

論文 アルカリ骨材反応抑制剤に関する基礎的研究

関野 一男*1・露木 尚光*2・吉本 稔*3

要旨: 安定剤としてリン酸二水素アルミニウムを添加した過酸化水素水溶液 (SHP) を用いてアルカリ骨材反応 (AAR) の抑制効果を把握することを目的に, 反応性骨材とその水溶液のルミノール発光法による活性酸素量, X線光電子分光法による骨材の表層部の解析, その水溶液に浸漬した反応性骨材の AAR について検討した。その結果, SHP を用いた場合, それと反応性骨材により生成した活性酸素量が増加し, その骨材表面は安定した Si-O 結合を有するシリカに改質されることや, SHP に浸漬した反応性骨材は化学法及びモルタルバー法による判定が「無害」となること, SHP は AAR 抑制剤として有効であることが明らかになった。

キーワード: アルカリ骨材反応, 抑制剤, 過酸化水素, リン酸二水素アルミニウム, 活性酸素

1. はじめに

近年, 鉄筋コンクリート構造物の早期劣化が顕在化し, 大きな社会問題として取り上げられている。その劣化要因として挙げられている早期中性化, 塩害及びアルカリ骨材反応の内, アルカリ骨材反応は, 骨材中の反応性を持つシリカと硬化コンクリートにおける細孔溶液中の水酸化アルカリとの化学反応であり, この反応によるコンクリート構造物の損傷事例が多数報告されている。

これまで行われたアルカリ骨材反応の抑制策としては, フライアッシュ, 高炉スラグ微粉末, シリカフェーム等のポズランの混入, コンクリート表層部の改質, 化学混和剤の添加等が挙げられる。この中で, ポズランの混入及びコンクリート表層部の改質に関する報告は数多くあるものの, 抜本的に反応性骨材自体の改質によるアルカリ骨材反応抑制に関する報告はほとんどないのが現状である。

露木らは, 過酸化水素水による反応性骨材を改質し, アルカリ骨材反応による抑制を提案している¹⁾²⁾。これは, 反応性骨材の極めて浅い表層でその反応が起こるため, 過酸化水素水から発生する活性酸素により表層を化学的に安定なシリカに改質して, その反応を抑制するものである。しかしながら, 必ずしも過酸化水素水単味による酸化作用ではその反応を抑制するには万能ではない。

そこで, 本研究では, 安定剤としてリン酸二水素アルミニウムを添加した過酸化水素水溶液 (以下, 安定剤添加過酸化水素水と称す) を用いてアルカリ骨材反応の抑制効果を把握することを目的に, 反応性骨材と安定剤添加過酸化水素水のルミノール発光法による活性酸素量, X線光電子分光法による反応性骨材の数 nm 表面におけるケイ素の化学結合状態と存在量, 安定剤添加過酸化水素水に浸漬した反応性骨材の JIS 化学法及び JIS モルタル

バー法によるアルカリシリカ反応性について検討した。

2. 使用材料

本実験に使用したセメントはアルカリシリカ反応性試験用普通ポルトランドセメント (密度 3.16g/cm³, 全アルカリ量 0.62%) である。反応性骨材としては, 福島玉石 (略称 Ch1), 愛知玉石 (略称 Ch2) 及び愛知砕石 (略称 Ch3) のチャート骨材を使用した。モルタル中のアルカリ量の調整には, 水酸化ナトリウム (試薬特級, 1N) を用いた。なお, 反応性骨材の化学成分及び化学法 (JIS A 1145) によるアルカリシリカ反応性の判定結果を表-1 及び表-2 に示す。抑制剤としては, 主剤に過酸化水素 (略称 H, 試薬特級, 濃度: 30%), H の安定剤にリン酸二水素アルミニウム (略称 AP, 試薬) を使用し, 純水で希釈して, 過酸化水素 5% 水溶液 (略称 H5), 過酸化水素 5% とリン酸二水素アルミニウム 0.1 及び 3.0% の水溶液 (略称 H5AP0.1 及び H5AP3) とした。

表-1 骨材の化学成分

	化学成分 (%)								
	lg. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Ch1	0.41	92.50	3.60	1.12	0.25	0.28	0.35	0.49	1.00
Ch2	0.63	95.63	1.94	1.09	0.05	0.12	<0.01	0.01	0.38
Ch3	0.78	92.31	2.31	2.65	0.28	0.40	<0.01	0.03	0.48

