反応性骨材を用いた供試体の表面保護工による膨張抑制効果[†]

松 本 茂* 佐々木 一 則* 久 利 良 夫**
後 藤 年 芳*** 宮 川 豊 章****

Control of Alkali-Silica Expansion by Various Surface Systems

by

Shigeru MATSUMOTO*, Kazunori SASAKI*, Yoshio HISARI**,
Toshiyoshi GOTO*** and Toyoaki MIYAGAWA****

This paper presents the results of long term outdoor exposure of specimens made of reactive aggregate and ASR expansion control by various surface penetrant methods, surface coating methods and injection methods. All methods have been able to control the ASR expansion of specimens. Especially, silane penetrant method can control the ASR expansion even if the surface layer removed. And this paper deals with the basic investigations on the amount of impregnated silane in addition to the impregnation depth by applying differential thermal analysis (TG-DTA) of samples obtained from different depths in concrete. A good linear relation between the exothermic peak area of the heat flow curve and the content of silane was confirmed.

Key words : Silane, Alkali silica reaction, Differential thermal analysis, Reactive aggregate

1 緒 言

我が国におけるアルカリ骨材反応に関する研究は、1980年代に阪神高速道路の橋脚で発見された大きなひび割れの原因であることが確認されたことを一つの契機として広範に行われてきた。その結果、コンクリート配合や維持管理の分野を中心として各種の対策が実施されてきた。研究の初期においては、アルカリ骨材反応による劣化が生じて部材や構造物の安全性が問題になることはほとんどなかった。しかし、土木学会が2001年に制定したコンクリート標準示方書 [維持管理編]¹⁾において「鋼材の降伏や破断が発生し、部材として耐荷力に影響を及ぼす」場合があることが示され、時を同じくして鉄筋の破断事例が報告されるようになった。骨材の反応性の有無やアルカリ総量などに関する対策がとられたことにより新設構造物がアルカリ骨材反応によって性能上の問題を生じる可能性は著しく減少している。しかし、これらの規制が行われる以前に建設された構造物、なかでも、既にアルカリ骨材反応による劣化を生じている構造物については、維持管理上、特段の配慮が必要である。

本研究では、アルカリ骨材反応を生じた構造物への対策として広く利用されている各種の表面保護工の膨張抑制効果について、供試体を用いた長期にわたる屋外暴露結果から評価するとともに、シラン系表面含浸材の含浸深さ測定について差動型示差熱天秤を用いた示差熱分析(DAT)の適用性評価を行った。

2 実験概要

実験は2種類に大別される。第1の実験は反応性骨材を使用した供試体の長期間にわたる屋外暴露実験であり、各種表面保護工の膨張抑制効果を評価することを目的としたものである。第2の実験は、実験1で作成した供試体から採取した試料および微粉末化したセメントペーストとシラン系表面含浸材を混合した試料を用いた示差熱分析と、実験1で作成した供試体から作成したコア供試体の暴露試験であり、シラン系表面含浸材の含浸深さと膨張抑制効果の評価を目的としたものである。

2・1 実験1(長期暴露実験)

供試体の配合をTable 1に示す。反応性骨材として粗骨材に古銅輝石安山岩を用いるとともに、膨張率が2,000~3,000 μ となるようNaClを添加して総アルカリ量を9kg/m³とした。供試体寸法は100×100×400mmとし、成型後28日までは40℃、R.H.100%の環境で促進養生した後、Table 2に示す表面保護工を各メーカーの仕様に従って施工した。その後、1週間気乾養生し、805週間(約15年半)の屋外暴露に供した。暴露場所は大阪

Table 1 Mix proportion.

