

論文

[1155] NaCl 溶液に浸漬されたモルタル中のアルカリシリカ反応生成物の変化

川村 満紀*¹ 竹内 勝信*² 杉山 彰徳*³

1. まえがき

海水または融氷剤として使用されるNaClのアルカリシリカ反応におよぼす影響に関連して、NaCl溶液中における反応性骨材含有モルタルの膨張機構を解明することは、アルカリシリカ反応に関して解決されるべき重要な課題の一つである。NaCl溶液に浸漬された反応性骨材含有モルタル中に多量の塩化物含有エトリンガイトが存在するという事実¹⁾より考えて、NaCl溶液に浸漬したモルタルにおけるセメントペーストマトリックス相の組織および反応性骨材粒子内部に形成される反応生成物の変化を明らかにすることが、NaCl溶液中のモルタルの膨張機構の解明につながると考えられる。

本論文は、モルタル中の反応性骨材粒子内部の微小硬度の測定とEDXA分析によって、外部よりNaClが侵入する条件下におけるモルタル中の反応性骨材内部で進行するアルカリシリカ反応の特徴を明らかにしたものである。

2. 実験概要

2.1 使用材料

使用した反応性骨材は、焼成フリント (C.F.) (粒径範囲: 0.6~2.5mm) である。この骨材は、ほとんどクリストバライトから成る標準的な反応性骨材であり、そのX線回折図は図-1に示す通りである。この反応性骨材のアルカリ反応性試験 (JIS化学法) の結果は表-1に示す。非反応性骨材には標準砂を使用した。セメントは等価Na₂O量が0.97%の高アルカリセメントである (表-2)。

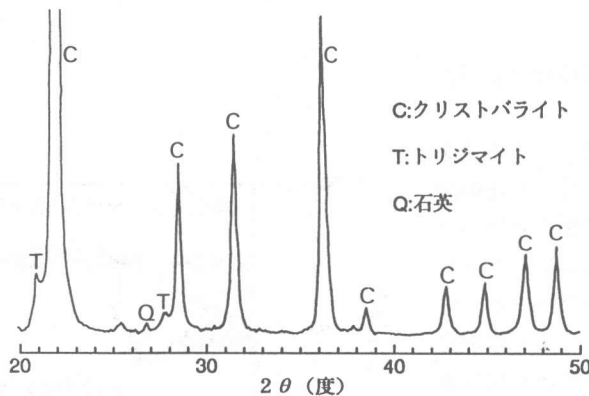


図-1 焼成フリントのX線回折図

表-1 化学法の結果

Re (mmol/l)	Sc (mmol/l)
70	1063

表-2 セメントの化学組成

項目	%
Ig. loss	0.7
In. sol	0.1
SiO ₂	21.1
Al ₂ O ₃	4.9
Fe ₂ O ₃	3.1
CaO	65.1
MgO	1.4
SO ₃	2.0
Na ₂ O	0.50
K ₂ O	0.72
TiO ₂	0.28
P ₂ O ₅	0.10
MnO	0.05

*1 金沢大学教授 工学部土木建設工学科、工博 (正会員)

*2 真柄建設(株)土木本部技術課係長、金沢大学大学院自然科学研究科 (正会員)

*3 金沢大学大学院 工学研究科土木建設工学専攻

2. 2 微小硬度試験

(1) モルタルの配合

反応性骨材のみから成るモルタルであり、そのモルタルの配合割合は、水/セメント=0.4、反応性骨材/セメント=0.194である。このモルタルは、筆者らが行っているNaCl溶液中の反応性骨材含有モルタルの膨張量に関する実験に使用している一連のモルタル^{2),4)}の中の1つであり、アルカリ/反応性骨材(質量)=0.05のモルタルより標準砂を除いたものに相当する。

(2) 試料片の作製

25.3×25.3×258.5mmのモルタルバーを作製し、一日後の脱型時において20mm長さに切断し、側面(20×25.3mm面)のみからNaClの侵入を許すように両端面(25.3×25.3mmの切断面)をシリコン樹脂で被覆した。これらの試料片を38°C、相対湿度100%の湿気槽中で28日間養生した後、所定の材令に達するまで1N NaCl溶液中に浸漬した。所定材令において両端面よりシリコン樹脂被膜を除去し、その面をSiC研磨紙(#4000)を用いて研磨した。

