

新しいアルカリ骨材反応抑制材料の開発

上原 元樹

材料技術研究部(コンクリート材料 主任研究員)



うえはら もとき

はじめに

コンクリートは、セメントと水、及び粒径が5mm以上の骨材である粗骨材(砂利)、粒径が5mm以下の骨材である細骨材(砂)から出来ています。一方、セメントと砂と水で固めたものをモルタル、セメントと水だけで固めたものをセメントペーストと言います(図1)。したがって、コンクリートはセメントペースト+砂、砂利で出来ているとも言えますし、モルタル+砂利で出来ているとも言えます。このように、コンクリートの大部分は骨材と言って良いほどであり、それらは非常に重要な材料です。メンテンスフ

リーと考えられてきたコンクリートも、この骨材が要因となる代表的な劣化現象であるアルカリ骨材反応がしばしば認められるようになり、様々な対策が施されるようになってきました。後に示す、これらの対策により、新設コンクリート構造物におけるアルカリ骨材反応の発生は減少していますが、現在でも数多くのアルカリ骨材反応が生じた既設構造物があり、その対策が求められています。ここでは、研究を進めているアルカリ骨材反応抑制材料に関して、その考え方と使われ方に関して解説します。

アルカリ骨材反応

アルカリ骨材反応は、コンクリートやモルタルにおいて、アルカリ成分と骨材とが反応して、ひび割れが生じる劣化現象です。その反応の詳細はまだ完全に明らかにされておらず、種々の説がありますが、大まかには図2に示されるようなプロセスで反応が進行すると言われていています。まず、使われたセメントのNa(ナトリウム)やK(カリウム)成分、すなわちアルカリ成分が元々多い場合、あるいは凍結防止剤の使用や海塩環境に晒されているなどで、セメントペースト中のアルカリ成分が多くなることがあります。するとセメントペーストのpHが上昇し、そこに反応性の骨材があると、骨材のシリカ(SiO_2 二酸化ケイ素)成分が溶出し、アルカリ骨材反応ゲルが生じます。このゲルが水分を吸って膨張し、その膨張力によってひび割れが生じます。生じたひび割れからは水が供給されやすくなるので、さらに反応が進行し、ひび割れが多数生じ、その結果、剥落などを引き起こす場合もあります。図3はアルカリ骨材反応によりひび割れが多数生じたコンクリート構造物の例です。図4は生じたアルカリ骨材反応ゲルの電子顕微鏡写真の一例です。吸水したものが、観察中に乾燥し、干からびた土のように見えるもので、ゼリー状と呼ばれます。このほか組成により、ロゼット状(バラの花びらの様な形)として現れる場合もあり、これらのゲルを確認することにより、

