

令和 3 年 6 月 19 日現在

機関番号：33903

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2020

課題番号：17K06519

研究課題名（和文）アルミイオンを用いた反応生成物の改質によるアルカリ骨材反応の抑制に関する研究

研究課題名（英文）Study on control of alkali aggregate reaction by reforming of reaction product uses aluminum ion

研究代表者

岩月 栄治（Iwatsuki, Eiji）

愛知工業大学・工学部・教授

研究者番号：10278228

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：コンクリートの劣化現象であるアルカリシリカ反応（ASR）の新たな抑制方法として、アルミイオンによる反応生成物の非膨張化を検討した。

結果では、ASRのモデル材料である水ガラスカレットを用いたモルタル・コンクリートに、カルシウムアルミネート鉱物をセメント質量の3～5%添加で抑制効果が確認された。しかし、反応性の岩石骨材を用いたモルタル・コンクリートでは、カルシウムアルミネート鉱物の抑制効果が低く、フライアッシュではアルミの溶出量や組成等の特徴によって抑制効果の違いが確認された。このことからアルミの溶出状況等を今後詳細に検討することが必要であることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、コンクリートの劣化現象であるアルカリシリカ反応を抑制する新たな手法の開発である。反応によって生成した膨張性物質を、アルミイオンを溶出する物質の添加によって非膨張化することで完全に反応を抑制し、さらに少量の添加であるため容易な手法である。このためコンクリートの配合への影響も少なく、骨材の反応性の有無を事前に判定することも不要となり、骨材資源の有効利用として社会的意義は大きい。

成果では、アルミイオンが反応を抑制することをさらに明確にしたことによる学術的意義は大きい。今後さらに反応に適した反応抑制物質を開発することによってインフラ構造物の耐久性向上に貢献できると思われる。

研究成果の概要（英文）：Non-expansion of the reaction product with the aluminum ion was examined as a new control method of alkali silica reaction (ASR) that was a concrete degradation phenomenon. In the result, the Calcium Aluminate mineral was confirmed to the controlling effect by 3-5% addition of the amount of the dental cementum by the mortar concrete that used the water glass cullet of the model material of ASR. However, the controlling effect drove it low in the mortar concrete that used the rock aggregate of the reactivity. As for fly ash, the difference was confirmed to the controlling effect by the amount of the elution of the aluminum ion and the difference of the composition. Therefore, it was clarified that a detailed examination of the elution of the aluminum ion was necessary.

研究分野：土木材料学

キーワード：アルカリシリカ反応 コンクリート 劣化抑制 アルミイオン カルシウムアルミネート鉱物

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

コンクリートの劣化現象であるアルカリ骨材反応（ASR）は1985年に社会的問題となり、これまでに多くの研究が行われてきた。しかし、いまだ反応メカニズムなど不明な点が多い。このような中で、骨材の判定試験法が制定され、これまでに実施されてきたが、試験結果を得るまでに数か月を要することや、種々の試験結果の整合性に問題があること、骨材岩種類によっては適応できない試験法もある。このことから現在においても試験法の検討がなされている。

抑制方法は1986年当時の建設省から以下3つの方法が提示され、これまで30年以上されている。

- ① コンクリート中のアルカリ総量の規制
- ② フライアッシュや高炉水砕スラグ粉末などの混和材や混合セメント等の使用
- ③ 反応しない骨材の使用

アルカリ総量の規制はコンクリート1m³に含まれるアルカリ総量をNa₂O換算で3kg以下としているが、2005年頃からアルカリ総量の規制範囲内で施工されていてもASRの劣化が報告され始めている。混合セメント等の使用では、別途に混合セメントの貯蔵施設が必要である。さらに混合セメントを用いると施工時の脱型が遅れることや、硬化後のコンクリート表面の色合いの問題などから、必ずしも積極的に使用されていない。これらから実際のASR抑制対策は反応しない骨材の使用を施主側が求める場合が多い。しかし、良質で使用実績のある骨材を確保することは難しく、産業副産物の骨材への利用も促進される中で骨材の品質は多種多様化し、JISの化学法やモルタルバー法のASR判定試験法では判定できない骨材の存在と、コンクリート製造時には多種の骨材を混合利用することもあることから、骨材製造やコンクリート製造業界では、コンクリート製造時に薬品等を添加するような容易で完全なASRの抑制対策が求められている。