Max. size(mm)	Slump(cm)	W/C(%)	Air Content(%)	Sand ratio(%)
20	8	50	3	46
Unit weight (kg/m ³)				
Water	Cement	Sand	Gravel	Admixture
169	338	823	949	845 ml

[†] 原稿受理 平成20年2月18日 Received Feb. 18, 2008 ©2008 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 阪神高速道路(株) 〒541-0056 大阪市中央区久太郎町, Hanshin Expressway Co. Ltd., Chuo-ku, Osaka, 541-0056

** 阪神高速道路(株) 〒541-0056 大阪市中央区久太郎町, Hanshin Expressway Co. Ltd., Chuo-ku, Osaka, 541-0056

*** 正 会 員 (株)中研コンサルタント 〒551-0021 大阪市大正区南恩加島, Chuken Consultant Co. Ltd., Taisyoku-ku, Osaka, 551-0021

**** 正 会 員 京都大学大学院工学研究科 〒615-8520 京都市西京区京都大学桂, Dept. of Civil and Earth Resources Eng., Nishikyo-ku, Kyoto, 615-8520

Table 2 Treatment materials.

	A : PCM		B : Urethane (Polybutadiene)		C : Modified Silicone + PCM (acrylic)		D Epoxy resin		E Silane + Epoxy resin	
	Material	Quantity	Material	Quantity	Material	Quantity	Material	Quantity	Material	Quantity
Primer	PCM	0.16	Urethane	0.17			Epoxy resin	0.10		
Putty	PCM	0.41	Urethane	0.29			Epoxy resin	0.30		0.10
Bottom Coat									Epoxy resin	
Middle Coat	PCM	0.61	Urethane	0.25×2	Epoxy resin hybrid modified Silicone	0.40+0.20	Epoxy resin	0.35×3	Silane	0.34
Top Coat	PCM	0.31	Acrylic urethane	0.18	PCM+Silane	1.00+0.15	Polyurethane	0.13	Polybutadiene	0.10
	F : Urethane (Polybutadiene)		G Silane + PCM		H : PCM (*injection) (alkali ion adsorbing)		I : Lithium nitrate (*:injection) + Silane		J Silane + PCM	
	Material	Quantity	Material	Quantity	Material	Quantity	Material	Quantity	Material	Quantity
Primer	Epoxy resin	0.15								
Putty	Urethane	0.30								
Bottom Coat			Silane	0.12×2	PCM	0.10*	Lithium nitrate	0.23*+0.09	Silane	0.20
Middle Coat	Urethane	1.20	PCM	0.70×3			PCM	0.20	Flexible polymer- modified cement mortar	1.20+1.10
Top Coat	Acrylic urethane	0.12	Acrylic emulsions	0.10×2	Silane	0.10	Silane	0.15	Acrylic latex	0.10×2

Quantity : kg/m²

市大正区南恩加島に位置する2階建ビルの屋上で、海浜には近いが内湾であることから飛来塩分はほとんど無いと考えられる。

なお、H（アルカリ金属イオン吸着）と、I（亜硝酸リチウム＋シラン）は、表面保護工と併せて注入孔からの注入を行っている。この2種類を除く他の8種類の表面保護工は暴露開始（平成4年）当時の「コンクリート構造物の表面保護工便覧（案）・同解説」（阪神高速道路公団・日本材料学会）²⁾のF種（アルカリ骨材反応用の表面保護工）に適合した表面保護工である。供試体は各3体で実験を開始し、284週（約5年半）経過時点で各1体についてディスクサンダーによりプライマー・パテまで研削し、屋外暴露を継続した。

測定項目は長辺方向の長さおよび質量とし、JCI AAR3「コンクリートのアルカリシリカ反応性試験方法（案）」（社）日本コンクリート工学協会）に準じて測定した。

2・2 実験2（示差熱分析とコア膨張試験）

予備試験として実施した示差熱分析結果をFig. 1に示す。試料はシラン系表面含浸材を塗布したコンクリートテストピース表面から採取した。シランを塗布しないコンクリートテストピースから採取した試料では現れない350℃付近を中心とした発熱ピークが認められた。

示差熱分析の試料は実験1で作成した供試体から採取したものと、実験2の微粉末化したセメントペーストとシラン系表面含浸材を混合したものとに大別される。前者は、通常の施工でどの程度シランが含浸しているかの評価を目的としたもので、G（シラン＋PCM）を施工し

Fig. 1 Result of TG-DTA of sample containing silane.

