

合成温度および乾燥条件の相違による ASR 生成物の変化

山梨大学大学院 正会員 ○佐藤 賢之介
山梨大学 非会員 田村 二千花
山梨大学大学院 正会員 齊藤 成彦

1. はじめに

コンクリートに膨張をもたらすアルカリシリカ反応（以下、ASR）では、一般にはアルカリシリカゲル（以下、ASR ゲル）が生成すると認識されている。しかし、顕微鏡観察結果では、ASR ゲルとは異なる結晶性 ASR 生成物の存在も確認されており、なぜ生成物の相違が生じるかについて、完全に明らかにされていない。

そこで著者らは、化学組成（Ca/Si 比、K/Na 比）が ASR 生成物の形成に影響を及ぼす要因を明らかにすることを目的とし、ASR 生成物の純薬合成を行った。その結果、Ca/Si 比 0.3 程度で K/Na 比が高いほど ASR ゲルが生成しやすいことを報告した¹⁾。その一方で、温度および乾燥条件の影響については未検討であった。

そこで本研究では、ASR 生成物の形成・変化に、合成温度および乾燥条件が及ぼす影響を明らかにすることを目的として検討を行った。具体的には、化学組成（Ca/Si 比、K/Na 比）と温度を変化させて ASR 生成物を合成し、異なる条件下で乾燥させた際の生成物、原子結合状態、脱水挙動の変化の観点から評価を行った。

2. 実験概要

2. 1 試料作製

本研究では既報¹⁾と同様に非晶質シリカ、CaO(CaCO₃を 1000°C で 12 時間焼成)、30%KOH および 10%NaOH 水溶液試薬を用いて試料を作製した。非晶質シリカ量を一定として Ca/Si=0, 0.1, 0.3, 0.5 に設定し、(K+Na)/Si=0.5 の条件下で K/Na=0.25, 1.00, 4.00 とした。各材料は、所定量計量後にテフロン容器に入れ、水粉体比 10 となるようイオン交換水を加えて混合した。その後、80°C、60°C、40°C に設定した各インキュベータ内で静置し、反応 28 日目に吸引ろ過により固相を分離した。固相は R.H.11%に調湿したデシケータと、50°C および 110°C の乾燥炉内で質量が一定となるまでそれぞれ乾燥を行い、90μm ふるいを通して粉砕した。

2. 2 分析項目

各条件下における ASR 生成物の形成挙動を把握するため、XRD 測定を実施した（ターゲット：Cu-Kα）。また、中赤外 FT-IR 測定（KBr 錠剤法）によって原子の結合状態を評価し構造的変化の把握を図ったほか、TG-DTA 測定により脱水挙動を評価した。

3. 実験結果および考察

3. 1 ASR 生成物の形成状況

図 1 (a)に、合成温度を変化させた Ca/Si 比が異なる試料（K/Na=4, RH11%乾燥）の XRD パターンを、図 1(b)に K/Na 比が異なる試料（Ca/Si=0.3, RH11%乾燥）の同結果を示す。いずれの Ca/Si 比および K/Na 比でも、合成温度が低い場合では 2θ=29°付近の C-S-H ピークが明瞭であったが、合成温度が高くなるにつれて 2θ=28°付近の ASR ゲルのピーク^{1,2)}が増大する傾向が示された。

続いて、図 2(a)に乾燥条件を変化させた Ca/Si 比が異なる試料（K/Na=4, 80°C 合成）の XRD パターンを、図 2(b)に K/Na 比が異なる試料（Ca/Si=0.3, 80°C 合成）の同結果を示す。いずれの Ca/Si 比および K/Na 比においても、乾燥条件の相違による顕著な変化は生じなかった。したがって、本研究の化学組成や乾燥条件の範囲では、ASR 生成物の分解や結晶への変化はほとんど

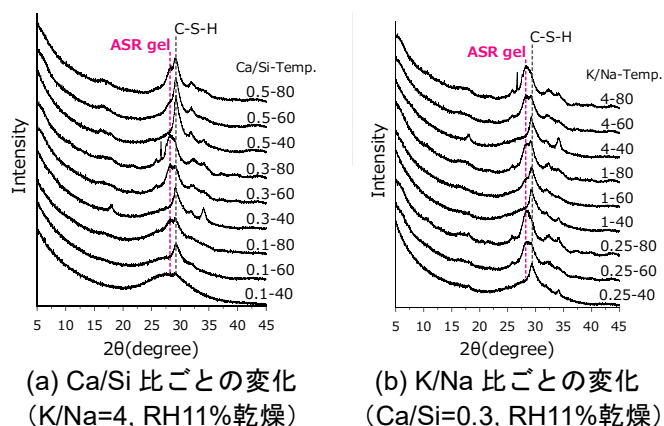


図 1 合成温度による XRD パターンの変化

キーワード アルカリシリカ反応, ASR 生成物, 合成温度, 乾燥条件

連絡先 〒400-8511 山梨県甲府市武田 4-3-11 山梨大学大学院総合研究部 TEL 055-220-8530

生じておらず、生成量に影響しなかったと考えられた。

3. 2 ASR 生成物の原子結合状態

図 3 に、合成温度および乾燥条件を変化させた試料の FT-IR スペクトルを示す。なお、ASR ゲルの形成が明瞭であった $\text{Ca/Si}=0.3$, $\text{K/Na}=4$ の試料の結果を示した。合成温度 40°C の場合では、乾燥条件に関わらず C-S-H の Si-O 伸縮振動 (Q_2) ピークが認められた。一方、 60°C および 80°C の場合では $950\sim 1130\text{cm}^{-1}$ 付近に Si-O 伸縮振動、 $600\sim 700\text{cm}^{-1}$ 付近に Si-O-Si 偏角振動の ASR ゲルに帰属するピークが明瞭に確認され、XRD と対応する結果が得られた。表 1 に、これらの ASR ゲルに帰属するピーク位置の波数の詳細を整理した。各ピーク位置の波数は、合成温度によって変化しており、また乾燥条件によっても僅かに相違していることが確認された。ピーク位置の変化は、原子間結合の距離の変化を意味することから、合成温度や乾燥条件によって ASR ゲルの構造が影響を受けていることが示唆された。

