

論文

[1154] NaCl 溶液に浸漬した反応性骨材含有モルタルの膨張機構

竹内 勝信\*1 川村 満紀\*2 杉山 彰徳\*3

1. まえがき

NaCl溶液中で反応性骨材含有モルタルの膨張は活発に進行する。しかし、NaCl溶液中に浸漬したオパール含有モルタルの細孔溶液中のOH<sup>-</sup>イオン濃度は浸漬後時間と共に急速に低下するので<sup>1)</sup>、NaCl溶液中で反応性骨材含有モルタルの膨張が助長されるという現象を、アルカリシリカ反応がモルタル中の細孔溶液のOH<sup>-</sup>イオン濃度に依存するという確立された概念<sup>2)</sup>によって理解することは困難である。また、オパール含有モルタルをNaCl溶液に浸漬するとその内部でOH<sup>-</sup>イオンを放出するような化学反応が生じているようである<sup>1)</sup>。一方、NaCl溶液中に長期間浸漬したオパール含有モルタル中に多量の塩化物含有エトリンジャイトおよびフリーデル氏塩が存在するが、この事がNaCl溶液中におけるモルタルの膨張と関係があるか否かは不明である<sup>3)</sup>。これらの事実は、アルカリ反応性成分およびアルカリシリカ反応生成物を含有するモルタルに外部からNaClが侵入するとき、モルタル中のセメントペースト相の組織または反応性骨材粒子内部で生じているアルカリシリカ反応のいずれかまたは両者において、変化が生じていることを示唆している。

エトリンジャイトの生成とNaCl溶液中におけるモルタルの膨張との関係については、石膏を含まないクリンカーのみからなるセメントを使用して作製された反応性骨材含有モルタルのNaCl溶液中における膨張挙動よりある程度明らかになる可能性がある。本論文は、NaCl溶液中における普通ポルトランドセメントおよびクリンカーを使用した反応性骨材含有モルタルの膨張挙動の相違を明らかにするとともに、NaClの侵入による細孔溶液の組成およびセメントペースト相の固体組織の時間に伴う変化を実験的に追跡することによって、NaCl溶液中における反応性骨材含有モルタルの膨張機構について考察したものである。

2. 実験概要

2. 1 使用材料

本実験において使用した反応性骨材および非反応性骨材は、ほとんどがクリストバライトより成る焼成フリント(C.F.)<sup>4)</sup>および標準砂である。本反応性骨材の粒径範囲は0.6~2.5mmである。使用した高アルカリセメント、低アルカリセメントおよびクリンカーの化学組成は、表-1に示す通りである。

2. 2 モルタルの配合

膨張試験用のポルトランドセメントモルタルの配合割合は、(標準砂+C.F.) / セメント = 0.75、水 / セメント = 0.4、C.F. / (標準砂+C.F.) = 0.26であり、モルタルのアルカリ / C.F. 比 (質量比) を変化させるために、アルカリ / C.F. = 0.05以下においては高アルカリ

表-1 セメントおよびクリンカーの化学組成

	高アルカリ セメント %	低アルカリ セメント %	クリンカー %
Igloss	0.7	1.3	0.1
Insol	0.1	0.2	0.0
SiO <sub>2</sub>	21.1	21.9	22.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.9	5.5	5.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.1	2.9	3.0
CaO	65.1	63.1	65.4
MgO	1.4	1.7	1.6
SO <sub>3</sub>	2.0	2.3	0.2
Na <sub>2</sub> O	0.50	0.29	0.34
K <sub>2</sub> O	0.72	0.29	0.50
TiO <sub>2</sub>	0.28	0.35	0.32
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10	0.05	0.14
MnO	0.05	0.17	0.10

\*1 真柄建設(株)土木本部技術課係長、金沢大学大学院自然科学研究科 (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 工学研究科土木建設工学専攻

