

論文 プロピオン酸カルシウムによるアルカリシリカ反応の抑制に関する実験的検討

岩月 栄治^{*1}

要旨: コンクリートのアルカリを低下させる作用のあるプロピオン酸カルシウムを少量添加して、アルカリシリカ反応による膨張抑制効果を実験的に検討した。実験では、プロピオン酸カルシウムを添加したモルタル供試体の長期膨張測定を行い、添加量に対する膨張の抑制効果を検討した。また、コンクリート供試体では、アルカリシリカ反応における過酷な促進環境や長期の屋外暴露における抑制効果を検討した。結果では、プロピオン酸カルシウムは反応促進環境や屋外暴露環境において長期にわたって膨張を抑制する現象が確認された。

キーワード: アルカリシリカ反応, 膨張抑制, プロピオン酸カルシウム, チャート

1. はじめに

コンクリートの劣化現象の一つであるアルカリシリカ反応（以下、ASR と称す）の抑制対策は 1986 年に当時の建設省から提示され、今日までその対策が取られている。しかし現在においても反応事例が報告されており、コンクリートの耐久性において重要な課題となっている。

ASR の抑制方法は、コンクリート中のアルカリ総量の抑制、抑制効果のある混和材や混合セメントの使用、安全と認められる骨材の使用の 3 つが挙げられている。アルカリ総量の抑制は、コンクリートの全アルカリ量を Na₂O 等価量で 3kg/m³ 以下にするものであるが、この対策を施しても反応している事例が報告されている¹⁾。混合セメントによる抑制方法は、コンクリート製造工場の設備の有無や施工における問題点も少なくない。骨材においては供用後のリスクを考慮して無害な骨材の使用を選択することが多いが、さらに多くの構造物はアルカリ総量の抑制も併用した対策を実施している場合が多い。しかし骨材は貴重な天然資源であり、地域によっては無害な骨材の入手が困難な場合もある。さらに近年は良質で使用実績のある骨材の枯渇や JIS 試験では判定できない骨材の流入も懸念されており、反応性骨材であってもコンクリート用骨材として使用可能となる容易な抑制方法の開発が望まれている。

このようなことから ASR 膨張の抑制が期待される薬品を少量添加する方法として、コンクリート中の OH⁻イオン濃度を低下させる作用のあるプロピオン酸カルシウムを用いた ASR の抑制効果について検討をおこなってきた^{2,3)}。

本研究では、ASR 反応を示す珪質堆積岩のチャートおよび粘板岩を用いてモルタル・コンクリート供試体を作製し、プロピオン酸カルシウムによる長期の ASR 膨張抑制効果と、屋外暴露環境や NaOH 溶液浸漬等などの過酷

な促進環境下における抑制効果を検討した。

2. 実験方法

2.1 使用骨材

実験に使用した骨材の JIS A1145 化学法結果を表 1 に示す。反応性の骨材はチャート Yo, チャート Sa および珪質粘板岩を用いた。チャート Yo は岐阜県養老郡の中・古生層の岩盤から採取した砕石であり、反応性が非常に高く、コンクリート用骨材としては使用されていない。珪質粘板岩は愛知県と岐阜県の県境付近から採取した砕石で、過去にコンクリート用骨材として使用されており、実構造物での劣化反応事例もある³⁾。また、チャート Sa は愛知県の洪積層の丘陵地から採取されたチャート質の山砂利である。コンクリート骨材として使用され、劣化事例も報告されている。無害な骨材には愛知県産の風化花崗岩を起源とする川砂を用いた。

2.2 モルタル供試体の作製と測定

モルタル供試体は JIS A1146 モルタルバー法に準じて作製し、供試体形状を 40×40×160mm とした。セメントは研究用の普通ポルトランドセメント（セメント協会製）で、アルカリ量が Na₂O 等価量 0.55% のものを使用した。モルタル全体のアルカリ量は NaOH 特級試薬を添加して 1.2% に調整した。抑制剤のプロピオン酸カルシウム（特級試薬((C₂H₅COO)₂Ca））の添加はモルタルの練混

