

亜硝酸カルシウムが ASR 膨張抑制に及ぼす影響に関する検討

太平洋セメント(株) 正会員 ○ 落合 昂雄 兵頭 彦次 江里口 玲
 (国研)国立環境研究所 正会員 山田 一夫
 北海道大学大学院 正会員 市川 恒樹

1. はじめに

アルカリシリカ反応(以下, ASR と称す)の抑制対策は多岐に及び, アルカリ総量の規制や混合セメントの使用によりコンクリート中のアルカリを低減し, pH を低下させる方法がある. コンクリート中の細孔溶液の pH は, 水酸化カルシウムおよびアルカリ金属イオンと平衡状態にある水酸化物イオン濃度に依存するため, 可溶性カルシウム塩を添加することで上記平衡状態の移動による pH の低下作用が考えられる. 岩月らは, プロピオン酸カルシウムによる ASR 抑制する手法を検討し, その一因を pH 低下作用と推察している¹⁾. 本研究では, 可溶性カルシウム塩の一種である亜硝酸カルシウムをモルタル供試体に含浸させ, モルタルバー法によって ASR に対する抑制効果を確認した.

2. 実験概要

2 - 1. 使用材料

使用材料を表-1 に示す. 細骨材は JIS A 1145(化学法)により無害でないと判定された反応性骨材(2次生成オパールを含む安山岩)を使用し, セメントは普通ポルトランドセメント(密度: 3.16g/cm³, Na₂O_{eq}: 0.55%)を使用した. 供試体の配合および作製方法は JIS A 1146 に準拠した. なお, 全アルカリ量は Na₂O_{eq} で 1.2%となるように, 水酸化ナトリウム水溶液(1.0mol/L)を添加した.

2 - 2. 試験水準・方法

本研究で実施した試験水準を表-2 に示す. 亜硝酸カルシウム(以下, Ca と称す)の ASR の抑制効果を確認するために, 成形した供試体を Ca 水溶液に浸漬することで供試体中に Ca を供給し, 浸漬期間は7日とした. また, 比較として, ASR 抑制材料として広く普及する亜硝酸リチウム(以下, Li と称す)水溶液に浸漬させた水準についても実施した. なお, 浸漬に使用した Ca 水溶液および Li 水溶液は, それぞれ質量%で 40%, 30%, 20%, 10%に調製した. 具体的には, 材齢 1 日で脱型後に初期値を測定し, 供試体を温度 20±1°C の環境下で Ca 40%, 30%, 20%, 10%水溶液または Li 40%, 30%, 20%, 10%水溶液に7日間浸漬した. 浸漬後, 長さ変化を測定し, 温度 40±2°C, 湿度 95%以上の環境で貯蔵した. 測定の間隔は脱型後, 浸漬終了時, 2 週, 4 週, 6 週, 8 週, 13 週および 26 週とした. なお, 長さ変化の測定は JIS A 1129-3(ダイヤルゲージ法)により行い, 長さ変化の測定結果を用いて膨張率を算出した. また, 比較のために上記水溶液に未浸漬の供試体(以下, 基準と称す)の長さ変化を測定した.

3. 実験結果

各水準の膨張率を図-1 および図-2 に示す. 基準と比較し, Li または Ca に浸漬させた水準では, いずれの質量濃度においても膨張率が低減された. 膨張率の継時変化を確認すると, 各水準ともに概ね材齢 4 週付近から各水溶液の濃度による影響が顕著に現れ, 質量濃度が高い程に低い膨張率であった. 40%水溶液では, 材齢 8

表-1 使用材料

材料	概要
水	上水道水
セメント	普通ポルトランドセメント 密度:3.16g/cm ³ Na ₂ O _{eq} :0.55%
細骨材	反応性骨材 (安山岩) 化学法結果: 無害でない Sc=626mmol/L, Rc=119mmol/L
水酸化ナトリウム	試薬(1.0mol/L 水溶液を使用)

表-2 試験水準

水準種別		供給方法
基準		供給なし
Ca	40%	浸漬 (脱型後から 7日間)
	30%	
	20%	
	10%	
Li	40%	
	30%	
	20%	
	10%	

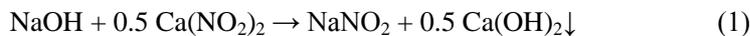
キーワード アルカリシリカ反応, 反応性骨材, 亜硝酸リチウム, 亜硝酸カルシウム

連絡先 〒285-8655 千葉県佐倉市大作 2-4-2 太平洋セメント株式会社 中央研究所 TEL:043-498-3928

週までは Li が Ca より僅かに低い膨張率であるが、材齢 8 週以降はほぼ同程度の膨張率を示した。また、30%水溶液～10%水溶液では、Li は材齢 4 週～8 週付近にかけて急激に膨張する傾向を確認できるが、Ca ではその傾向は認められなかった。

