

アルカリ骨材反応に対するセメント中のアルカリ量と 添加アルカリ量の影響度の比較

INFLUENCES OF INTRINSIC ALKALI CONTENT IN CEMENT AND ADDITIONAL
ALKALI ON EXPANSION OF MORTAR-BAR DUE TO ALKALI-AGGREGATE-REACTION

小林 茂広
by Shigehiro KOBAYASI

1 目的

アルカリ骨材反応は、アルカリ金属イオンと骨材中のある種の反応性鉱物とが、水分の存在下で反応し、膨張性のアルカリシリカゲルを生成する反応であり、コンクリート構造物にひびわれ等の損傷を生じさせる。わが国においては昭和50年代後半に関西地区において被害例が顕在化しだした。

その後の精力的な調査研究の結果、反応のメカニズム、反応を生じたコンクリート構造物の力学的な特性・耐力、補修・補強方法等が明確なものとなってきた。また、新設構造物の建造に際しては、被害を防止するための骨材管理の方法等も確立されたと言える。

しかしながら、アルカリ骨材反応は、化学的な反応とセメント硬化体の強度発現・体積変化といった物理的特性変化が関与したきわめて複雑な競争反応であるため、基本的な部分において、未だ解明されていない問題も多々残されている。

本研究は、それらの残された課題のうち、アルカリ金属イオンの問題、つまりセメント中に含まれるアルカリ量となんらかの形で加えられる添加アルカリ量の影響度の差について検討を加えたものである。

骨材のアルカリ反応性を試験する方法としては、表-1に示したように、岩石学的方法、化学法、モルタルバー法、コンクリートバー法などがある。実用レベルでの判定としては、骨材が実際に使用される状態に近いモルタルあるいはコンクリートで試験を行なうモルタルバー法あるいはコンクリートバー法が適切であると考えられる。

モルタルバー法は、岩石学的方法や化学法に比べれば、試験期間が長いという欠点はあるものの、データの信頼性があること、またコンクリートバー法に比べて試験操作が容易であることなどにより、骨材のアルカリ反応性の判断・判定によく用いられている。

このモルタルバー法の試験結果に影響を与える要因は数多いが、なかでもアルカリ量の影響が大きいことが、既往の研究の結果において報告されている¹⁻⁴⁾。

一般にアルカリ量の設定については、

① J I S A 5308レディーミクストコンクリート附属書 8

では、海砂の塩分や混和剤中のアルカリ分を考慮して、アルカリ金属含有試薬である水酸化ナトリウムを添加することにより、全等価アルカリ量を高めに設定することと規定されている。

②モルタルバー法の基本法ともいべきASTM C227には、実際の工事においてはその工事に用いる「工事用セメント」を、骨材のアルカリ反応性を判定する場合には、アルカリ量のできるだけ高い「比較用セメント」を用いることとしているものの、数値の明確な規定はない。また、セメント以外からのアルカリ分についても考慮されていない。

③さらには、コンクリート中にアルカリ分を連行する物質が、セメントを除けば、ほとんどの場合が海砂に起因するものであることから、アルカリ金属含有試薬として塩化ナトリウムを用いて、セメント重量に対して全等価アルカリ量1.2%に設定することと規定している公的機関もある。

なお、等価アルカリ量(R_2O で表す、全アルカリ量称する場合もある)は、 Na_2O および K_2O の含有率分析の結果から、次式で計算されるものである。

$$\text{等価アルカリ量 } R_2O = Na_2O + 0.658 K_2O$$

添加試薬の種類などについては、各種アルカリ金属塩を用いて行なった比較試験^{1, 2)}の結果、① $NaCl$ の影響がもっとも大きく、次いで $NaNO_2$ である。②セメントクリンカー中に存在するアルカリの存在形態である硫酸アルカリ(Na_2SO_4 および K_2SO_4)は他のアルカリ化合物に比べて影響がかなり小さい傾向である。

③ Na 元素と K 元素の比較では、等価アルカリ量換算では同量であっても、効果に差が認められ、陰イオンが OH^- の場合を除くと、同じ種類の陰イオンの場合は Na 化合物のほうが膨張におよぼす効果が大きいこと、等が判明している。

