

論文 アルカリシリカ反応におけるカルシウムの役割

荒野憲之^{*1}・川村満紀^{*2}・寺島努^{*3}

要旨：外部からのアルカリおよび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 ASR ゲルの組成の違いを BSE-EDS 分析により明らかにし，カルシウムの ASR 進行におよぼす影響や膨張性との関係を検討した。Ca(OH)₂ 量を減少させるためにシリカフュームやフライアッシュを添加したモルタルでは，NaOH 溶液がモルタル内部へ充分浸透しても膨張性の ASR ゲルが生成し難いことがわかり，膨張性のゲルの生成には Ca(OH)₂ の存在が必要条件となると推察した。また，ゲル中のアルカリ量の増加はモルタルの膨張量を減少させるのに対し，カルシウム量の膨張量に及ぼす影響は顕著ではないことがわかった。

キーワード：アルカリシリカ反応，ASR ゲル，カルシウム，膨張，モルタル

1. はじめに

アルカリシリカ反応 (ASR) により生成した ASR ゲルの組成が、コンクリート構造物の膨張に大きな影響を与えることは、従来から多くの研究者により報告されている。Idorn¹⁾ は、劣化したコンクリート中の ASR ゲルの組成分析結果から、CaO 量の異なる 3 種のゲルに分類されることを報告し、カルシウム成分の膨張への影響を示唆しているが、カルシウムの ASR 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。

また、カルシウムの作用として、モルタル中の Ca(OH)₂ が徐々に Ca²⁺イオンとして ASR ゲル中へ拡散し、ゲルの CaO 量が膨張応力に影響を及ぼす²⁾ 作用と、Ca(OH)₂ が反応性骨材粒子とセメントペーストの界面に骨材を囲むように存在し、骨材粒子からのシリカの溶出を阻害し骨材粒子内部に膨張性の ASR ゲルが生成する^{3) 4)} 作用の二つの仮説が提案されているが、未だ実験的には証明されていない。

本研究は、ASR ゲルの組成とモルタルの膨張性との関係を調べることを目的として、モルタル中の Ca(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、モルタル供試体を 0.6N NaOH 溶液および Ca(OH)₂ 飽和 0.6N 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 観察および BSE-EDS 分析を行い、ASR 膨張における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

使用材料およびモルタルの配合

使用した反応性骨材は、粒径範囲が 0.6～2.5mm の焼成フリント (略号 C.F.) である。焼成フリントは、比重が 2.12 で、ほとんどクリストパライトより成る標準的な反応性骨材である。化学法 (ASTM C-289) によるアルカリ反応性は、Rc で 70mmol/l および Sc で 1063mmol/l である。また、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 Na₂O 量が 0.67% の普通ポルトランドセメントを使用した。使用したセメントの化学組成を表-1 に示す。

モルタルの配合は、セメント:骨材:水=1:2.25:0.6 (質量比) である。骨材は、全骨材

^{*1} 電気化学工業(株) 青海工場, 金沢大学大学院 自然科学研究科, 工修 (正会員)

^{*2} 金沢大学教授 工学部土木建設工学科, 工博 (正会員)

^{*3} 金沢大学大学院 工学研究科

表-1 セメントの化学組成 (%)

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig.loss
63.6	22.0	5.2	2.7	1.9	1.5	0.40	0.41	1.3

量の 10% (質量比) を C.F. 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、各々全セメント質量の 10% および 20% (質量比) である。

2.2 実験方法

モルタル供試体は、25.3×25.3×285.5mm の寸法の供試体を用い、あらかじめ 56 日間蒸留水中で養生した後、20℃ および 38℃ の 0.6N NaOH 溶液および Ca(OH)₂ 飽和 0.6N NaOH 溶液に浸漬した。モルタル供試体の膨張量は、脱型時 (打設後 24 時間) の長さを基準として、前述の条件下でそれらの長さ変化を測定した。

分析に用いた試料は、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 本より作製した。分析用に切断した試料片は、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、ケロシンを潤滑剤として用いて研磨を行った。試料の研磨面に対して、走査型電子顕微鏡およびエネルギー分散型 X 線分析装置により、SEM 観察および BSE (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) 分析を行った。EDS 分析では、Na, K, Ca, Si, Mg, Al, Fe の元素につき面分析および点分析を行った。

