

報 告

[1129] アルカリ骨材反応の抑制に関する研究報告

正会員○樋口正典（三井建設技術開発本部技術研究所）

林 寿夫（三井建設技術開発本部技術研究所）

山本則幸（東亜合成化学工業新材料研究所）

1. はじめに

近年、コンクリートの早期劣化が顕在化し、その耐久性が問題視されつつある中で注目されているもののひとつにアルカリ骨材反応による劣化がある。そして、この劣化については今後の骨材事情、すなわち骨材の枯渇化により良質な骨材が入手しづらくなるなどの状況を考えると、より重大な問題に発展する可能性があると思われる。特に海岸地域のように常にアルカリ金属イオンが供給されるようなところでは深刻である。

なお、アルカリ骨材反応にはアルカリ・シリカ反応、アルカリ炭酸塩岩反応、アルカリ・シリケート反応の3種類があるといわれているが、ここでは世界的に見ても、その大部分をしめるといわれているアルカリ・シリカ反応を対象として進めることとした。アルカリ・シリカ反応とは、硬化コンクリート内部における骨材中に含まれる反応性シリカと水酸化アルカリ (Na^+ , K^+ , OH^-) を主成分とする細孔溶液との間の化学反応であり、その反応生成物であるゲルの吸水による膨張圧力によってコンクリートにひびわれが発生する。そして、このようなアルカリ・シリカ反応によるコンクリートの劣化を防止する対策のひとつとして、細孔溶液の水酸化アルカリ濃度の制御が考えられている[1]。

そこで、筆者らはコンクリートに無機系のイオン交換体を添加し、アルカリ金属イオン、特にナトリウムイオンを交換、固定することによりアルカリ・シリカ反応を抑制することを考え、検討を行っている。ここでは、数種の無機系イオン交換体を用いて行ったモルタルバー法およびアルカリ溶液による試験の結果をもとに、その抑制効果およびメカニズムについて検討を行ったので、その結果について報告する。なお、本報文中で用いる“イオン交換”は全て陽イオン交換の意味であることを付記しておく。

2. 試験概要

2. 1 使用材料

表-1 パイレックスガラスの組成（カタログ値）

(1)セメント

ここで使用したセメントは

成分 %	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	B_2O_3	Na_2O	K_2O
	80.9	2.3	0.03	12.7	4.0	0.04

普通ポルトランドセメントで、

そのアルカリ量は $\text{R}_2\text{O}=0.63\%$ ($\text{Na}_2\text{O}=0.30\%$, $\text{K}_2\text{O}=0.50\%$) である。

(2)骨材

骨材は、反応性骨材としてパイレックスガラスおよび安山岩、非反応性骨材として珪砂を使用した。パイレックスガラスの化学組成を表-1に示す。また、JIS-A-5308レデーミクストコンクリート附属書7骨材のアルカリシリカ反応性試験方法（化学法）に準拠して行った各骨材の有害度判定結果を図-1に示す。この結果から、パイレックスガラスは有害、安山岩は潜在的有害、珪砂は無害の領域に位置することがわかる。

(3)抑制候補材

ここで抑制候補材料として用いた無機イオン交換体は含水酸化アンチモン ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、リン酸ジルコニウム ($\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、合成ゼオライト、焼成珪酸アルミニウムであり、参考としてシリカヒュームも使用した。

含水酸化アンチモンとリン酸ジルコニウムについては無機イオン交換体として市販されているものであり、耐熱性 ($\sim 400^\circ\text{C}$) に優れ、イオン選択性が高いという特徴を有する。