セメント（等価 $\text{Na}_2\text{O}$ 量:0.97%）および低アルカリセメント（等価 $\text{Na}_2\text{O}$ 量:0.48%）の混合割合を変化させた\*。また、アルカリ/C.F.=0.06以上の範囲においては、高アルカリセメントモルタルに $\text{NaOH}$ を添加することによって所定のアルカリ/C.F.比を持つモルタルを作製した。アルカリ/C.F.=0.04以上のクリンカーモルタルにおいては、 $\text{NaOH}$ を添加することによってポルトランドセメントモルタルと同じアルカリ/C.F.比を持つクリンカーモルタルを作製した。

### 2.3 膨張試験

モルタル供試体（ $25.3 \times 25.3 \times 285.5\text{mm}$ ）は、28日間  $38^\circ\text{C}$ の湿気槽において養生した後、 $38^\circ\text{C}$ の1N  $\text{NaCl}$ および1N  $\text{NaOH}$ 溶液中に浸漬し、それらの時間に伴う長さ変化を測定した。また、脱型後 $38^\circ\text{C}$ の湿気槽にて養生を継続しながら膨張量を測定する一連のモルタル供試体も作製した。

### 2.4 細孔溶液の抽出

アルカリ/C.F.=0.05のポルトランドセメントおよびクリンカーモルタル、またこの配合のモルタルに相当する反応性骨材を含有しない標準砂モルタルによって円柱供試体（直径:4cm×高さ:10cm）を作製し、それらを膨張試験用供試体と同様に28日間  $38^\circ\text{C}$ の湿気槽中で開放状態で養生した後、1N $\text{NaCl}$ 溶液中に所定の期間浸漬したものより、高圧装置を用いて細孔溶液を抽出した。

### 2.5 示差熱分析（DTA）およびX線回折分析

膨張用供試体の表面から5mm深さの部分より切り出したモルタル片を粉砕してアセトン乾燥したものを、示差熱分析およびX線回折分析に供した。DTAの測定条件は、加熱速度： $10^\circ\text{K}/\text{分}$ 、標準試料：アルミナまたはクリンカーモルタル粉末、試料重量：25mgである。また、X線回折分析における測定条件は、ターゲット： $\text{CuK}\alpha$ 、フィルター： $\text{Ni}$ 、電圧：30KV、電流：15mAである。モルタル中のフリーデル氏塩の量は、 $d=7.90\text{\AA}$ におけるX線回折ピークの面積と標準試料として混入した $\text{CaF}_2$ の $d=3.15\text{\AA}$ におけるそれとの比率によって評価した。

図-1に示されるように、ポルトランドセメントモルタルのDTA曲線の約 $110^\circ\text{C}$ のエトリンジャイトの吸熱ピークはC-S-Hによる幅広い吸熱ピークと重なるが、エトリンジャイトの存在しないクリンカーモルタルの吸熱ピークとの差を取ることによって分離できる。本実験では、標準試料としてクリンカーモルタル粉末を用いることによって得られるDTA曲線における斜線部の面積としてエトリンジャイトを定量した<sup>5)</sup>。

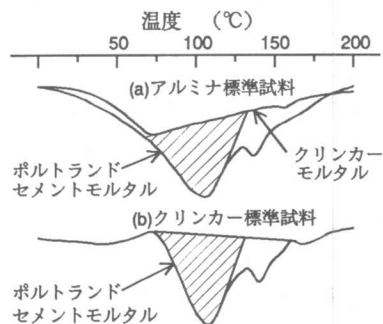


図-1 ポルトランドセメントおよびクリンカーモルタルのDTA曲線

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 異なった条件下におけるモルタルの膨張挙動

図-2～5は、アルカリ/C.F.比が0.025, 0.05, 0.08および0.15における焼成フリント含有セメントおよびクリンカーモルタルの3つの異なった条件下における膨張曲線を示したものである。アルカリ/C.F.比の小さい0.025および0.05（図-2および図-3）においては、クリンカーモルタルの膨張は湿気槽および $\text{NaCl}$ 溶液中であまり活発に進行することはない、その膨張量は0.1%以下である。しかし、1N  $\text{NaOH}$ 溶液中においては、クリンカーモルタルの膨張は時間とともにほぼ直線的に増大し続けている。一方、セメントを使用したモルタルは、いずれの条件下においても、

