

V-267 アルカリ・シリカ反応における反応生成物および反応機構に関する一考察

金沢大学 正員 小川村 満紀
金沢大学 正員 加場 重正
金沢大学 正員 竹本 邦夫

1. まえがき

アルカリ・シリカ反応によるコンクリートの膨張は反応によって生成されるアルカリ・シリケート水和物の膨張に起因するとされている。したがって、反応生成物であるアルカリ・シリケート水和物の特性がコンクリートの膨張と密接な関係があるという点から、コンクリート中において生成されるアルカリ・シリケート水和物の特性を合成したアルカリ・シリケート水和物の組成と物性の関係より類推されている。しかし、実際のコンクリート中において生成されるアルカリ・シリケート水和物の組成と物性の関係についてはほとんど明らかにされていない。さらに、アルカリ・シリカ反応の機構については、セメントペーストと骨材の界面より徐々に骨材内部に向かって反応が進行するとする Powers & Steinour の仮説と反応はかなりの初期より骨材粒子全体にわたって進行するという考え方に分れているが、不明な点が多く残されている。本報告は上述の2点を明らかにするために、種々のアルカリ濃度のセメントペースト中に埋め込まれた典型的なオパール骨材粒子とセメントペーストの界面周辺の Na, K, Ca および Si の分布状況を EPMA によって明らかにするとともに、超微小硬度計によって骨材粒子およびその近傍のセメントペースト部分の硬度分布を求めることによって、反応生成物の組成と硬度の関係および材令にともなう反応領域の進行過程について一考察を加えたものである。

2. 実験概要

本実験において使用した普通ポルトランドセメント(N産製)の Na_2O 等価百分率は 1.15% である。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、オパール粒子の量はセメントに対する重量百分率で 7.5% である。使用した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% である。セメントペースト中の即時溶液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 0.5 および 1% の NaOH を添加した。まず、長さ 100mm、幅 100mm、深さ 5mm の型枠中にセメントペーストを均一に詰め込み、粒径 2.5~5mm のオパール粒子を1個ずつ、粒子間の距離が均一になるように埋め込んだ後、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 $100 \times 100 \times 5 \text{ mm}$ の正方形板状の供試体を約 30mm 平オ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オパール粒子の中央面に達するまで研磨した。

肉眼により、適当なオパール粒子を選択した後、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(大澤テスト社(株)製)により、反応性骨材を横断して約 20mm 間隔に硬度測定を行った。硬度測定にはビッカース圧子を使用した。硬度試験後、真空乾燥した試料片の表面に炭素および金を蒸着した。セメントペースト・骨材界面の SE 像に現われるビッカース圧子の痕跡部分およびその周辺領域を EPMA により Na, K, Ca および Si の4元素について線および点分析を行った。点分析では Na と K は波長分散、Ca と Si はエネルギー分散によって元素分析を行った。

3. 実験結果および考察

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オパール粒子内部の硬度の分析状況を示す。図-1 より、材令3日および

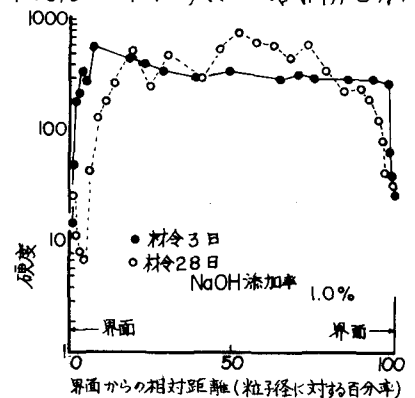


図-1 オパール骨材粒子内部の硬度分布

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、界面より少し内部では、硬度は急に増大することがわかる。図-2はセメントペーストと骨材粒子の境界付近の材令とともに、硬度の変化をより詳細に示したものである。図-2より明らかなように、7日までの初期材令では、セメントペーストと骨材との境界付近(約50 μm 以内)の硬度は小さく、境界からの距離とともに、硬度は急速に大きくなる。さらに、図-2より、比較的小さい硬度値を示す領域は材令とともに骨材内部に向かって進行していることがわかる。材令28日においては最小の硬度を示す部分が境界から150 μm 付近まで移行するとともに、境界付近の硬度は逆に14日までの材令における値よりも大きくなる。これらの事実より、オパール骨材粒子のセメントペーストとの界面近傍の硬度はアルカリ・シリカ反応によってかなり初期に低下し、その後反応は内部に向かって進行することがわかる。