表-2 使用した骨材のアルカリシリカ反応性判定結果

骨材の種類	Sc (mmol/l)	Rc (mmol/l)	Sc/Rc	判定
Ch1	229.3	47.9	4.79	無害でない
Ch2	124.8	55.3	2.26	無害でない
Ch3	400.6	55.8	7.18	無害でない

*1 太平洋セメント (株) 中央研究所 工博 (正会員)

*2 日本大学 理工学部教授 工博 (正会員)

*3 太平洋セメント (株) 中央研究所 工修 (正会員)

3. 試験方法

3.1 ルミノール化学発光法による発光積分量

骨材と抑制剤（過酸化水素水又は安定剤添加過酸化水素水）の反応で発生した活性酸素がルミノールに作用して生じる化学発光量を化学発光自動測定装置で600秒まで測定し、0～60秒と0～600秒までの範囲の発光積分値を求めた³⁾⁴⁾。比較として過酸化水素水の発光積分値についても算定した。試験には、Ch1、Ch2及びCh3の骨材（径150～300μm）10mgを、H14.7mMとAP0.03mMの水溶液とルミノール0.25mMとNaOH2.5mMの水溶液の混合液に添加した。

3.2 X線光電子分光法（XPS）による骨材表面の分析

骨材の表面（数nm程度の深さ）をX線光電子分光分析装置を用いてワイドスペクトル及びナロースペクトルの測定を行い、結合エネルギーの位置から構成元素の種類と同定、ピークシフトの位置と波形から元素の化学結合状態の同定、各成分のピーク強度の面積から相対的な存在量の算出を行った。

3.3 抑制剤で処理した反応性骨材のアルカリシリカ反応性

化学法（JIS A 1145）及びモルタルバー法（JIS A 1146）に規定する粒度分布を有する反応性骨材を抑制剤に浸漬（骨材：処理材=1：1）して、7日間静置（20℃）した後、水洗して、絶乾状態になるまで自然乾燥（20℃）した。次に、抑制剤で処理した反応性骨材のアルカリシリカ反応性について、化学法に従って、アルカリ濃度減少量（Rc）及び溶解シリカ量（Sc）を測定すると共に、モルタルバー法に従って、抑制剤で処理した反応性骨材を含有したモルタル供試体の作製・養生（40℃、95%RH）を行い、材齢2、4及び8週、3、6及び12ヶ月における供試体の長さ変化を測定して、膨張率を求めた。

4. 試験結果及び考察

4.1 骨材と抑制剤の反応により生成した活性酸素量

Ch1、Ch2及びCh3の骨材と抑制剤の反応で発生した活性酸素がルミノールに作用して生じる化学発光量の積分値（0～60秒と0～600秒までの範囲）を図-1に示

す。この発光積分値は、活性酸素の一つであるスーパーオキシドの量と比例関係にあるため、活性酸素の相対値（以下、活性酸素量と称す）を示している³⁾⁴⁾。

骨材と抑制剤の反応により生成した活性酸素量は、いずれの骨材及び抑制剤の種類においても、経過時間に伴って増加する。骨材とHの反応による活性酸素量は、自然酸化によるHの場合と比較して、経過時間にかかわらず、Ch1で増加し、Ch2及びCh3で低下する。又、APをHに添加した抑制剤を用いた場合には、骨材の種類にかかわらず、H単味の場合よりも活性酸素量は増加する。これは、フェントン反応と同様に、骨材から溶解した金属イオンによりHがヒドロキシイオン（OH⁻）と活性酸素（ヒドロキシラジカル：・OH、スーパーオキシド：O₂⁻）に分解する反応が起こり、APをHに添加した場合、Hの負触媒であるリン酸により初期の反応は遅れるものの、アルミニウムイオンが活性酸素の分解反応効率を高めたことによるものと考えられる⁵⁾。