合成ゼオライトについてはイオン交換性を有することがよく知られている。しかし、一

般的に市販されている合成ゼオライトの多くは主にアルカリ金属を含むもの (NaA型, NaX型, KA型など) であり、そのようなゼオライトの添加は全アルカリ量の増加から逆にアルカリ・シリカ反応を助長する可能性がある[2]。ゆえに、ここではNaA型の合成ゼオライトとその処理品、すなわちゼオライト中の Na^+ をできるだけ Ca^{2+} に交換処理したものの2種類を用いた。実際の処理方法としては、ゼオライトを塩化カルシウム水溶液 (約 0.45mol/l , 30°C) に浸漬し、カルシウムイオン濃度の低下がなくなるまで1~2日間ごとに液の更新を行い、得られたゼオライトについては脱イオン水での洗浄、ろ過、乾燥 (300°C , 3時間) を行った。そして、この処理の目的はあくまでゼオライトによるアルカリ金属イオンの交換、固定にある。

また、粘土鉱物のイオン交換性[3] から、焼成珪酸アルミニウムを用いることとした。焼成珪酸アルミニウムは含水珪酸アルミニウムを焼成処理したものであり、この含水珪酸アルミニウムは粘土の主成分で、カオリン、酸性白土などが含まれる。ここで使用した焼成珪酸アルミニウムの形態および化学組成を表-2に示す。

シリカヒュームについては無機イオン交換体とはいえないが、添加により細孔溶液中のアルカリイオン濃度が低下するとの報告があること[4]、またシリカヒューム (ポゾラン) によるアルカリ・シリカ反応の抑制が考えられていること[1] から加えることとした。ここで使用したシリカヒュームの形態および化学組成を表-2に示す。

2. 2 試験項目

(1)モルタルバー法試験

使用した骨材のアルカリ・シリカ反応性およびその反応に対する各候補材の抑制効果を得るためにモルタルバー法による試験を行い、その方法についてはJIS-A-5308レデーミクストコンクリート附属書8骨材のアルカリシリカ反応性試験方法 (モルタルバー法) に準拠した。ただし、反応性骨材に安山岩を使用するものについては、ベシマムの考慮から、同様に粒度調整した安山岩

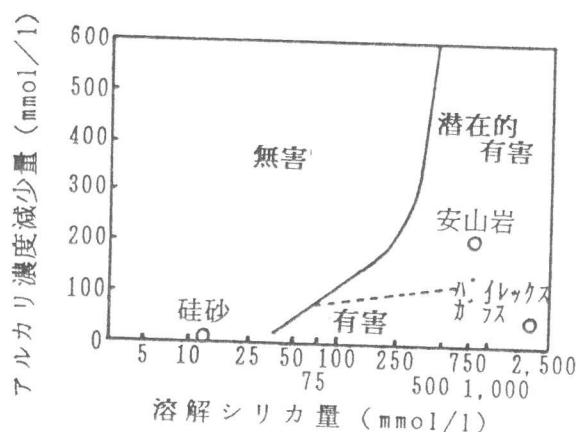


図-1 骨材の有害度の判定図

表-2 焼成珪酸アルミニウムおよびシリカヒュームの形態および化学組成 (カタログ値)

材料種別		焼成珪酸アルミニウム	シリカヒューム
形態 (平均粒径 μ)		粉末 (1.8)	球状微粒子 (0.15)
化学組成	SiO_2	53.80	90~96
	Al_2O_3	44.40	0.5~3.0
	Fe_2O_3	0.44	0.2~0.8
	CaO	0.05	0.1~0.5
	Na_2O	0.25	0.4~1.0
	K_2O	0.09	0.2~0.7
	MgO	0.23	0.5~1.5
	TiO_2	1.55	—
%			
C (total)		—	0.5~1.4

と珪砂を1:3の重量比で混合したものを用い、バイレックスガラスを使用するものについては、その比重が小さいことから、骨材容積を一般骨材での場合に近づける意味で骨材/セメント比を1.90に修正した。抑制候補材の添加はセメントの一部を置換する方法で行い、その添加率はセメントに対する内割の重量比率により設定した。また、セメントのアルカリ量の調整はJIS法同様、NaOH水溶液を用いて行い、抑制候補材を用いた場合もセメントのみを対象とした。

