

ASR膨張における水酸化カルシウムの役割

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

1. はじめに

アルカリシリカ反応によって生成されるゲルのカルシウム成分のその膨張性におよぼす影響は、多くの研究者により報告されているが、水酸化カルシウムのASR反応進行におよぼす影響や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。

本研究は、モルタル中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量を減少させるためにシリカフュームおよびフライアッシュを添加した反応性骨材粒子を含むモルタルを作製し、供試体を 20°C で 0.6N NaOH 溶液および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和 NaOH 溶液に浸漬した後、モルタル供試体の研磨面において SEM-EDS 分析を行い、ASR膨張における水酸化カルシウムの役割について考察したものである。

2. 実験概要

(1) 使用材料：反応性骨材として焼成フリント、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。鉱物混和材としてシリカフュームおよびフライアッシュを使用した。

(2) 配合：モルタルの配合は、セメント：骨材：水 = $1 : 2.25 : 0.6$ であり、全骨材の 10% を反応性骨材で置換した。シリカフュームおよびフライアッシュの置換率は、各々 10% および 20% である。

(3) 養生方法：モルタル供試体は、あらかじめ 56 日間蒸留水中で養生した後、 20°C の 0.6N NaOH 溶液および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和 NaOH 溶液に浸漬した。

(4) 実験方法

①膨張試験：モルタル供試体は、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。

②SEM-EDS 分析：所定の材齢における膨張測定用モルタル供試体試料 3 本中 1 本より観察試料を作製した。切断した試料片は真空乾燥炉で水分を除去した後、長さ変化測定方向に垂直に切断し、灯油を潤滑剤として研磨を行った。試料の研磨面に対して、SEM 観察および EDS (エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー) 分析を行った。

3. 実験結果

(1) 膨張試験結果

図 1 に鉱物混和材無添加、およびシリカフュームまたはフライアッシュを添加したモルタル供試体の膨張量曲線を示す。混和材無添加供試体が、本条件下で大きな膨張を示すのに対し、シリカフューム、フライアッシュ添加供試体は、いずれも膨張が抑制されているのが確認された。また、 NaOH 溶液、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和 NaOH 溶液浸漬の両条件での相違は認められなかった。

(2) SEM-EDS 分析結果

混和材無添加およびシリカフューム、フライアッシュ添加モルタル供試体の研磨面の SEM 観察結果を図 2、

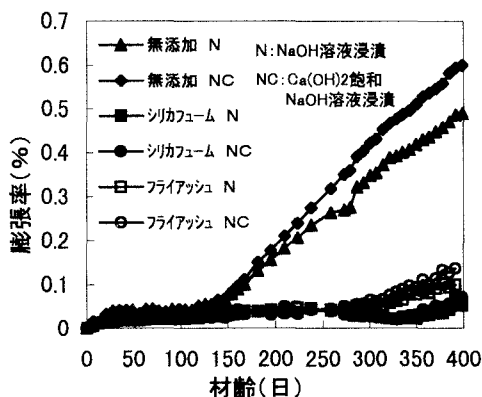


図 1 モルタルの膨張曲線

3に示す。図2に示すように、混和材無添加モルタルでは、骨材粒子中に幅広いひび割れおよびアルカリシリカゲルが認められた。一方、図3に示すように、シリカフューム、フライアッシュ添加モルタルでは、無添加供試体では認められなかったフレーク状の物質が骨材表面に数多く存在することを確認した。しかし、無添加供試体で確認されたような、反応性骨材粒子内部のひび割れに沿ったアルカリシリカゲルの生成は認められなかった。ゲルが存在しないのは、NaOH 溶液、Ca(OH)₂ 飽和 NaOH 溶液浸漬条件に依らず、いずれの試料においても同様であった。

フレーク状の物質を同定するために行った EDS 分析（点分析）による成分分析結果を表1に示した。表1の結果より、このフレークはナトリウムから成ることがわかり、NaOH が分析試料調整時の乾燥過程で析出したものと考えた。すなわち、本実験のように外部より NaOH が供給されるケースでは、細孔溶液が骨材粒子内部に十分に浸透し、0.6N NaOH 溶液が骨材内部にも供給される結果、乾燥時に析出し、フレーク状の物質として多数観察されるものと推定される。

表1 フレークの EDS 分析結果

	成分量(%)
Na2O	86.0
Al2O3	1.28
SiO2	11.1
S03	0.98
K2O	0.16
CaO	0.36
Fe2O3	0.06

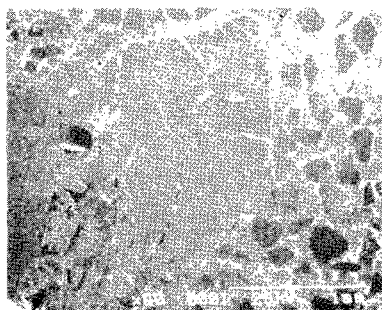


図2 混和材無添加モルタルの研磨面
SEM 観察結果(材齢 182 日)

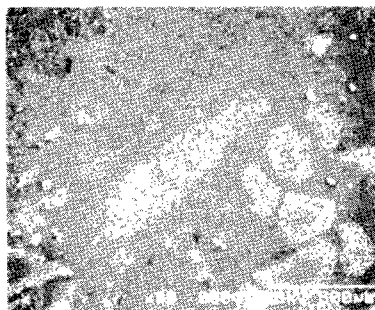


図3 混和材添加モルタルの研磨面
SEM 観察結果(材齢 154 日)

4. 考察

モルタル中の水酸化カルシウムは、徐々に Ca²⁺イオンとしてアルカリシリカゲル中へ拡散が継続すると、剛性の大きなゲルとなり膨張応力を増大させる作用を有すると考えられるが、本実験のように外部から NaOH が供給される条件下では、骨材粒子周辺の Ca(OH)₂ 量が少ないと考えられる混和材添加モルタルでは骨材粒子からのシリカ成分の溶出が進むため、骨材粒子は多孔質となり多量の NaOH 溶液が粒子内部に侵入したと推察される。すなわち、シリカフュームやフライアッシュを添加した供試体では、骨材粒子内部に多量の NaOH の存在が示唆され、アルカリシリカ反応は充分進行する条件下にあるにもかかわらず、反応性骨材・セメントペースト界面の Ca(OH)₂ 量が減少しているために、粒子内部に膨張性の A S R ゲルが生成されなかったと思われる。

5. まとめ

- 1) 0.6N NaOH 溶液および Ca(OH)₂ 飽和 NaOH 溶液に浸漬したシリカフュームおよびフライアッシュ添加供試体では、反応性骨材粒子研磨面に NaOH の析出を示すフレーク状の物質が観察され、充分な量の細孔溶液が骨材粒子内部に供給されていることを確認した。
- 2) シリカフュームやフライアッシュを添加した供試体では、膨張抑制効果が顕著であり、アルカリシリカ反応が膨張性のゲルの生成なしで発生しているものと推察した。
- 3) 外部から NaOH が供給される場合には、水酸化カルシウムは骨材粒子の周りを取り囲み、骨材粒子からのシリカ成分の拡散を妨げる役割を有するものと推定される。