

アルカリシリカゲルの組成と膨張性

金沢大学大学院 寺島 努
 金沢大学工学部 710- 川村 満紀
 電気化学工業(株) 荒野 憲之

1. はじめに

アルカリシリカゲルの膨張性はその組成と関係があるという事は、多くの研究者によって報告されている。しかし実際には、アルカリシリカゲルの組成とコンクリートの膨張性との関係については不明な点が多い。本研究の目的は、モルタル中に生成されるアルカリシリカゲルの組成とモルタルの膨張量との関係、特にゲルの膨張性においてカルシウムの果たす役割を明らかにすることである。実験においてはモルタル内部へ供給されるカルシウムの量を調節するために、等価 Na_2O 量 0.85%の高アルカリセメントモルタル中の細孔溶液を想定して、0.6N NaOH溶液および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を飽和させた0.6N NaOH溶液にモルタル供試体を浸漬しながらモルタルの膨張量を測定した。本論文は、外部からのカルシウムの供給の有無によるモルタル中に生成されるアルカリシリカゲルの組成の相違とモルタルの膨張量との関係を検討したものである。

2. 実験概要

2-1 使用材料：本実験で使用した反応性骨材は2.5~0.2mm粒度範囲の焼成フリント(略号C.F.)である。非反応性骨材として豊浦標準砂を使用した。セメントは等価 Na_2O 量が0.67%の普通ポルトランドセメントである。

2-2 配合：配合はセメント：骨材：水=1:2.25:0.6(重量比)である。全骨材の10%をC.F.で置換した。

2-3 養生方法：20℃における0.6N NaOH溶液浸漬(略号N)、および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ で飽和された0.6N NaOH溶液(略号NC)である。溶液に浸漬する供試体は、あらかじめ、56日間、蒸留水中で養生したものである。

2-4 実験方法：①膨張試験 モルタル供試体(25.3×25.3×285.5mm)は打設後24時間で脱型し、上述の条件下でそれらの長さ変化を測定した。

②BSE(反射電子像)-EDS(エネルギー分散型X線マイクロアナライザー)の組み合わせによるゲルの分析 上述のモルタル供試体のうち各養生条件ごとに、溶液に浸漬後227日において3本中1本より分析用試料を作製した。分析用試料の材令は供試体の膨張量においてNおよびNC溶液中のモルタルの間で差があらわれ始めた時点とした。分析用に切断した試料片は真空乾燥炉で水分を取り除いた後、長さ変化測定方向に垂直に切断して樹脂を含浸させSiC紙の研磨材の平均径が5 μm のものを使用して仕上げの研磨を行った。試料の研磨面に金蒸着を施した後SEM観察およびBSE-EDS分析に供した。

3. 実験結果および考察

3-1 膨張試験：図1は、NおよびNC溶液中のモルタル供試体の膨張曲線を示したものである。NおよびNC溶液中のモルタルは浸漬後70日程度から大きな膨張を示し始め、浸漬後500日における膨張量はN溶液中のモルタルでは0.74%、NC溶液中のモルタルでは0.88%にも達している。もとのモルタル中のアルカリ量は少ないのでこのような大きな膨張量は溶液中のNaOHが供試体中に侵入し、活発な反応が進行したためと考えられる。またNC溶液中のモルタルはN溶液中のそれよりも大きな膨張を示した。

3-2 SEM像観察：NおよびNC溶液中のモルタル供試体内部のC.F.粒子には特徴的なひび割れが観察された。多数のC.F.粒子中には、それらのほぼ中央部に大きなひび割れ(幅10~20 μm)が発生しており、このひび割れに沿ってゲルが確認された。しかし、C.F.骨材粒子とセメントペースト界面およびその周辺にはゲルは見られなかった。このことから骨材-セメントペースト界面部分は、比較的低いアルカリ量のセメントを使用したため前養生期間(56日間)中にボラン反応が発生し、界面領域は比較的緻密になり、その後溶液に浸漬した際、元々C.F.粒子内部に存在する微細なひび割れを通してNaOHが侵入し、C.F.粒子内部で活発なASRが進行するとともにゲルが生成したと考えられる。