(3) 微小硬度の測定

試料片の外周より約5mm以内の領域の研磨面内に存在する約2mm径の焼成フリント粒子2個を選択し、微小硬度計(荷重20g、計測単位0.5μm、ピッカース圧子)により骨材粒子の最大径を横断して約10μmまたは20μm間隔に硬度測定を行った。セメントペースト-骨材界面からの各距離における硬度は2個の粒子に対する値の平均値である。

(4) EDXA分析

微小硬度試験終了後、真空乾燥炉(室温)において乾燥した試料片の研磨面に金を蒸着した。セメントペーストおよび反応性骨材粒子におけるピッカース圧子の圧痕部分をエネルギー分散型X線微小部分分析装置により、Na、K、Ca、Si、S、Cl、Alの各元素のKα線を用いて点分析を行った。EDXA分析における加速電圧およびカウント時間は、それぞれ25kVおよび100秒である。

2. 3 膨張試験

反応性骨材/セメント=0.194、水/セメント=0.4の配合割合を持つモルタルバー(25.3×25.3×285.5mm)を28日間、38°Cの湿気槽中において間養生した後、1N NaCl溶液中に浸漬し、これらの時間に伴う長さの変化を測定した。膨張量は2本の供試体に対する測定値の平均である。

3. 実験結果および考察

3. 1 湿気槽中のモルタルの反応性骨材粒子内部の微小硬度分布と組成

図-2は、38°Cの湿気槽において養生したモルタル中に存在する焼成フリント(C.F.)粒子内部の微小硬度分布を示したものである。この図より明らかなように、材令3日においては粒子全体にわたってアルカリシリカ反応による軟化は見られないが、材令3日と7日の間で、界面より約120μmまでの部分の微小硬度が大きく低下している。7日から14日までの間に、その部分の微小硬度はさらに低下すると共に、軟化領域は約200μmにまで達している。しかし、材令14日と28日の間において界面より約100μmまでの部分の微小硬度は上昇し、約100μmと約170μm間の硬度はさらに低下すると同時に、軟化領域は約

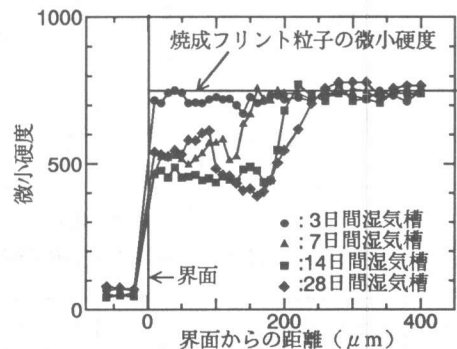


図-2 セメントペースト-C.F.粒子界面近傍の微小硬度分布

250 μm 程度にまで拡大している。

図-3は、湿気槽中においた各材令におけるモルタル中の反応性骨材粒子内部のEDXA点分析によって得られた(Na+K)/Siカウント比をプロットしたものである。3日材令においては、粒子内部へのアルカリの侵入はほとんど見られないが、アルカリは7日材令では界面より約200 μm まで、14日、28日、70日材令では約300 μm まで達し、材令118日では約300~400 μm の領域においても高い(Na+K)/Siカウント比を示す点がかかなり多いことがわかる。しかし、全体として28日材令試料の(Na+K)/Siカウント比が14日材令試料のそれよりも低いのは、たまたま選んだC.F.粒子の反応性の違いによるものと思われる。

図-4は、各材令におけるC.F.粒子内部のCa/Siカウント比の分布状況を示したものである。3日材令においては、あまり大きなCa/Siカウント比を示す点はないが、7日材令以後においては材令と共にかなり大きなCa/Siカウント比を示す点が、粒子内部のより深い部分において増大する。これらの事実は、アルカリイオンと共に Ca^{2+} イオンも粒子内部へ侵入することを示している。特に、図-4(c)と(d)を比較すると、界面から約100 μm までの領域において、14日と28日の間でかなり多量の Ca^{2+} イオンが侵入していることがわかる。したがって、図-2に示されるように、界面より約100 μm までの領域の微小硬度が材令14日と28日の間で増大するのは、両材令の間でかなり多量の Ca^{2+} イオンが侵入することによって起因するようである。アルカリシリカゲルが形成された部分に Ca^{2+} イオンが侵入することによって微小硬度が増大することは、既に報告されている³⁾。

