水酸化アルミニウムによるアルカリ骨材反応抑制効果[†]

石井 あきな* 藤井 隆史** 渡辺 純一***
片岡 宏治*** 綾野 克紀****

Effect of Aluminum Hydroxide on Control of Alkali-Aggregate Reaction

by

Akina Ishii*, Takashi Fujii**, Jun-ichi Watanabe***,
Koji Kataoka*** and Toshiki Ayano****

Alkali-aggregate reaction (AAR) is one of serious problems of concrete. It is known that fly ash, blast furnace slag, and so on can control the expansion of concrete by AAR. Natural zeolite is known as material that control AAR expansion, too. This paper shows the effect of aluminum hydroxide on control the expansion of concrete by AAR. It is possible to control the expansion of concrete by AAR when aluminum hydroxide to binder ratio is 4.0%. Especially, when a little of fly ash is combined, the effect of aluminum hydroxide is big. But, when aluminum hydroxide is used with much fly ash, the effect of aluminum hydroxide is not clear. The effect of aluminum hydroxide appears when it dissolves in concrete. In this paper, three different type of aggregate were used in order to clarify the effect of aluminum hydroxide on the expansion of concrete by AAR. The effect of aluminum hydroxide on AAR is somewhat different in the type of aggregate. However, it will clarify that aluminum hydroxide is one of an effective admixture to control the expansion of concrete by AAR. By combining aluminum hydroxide with adequate quantity of fly ash, big effect to control the expansion of concrete by AAR can be expected.

Key words : Aggregate, Alkali-aggregate reaction, Aluminum hydroxide, Fly ash, Zeolite

1 緒 言

アルカリ骨材反応は、コンクリート構造物に重大な劣化を及ぼす要因の一つである。コンクリート内部の細孔溶液に含まれるナトリウムイオンやカリウムイオンと骨材中のシリカ質を含む鉱物との化学反応によって、アルカリシリカゲルが生成される。アルカリシリカゲルが吸水することで、コンクリートは膨張し、大きなひび割れや鉄筋の破断が起こり、著しい性能低下がコンクリート構造物に生じる。¹⁾

アルカリ骨材反応を防止する目的で、化学法あるいはモルタルバー法の試験がJISに規定され、一般に無害と判定された骨材が多く用いられている。その一方で、無害と判定される骨材の供給量が十分とはいえないほど、コンクリート用骨材の資源枯渇が問題となっている。また、コンクリート塊より再生される骨材が普及するにつれて、アルカリ骨材反応によって劣化を生じた構造物から再生された骨材が混入する恐れも懸念されている。アルカリ骨材反応を抑制する混和材には、フライアッシュ、シリカフェームおよび高炉スラグ微粉末等^{2)~4)}が知られている。また、使用実績は少ないが、天然ゼオライトもアルカリ骨材反応を抑制する材料である。^{5),6)}

本研究は、水酸化アルミニウムを用いることにより、

少ない混和材の使用量で、アルカリ骨材反応を抑制する手法を検討したものである。水酸化アルミニウムとフライアッシュを適切な量で併用することにより、少量の混和材で、フライアッシュのみ、あるいは、水酸化アルミニウムのみを大量に用いた場合と同程度に、アルカリ骨材反応を抑制できることを示す。

2 実験概要

2・1 使用材料

2・1・1 骨材 骨材には、四国産の安山岩碎石 Type T (密度: 2.50g/cm³, 吸水率: 2.37%), 北海道産の安山岩碎石 Type H (密度: 2.69g/cm³, 吸水率: 2.10%), 九州産の安山岩碎石 Type K (密度: 2.76g/cm³, 吸水率: 1.48%) および旭川水系の川砂 Type N (密度: 2.62g/cm³, 吸水率: 1.82%) を用いた。Type T, Type H および Type K の骨材を JIS A 1145: 2001 「骨材のアルカリシリカ反応性試験方法 (化学法)」に従い試験した結果を Fig. 1 に示す。また、実験には、30 年間海洋構造物として供用され、アルカリ骨材反応によって劣化を生じたコンクリート塊から作成した再生細骨材も用いた。なお、本文中でとくに示さない限り、実験結果は Type T の骨材を用いたものである。

2・1・2 水酸化アルミニウム 実験には、工業用水

[†] 原稿受理 平成 18 年 11 月 8 日 Received Nov. 8, 2006 ©2007 The Society of Materials Science, Japan

* 岡山大学大学院環境学研究所 〒700-8530 岡山市津島中, Graduate School of Env. Sci., Okayama Univ., Tsushima-naka, Okayama, 700-8530

