

V-279

無機系のイオン交換体によるアルカリシリカ反応の抑制

三井建設(株) 正会員 樋口 正典
正会員 林 寿夫

1. はじめに

コンクリートのアルカリ骨材反応による劣化は、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てみると、より重大な問題に発展する可能性があると思われる。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ている。本報文は、数種類の無機系イオン交換体を用いて行ったモルタルバー法による試験の結果をまとめたものである。

2. 試験概要

ここで使用したセメントは普通ポルトランドセメントで、そのアルカリ量は $R_2O=0.63\%$ ($Na_2O=0.30\%$, $K_2O=0.50\%$)である。骨材にはパイレックスガラスを使用した。その化学組成を

表-1 パイレックスガラスの組成(カタログ値)

成分 %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
	80.9	2.3	0.03	12.7	4.0	0.04

表-1に示す。なお、このパイレックスガラスは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)に準拠して行った試験において、有害($R_c=50\text{mmol/l}$, $S_c=1800\text{mmol/l}$)と判定されている。

抑制候補材料として用いた無機系のイオン交換体は含水酸化アンチモン($Sb_2O_5 \cdot nH_2O$)、リン酸ジルコニウム($Zr(HP0_4)_2 \cdot nH_2O$)、合成ゼオライト(Na-A型, Ca-A型およびH-Y型)、活性アルミナゲルA($Al_2O_3:SiO_2=99.8:0.2$)および活性

アルミナゲルB($Al_2O_3:SiO_2=40:60$)であり、参考としてシリカヒュームも使用した。シリカヒュームの化学組成を表-2示す。また、各抑制候補材料のイオン交換性能を表-3に示す。ここで、Na(Ca)イオン交換量の測定は、抑制候補材1.0g(0.5g)と0.1N-NaOH水溶液(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°Cの振とう恒温槽内で24時間振とう攪拌、そのろ液のpHおよびNa(Ca)濃度を測定し、Na(Ca)イオン交換量を求めた。なお、pHはpHメーター、Na(Ca)濃度は原子吸光分光光度計(プラズマ発光分析装置)を用いて測定した。

アルカリシリカ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、パイレックスガラスの比重が2.23と小さいことから、骨材容積を一般骨材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、アルカリ量の調整は行わず、セメントのアルカリのみで試験を行った。

3. 試験結果および考察

抑制候補材にリン酸ジルコニウムおよび含水酸化アンチモンを用いたときのモルタルバー法試験の結果を図-1に、各種合成ゼオライトを用いたときの結果を図-2に、活性アルミナゲルおよびシリカヒュームを用いたときの結果を図-3に示す。なお、ここでは反応抑制効果の指標として材令12週における膨張比(候補材添加モルタルの膨張量/無添加モルタルの膨張量)を用いている。

表-2 シリカヒュームの組成(カタログ値)

化学組成 %	SiO ₂	90~96
Al ₂ O ₃	0.5~3.0	
Fe ₂ O ₃	0.2~0.8	
CaO	0.1~0.5	
Na ₂ O	0.4~1.0	
K ₂ O	0.2~0.7	
MgO	0.5~1.5	
C(total)	0.5~1.4	

表-3 抑制候補材のイオン交換性能

候補材種別	Naイオン交換量 [meq/g] (pH)	Caイオン交換量 [meq/g] (pH)
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)
Na-A型ゼオライト	<0.1 (12.9)	4.1 (12.5)
Ca-A型ゼオライト	1.3 (12.9)	2.9 (12.4)
H-Y型ゼオライト	2.3 (12.9)	4.0 (11.9)
活性アルミナゲルA	0.5 (12.5)	3.9 (11.2)
活性アルミナゲルB	1.5 (11.5)	4.1 (10.4)
シリカヒューム	<0.1 (12.0)	3.0 (12.1)

これらの結果から、大きな抑制効果を示すものとしては含水酸化アンチモン、活性アルミナゲルBおよびシリカヒュームがあり、その添加率と膨張比はそれぞれ3%で0.009、10%で0.004、6%で0.004であった。次に抑制効果を示すものは活性アルミナゲルAおよびHY型ゼオライトであり、0.4~0.5の膨張比を示す。また、リン酸ジルコニウムおよびNaA型ゼオライトについては逆に反応を助長する傾向を示した。

そして、各候補材の抑制効果をそれぞれが有するイオン交換性能(表-3)に関連して考察すると、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反応を抑制していると考えられる。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効果が得られず、逆に反応を助長する結果になったと考える。合成ゼオライトについても、HY型ゼオライトで効果はみられるものの、Caイオン交換能>Naイオン交換能から期待できない。特にNaA型ゼオライトについてはCaイオンを取り込み、Naイオンを放出するために反応の助長が起こるものと思われる。

活性アルミナゲルについては、当初イオン交換体としての機能を期待していたが、Naイオン交換能も低く、またCaイオン交換能>Naイオン交換能であることから、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する。すなわち、活性アルミナゲル中のシリカが反応性のもので、反応性シリカ分の増加によるベシマム効果であると考えた。しかし、シリカ分の非常に少ない活性アルミナゲルAについても抑制効果が得られており、他の要因が存在することも考えられる。

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性能は、Naイオンの選択的な交換および固定であることがわかった。

参考文献

- 1) 岸谷、西澤ほか編「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、多田、大塚「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, 1989
- 3) 森野、鈴木「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」土木学会年次学術講演会, 1990
- 4) 川村、竹本「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, 1986

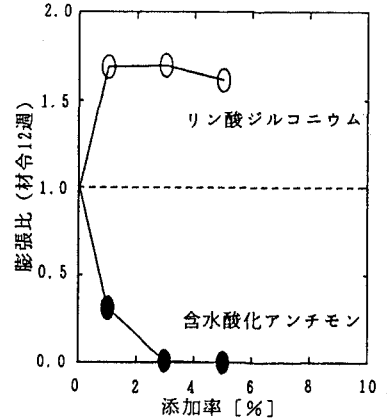


図-1 含水酸化アンチモンおよびリン酸ジルコニウムの効果

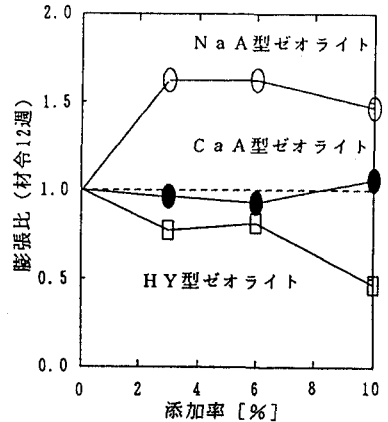


図-2 各種合成ゼオライトの効果

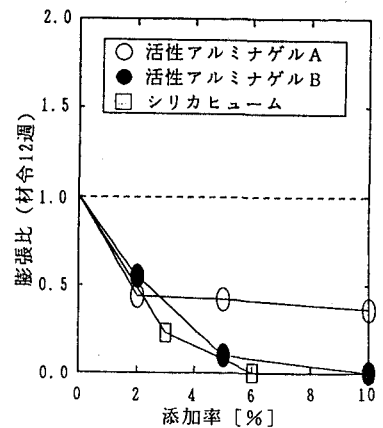


図-3 活性アルミナゲルおよびシリカヒュームの効果