表 1 使用骨材の化学法結果

供試体	骨材	産地	試験結果(mmol/l)		Sc/Rc	判定	
			Sc	Rc			
モルタル	チャートYo	岐阜県	304	143	2.18	無害でない	
	珪質粘板岩	岐阜県	214	69	3.10	無害でない	
コンクリート	粗骨材	チャートSa	愛知県	188	102	1.84	無害でない
	細骨材	川砂	愛知県	33	83	0.40	無害

*1 愛知工業大学 工学部土木工学科准教授 博士（工学）（正会員）

終了時に粉末のプロピオン酸カルシウムをミキサーに投入したのちにさらに1分間練り混ぜた。添加量はセメント質量に対して外割で0.45, 0.9, 1.8, 3.6, 5.4%とした。供試体の貯蔵は40°CのRH95%以上の環境で行い、膨張率の測定は供試体温度を20°Cの状態にして、ダイヤルゲージ法に従って1/1000mmまで測定した。

2.3 コンクリート供試体の作製と測定

(1) 過酷な反応促進環境下における抑制効果の検討

過酷な ASR 反応促進環境下におけるプロピオン酸カルシウムの抑制効果を検討するために実施した。供試体形状はφ100×200mmとし、両端面中央部に長さ変化測定用のステンレス製プラグを埋め込んだ。配合を表-2に示す。コンクリートのアルカリ量はNaOHを添加して9kg/m³に調整した。貯蔵環境は温度40°C RH95%以上の湿潤環境、40°CのNaOH1mol/l溶液への浸漬および40°CのNaCl飽和溶液への浸漬の3ケースとした。なお、各溶液に浸漬する供試体はコンクリート打設から7日間は温度40°C RH95%以上の前養生を行った。ASR抑制剤のプロピオン酸カルシウムの添加方法は、ミキサーによるコンクリートの練混ぜが終了した直後にプロピオン酸カルシウムの粉末を投入し、再度3分間練り混ぜた。プロピオン酸カルシウムの添加量はセメント質量に対して外割で1.5, 2.25, および3.0%の3種類とした。膨張率の測定方法はダイヤルゲージ法で行い、測定前日に40°Cの貯蔵室から20°Cの測定室に移動し、供試体の温度が20°Cにおける膨張率を測定した。

(2) 屋外暴露環境下における抑制効果の検討

屋外暴露環境下におけるプロピオン酸カルシウムの抑制効果を検討するために実施した。コンクリートの配合は前記の表-2と同様とし、供試体形状はφ300×600mmの無筋コンクリートとした。コンクリートのアルカリ量は、現在のASR抑制方法のアルカリ総量の規制値がNa₂O等価量で3kg/m³であることと、反応を促進させるためNaOH添加してNa₂O等価量で3, 6および9kg/m³

の3種類とした。プロピオン酸カルシウムの添加量はアルカリ量3kg/m³はセメント質量の0.75%, 同様に6kg/m³は1.5%, 9kg/m³は2.25%とした。供試体はコンクリート打設後24時間で脱型し、膨張率測定用のコンタクトチップの設置と初期値測定および実験室内で28日間の湿布養生を行った後に屋外に暴露した。供試体の設置方向はコンタクトチップ設置面が東西方向になるように設置した。膨張率の測定はホイットモア型ひずみ測定器を用いて4測線の長さ変化を測定し、同時に非接触の赤外線温度計で供試体、測定器および基長の温度測定を行い、初期値測定時の温度(16°C)を基準に補正を行った。写真-1に供試体の屋外暴露状況および測定状況を、図-1に供試体のコンタクトチップの設置概要を示す。

2.4 モルタル内部の微細観察

長期間測定を行ったモルタル供試体内部のひび割れの状況を観察するため偏光顕微鏡観察を行った。薄片作製のための試料採取は膨張率測定に支障が無いように供試体端部から切り出した。

3. 結果および考察

3.1 プロピオン酸カルシウムによるモルタルの膨張抑制効果

チャートYoを用いたモルタルの膨張挙動を図-2に、珪質粘板岩を用いたモルタルの膨張挙動を図-3に示す(貯蔵2200日までは参考文献5)で既発表)。チャートYoはプロピオン酸カルシウムの添加率1.8%以上の膨張