(2)抑制候補材のアルカリ溶液試験

各抑制候補材のイオン交換能およびアルカリ反応性を求めるために、アルカリ溶液試験を行った。イオン交換能については、対象イオンをここで問題としているNaイオンとコンクリート中においてそのNaイオン交換を妨害するおそれのあるCaイオンとし、その交換量を測定した。また、同時に溶出成分(主にSi、Al)の濃度を測定し、アルカリ反応性に対する指標とした。Naイオン交換量の測定は、抑制候補材1.0gと0.1N-NaOH水溶液50mlを入れた容器を40℃の振とう恒温槽内で24時間振とう攪拌し、そのろ液のpH、Na濃度および溶出成分濃度を測定、式(1)によりNaイオン交換量を求めた。Caイオン交換量の測定については、抑制候補材0.5gと0.044N-Ca(OH)₂水溶液(室温での飽和溶液)50mlを入れた容器を40℃の振とう恒温槽内で24時間振とう攪拌し、そのろ液のpH、Ca濃度および溶出成分濃度を測定、式(2)によりCaイオン交換量を求めた。なお、pHはpHメーター、Na濃度は原子吸光分光光度計、Ca、SiおよびAl濃度はプラズマ発光分析装置を用いて測定した。

$$\text{Naイオン交換量}[\text{meq/g}] = \{(\text{原液Na濃度}[\text{mg/l}]) - (\text{ろ液Na濃度}[\text{mg/l}])\} / 460 \quad (1)$$

$$\text{Caイオン交換量}[\text{meq/g}] = \{(\text{原液Ca濃度}[\text{mg/l}]) - (\text{ろ液Ca濃度}[\text{mg/l}])\} / 200.5 \quad (2)$$

3. 試験結果および考察

モルタルバー法での試験から得られたセメントアルカリ量(以下R₂Oと記す)と膨張率(材令25週)の関係を図-2に示す。また、その中のバイレックスガラス、R₂O=0.63%(NaOH無添加)と安山岩:珪砂=1:3(以下安山岩と記す)、R₂O=1.20%における膨張率の経時変化を図-3に示す。