本研究は、これらの経緯を踏まえ、セメント中の全アルカリ量、水溶性アルカリ量および試薬による添加アルカリ量がモルタルバー法の膨張量におよぼす影響について検討を加えたものである。

表-1 骨材のアルカリシリカ反応性試験方法の種類

区 分	規 格 名 称	試験手順 および 判定値など
岩石学的方法	ASTM C295 コンクリート用骨材の岩石学的 試験の標準手法 (アメリカ)	骨材中に含有されるアルカリ反応性鉱物の有無を、偏光顕微鏡観察、粉末X線回折、示差熱および赤外線分光分析等により、判定する。アルカリシリカ反応性鉱物およびアルカリ炭酸塩岩反応性鉱物名を示している。
	ポイントカウント法 (デンマーク)	オパールを含有する細骨材に適用。デンマークでは現場管理に実用化。
化学分析方法	JIS A5308 レディーミクストコンクリート 附属書7: 化学法	原試料を粉砕し、0.15~0.3 mmに粒度調整した試料を、1規定・80℃のNaOH溶液に24時間処理し、溶解シリカ量Sc・アルカリ濃度減少量Rcを測定。判定式 (Sc/Rc) により“無害”および“無害でない”と判定する。
	ASTM C289化学法 (アメリカ)	上記のJIS制定のベースとなっている試験方法。試料の前処理方法、分析手順の細部が異なるが基本的には同一。判定図を用いて無害、有害、潜在的有害と判定する。
モルタル あるいは コンクリート による方法	JIS A5308 レディーミクストコンクリート 附属書8: モルタルバー法	原試料を粉砕し、5~0.15mmに粒度調整した試料により、4×4×16cm試験体を作成する。セメントに対する等価7ℓり量はNaOHの添加により1.20%、水セメント比は50%。貯蔵条件は、40℃、RH95%以上。6ヶ月での膨張率が0.100%を越えるものを“無害でない”と判定する。
	ASTM C227 モルタルバー法 (アメリカ)	上記のJIS制定のベースとなっている試験方法。現場の使用材料により試験する。試験体は1×1×11½in。貯蔵条件は37.8℃、RH100%。3ヶ月での膨張率が0.05%、6ヶ月での膨張率が0.100%を越えるものを有害と判定する。
	JCI AAR-3 コンクリート法 (日本コンクリート工学協会)	試験体は、10×10×40cmもしくは7.5×7.5×40cm。配合は試験対象のコンクリートと同一。添加アルカリ量は、NaOHを用いて2.40kg/m³。貯蔵条件は40℃完全湿潤状態で密閉。膨張率が0.100%以上の場合は“反応性あり”
	CAN3-A-23・2-14A コンクリートバー法 (カナダ)	試験体は、75×75×350 ~120×120×450 mm。コンクリート中のアルカリ含有量は単位セメント質量の1%になるようNaOHで調整。調・配合は指定。環境条件ごとに判定値を設定している。

2 使用材料および実験方法

使用した反応性骨材は古銅輝石安山岩碎石（最大骨材寸法20mm）であり、化学法による試験結果は、 $S_c = 807 \text{ mmol/l}$ 、 $R_c = 119 \text{ mmol/l}$ を示しており、JIS A5308の判定基準に従えば、「無害でない（潜在的有害）」と判定されるものである（図-1）。

セメントは、表-2に示したように、等価アルカリ量が0.56~0.90%の範囲にある8種類の普通ポルトランドセメントを用いた。

等価アルカリ量を調整する場合は、試薬特級塩化ナトリウムの添加により行った。供試体の形状・成型方法・脱型方法などはASTM C227に準じたが、水セメント比は45%一定とし、養生条件は40℃、RH100%とした。