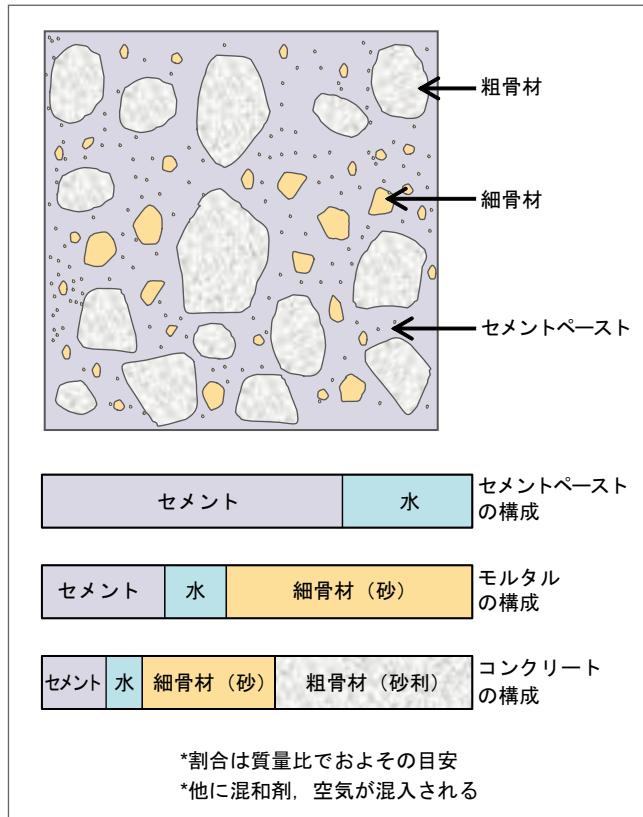


図1 コンクリートの構成

(社)セメント協会ホームページの図を一部書き換えて抜粋

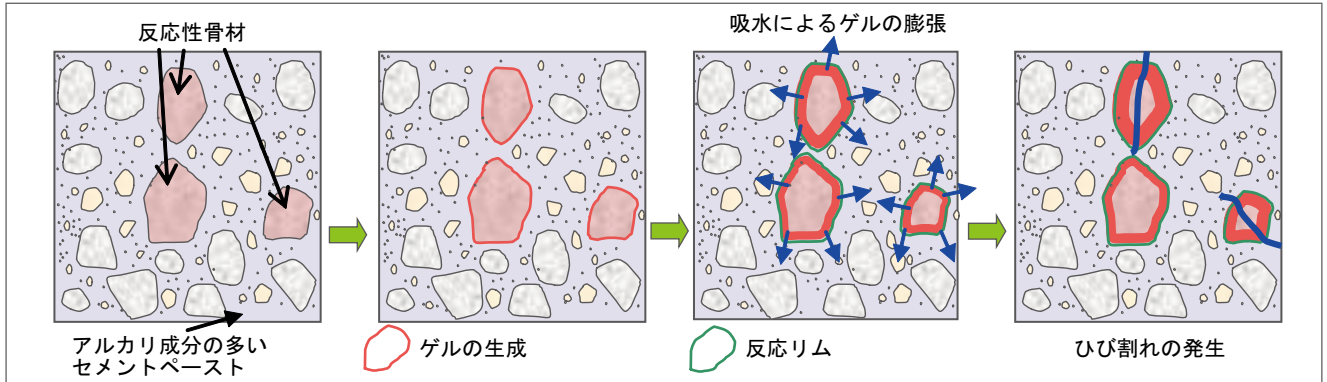


図2 アルカリ骨材反応の反応模式図

アルカリ骨材反応が生じている証拠となります。

アルカリ骨材反応の抑制

それではアルカリ骨材反応の抑制はどのようにすればよいのでしょうか。図2のように、アルカリ骨材反応は、①多量のアルカリ成分、②アルカリ成分に対して反応性の大きな骨材の使用、③水分の供給があること、この三つの要素が重なったときに生じます。そこで、新設構造物のコンクリートでは、①に対してコンクリート中のアルカリ総量を $3\text{kg}/\text{m}^3$ 以下に規制すること、②に対しては、骨材のアルカリ骨材反応性試験（いわゆる化学法、改良化学法あるいはモルタルバー法）を行い無害であると判定された安全な骨材を使用することなどの対策が進められ、その発生頻度は減ってきています。

一方、図3のようにアルカリ骨材反応によるひび割れが

生じた既設構造物の補修に関しても、アルカリ骨材反応の発生要因である①多量のアルカリ成分、②反応性の骨材の存在、③水分の供給、このうちどれかをストップさせることが肝要です。例えば、水分の供給を止めるためには、刷毛やローラーで水性シラン系の撥水材料をコンクリート表面から塗って含浸させ、外からの水をシャットアウトするような手法がとられます。これに加えて、高いアルカリ成分を吸着できれば、アルカリ骨材反応を抑制できるため、ゼオライトを使用したアルカリ骨材反応抑制材の開発が行われています。特に近年、携帯電話やデジカメのLi(リチウム)イオン電池等にも使われているLiが、新たに生じるアルカリ骨材反応ゲルの性質を非膨張性に改質し、アルカリ骨材反応を抑制することが分かってきました。そこで、Liを含有したゼオライトによるアルカリ骨材反応の抑制に関して、研究開発を進めています。