これまでに薬品等の少量添加で抑制する方法としては、リチウムを添加する方法があるが、リチウムは希少資源であることから高価であり、さらに海外では環境への影響からコンクリートに添加することを中止している。このため、新たな添加物としてアルミイオンでの抑制を検討した。着想に至った経緯は、ASRの抑制効果がある高炉スラグ微粉末やフライアッシュにはアルミが多量に含まれており、また既往の文献①ではアルミがASRの抑制に関わることを示唆している。さらにアルミを多く含むゼオライトやカオリンのASRの抑制効果に関する報告もされている。また、これまでのモデル実験②では、アルミの混入量を変化させて合成した水ガラスカットを用いてモルタルの膨張を測定し、アルミが4%含まれているとほとんど膨張しないことを示している。さらにセメント化学に関する国際会議においてもアルミがASR抑制に関わることを示唆している。

このような背景から、反応性骨材であっても判定試験をすることなく、コンクリート製造時にアルミ系のASR抑制剤を少量添加することで膨張しない生成物に改質し、完全に抑制ができる新たな対策を検討する。この抑制方法が開発されることによって、骨材のASR判定試験が不要となり、反応性骨材であっても使用できるようになることから、貴重な資源の有効利用とインフラ構造物の長寿命化に貢献することができる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、反応性骨材であっても判定試験をすることなく、コンクリート製造時にアルミ系のASR抑制剤を少量添加することで反応生成物を非膨張化することによって、完全にASRを抑制する新たな抑制方法を検討する。

3. 研究の方法

(1) アルミイオンを溶出するASR抑制物質の選定

コンクリートを想定してアルカリ溶液中でアルミイオンを溶出すると思われる物質を選定した。一つは天然岩石の石粉をアルカリ溶融処理の過程で採取した物質であり、高温・高圧のアルカリ溶液に曝されることによって、岩石鉱物が変化することによってゼオライト化したものである。今回は色調が異なる2種類（白・黒、千葉大学 和島准教授より提供）メントの成分であるカルシウムアルミネート鉱物のC3A、CA、Ca₂を実験室で作製し、アルカリ溶液における反応速度を遅くするような調整をした。また、アルミの量や化学・鉱物組成の異なるフライアッシュも用いて、ASR抑制物質との比較検討も行った。

(2) 溶出試験方法

アルカリ溶融処理の石粉は2mm程度の粒度であったため0.3mm程度に乳鉢で粉砕した。カルシウムアルミネート鉱物の3種類は粉状のためそのまま溶出試験に用いた。

石粉の溶出試験手順は、PP（ポリプロピレン）容器に、粉砕試料5gと1mol/L NaOH溶液を25mL入れ40℃の水槽に静置した。同時に0.5mol/L NaOH溶液についても行った。0日目、3日目、7日目、14日目、21日目に上澄み液のpHを測定し、21日目に上澄み液を採取した。ろ液につい

では、試料分解容器（フッ素樹脂製）にろ液 0.5mL、塩酸 2mL、フッ化水素酸 1mL を入れ、密栓し 4 時間以上室温で放置した。その後、内容物を洗い出し 4%ほう酸 12mL を加え全量を 25 mL とした。ろ紙については、試料分解容器（フッ素樹脂製）にろ紙、塩酸 1mL、フッ化水素酸 0.5mL を入れ、密栓し 4 時間以上室温で放置した。その後、内容物を洗い出し 4%ほう酸 6mL を加え全量を 25mL とした。

カルシウムアルミネートは、PP 容器に試料 5 g と 0.1mol/L NaOH 溶液を 25mL 入れ 40°C の水槽に静置した。同時に 0.01mol/L NaOH 溶液についても行った。0 日目、7 日目、14 日目に上澄み液の pH を測定し、14 日目に上澄み液を採取し、孔径 0.45 μm メンブレンフィルターでろ過した。ろ液 0.5mL を試料分解容器（フッ素樹脂製）に入れ、塩酸 2mL、フッ化水素酸 1mL を加え、密栓し 4 時間以上室温で放置した。その後、内容物を洗い出し 4%ほう酸 12mL を加え全量を 25mL とした。それぞれの分解試料の Al、Ca、Na、Si を ICP 発光分析装置で定量した。