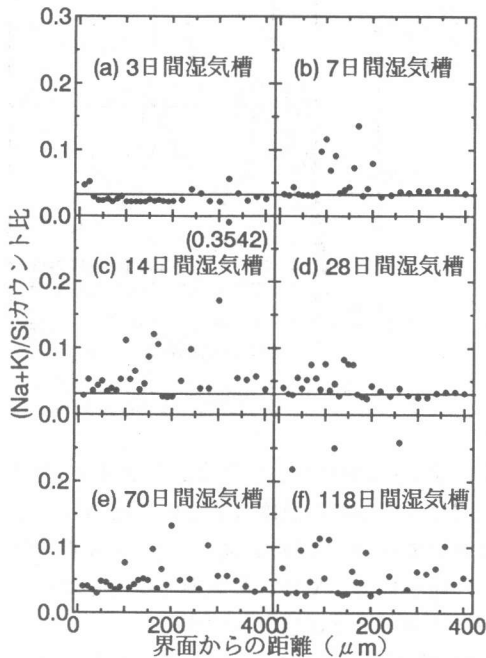


図-3 EDXA点分析における(Na+K)/Siカウント比

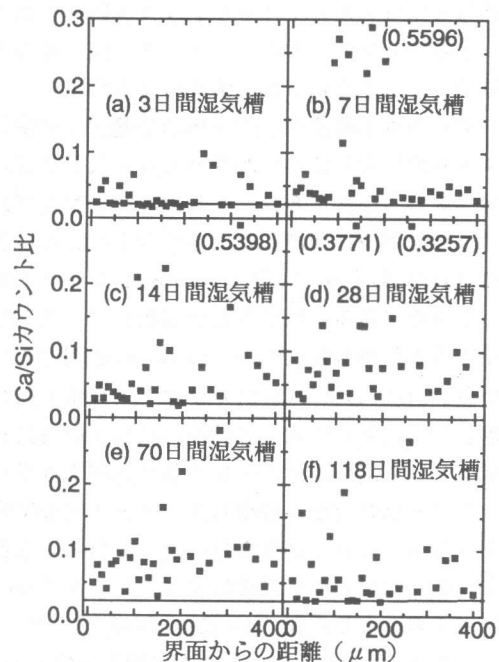


図-4 EDXA点分析におけるCa/Siカウント比

3.2 NaCl溶液に浸漬したモルタル中の反応性骨材内部の微小硬度分布と組成

図-5は、28日以後においても38°Cの湿気槽中で養生を継続したモルタル中に存在するC.F.粒子内部の微小硬度分布を示したものである。この図より、28日以後界面から約100 μm と約200 μm の間の部分の硬度はある程度上昇するが、約200 μm と350 μm 間の部分の硬度は、70日まではある

程度低下することがわかる。この結果は、湿気槽中のモルタルにおいては、28日以後遅くとも70日までにはアルカリシリカ反応が反応性骨材の内部に向かって進行していることを示している。

図-6は、28日間38°Cの湿気槽中において養生されたモルタルを1N NaCl溶液中に浸漬した後におけるC.F.粒子内部の微小硬度分布の変化を示したものである。図-5と図-6に示される二つの異なる条件下におかれた同一材令のモルタル中のC.F.粒子の微小硬度分布を比較すると、NaCl溶液に浸漬中にモルタル中に存在するC.F.粒子内部において、次に示すような変化が生じていることがわかる。(1)界面より約100 μm と200 μm の間の部分の微小硬度が時間と共に急速に上昇し、NaCl溶液に浸漬後90日においては、その部分はパイレックスガラスよりも高い硬度値を示す。(2)界面から250 μm よりも深い部分の硬度値は、28日間までの湿気槽における養生中においては低下することがなく(図-2)、したがってその部分ではほとんどアルカリシリカ反応が生じていないと考えられる。しかし、図-5と図-6の比較より明らかなように、NaCl溶液中に浸漬後においてその部分の微小硬度は、湿気槽中で養生を継続したモルタルの場合に比べてかなり大きく低下する。