3-3 BSE-EDSの組み合わせによるゲルの分析結果：図2はBSE-EDSの組み合わせ分析により得られたN溶液およびNC溶液中のモルタルのC.F.粒子内部のゲルの組成の点分析結果である。すなわち骨材粒子ごとに、ゲルの組成の平均値を三角座標にプロットしたものである。EDS点分析を行った範囲は、一つの粒子中に生成され

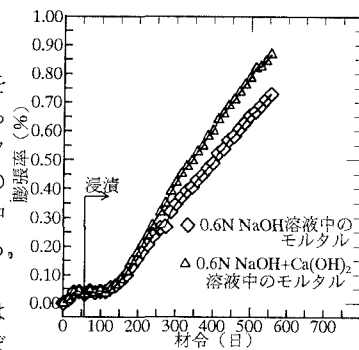


図1 モルタルの膨張曲線

たゲルの領域(約幅10~20 μm ×長さ150 μm)である。ゲルのCaO含有量はNおよびNC溶液中のモルタルともに10%前後であるが、($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$)含有量はNCよりもN溶液中のモルタルの方が多いことがわかる。このことからN溶液中のモルタル中に生成したゲルは($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$)含有量が高く粘性が低いために、膨張応力の緩和が大きくなり、その膨張量がNCのモルタルの膨張に比べて小さくなったものと考えられる。表1に粒子ごとにゲルの組成の平均値を示す。

点分析の結果、同一のC.F. 骨材粒子内部においても、ゲルの組成が広い範囲にわたって変動することがわかった。N溶液中のモルタルでは、同一C.F. 粒子内部に生成されるゲルの($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$)含有量の変動範囲は比較的小さいが、CaO含有量の変動範囲はかなり大きい。これは、まず高い($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$)含有量を持つアルカリシリカゲルがひび割れ内部に生成し、その後 Ca^{2+} イオンが侵入してきたためと考えられる。すなわち、写真1に示すように、 Ca^{2+} イオンはC.F. 粒子内にもともと存在する微細な、多数のひび割れを通して侵入するが、ゲル中の Ca^{2+} イオンの拡散速度が遅いので、生成されるゲルの位置によって同一粒子内のゲルの組成にばらつきが生じたと考えられる。 Ca^{2+} イオンの侵入が継続すると、アルカリシリカゲルは、C-S-H状のゲルになる可能性がある¹⁾。図2に示されるように、CaO含有量が20%以上の部分はすでにC-S-H状のゲルになっていると考えられる。

すなわち、 Ca^{2+} イオンはC.F. 粒子内にもともと存在する微細な、多数のひび割れを通して侵入するが、ゲル中の Ca^{2+} イオンの拡散速度が遅いので、生成されるゲルの位置によって同一粒子内のゲルの組成にばらつきが生じたと考えられる。 Ca^{2+} イオンの侵入が継続すると、アルカリシリカゲルは、C-S-H状のゲルになる可能性がある¹⁾。図2に示されるように、CaO含有量が20%以上の部分はすでにC-S-H状のゲルになっていると考えられる。

4. まとめ

1)NaOH溶液中のモルタルのC.F. 粒子内部に存在したゲルは粘性の低い($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$)の含有量の高いゲルが多い。そのためNC溶液中のものに比べて発生する膨張応力が小さくなったものと考えられる。

2)C.F. 粒子内部に存在する微細なひび割れ中で活発なASRが発生し、アルカリシリカゲルが生成して、その後 Ca^{2+} イオンが侵入してきたようである。

3)アルカリシリカゲル中への Ca^{2+} イオンの拡散が継続すると、将来ゲルがC-S-H状のゲルになる可能性がある。

【参考文献】

1)K. L. Scrivenar and P. J. M. Monteiro, J. Am. Ceram. Soc, 77[11]2849-56(1994)