(3) モルタルの膨張率測定試験

ASR 抑制物質等の抑制効果を検討するためモルタル供試体を用いて膨張率の測定を行った。ASR の反応を起こす材料は、モデル材料の水ガラスカレットと天然岩石のチャート質砕石（岐阜県産）を用いた。水ガラスカレットを用いたモルタルの配合は、セメント：（細骨材として石灰岩砕砂+ASR 反応生成物のモデルである水ガラスカレット）=1:2.25 とし、W/C は 50% とした。供試体の作製種類は石灰岩のみの供試体、石灰岩に水ガラスカレットを混入させた供試体、石灰岩+水ガラスカレット+各試料を混入させた供試体である。これらの供試体を 3 本 1 セットで作製した。カレットの混入量に関してはセメント質量の 5% を内割で混入した。また試料の混入量はセメント質量に対して 0.5%、1%、3%、5% と変化させて混入した。供試体の形状は 28×28×150mm とし、両端には膨張率測定用のゲージプラグを埋め込んだ。また、チャート質砕石を用いたモルタルは、形状を 40×40×160mm とした

供試体の貯蔵方法はステンレス製の密閉容器に入れ、水を供試体に接触しないように入れ、供試体上には濡れたウエスを乗せた。そして 2 重のポリ袋で密閉し、40°C の恒温室にて常に RH95% 以上の湿潤状態に保つよう貯蔵した。

膨張率の測定は、測定前日に 40°C の恒温室から 20°C の恒温室に移動させ、24 時間後ダイヤルゲージで測定を行った。測定器で基長の長さを測り、その後供試体により 1000 分の 1mm まで読み取る。膨張率に関しては 3 本の平均とした。

4. 研究成果

(1) カルシウムアルミネート鉱物およびアルカリ溶融処理した岩石粉の溶出状況

溶出試験を終えたのち、ICP 発光分析装置を用いて定量分析を行った。定量分析で得られた溶存態量をもとにそれぞれの物質の溶出量を計算し、溶出量が特に多かったものをまとめて、図 1、図 2 に示す。縦軸には試料 1g あたりの溶出量を mg 単位で表している。1 M NaOH と 0.5 M NaOH の 2 つに大きな差は生じなかった。図 1 のアルカリ溶融処理した岩石粉の結果では、Na と Si が多く溶出し、Al の溶出量が少ないという結果になった。Na は高アルカリ性物質であり、骨材中の特定の鉱物と反応を起こす可能性がある。また、Si はセメント中にあるアルカリと反応しシリカゲルを生成する。このシリカゲルがセメント中の水を吸収する。このことから、ASR が発生する可能性が高いと考えられる。そのため、ゼオライト系物質は抑制材料としては、適さないと推測される。カルシウムアルミネート鉱物の溶出量を図 2 に示す。5 種の CaAl 鉱物では Al の溶出量が大きく、特に、CA、CA2、C12A7 が多い。また、C12A7 と C2AS では、Al が溶出し Na が吸収されるという結果になった。Al の溶出量が大きく、Na の吸収量が多い鉱物ほど抑制効果が期待されるため、Al と Na の溶出量の対比から Al の溶出割合は C12A7 の溶出量が一番多く、C3A が一番少ないことから C12A7 が抑制材料として最も適していると考えられる。

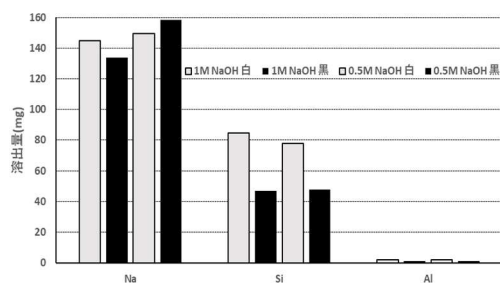


図 1 アルカリ溶融処理した岩石粉の溶出状況

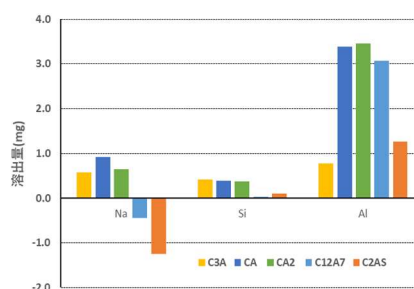


図 2 カルシウムアルミネート鉱物の溶出状況

(2) 水ガラスカレットを用いたモルタルにカルシウムアルミネート鉱物およびアルカリ溶融処理した岩石粉を添加したときの膨張挙動

モルタルバーの膨張挙動（抑制物質 0.5%、5.0% 混入）を図 3、図 4 に示す。抑制物質を 0.5% 混入させたモルタルバーの膨張挙動は、ほとんどの試料が石灰岩+水ガラスカレットを混入させ