図-7および図-8は、それぞれ42日および90日間1N NaCl溶液に浸漬したモルタル中のC.F.粒子内部の(Na+K)/Siカウント比およびCa/Siカウント比を示したものである。NaCl溶液浸漬後42日においては、界面からの距離が約100 μm ~250 μm の範囲において高い(Na+K)/SiおよびCa/Siカウント比を示す点が多いが、90日においては、界面から約50 μm ~400 μm の領域において高いカウント比を示す点が多くなる。すでにChatterjiら⁷⁾は、EPMA分析によって飽和NaCl溶液に浸漬したモルタル中の反応性骨材粒子内部のCa濃度は、水中に浸漬したものよりも高いという事実を見いだしている。本実験においても図-4(f)と図-8(b)より明らかなように、90日間NaCl溶液に浸漬したモルタル中のC.F.粒子においては、湿気槽で養生したものと比べて界面より約70 μm ~200 μm の範囲におけるCa/Siカウント比は目立って高い。

図-8(b)に示されるように、界面から約200 μm までの領域におけるCa/Siカウント比が非常に高いことより、その部分が異常に高い硬度を示すのは(図-6)、その部分にかなり多量のCaが侵入することと関係していることがわかる。すでに2、3の研究者^{8)、9)}によって、Caを取り込むことによって液状のゲルが固体になることが指摘されてきたが、28日間の湿気槽養生中に既にアルカリシリカ反応生成物が形成されている部分がNaCl溶液に浸漬中にCa²⁺イオンの侵入によって、パイレックスガラスよりも硬くなるという結果は予想外である。

NaCl溶液に浸漬後モルタル中のC.F.粒子の中央部が軟化するという結果(図-6)は、NaCl溶

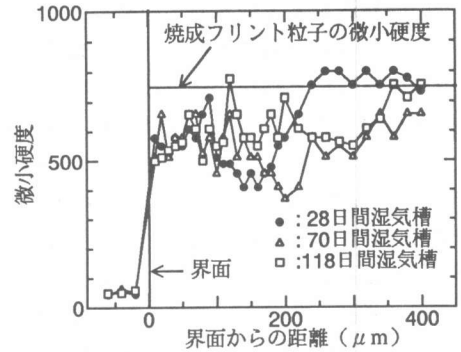


図-5 セメントペースト-C.F.粒子界面近傍の微小硬度分布

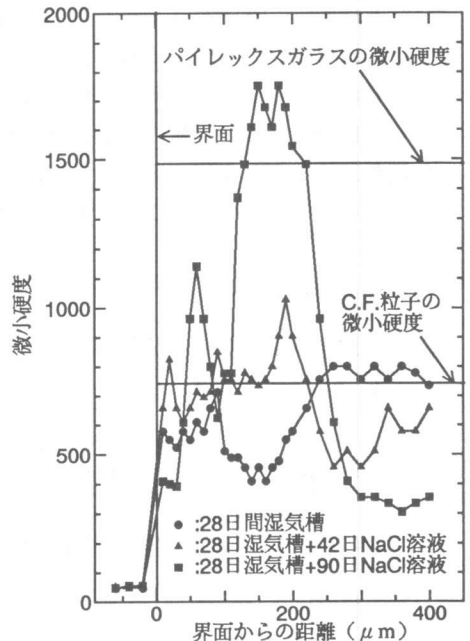


図-6 セメントペースト-C.F.粒子界面近傍の微小硬度分布

液に浸漬中においてもC.F.粒子内部でアルカリシリカ反応がより活発に進行することを示している。NaCl溶液に浸漬中にモルタルの細孔溶液中のOH⁻イオン濃度が急激に低下するという実験結果⁴⁾から考えると、NaCl溶液浸漬中に反応性骨材粒子の中央部分においてアルカリシリカ反応が促進されるという結果も意外なものである。しかし、本実験で使用した焼成フリントモルタルにおいては、1 N NaCl溶液に浸漬後少なくとも90日までは、その細孔溶液は約0.3~0.4 mol/lという高いOH⁻イオン濃度を維持している²⁾。これらの実験結果より判断して、Ca²⁺イオンの侵入によって反応生成物が異常に硬化するという現象が細孔溶液のOH⁻イオン濃度を比較的高いレベルに維持し、その結果粒子中央部におけるアルカリシリカ反応による軟化を引き起こしているといえる。