3. 3 ASR 生成物中の水の挙動

図 4(a)および(b)に、合成温度および乾燥条件を変化させた試料の TG-DTA 結果を示す ($\text{Ca/Si}=0.3$, $\text{K/Na}=4$)。合成温度の上昇に伴い結合水量は僅かに減少する傾向となり、これは試料中の C-S-H 量と連動しているものと考えられた。また、RH11%から 50°C , 110°C と乾燥の強度が上がるにつれて、約 $50^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ 付近における質量減少が小さくなっていることが確認された。以上のことから、乾燥の進行に伴って ASR ゲル中の水分が逸散して、3.2 節で述べたような結合状態の変化をもたらしたことが推察された。

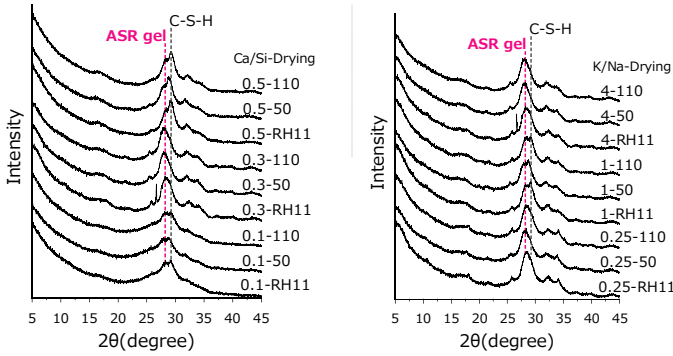
4. まとめ

本研究では、合成温度と乾燥条件が ASR 生成物に及ぼす影響に関して検討し、以下の知見を得た。

- (1) 合成温度の上昇に伴い ASR ゲルは形成されやすい傾向となった。一方で、乾燥条件の相違は ASR ゲルの生成量に顕著な変化をもたらさなかった。
- (2) 合成温度および乾燥条件が異なる場合、ASR ゲルの原子結合状態に僅かな変化が生じており、これは ASR ゲル中の水分量の影響によると推察された。

参考文献

- 1) 佐藤賢之介ほか：Ca/Si 比・K/Na 比および乾燥温度が ASR 生成物の形成に及ぼす影響，セメント・



(a) Ca/Si 比ごとの変化 (K/Na=4, 80°C 合成) (b) K/Na 比ごとの変化 ($\text{Ca/Si}=0.3$, 80°C 合成)

図 2 乾燥条件による XRD パターンの変化

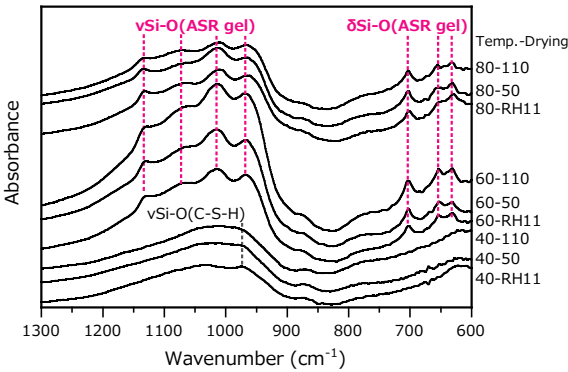
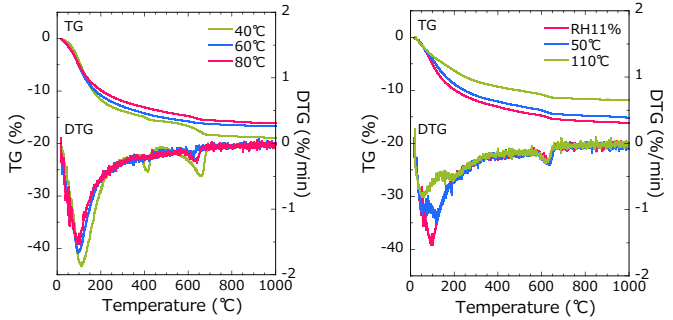


図 3 FT-IR スペクトル ($\text{Ca/Si}=0.3$, $\text{K/Na}=4$)

表 1 FT-IR スペクトルのピーク位置

合成温度	乾燥条件	Wavenumber (cm^{-1})					
		$\nu\text{Si-O}$			$\delta\text{Si-O}$		
80°C	RH11%	1131.05	1009.55	965.20	701.96	653.75	630.61
	50°C	1132.01	1011.48	964.23	701.96	655.68, 649.89	630.61
	110°C	1130.08	1010.52	961.34	701	646.04	628.68
60°C	RH11%	1127.19	1013.41	969.06	701.96	652.79	630.61
	50°C	1129.12	1014.37	966.16	701.96	651.82	630.61
	110°C	1127.19	1013.41	966.16	701.96	652.79	631.57



(a) 合成温度による変化 (RH11%乾燥) (b) 乾燥条件による変化 (80°C 合成)

図 4 TG-DTA 曲線 ($\text{Ca/Si}=0.3$, $\text{K/Na}=4$)

コンクリート論文集, Vol. 76, pp. 145-152 (2022)

- 2) Z. Shi et al. : Synthesis, characterization, and water uptake property of alkali-silica reaction products, Cement and Concrete Research, Vol. 121, pp. 58-71 (2019)