4.2 XPSによる骨材表面の元素及びSiの化学結合状態

(1) 骨材表面の元素

骨材表面の元素の種類及び元素の濃度を表-3に示す。未処理骨材Ch1及び抑制剤を用いて処理したCh1の表面元素は、ガラスと同様に、炭素、酸素及びケイ素が主体

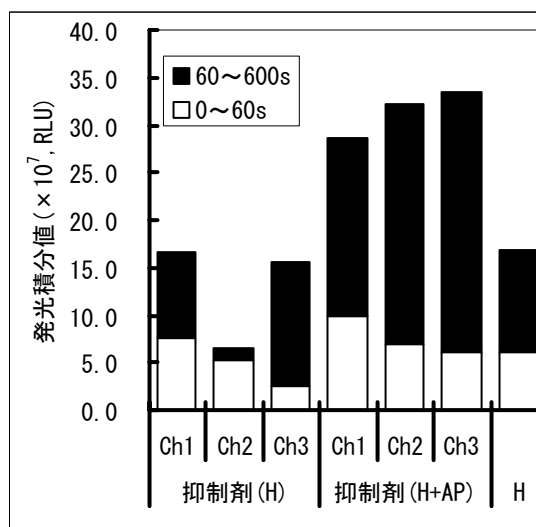


図-1 骨材と抑制剤の反応による化学発光積分値

表-3 骨材表面における元素の濃度

骨材の種類	元素の濃度 (%)										
	C	O	Al	Si	K	Fe	P	N	Na	Mg	Ca
Glass	18.6	52.2	0.64	20.1	0.00	0.00	0.00	0.00	5.66	0.85	1.93
Non-Ch1	25.9	48.8	2.80	21.9	0.22	0.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H5-Ch1	25.3	49.0	2.25	22.7	0.29	0.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H5AP3-Ch1	25.8	49.7	3.46	15.4	0.17	0.00	5.18	0.27	0.00	0.00	0.00

の組成である。未処理 Ch1 と H5 で処理した Ch1 とは、同一な組成で同程度の割合の表面元素である。H5AP3 で処理した Ch1 の元素は、未処理 Ch1 及び H5 で処理した Ch1 よりも、ケイ素の割合が低く、アルミニウム及びリンの割合が高い。

(2) 骨材表面における Si の化学結合状態

ガラス（標準試料）、未処理 Ch1 骨材（Non）、H5 及び H5AP3 で処理した Ch1 骨材の表面における Si の電子配置 2p 軌道をナローズキャンし、波形分離したピーク強度と結合エネルギーの関係を図-2~5 に示す。各波形の

化学結合状態を、①2 価の Si 及び有機ケイ素化合物 (Si-O) 102.0eV, ②ケイ素の水酸化物 (Si-OH) 102.5eV ③シリカ (Si-O₂) 103.3eV の 3 種類に分離した。未処理、H5 及び H5AP3 で処理した Ch1 骨材の表面における Al の電子配置 2p 軌道を、H5AP3 で処理した場合の P の電子配置 2p 軌道をナローズキャンしたピーク強度と結合エネルギーの関係を図-6 及び図-7 に示す。