すでに2、3の研究者によって指摘されてきたように⁵⁾、反応生成物とCa(OH)₂との間のイオン交換反応によって生成された水酸化アルカリがさらにアルカリシリカ反応を持続させる可能性がある。すなわち、本実験においては、28日間湿気槽での養生中に界面より約100~200 μmの部分に生成されたアルカリシリカ反応生成物とNaCl溶液に浸漬中に活発に侵入してきたCa²⁺イオンとの間のイオン交換によって生成された水酸化アルカリが、粒子中央部におけるアルカリシリカ反応を進行させている可能性が考えられる。湿気槽で養生を継続したモルタル中では、上述のような現象が生じていないので、NaCl溶液に浸漬中にこれらの特異な現象が進行する過程においては、Cl⁻イオンが重要な役割をはたしていることになるが、そのメカニズムは不明である。

図-9、図-10および図-11は、C.F.粒子内部におけるS/Si、Al/SiおよびCl/Siカウント比の分布を示したものである。特に、NaCl溶液に浸漬後90日におけるS/Siカウント比(図-9(b))に注目すると、高いCa/Siカウント比を示した領域(図-8(b))においてS/Siカウント比も高いことがわかる。

3. 3 反応性骨材粒子内部における組成および微小硬度の変化とモルタルの膨張の関係

図-12は、微小硬度測定およびEDXA分析用に作製したモルタルと同一のモルタルの膨張曲線を示したものである。湿気槽において養生を継続したモルタルの膨張は、材令約40日以後にお