表-2 コンクリートの配合

粗骨材	細骨材	スランブ (cm)	水セメント 比 (%)	空気量 (%)	細骨材 率	単位量(kg/m ³)				
						水	セメント	細骨材	粗骨材	減水剤
チャート Sa	川砂	10±2	58.6	5	46	176	300	809	961	0.75



写真-1 コンクリート供試体の屋外暴露状況および測定状況

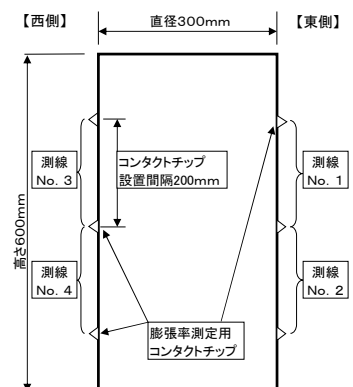


図-1 屋外暴露コンクリート供試体のコンタクトチップの設置概要

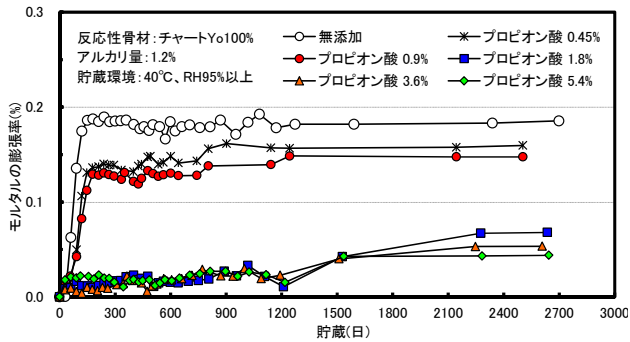


図-2 プロピオン酸カルシウムを添加したチャート Yo を用いたモルタルの膨張挙動

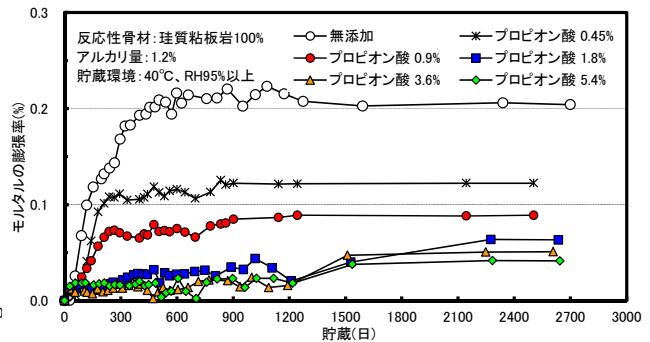


図-3 プロピオン酸カルシウムを添加した珪質粘板岩を用いたモルタルの膨張挙動

率は 0.1% 以下であり、膨張は抑制されている。しかし添加率 1.8% 以上の膨張挙動を詳細にみると、1200 日から 2250 日の間は漸増し、その後 2600 日までは停滞している。また珪質粘板岩ではプロピオン酸カルシウムの添加率が 0.9% 以上で膨張率が 0.1% 以下となっている。添加率 1.8% 以上の詳細な膨張挙動はチャート Yo と同様に 1200 日から 2250 日の間で漸増し、その後は停滞している。これらのことから骨材の反応性によってプロピオン酸カルシウムの膨張抑制効果に差がみられるものの、両骨材とも添加率 1.8% 以上で抑制効果がみられている。しかし膨張が漸増している貯蔵期間もみられていることから、今後も継続して膨張挙動を観察する必要があると思われる。