\*本論文では、C.F.を含有しない標準砂モルタルにおいても、同一アルカリ量のC.F.含有モルタルと対応させるために、相当アルカリ/C.F.比という用語を使用する。

14日または28日以後活発な膨張を示し、特にアルカリ/C.F. = 0.05のセメントモルタルの膨張量はかなり大きい。外部よりOH<sup>-</sup>イオンが供給される1N NaOH溶液浸漬クリンカーモルタルは、活発に膨張することおよび後で述べるように同一アルカリ/C.F.比においてもクリンカーモルタルの細孔溶液中のOH<sup>-</sup>イオン濃度は、セメントモルタルのそれよりもかなり低いことより判断して、湿気槽および1N NaCl溶液中においてアルカリ/C.F. = 0.025および0.05のクリンカーモルタルがポルトランドセメントよりはるかに小さな膨張しか示さないのは、細孔溶液中のOH<sup>-</sup>イオン濃度が低いためであると考えられる。

図-4および図-5より、アルカリ/C.F. = 0.08および0.15においては、モルタルの膨張挙動は上述のアルカリ/C.F.比の小さい場合とはかなり異なることがわかる。これらの高いアルカリ

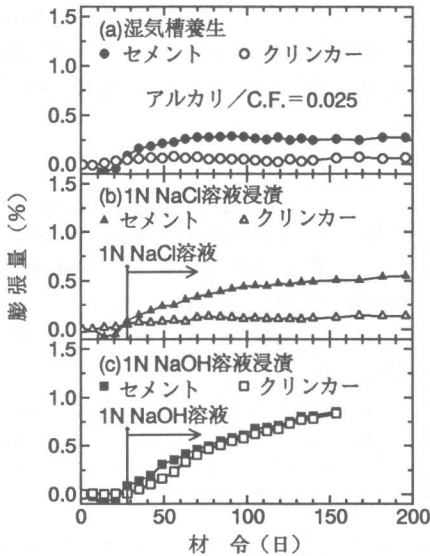


図-2 モルタルの膨張曲線 (アルカリ/C.F. = 0.025)

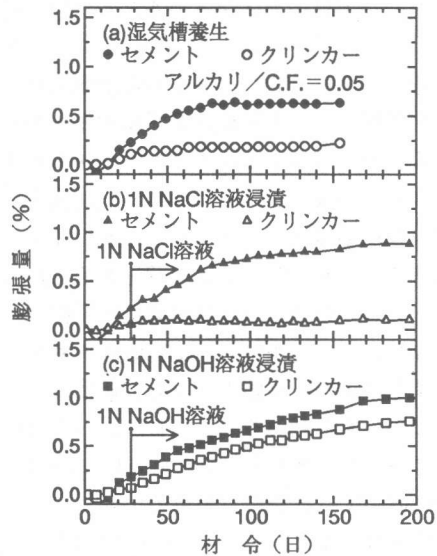


図-3 モルタルの膨張曲線 (アルカリ/C.F. = 0.05)

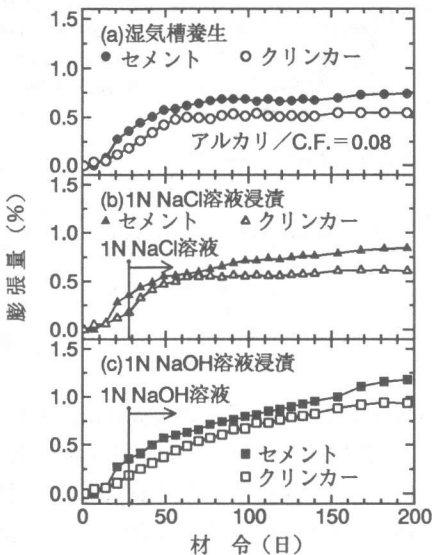


図-4 モルタルの膨張曲線 (アルカリ/C.F. = 0.08)