この結果を踏まえ、材齢 26 週での膨張率に関して、質量濃度ごとに整理したものを図-3、モル濃度ごとに整理したものを図-4 に示す。質量濃度ごとの膨張率(図-3)では、前述のように、いずれも高濃度水溶液に浸漬させた水準で抑制効果が高い傾向が認められ、特に 40% 水溶液では JIS A 1146 の判定基準である膨張率 0.100% を下回った。各濃度での膨張率を比較すると、40%～20%水溶液での Ca は Li と同程度まで膨張率を低減し、10%水溶液では Li より低い膨張率を示した。また、モル濃度ごとの膨張率(図-4)では、いずれもモル濃度の増加に伴い、高い抑制効果を示すとともに、Ca は Li の約半分のモル濃度で同程度の抑制効果を示した。

Li の抑制原理は、ASR ゲル($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$)の Na^+ と供給した Li^+ がイオン交換により非膨潤性のリチウムモノシリケート($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) またはリチウムジシリケート($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$)への組成変化が考えられており、等価 Na^+ と等モルの Li^+ の供給が必要となる²⁾。一方、Ca の抑制原理は、下式(1)に示すように 0.5mol の Ca を供給して 1.0mol の水酸化アルカリを除去することに基づく pH の低下作用と考えられる。



これは、Ca は Li の半分の mol 数で膨張抑制できることが考えられ、図-4 の結果と符合する。pH と膨張率は、必ずしも比例関係を示すとは限らないが、本実験の範囲では Ca は Li と同程度以上の ASR 抑制効果が確認された。

4. まとめ

モルタルバー法による材齢 26 週での膨張率が 0.40% 以上の反応性骨材を使用し、質量濃度 40%～10%の亜硝酸カルシウムおよび亜硝酸リチウム水溶液に浸漬したときの ASR 抑制効果を評価した。本実験により得られた知見を以下に示す。

- (1) 亜硝酸カルシウム水溶液に浸漬させることで ASR 膨張が抑制された。同一質量濃度の亜硝酸リチウム水溶液と比べ、同程度以上の抑制効果が確認された。
- (2) 亜硝酸リチウムおよび亜硝酸カルシウムは、水溶液濃度の増加にともなって ASR 膨張の抑制効果が増加する傾向であった。質量濃度 40%水溶液では、いずれも JIS A 1146 の判定基準を下回る結果を示し、材齢 26 週までの長期間にわたり、その抑制効果を維持した。

参考文献

1) 岩月栄治, 森野奎二, 多賀玄治: プロピオン酸カルシウムの ASR 抑制効果に関する基礎的研究, 第 61 回セメント技術大会講演要旨, pp.278-279, 2007
 2) コンクリートメンテナンス協会: コンクリート構造物の維持管理, Ver.3.0, pp.39-40, 2014

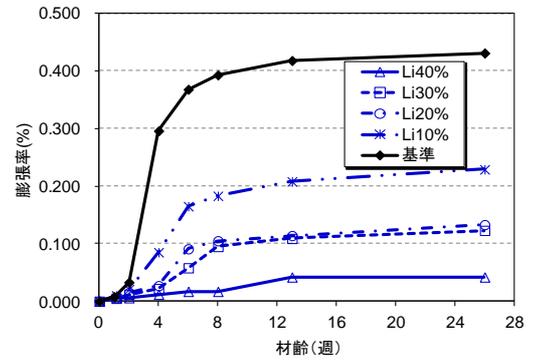


図-1 Li での膨張率の推移

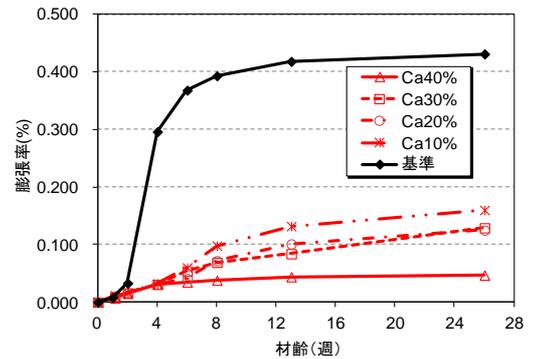


図-2 Ca での膨張率の推移

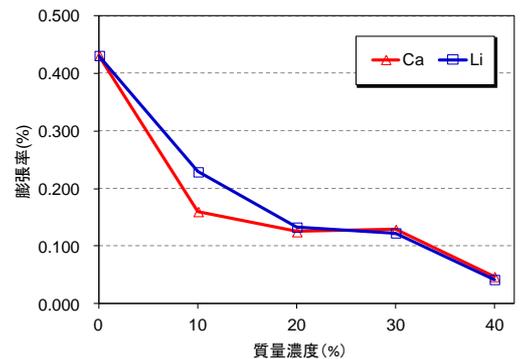


図-3 各質量濃度での膨張率の比較

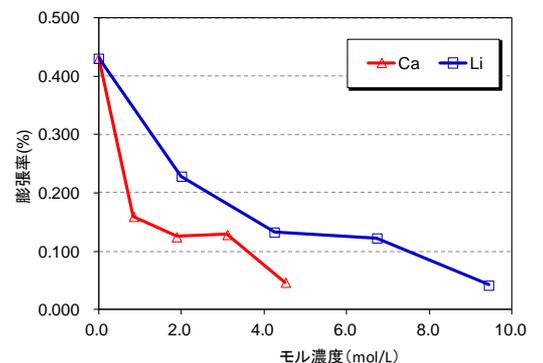


図-4 各モル濃度での膨張率の比較