメント重量換算で0.112%にもなり、モルタルバーの膨脹量は極めて大きい。そして、材令8週までの早期における膨脹は急激であり、全量の90%近い値となっている。

共存イオン、特にCl⁻イオンによるアルカリ・シリカ反応への影響については種々の報告²⁾があるので、さらに詳細な検討が必要と思われる。

3.2 実験Ⅱについて

No 7～9の流動化剤を後添加した時のモルタルバーの膨脹量と材令との関係を図・2に示す。No 7のナフタリンスルホン酸塩は、無添加のものに比べ、材令8週まではやゝ大きな膨脹を示すが、材令12週以後はほぼ同様の膨脹量となった。これに対してNo 8のメラミンスルホン酸塩およびNo 9のポリアルキルアリスルホン酸塩は、材令4週から8週に急激な膨脹を示し以後の膨脹は僅かである。これら流動化剤によるNa₂O増加量はセメント重量換算で0.032%、0.043%および0.028%であった。今回の実験結果では、ナフタリンスルホン酸塩系のものより、メラミンスルホン酸塩系のものの方がかなり大きな膨脹を示した。



図・1 No 1～6の混和剤とモルタルバーの膨脹量

これは Lenzner の結果³⁾とは異なるものであるが、アルカリ増加量との関係から説明はつけられる。しかし、この膨張量の大きな差は流動化剤の化学構造の違いや、他の混合成分の違いによるものと思われる。このことは、ポリアルキルアリスルホン酸塩系のものアルカリ増加量は、3種類中で最も少ないが、モルタルバーの膨張量が最大の値となっていることから理解できる。

次に、砂重量換算で 0.1% の NaCl をさらに添加した場合（セメントへの Na₂O 換算量 0.120%）を見てみると、いずれの供試体も 0.07% 程度の膨張量の増加を示していることが認められた。そして、材令 8 週までにほぼ全量の膨張を示した。

コンクリート 1 m³ に対し、Na₂O_{eq} = 0.8% のセメント 300 kg、NaCl = 0.1% を含有する砂を 800 kg Na₂O = 5% の流動化剤をセメント重量の 0.1% 使用したとすると、各材料から求められる Na₂O 量は、

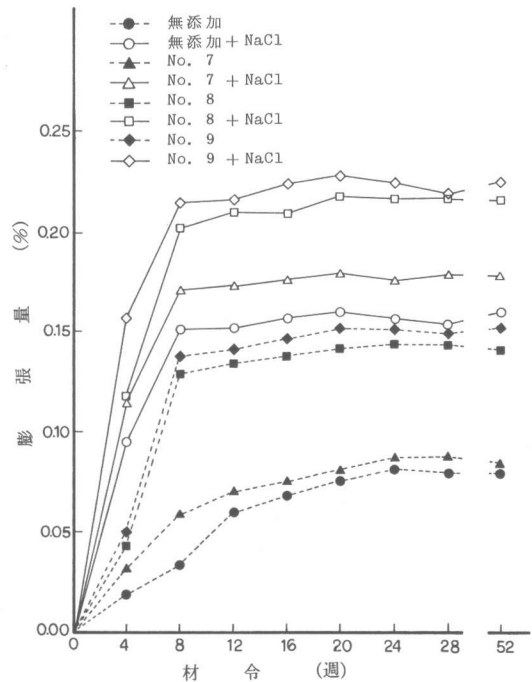
セメント	2,400 g (80.7%)
砂	4,244 g (14.3%)
流動化剤	1,50 g (5.0%)
合計		2,974 g (100.0%)

となる。このように、流動化剤から導入されるアルカリ量は僅かでも、モルタルバーの膨張量には極めて大きな影響を及ぼすと言える。そして、海塩を含む砂と同時使用すれば、さらにその量に応じた膨張量の増大を示すことになるので注意が必要である。