骨材表面の Si の化学結合状態を表-4 に示す。

ガラスには、上記①の Si-O 結合のケイ素が存在するものの、未処理及び処理した Ch1 にはその結合 Si-O は

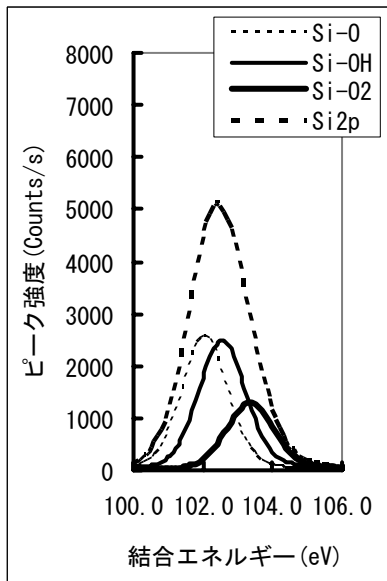


図-2 Glass のピーク強度と結合エネルギーの関係

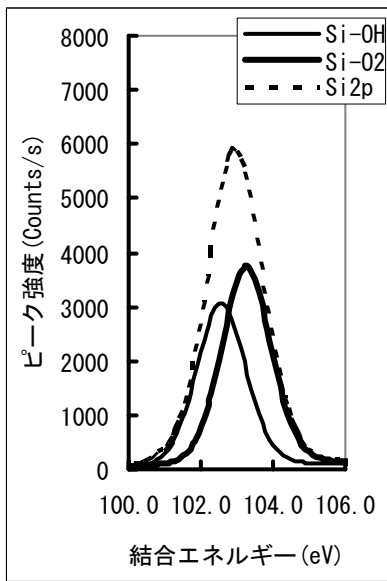


図-3 Non-Ch1 のピーク強度と結合エネルギーの関係

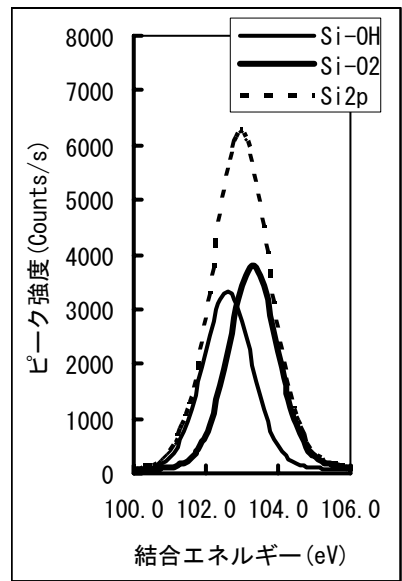


図-4 H5-Ch1 のピーク強度と結合エネルギーの関係

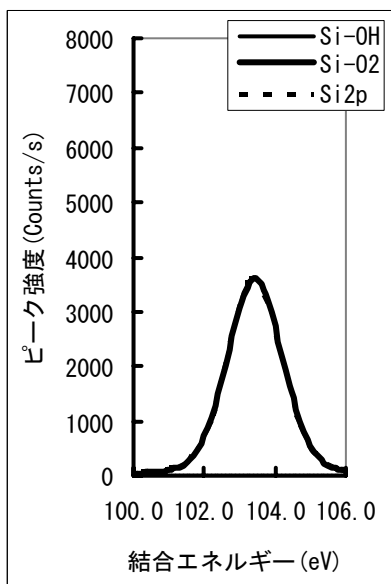


図-5 H5AP3-Ch1 のピーク強度と結合エネルギーの関係

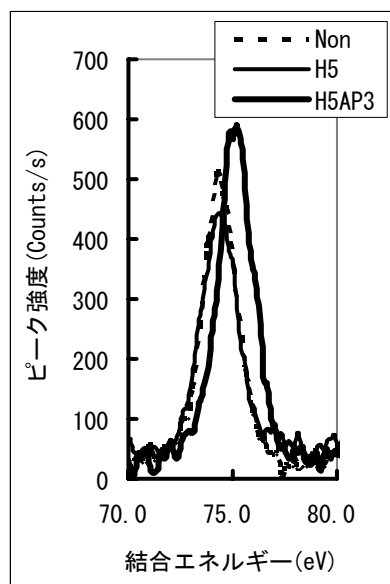


図-6 Al 2p 軌道におけるピーク強度と結合エネルギーの関係

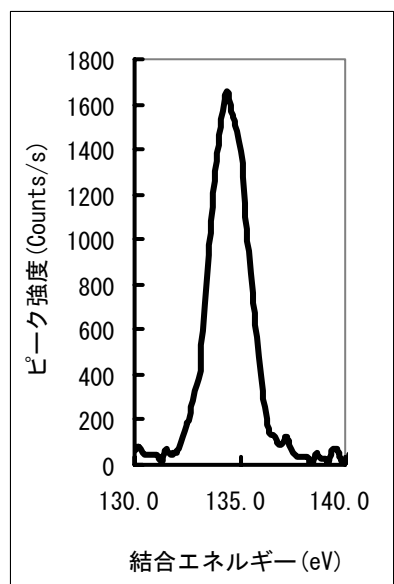


図-7 P 2p 軌道におけるピーク強度と結合エネルギーの関係

表-4 Siの化学結合状態

骨材の種類	Siの存在状態比 (%)		
	Si-O	Si-OH	Si-O ₂
Glass	41.6	39.1	19.3
Non-Ch1	0.0	44.5	55.5
H5-Ch1	0.0	46.2	53.8
H5AP3-Ch1	0.0	0.0	100.0

確認されず、その構造は、ケイ素の水酸化物 (Si-OH)、シリカ (Si-O₂) である。この Si-OH は水酸化物のみならず、ゲル状の Si-OH を含み、その区別を分離するには至っていない。H5 の処理によって、ケイ素の水酸化物とシリカの存在比は、未処理の場合と比較して大きな差異はない。このことは、H 単味処理が安定したシリカに改質するまで機能していないことを示唆している。H5AP3

