

# [9] EPMAおよび超微小硬度測定によるアルカリ・シリカ反応機構の 解明

正会員○川村満紀（金沢大学複合材料応用研究センター）

正会員 榎場重正（金沢大学工学部）

正会員 竹本邦夫（金沢大学複合材料応用研究センター）

## 1. まえがき

我国ではアルカリ・シリカ反応を起こすような骨材およびそのような反応による被害例は極めて少ないようである。しかし、今後のコンクリート用材料の動向に関連して、骨材の劣化、産業副生産物のコンクリート骨材への利用およびコンクリート中のアルカリイオン濃度の上昇によってこのような反応が起こる確率が高くなると考えられる<sup>1)</sup>。さらに、アルカリ・シリカ反応による被害例はないとされている我国においても、実際にはそのような骨材は全くないとはいえないようである。たとえば、写真-1は我国のある河川産の細骨材を用いたモルタル（セメント：砂＝1：2.25，水／セメント比＝0.65）を温度38℃の湿気箱中で40日間養生した試料片の表面状況を示すものである。この写真にはアルカリ・シリカ反応の特徴の一つであるモルタル内部より浸出した液状のアルカリ・シリカゾルによる多数の「しみ（Wet spots）」が見られる。このような諸状況および省資源・省エネルギーという立場から身近な材料を骨材として有効に利用するという考えから、アルカリ・シリカ反応の予測および防止対策について検討しておく必要がある。しかし、アルカリ・シリカ反応の機構は極めて複雑であり、その予測および防止対策を確立するためには、反応機構に関する基礎的研究が必要とされている。アルカリ・シリカ反応機構については、Powers and Steinoourの説<sup>2)</sup>とVivianらの説<sup>3)</sup>があるが、前者は1つの仮説であり、後者はおもに人工的に合成されたアルカリ・シリカゲルの特性および反応性骨材を含むモルタルの研磨面または薄片の光学的顕微鏡観察に基づいている。しかし、実験技術上多くの困難をとまなうため実際のアルカリ濃度の高いセメントペースト・マトリックス中に存在する反応性骨材において生成する反応生成物および反応過程を実験的に究明した研究はほとんどない。

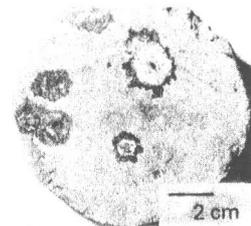


写真-1 某河川産の川砂を使用したモルタル試料片の表面状況

本論文はX線微小部分分析および微小部分の硬度測定によってセメントペースト中の反応性骨材内部およびその周辺の反応生成物の化学組成と反応の進行過程を明らかにしたものである。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料

本実験において使用した普通ポルトランドセメント（N社製）のNa<sub>2</sub>O等価百分率は、1.15%である。使用した反応性骨材試料は石川県小松市赤瀬産のオパール岩石を破砕した後、5-2.5mmと1.2-0.6mmの2つの粒径範囲になるようにふるい分けたものである。オパール粒子の比重および吸水率はそれぞれ2.29および1.79%であり、その化学組成は表-1に示す通りである。

表-1 オパールの化学組成

Si O <sub>2</sub>	94.40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.54
CaO	—
MgO	1.16
Na <sub>2</sub> O	0.64
K <sub>2</sub> O	0.69
S O <sub>3</sub>	—

### 2.2 試験片の作製法

オパール粒子を埋め込むべきセメントペーストの水・セメント比は40%であり、オパール粒子の混入率はセメントに対する重量百分率で7.5%である。セメントペースト中のアルカリイオン濃度を変化させるために、セメントに対する重量百分率で0%、0.5%、1.0%のNaOHを添加した。まず、長さ100mm、幅100mm、深さ5mmの鋼製型枠中にセメントペーストを均一に詰め込み、粒径範囲5-2.5mmのオパール試料に対しては、オパール粒子を1個ずつ粒子間の距離が一樣になるように埋め込み、小さい粒径範囲1.2-0.6mmのオパール粒子はセメン

トペースト中に練り込むことによって一様に分布させた後、温度38℃の蒸気槽中に所定期間貯蔵した。所定材令において100×100×5mmの正方形板状の供試体を約30mm平方の大きさに分割したものを厚さ方向に平行性を保ちながらセメントペースト中のオパール粒子の中央面に達するまで研磨した。

### 2.3 微小硬度試験

2.2において述べた方法によって得られた試験片を肉眼により観察することによって、適当なオパール粒子を選出した後、そのオパール粒子を中心に約10mm平方の大きさの試料片を切り出し、寺沢式超微小硬度計（最小荷重0.1g、計測単位0.5μm）により、オパール粒子の最大径を横断して約20μm間隔に硬度測定を行った。硬度測定はピッカース圧子を使用した。