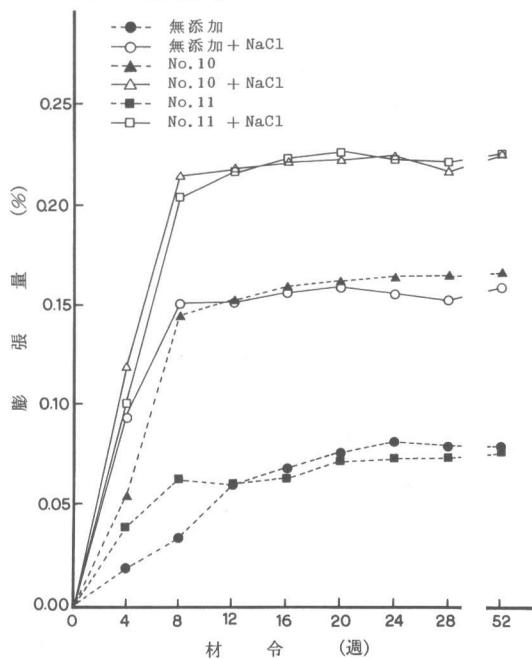
3.3 実験Ⅲについて

Na 塩の高性能減水剤 (No.10) とそれを Ca 塩化してアルカリ金属をなくしたもの (No.11) を添加した場合のモルタルバーの膨張量と材令との関係を図・3 に示す。No.10 を添加することによる Na₂O 増加量は、セメント重量換算で 0.051% とやや大きいですが、No.8 および 9 の流動化剤のモルタルバーと同様の傾向を示している。これに対して、No.11 の Ca 塩化したものは材令 8 週まで無添加のモルタルバーより大きな膨張を示すが、12 週以降は無添加のものと同程度の膨張量となった。これより、Na 塩を Ca 塩とすることによって高性能減水剤の使用に伴うモルタルバーの膨張を抑制することが可能であると言える。しかしながら、これに砂重量換算 0.1% の NaCl を添加すると、No.11 の Ca 塩のものも、Na 塩のものと同じように 0.22% もの大きな膨張を示した。

この原因としては、NaCl の添加による Cl⁻イオンの影響も考えられるが、高性能減水剤中の Ca 塩がセメント中にエトリンガイトのような膨脹性化合物を生



図・2 流動化剤とモルタルバーの膨張量



図・3 高強度用減水剤とモルタルバーの膨張量

成させることも考えられる。共存イオンとの関連も含め、早急に解決しなければならない問題である。

3.4 細孔溶液の化学分析について

表・2は測定完了後の供試体からしぼり出した細孔溶液中の化学成分分析結果である。モルタルバーの膨張が完了してから抽出したものである。各分析結果と膨張量との間には明確な差異は認められなかった。そこで、細孔溶液中の成分で最も供試体間の差が少ないと思われる K^+ イオン量を100とした時の値も表・2の中に示した。

これによれば、実験Iで大きな膨張を示したNo.6の防水剤では、 Na^+ と Si^{4+} イオンが多く、 Ca^{2+} イオンの少ないのが認められた。このような傾向は流動化剤に $NaCl$ を添加した供試体からしぼり出した溶液にも、ある程度共通して言えることである。

なお、No.10の Na 塩とNo.11の Ca 塩から抽出した溶液中の各イオン量にはほとんど差は見られなかった。しかし、 $NaCl$ を添加した場合に Ca 塩から抽出した溶液中の Si^{4+} イオンは、その絶対量および K^+ との相対値とも大きな値を示している。このことは、 $NaCl$ の添加により、 Ca 塩がエトリンガイトのような膨張性成分を生成したのではなく、アルカリ・シリカ反応を促進させた結果による大きな膨張であることを示唆するものと言える。なお、動弾性係数および曲げ・圧縮強さ試験結果からは特別な関係は認められなかったので、ここでは言及しないものとする。