** 正会員 岡山大学大学院環境学研究所 〒700-8530 岡山市津島中, Graduate School of Env. Sci., Okayama Univ., Tsushima-naka, Okayama, 700-8530

*** 正会員 大阪兵庫生コンクリート工業組合 〒530-0001 大阪市北区梅田, Osaka-Hyogo Ready-Mixed Concrete Industrial Assoc., Kita-ku, Osaka, 530-0001

**** 正会員 岡山大学マネジメント廃棄物研究センター 〒700-8530 岡山市津島中, Waste Management Res. Center, Okayama Univ., Tsushima-naka, Okayama, 700-8530

Fig. 1 Result of chemical method.

Fig. 2 Result of mortar-bar method.

Table 1 Mixture proportions of mortar. (Unit : g/batch)

W	Binder			S
	C	Fly ash	Al(OH) ₃	
300	600.0	0.0	0.0	1,350
	570.0	21.0	0.0	
	540.0	41.9		
	480.0	83.8		
	588.3	0.0	8.1	
	576.5		16.2	
	564.8		24.3	
	558.3	21.0	8.1	
	546.5		16.2	
	534.8		24.3	
	528.3	41.9	8.1	
	516.5		16.2	
	504.8		24.3	

酸化アルミニウム（密度：2.17g/cm³，平均粒子径：50μm）を用いた。水酸化アルミニウムは、酸およびアルカリには溶解するが、中性の水およびアルコールには不溶であることが知られている。

2・1・3 ゼオライト ゼオライトには、核にナトリウムイオンをもつ合成A型ゼオライトを用いた。合成A型ゼオライトの組成式は、Na₂O・Al₂O₃・2SiO₂・4.5H₂Oである。

2・2 配合

2・2・1 モルタルの配合 本実験に使用したモルタルの配合をTable 1に示す。この配合は、JIS A 1146：2001「骨材のアルカリシリカ反応性試験方法（モルタルバー法）」に準じたものである。本実験において、フライアッシュおよび水酸化アルミニウムがアルカリ骨材反応を抑制する効果をモルタルを用いて確認する場合には、結合材の体積が一定となる配合としている。セメントは、普通ポルトランドセメント（密度：3.15g/cm³，ブレン値：3,300cm²/g）を，フライアッシュは，JIS A 6201：1999（2004 確認）に規定されるフライアッシュII種（密度：2.20g/cm³）を用いた。

2・2・2 コンクリートの配合 本実験に使用したコンクリートの配合をTable 2に示す。一般的な土木用コンクリートを想定して配合を決定した。フライアッシュ

Table 2 Mixture proportions of concrete.

G _{max} (mm)	W/B (%)	s/a (%)	Air (%)	Unit content (kg/m ³)					AE ^{***} (g/m ³)	
				W	Binder			S		G
					C	FA [*]	Al ^{**}			
20	60.0	42.5	4.5	180	300	0	0	757	1,051	9.0
	239				42	0				
	262				0	29				
	268				10	13				

*FA: Fly ash **Al: Aluminum hydroxide ***AE: Air entraining agent

Table 3 Mixture proportions of concrete.

G _{max} (mm)	W/C (%)	s/a (%)	Air (%)	Unit content (kg/m ³)				AE*** (g/m ³)
				W	C	S	G	
20	60.0	44.0	4.5	175	292	801	954	8.8

***AE: Air entraining agent

のみを用いた場合、水酸化アルミニウムのみを用いた場合およびフライアッシュと水酸化アルミニウムを併用した場合の効果を確認するために、単位水量、単位骨材量および結合材の体積が一定となる配合とした。AE剤は、1m³あたり9.0gで一定とし、水と置換して用いた。セメントは、普通ポルトランドセメントを，フライアッシュは，JIS A 6201：1999（2004 確認）に規定されるフライアッシュII種（密度：2.20g/cm³）を用いた。

2・2・3 水酸化ナトリウムの使用量 Fig. 2に，Type T，Type HおよびType Kの骨材を，モルタルバー法（JIS A 1146：2001）に従い試験した結果を示す。モルタルバー法では，モルタル中の全アルカリ量が，酸化ナトリウム当量でセメントの1.2%（質量比）になるように規定している。Fig. 3にTable 1に示した配合で，Type TおよびType Nの骨材を用いたモルタルの膨張量を示す。なお，図中の破線は，モルタルバー法で無害であると判定される0.1%の膨張を示している。この条件では，Type Tの骨材では，0.2%以上の有害な膨張を生じているのに対し，Type Nの骨材では，有害な膨張を生じていない。この結果をもとに，本実験で用いたモルタルは，混和材のアルカリ量に関係なく，1バッチあたり酸化ナトリウム当量で9.3gの水酸化ナトリウムを添加し

Fig. 3 Expansion of mortar with Type T and Type N.