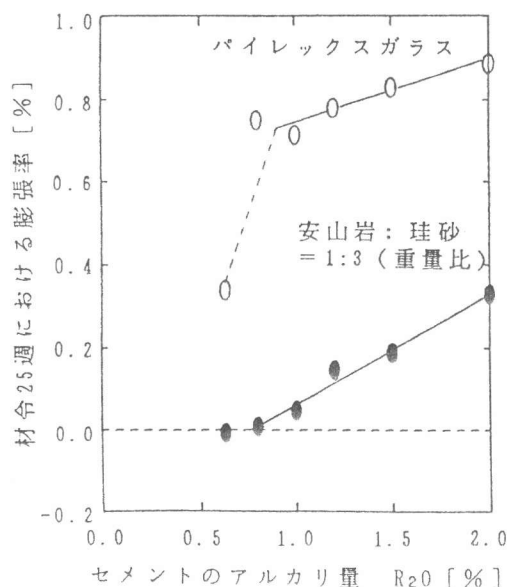


図-2 セメントアルカリ量と膨張の関係

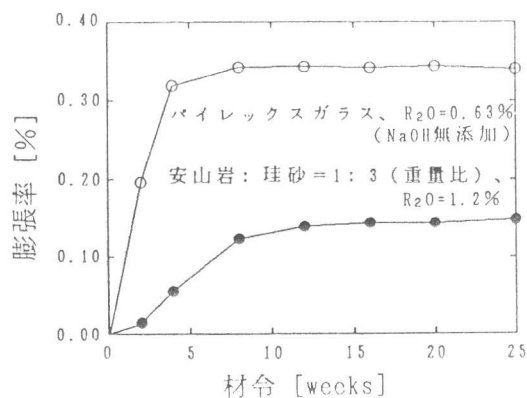


図-3 モルタルバー法での膨張傾向

その反応性は安山岩に比べて相当大きいことがわかる。さらに、その反応速度についても、図-3からパイレックスガラスのほうが安山岩よりも速いと考えられる。また、図-2から R_2O の影響をみると、安山岩を使用したものについては R_2O の増加に伴い膨張率もほぼ直線的に増加しているが、パイレックスガラスを使用したものについては直線関係ではなく、NaOH添加時点、すなわち $R_2O=0.63\%$ から 0.80% において膨張率は急激な増加を示す。これらの結果から、パイレックスガラスの反応においてNaOHの添加が与える影響はかなり大きいものと思われる。そして、それはパイレックスガラスの反応の速さに由来するものと考えられる。要するに、パイレックスガラスの場合は添加されたNaOHが即反応に供され、安山岩の場合は反応が比較的遅いためセメントから溶出するアルカリとほぼ同様に作用するためと考えた。

アルカリ・シリカ反応に対する抑制候補材の効果を得るために行ったモルタルバー法による試験の結果を図-4、図-5および図-6に示す。ここで、図-4はパイレックスガラス、 $R_2O=1.20\%$ での結果、図-5はパイレックスガラス、 $R_2O=0.63\%$ での結果、図-6は安山岩、 $R_2O=1.20\%$ での結果であり、各々抑制候補材の添加率と膨張率（材令25週）の関係で示した。なお、パイレックスガラス、 $R_2O=0.63\%$ および 1.20% の両方を実施した理由は、抑制効果における添加NaOHの影響をみるためである。