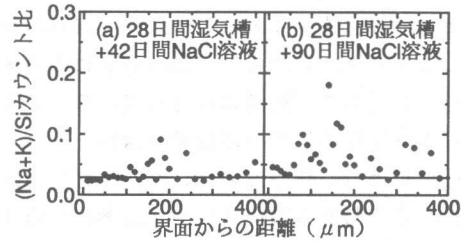


図-7 EDXA点分析における(Na+K)/Siカウント比

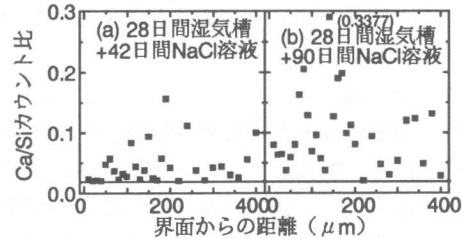


図-8 EDXA点分析におけるCa/Siカウント比

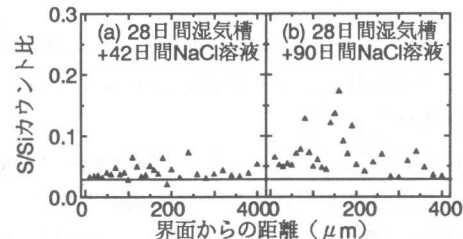


図-9 EDXA点分析におけるS/Siカウント比

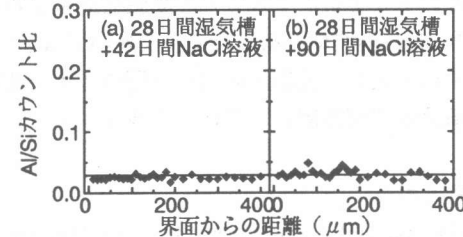


図-10 EDXA点分析におけるAl/Siカウント比

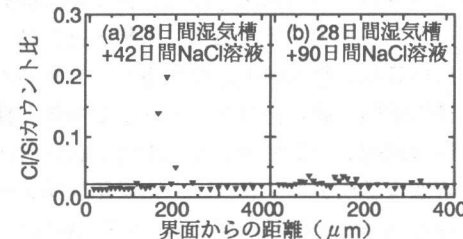


図-11 EDXA点分析におけるCl/Siカウント比

いては急速に終息する。しかし、1 N NaCl溶液に浸漬したモルタルの膨張は、NaCl溶液に浸漬後40日以降においてもまだ活発に進行している。このように、NaCl溶液中において反応性骨材含有モルタルの膨張が活発に進行し続けるのは、反応性骨材内部において進行する特異な現象（3. 2節参照）のうち、C. F. 粒子中央部におけるアルカリシリカ反応の活発な進行と関係している可能性が考えられる。

4. 結論

NaCl溶液において反応性骨材含有モルタルの膨張が活発に進行するメカニズムを明らかにするために、モルタル中の反応性骨材粒子内部において生ずる変化を、微小硬度測定およびEDXA分析によって追跡した結果、次のような事実が明らかになった。

(1) NaCl溶液に浸漬後、セメントペースト-反応性骨材粒子界面から約100 μ mと200 μ mの間の部分の硬度が時間と共に急激に上昇し、90日においては、その部分はパイレックスガラスよりも硬い物質に変化する。

(2) NaCl溶液中においては、NaCl溶液浸漬前においてほとんどアルカリシリカ反応が生じていないと考えられる反応性粒子の中央部において、アルカリシリカ反応が活発に進行する。

(3) NaCl溶液に浸漬したモルタル中の反応性骨材粒子の中央部においてアルカリシリカ反応が促進されることが、モルタルの膨張を助長する可能性が考えられる。

(4) NaCl溶液に浸漬したモルタル中では、Ca²⁺がすでに形成されているアルカリシリカ反応生成物中に侵入し、反応生成物との間のイオン交換反応の結果生成された水酸化アルカリが粒子の中央部分の未反応部分におけるアルカリシリカ反応を引き起こしていると推察される。

参考文献

- (1) Kawamura, M. and Diamond, S.: in the course of Preparation.
- (2) 竹内勝信、川村満紀、杉山彰徳：NaCl溶液に浸漬した反応性骨材含有モルタルの膨張機構、コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 15（投稿中）。
- (3) 川村満紀、竹本邦夫、榎場重正：E P M A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、第4回コンクリート工学年次講演会講演論文集、pp33~36、1982。
- (4) 川村満紀、杉山彰徳、竹内勝信：NaCl溶液中におけるオパール含有モルタルの膨張挙動と細孔溶液の組成、コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 14、pp195~200、1992。
- (5) Davies, G. and Oberholster, R. E.: Alkali-Silica Reaction Products and Their Development, Cement and Concrete Research, Vol. 18, No. 4, pp. 621-635, 1988.
- (6) Andersen, K. T. and Thaulow, N.: The Study of Alkali Silica Reaction in Concrete by the Use of Fluororecent Thin-Sections, Petrography Applied to Concrete and Concrete Aggregate, ASTM STP1061, pp. 71-89, 1990.
- (7) Chatterji, S., Jensen, A. D., Thaulow, N. and Christen, P.: Study of Alkali Silica Reaction Part 3, Mechanisms by Which NaCl and Ca(OH)₂ affect the Reaction, Cement and Concrete Research, Vol. 16, No. 2, pp246-254, 1986.

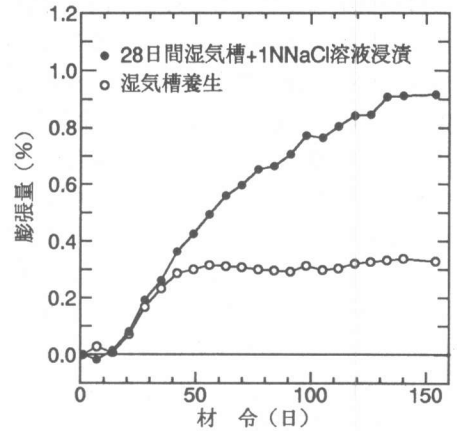


図-12 C.F.含有モルタルの膨張曲線