3. 結果および考察

図-1 に 20℃ における浸漬条件下での鉱物混和材無添加、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は、いずれの浸漬溶液中においても浸漬約 80 日後より急激な膨張を示し、その後材齢約 135 日以降において、Ca(OH)₂ 飽和 NaOH 溶液浸漬条件下の方が NaOH 溶液浸漬条件下よりも膨張量は大きくなる傾向を示した。それに対し、シリカフューム、フライアッシュ添加供試体は、いずれの条件下においても膨張が抑制されているのが確認された。

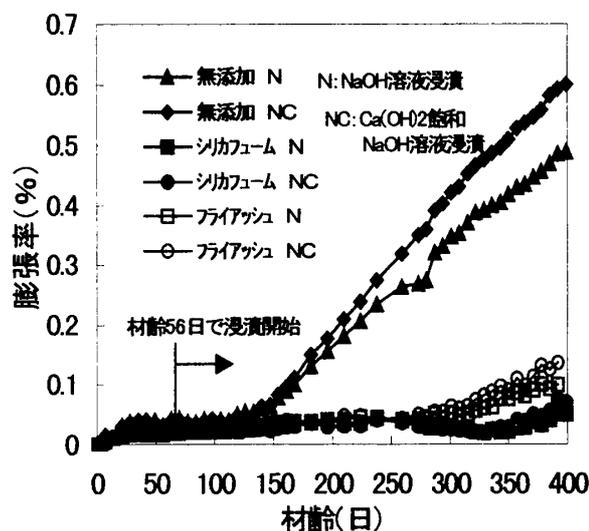


図-1 20℃ 0.6N NaOH 溶液および Ca(OH)₂ 飽和 NaOH 溶液浸漬モルタルの膨張曲線

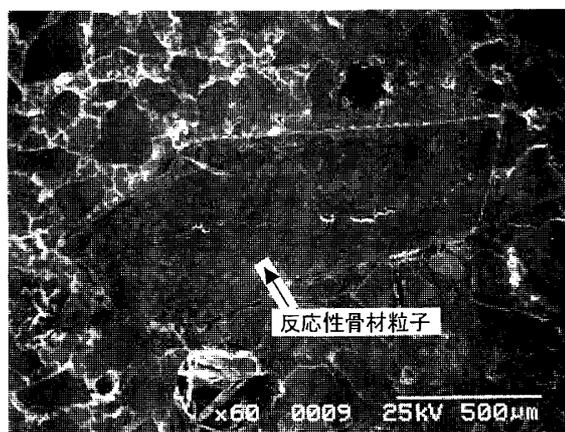


図-2 20℃ NaOH 溶液浸漬モルタルの SEM 像 (鉱物混和材無添加モルタル)

ーム、フライアッシュ添加供試体は、いずれの条件下においても膨張が抑制されているのが確認された。

20℃ における溶液浸漬条件下での鉱物混和材無添加モルタル (膨張量 0.2% を示した浸漬後材齢 182 日の供試体) の研磨面に対して行った

SEM および BSE 観察結果を図-2, 3 に示す。鉱物混和材無添加モルタルでは反応性骨材粒子内部に幅広いひび割れが認められ、同部位の BSE 像 (図-3) より、ひび割れ内には ASR ゲルが生成しているのが確認された。これは、反応性骨材粒子内部に元々存在する微細なひび割れを通して NaOH が侵入し、粒子内部で ASR が進行しゲルが生成し、その膨張応力でひび割れ幅を拡大させたものと考えられる。同ゲルを EDS 分析の結果、Si, Na, K および Ca 成分が検出され、非反応部分に比べ Si 成分が少なく相当量の Ca 成分が存在することがわかり、骨材粒子内部にカルシウムを含む ASR ゲルが生成していることが明確となった。また、非反応性骨材にはひび割れやゲルの存在は認められなかった。

