

# V-81 細孔溶液のOH<sup>-</sup>イオン濃度とアルカリ・シリカ膨張との相関性における2、3の除外例

金沢大学 正員 ○川 村 満 紀  
石川高専 正員 竹 本 邦 夫  
大成建設 正員 寺 嶋 永 昌

## 1. ま え が き

アルカリ・シリカ反応は、反応性シリカとアルカリ度の高い細孔溶液との間の化学反応であり、細孔溶液中の水酸化アルカリの濃度がある限度値以上においてアルカリ・シリカ反応が生ずるという考え方は、一般に受け入れられているものである。しかし、アルカリ・シリカ反応による膨張に影響を及ぼす要因は多く、それらのアルカリ・シリカ反応への影響の仕方も多様であるので、常に細孔溶液のOH<sup>-</sup>イオン濃度とモルタルの膨張量との間に良い相関性が見られるとは限らない。一般的に言って、細孔溶液のOH<sup>-</sup>イオン濃度の上昇に伴って、膨張量が增大するが、次のような2、3の除外例がある。(1) CaCl<sub>2</sub> が添加されると、細孔溶液のOH<sup>-</sup>イオン濃度が低下するが、膨張が助長されることが多い。(2) ある種の高炉スラグを混入すると、OH<sup>-</sup>イオン濃度はあまり大きく低下しないが、膨張はほとんど生じない。(3) NaCl溶液に浸漬したモルタルにおいては、細孔溶液の、OH<sup>-</sup>イオン濃度と膨張量との間に、ほとんど相関性がない。アルカリ・シリカ反応による膨張量は、必ずしも反応の程度を反映するものではないので、これらの特異な現象が生ずるメカニズムを解明するためには、モルタル中の反応性骨材粒子内部における反応の進行状況を把握する必要がある。本研究は微小硬度測定およびEDXA分析によってセメントペースト中に存在するオパール粒子内部において生ずるアルカリ・シリカ反応の程度を明らかにすることによって、上述の(1)、(2)の現象のメカニズムについて検討したものである。

## 2. 実験概要

### 2-1 使用材料

本実験において使用した反応性骨材は、オパール岩石（石川県赤瀬産）を、粒径範囲が1.2~0.6mmとなるように破砕したものである。オパールのアルカリ反応性の程度は表-

表-1. オパールのアルカリ反応性 (mmol/l) 表-2. 高炉スラグの化学組成 (%)

|     |       |
|-----|-------|
| R c | 1 5 8 |
| S c | 5 5 8 |

ASTM C-289 (化学法)

| 高炉スラグ                          | A     | B     |
|--------------------------------|-------|-------|
| ig. Loss                       | 0. 0  | 0. 3  |
| SiO <sub>2</sub>               | 34. 8 | 31. 6 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 13. 4 | 13. 5 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2. 0  | 0. 5  |
| CaO                            | 41. 3 | 42. 8 |
| MgO                            | 6. 0  | 6. 2  |
| SO <sub>3</sub>                | 0. 1  | 2. 1  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0. 25 | 0. 23 |
| K <sub>2</sub> O               | 0. 33 | 0. 43 |

JIS R 5202

1に示す通りである。使用セメントは、等価Na<sub>2</sub>O百分率 0.93%(Na<sub>2</sub>O:0.59%, K<sub>2</sub>O:0.51%)の高アルカリセメントである。高炉スラグAおよびBの化学組成は表-2に与えられている。なお塩化カルシウムは1級試薬である。

### 2-2 実験方法

#### (1) 膨張試験

膨張試験用モルタルの配合は、セメント：水：全骨材（標準砂+オパール）=1:0.4:0.75、オパール/全骨材=0.1である。塩化カルシウムの添加量は、セメント重量に対して1.92%である。

#### (2) 微小硬度測定およびEDXA分析

膨張試験用モルタルから標準砂を除いた部分（粒子径1.2~0.6mmのオパール粒子+ペーストマトリックス）に相当するモルタル板を作製し、ビニール袋中に密封した状態で38℃の噴霧箱中に保存した。所定材令において、モルタル片の表面より数mmに達するまで研磨したときに表面に表われたオパール粒子内部の約10ヶ所において微小硬度測定およびEDXA分析によるNa、K、Si、Caの定量分析を実施した。