図3 アルカリ骨材反応が生じたコンクリート構造物

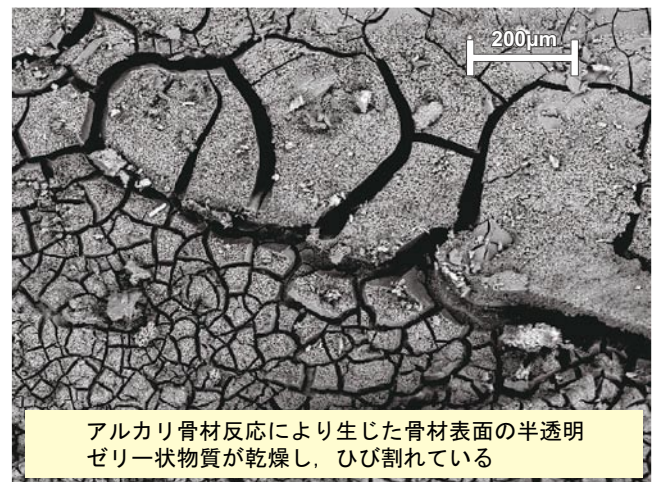


図4 アルカリ骨材反応が生じた骨材の電子顕微鏡写真

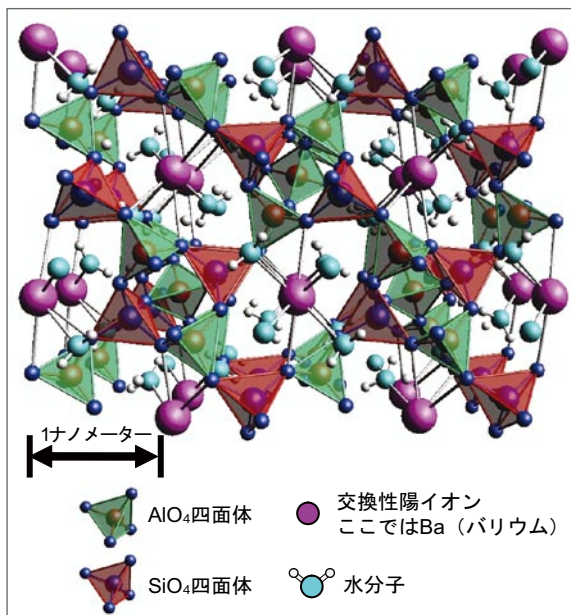


図5 ゼオライトの構造模式図
(天然ゼオライト エディングトナイトの例)

ゼオライト

ゼオライト（日本名は沸石）は、図5に示されるような4つのO（酸素）で作られた四面体の中心にSi（ケイ素）やAl（アルミニウム）が位置するSiO₄四面体とAlO₄四面体から構成される3次元的な構造をもつ鉱物の総称です。工業的には、触媒や吸着材などに広く使われており、また洗剤や歯磨き粉にも使われる非常に重要かつ身近な鉱物です。ここで、Siイオンの電荷は+4なのに対して、Alイオンの電荷は+3です。したがって、結晶構造中でSiO₄四面体に対してAlO₄四面体が増えると、+4が+3と差し引き1マイナスとなるので、全体としては負に帯電してしまいます。一方が負に帯電すると、正に帯電したNa、K、Li、Ca（カルシウム）などの陽イオンを引きつけます。これらが、SiO₄-AlO₄四面体の骨組みで出来た1ナノメートル以下の小さな細孔に入り込み、電荷を±0とし、安定したゼオライトとなります。

このゼオライトの特徴は、他の溶液中に存在する陽イオンと、ゼオライトのSiO₄-AlO₄四面体の骨組みで出来ている細孔中に存在する陽イオンが容易に入れ替わる、いわゆる陽イオン交換能を持つということです。アルカリの高いコンクリート中には、NaやK等のアルカリイオンが多数存在します。そのアルカリ成分を吸着するというコンセプトで、Caを含有したゼオライトが既に実用化されています。実際には、ゼオライトそのものがセメントペースト中で反応し、他の性質のものに変化するなど、その反応は複雑で簡単ではありませんが、ここで、Caではなく図6のように、細孔中の陽イオンをLiとしたゼオライトをコン