図-4, 5 に無添加モルタルと同じ条件下の供試体につき行ったシリカフューム、フライアッシュ添加モルタル供試体の SEM 観察結果を示す。研磨面の SEM 観察結果より、シリカフューム、フライアッシュ添加モルタルでは、無添加モルタルでは認められなかった白色に見える物質が骨材表面に数多く存在することを確認し、同部位の拡大像 (図-6 BSE 像) より、白色部分はフレーク状の物質であることを確認した。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 ASR 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 溶液浸漬条件下の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、フライアッシュ添加供試体で観察される比較的大きなフレークにつき BSE-EDS 分析 (点分析) を行った。EDS 点分析は、研磨面に現れたフレーク状物質を含む数 μm の範囲を 4 箇所選び行った。BSE 像および成分分析の結果を図-6, 表-2 に示す。分析結果より Na₂O および SiO₂ 成分が検出されたが、SiO₂ 量が分析部位により大きく変動していることから、SiO₂ 成

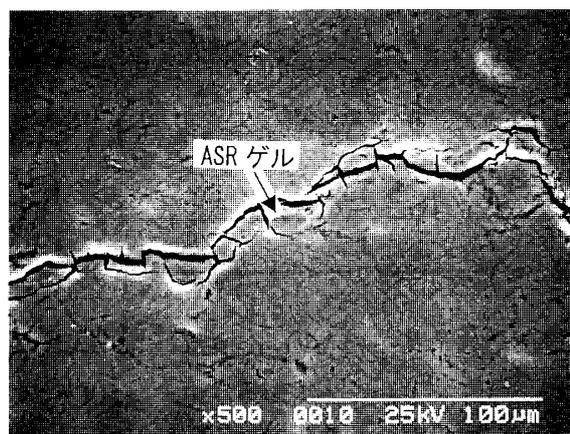


図-3 20℃ NaOH 溶液浸漬モルタル中の反応性骨材粒子内部 BSE 像 (鉱物混和材無添加モルタル)

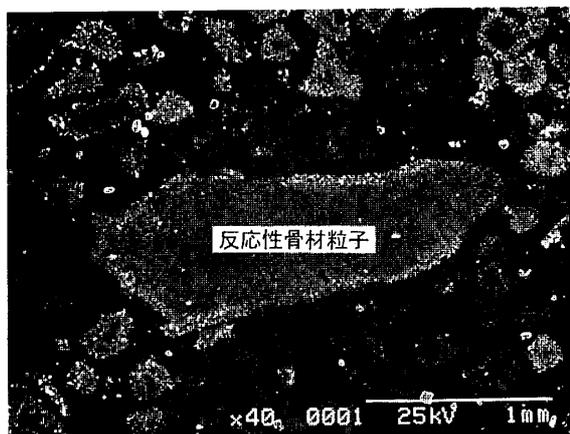


図-4 シリカフューム 10% 添加モルタルの SEM 像

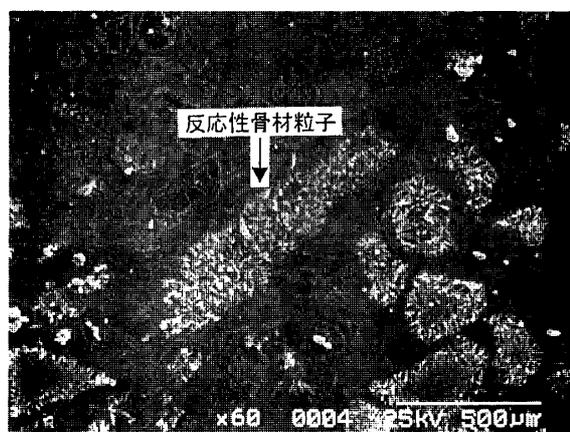


図-5 フライアッシュ 20% 添加モルタルの SEM 像

表-2 フレークのEDS分析結果 (%)

フレーク No	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
1	72.1	25.1	1.2	1.0	0.4	0.1	0.1
2	91.8	4.7	1.5	1.4	0.4	0.1	0.1
3	80.6	16.6	1.3	0.8	0.4	0.2	0.1
4	85.6	12.1	1.1	0.7	0.3	0.1	0.0

分は反応性骨材中の SiO₂ を検出しているものと考えられ、フレーク状物質はナトリウム成分のみから成るものと判断でき、NaOH の析出したものと推察される。

本研究のように外部より無制限に NaOH が供給されるケースでは、細孔溶液が骨材粒子内部に浸透し、骨材粒子からのシリカ成分の拡散が促進され、骨材がより多孔質となり NaOH 溶液が骨材内部にも十分に供給される結果、NaOH が試料調整時の乾燥により析出し、フレーク状の物質として骨材研磨面に多数観察されたものと考えられる。

