

[10] ポゾランによるアルカリ・シリカ反応の防止機構

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 竹本邦夫（金沢大学複合材料応用研究センター）

正会員 柳場重正（金沢大学工学部土木工学科）

1. まえがき

アルカリ・シリカ反応を起こすような骨材は極めて少ないとされてきた¹⁾ 我国においても、最近実際のコンクリート構造物においてみられるアルカリ・シリカ反応に起因すると思われるひびわれ発生は極めてまれな現象とはいえなくなりつつある。アルカリ・シリカ反応によって被害を受けたコンクリート構造物の補修は非常に困難であり、さらに一旦被害を受けたコンクリート構造物においては、反応を停止させることによって将来被害が拡大しないことを保証できるような対策はないというのが現状である。したがって、コンクリートの製造時において有害なアルカリ・シリカ反応の発生を防止できるような材料の配合及び選択が重要である。そのような方策の一つとして、コンクリートにポゾランを添加することによってアルカリ・シリカ反応による膨張を抑制しようとする試みは20年前より行われている²⁾。しかし、ポゾランのアルカリ・シリカ反応に及ぼす影響は非常に複雑である。例えば、一般にフライアッシュは膨張を減少させる効果をもっているが、そのような効果を示さないフライアッシュもある。したがって、アルカリ・シリカ反応を防止するのに有効なポゾランを選択するためには、ポゾランによるアルカリ・シリカ反応の防止機構を明らかにすることが重要である。しかし、ポゾランの添加によってアルカリ・シリカ反応による膨張が抑制される機構はアルカリ・シリカ反応機構³⁾とも密接な関係があり、不明な点が多く残されている。本論文は数種類のポゾランを添加したモルタルの膨張をモルタル中に含まれる反応性骨材の材令に伴う化学組成及び微小硬度の変化と関連づけることによって、ポゾランの添加によるアルカリ・シリカ反応の防止機構について2, 3の考察を加えたものである。ポゾランを添加したモルタル中のオパール粒子の反応過程は、使用するポゾランの種類によって異なるようであるが、本論文では、フライアッシュを添加したモルタルにおけるアルカリ・シリカ反応の防止機構について考察する。

2. 実験概要

2-1 使用材料

セメントはN社製の普通ポルトランドセメントであり、そのNa₂O等価百分率は0.87

%である。主骨材は、豊浦標準砂であり、反応性骨材は石川県小松市赤瀬産のオパール岩石を1.2～0.6mmの粒子径範囲となるように破碎したものである。オパール粒子の比重及び吸水率は、それぞれ2.29及び1.79%であり、その化学組成は表-1に示す通りである。混和材として添加したポゾランはフライアッシュ、高炉スラグ粉末、カオリン（岐阜県蛙目産）及び焼成カオリン（

カオリンを温度700°Cで2時間焼成したもの）の4種類である。各ポゾランの全アルカリ量（JIS R5202及びセメント協会標準方法）、水溶性アルカリ量（ASTM C-114）及びAvailableアルカリ量（ASTM C-311）は表-2に示す。

2-2 モルタル供試体の作製及び膨張試験

膨張試験用モルタルの配合は骨材/セメント=0.75、ポゾラン/セメント=0.05、0.15及び0.30、水/セメント=0.4（ただし、所定のコンシステンシーを得るために、15%、30%のカオリン及び15%の焼成カオリンを含有するモルタルでは0.45、30%の焼成カオリンを添加するモルタルでは0.50を採用した）。オパール骨材/（

SiO ₂	94.40
Al ₂ O ₃	1.90
Fe ₂ O ₃	0.54
CaO	—
MgO	1.16
Na ₂ O	0.64
K ₂ O	0.69
SO ₃	—