4. むすび

各種の混和剤がアルカリ・シリカ反応によるモルタルバーの膨張に及ぼす影響について検討した結果をまとめると、ほぼ次のようなことが言える。

- (1) AE減水剤で $CaCl_2$ を含有するものは、それによるアルカリ増加量は少なくとも、モルタルバーの膨張を促進させる。これは Cl^- イオンの影響と思われるが、さらに詳細な検討が必要である。
- (2) 流動化剤はその化学構造や他の混合成分によって、モルタルバーの膨張促進効果は異なるが、混入による影響は大きいと言える。これに海砂からの $NaCl$ が添加されると、その量に応じて、さらに大きな膨張を示す。
- (3) 高性能減水剤の Na 塩を Ca 塩とすることにより、モルタルバーの膨張を抑制することができる。しかしながら、これに $NaCl$ が添加されると、 Na 塩のものと同程度の大きな膨張を示すので注意を要する。
- (4) この原因について、細孔溶液中の化学成分分析結果から検討すると、 $NaCl$ の添加がアルカリ・シリカ反応によるモルタルバーの膨張を極端に促進させたものと推測される。

(5) 各種の混和剤からコンクリート中へ導入されるアルカリ量はそれ程多くはないが、それによる膨張促進効果は極めて高いので、Weightを考慮に入れたコンクリート中の総アルカリ量の検討が必要と思われる。

なお、本研究の一部は日本私学振興財団学術研究振興資金によるものであることを記して謝意を表する。

主な参考文献

- (1) Jensen, A. D. et al: CEMENT and CONCRETE RESEARCH, Vol. 14, pp311-314, 1984.
- (2) 例えば、中野ほか：セメント・コンクリート、No. 446, pp24-30, 1984. 小林ほか：第7回 コンクリート工学年次講演会論文集、Vol. 7, pp141-144, 1985.
- (3) Lenzner, D.: 5th International Conference on AAR in concrete, S 252/24, Cape Town, 1981.

表・2 細孔溶液の化学成分分析結果

種類	化学成分 (ppm)			
	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Si^{4+}
無添加	1120 (188)	594 (100)	127.4 (21.4)	2.83 (0.48)
No. 1	936 (137)	682 (100)	202.0 (29.6)	1.97 (0.29)
No. 2	1110 (161)	689 (100)	294.2 (42.6)	0.94 (0.14)
No. 3	888 (150)	592 (100)	111.2 (18.8)	1.88 (0.32)
No. 4	834 (144)	581 (100)	201.6 (35.4)	1.38 (0.24)
No. 5	736 (129)	569 (100)	158.8 (27.8)	2.36 (0.41)
No. 6	1274 (146)	874 (100)	83.2 (9.5)	8.26 (0.94)
No. 7	896 (153)	585 (100)	126.6 (21.7)	2.97 (0.51)
No. 8	710 (161)	442 (100)	114.4 (25.8)	2.06 (0.47)
No. 9	1496 (116)	1287 (100)	187.4 (14.5)	9.27 (0.72)
No. 10	1766 (154)	1145 (100)	118.2 (10.3)	8.30 (0.72)
No. 11	1552 (132)	1172 (100)	203.6 (17.4)	7.20 (0.61)
無添加+NaCl	1350 (173)	779 (100)	284.4 (36.2)	2.02 (0.26)
No. 7+NaCl	1374 (163)	844 (100)	230.2 (27.2)	3.41 (0.40)
No. 8+NaCl	1928 (179)	1079 (100)	153.6 (14.3)	4.16 (0.38)
No. 9+NaCl	1832 (167)	1096 (100)	126.8 (11.6)	10.63 (0.97)
No. 10+NaCl	1690 (176)	962 (100)	183.6 (19.1)	9.25 (0.96)
No. 11+NaCl	1674 (153)	1093 (100)	177.4 (16.2)	12.01 (1.10)

※ () 内の値は K^+ の値を100とした時の計算値