たモルタルバーと同じような膨張挙動であった。これは抑制物質が少ないがためにモルタル内に溶出している成分が少ないので ASR 抑制にあまり効果が出ていないと予想することができる。試料を 5.0% 混入させたモルタルでは石灰岩+水ガラスカレットを入れたモルタルバーよりも白、黒の試料を入れたモルタルバーのほうが大きく膨張している。このことから白、黒のゼオライト系物質には材齢からみても ASR 抑制に効果がみられないことがわかる。カルシウムアルミネート鉱物の膨張挙動は 2 つのグループに分かれており②CA、③CA₂、④C12A7 のあまり膨張していないグループと、①C₃A、⑤C2AS の他の 3 種類よりも膨張しているグループである。このことから、5 種類のカルシウムアルミネート鉱物の中でも、より ASR 抑制に効果がみられるのは②CA、③CA₂、④C12A7 である。しかし、現時点で膨張が増加傾向であることから、今後も膨張挙動を把握する必要がある。図 4 に貯蔵 56 日の抑制物質と膨張の関係を示す。石灰岩のみのモルタルは、グラフ下部の赤い点線の横線であり、石灰岩+水ガラスカレットを混入させたモルタルバーはこのグラフ上部にある青い点線の横線である。このモルタルバーは水ガラスカレットを ASR の反応生成物として混入させているため、膨張するはずであるがそれ以上に膨張しているモルタルバーも存在した。つまり、この石灰岩+水ガラスカレットを混入させたモルタルバーよりも膨張している白、黒のゼオライト系物質は試料の量で多少ばらつきはあるが ASR 抑制に効果がみられないことがわかる。

前述の溶出試験結果と比較すると②CA、③CA₂、④C12A7 のグループは A1 を多く溶出しており、①C₃A、⑤C2AS のグループはあまり A1 を溶出していなかったことからコンクリート内に A1 が多く溶出するほど ASR の抑制に効果があることがわかる。このことから ASR 抑制に効果が期待されるのはモルタルバーが最も膨張しておらず、溶出試験から算出した A1 の量から②CA が ASR 抑制材料として最も効果があるといえる。

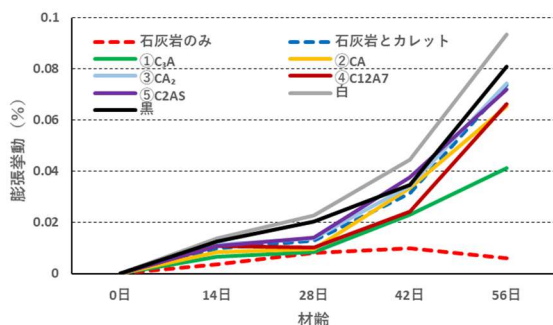


図 3 抑制物質を 0.5% 添加したカレット含有モルタルの膨張挙動

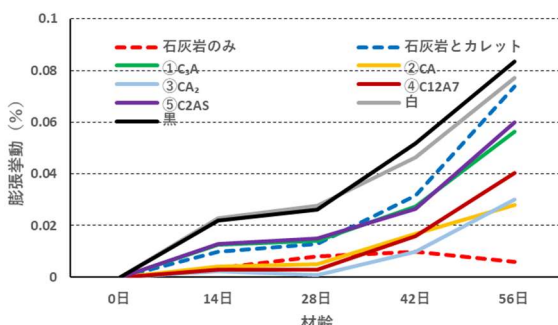


図 4 抑制物を 5.0% 添加した水ガラス含有モルタルの膨張挙動

(2) チャート質砕石を用いたモルタルにカルシウムアルミネート鉱物およびアルカリ溶融処理した岩石粉を添加したときの膨張挙動

カルシウムアルミネート鉱物を添加したチャート質砕石モルタルの膨張挙動を図 6、図 7 に示す。いずれも無添加と比べて膨張率は低くなっているが、抑制効果は低い。また添加率では 0.5% 添加の膨張率が低く、添加率が多いほど抑制されていない傾向がある。さらに、カルシウムアルミネート鉱物の種類別では、CA₂ が膨張が低い。フライアッシュを添加したモルタルの膨張挙動を図 8~図 10 に示す。FA-1 はいずれのフライアッシュの添加率であっても膨張が抑制されているが、FA-2 の 5% 添加は抑制できていない。このことから、FA-1 のほうが抑制効果が高いと判断できる。