表-2 使用したポゾランのアルカリ量

	全アルカリ量	水溶性アルカリ量	Availableアルカリ量
フライアッシュ	1.04 %	0.09 %	0.57 %
高炉スラグ粉末	0.51 %	0.004 %	0.45 %
カオリン	0.50 %	0.04 %	0.13 %
焼成カオリン	0.70 %	0.01 %	0.04 %

オパール骨材+標準砂) = 0.1 (いずれも重量比) である。モルタル供試体 (2.5 cm × 2.5 cm × 2.5 cm の直方体) は温度 38 °C の蒸気槽中に貯蔵し、所定日数間隔で膨張量を測定した。

2-3 EDXA 分析及び微小硬度測定

上述の膨張試験用モルタルにおいて標準砂を除いた部分 (オパール粒子及びボゾランを含むセメントペーストより成る) に相当するモルタル板 (1.0 cm × 1.0 cm × 0.5 cm) を温度 38 °C の蒸気槽中において所定期間貯蔵した後、約 30 mm 平方の大きさに分割したものを厚さ方向に数 mm の深さまで研磨した。このようにして得られた試験片の表面に現われたオパール粒子の最大径を横断して約 20 μm 間隔に寺沢式微小硬度計 (ビッカース圧子) によって微小硬度を測定した。微小硬度試験終了後、真空乾燥した試験片の表面に炭素及び金を蒸着した。オパール粒子中のビッカース圧子の痕跡部分及びその周辺を EDXA により Na, K, Ca 及び Si の点分析を行った。分析条件は加速電圧: 15KV, 試料電流: 0.5 ~ 1.0 nA, カウント時間: 100 秒である。EDXA の結果を用いてオパール粒子中の局所的な化学組成を定量的に決定するために、均質なナトリウム・シリカ、カリウム・シリカ及びカルシウム・ナトリウム・シリカゲルを合成し、各ゲルに対して得られた検量線によって (Na₂O + K₂O) / SiO₂ (モル比) 及び CaO / SiO₂ (モル比) を求めた⁴⁾。

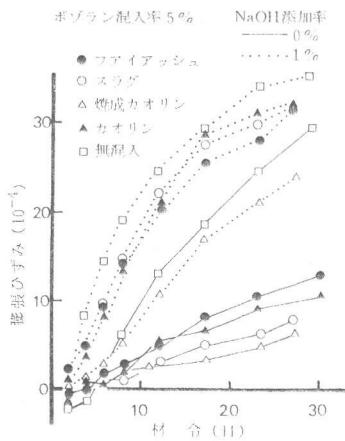


図-1 材令にともなう膨張ひずみの変化(ボゾラン混入率: 5%)

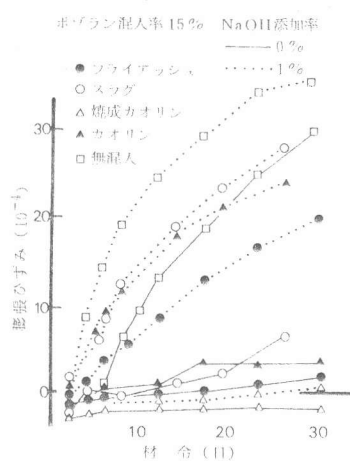


図-2 材令にともなう膨張ひずみの変化(ボゾラン混入率: 15%)

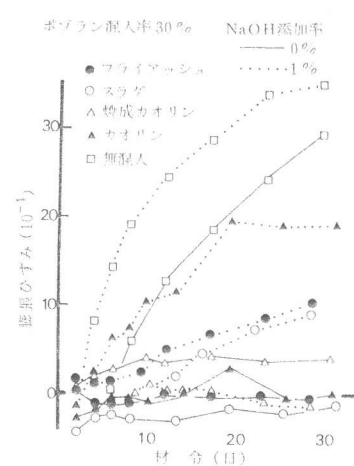


図-3 材令にともなう膨張ひずみの変化(ボゾラン混入率: 30%)