Fig. 4 Effect of Na₂Oeq on expansion of concrete.

Fig. 5 Effect of fly ash on expansion of mortar.

Fig. 6 Effect of fly ash on compressive strength.

た. このとき, Table 1 に示される混和材を用いていない配合の全アルカリ量は, 酸化ナトリウム当量で, セメントの 2.13% となる.

Fig. 4 に, 細骨材に Type N を, 粗骨材に Type T を用いたコンクリートの膨張量を示す. これらの結果は, Table 3 に示されるコンクリートを用いたものである. 図中の○, □および△は, それぞれ, 水酸化ナトリウムの添加量が酸化ナトリウム当量で 2.4kg/m³, 4.8kg/m³ および 7.2kg/m³ の結果を示している. なお, JCI-AAR-3:1987「コンクリートのアルカリ骨材反応性判定試験方法 (案)」では, 水酸化ナトリウムの添加量は酸化ナトリウム当量で 2.4kg/m³ である. この結果をもとに, コンクリートによってアルカリ骨材反応による長さ変化を調べる実験では, 水酸化ナトリウムの添加量を酸化ナトリウム当量で 7.2kg/m³ とした.

2・3 測定方法

2・3・1 長さ変化試験 モルタルの長さ変化試験には, 40×40×160mm の角柱供試体を用いた. モルタルは, 打設後 24 時間型枠内に置き, 脱型直後に初期値の測定を行った. 供試体は, 温度 40 ± 2℃, 湿度 95% 以上に保たれた密閉容器内で貯蔵した. 測定は, 1 ヶ月毎とし, 測定 24 時間前に 20 ± 2℃ の恒温室に移動し, 長さ変化の測定を行った.

コンクリートの長さ変化試験には, 100×100×400mm の角柱供試体を用いた. コンクリートは, 打設後 24 時間型枠内に置き, 脱型直後に初期値の測定を行った. 供試体は, 十分に水を含んだ布で覆った後, ポリエチレンラップで包み, さらにビニール袋の中で密閉し, 温度 40 ± 2℃ に保たれた定温器内に貯蔵した. 測定は, 1 ヶ月毎とし, 測定 24 時間前に 20 ± 2℃ の恒温室に移動し, 長さ変化の測定を行った.

2・3・2 コンクリート中の水酸化アルミニウムおよび水酸化カルシウムの定量 コンクリート中の水酸化アルミニウムおよび水酸化カルシウムの定量には, 自動示差熱・熱重量同時測定装置を用いた. 250 ~ 320℃ および 400 ~ 500℃ での水酸化アルミニウムおよび水酸化カルシウムの脱水反応に伴う質量減少量から, コンクリートに含まれる水酸化アルミニウム量および水酸化カルシウム量を算出した.

3 実験結果および考察

3・1 代表的なアルカリ骨材反応抑制材料の効果 Fig. 5 は, Table 1 に示されるモルタルのうち, フライアッシュを用いたモルタルの膨張量を示したものである. 図中の●, ■および▲は, それぞれ, フライアッシュを質量比でセメントと 0.0%, 7.2% および 14.9% 置換した結果を示している. フライアッシュは, 使用量にほぼ比例し

Fig. 7 Effect of zeolite on expansion of mortar.

Fig. 8 Effect of zeolite on compressive strength.

Fig. 9 Effect of $\text{Al}(\text{OH})_3$ on expansion of mortar. Fig. 10 Effect of $\text{Al}(\text{OH})_3$ on compressive strength.

て、アルカリ骨材反応による膨張が小さくなっていることが分かる。一方、Fig. 6 は、フライアッシュを用いたモルタルの材齢 7 日および 28 日における圧縮強度を示したものである。図中の●および■は、それぞれ、材齢が 7 日および 28 日の結果を示している。ただし、これらの結果を得るために用いたモルタルには、水酸化ナトリウムは使用していない。これらの図に示されるように、フライアッシュを用いた場合には、アルカリ骨材反応による膨張が小さくなると同時に、圧縮強度も低下していることが分かる。