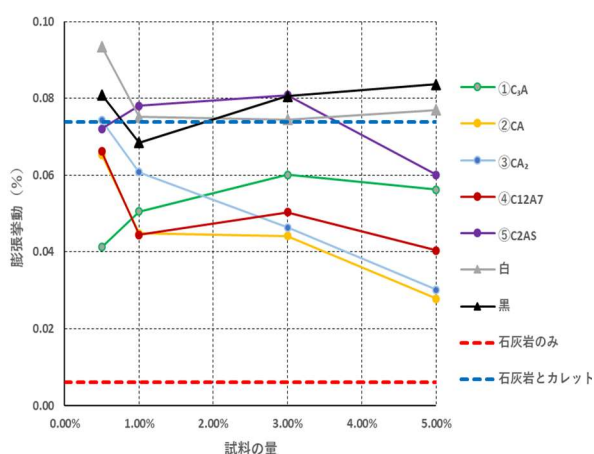


図 5 貯蔵 56 日のモルタルの膨張率と抑制物の添加量の関係

(3) カルシウムアルミネート鉱物およびフライアッシュの溶出状況とモルタルの膨張との比較

カルシウムアルミネート鉱物およびフライアッシュのアルミイオンの溶出試験結果を図 11、図 12 に示す。フライアッシュおよびカルシウムアルミネート鉱物ともに、溶出液のアルカリ濃度が高いほど A1 の溶出量が多くなっており、フライアッシュでは FA-1 が FA-2 の 2 倍程度 A1 が溶出している。このことは、モルタルの膨張挙動と対比すると、A1 の溶出量が多いと少ない

フライアッシュ添加量であっても膨張抑制効果があるといえる。また、カルシウムアルミネート鉱物のA1溶出量はCA2が多く、これもモルタルの膨張挙動と対比できる。これらから、アルミの溶出とASR膨張には関係があることが想定され、これまでモデル材料の水ガラスカレットでの結果であったが、天然の反応性骨材を用いた結果においても同様にA1がASR膨張を抑制していることが考えられる。なお、フライアッシュにおいて、化学組成ではFA-1はA1が多いことも一致している。またガラス化率はFA-1は57.9%、FA-2が71.7%であり、さらにガラス中の組成はFA-1のSiO₂が40.0%、FA-2は53.0%であり、FA-2はSiの純度が高いと考えられる。このことから、FA-1はFA-2と比べてアルカリ溶液中では溶けやすいと考えられることからA1の溶出量が多くなったと考えられ、その結果、少ない添加量であってもASR膨張抑制効果が高くなったと考えられる。カルシウムアルミネート鉱物においては、フライアッシュと同程度のA1の溶出量であったが、モルタルの膨張を抑制するには至っておらず、今後も検討が必要である。