3. 実験結果及び考察

3-1 種々のボゾラン及びオパール骨材を含有するモルタルの膨張

図-1, 2 及び 3 はそれぞれボゾランの混入率 5%, 15% 及び 30% に対するモルタルの材令に伴う膨張量の増加状況を示す。これらの図より明らかなように、混入率 5% においては、いずれのボゾランを混入しても 28 日材令において、NaOH を添加していないモルタルの膨張はボゾランを混入していないモルタルの膨張の 1/3 ~ 1/6 程度に抑制されるが、ボゾランの種類によって膨張量の減少割合が異なる。しかし、とくに NaOH を添加することによってアルカリイオン濃度が高められることがなければ、混入率 15% 及び 30% になると、いずれのボゾランを用いてもモルタルはほとんど膨張を示さない。一方、セメント重量の 1% に当る NaOH を添加したモルタルにおいては、焼成カオリンを添加したものを除いて混入率 5% における膨張量の減少はほとんどみられない。NaOH 添加率 1% のモルタルにおいてもボゾラン混入率の増加に伴って膨張は減少するが、30% のボゾランを混入しても、焼成カオリンを除いていずれのボゾランを用いたモルタルもかなりの膨張を示す。このように、ボゾランがアルカリ・シリカ反応による膨張を抑制する効果はその種類によって大きく異なることがわかる。本実験において使用したボゾランの中では、焼成カオリンの膨張抑制効果が顕著である。