Fig. 7 は、核がナトリウムである合成 A 型ゼオライトを用いたモルタルの膨張量を示したものである。モルタルの配合は、Table 1 の混和材を用いていないものである。図中の●、■および▲は、それぞれ、合成 A 型ゼオライトをモルタルの全質量に対して外割りで 0.0%、1.0% および 3.0% 添加した結果である。アルカリ骨材反応に対して抑制効果をもつとされるゼオライトは、核が水素イオンの天然ゼオライトである。核である水素イオンとコンクリート中のナトリウムイオン等との間でイオン交換が生じることで、アルカリ骨材反応が抑制されると一般にいわれている。核がナトリウムの合成 A 型ゼオライトを用いた場合、1.0% 程度では添加していないものと同程度あるいはより膨張する。しかし、3.0% と多量に添加す

ると、ゼオライトがナトリウムイオン等を吸着する効果によって、アルカリ骨材反応による膨張が小さくなっている。また、Fig. 8 は、合成 A 型ゼオライトを用いたモルタルの材齢 7 日および 28 日における圧縮強度を示したものである。図中の●および■は、それぞれ、材齢が 7 日および 28 日の結果である。なお、これらの結果を得るために用いたモルタルには、水酸化ナトリウムは使用していない。合成 A 型ゼオライトを添加した場合には、圧縮強度が大きく低下していることが分かる。実用性の面からは課題が多いが、ゼオライトもアルカリ骨材反応を抑制する可能性のある材料の一つである。

3・2 水酸化アルミニウムの効果

Fig. 9 は、Table 1 に示されるモルタルのうち、水酸化アルミニウムを用いたものの膨張量を示したものである。図中の●、■および▲は、それぞれ、水酸化アルミニウムを質量比でセメントと 0.0%、2.7% および 4.1% 置換した結果を示している。水酸化アルミニウムを 4.1% 添加したものは、フライアッシュを 7.2% 添加したものとはほぼ同程度の膨張量になっている。また Fig. 10 は、水酸化アルミニウムを用いたモルタルの材齢 7 日および 28 日における圧縮強度を示したものである。図中の●および■は、それぞれ、材齢が 7 日および 28 日の結果である。これらの結果を得るために用いたモルタルには、水酸化ナトリ

Fig. 11 Effect of $\text{Al}(\text{OH})_3$ on expansion of mortar with 3.6% of fly ash.

Fig. 12 Effect of $\text{Al}(\text{OH})_3$ on expansion of mortar with 7.2% of fly ash.

Fig. 13 Effect of $\text{Al}(\text{OH})_3$ on expansion of mortar.

Fig. 14 Relationship between $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content and fly ash to binder ratio.

Fig. 15 Relationship between $\text{Al}(\text{OH})_3$ content and fly ash to binder ratio.

ウムは使用していない。水酸化アルミニウムを用いた場合にも、アルカリ骨材反応による膨張が小さくなると同時に、圧縮強度も低下していることが分かる。フライアッシュを7.2%用いた場合と水酸化アルミニウムを4.1%用いた場合の膨張量は、ほぼ同程度であるが、このときの圧縮強度も、Fig. 6およびFig. 10より、材齢28日において45N/mm²程度でほぼ同じであった。

Fig. 11およびFig. 12は、それぞれ、フライアッシュを質量比で結合材の3.6%および7.2%用いたモルタルにおいて、水酸化アルミニウムがアルカリ骨材反応による膨張に及ぼす影響を調べたものである。Fig. 11中の●, ○, □および△は、それぞれ、水酸化アルミニウムを質量比で結合材の0.0%, 1.4%, 2.9%および4.4%添加した結果を示している。また、Fig. 12中の●, ○, □および△は、それぞれ、水酸化アルミニウムを質量比で結合材の0.0%, 1.5%, 3.0%および4.6%添加した結果を示している。Fig. 11に示されるように、フライアッシュを結合材の3.6%用いた場合には、水酸化アルミニウムの効果が顕著であるのに対し、Fig. 12に示されるように、フライアッシュを結合材の7.2%用いた場合には、水酸化アルミニウムの効果が小さいことが分かる。

Fig. 13に測定期間6ヶ月におけるモルタルのアルカリ骨材反応による膨張量と水酸化アルミニウムの添加量の

関係を示す。この図より、フライアッシュの添加量が0.0%の場合および3.6%の場合には、水酸化アルミニウムの添加によって膨張を小さくする効果はほぼ同程度であるのに対し、フライアッシュを7.2%用いた場合には、水酸化アルミニウムの添加量が増加しても、膨張量の変化が小さいことが分かる。また、質量比で3.6%のフライ

Fig. 16 Effect of Al(OH)₃ on recycled aggregate.