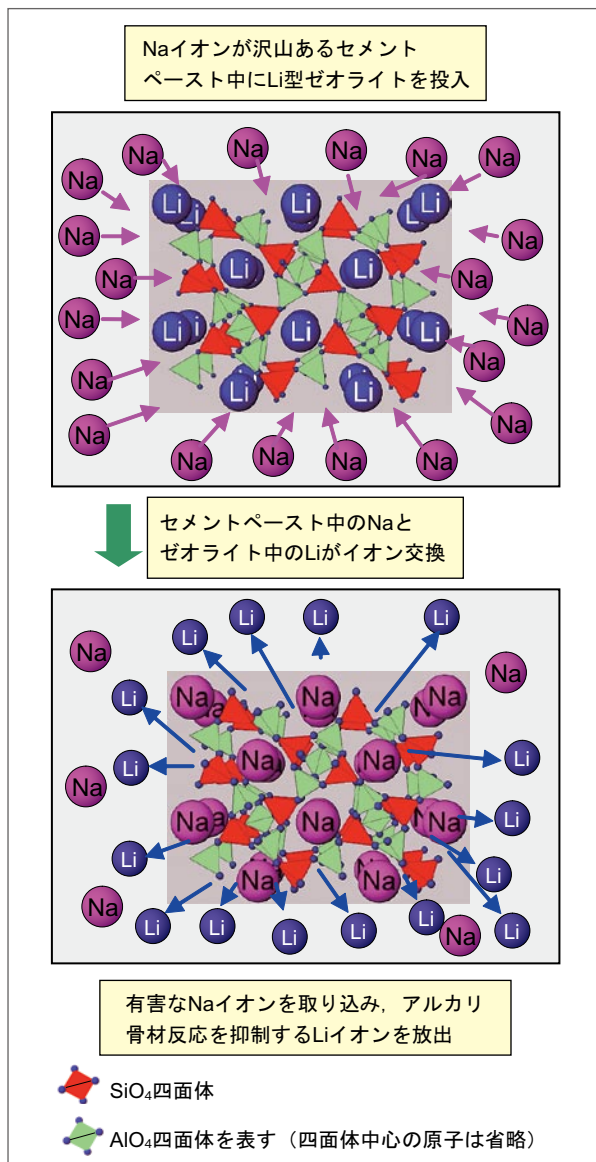


図6 ゼオライトによるアルカリ骨材反応抑制機構

クリート中に投入すれば、セメントペースト中のアルカリ成分（Na、K）を取り込み、アルカリ骨材反応を引き起こす「①多量のアルカリ成分」の問題を解決するのに加えて、アルカリ骨材反応を抑制するLiイオンをコンクリート中に放出するため、既存のCa含有ゼオライトより効果的にアルカリ骨材反応を抑制できる可能性があります。

Liゼオライトによるアルカリ骨材反応の抑制効果

図7はLiゼオライトのアルカリ骨材反応抑制効果をいわゆるモルタルバー法で検討した結果です。モルタルバー法では、高アルカリに調製した40×40×160mmのモルタル試験体（モルタルバー）を作製し、その長さ変化からアルカリ骨材反応性を評価します。ここで、膨張率が大きい場合、膨張性のアルカリ骨材反応ゲルが多く発生し、アルカリ骨材反応を抑制できていないことを表します。図7で

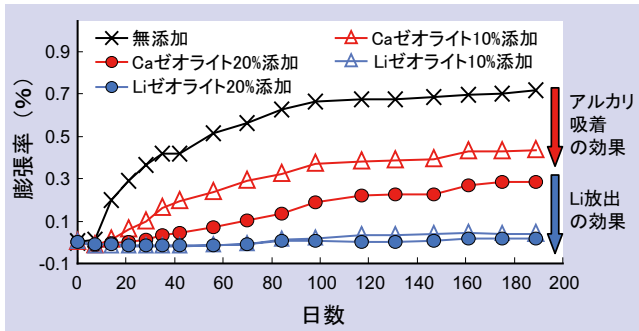


図7 Liゼオライトによるアルカリ骨材反応抑制効果 (ゼオライトはA型ゼオライト)

は、ゼオライト無添加試料の6ヶ月経過後の膨張率は0.7% (一般的に6ヶ月経過時に0.1%を超えるとアルカリ骨材反応として問題となる量です)と非常に大きな値を示します。既存のCaゼオライトを添加すると、アルカリイオン吸着効果により、膨張率は半分程度となり、アルカリ骨材反応による膨張を抑制しています。一方、同じゼオライトでも交換性陽イオンをLiにしたものは、完全に膨張を抑制し、アルカリ吸着効果に加えてLiイオンの放出による相乗効果で、アルカリ骨材反応をより大きく抑制することが分かります。