3-2 フライアッシュを混入したモルタル中のオパール粒子内部の微小硬度分布

図-4 及び 5 はフライアッシュを混入したモルタル中のオパール粒子内部の微小硬度分布を示す。NaOH の添加

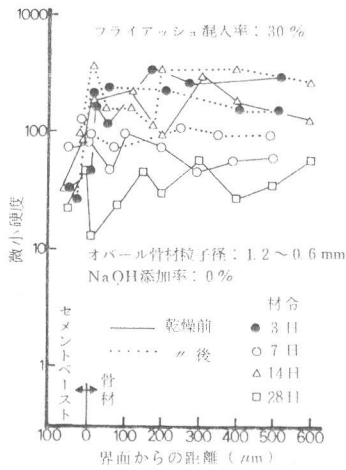


図-4 フライアッシュ混入率30%の(NaOH添加率:0%)セメントペースト中におけるオパール粒子内部の微小硬度分布

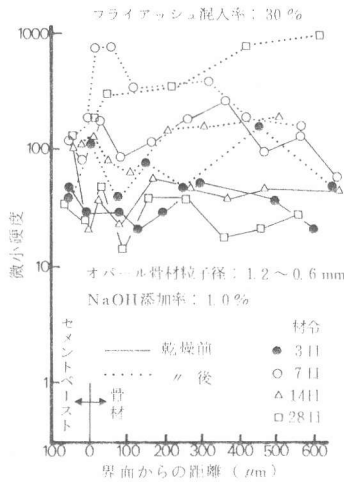


図-5 フライアッシュ混入率30%のセメントペースト(NaOH添加率:1%)中におけるオパール粒子内部の微小硬度分布

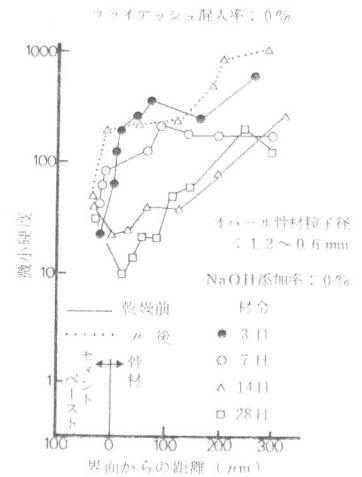


図-6 フライアッシュを混入していないセメントペースト(NaOH添加率:0%)中におけるオパール粒子内部の微小硬度分布

の有無にかかわらず、全体として材令とともに硬度は低下している。選択するオパール粒子によるばらつきのために³⁾、微小硬度は必ずしも材令の順には低下していないが、28日材令においては、いずれのオパール粒子も粒子全体が軟化している。図-6に示すように、フライアッシュを混入していないモルタル中のオパール粒子内部の硬度はいずれの材令においてもセメントペーストとオパール粒子との界面からの距離に伴って増加する傾向を示すが、フライアッシュを混入したものでは粒子内部における場所による硬度の差異はほとんどみられない。この事実はフライアッシュを混入したモルタル中における Na^+ 、 K^+ 、 OH^- 及び Ca^{++} の侵入及びそれに伴うシリカとの相互作用がフライアッシュを混入しないモルタル中よりもむしろ活発であることを示唆している。

3-3 フライアッシュを混入したモルタル中のオパール粒子内部の化学組成の特徴

図-7及び8はそれぞれフライアッシュ混入の有無によるオパール粒子内部の $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ (モル比)の分布の相違を示したものである。上述の微小硬度試験の結果よりある程度予想されるように、フライアッシュを混入したモルタル中のオパール粒子においては、フライアッシュを混入しないものとは異なり、 Na^+ 及び K^+ は3日材令においてすでに粒子内部にまで侵入し、その後の材令に伴うアルカリの侵入はフライアッシュを混入しない場合よりも活発に進行している。フライアッシュの混入の有無にかかわらず、14日材令以後において、反応がかなり進行した粒子内部では場所による化学組成の変動が大きくなる⁴⁾。したがって、14日材令以後のフライアッシュを混入したモルタル中のオパール粒子にみられる化学組成の大きな変動は活発な反応の進行を示している(図-7)。さらに、図-9及び図-10に示される CaO/SiO_2 (モル比)の分布より、フライアッシュを混入したモルタル中のオパール粒子内部には、フライアッシュを混入しない場合よりも多量の Ca^{++} が侵入していることがわかる。

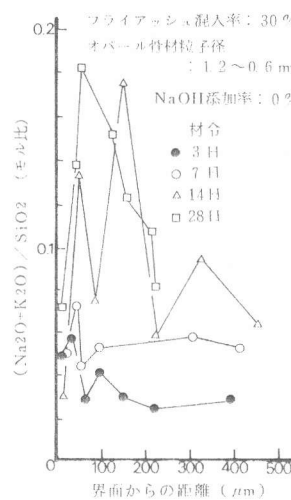


図-7 オパール骨材粒子内部の $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ (モル比)の分布

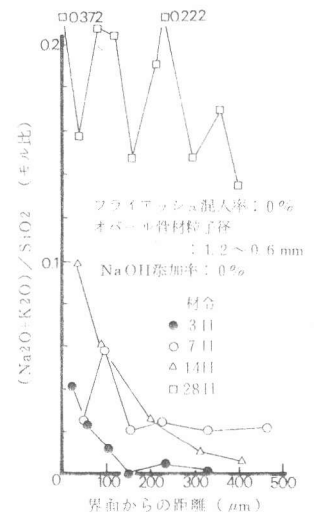


図-8 オパール骨材内部の $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ (モル比)の分布

このことは図-11の粒子内部の $\text{CaO}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ (モル比)の分布図によって、より明確に示される。