これらの結果から、まず条件別に抑制効果の

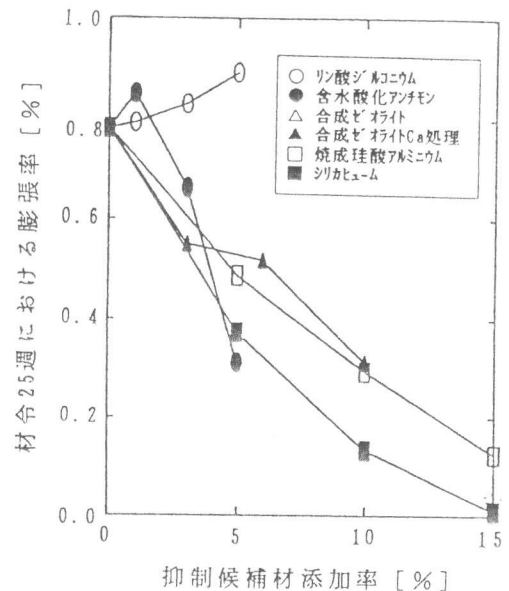


図-4 パイレックスガラス、 $R_2O=1.2\%$ での候補材の抑制効果

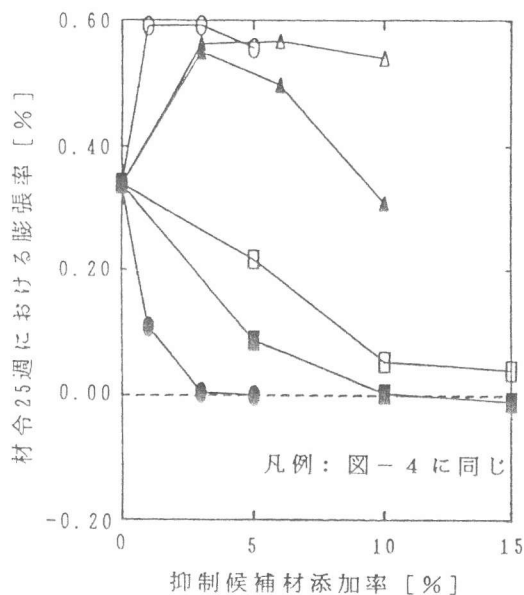


図-5 パイレックスガラス、 $R_2O=0.63\%$ での候補材の抑制効果

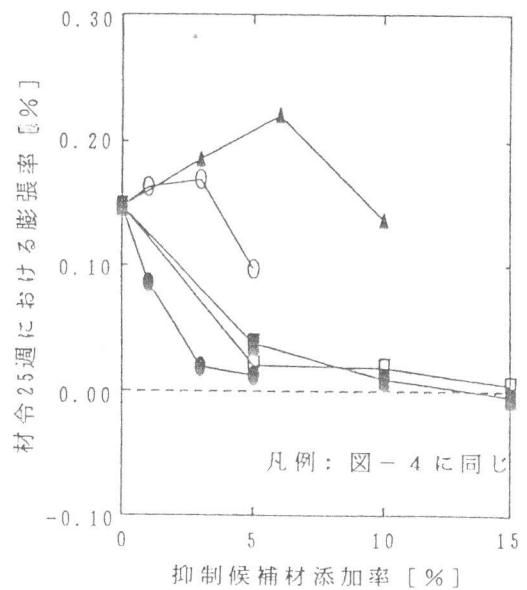


図-6 安山岩、 $R_2O=1.2\%$ での候補材の抑制効果

傾向を比較すると、パイレックスガラス、 $R_2O=0.63\%$ と安山岩、 $R_2O=1.20\%$ とがほぼ同様な傾向を示し、パイレックスガラス、 $R_2O=1.20\%$ は違った傾向を示すことがわかる。これより、パイレックスガラスの場合、抑制効果においてもNaOH添加の影響が考えられる。そして、このような抑制効果を求めるための試験でパイレックスガラスを骨材として使用する場合には、NaOHの添加なしにセメントのアルカリだけで試験を行うことが、実際の状態に近いことなどからみても有効であると考ええる。

各候補材の抑制効果についてみると、今回抑制効果を示したのが含水酸化アンチモン、焼成珪酸アルミニウムおよびシリカヒュームであり、各々有効と思われる添加率は含水酸化アンチモンで3～5%、焼成珪酸アルミニウムで10%、シリカヒュームで5～10%程度であった。また、逆にアルカリ・シリカ反応を助長したのがリン酸ジルコニウム、合成ゼオライトおよび合成ゼオライトのCa処理品であった。ただし、合成ゼオライトのCa処理品はパイレックスガラス、 $R_2O=1.20\%$ においてのみ抑制効果を示した。

次に、抑制候補材のアルカリ溶液試験の結果を表-3に示す。pHについてはリン酸ジルコニウムで急激な低下を示すが、それ以外のものでは大きな変化は認められないことがわかる。Naイオン交換量についてはリン酸ジルコニウムおよび含水酸化アンチモンが大きく、次に合成ゼオライトのCa処理品が大きな値を示すことがわかる。その他については、ほとんど期待できそうもない。Caイオン交換量についてはリン酸ジルコニウム、合成ゼオライト、合成ゼオライトのCa処理品およびシリカヒュームが大きな値を示し、含水酸化アンチモンにおける交換量は小さいことがわかる。また、アルカリ・シリカ反応に影響を及ぼすと思われる溶出成分、Si、Naの溶出についてみると、Siの溶出についてはシリカヒューム>>焼成珪酸アルミニウム>合成ゼオライトおよびそのCa処理品であり、Naの溶出については合成ゼオライト>合成ゼオライトのCa処理品であることがわかる。

そして、これらの結果から、含水酸化アンチモンについてはNaイオンを選択的に交換、固定することによりアルカリ・シリカ反応を抑制することが考えられる。一方、リン酸ジルコニウムについてはNaイオンだけでなくCaイオンに対しても高い交換能を有することから、反応助長の原因としてはNaイオン交換に対するCaイオンの妨害やCaイオンの減少による影響が考えられる。Caイオンの減少による反応の助長についてはゲルの組成変化（高アルカリ化）による膨張性の増加が考えられるが、このことについては今後検討を要するもののひとつであると考えている。