前述の図-2 および図-3 の貯蔵 2100~2300 日における膨張率とプロピオン酸カルシウムの添加量の関係は図-4 に示すようであり、膨張率 0.1% を下回る添加量は、チャート Yo はセメント質量の 1.8%、粘板岩は 0.9% であり、そのときの膨張率は 0.067% と 0.063% である。このモルタル供試体のアルカリ量は Na_2O 等価量で 1.2% であり、これを単位質量に換算すると 7.2kg/m^3 に相当する。近年のセメントは低アルカリ化が進んだことや、ASR の抑制対策からコンクリートのアルカリ総量を 3kg/m^3 以下としていることが多い。このことから実際の施工におけるプロピオン酸カルシウムの添加量は本実験の半分程度(セメント質量の 0.75% 程度)となることが想定され、さらにプロピオン酸カルシウムは有機物であることから小量の添加量であることが望ましいと思われる。

今後はさらに多くの岩種の反応性骨材で抑制効果を検討するとともに、プロピオン酸カルシウムの添加方法としてセメントへのプレミックスや混和剤への混入などの検討も必要と思われる。また、少量の添加量であることから、これまでのアルカリ総量による抑制にプロピオン酸カルシウムの添加を併用した対策を実施することも可能であると思われる。

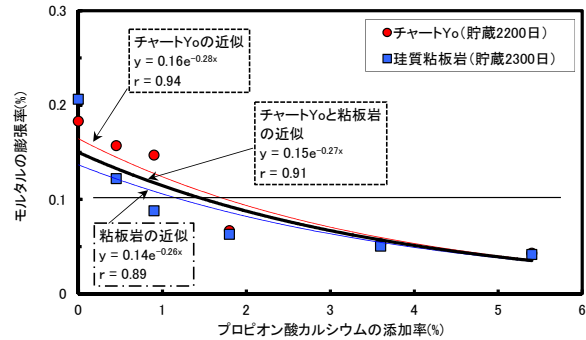


図-4 モルタルの膨張率とプロピオン酸カルシウムの添加率の関係

3.2 過酷な ASR 促進環境下におけるプロピオン酸カルシウムの抑制効果

プロピオン酸カルシウムを添加した貯蔵環境 40°C RH95% 以上のアルカリ量 9kg/m^3 のコンクリートの膨張挙動を図-5 に、 40°C の NaOH 1mol/l 溶液浸漬の膨張挙動を図-6 に、 40°C の NaCl 飽和溶液浸漬の膨張挙動を図-7 に示す(貯蔵 225 日までは参考文献 6) で既発表)。 40°C RH95% の貯蔵環境ではいずれも貯蔵 60 日から膨張を開始し、250 日で平衡状態となっている。プロピオン酸カルシウムの添加によって膨張率は減少しているが、プロピオン酸カルシウム添加率が 3% であっても膨張率は 0.15% である。また NaOH 溶液浸漬では測定開始直後から膨張し、750 日においても増加している。プロピオン酸カルシウムを添加した供試体も同様の膨張挙動を示しているが、添加によって膨張率は若干低い程度である。 NaCl 飽和溶液浸漬では、貯蔵 120 日ではプロピオン酸カルシウムの抑制効果がみられるが、その後 160 日頃から遅れて膨張しだし、750 日においても増加している。

前述の 3 種類の促進環境における貯蔵 600 日の膨張率とプロピオン酸カルシウムの添加率の関係を図-8 に示す。促進環境の違いによって膨張に差が見られた原因はチャートの反応性の特徴によるものと考えられる⁴⁾。しかし、いずれもプロピオン酸カルシウムの添加によって