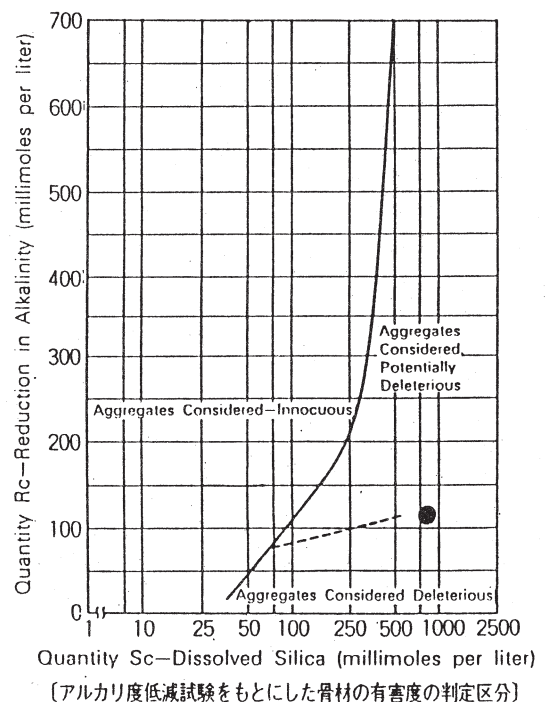


図-1 使用骨材のASR化学法試験結果

3 実験結果および考察

8種類の普通ポルトランドセメント（表-2のNo.1～8セメント：等価アルカリ量 $R_2O=0.56\sim0.90\%$ ）を使用して、アルカリの供給源がセメントのみからの場合におけるモルタルバーの膨張率を求めた。

結果を図-2に示す。

A S T Mに規定された判定値では、材齢3ヶ月で膨張率が 500×10^{-6} 以下、材齢6ヶ月で 1000×10^{-6} 以下を無害とすることと規定している。

図から明らかなように、これら8種類の普通ポルトランドセメントを用いたモルタルバーの膨張率は、セメントの含有アルカリ量が0.90%とかなり大きな値のものが含まれているものの、全体として膨張率は小さく、材齢3ヶ月で $37\sim 223\times 10^{-6}$ 、6ヶ月で $133\sim 266\times 10^{-6}$ であり、A S T Mの判定値に対して材齢3ヶ月では $\frac{1}{2}$ 以下、6ヶ月では $\frac{1}{4}$ 以下である。

ついで添加アルカリ量が膨張率におよぼす影響を検討するため、この8種類のセメントの中からアルカリ量が約0.1%ずつ異なる4種類のセメント（ $R_2O=0.56, 0.67, 0.78, 0.90\%$ ）を選び、試薬塩化ナトリウムを用いて、 R_2O 換算で0.30、0.70および1.10%それぞれ上乘せし、モルタルバーを作成し、その膨張率を求めた。

結果を図-3および4に示す。これによると、全等価アルカリ量（セメント中の R_2O +添加 R_2O ）と

膨張率の間には規則性が認められない。たとえば、添加アルカリ量 R_2O が1.10%の場合について見ると、全等価アルカリ量は、セメント中のアルカリ量を加えて、それぞれ1.66、1.77、1.88および2.00%となるが、膨張率の測定結果はこの順序にはなっていない。

これらの結果から判断すると、ここでは0.90%以下で実験したので、ベースセメントの全アルカリ量の影響は、それより多いセメントの場合には生じるかもしれないが、0.90%以下では、むしろ何らかの形で加えられた添加アルカリ量の影響が支配的であると推察される。

モルタルバー中のアルカリ量を調整するために試薬を

表-2 使用セメントの特性（J I S R 5 2 0 1, 5 2 0 2による）

No.	アルカリ量 (%)				ルーン 比表面積 cm ² /g	圧縮強さ (kgf/cm ²)		
	Na ₂ O	K ₂ O	等価 アルカリ量	水溶性 アルカリ量		3日	7日	28日
1	0.40	0.57	0.78	0.36	3400	132	253	432
2	0.23	0.67	0.67	0.28	3200	135	250	436
3	0.31	0.89	0.90	0.44	3380	145	220	395
4	0.46	0.49	0.78	0.36	3280	171	272	419
5	0.53	0.56	0.90	0.44	3130	143	222	396
6	0.30	0.40	0.56	0.20	3140	142	228	400
7	0.26	0.65	0.69	0.29	3240	147	251	426
8	0.30	0.61	0.70	0.30	3220	168	267	432