モルタル中の Ca(OH)₂ は、徐々に Ca²⁺イオンとして ASR 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ことが報告されているが²⁾、本研究のように外部から NaOH が供給される条件下では、シリカフュームやフライアッシュを添加した供試体における骨材粒子内部の多量の NaOH の存在によって示唆されるように、ASR が充分進行する条件下にあるにもかかわらず、ポゾラン反応により反応性骨材・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、骨材粒子内部からセメントペーストへのシリカの溶出が阻害されず進行し、反応性骨材粒子内部では膨張性のゲルが生成されなかったものと思われる。

従って、Chatteji ら³⁾ や Diamond⁴⁾ が報告しているように、コンクリート中で反応性骨材とセメントペーストの界面に骨材粒子を囲むように Ca(OH)₂ が存在し、骨材粒子からのシリカの溶解を阻害し膨張を引き起こすという考えと同

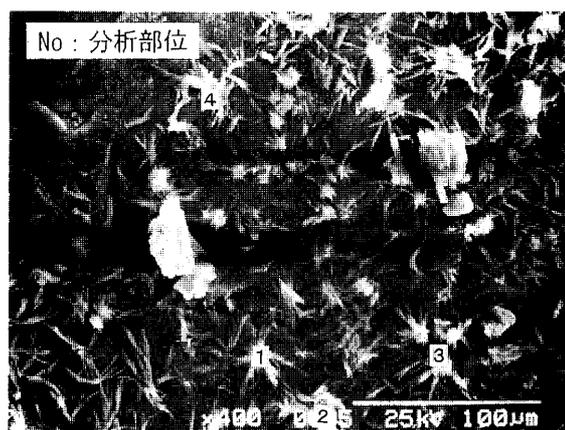


図-6 フライアッシュ 20%添加モルタル中の反応性骨材粒子内部 BSE 像

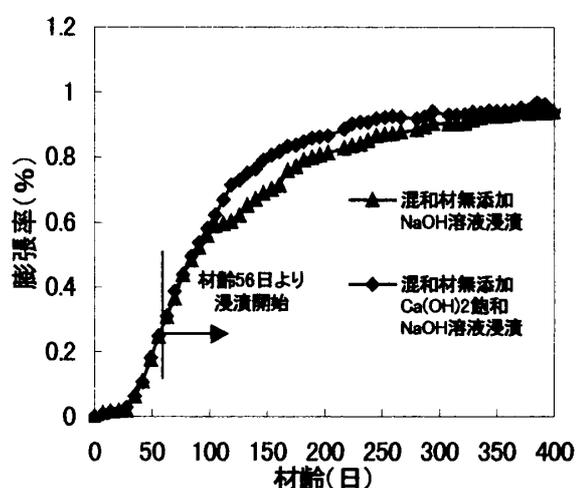


図-7 38°C 0.6N NaOH 溶液および Ca(OH)₂ 飽和 NaOH 溶液浸漬モルタルの膨張曲線

様に、本研究の混和材無添加モルタルで認められるような膨張性の ASR ゲルの生成には、Ca(OH)₂ の存在が必要条件となるものと考えられる。

図-7 に 38°C での NaOH 溶液浸漬および

Ca(OH)₂ 飽和 NaOH 溶液浸漬の両条件下における鉱物混和材無添加モルタルの膨張量曲線を示す。両浸漬条件下では共に、浸漬前はほとんど膨張が認められないのに対し、浸漬開始直後より急な膨張の発生が見られた。その後、浸漬約 60 日で膨張量の伸びが減少するが、両浸漬条件下での伸びの傾向が僅かに相違するだけで、Ca(OH)₂ の存在が膨張量に与える影響はほとんど認められない。

図-8, 9, 10, 11 は、混和材無添加モルタルで確認された骨材粒子内部の ASR ゲル組成を EDS 点分析により算出し、SiO₂-CaO-(Na₂O+K₂O) 3 成分系の相図にプロットしたものである。測定試料は、NaOH 溶液および Ca(OH)₂ 飽和 NaOH 溶液の浸漬温度と材齢の組合せとして、(20℃, 182 日), (38℃, 21 日) および (38℃, 63 日) の供試体を用いた。

