

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：33903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420465

研究課題名(和文) 多様な環境におけるプロピオン酸カルシウムのアルカリシリカ反応抑制効果に関する研究

研究課題名(英文) Study on alkali silica reaction controlling effect of calcium propionate under severe environment

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) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：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(ASR)は1983年に社会問題になった。1986年に抑制対策が実施されているが、現在においても反応事例が報告されている。そのため、さらに容易で簡便な抑制方法の開発が望まれており、プロピオン酸カルシウムを少量添加する方法を実験的に検討し、抑制効果があることを明らかにしてきた。

本研究では、長期間の屋外暴露の環境や、塩水やアルカリ溶液が外部から供給される過酷な環境条件で実験を行った結果からプロピオン酸カルシウムのASR抑制効果が確認された。

研究成果の概要(英文)：Alkali silica reaction (ASR) that was one of the concrete degradation phenomena became an object of public concern 1983 years. The control measures are executed in 1986, and a reactive case is reported now. Therefore, the development of an easier, handier control method is hoped for, and it has been clarified that the method of adding a small amount of calcium propionate is experimentally examined, and there is a controlling effect.

In this study, the ASR controlling effect of calcium propionate was confirmed from the result of the experiment by a severe environmental condition that the environment, salt water, and the alkaline solution for a long-term outdoor weathering are supplied from the outside.

研究分野：工学

キーワード：コンクリート アルカリシリカ反応 反応抑制 プロピオン酸カルシウム 耐久性

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。このような中で現時点の抑制対策として以下の 3 つの方法がある。

- 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 1m^3 中に含まれるアルカリ総量を Na_2O 換算で 3kg 以下としている。しかし、近年、使用実績のない骨材や産業副産物を再生利用した骨材などに反応性が高い骨材があり、アルカリ総量の規制範囲内であっても ASR の劣化が認められる構造物がある。また、混合セメント等の使用では、別途、混合セメントの貯蔵施設が必要となる。さらに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 の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無害な骨材を確保することは難しいことから、さらに容易な ASR の抑制方法の開発が求められている。

このような背景から、抑制効果を期待できるプロピオン酸カルシウムを少量添加する方法をこれまで実験的に検討し、その成果を報告してきた。実験では、モルタル供試体を用いる骨材の ASR 試験方法 (JIS A1146) の環境ならばセメント量の 1.8% 添加すれば概ね抑制できることが明らかにされている。

これをさらに実用化するためには、あらゆる環境においても抑制効果が発揮されることを検証する必要がある。道路に散布する融雪剤や海水などの影響を受ける場合や、高アルカリ状態における抑制効果を検討する必要がある。このような厳しい環境でのプロピオン酸カルシウムの抑制効果が明らかになれば、反応性骨材も使用できるようになり、コンクリートの耐久性向上や骨材資源の有効利用にもつながる。

2. 研究の目的

コンクリートは様々な環境下で使用されている。そのため、あらゆる条件での耐久性が求められる。ASR によるコンクリートの劣化は現在においても発生しており、今後も良質な骨材はみこめない。このような状況であっても高耐久のコンクリートの開発と骨材資源の有効利用は必要であり、ASR の容易な抑制方法であるプロピオン酸カルシウムの少量添加は有効な手段である。この抑制方法が多様な厳しい環境下においても抑制効果が本研究で明らかになることによって実用化が期待される。

プロピオン酸カルシウムによるアルカリ

シリカ反応の抑制方法は、反応要素の一つであるアルカリに注目したもので、プロピオン酸カルシウムは反応が起らない程度にアルカリ (OH^- イオン) を低下させる作用があることを利用したもので、これまでに例のない新たな抑制方法である。基礎実験はモルタル供試体を用いて実験を行っており、結果では少量の添加でアルカリシリカ反応の膨張を長期にわたって抑制することが明らかとなり、結果を 12 編の論文等にまとめて発表してきた。