（等価アルカリ量=Na₂O+0.658 K₂O）

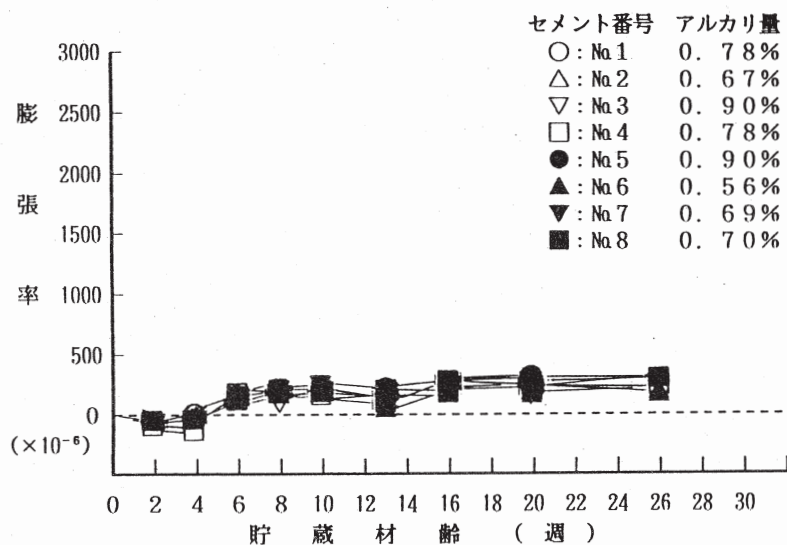


図-2 モルタルバーの膨張率におよぼすセメント中に含まれるアルカリ量の影響

加えた場合、モルタルバー中には溶解速度あるいは反応速度の異なる2種類のアルカリが共存することとなる。アルカリ骨材反応に対するセメント中のアルカリ金属イオンの関与のしかたは、セメント鉱物組織中に固溶しているアルカリ金属化合物の溶出速度に依存する。

アルカリ金属イオンの溶出は物理化学的反応であるので、セメント中に含有されるアルカリ量全量が一度に溶出するのではなく、セメントの粒度、アルカリ固溶鉱物の種類と量、養生温度条件の変化などによって当然変化するものと考えられる。また、溶出するアルカリもNa₂OとK₂Oとでは、その速度が異なるといわれている。

一方、試薬による添加アルカリは、すでに練混ぜ水中に溶解した状態で存在しているため、全量がきわめて初期の段階で反応に関与するものと考えられる。試験の結果でも、NaClを用いた添加アルカリの膨張促進効果は、材齢初期において著しく大きくなっており、材齢6ヶ月(26週)の値に対して、材齢4週でその約80%、13週でほぼ100%となっており、以降の材齢においては膨張率の増加はほとんどない。

セメント中のアルカリ量の表示は、「JIS R5202ポルトランドセメントの化学分析方法」により得られた全アルカリ量で示し、 K_2O は Na_2O と等価換算するために0.658の係数をかけている。成分表示の値としてはこの方法でももちろん問題はないが、アルカリ骨材反応による膨張現象などを検討・説明するためには、この全アルカリ量による表示は不適切であると考えられる。

ASTM (アメリカ材料試験協会規格) C-114「CHEMICAL ANALYSIS OF HYDRAULIC CEMENT」には、水溶性アルカリ量(17.2 Water-Soluble Alkalis)の規定がある。

図-5に、材齢26週の膨張率と全アルカリ量および水溶性アルカリ量との関係を示す。本実験で用いた反応性骨材であると、図-5の結果からは、全アルカリ量では1.20%、水溶性アルカリ量では0.80%が、ASTMの判定値(6ヶ月)に対して「しきい値(閾値)」であると考えられる。