アッシュと4.4%の水酸化アルミニウムを併用したものは、フライアッシュのみを7.2%用いたものよりも、アルカリ骨材反応による膨張が小さくなっている。

Fig. 14 および Fig. 15 は、水酸化アルミニウムを質量比で結合材の4.4%添加し、水結合材比を30%としたペーストに含まれる水酸化カルシウム量および水酸化アルミニウム量の測定結果を示したものである。ただし、この実験に用いた結合材は、普通ポルトランドセメント、フライアッシュおよび水酸化アルミニウムで、測定時の材齢は28日である。また、ペースト中に含まれる全アルカリ量が、酸化ナトリウム当量でセメントの2.0%になるように水酸化ナトリウムを添加している。Fig. 14 より、フライアッシュ量の増加に伴い、水酸化カルシウム量が減少していることが分かる。また、Fig. 15 より、フライアッシュ量の増加に伴い、水酸化アルミニウムの残存する量が多くなっていることが分かる。すなわち、フライアッシュの使用量が増加することにより、消費される水酸化カルシウム量が増え、ペーストのpHが下がることで、水酸化アルミニウムの溶解量が減少したものと考えられる。

3・3 種々の骨材に水酸化アルミニウムが及ぼす効果

Fig. 16 は、海洋構造物として30年間供用されたコンクリート構造物のコンクリート塊より作成した再生細骨材を用いて、水酸化アルミニウムがアルカリ骨材反応による膨張に及ぼす影響を調べた結果である。コンクリート構造物は、アルカリ骨材反応による劣化によって、数回にわたる補修が行われたもので、その構造物に用いられた粗骨材は、Type Tと同じものである。なお、図中の●、□および△は、それぞれ、水酸化アルミニウムを質量比で結合材の0.0%、2.0%および4.1%用いた結果を示している。バージン骨材と同様に、水酸化アルミニウムを結合材の4.1%添加すれば、アルカリ骨材反応に対して十分な効果が得られている。

Fig. 17 は、Type H および Type K の骨材を用いて、水酸化アルミニウムがアルカリ骨材反応による膨張に及ぼす影響を調べたものである。図の左から順番に、混和材を用いていないもの、水酸化アルミニウムを質量比で結合材の10.0%用いたもの、フライアッシュを15.0%用いたもの、フライアッシュおよび水酸化アルミニウムを、それぞれ、3.5%および4.5%併用した結果である。フライ

Fig. 17 Effect of Al(OH)₃ on different aggregate.

アッシュおよび水酸化アルミニウムを併用したものは、フライアッシュのみを15.0%用いた場合および水酸化アルミニウムのみを10.0%用いた場合と同程度まで膨張が小さくなっていることが分かる。

4 ま と め

水酸化アルミニウムは、アルカリ骨材反応による膨張を抑制可能な材料であり、その効果は、フライアッシュと併用することで、より高めることが可能であることを示した。しかし、フライアッシュを多量に用いた場合は、水酸化アルミニウムがコンクリート中に溶解せずに残存するため、その効果を期待できない場合がある。水酸化アルミニウムによるアルカリ骨材反応抑制効果は、再生骨材や産地の異なる骨材に対しても有効であり、フライアッシュおよび水酸化アルミニウムを質量比で結合材の3.5%および4.5%併用することで、フライアッシュを質量比で結合材の15.0%用いる場合と同程度の効果が得られる可能性がある。

参 考 文 献

- 1) Japan Society of Civil Engineers, "State-of-the-Art Report on the Countermeasures for the Damage Due to Alkali-Silica Reaction", pp.I-26-28 (2005).
- 2) S. Diamond, "Effect of Two Danish Fly Ashes on Alkali Contents of Pore Solutions of Cement-Fly Ash Pastes", Cement and Concrete Research, Vol.11, No.3, pp.383-394 (1981).
- 3) M. Kawamura, K. Takemoto and S. Hasaba, "Effect of silica fume on alkali-silica expansion in mortars", Cement and Concrete, No.469, pp.29-35 (1986).
- 4) The Society of Materials Science, Japan, "Concrete konwazairyo handbook", p.291 (2004) NTS.
- 5) T. Fujiwara, E. Satou and J. Dong, "Adaptability of zeolite as an admixture for preventing alkali-aggregate reaction", Japan Cement Association proceedings of Cement and Concrete, No.49, pp.674-679 (1995).
- 6) T. Takahashi, N. Nagano, M. Yahata and Y. Hama, "Inhibition of alkali-aggregate reaction in concrete by using zeolite", Proceedings of the Japan Concrete Institute, Vol.16, No.1, pp.1099-1104 (1994).