## 3. 実験結果および考察

### 3-1 膨張量と細孔溶液のOH<sup>-</sup>イオン濃度

図-1は、スラグA、BおよびCaCl<sub>2</sub>を混入したモルタルにおける混入率と細孔溶液のOH<sup>-</sup>イオン濃度の関係を示す。この図より明らかなように、スラグAを混入することによって細孔溶液のOH<sup>-</sup>イオン濃度は大きく低下するが、スラグB含有モルタルでは、スラグの添加によるOH<sup>-</sup>イオン濃度の低下は非常に小さい。一方、CaCl<sub>2</sub>添加モルタルでは、CaCl<sub>2</sub>の添加率の増加とともにOH<sup>-</sup>イオン濃度はかなり大きく低下する。図-2は、図-1における各モルタルに対応する赤瀬オパールモルタルの膨張曲線を示したものである。図-2より、CaCl<sub>2</sub>添加モルタルにおいては、OH<sup>-</sup>イオン濃度がかなり大きく低下しているにもかかわらず、その膨張量は、標準モルタルと同程度であり、スラグAおよびB含有モルタルにおいてはOH<sup>-</sup>イオン濃度において大きな差が見られるが、両者とも膨張が生じないことが分かる。

### 3-2 オパール粒子内部における微小硬度およびアルカリ (Na、K) およびCa濃度分布

図-3は、各セメントペースト中のオパール粒子内部の平均微小

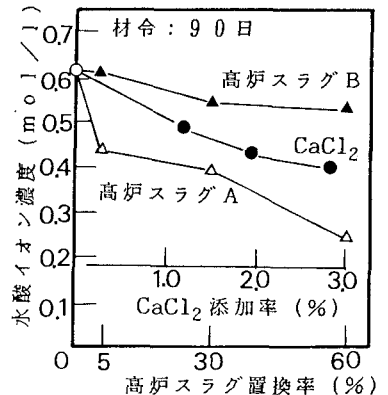


図-1. 高炉スラグA、BおよびCaCl<sub>2</sub>を混入したモルタルにおける混入率と細孔溶液の水酸イオン濃度の関係

硬度の時間経過にともなう低下状況を示したものである。この図より明らかなように、いずれのセメントペースト中においても、オパール粒子内部の微小硬度は、材令の進行とともに低下するが、材令14日以後においてほとんど膨張を示さないスラグ添加ペーストとかなり大きな膨張を示した標準またはCaCl<sub>2</sub>添加ペーストとの間にかなり大きな微小硬度値の差が見られる。図-4および図-5は、それぞれ90日材令におけるオパール粒子内部の(Na+K)/Si モル比およびCa/Siモル比の分布を示す。これらの図よりCaCl<sub>2</sub>添加および標準ペースト中においては、アルカリ(Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>)およびCa<sup>++</sup>イオンは活発にオパール粒子内部に向かって侵入するが、スラグ含有ペースト中のオパール粒子内部においては材令90日においても、(Na+K)/Si モル比はかなり小さく、とくに、Caはほとんど存在しないことが分かる。以上の実験結果よりCaCl<sub>2</sub>添加モルタルにおいては、細孔溶液のOH<sup>-</sup>イオン濃度はかなり大きく低下するが、オパール粒子内部においては、標準ペースト中のものと同程度にアルカリ・シリカ反応が進行しているといえる。この事実よりCl<sup>-</sup>イオンがアルカリ・シリカ反応を助長する役割を果たしていることが分かる。一方、スラグ含有モルタルにおいては、初期材令において、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、OH<sup>-</sup>イオンの粒子内部への侵入によって、ある程度アルカリ・シリカ反応は生じているがその後、細孔溶液が粒子内部に向かって侵入することはないようである。このことは、次の事実によっても実証される。表-3は、乾燥前後における平均微小硬度の変化百分率を示す。この硬度百分率は、オパール粒子内部において生成されるアルカリ・シリカゲルの吸水量を示す指標と考えてよい。したがって、表-3より、7日材令以後において、標準およびCaCl<sub>2</sub>ペースト中のオパール粒子においては、多量の溶液が粒子内部へ侵入するが、スラグ含有ペースト中に存在するオパール粒子は、ほとんど溶液を吸収していないことが分かる。