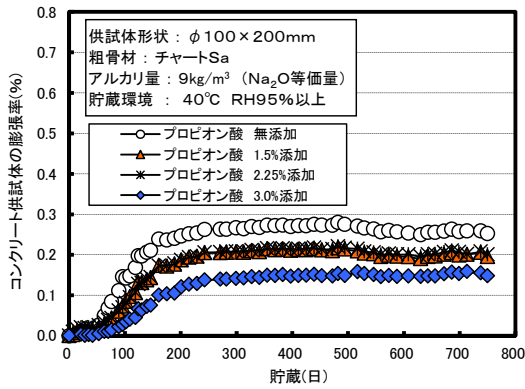


図-5 プロピオン酸カルシウムを添加したアルカリ量 9kg/m^3 のコンクリートの 40°C 湿潤環境における膨張挙動

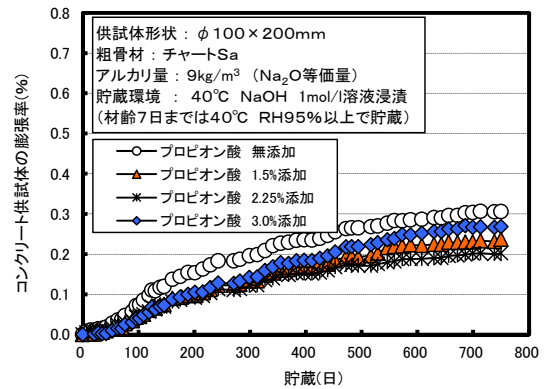


図-6 プロピオン酸カルシウムを添加したアルカリ量 9kg/m^3 のコンクリートの NaOH 溶液浸漬における膨張挙動

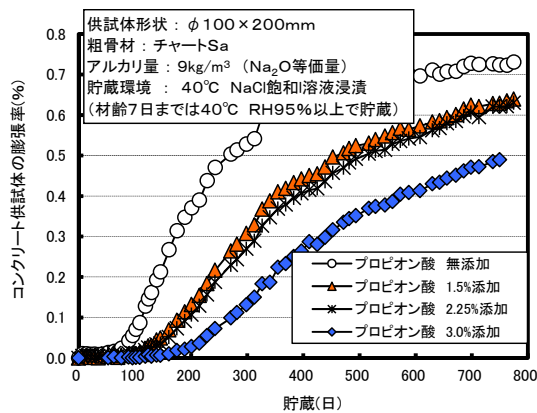


図-7 プロピオン酸カルシウムを添加したアルカリ量 9kg/m^3 のコンクリートの NaCl 溶液浸漬における膨張挙動

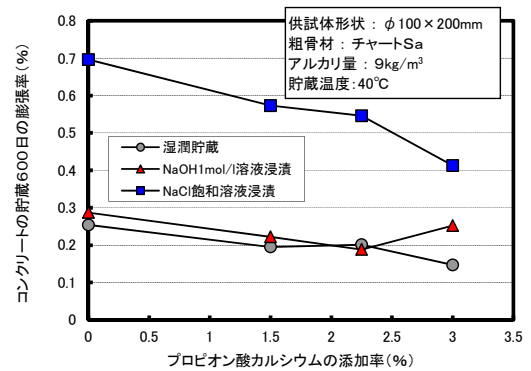


図-8 促進環境の下におけるコンクリートの膨張率とプロピオン酸カルシウムの添加率との関係

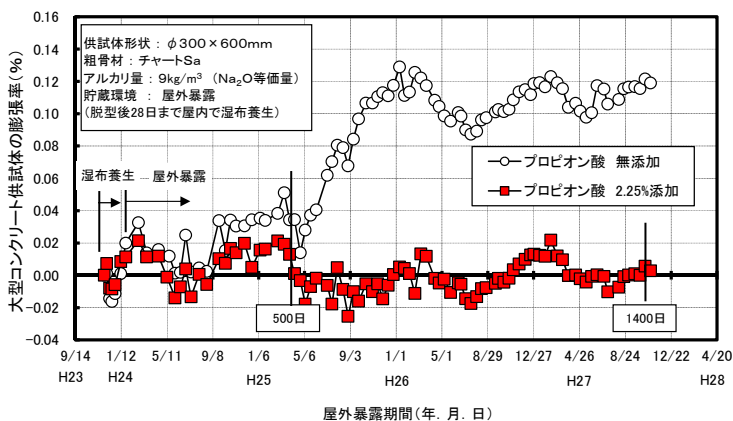


図-9 プロピオン酸カルシウムを添加したコンクリートの屋外暴露環境下での膨張挙動

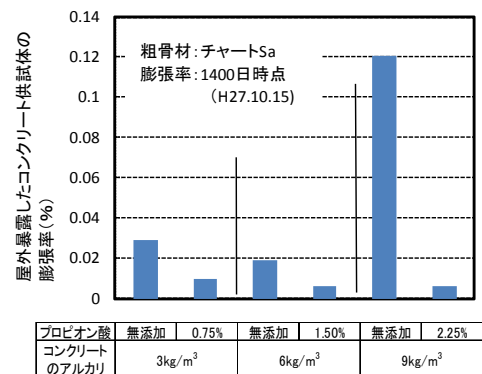


図-10 屋外暴露したコンクリート供試体の 1400 日時点の膨張率

膨張が低くなっているものの、膨張率は 0.1% 以上であることから ASR 抑制剤の判定試験法として、今後、検討が必要と思われる。

3.3 屋外暴露した大型コンクリート供試体のプロピオン酸カルシウムの膨張抑制効果

屋外暴露したアルカリ量 9kg/m^3 の大型コンクリート