の処理の場合、骨材表面のケイ素はゲル状の Si-OH の存在がなく、高エネルギー側の安定した Si-O₂ 結合のみを有している。又、その Si-OH 結合の消失から、アルミニウムと酸素の結合 (Al-O) の量が未処理よりも多く存在し、新たにリンと酸素 (P-O) の結合に移行していることが示されている。これらの結果から、H5AP3 で処理した Ch1 の表面において、その鉱物末端のシラノール (Si-OH) は、活性酸素により酸化されて、安定したシリカとなり、部分的に、安定剤 AP 及び骨材の成分であるリン及びアルミニウムが酸素と化学的に結合して、化合物を生成されると考えられる。既往の研究では、アルミニウムを含む溶液に浸漬した SiO₂ 表面は、アルミノケイ酸塩の表面錯体を形成することが報告されている^{6)~8)}。このことから、この化合物は、ケイ酸塩鉱物を構成する

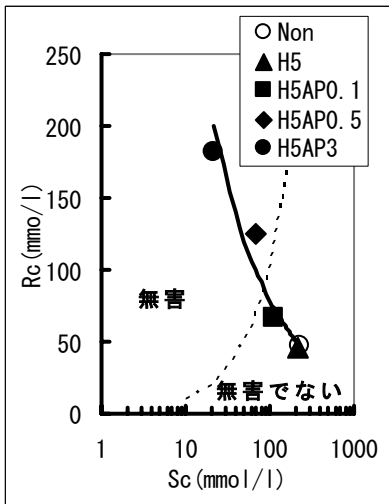


図-8 Ch1における溶解シリカ量(Sc)とアルカリ濃度減少量(Rc)の関係

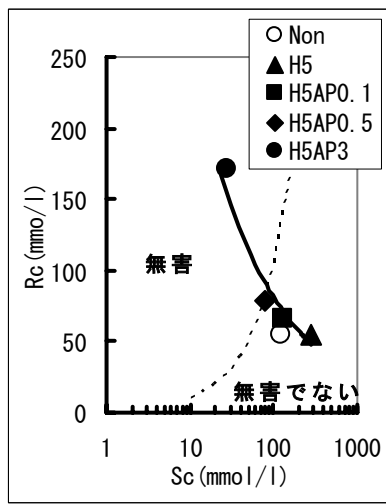


図-9 Ch2における溶解シリカ量(Sc)とアルカリ濃度減少量(Rc)の関係

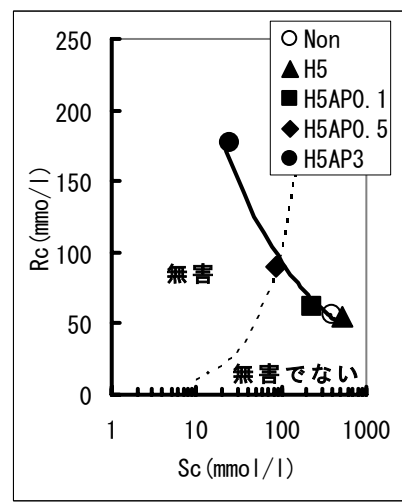


図-10 Ch3における溶解シリカ量(Sc)とアルカリ濃度減少量(Rc)の関係

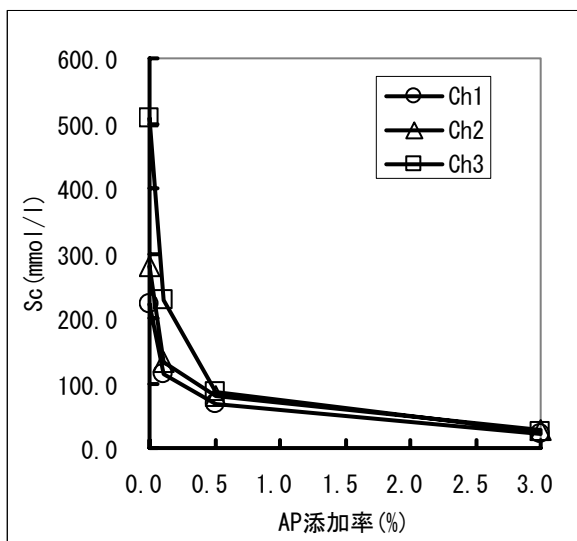


図-11 AP 添加率と溶解シリカ量(Sc)の関係

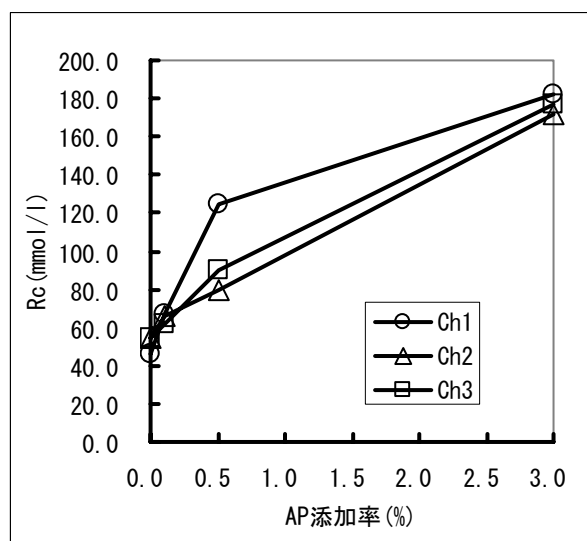


図-12 AP 添加率とアルカリ濃度減少量(Rc)の関係

ケイ素イオンとアルミニウムイオンが置換したアルミノケイ酸塩や、リンの吸着固定したアルミノケイ酸塩等の表面錯体（以下、アルミノケイ酸塩と略す）と推察される^{9)~13)}。

4.3 抑制剤で処理した反応性骨材のアルカリシリカ反応性

(1) 化学法によるアルカリシリカ反応性

抑制剤で処理した Ch1, Ch2 及び Ch3 の骨材の化学法によるアルカリシリカ反応性を、それぞれ、**図-8**、**図-9** 及び **図-10** に示す。化学法における溶解シリカ量 (Sc) と AP 添加率の関係及び、アルカリ濃度減少量 (Rc) と AP 添加率の関係を **図-11** 及び **図-12** に示す。