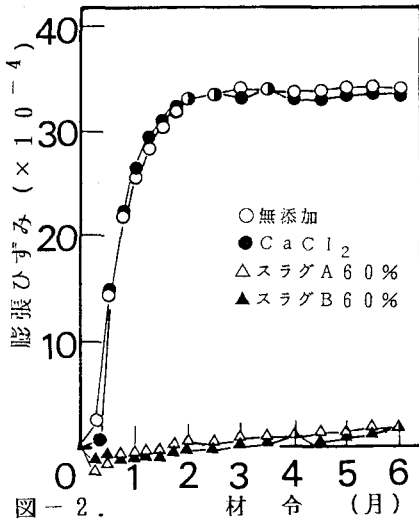


図-2. 赤瀬オパールモルタルの膨張曲線

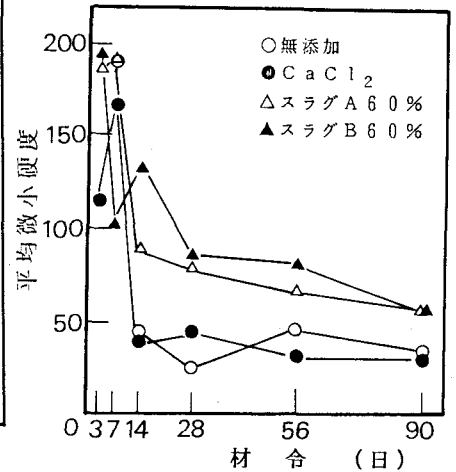


図-3. オパール粒子内部の平均微小硬度の経時変化

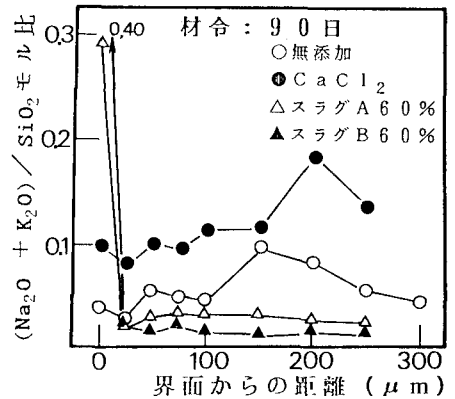


図-4. オパール粒子内部の(Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O)/SiO<sub>2</sub>モル比の分布

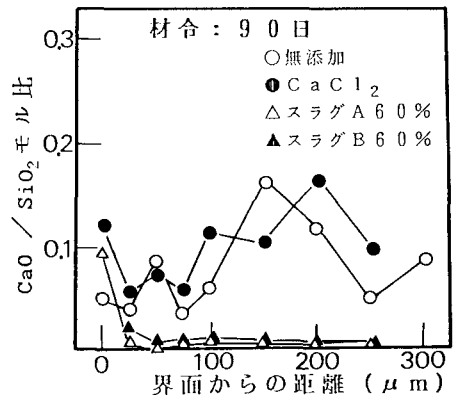


図-5. オパール粒子内部のCaO/SiO<sub>2</sub>モル比の分布

表-3. 乾燥前後におけるオパール粒子内部の平均微小硬度の変化百分率 (%)

|                   | 7日   | 14日   | 28日   | 56日   | 90日   |
|-------------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 無添加               | 41.3 | 111.9 | 121.1 | 103.1 | 169.4 |
| CaCl <sub>2</sub> | 33.6 | 109.3 | 54.7  | 214.3 | 115.8 |
| スラグA 60%          | 48.7 | 18.0  | 7.2   | 41.1  | 31.6  |
| スラグB 60%          | 51.7 | 35.8  | 12.5  | 60.1  | 25.1  |

(乾燥-湿潤)/湿潤×100 (%)