この結果をさらに発展させるために 2010 年からコンクリートによる研究を行い、愛知県豊田市の愛知工業大学のキャンパス内で大型コンクリート供試体を用いた屋外暴露試験を実施し、3 年間の結果では抑制効果が確認された (平成 22 年度の基盤研究 C、課題番号 22560468)。今後はさらに多様な環境での抑制効果を確認するため、塩水やアルカリ溶液への浸漬による抑制効果の検討を行い、実用化の基礎資料とすることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では以下の項目を実施した。

- (1) 塩水浸漬におけるプロピオン酸カルシウムの反応抑制効果の把握

反応性骨材を用いてプロピオン酸カルシウムを添加したコンクリート供試体 ($\phi 100 \times 200\text{mm}$) を作製し、長さ方向の両端に長さ変化測定用のステンレス製プラグを埋め込み、 40°C の NaCl 飽和溶液に浸漬貯蔵し、膨張率を測定する。

- (2) 高アルカリ溶液浸漬におけるプロピオン酸カルシウムの反応抑制効果の把握

プロピオン酸カルシウムを添加したコンクリート供試体 ($\phi 100 \times 200\text{mm}$) を作製し、長さ方向の両端に長さ変化測定用のステンレス製プラグを埋め込み、 40°C の NaOH 1mol/l 溶液に浸漬貯蔵し、膨張率を測定する。

- (3) 屋外暴露の大型コンクリート供試体によるプロピオン酸カルシウムの長期 ASR 抑制効果の検討

屋外暴露した大型コンクリート供試体による ASR 抑制効果の検討を行った。供試体の形状は $\phi 300 \times 600\text{mm}$ とし、愛知工業大学八草キャンパスの実験室屋外に設置した。供試体には長さ方向の側面にステンレスチップを設置して膨張率の測定を行った。また、超音波伝搬速度も同時に測定した。写真 1 に供試体の設置と膨張率測定の状態を示す。

- (4) プロピオン酸カルシウムを添加したモルタルの長期の ASR 抑制効果の確認

既往の研究で作製したプロピオン酸カルシウムを添加したモルタル供試体の膨張率を測定し、長期の ASR 抑制効果の継続を検討した。

- (5) プロピオン酸カルシウムを添加したモルタル供試体の微細構造の観察

長期貯蔵したモルタルから試料を採取して偏光顕微鏡観察を行い、プロピオン酸カルシウムの抑制状況を検討した。



写真1 屋外暴露の大型コンクリート供試体（左）と膨張率測定状況（右）

4. 研究成果

(1) プロピオン酸カルシウムを添加したモルタルの長期間の膨張抑制効果

ASR 反応性を示す珪質堆積岩のチャート Yo を用いたモルタルの膨張挙動を図 1 に、珪質粘板岩を用いたモルタルの膨張挙動を図 2 に示す。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 日目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 1 および図 2 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 3 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 Na₂O 等価量で 1.2%であり、これを単位質量に換算すると 7.2kg/m³ 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/m³ 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少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。