安定剤 AP を添加した H の抑制剤（以下、SHP と略称す）で処理した反応性骨材の化学法では、いずれの骨材においても、安定剤 AP 添加率の増加に伴い Rc/Sc は増加する。AP0.5%以上添加した SHP を用いて反応性骨材を処理した場合、骨材の種類にかかわらず、化学法による判定は「無害」となる。AP 添加率の増加に伴って、Sc は顕著に低下し、Rc は増加する。既往の研究では、ケイ酸塩鉱物を構成する SiO₄ 四面体における架橋酸素の割合（結晶構造）が少ない場合、Sc は大きくなり、又、粘土鉱物を含有する鉱物では、その層間にアルカリ金属イオンが取り込まれて、Rc は増加することが報告されている¹⁴⁾。このことから、SHP における AP 添加による活性酸素量の増加に伴って、その四面体の架橋酸素の割合及び連結度が増加することにより、Sc が低減するものと推察する。又、Rc の増加は、その添加率に伴って、骨材表面に生成した不溶性の強固なアルミノケイ酸塩量の増加及び、そのアルミノケイ酸塩における Al-同形置換の電気的作用でアルカリ金属イオン（ナトリウムイオン、カリウムイオン）の担持量の増加によるものと考えられる。⁹⁾¹⁴⁾¹⁵⁾

(2) モルタルパー法によるアルカリシリカ反応性

抑制剤で処理した Ch1, Ch2 及び Ch3 の骨材を含有したモルタルの膨張率を、それぞれ、**図-13**、**図-14** 及び **図-15** に示す。

H 単味で処理した骨材を含有したモルタルにおいて、未処理よりもその膨張率は5~13%の範囲で小さくなる。安定剤 3%添加 SHP で処理した骨材を含有したモルタルにおいて、未処理の場合と比較して、その膨張率は、材齢 6 ヶ月で 25~70%の範囲で小さくなり、0.100%未満で判定は「無害」となる。材齢 6 ヶ月から 1 年までの未処理及び抑制剤で処理した骨材含有モルタルにおいて、その膨張率は若干増加するものの、安定剤 3%添加 SHP で処理した場合、材齢 1 年で、0.100%未満の膨張率が維持されている。このことから、安定剤添加 3%SHP で反応性骨材を処理することにより、アルカリシリカ反応性の