しかしセメントからだけのアルカリ量では、全アルカリ量が0.90%以下では、全アルカリ量も水溶性アルカリ量も膨張率に対して明瞭な相関関係を示さない。

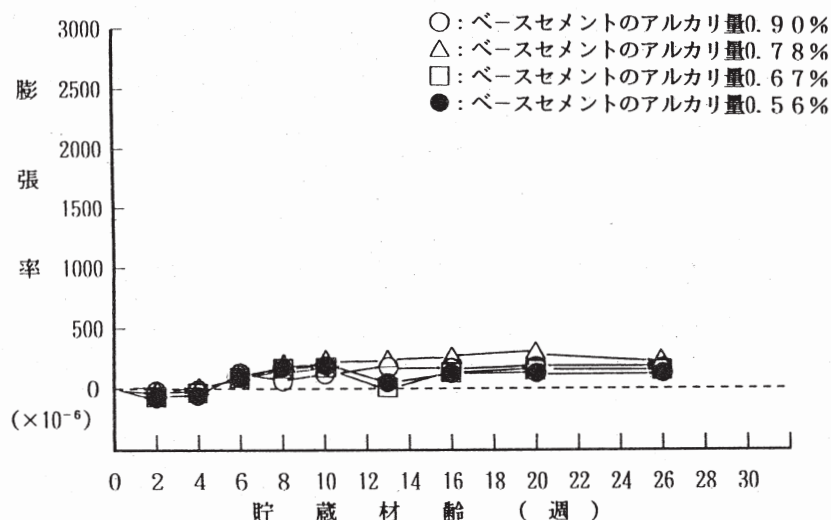


図-3 各種セメント使用時の膨張率(アルカリ量無添加)

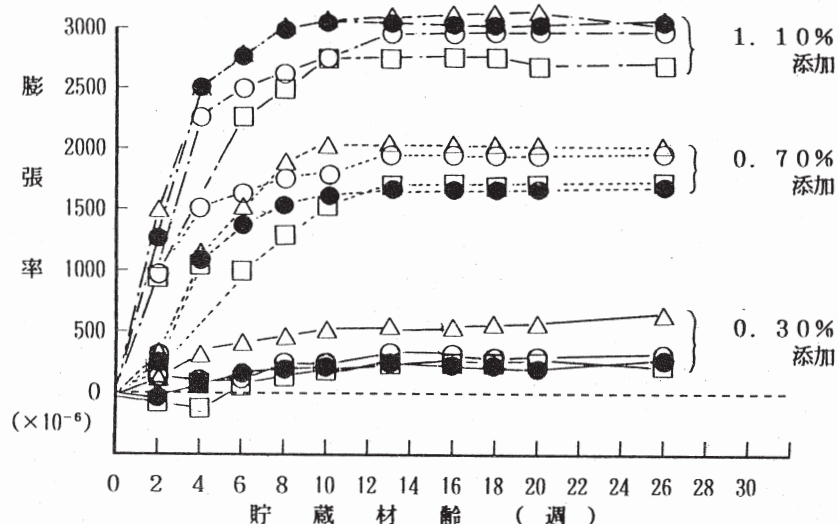


図-4 添加アルカリ量が膨張率におよぼす影響

添加アルカリの種類による影響を検討するため、試薬NaClあるいは $Na_2SO_4 + K_2SO_4$ の添加によりセメントに対する全等価アルカリ量を1.20%に調整した。

NaClによる調整は、アルカリ分が海砂に含まれてコンクリート中に連行される場合を想定したものである。

また、 $Na_2SO_4 + K_2SO_4$ による調整は、セメント中におけるアルカリ化合物の存在が硫酸塩の形であることを考慮したものであり、添加する Na_2SO_4 および K_2SO_4 の比率は、各々使用したセメント中に含まれている Na_2O と K_2O の量比(分析結果)と同一とした。結果を図-6~8に示す。