供試体の膨張挙動を図-9に示す(暴露期間 H26.3.21 迄は参考文献 7)で既発表)。供試体作製後 500 日経過 (H25.4.10) からに膨張を開始しているが、プロピオン酸カルシウムを添加した供試体は 1400 日時点でも膨張していない。このことから 500 日を経過してもプロピオン酸カルシウムは膨張を抑制する機能を有しており、抑

制効果が長期にわたるといえる。また、アルカリ量 3kg/m^3 と 6kg/m^3 の供試体においても図-10に示すように 1400 日時点ではプロピオン酸カルシウムを添加した供試体は無添加と比べて膨張率が低くなっている。供試



写真-2 屋外暴露した大型コンクリート供試体のひび割れ状況 (図-9の946日の観察)

体の外観は写真-2に示すように、無添加の供試体はひび割れが多数観察されたが、添加した供試体にはひび割れは見られず、膨張挙動とも一致していた。

3.4 プロピオン酸カルシウムを添加したモルタル内部のひび割れ状況の観察

プロピオン酸カルシウムを添加したモルタル内部の微細なひび割れ状況を検討するため偏光顕微鏡観察を行った⁵⁾。試料は前述のチャート Yo を用いたモルタル供試体 (図-1) と粘板岩を用いた供試体 (図-2) の貯蔵 2350 日で採取し、薄片を作製した。

写真-3にチャート Yo を用いたモルタルの偏光顕微鏡写真を示す。プロピオン酸カルシウム無添加は、チャート粒子やモルタルにひび割れが確認され、0.9%添加では無添加と比べてひび割れが少ない。1.8%添加ではセメントペースト部分に微小なひび割れが観察されたが、チ