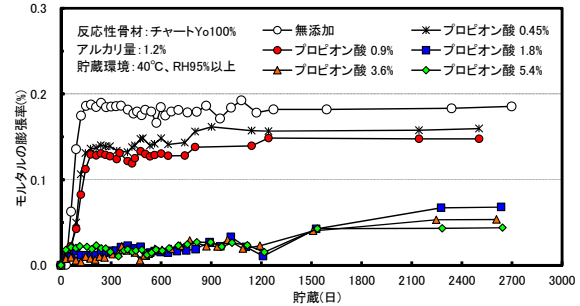


図 1 プロピオン酸カルシウムを添加したチャート Yo を用いたモルタルの膨張挙動

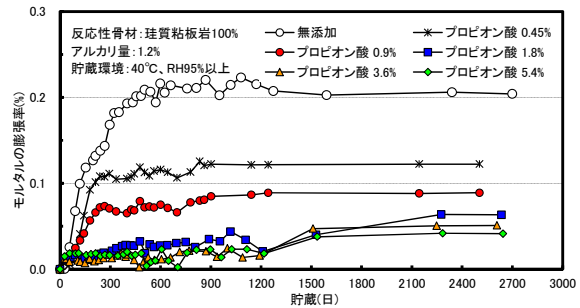


図 2 プロピオン酸カルシウムを添加した珪質粘板岩を用いたモルタルの膨張挙動

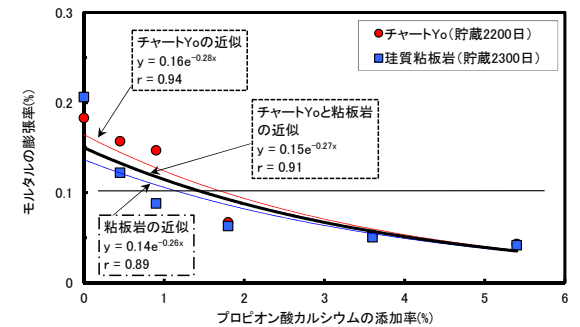


図 3 モルタルの膨張率とプロピオン酸カルシウムの添加率の関係

(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/m³ のコンクリートの膨張挙動を図 4 に、40°C の NaOH 1mol/l 溶液浸漬の膨張挙動を図 5 に、40°C の NaCl 飽和溶液浸漬の膨張挙動

を図 6 に示す。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 7 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。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。