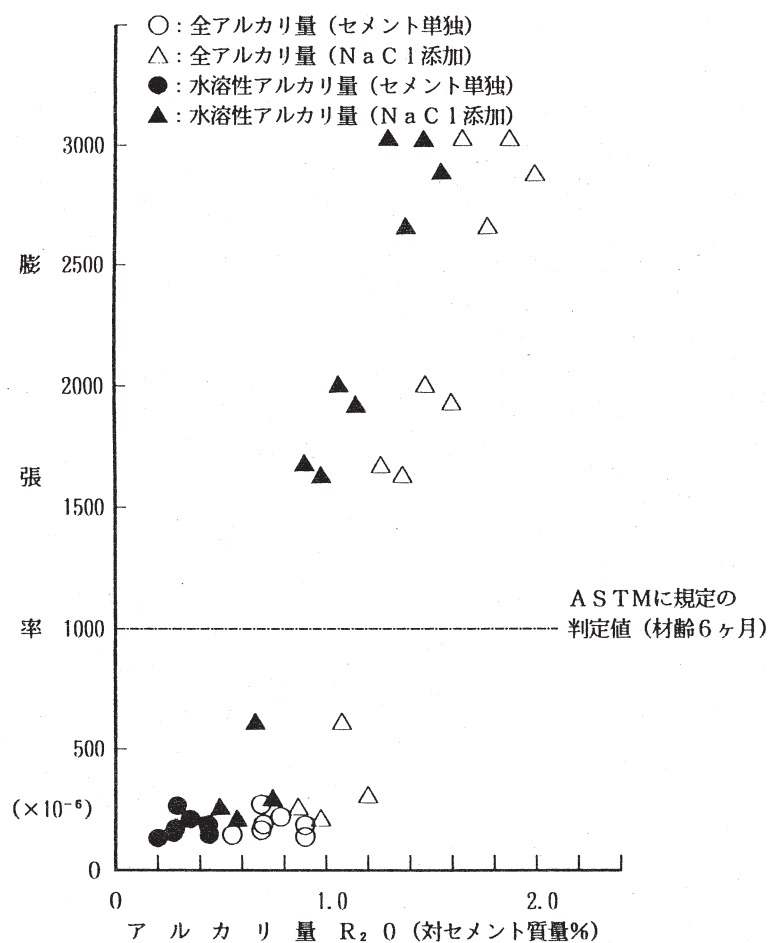


図-5 膨張率におよぼす全アルカリ量および水溶性アルカリ量の影響

全等価アルカリ量が1.20%と同一の値であっても、膨張率の発現傾向は添加アルカリの種類によって大きく異なっている。また、「含有等価アルカリ量が少ないセメントに、多量の添加アルカリ量を加えて1.20%に調整した場合」と、「含有アルカリ量が高いため1.20%に調整するのに少量の添加アルカリ量でよいセメントの場合」を比較すると、図-8より明らかなように、前者、つまり多量の添加アルカリ量を加えた場合のほうが膨張率が大きい結果となっている。全等価アルカリ量が同一であっても、試薬の形で加える「後添加アルカリ量」が多いほど、モルタルバーの膨張率は大きくなっている。セメント鉱物中に含有されるアルカリよりも、なんらかの形でセメントモルタル中に連行されるアルカリ量のほうが影響が大きいということは、アルカリ骨材反応による損傷機構を考える場合において、きわめて重要な知見である。

さらに使用セメントのアルカリ量を評価する場合、「JIS R5202ポルトランドセメントの化学分析方法」に規定の過塩素酸で溶解させて全アルカリ量を求める方法が適切であるかを検討する必要がある。

また、添加試薬の種類による差としては、NaClの方が硫酸アルカリ ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$) に比べてより大きな影響を与えていることも重要である。

以上の結果より、アルカリ骨材反応に対しては、海砂の使用や飛来塩分による影響がきわめて大きいことが推察され、アルカリ骨材反応を塩害との複合効果としてみる必要性があるといえる。

4 まとめ

1) 全等価アルカリ量 R_2O が 0.56~0.90% の各種ポルトランドセメントを用いた場合、モルタルバーの $40^\circ C \cdot RH 100\%$ 条件下での膨張量は、材齢13週において最大 230×10^{-6} 程度ときわめて小さな値である。

2) モルタルバーの膨張量は、ベースセメントのアルカリ量よりも添加した試薬アルカリ量の影響を大きく受ける。

また、アルカリ骨材反応による膨張に対して、セメント中のアルカリ量の評価を全アルカリ量で行うべきかどうか検討したが、少なくとも全アルカリ量 0.90% 以下においては、全アルカリ量と膨張量との間には相関関係が認められなかった。

参考文献

- 1) 中野錦一、小林茂広、有本義晴：反応性鉱物とアルカリ化合物がアルカリシリカ反応の膨張におよぼす影響、セメント技術年報、38巻、106~109、1984年
- 2) 中野錦一、小林茂広、長岡誠一、有本義晴：反応性鉱物の膨張に及ぼすアルカリ化合物の影響、セメントコンクリート、No.446、24~30、1984年
- 3) Kin-ichi NAKANO, Shigehiro KOBAYASHI and Seiichi NAGAOKA, Influence of Reactive Aggregate and Alkali Compounds on Expansion of Alkali-Silica Reaction, 8th International Congress on the Chemistry of Cement (Rio de Janeiro-Brasil), vol. V, pp237~242, 1986
- 4) 小野紘一他、：アルカリ骨材反応、技報堂出版、1989年