このような界面からの反応領域の拡大はモルタルの膨張量の進行状況と対応している(図-3)。写真-1はEPMA(エネルギー分散)による分析結果(線分析)を示したものである。CaおよびSiの変化より、セメントペーストと骨材の境界位置が明確に示される。さらに、境界付近の硬度と組成の関係を詳細に検討するために行った波長分散(NaおよびK)およびエネルギー分散(CaおよびSi)による点分析の結果を示すと図-4および図-5のようである。材令3日におけるNaおよびKの値は境界から25 μm 以内において比較的大きいが(図-4)、材令28日では、Kの分析値は界面より60 μm 付近において最大となり、Naは境界からの距離とともに漸次増加する傾向を示す。図-2の硬度分布の特徴を考慮すると、材令とともにアルカリが徐々に内部に侵入するにしたがって反応領域は拡大し、その部分の硬度は低下するといえる。一方、Caの分布については、材令3日では、約25 μm まで粒子内部に侵入しているが、25 μm 以上では急に減少し、Caはほとんど存在しない。しかし、28日材令では、約100 μm の範囲までCaが分布している。図-2より、Caの分析値の高い部分の硬度は大きいことは明らかである。このことは初期材令において生成したアルカリ・シリケート水和物とCaとの反応による2次反応生成物の存在および生成過程を明示している。

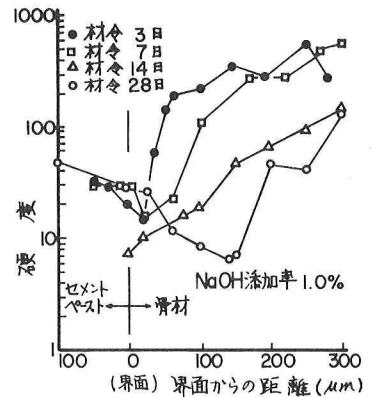


図-2. セメントペースト・オパール骨材粒子界面近傍の硬度分布

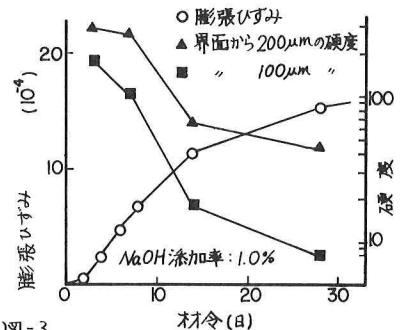


図-3. モルタルの膨張ひずみの進行状況

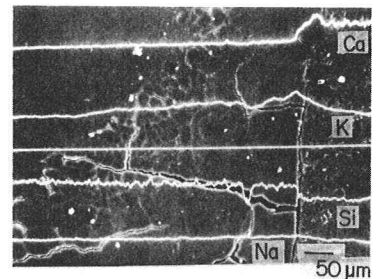


写真-1 界面付近の線分析

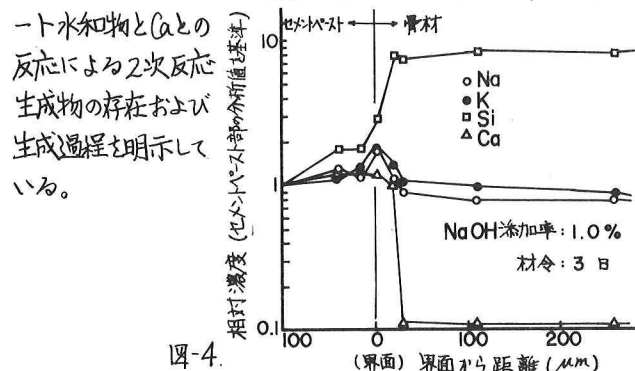


図-4. セメントペースト・オパール骨材粒子界面近傍における元素の分布

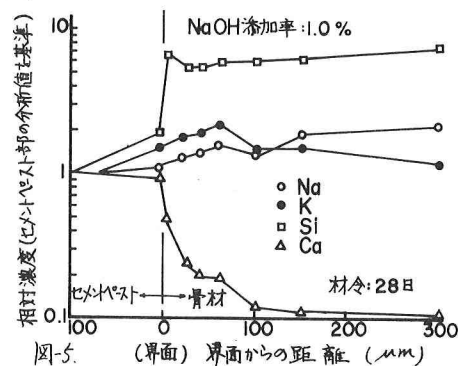


図-5. セメントペースト・オパール骨材粒子界面近傍における元素の分布