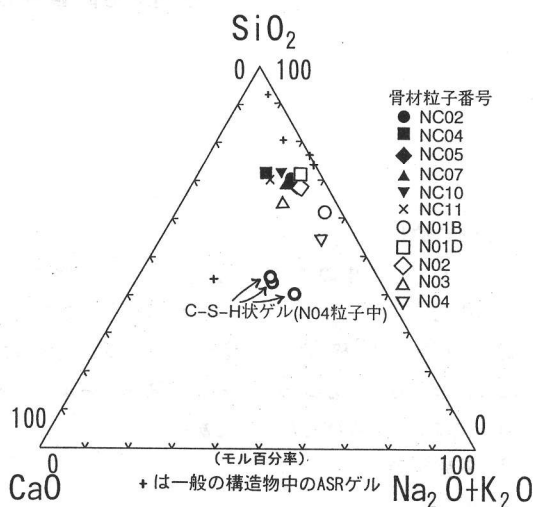


図2 C.F. 粒子中のゲルの組成

表1 C.F. 粒子中のゲルの組成 (モル百分率)

粒子番号	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
N01B	32.27(5.7)	1.57(0.5)	58.73(6.5)	1.60(0.2)	1.04(0.1)	4.69(1.0)	0.11(0.1)
N01D	22.60(3.3)	0.73(0.3)	69.13(4.3)	1.48(0.2)	1.05(0.3)	4.80(0.8)	0.20(0.1)
N02	23.67(7.0)	0.45(0.4)	66.02(6.9)	0.94(0.2)	1.30(0.2)	7.40(0.9)	0.23(0.1)
N03	21.84(4.8)	0.43(0.3)	62.63(6.9)	0.95(0.3)	1.21(0.2)	12.69(3.3)	0.24(0.2)
N04	35.13(12.1)	2.38(0.7)	51.41(19.6)	1.47(0.6)	0.79(0.3)	8.31(5.4)	0.51(0.4)
NC02	20.62(4.3)	0.54(0.7)	68.53(4.7)	1.15(0.2)	1.17(0.3)	7.39(1.7)	0.60(0.5)
NC04	13.99(3.3)	0.44(0.4)	70.22(4.3)	1.25(0.3)	1.29(0.2)	12.47(2.2)	0.35(0.1)
NC05	22.41(11.5)	0.40(0.6)	64.98(13.3)	1.18(0.5)	1.12(0.3)	7.84(2.6)	2.08(2.0)
NC07	20.95(2.8)	0.03(0.1)	67.05(4.0)	0.98(0.3)	1.03(0.3)	9.72(2.5)	0.24(0.1)
NC10	17.44(3.5)	0.46(0.5)	69.81(3.5)	1.47(0.3)	1.18(0.2)	9.25(2.4)	0.38(0.3)
NC11	16.34(3.4)	0.18(0.2)	68.36(4.8)	0.71(0.5)	0.93(0.3)	13.09(5.5)	0.39(0.6)

()内は標準偏差

粒子番号のNは0.6N NaOH溶液浸漬、NCは0.6N NaOH+Ca(OH)₂飽和溶液浸漬

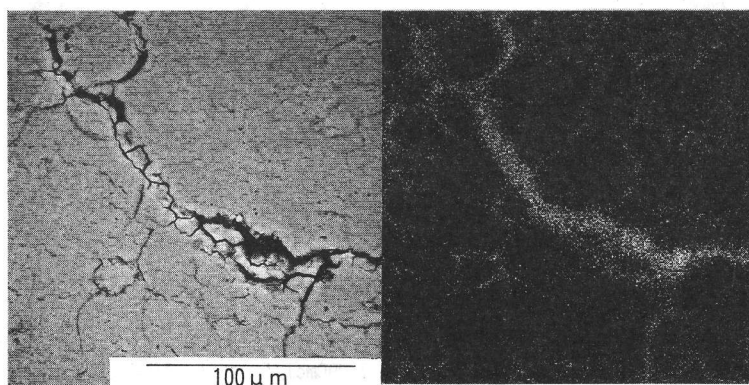


写真1 C.F. 粒子中のゲルのBSE像とそのCaの分布