

## 混和材の種類によるASR膨張抑制効果の相違

金沢大学大学院 学生会員 寺島 努  
電気化学工業(株) 正会員 荒野 憲之  
金沢大学工学部 フェロー 川村 満紀

### 1.はじめに

各種々の混和材によるアルカリシリカ反応(略号ASR)抑制効果はASRによるコンクリート構造物の劣化予防策の大きな柱の一つであるが、混和材がASR膨張を抑制するメカニズムについては、全ての混和材に対して適用できるような統一された説明が不可能であると考えられている。本研究は、シリカフューム(略記号S.F.)、フライアッシュ(略記号F.A.)を添加したモルタル中の反応性骨材粒子内部において生成されたゲルの組成、細孔溶液の分析およびモルタル中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の測定により混和材の種類によるASR膨張抑制メカニズムの相違について考察したものである。

### 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(略記号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 $\text{Na}_2\text{O}$ 量が1.12%の高アルカリポルトランドセメントである。

2-2 配合:セメント:骨材:水:=1:2:0.55(重量比)であり全骨材の30%をC.F.で置換した。S.F.およびF.A.添加モルタルにおいてはそれぞれ、セメント質量の10%および20%を混和材によって置換した。

2-3 養生方法:モルタル供試体はビニール袋中に密封した状態で38°Cの湿気槽内で養生した。

2-4 実験方法:(1)膨張試験:モルタル供試体(40×40×160mm)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。

(2)細孔溶液の分析:材令1, 3, 14, 28日において円柱モルタル供試体(φ40×100mm)より細孔溶液を抽出した。

(3)BSE(反射電子)-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:膨張測定用モルタル供試体の、膨張が停止した後、約50日(材令120日)(図-1)において分析用試料を作製した。モルタル試料片を真空乾燥炉で乾燥後(約7日)、ケロシンを用いて研磨を行った。モルタル試料の研磨面に存在するASRゲルに対してSEM像観察およびBSE-EDS分析を行った。

(4)示差熱分析(DSC)による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の定量:材令3, 14, 56, 120日においてモルタル試料片を粉碎して得られた粉末試料を用いてDSCによりモルタル中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を定量した。

### 3.実験結果

3-1 膨張試験:図-1はモルタルの膨張量の経時変化を示したものである。混和材無添加モルタルは、1日以後急速に膨張し、材令60日において膨張量は0.18%に達した後一定になっている。一方F.A.および、S.F.添加モルタルはほとんど膨張を示していない。

3-2 細孔溶液の組成:図-2は細孔溶液の $\text{OH}^-$ イオン濃度の経時変化を示したものである。混和材無添加モルタルでは、反応性骨材の有無に関係なく、3日までは0.5N以上の高い $\text{OH}^-$ イオン濃度に達している。その後C.F.を含有しないモルタルにおいては、高い $\text{OH}^-$ イオン濃度を保つが、C.F.含有モルタルでは材令とともに $\text{OH}^-$ イオン濃度は徐々に下がっている。F.A.添加モルタルにおいては、3日まで0.4N以上の高い $\text{OH}^-$ イオン濃度を示すが、

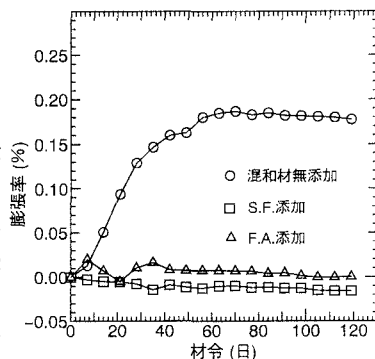


図-1 モルタルの膨張量経時変化

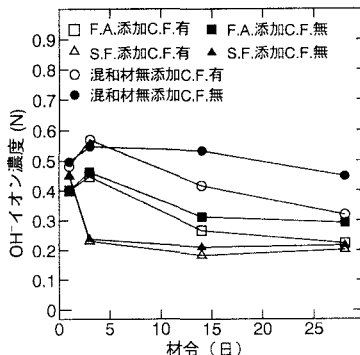


図-2  $\text{OH}^-$ イオン濃度経時変化

その後OH<sup>-</sup>イオン濃度は徐々に減少している。これらの結果よりF.A.添加モルタルおよび無添加モルタルのいずれにおいてもC.F.含有モルタルでは、ASRが発生していることがわかる。S.F.添加モルタルにおいては、3日までにOH<sup>-</sup>イオン濃度が急激に減少し、0.2N程度になっている。S.F.添加モルタルでは、C.F.有無によるOH<sup>-</sup>イオン濃度の差は非常に小さい。