### 2.4 X線微小部分分析

硬度試験終了後、真空乾燥した試験片の表面に炭素および金を蒸着した。セメントペーストとオパール粒子の界面付近に現われるピッカース圧子の圧痕部分およびその周辺領域をエネルギー分散型X線分析装置によりNa、K、CaおよびSiの点分析を行った。分析条件は加速電圧：15KV、試料電流：1～2nA、カウント時間：100秒である。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 硬度分布

図-1はNaOH添加率1%のセメントペースト中に埋め込まれた粒子径範囲5-2.5mmのオパール粒子内部の硬度分布状況を示す。図-1より、材令3日および28日ともに、セメントペースト・オパール粒子界面に近い部分の硬度は小さく、界面からの距離が大きくなるにしたがって硬度は急激に増大することがわかる。すなわち、この硬度分布の測定結果はオパール粒子はセメントペーストより侵入するOH<sup>-</sup>イオンおよびアルカリイオンによって界面より材令とともに次第に軟化し、軟化領域は28日材令において界面より約770μmの位置にまで達することを示している。図-2

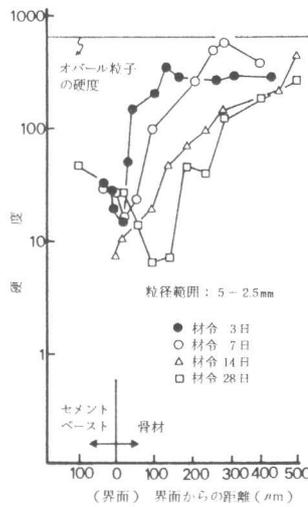


図-2 セメントペースト・オパール骨材粒子界面近傍の硬度分布

はセメントペーストと骨材粒子の界面付近の材令ともなう硬度の変化を明らかにするために図-1の硬度分布を詳細に示したものである。図-2より明らかなように、もとのオパール粒子の硬度にくらべて極端に小さい硬度を示す領域は材令とともに骨材内部に向かって進行するとともに、少なくとも界面より300μm以内の軟化領域の硬度は、28日材令まで材令とともに小さくなる。しかし、28日材令における硬度分布は14日材令までのものとはかなり異った特徴をもっている。すなわち、前述のように28日材令までは、軟化領域は約770μmまで進行しているが、界面より約50μm以内の部分の硬度は14日材令における硬度よりも大きくなる。図-3は、1%のNaOHを添加したセメントペースト

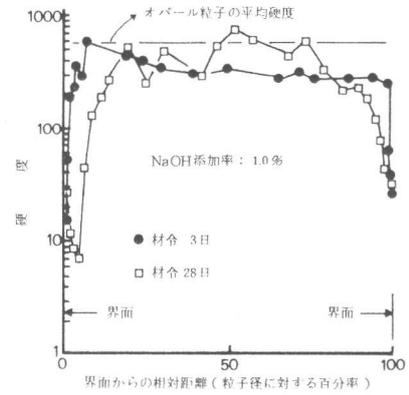


図-1 オパール粒子内部の硬度分布

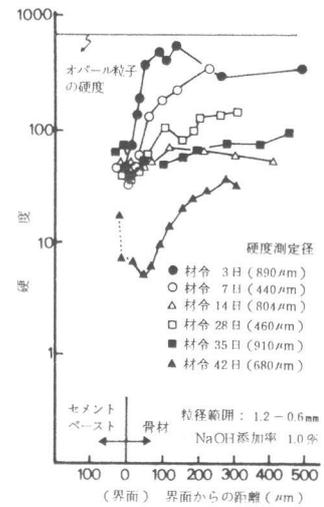


図-3 セメントペースト・オパール骨材粒子界面近傍の硬度分布

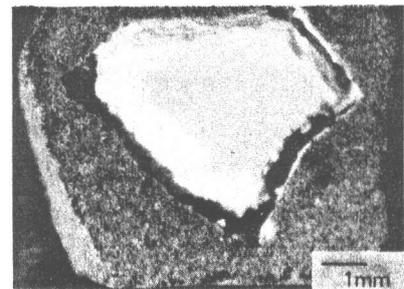


写真-2 5-2.5mm粒子径範囲のオパール粒子における界面近傍の液状化 (材令：35日)