表-3 抑制候補材のアルカリ溶液試験結果

材 料 種 別	0.1N-NaOH水溶液*		0.044N-Ca(OH) ₂ 水溶液**	
	Naイオン交換量 [meq/g] (pH)	溶出成分濃度 [mg/l]	Caイオン交換量 [meq/g] (pH)	溶出成分濃度 [mg/l]
含水酸化アンチモン	4.1 (11.7)	—	0.4 (12.5)	—
リン酸ジルコニウム	4.6 (7.5)	—	4.3 (6.9)	—
合成ゼオライト	<0.1 (12.9)	Si=54, Al=46	4.1 (12.5)	Si=18, Na=977
合成ゼオライトCa処理品	1.2 (12.8)	Si=30, Al=77	2.9 (12.3)	Si=1, Na=295
焼成珪酸アルミニウム	0.2 (13.0)	Si=168, Al=220	1.1 (12.5)	Si=0.5
シリカヒューム	<0.1 (12.0)	Si=2600	3.0 (12.1)	Si=2

* 全量を吸着した場合、交換量は約5 meq/gとなる。

** 室温での飽和溶液である。全量を吸着した場合、交換量は約4.4 meq/gとなる。

合成ゼオライトについては、そのイオン交換性からCaイオンを取り込み、Naイオンを放出するために反応が助長されるものと考ええる。また、合成ゼオライトのCa処理品についてもNaイオン交換能の改善はみられるものの、依然Caイオン交換能は高く、Naイオンの放出も考えられる。ゆえに、Ca処理の効果はみられるが、反応を抑制するまでには至らない。なお、パイレックスガラス、 $R_2O=1.20\%$ 、すなわち初期のNa濃度が非常に高く、反応の速度が速い条件下では抑制効果を示したが、これは濃度効果によるNaイオン交換と交換Naイオンの放出が起こるまえに反応のほとんどが終了することに起因すると考える。そして、ゼオライトについてはリン酸ジルコニウム同様、選択的なNaイオンの交換および固定の面からみても、有効な抑制効果はあまり期待できないと思う。

シリカヒュームについては、反応性シリカ分が過剰になることによる効果、すなわち人為的なベシマム現象による効果であると考えられている[5]が、アルカリ溶液試験におけるSiの大量溶出はそれを裏付ける結果のひとつであると考ええる。そして、焼成珪酸アルミニウムについては、当初イオン交換体としての機能を期待していたが、実際にはシリカヒュームと同様な機能により抑制効果が得られたものと考ええる。

4. まとめ

数種類の無機イオン交換体についてアルカリ・シリカ反応に対する抑制効果を検討した結果、含水酸化アンチモンにおいて良好な結果を得た。そして、アルカリ・シリカ反応の抑制において無機イオン交換体が要求される機能としては、Naイオンの選択的な交換および固定が重要であることもわかった。しかし、ここでのイオン交換能およびその選択性に関する評価は、各々NaOH水溶液およびCa(OH)₂水溶液単独での評価であり、今後共存系での評価、また実際のモルタル細孔溶液での評価による確認が必要であると考ええる。

また、焼成珪酸アルミニウムについても抑制効果を示したが、これはイオン交換体として機能したのではなく、シリカヒューム同様、反応性シリカ分の過剰効果（人為的なベシマム効果）によるものであることがわかった。

参考文献

- 1) 岸谷孝一・西澤紀昭ほか編：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、技報堂出版、1986
- 2) 藤原忠司・多田元彦・大塚尚寛：アルカリ骨材反応に及ぼすイオン交換性鉱物の影響、コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 11、No. 1、pp. 77-82、1989. 6
- 3) 奥水 仁・大塚良平：粘土鉱物のイオン交換、Gypsum & Lime、No. 204、pp. 72-79、1986. 9
- 4) 川村満紀・竹本邦夫：混和材による細孔溶液のアルカリ量の低減とアルカリ・シリカ膨張の抑制、セメント技術年報、No. 40、pp. 328-331、1986
- 5) 森野奎二・鈴木教泰：アルカリシリカ反応の膨張挙動と顕微鏡観察による反応メカニズムの考察、土木学会第45回年次学術講演会、1990. 9