Fig. 2 Flow of experiment and DTA.

た長期暴露試験供試体のうち284週で表面保護工を研削した供試体からコアを作成し、このコアの表面から採取した。Fig. 2にその手順を示す。表面からの深さと含浸量の関係の評価するため、試料はコアの表面から研磨機で1.0mmずつ研削しながらTable 3に示す深さで両面（上下面）から各々1サンプルずつ採取した。採取にあたっては、主に骨材以外の部分をピックで掻き取り、粗い砂粒子は除いた後に乳鉢で微粉末化した。示差熱分析

Table 3 Samples for deferential thermal analysis.

Core No.	Sampling depth (mm)				Total depth (mm)	Number of sample
	2	3	4	5		
1	○	○	○		4	6
2	○				2	2
3	○	○			3	4
4	○	○	○	○	5	8

Fig. 3 Expansion of specimens.

の試料計量は 30mg, 昇温速度は 10℃/分とした。さらに, シランの含浸量と膨張抑制効果との関係进行评估するため, 研削後のコア供試体を再度屋外暴露し, 膨張率を測定した (Fig. 2)。測定に当たってはコア中央部の約 50mm はコンタクトゲージで, コア全長はハイトゲージで測定した。

次に微粉末化したセメントペーストとシラン系表面含浸材を混合した試料について示差熱分析を行った。これはシラン系表面含浸材の含有量が既知の試料を示差熱分析することにより, 含浸の程度を定量的に評価することを目的としたものである。試料は, $\phi 100 \times 200\text{mm}$, $w/c = 50\%$ のセメントペースト供試体を作成し, 24 時間後に脱型, 養生 (6 日間の水中養生 20℃, 21 日間の気中養生 20℃・R.H. 60%) 後に 20mm 厚にスライス, 粉碎したものを, シラン系表面含浸材と混合し, 60℃で乾燥, 微粉末化して作成した。

3 実験結果および考察

3・1 実験 1 (長期暴露実験)

Fig. 3 に長さ変化率を示す。表面保護工を施工していない供試体が約 5 年 (260 週) で 2,300 μ 程度の膨張に達し, 収束期に達しているのに対し, 表面保護工を施工したものはいずれも収縮している。別途測定した質量についても, 減少の割合は徐々に小さくなっているものの長期的には依然として減少傾向が持続している。したがって, いずれの表面保護工も長期にわたって吸水防止性能や内部からの水蒸気透過性能が維持され, 膨張抑制効果が維持されていると考えられる。骨材の反応性についてどのような方法で確認したかの詳細は不明であるが, 非反応性骨材を用いた供試体も 800 μ 程度の膨張が生じており, ある程度の反応性を有していた可能性が高い。

284 週経過時点でディスクサンダーを用いて表面保護工をプライマー・パテまで研削し, 屋外暴露を継続した供試体の長さ変化率を Fig. 4 に示す。ほとんどの供試体で塗膜の除去直後から急激な膨張が観察されたが, G (シラン + PCM) と I (亜硝酸リチウム + シラン) につい

Fig. 4 Expansion of specimens. (surface treatment is removed)

ては若干膨張しているものの, 実用上問題とならないレベルに膨張が抑制された。また, J (シラン + PCM) は, G と類似した材料であり, 膨張速度は他と比べて遅いものの最終的には 1,600 μ 程度まで膨張した。

以上の結果より, 表面保護工の適用によりコンクリートへの水分供給が遮断され, 屋外暴露環境下でも 15 年以上にわたって膨張を抑制することができることがわかる。また, 表面被覆工を除去しても, G (シラン + PCM) および I (亜硝酸リチウム + シラン) については, 表面含浸工の効果により引き続き膨張抑制に必要な吸水防止性能や内部からの水蒸気透過性能が維持されていると考え