ト中の 1.2-0.6 mm のオパール粒子内部の硬度分布を示す。図-3より、14日材令においてすでに粒子全体が軟化し、その後35日まで大きな変化はなく（選択するオパール粒子間での硬度のばらつきのため28日材令は14日および35日材令よりも大きな硬度値を示す）、42日材令において急に硬度は低下する。図-2と図-3を比較すると、大きなオパール粒子における界面より200 $\mu\text{m}$ 以内の部分の材令にともなう硬度低下の度合は小さいオパール粒子よりも顕著であることがわかる。5-2.5mm径のオパール粒子では、28日材令以後2週間以内で界面より約700 $\mu\text{m}$ 部分が液状化し（写真-2）、1.2-0.6mm径のオパール粒子では、粒子全体が42日材令以後1週間以内において液状化した。大きな粒子径に対する28日材令（図-2）および小さい粒子径に対する42日材令（図-3）における硬度分布より明らかのように、界面より約100 $\mu\text{m}$ 以内の硬度が極端に低下すると（硬度：5~6）、その後1~2週間以内に反応生成物（アルカリ・シリカゲル）は液状化するようである。このように、粒子径の大きいオパール粒子（5-2.5mm）では、材令にともなう界面付近の硬度低下は粒子径の小さいオパール粒子（1.2-0.6mm）よりも速く、液状化の時期も早い。

### 3.2 界面付近のアルカリ (Na, K) および Ca の濃度分布

図-4および図-5はそれぞれNaOH添加率1%のセメント・ペーストマトリックス中の5-2.5mm径のオパール粒子内部における(Na+K)およびCaの $K\alpha$ ピーク高さのSiの $K\alpha$ ピーク高さに対するカウント比の分布を示したものである。図-4より、アルカリは材令とともに界面からオパール粒子内部へ次第に侵入し、3日、7日、14日、28日材令において、それぞれ界面より100 $\mu\text{m}$ 、200 $\mu\text{m}$ 、300 $\mu\text{m}$ 、500 $\mu\text{m}$ 以上にまで達していることがわかる。図-5に示されるように、7日までの初期材令においては、Caの侵入は界面より50 $\mu\text{m}$ 以内の部分に限られているが、14日および28日材令ではCaは約200 $\mu\text{m}$ の位置まで侵入する。前述のように、28日材令における界面より50 $\mu\text{m}$ 以内の硬度が14日材令の硬度より大きくなるのは、14日材令以後におけるかなり多量のCaの侵入と関係があると思われる。NaOH添加率1%、粒子径1.2-0.6mmのオパール粒子内部における(Na+K)およびCaの濃度分布はそれぞれ図-6および図-7に示す通りである。粒子径の小さいオパール粒子においては、7日までの初期材令