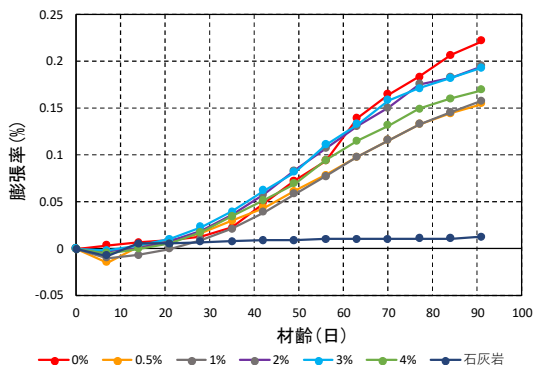


図6 CAを添加したモルタルの膨張挙動

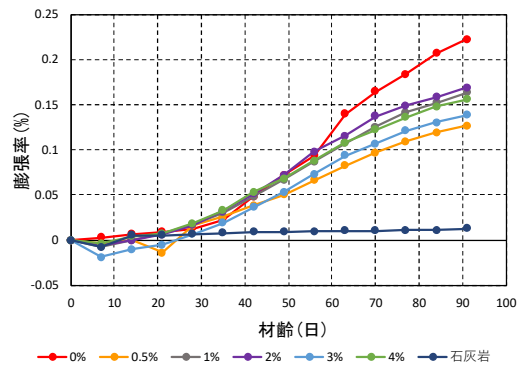


図7 CA2を添加した供試体の膨張挙動

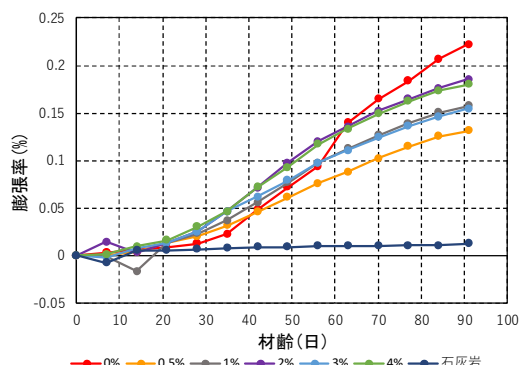


図8 C12A7を添加した供試体の膨張挙動

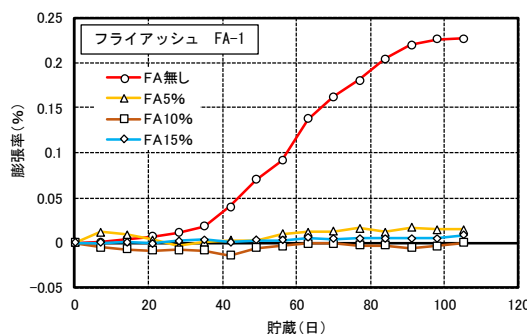


図9 フライアッシュ FA-1を添加したモルタルの膨張挙動

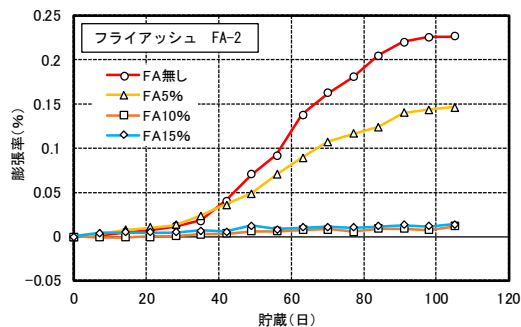


図10 フライアッシュ FA-2を添加したモルタルの膨張挙動

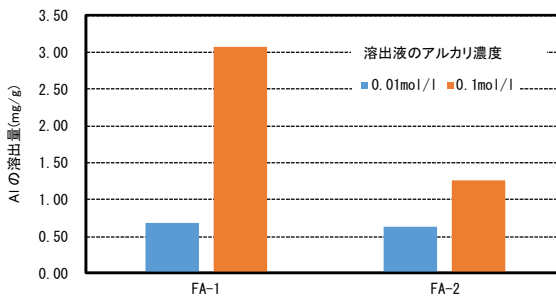


図11 フライアッシュの溶出試験結果

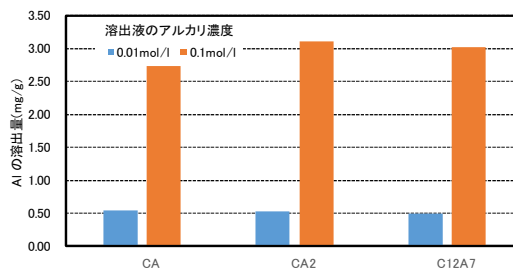


図12 カルシウムアルミネート鉱物の溶出試験結果

参考文献

- ①森野奎二, 春名淳介: 数々のアルカリ反応性物質を使用したモルタルの膨張とひび割れ, コンクリート工学年次論文集, Vol. 13, No. 1, pp. 735-740, 1991. 6
- ②岩月栄治, 森野奎二: 水ガラスカレットを用いたモルタルのアルカリシリカ反応のメカニズムに関する研究, 日本材料学会, 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10巻, pp. 163-166, 2010. 10

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 岩月栄治
2. 発表標題 アルミニウムイオンの作用によるアルカリシリカ反応の抑制に関する研究
3. 学会等名 令和元年度土木学会中部支部研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岩月栄治
2. 発表標題 アルミイオンによるコンクリートのアルカリシリカ反応の抑制に関する研究
3. 学会等名 資源・素材学会 2020年度春季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岩月 栄治
2. 発表標題 アルミニウムによるアルカリシリカ反応生成物の非膨張化 に関する研究
3. 学会等名 資源・素材学会 春季大会講演集 Vol.6 (2019) No.1 (春・千葉)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩月栄治
2. 発表標題 未利用資源を用いたコンクリートの劣化対策に関する検討
3. 学会等名 資源・素材 & EARTH2017 (札幌)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 岩月栄治
2. 発表標題 コンクリートのアルカリシリカ反応を抑制する新たな混和材 の開発
3. 学会等名 資源・素材学会 資源素材春季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩月栄治
2. 発表標題 フライアッシュおよびアルミネート鉱物の性質がアルカリシリカ反応の抑制に及ぼす影響に関する研究
3. 学会等名 資源・素材学会 2021年度春季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩月栄治
2. 発表標題 アルミイオンによるアルカリシリカ反応の抑制に関する研究
3. 学会等名 資源・素材2019 (京都)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------