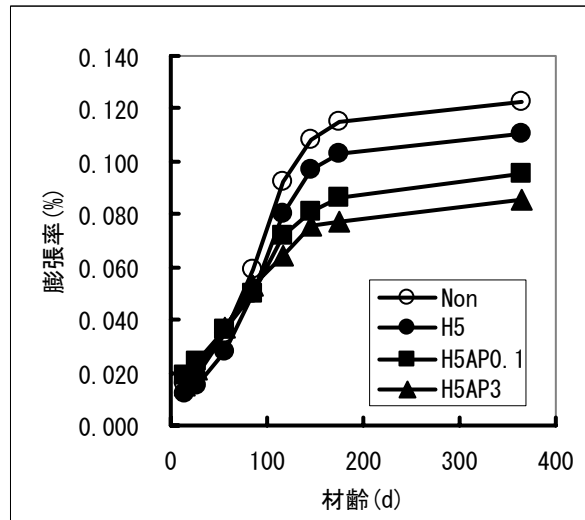


図-13 抑制剤で処理した Ch1 含有モルタルの膨張率の経時変化

抑制効果が得られることが分かった。これは、SHP の処

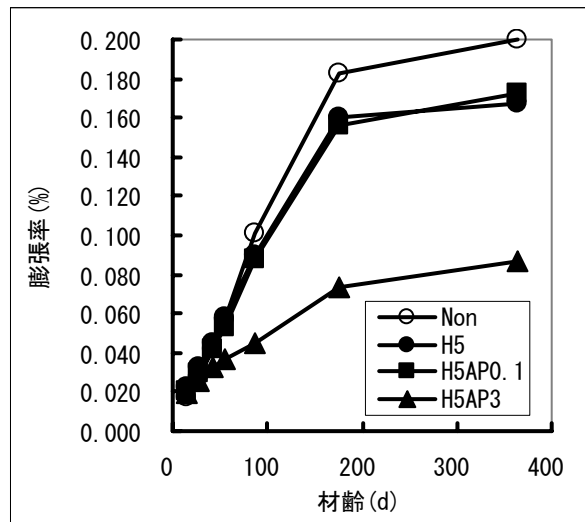


図-14 抑制剤で処理した Ch2 含有モルタルの膨張率の経時変化

理による改質作用で骨材表面が化学的に安定化したた

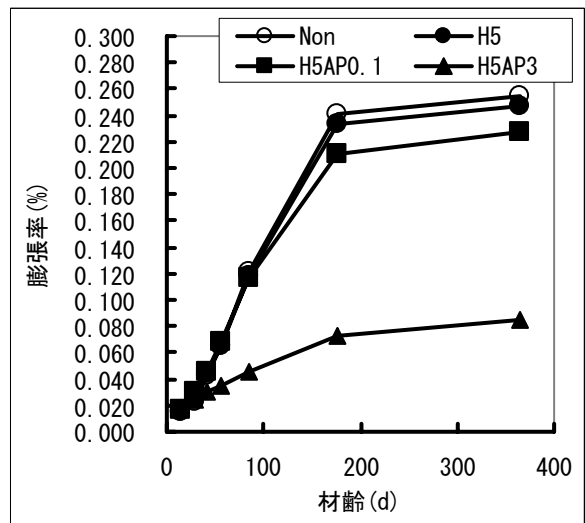


図-15 抑制剤で処理した Ch3 含有モルタルの膨張率の経時変化

め、アルカリシリカ反応による膨張が抑制されたものと考えられる。

5. まとめ

- (1) 安定剤としてリン酸二水素アルミニウムを添加した過酸化水素水溶液と反応性骨材により生成した活性酸素量は、その骨材にチャートを用いた場合、過酸化水素水単味の場合よりも増加する。
- (2) 安定剤としてリン酸二水素アルミニウムを添加した過酸化水素水溶液を用いて反応性骨材を処理した場合、その骨材表面は、安定した Si-O 結合を有するシリカに改質される。その他、P の吸着固定した、Si の一部が Al に置換したアルミノケイ酸塩の表面錯体も生成されたものと推察される。
- (3) 安定剤としてリン酸二水素アルミニウムを添加した過酸化水素水溶液を用いて反応性骨材を処理した場合、化学法によるその反応性骨材の溶解シリカ量は低下し、アルカリ濃度減少量は増加する傾向にある。特に、リン酸二水素アルミニウム 0.5~3%と過酸化水素 5%の水溶液を用いた場合には、化学法によるアルカリシリカ反応性の判定は「無害」となる。
- (4) 安定剤としてリン酸二水素アルミニウムを添加した過酸化水素水溶液を用いて反応性骨材を処理した場合、その骨材を含有したモルタルの膨張率は小さくなる。特に、リン酸二水素アルミニウム 3%と過酸化水素 5%の水溶液を用いた場合には、0.100%未満の膨張率となり、モルタルバー法によるアルカリシリカ反応性の判定は「無害」となる。
- (5) 安定剤としてリン酸二水素アルミニウムを添加した過酸化水素水溶液はアルカリ骨材反応抑制剤として有効である。

参考文献

- 1) Hibino, T., Tsuyuki, N. and Ishida, H.: Effect of Treatment of Reactive Aggregate by H₂O₂ on the Alkali-Silica Reaction, Journal of the American Ceramic Society, Vol.77, No.6, pp.1522-1524, Jun.1994
- 2) 上沢聡史, 三上貴正, 坂井映二: アルカリ骨材反応抑制処理方法に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.18, No.1, pp.867-872, 1996.6
- 3) 浅田浩二, 中野 稔, 柿沼カツ子: 活性酸素測定マニュアル, 講談社, p. 244, 1992.5
- 4) 中野 稔: 活性酸素の測定、ぶんせき、No. 12、pp.944-952、1990.12
- 5) 後藤 肇, 林 金明, 山田 正昭: 塩基性金属過酸化物上でのルミノール及びビルシゲニン化学発光反応

に関する活性酸素種の同定, 分析化学, Vol.47, No.7, pp.417-422, 1998.7

- 6) Ilera, R.K.: Effect of adsorbed alumina on the solubility of amorphous silica in water, Journal of Colloid and Interface Science, Vol.43, pp.399-408, May 1973