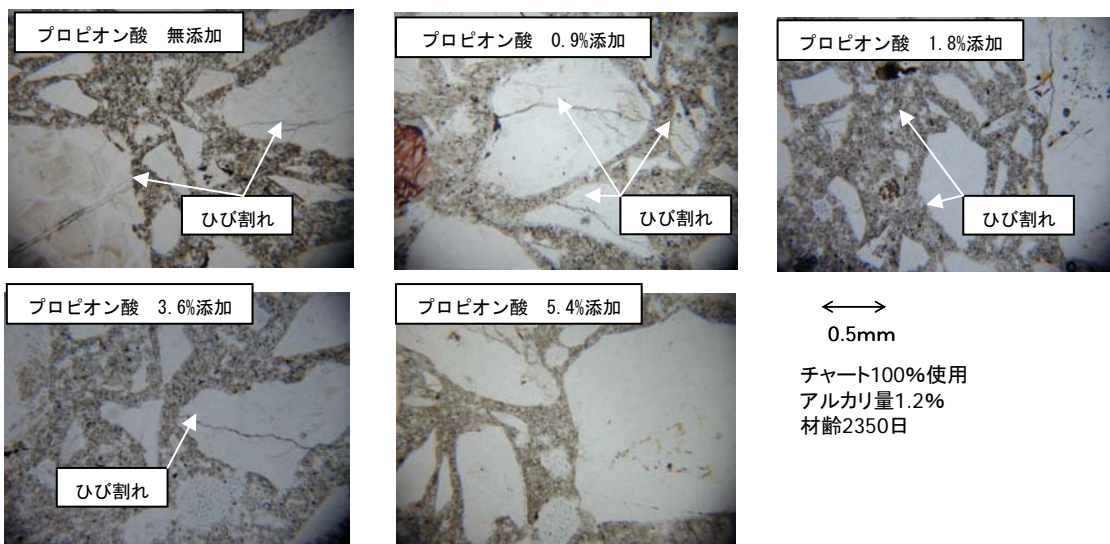


写真-3 チャート Yo を用いたモルタルの偏光顕微鏡写真⁵⁾

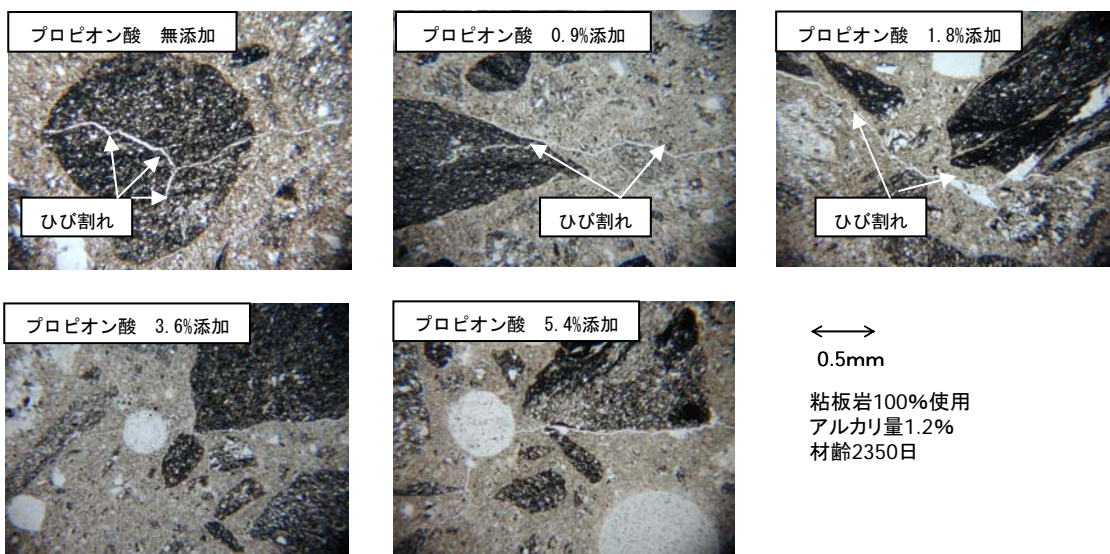


写真-4 珪質粘板岩を用いたモルタルの偏光顕微鏡写真⁵⁾

表-3 偏光顕微鏡観察によるプロピオン酸カルシウム添加とひび割れの関係

反応性骨材	プロピオン酸カルシウムの添加率(%)				
	0	0.9	1.8	3.6	5.4
チャートYo	5	4	2	0	0
珪質粘板岩	5	4	2	1	0

骨材等のひび割れ 多い→少ない=5→0

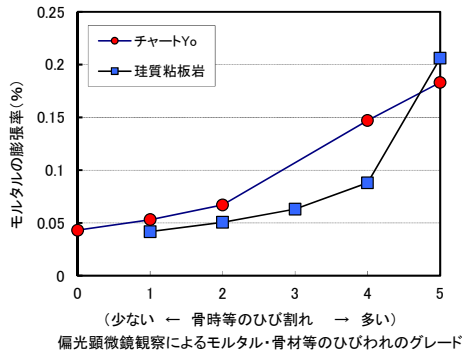


図-1 1 モルタルの膨張率と偏光顕微鏡観察によるひび割れの関係

チャート粒子にはひび割れは少なかった。また粘板岩では写真-4に示すように、チャート Yo と同様にプロピオン酸カルシウム無添加は粘板岩粒子やその周辺にひび割れが多数観察され、プロピオン酸カルシウムの添加率に従ってひび割れが減少する傾向が観察された。