20℃浸漬材齢 182 日試料の結果から (図-8), NaOH 溶液浸漬の場合の方が測定粒子毎にアルカリ量の変動が大きく、Ca(OH)₂ 飽和 NaOH 溶液浸漬ではカルシウム量がやや多いゲルが存在することが認められた。モルタルの膨張量が NaOH 溶液浸漬の場合の方が小さいのは (図-1), アルカリ量の多いゲルがより多量に生成していることから、粘性の低いゲルが増加してモルタル中で膨張応力が緩和されたためと考えられる。

38℃の浸漬材齢 21 日および 63 日の試料の分析結果から (図-9, 10), NaOH 溶液浸漬と Ca(OH)₂ 飽和 NaOH 溶液浸漬の条件共に、材齢 21 日と 63 日のゲル組成はほぼ同じ範囲内にあることがわかった。NaOH 溶液浸漬と Ca(OH)₂ 飽和 NaOH 溶液浸漬条件で ASR ゲルの組成に相違が認められない。その結果、NaOH 溶液中における Ca(OH)₂ の有無は、38℃のモルタル膨張性にほとんど影響を及ぼさなかったものと推察される。また、材齢 21 日と 63 日とでゲル組成に変化がないことから、38℃では反応の早期の段階で、Na⁺や Ca²⁺イオンの拡散なしに吸水膨張が活発に起こったものと考えられる。

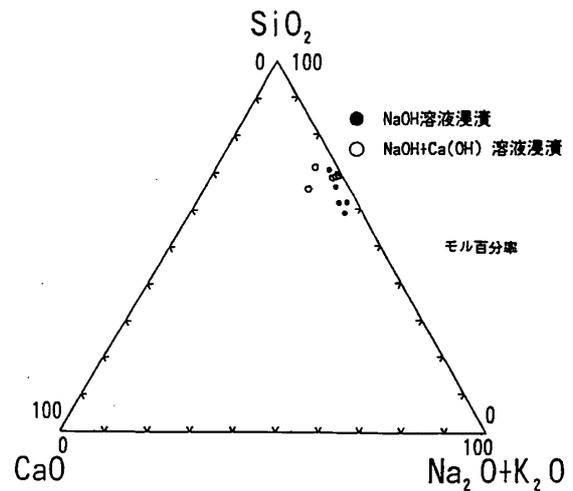


図-8 アルカリシリカゲルの組成
(20℃ 浸漬 182 日後)

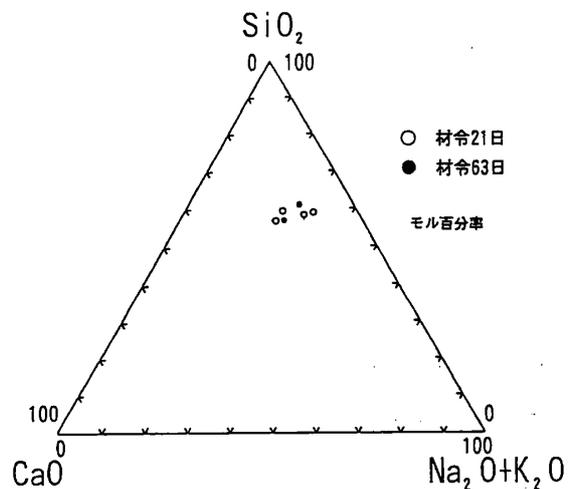


図-9 アルカリシリカゲルの組成
(38℃ 0.6N NaOH 溶液浸漬)

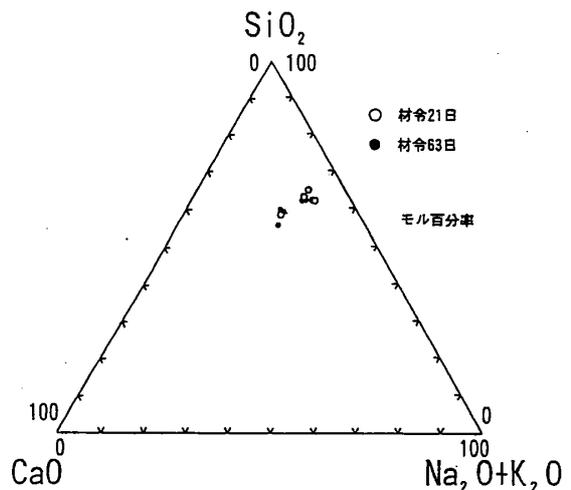


図-10 アルカリシリカゲルの組成
(38℃ Ca(OH)₂ 飽和 NaOH 溶液浸漬)