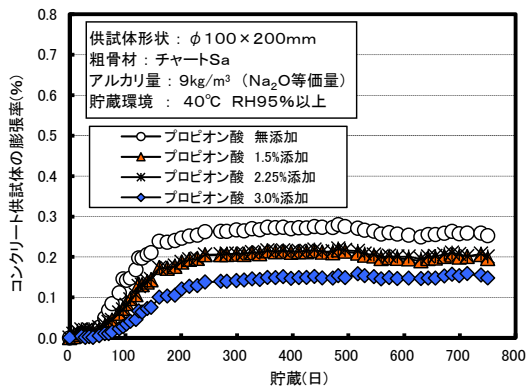


図 4 プロピオン酸カルシウムを添加したアルカリ量 $9\text{kg}/\text{m}^3$ のコンクリートの 40°C 湿潤環境における膨張挙動

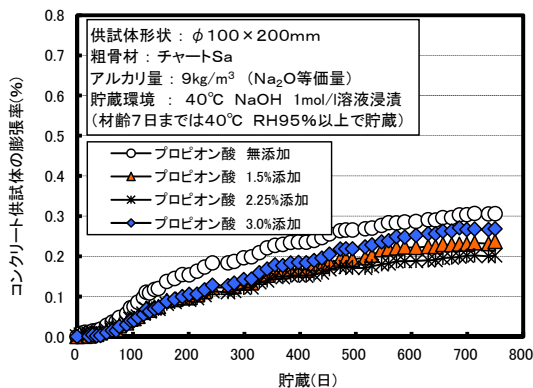


図 5 プロピオン酸カルシウムを添加したアルカリ量 $9\text{kg}/\text{m}^3$ のコンクリートの NaOH 溶液浸漬における膨張挙動

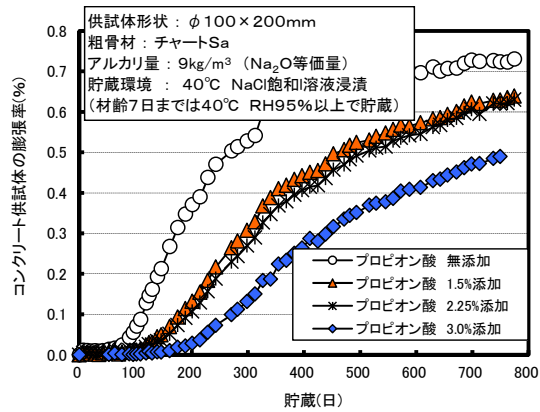


図 6 プロピオン酸カルシウムを添加したアルカリ量 $9\text{kg}/\text{m}^3$ のコンクリートの NaCl 溶液浸漬における膨張挙動

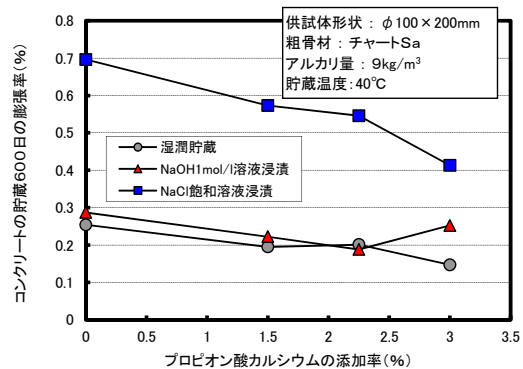


図 7 促進環境の下におけるコンクリートの膨張率とプロピオン酸カルシウムの添加率との関係

(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長期膨張抑制効果

屋外暴露したアルカリ量 $9\text{kg}/\text{m}^3$ の大型コンクリート供試体の長期の膨張挙動を図 8 に示す。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。

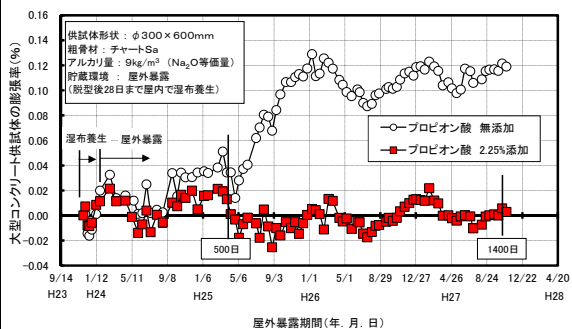


図 8 プロピオン酸カルシウムを添加したコンクリートの屋外暴露環境下での長期膨張挙動

また、アルカリ量 3kg/m^3 と 6kg/m^3 の供試体においても図 9 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。

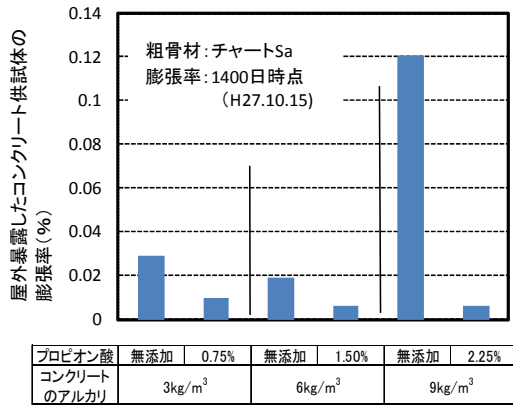


図 9 屋外暴露したコンクリート供試体の 1400 日時点の膨張率

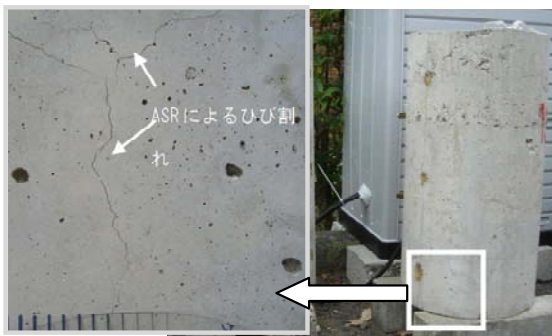


写真 2 屋外暴露したプロピオン酸カルシウム無添加の大型コンクリート供試体のひび割れ状況(図 8 の 946 日の観察)

(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。試料は前述のチャート Yo を用いたモルタル供試体(図 1)と珪質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、チャート粒子にはひび割れは少なかった。また粘板岩(写真 4)でもチャート 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 1 に、膨張率とひび割れのグレードの関係を図 10 に示す。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。