これらの偏光顕微鏡観察によるひび割れのグレードを表-3に、膨張率とひび割れのグレードの関係を図-1 1に示す⁵⁾。これらから膨張率が低いほどひび割れが少ない傾向がみられることから、プロピオン酸カルシウムによる膨張の抑制と内部のひび割れは一致しているといえる。

今後は走査電子顕微鏡による生成物の観察やX線マイクロアナライザーによる成分分析を行い、膨張抑制のメカニズムがプロピオン酸カルシウムによる OH⁻イオン濃度の低下によるものかを検討する必要があると思われる³⁾。

4. まとめ

本研究で得られた結果を以下にまとめる。

- (1)ASR 反応性骨材のチャート Yo と粘板岩を用いたアルカリ量 1.2%のモルタル供試体にプロピオン酸カルシウムをセメント量の 1.8%添加すると膨張の抑制が確認されたが、貯蔵 1200 日から 2250 日の間で膨張率が漸増していることから今後も継続して膨張挙動を把握する必要がある。
- (2)チャート Se を用いたアルカリ量 9kg/m³のコンクリート供試体の、40℃湿潤貯蔵、NaOH 溶液浸漬貯蔵および NaCl 飽和溶液浸漬貯蔵の過酷な促進環境下では、プロピオン酸カルシウムを添加すると無添加と比べ

て膨張率は低下したことから、過酷な環境においても抑制効果が認められたが、そのときの膨張率は 0.1%以上であった。このことから促進環境条件について今後検討する必要がある。

- (3)屋外暴露したチャート Se を用いたアルカリ量 9kg/m³のコンクリート供試体では、暴露開始後 500 日で膨張が開始し、ひび割れも観察されたが、プロピオン酸カルシウムを添加した供試体は 1400 日経過しても膨張せず、ひび割れも確認されなかった。
- (4)貯蔵 2350 日のモルタル内部の偏光顕微鏡観察では、プロピオン酸カルシウムの添加量に従ってひび割れは減少しており、膨張率の抑制とも一致していた。

謝辞

本研究は平成 22 年度科学費助成事業(No.22560468)および平成 25 年度科学研究費助成事業(No.25420465)によった。また(株)トクヤマ 加藤弘義氏、新見龍男氏、多賀玄治氏、愛知工業大学名誉教授 森野奎二博士から助言を頂いた。実験の実施では平成 18~27 年度材料研究室 4 年生諸君の協力を得た。

参考文献

- 1) 山田一夫, 川端雄一郎, 河野克哉, 林建佑, 広野真一: 岩石学的考察を含んだ ASR 診断の重要性, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, 第 7 巻, pp.21-28, 2007.11
- 2) 岩月栄治: 容易な ASR 抑制方法の開発ー化学物質の少量添加による ASR 抑制対策に関する研究ー, セメント新聞社, コンクリートテクノ 7 月号, pp.59-63, 2011.7
- 3) 岩月栄治, 森野奎二, 多賀玄治: プロピオン酸カルシウムの ASR 抑制効果に関する基礎的研究, セメント・コンクリート論文集, No.61, pp.318-323, 2008.3
- 4) 岩月栄治, 森野奎二: NaCl, CaCl₂ 溶液に浸漬した ASR 供試体の膨張挙動と微細構造, 日本コンクリート工学協会, 融雪剤によるコンクリート構造物の劣化研究委員会報告書・論文集, pp.189-196, 1999.11
- 5) 岩月栄治: プロピオン酸カルシウムを添加した ASR 反応モルタルの微細構造, 資源・素材学会, 企画発表・一般発表講演資料 (A2 建設用原材料の評価・利用技術およびその周辺技術), pp.51-52, 2013.9
- 6) 岩月栄治: 各種の環境におけるプロピオン酸カルシウムの ASR 抑制効果について, 資源・素材学会, 企画発表・一般発表講演資料 (A2 建設用原材料の評価・利用技術およびその周辺技術), No.A3-3, 2014.9
- 7) 岩月栄治: 多様な環境下におけるプロピオン酸カルシウムの ASR 抑制効果に関する研究, 土木学会第 69 回年次学術講演会, 第 V 部, pp.959-960, 2014.9