同程度の膨張量 (0.2%) を示す 20℃浸漬材齢 182 日試料および 38℃浸漬材齢 21 日試料のゲルの組成の比較により、温度の相違によりカルシウム量の異なる ASR ゲルが生成されることがわかった (図-11)。20℃ではゲル生成がゆっくり起こり、そのゲルの膨張が長期に渡り継続する特徴を有する。従って、ゲル中のカルシウム量とモルタルの膨張量に明確な関係は認められない。

以上より、外部からアルカリが供給される場合には、ASR ゲル中のアルカリ量の増加はモルタルの膨張量を減少させるのに対し、ゲル中のカルシウム量はモルタル膨張量に顕著な影響を及ぼさないことがわかった。

ASR 膨張におけるカルシウムの役割は、外部から無限に NaOH が供給される場合には、カルシウムが Ca^{2+} イオンとしてゲル中へ拡散しゲルの CaO 量が膨張応力に影響を及ぼす効果は小さく、カルシウムが $\text{Ca}(\text{OH})_2$ として反応性骨材粒子とセメントペーストの界面に存在し、骨材粒子からのシリカの溶出を阻害し膨張性の ASR ゲルを生成させる作用の大きなことが本実験結果から推察される。

4. まとめ

本研究にて、外部からのアルカリおよびカルシウム供給の有無による生成 ASR ゲルの組成の違いから、ASR におけるカルシウムの役割を考察した。得られた主な結果を以下にまとめた。

- 1) モルタル中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量を減少させたシリカフェームおよびフライアッシュ添加供試体は、外部から NaOH 溶液がモルタル内部へ充分浸透しても、膨張性の ASR ゲルが生成し難いことがわかり、膨張性のゲルの生成には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の存在が必要であることを確認した。
- 2) 外部からアルカリが供給される場合には、ASR ゲル中のアルカリ量の増加はモルタルの膨張量を減少させるのに対し、ゲル中のカルシウム量の膨張量に及ぼす影響は顕著ではない。

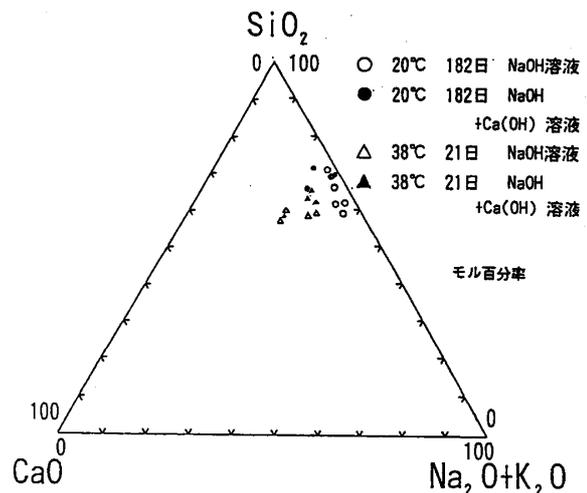


図-11 浸漬条件の ASR ゲル組成に及ぼす影響

参考文献

- 1) Idorn, G. M. : Studies of Disintegrating Concrete-Part 1, Progress Report N2, Danish Nat. Inst. Of Build. Res. And Acad. Of Tech. Sci. Committee on Alkali Reactions in Concrete, Copenhagen, pp.77, 1961
- 2) Thomas, M. D. A., Nixon, P. J. and Petifer, K. : The Effect of Pulverized Fuel Ash with a High Total Alkali Content on Alkali Silica Reaction in Concrete Containing Natural U. K. Aggregate, Proc. of the 2nd CANMET/ACI Int. Conf. On Durability of Concrete, Vol. 2 A.C.I., pp.919-940, 1991
- 3) Chatterji, S., Thawlow, N., Jensen, A. D. and Christensen, P. : Mechanisms of Accelerating Effects of NaCl and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on Alkali-Silica Reaction, Proc. of the 7th Int. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Ottawa, 1986
- 4) Diamond, S. : ASR-Another Look at Mechanisms, Proc. of the 8th Int. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Kyoto, pp.83-94, 1989