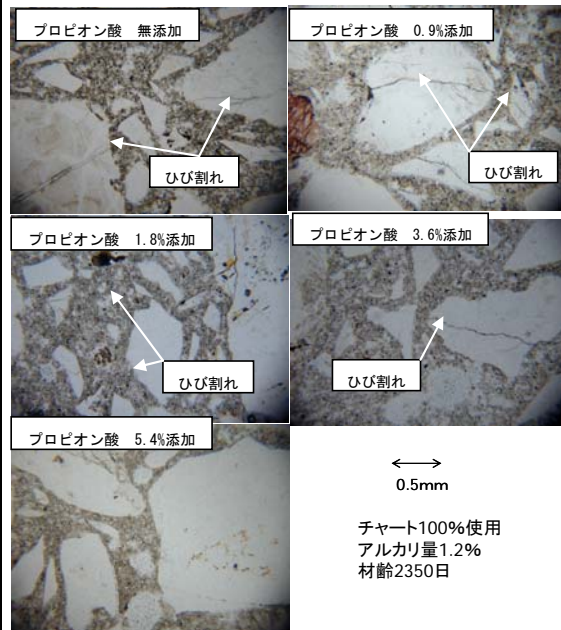


写真 3 チャート Yo を用いたモルタルの偏光顕微鏡写真

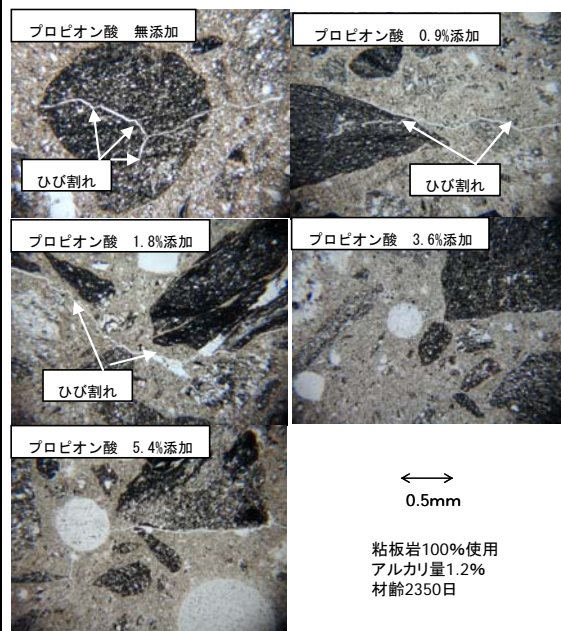


写真 4 珪質粘板岩を用いたモルタルの偏光顕微鏡写真

表 1 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

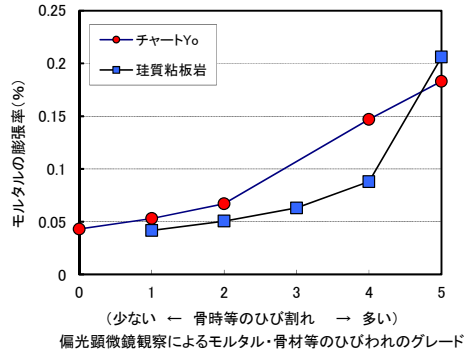


図 10 モルタルの膨張率と偏光顕微鏡観察によるひび割れの関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

- ①岩月栄治、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、コンクリート工学年次論文集、査読有、第 38 巻、2016. 7

〔学会発表〕(計 6 件)

- ①岩月栄治、プロピオン酸カルシウムによるコンクリートの ASR 抑制に関わるアルカリ量および温度の影響、資源・素材学会 春季大会講演集、No. 1401、2016. 3. 28、東京大学
- ②岩月栄治、プロピオン酸カルシウムを用いた ASR の抑制メカニズムに関する研究、資源・素材学会 春季大会講演集、No. 3418、2015. 3. 28、千葉工業大学
- ③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 秋季大会講演集、No. A3-3、2014. 9. 15、熊本大学
- ④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. 10、大阪大学
- ⑤岩月栄治、プロピオン酸カルシウムを添加したコンクリートの ASR 抑制効果と微細構造、資源・素材学会 春季大会講演集、No. 14-1、2014. 3. 26、東大生産技術研究所
- ⑥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 2013 (札幌)、pp. 51-52、2013. 9. 3、北海道大学

〔その他〕

ホームページ等

<http://aitech.ac.jp/~iwatsuki/>

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：