られる。類似した材料である G と J (シラン+PCM) で膨張抑制効果に差が生じた理由については後述する。なお、内部に注入された亜硝酸リチウムによる効果は明確でない。

3・2 実験 2 (コア供試体の示差熱分析と膨張試験)

実験 2 における試料の採取深さと発熱ピーク面積との関係を Fig. 5 に示す。採取深さが深くなるほど発熱ピーク面積が小さくなる。すなわち、供試体表面から深くなるほどシランの含浸量が減少する傾向が確認された。また、採取深さが 5.0mm であっても少量のシランが含浸している。なお、図中の破線は、Fig. 2 に示すコア採取後の供試体 (100×100×400mm) の異なる深さから採取した試料の分析結果である。一方、G と類似した表面保護工である J (シラン+PCM) についての示差熱分析結果を G と比較すると、同じ深さであっても発熱ピーク面積が小さい。すなわち、シラン含浸量が少ないことがわかる。このため、表面保護工はく離後の膨張抑制効果に差が生じたものと考えられる。

コア供試体を屋外暴露した際の長さ変化率測定結果を Fig. 6 (コンタクトゲージ法)、Fig. 7 (ハイトゲージ法) に示す。Fig. 6 より、コア No. 1, 3, 4 は膨張し、コア No. 2 はほとんど膨張していない。これより、屋外暴露の環境下では、コンクリート表面から 2.0mm の深さまで膨張抑制効果が期待できる程度のシランが含浸していると考えられる。Fig. 5 との関連から、今回の膨張試験で

Fig. 5 Relationship between sampling depth and exothermic peak area.

Fig. 6 Expansion of cores (contact gauge method).

Fig. 7 Expansion of cores (height gauge method).

はシランの発熱ピーク面積が $300\mu\text{V} \cdot \text{s}/\text{mg}$ 程度以上で膨張抑制効果があり、発熱ピーク面積が $160\mu\text{V} \cdot \text{s}/\text{mg}$ 以下で膨張抑制効果がないと言える。

次に、コンタクトゲージ法による膨張率とハイトゲージ法による膨張率を比較する。研磨深さ 2.0mm の No. 2 コアにおいて、ポイント間の膨張率を測定するコンタクトゲージ法で測定した場合はほとんど膨張していないが、コア全長の膨張率を測定するハイトゲージ法で測定した場合はやや膨張している。この結果から、コア No.2 の内部はほとんど膨張せず、表層部のみが膨張したと考えられる。したがって、シラン系表面含浸材の吸水防止機能によりコア表層部で水の浸透が抑えられ、コア内部には膨張を生じるほどの水が浸透しなかったと推測できる。

研磨深さ 3.0mm 以上のコア No. 1, 3, 4 において、コンタクトゲージ法では膨張率が単調増加の傾向にあることから、晴天時の乾燥の影響をあまり受けずにコア内部が膨張したと考えられる。一方、ハイトゲージ法では、全体的には膨張傾向にあるものの、前回測定値と比較して収縮する場合がある。この原因として、晴天時の乾燥の影響を受けコア表層部が収縮したことが考えられる。これより、コンクリート内部と表層部では、水分の供給条件の違い等によりアルカリ骨材反応による膨張の挙動が異なるものと考えられる。

3・3 実験 2 (シラン含浸セメントペーストの示差熱分析)

粉末化したセメントペーストとシラン表面含浸材は、質量比 1:0.2, 1:0.5, 1:1, 1:2 の割合で混合したが、質量比が 1:1 および 1:2 の試料については強制乾燥が必要であった。そのため 60℃の乾燥機で 3 日間乾燥させた。質量比が 1:1 の試料についてはダマ状ではあるが乾燥させることができたのに対し、質量比が 1:2 の試料については依然として液体が残っていたため、示差熱分析を行わないこととし、その代わりに質量比が 1:0.1 の試料を作製した。

各々の質量比のシラン含浸セメントペーストの示差熱分析結果の例を、Fig. 8～11 に示す。質量比 1:0.1 および 1:0.2 の試料については 330℃付近に発熱ピークが 1 つ生じた。一方、質量比 1:0.5 および 1:1 の試料については発熱ピークが 2 つ (250℃付近と 320～370℃)

Fig. 8 Result of DTA (1 : 0.1).