Liゼオライトを使用した アルカリ骨材反応抑制補修材

ひび割れが生じているコンクリート構造物では、しばしばひび割れ注入による補修が行われます。このひび割れ注入材にLiゼオライトを添加すると、注入部周縁のアルカリを吸着してLiを放出することにより、アルカリ骨材反応の抑制が期待されます。注入には種々の方法がありますが、図8はその一例です。ひび割れ部をシールし、ゴムキャップのような低圧式自動注入治具で超微粒子のセメントペーストを注入します。図9は実際にLiゼオライトを20%添加したひび割れ注入材を、図8の治具で低圧注入した後、採取したコアの断面写真です。図のひび割れ箇所に白色のひび割れ注入材が、0.1mm程度の微細なひび割れまで良く注入されていることがわかります。このひび割れ注入と表面から撥水剤を含浸させることによる撥水処理を組み合わせるとアルカリ骨材反応の抑制に特に有効です。

おわりに

今回の説明は、洗剤、歯磨き粉などに使われ、最も安価に入手可能ないわゆるA型ゼオライトの交換性陽イオンをLiに変えたものの結果です。このゼオライトのアルカリ骨材反応抑制効果は、非常に優れていますが、一つ欠点があります。それは、交換性陽イオンをLiとしたA型ゼオラ

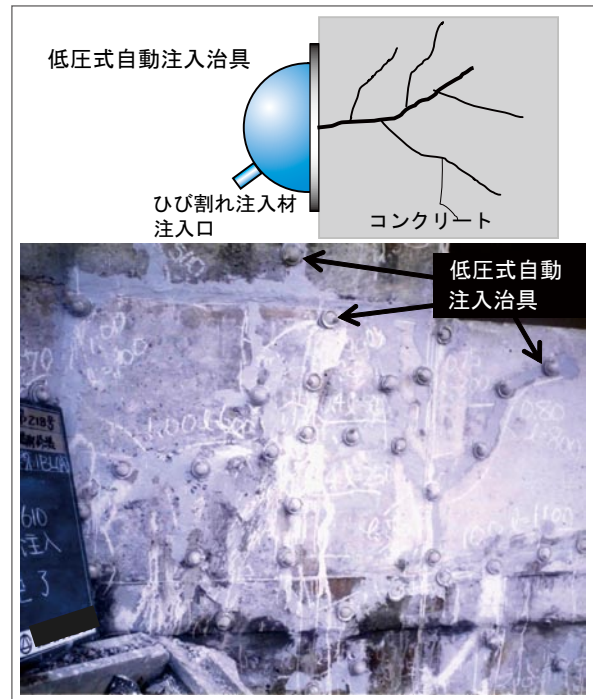


図8 ひび割れ注入施工例と注入治具

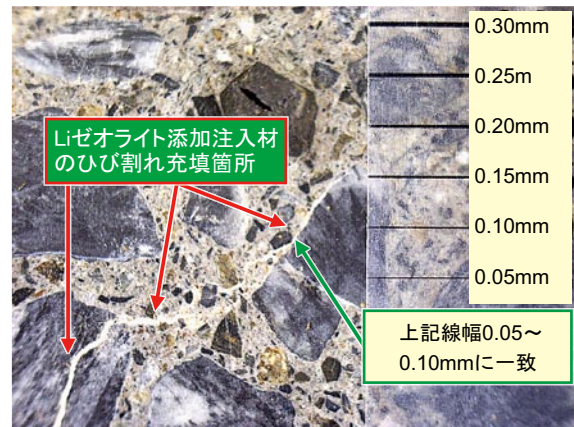


図9 ひび割れ充填状態

イトの作製には、高価なLiがゼオライトに取り込まれる以上に必要となり、さらにその多くが廃液になってしまうということです。廃液として生じる余分なLi溶液を回収し、再利用する施設を作ればこの問題は解決しますが、それには大きなコストがかかります。そこで、Li-A型ゼオライトと同等量以上のLiを含有し、かつLiの無駄が出ない量で合成できるLi-EDI型あるいはLi-ABW型ゼオライトのアルカリ骨材反応抑制効果に関して、現在研究を進めています。既に、紙のコーティング材料等として安価なメタカオリンから、これらのゼオライトが合成できること、またそれらのアルカリ骨材反応抑制効果が大きいことが分かっています。現在、その実用化や断面修復材等への新たな利用方法を検討していますので、これらは次の機会に紹介します。[RRR]