

プロピオン酸カルシウムが水ガラスカレットを用いたアルカリシリカ反応に及ぼす影響

株式会社トクヤマ 正会員 ○新見 龍男
株式会社トクヤマ 正会員 加藤 弘義
愛知工業大学 正会員 岩月 栄治

1. はじめに

アルカリシリカ反応（以下、ASR）の抑制対策は1986年に当時の建設省から提示され、今日までその対策が取られている。しかしながら、現在においても劣化事例が報告されており、コンクリートの耐久性において重要な課題となっている。筆者らはこれまで、プロピオン酸カルシウム（以下、 $(C_2H_5COO)_2Ca$ ）によるASRの膨張抑制効果について検討してきた。その結果、 $(C_2H_5COO)_2Ca$ はコンクリート中のOH濃度を低下させることにより反応を抑制していることが推測された^{*}。一方で、 $(C_2H_5COO)_2Ca$ が骨材の反応やASRゲル生成に及ぼす影響については未検討であり、膨張抑制効果には不明な点が多いと考えられる。

そこで、本検討ではASRのモデル骨材として一般的に使用される水ガラスカレット（以下、カレット）を用い、 $(C_2H_5COO)_2Ca$ がASR膨張抑制に及ぼす影響について検討を行った。

2. 実験概要

2. 1 水ガラスカレットの反応性試験

カレットは、原料に特級試薬の SiO_2 、 $NaOH$ 、 Al_2O_3 を用い、イオン交換水で湿式混合して乾燥後、 $1350^\circ C$ で1時間熔融して作製した。 $(C_2H_5COO)_2Ca$ は特級試薬を用いた。表1に示す試験条件でカレット、 $(C_2H_5COO)_2Ca$ を $NaOH$ 水溶液に浸漬し、 $40^\circ C$ 環境で静置した。所定の期間経過後にろ過し、ろ液のpHを測定した。ろ過後の残存物について、カレットはSEM観察およびEDSによる元素分析を行った。また、 $(C_2H_5COO)_2Ca$ を添加した系は、カレット以外の残存物をXRDにより組成の分析を行った。

2. 2 モルタル膨張率試験

セメントは普通ポルトランドセメントを用い、表2に示す条件で供試体を作製した。供試体中のアルカリ量は0.7%となるように1mol/L $NaOH$ 水溶液で調整した。供試体寸法は $40 \times 40 \times 160mm$ とし、両端に膨張率測定用のステンレス製プラグを埋め込んだ。供試体は打込み後24時間で脱型し、温度 $40^\circ C$ 、湿度95%以上の環境で貯蔵した。その後、14日ごとに測定を実施し、98日経過後の供試体内部についてSEM観察およびEDSによる元素分析を行った。

3. 結果と考察

3. 1 水ガラスカレットの反応性試験結果

表3に、28日経過後にろ過したろ液のpHを示す。ろ液のpHは $(C_2H_5COO)_2Ca$ の添加した系の方が低かった。図1に、P0.86のろ過後のカレットを除く残存物のXRDを示す。1日経過後の残存物には、プロピオン酸カルシウムと $NaOH$ との反応生成物と考えられる $Ca(OH)_2$ が確認されたが、経時によりピーク高さが減少し、28日経過後にはピークが消失した。一方、 C_2H_5COONa は初期にはピークが確認されなかったものの、28日経過後において確認され、 $(C_2H_5COO)_2Ca$ と $NaOH$ の反応により溶液中の $NaOH$ が消費されたことが推察された。図2に、反応性試験後のカレットのSEM画像の一例およびSi、Caの含有量を示す。基準にはASRゲルがキーワード アルカリシリカ反応、プロピオン酸カルシウム、水ガラスカレット

表1 反応性試験の試験条件

	基準	P0.43	P0.86
1mol/L $NaOH$ (ml)	25		
水ガラスカレット(g)	5		
$(C_2H_5COO)_2Ca$ (g)	0	1	2
C_2H_5COO/Na	0	0.43	0.86

表2 供試体の作製概要

		基準	P2%	P4%
配合	セメント	600	594	588
	水	300		
	標準砂	1320		
	水ガラスカレット(g)	30		
	$(C_2H_5COO)_2Ca$	添加率(C%)	0	1
	添加量(g)	0	6	12
アルカリ量(C%)		0.7		

表3 試験後のろ液のpH

	基準	P0.43	P0.86
pH	12.38	12.29	11.80

連絡先 〒745-8648 山口県周南市御影町1-1 (株)トクヤマ セメント開発グループ TEL0834-345-2515

認められた。一方で、 $(C_2H_5COO)_2Ca$ を添加した場合は ASR ゲルが変質したような形状の生成物が確認された (②の位置)。また、この変質部の組成を測定したところ、基準の ASR ゲルや、変質部周囲の組成とは異なり、Ca を多く含有していることが確認された。XRD における $Ca(OH)_2$ のピークの減少も考慮すると、 $(C_2H_5COO)_2Ca$ と NaOH との反応により生成された $Ca(OH)_2$ が、カレットの反応時に何らかの形で取り込まれたことが考えられた。