Fig. 9 Result of DTA (1 : 0.2).

Fig. 10 Result of DTA (1 : 0.5).

Fig. 11 Result of DTA (1 : 1).

生じた。質量比の高い試料において発熱ピークが2つ生じた理由としては、これらの試料にはセメントと結合できなかった余剰のシランが存在し、このためセメントと結合していたシランの発熱ピーク (320 ~ 370 °C) と余剰シランの発熱ピーク (250 °C) が現れた可能性が考えられる。そこで、シラン系表面含浸材単体の示差熱分析を

実施した。シラン系表面含浸材 9.5g を乾燥機で乾燥してアルコール類を揮散させ、乾燥後の質量を 3.8g まで濃縮したものを示差熱分析したところ、Fig. 12 に示すように 240 °C 付近に発熱ピークが生じた。これは、質量比 1 : 0.5 および 1 : 1 の試料の示差熱分析で生じた低温側の発熱ピーク温度とほぼ一致する。このとき、発熱ピーク面積が小さい一方で、発熱ピークが現れる前に急激な質量低下が生じている。これは試験中に白い煙のようなものの発生が確認されたことから、シラン系表面含浸材が燃焼する前に蒸発した可能性が考えられる。シラン含浸セメントペーストにおいてシラン系表面含浸剤単体よりも発熱ピー

Fig. 12 Result of DTA (enriched silane).

Fig. 13 Relationship between silane content and exothermic peak area.

Fig. 14 Relationship between silane content and total exothermic peak area.

ク温度が高い理由としては、シランとセメントが結合しているためシラン単体よりも高い温度でなければシランが分解しないことが可能性として考えられる。

示差熱分析から求めた発熱ピーク面積と質量比との関係を Fig. 13, 14 に示す。Fig. 13 より、シラン系表面含浸材の質量比が高いほどシランの発熱ピークが大きくなり、両者は概ね比例関係にあることがわかる。原点と余剰シランによると考えられる発熱ピークが生じない質量比 1 : 0.1 と 1 : 0.2 での結果から質量比 x と発熱ピーク面積 y について直線回帰すると、次式を得る。

$$y = 8,660x \quad (1)$$

y : 発熱ピーク面積 ($\mu V \cdot s/mg$),

x : 質量比

次に、Fig. 5 から得られた膨張抑制に必要な発熱ピーク面積を $300\mu V \cdot s/mg$ 程度とした場合、上式を用いてこれを質量比に換算すると、質量比は 0.0346 となる。また、膨張抑制に必要な発熱ピーク面積を $160\mu V \cdot s/mg$ 程度とした場合には、質量比は 0.0185 となる。

次に、実験 1 から得られた発熱ピーク面積より、含浸したシラン系表面含浸材の質量を試算する。試算に当たっては、次の仮定を設ける。

(1) ピックで採取した試料には粗骨材は含まず、Table 1 より、水 ($169kg/m^3$)、セメント ($338kg/m^3$)、細骨材 ($823kg/m^3$) のみとする。

(2) このうち、細骨材は示差熱分析に影響しないものとする（コンクリート単体では発熱ピークが現れないことから、実験 2 と同じモルタル分のみを考える）。

(3) Fig. 5 より、含浸深さは表面から 5mm までとし、この間の平均発熱ピーク面積は、 $248\mu V \cdot s/mg$ とする。

細骨材を含んだモルタル分の平均発熱ピーク面積 $248\mu V \cdot s/mg$ を細骨材を含まないセメントペースト分の平均発熱ピーク面積に換算すると、 $651\mu V \cdot s/mg$ となり、これに対応する質量比は式 (1) より 0.0752 である。