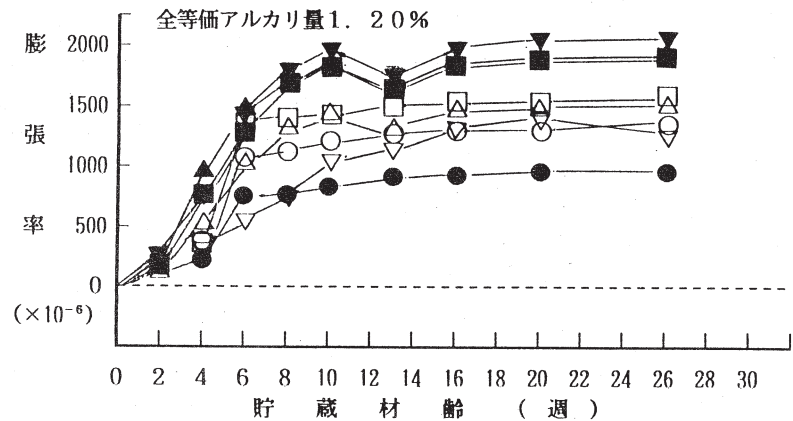


図-6 膨張率におよぼす添加アルカリ量の影響 (塩化ナトリウム添加の場合)

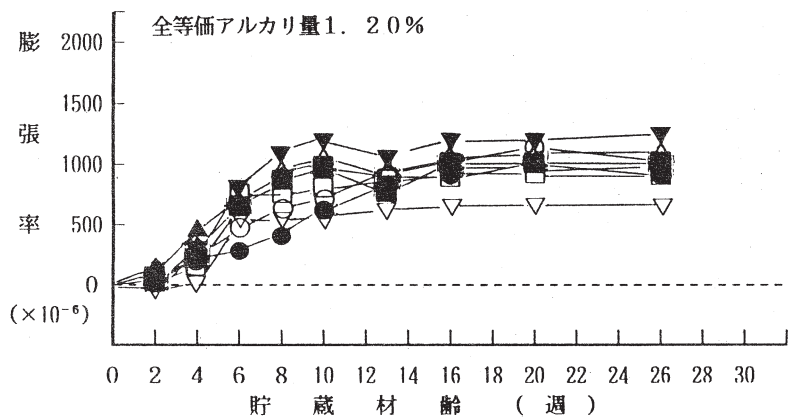


図-7 膨張率におよぼす添加アルカリ量の影響 (硫酸アルカリ添加の場合)

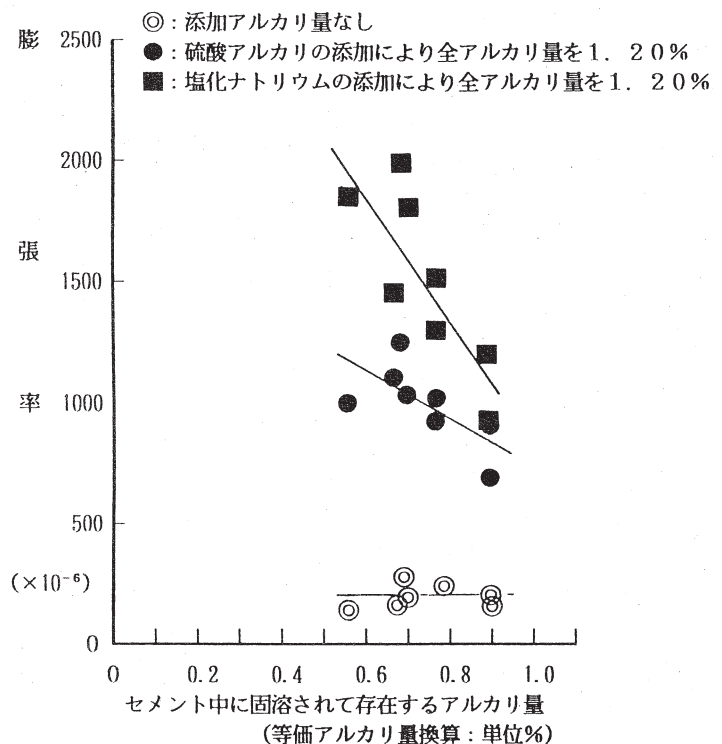


図-8 膨張率におよぼす添加アルカリ量の影響 (材齢26週)