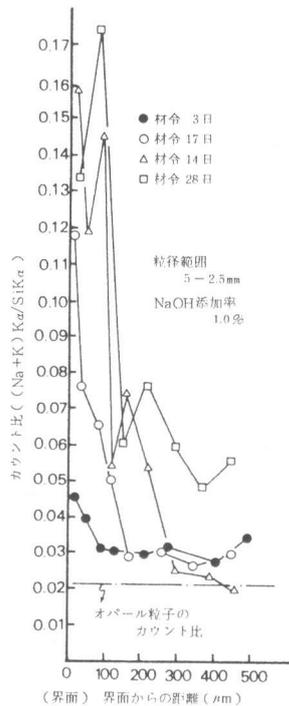


図-4 セメントペースト・オパール骨材粒子界面近傍における(Na+K)の濃度分布

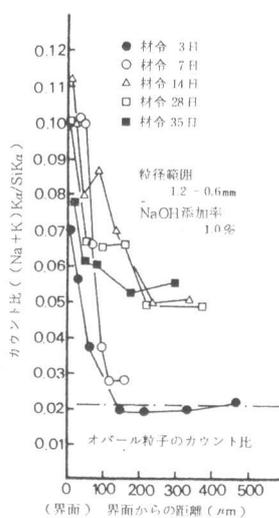


図-6 セメントペースト・オパール骨材粒子界面近傍における(Na+K)の濃度分布

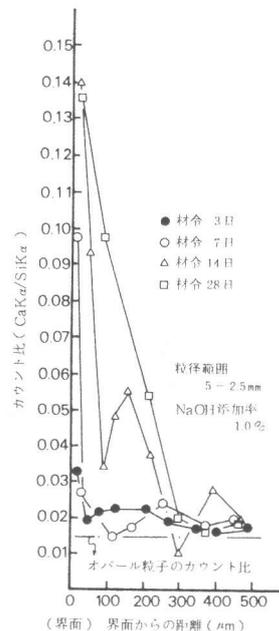


図-5 セメントペースト・オパール骨材粒子界面近傍におけるCaの濃度分布

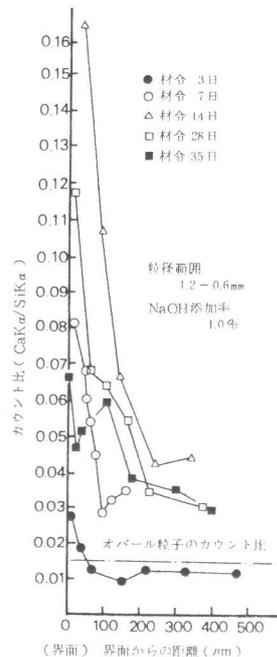


図-7 セメントペースト・オパール骨材粒子界面近傍におけるCaの濃度分布

において、アルカリは急速に骨材内部に侵入するが、14日材令以後35日までの(Na+K)の濃度分布は材令によってあまり大きな差異はみとめられない。さらに、図-7に示すように、14日以後におけるオパール粒子内部のCaの濃度分布には、材令とともに次第にCaが粒子内部に侵入するという傾向はみられない。このように、1.2-0.6mm径のオパール粒子においては5-2.5mm径のオパール粒子とは異なる特徴が現われるのは、粒子径の小さいオパール粒子内部におけるアルカリおよびCaの濃度はかなり初期より反対側界面から侵入するNa、KおよびCaによって影響されるので、14日材令以後では選択するオパール粒子の形状および大きさが濃度分布におよぼす影響が材令による差異を卓越するためであると考えられる。粒子径範囲1.2-0.6mmのオパール粒子にみられるもう一つの顕著な特徴は図-8に示すように、35日材令以後アルカリおよびCaともに急速に粒子内部に侵入し、42日材令における(Na+K)およびCaのカウンtr比はそれぞれ35日材令におけるカウンtr比の約2~5倍および2~17倍に達するとともに、界面からの距離にともなう(Na+K)およびCaの濃度変化は小さい。すなわち、NaOH添加率1%のセメントペースト中に埋め込まれた粒子径1.2-0.6mmのオパール粒子では、42日材令において粒子全体がほぼ均一な化学組成のアルカリ・シリカゲルに変化しているものといえる。

#### 4. 結論

本実験において使用した密実なオパール骨材に関する限り、コンクリート中のオパール粒子はセメントペーストとの界面より次第にNaおよびKが侵入するにしたがって軟化する。軟化する部分はアルカリ・シリカ反応が進行している領域と考えられ、このような反応領域の拡大は図-9および図-10に示すようにモルタルの膨張量の進行状況と対応している。CaはNaやKと同様にかなり初期材令より反応するオパール粒子内部に侵入し、とくに粒子径の小さいオパール粒子では最終的にかなりCa含有量の高いアルカリ・シリカゲルが生成されるようである。アルカリ・シリカ反応の進行過程はオパール粒子の大きさによってかなり異なり、本実験では粒子径範囲5-2.5mmのオパール粒子は1.2-0.6mmのものより反応の進行が速く、生成されたアルカリ・シリカゲルの液状化の時期も早いようである。

#### 参考文献

- 1) M. Kawamura, S. Hasaba and K. Takemoto, Trans. of JCI, pp. 191~198, 1979.
- 2) T. C. Powers and H. H. Steinour. ACI Journal, Proc. Vol. 51, pp. 497~514, 1955.
- 3) H. E. Vivian, C. S. I. R. O. (Australia), Bulltein, No. 256, pp. 60~82, 1950.

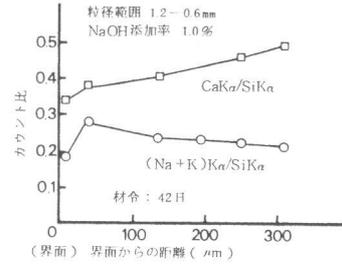


図-8 セメントペースト・オパール骨材粒子界面近傍の(Na+K)およびCaの濃度分布

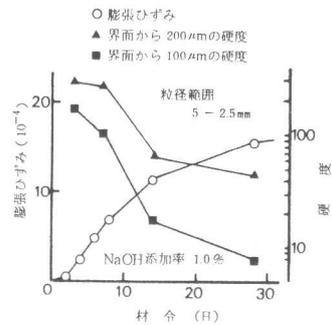


図-9 モルタルの膨張ひずみの進行状況

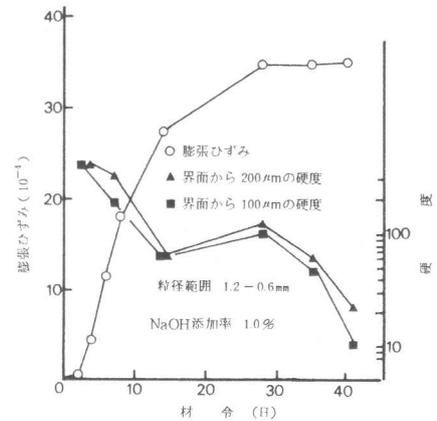


図-10 モルタルの膨張ひずみの進行状況