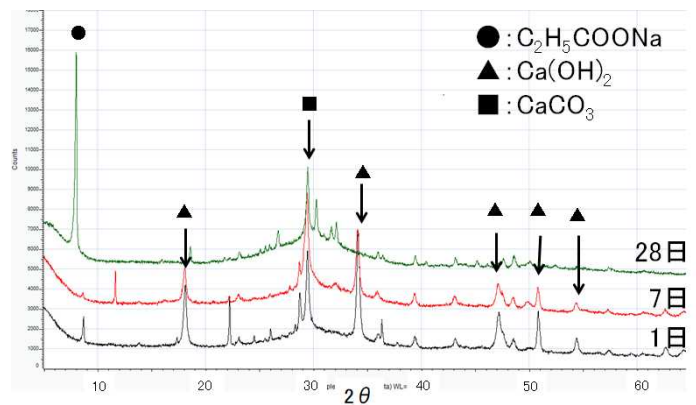


図1 反応試験後の残存物の XRD 結果

3. 2 モルタルの膨張率試験結果

図3にモルタルの膨張率を示す。 $(C_2H_5COO)_2Ca$ を添加することにより膨張率が低減した。図4に、98日経過後のモルタル中の SEM 画像の一例、Si および Ca の含有量、Ca/Si 比を示す。基準モルタル中には ASR ゲルが確認された。P2%中には、反応性試験と同様に ASR ゲルが変質したような生成物が確認された。基準の ASR ゲルおよび P2%の変質部の組成について確認したところ、基準の Ca/Si 比は 0.02~0.4 程度であったが、 $(C_2H_5COO)_2Ca$ を添加した場合は 0.2~1.0 程度であり、基準より比較的多く Ca を含有していることが確認された。ASR ゲルについては、Ca/Si 比が 0.1 以下では大きな吸水膨張性を持ち、0.25 を超えると ASR ゲルの吸水膨張性が低下する²⁾と報告されており、 $(C_2H_5COO)_2Ca$ により供給された Ca が ASR ゲルに取り込まれることにより吸水膨張性が低下し、膨張率が低減された可能性が考えられた。

4. まとめ

水ガラスカレットを用いた場合の ASR に対する $(C_2H_5COO)_2Ca$ の膨張抑制効果について、NaOH の消費による OH⁻濃度の低下だけでなく、反応生成物の変質による吸水膨張性の低減も影響している可能性が推測された。

参考文献

- 1) 岩月栄治ほか：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，セメント・コンクリート論文集，No.61，pp.318-323，2007
- 2) 藤村友城ほか：ASR ゲルの化学組成分析による河川産骨材の ASR 劣化の実態，コンクリート工学年次論文集，Vol.32，No.1，pp.899-904，2010

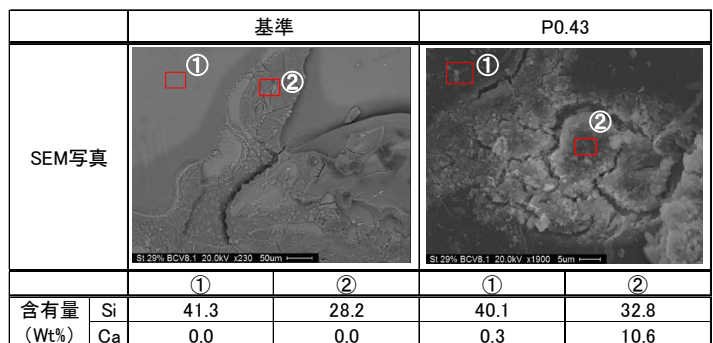


図2 反応試験後の SEM 画像の一例および Si, Ca 含有量

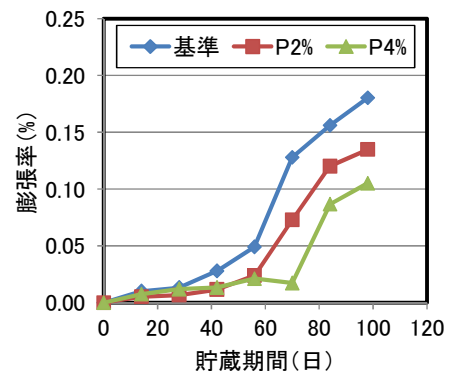


図3 モルタルの膨張率

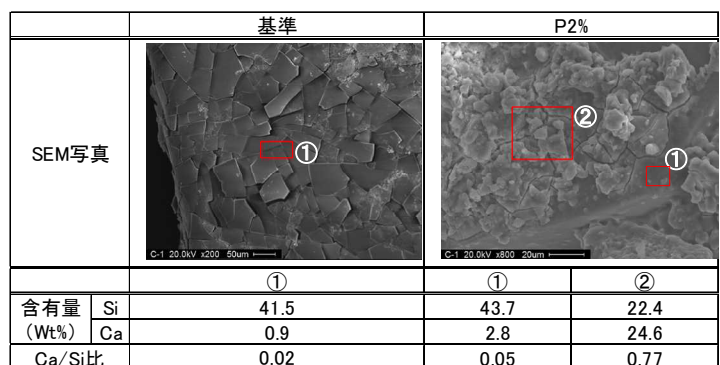


図4 膨張試験後の SEM 画像の一例および Si, Ca 含有量