- 7) Stone, W.E.E., Shafei, G.M.S., Sanz, J. and Selim, S.A.: Association of soluble aluminium ionic species with a silica-gel surface: a solid-state NMR study, The Journal of Physical Chemistry, Vol.97, No.39, pp 10127-10132, 1993
- 8) White, A.F. and Brantley, S.L.: Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals. Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Vol. 31, 583p, 1995
- 9) Neuhoff, P.S., and Ruhl, L.S.: Mechanisms and geochemical significance of Si-Al substitution in zeolite solid solutions, Chemical Geology, Vol. 225, No.3-4, pp. 373-387, Jan.2006
- 10) Taniguchi, S., Hiradate, S., and Sakurai, K.: Speciation of Hydroxyaluminosilicate and Hydroxyaluminum Ions as Affected by the Presence of Montmorillonite: Extraction Experiment with Potassium Chloride and Speciation by ²⁷Al-NMR, Soil Science and Plant Nutrition, Vol.47, No.2, pp.333-343, Jun.2001
- 11) Perrott K. W., Langdon A. G., and Wilson A. T.: Sorption of anions by the cation exchange surface of muscovite, Journal of colloid and interface science, Vol.48, No.1, pp.10-19, Jul.1974
- 12) Saha, U.K. and K.Inoue, K.: Retention of Phosphate by Hydroxyaluminosilicate and Hydroxyaluminum-Montmorillonite Complexes, Soil Science Society of America Journal, Vol.62, No.4, pp.922-929, Jul.1998
- 13) Veith, J.A., and G.Sposito: Reactions of aluminosilicates, aluminum hydrous oxides, and aluminum oxide with o-phosphate: The formation of X-ray amorphous analogs of variscite and montebrasite, Soil Science Society of America Journal, Vol.41, No.5, 1977, pp.870-876
- 14) 脇坂安彦, 守屋 進, 河野広隆: 岩石の鉱物組成とアルカリ反応性, セメント技術年報 41, pp.387-389, 1987.12
- 15) Ledieu, A., Devreux, F. and Barboux, P.: The role of aluminium in the durability of alumino-borosilicate glasses, Physics and Chemistry of Glasses, Part B, Vol.46, No.1, pp.12-20, Feb.2005,