3-3 BSE-EDSの組み合わせによるゲルの分析:写真-1はF.A.添加モルタル中のC.F.粒子内部のひび割れを含む部分のBSE像である。この写真より、ひび割れ内部にASRゲルが存在することがわかる。同様に混和材無添加モルタルにおいてもASRゲルが存在した。図-3はEDSによる点分析の結果をプロットしたものである。図-3より、F.A.添加モルタル中のC.F.粒子において観察されたASRゲルのCaO含有量は混和材無添加モルタル中のC.F.粒子中のASRゲルのよりも小さいことがわかる。一方、F.A.添加モルタル中のASRゲルの(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)/SiO<sub>2</sub>比はF.A.無添加モルタルのそれよりも大きい。表-1は点分析の結果を平均したものである。F.A.添加モルタル中のASRゲルのNa<sub>2</sub>O含有量はF.A.無添加モルタルのそれよりかなり大きい。

3-4 DSCによるCa(OH)<sub>2</sub>の定量:表-2中の数値はF.A.添加モルタルおよび混和材無添加モルタル中のCa(OH)<sub>2</sub>量を示す指標である。材令3日においては、両者の間にほとんど差は見られないが14日以後の材令では、F.A.のボゾラン反応によりモルタル中のCa(OH)<sub>2</sub>が明らかに減少している。

#### 4.考察

S.F.添加モルタルにおいては、C.F.粒子周辺および内部における綿密なSEM観察より、ASRゲルの生成が認められなかった。この事および細孔溶液の分析結果(図-2)から材令3日までにOH<sup>-</sup>イオン濃度が急激に低下しASRが発生しなかったと考えられる。F.A.添加モルタルおよび混和材無添加モルタルにおいてはSEM像観察および細孔溶液の分析結果から考えて両者においてASRが発生していることが確認されたが、F.A.添加モルタルは膨張は示さなかった。F.A.添加モルタル、および混和材無添加モルタルともに、高いOH<sup>-</sup>イオン濃度を持つ細孔溶液がC.F.粒子内部に侵入し、C.F.粒子中にASRゲルが生成される。その後F.A.添加モルタルにおいてはF.A.のボゾラン反応によりCa(OH)<sub>2</sub>が消費されるためC.F.粒子周辺のセメントペーストからASRゲルに供給されるCa<sup>2+</sup>イオン量が減少し、CaO含有量の少ない粘性の低いゲルとなり、ゲルの膨張によって生じる応力が緩和されたためほとんど膨張が生じなかったと考えられる。また、F.A.添加モルタル中で生成されるゲルのNa<sub>2</sub>O含有量は混和材無添加モルタル中のそれよりもかなり大きいこともゲルの膨張性に関係している可能性がある。

#### 5.まとめ

(1)S.F.添加モルタルにおいてはASR膨張が生じなかったのは細孔溶液中のOH<sup>-</sup>イオン濃度が大きく低下したためである。(2)F.A.添加モルタルにおいてはASRゲルが生成されているが、モルタル中のCa(OH)<sub>2</sub>量の減少により、そのゲルは非膨張性のものであったと考えられる。

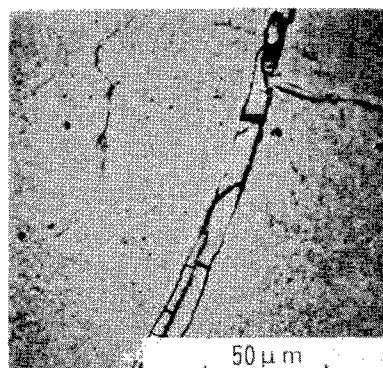


写真-1 F.A.添加モルタルのC.F.粒子内部のBSE像

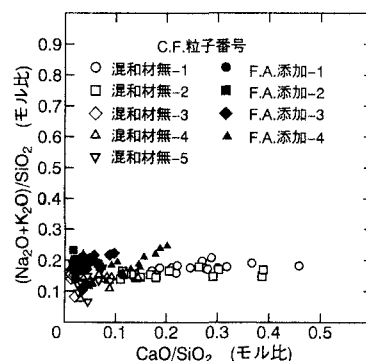


図-3 C.F.粒子中のゲルの組成

表-1 ゲルの組成(平均値)

|                                | 混和材<br>無添加 | F.A.<br>添加 |
|--------------------------------|------------|------------|
| Na <sub>2</sub> O              | 2.9        | 6.4        |
| MgO                            | 0.9        | 0.7        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.5        | 0.8        |
| SiO <sub>2</sub>               | 78         | 79         |
| SO <sub>3</sub>                | 0.3        | 0.2        |
| K <sub>2</sub> O               | 8.6        | 8.2        |
| CaO                            | 8.6        | 4.1        |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.3        | 0.4        |

単位はモル%

表-2 モルタル中のCa(OH)<sub>2</sub>量経時変化

| 試料         | 材令   |      |      |      |
|------------|------|------|------|------|
|            | 3日   | 14日  | 56日  | 120日 |
| 混和材無添加モルタル | 35.5 | 39.6 | 43.3 | 47.7 |
| F.A.添加モルタル | 34.6 | 25.4 | 22.0 | 27.0 |

単位はJ/g