一方、表面から 5mm までのセメントペースト分の質量は、

$$(169 + 338) \times 0.005 = 2.54kg/m^2$$

である。表面から 5mm までに含浸したシラン系表面含浸材の質量を s とすると、

$$0.0752 = \frac{s}{2.54 + s}$$

となり、

$$s = 0.206kg/m^2 \text{ を得る。}$$

実験 1 で用いた供試体に適用したシラン系表面含浸材の使用量は $0.12kg/m^2 \times 2 \text{ 層} = 0.24kg/m^2$ であり、今回求めた含浸量はその 86% にあたる。また、仮定 (1) で、採取した試料を骨材を含まないセメントペースト分のみと仮定した場合は、同様の計算により 30% となる。

示差熱分析結果から求めた含浸量が実際の使用量よりも小さく算定された理由としては、実験 1 ではコンクリート、実験 2 ではセメントペーストと基材に違いがあること、実験 1 の供試体作成が 10 年以上前であり同一メーカーの材料を使用しているが実験 2 で使用した材料と

完全に同一でない可能性があること等が考えられる。今後は、セメントペースト供試体だけでなく、新たにシラン系表面含浸剤を含浸させた供試体から試料を採取して示差熱分析を行うなど、さらなる検討が必要であると考えられる。

また、具体的にどのような物質の燃焼によって発熱が生じているかについても検討が必要である。さらに、セメントと反応できなかった余剰シランの燃焼によると考えられる低温側の発熱ピークが生じた質量比 1 : 0.5 と 1 : 1 のケースでは、

(1) 余剰シランが発生してもなお、高温側の発熱ピーク面積は上限値を示さず、質量比が高い方がさらに大きくなる。

(2) 余剰シランの燃焼によると考えられる低温側の発熱ピーク面積が質量比の増加とは逆に減少するなどの点についても、さらに実験・考察を深める必要がある。しかし、低温側の発熱ピーク面積は高温側のそれと比べて相対的に小さく、また、低温、高温の合計値として発熱ピーク面積をみると Fig. 14 に示すように、質量比との間に良好な相関関係があることがわかる。さらに、実際の構造物においては、余剰シランが生じる領域は構造物表面のごく一部に限られると考えられることから、実用上の問題は大きくないと考えられる。

4 結 論

本研究で得られた結果を以下に示す。

(1) 本研究に用いた表面保護工は、いずれも、15 年以上にわたり吸水防止性能や内部からの水蒸気透過性能が維持される等の効果により、膨張抑制効果を維持した。

(2) シラン系表面含浸材は塗膜層を除去しても、コンクリート表面に含浸したシランの吸水防止性能、内部からの水蒸気透過性能により、実用上十分な膨張抑制効果を維持した。ただし、シランの含浸が十分でない場合には、膨張を抑制できない。

(3) 任意の深さから採取した試料について、差動型示差熱天秤 (TG-DTA) を用いた示差熱分析を行い、320 ~ 370℃ 付近の発熱ピークの有無を確認することにより、シラン系表面含浸材の含浸深さを確認することができる。

(4) 供試体、シラン系表面含浸材等、本検討に用いた材料および実験条件の範囲内では、膨張抑制に必要な発熱ピーク面積は $160 \sim 300\mu V \cdot s/mg$ 程度である。

(5) 実用域においては、シラン系表面含浸材の含浸量と発熱ピーク面積との間に明確な相関関係が認められることから、あらかじめ質量比のわかった試料の発熱ピーク面積と比較することにより、シランの含有量を定量的に算出することが可能である。

参 考 文 献

- 1) Japan Society of Civil engineers, "Standard specifications for concrete structures-2001, "Maintenance"", p.146 (2001).
- 2) Hanshin Express-way Public Corporation and The society of Materials Science, Japan, "Konkurihto kouzoubutsu no hyoumen hogokou binran (an) · dou kaisetsu", pp.20-30 (1989).