3-4 フライアッシュによるアルカリ・シリカ反応防止機構についての考察

図-3より明らかなように、フライアッシュを混入しないモルタルの28日材令における膨張量は0.3%にまで達するが、セメント量の30%のフライアッシュを混入したモルタルはまったく膨張を示さない。図-4、5及び6における破線によって示される微小硬度は試験片を常温において真空中で乾燥した後の測定によって得られたものである。一般に、オパール粒子内部に侵入した Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{++} 、 OH^- とシリカとの反応によって生ずるカルシウム・アルカリ・シリカゲルは含水比の増加とともに軟化する。したがって、これら図中の実線と破線によって示される硬度の差異は水の侵入の程度を示すと考えられる。例えば、図-4及び6において14日材令における硬度分布を比較すると、フライアッシュを混入しないモルタル中のオパール粒子はフライアッシュを混入したものより、乾燥の有無によって、より大きな硬度差を示すことは、前者におけるオパール粒子内部のゲルは後者よりかなり多くの水を吸収していることを示す。この結果は、両者に対応するモルタルの膨張の有無(図-3)とよく一致している。したがって、3-3におけるEDXA分析の結果を考慮すると、フライアッシュを混入したモルタル中のオパール粒子内部への水の侵入が抑制されるのはフライアッシュを混入したモルタル中のオパール粒子内部におけるCaO含有量の高いゲルの生成、またはフライアッシュの混入によるセメントペーストマトリックスの透水性の低下のいずれか、または両者に起因すると考えられる。

4. まとめ

フライアッシュを混入したモルタル中のオパール粒子内部への Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{++} 及び OH^- の侵入及びそれらとシリカとの相互作用は、フライアッシュを混入しない場合よりも活発であること及びフライアッシュを混入することによって、オパール粒子内部に生成されるゲルのCaO含有量の高くなることが明らかになった。これらの結果は、従来のポゾランによるアルカリ・シリカ反応防止機構に関する仮説及び理論からは必ずしも予測できるものではない。これらの事実とモルタルの膨張の抑制との関係について明らかにするためには、さらに種々のポゾランを混入したモルタル中のオパール粒子の反応過程についての実験が必要である。

参考文献

- 1) 近藤泰夫・北川欣一：セメント技術年報，Vol.5 pp.379～398，1951.
- 2) Pepper, L. and B. Mather：Proc. ASTM, Vol. 59, pp.1178～1202，1959.
- 3) Kawamura, M., S. Hasaba and K. Takemoto：Trans. JCI, Vol. 4，1982.
- 4) Kawamura, M., K. Takemoto and S. Hasaba：6th International Conference on Alkalies in Concrete (Copenhagen) に発表予定，1983.

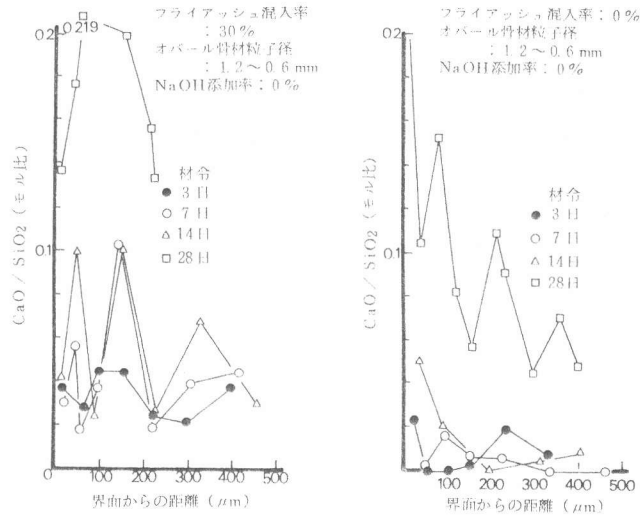


図-9 オパール骨材粒子内部のCaO/SiO₂(モル比)の分布

図-10 オパール骨材粒子内部のCaO/SiO₂(モル比)の分布

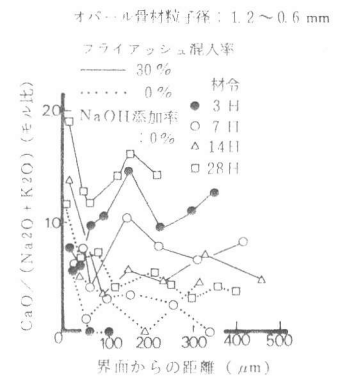


図-11 オパール骨材粒子内部のCaO/(Na₂O+K₂O)(モル比)の分布