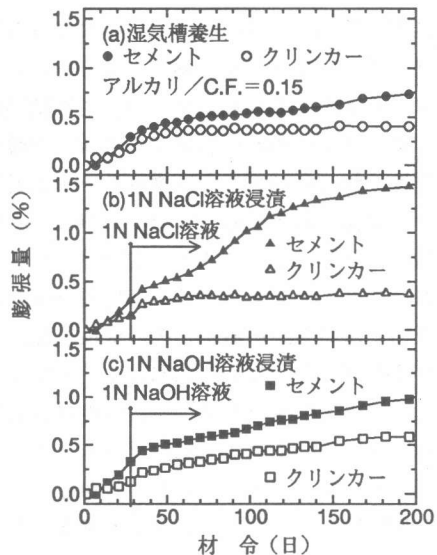


図-5 モルタルの膨張曲線 (アルカリ/C.F. = 0.15)

／C.F.比を持つモルタルにおいては、ポルトランドセメントおよびクリンカーモルタルともに、いずれの条件においても14日以後活発に膨張している。また、全体としてクリンカーモルタルはセメントモルタルよりも多少小さい膨張を示すが、NaCl溶液中のアルカリ／C.F. = 0.15のモルタルを除いて、両者の膨張曲線の形は同様である。

一方、アルカリ／C.F. = 0.15のクリンカーモルタルにおいては、NaCl溶液浸漬後1週間までは多少膨張が進行するが、その後ほとんど停止する。しかし、セメントモルタルは、NaCl溶液浸漬後時間とともにほぼ直線的に膨張し、約150日における膨張量はクリンカーモルタルの膨張量の約3倍である。このように、アルカリ／C.F. = 0.08においては、いずれの条件下においてもセメントおよびクリンカーモルタルの間における膨張挙動の相違はほとんど認められないが、アルカリ／C.F. = 0.15では、セメントモルタルはNaCl溶液中において異常に大きな膨張を示す。これらの事実は、アルカリ／C.F. = 0.15のセメントモルタルのNaCl溶液中における膨張挙動は異常であり、NaCl溶液中におけるこのモルタルの膨張には、アルカリシリカ反応だけではなく、その他のメカニズムが作用している可能性を示唆するものと思われる。

### 3. 2 DTAによるエトリンジャイトの定量

図-6および図-7は、それぞれC.F.含有モルタルおよび標準砂モルタルにおけるエトリンジャイト量とアルカリ／C.F.比との関係を示したものである。これらの図より、28日間湿気槽中において養生されたモルタルにおいて生成されるエトリンジャイトの量は、反応性骨材の有無によって影響されないことがわかる。すなわち、いずれのモルタルにおいてもアルカリ／C.F. = 0.075~0.10の範囲においては、かなりの量のエトリンジャイトが生成され、またアルカリ／C.F.比によって生成されるエトリンジャイト量にはあまり大きな差異が認められないが、アルカリ／C.F. = 0.15および0.20においては、28日間の湿気槽中における養生中にはいずれのモルタルにおいてもほとんどエトリンジャイトが生成されていない。この結果は、エトリンジャイトの形成に影響するアルミン酸塩の反応性は比較的高いアルカリ濃度の下では低下するという事実<sup>7)</sup>とも矛盾しない。しかし、NaCl溶液浸漬後においては、全体としていずれのモルタルにおいてもエトリンジャイト含有量が時間とともに増加する傾向があるが、その増加状況は反応性骨材の有無によってかなり異なる。アルカリ

／C.F. = 0.10以下においては、反応性骨材の有無によってエトリンジャイトの生成量にあまり差が認められないか、またはC.F.含有モルタルよりもむしろ標準砂モルタルにおいてより多量のエトリンジャイトが生成されている。しかし、アルカリ／C.F. = 0.15および0.20においては、反応性骨材の有無によるエトリンジャイト量の差異が顕著である。すなわち、図-6と図-7を比較すると、アルカリ／C.F. = 0.15と0.20においては標準砂モルタルに比べて反応性骨材含有モルタル中において、より多量のエトリンジャイトが時間とともに急速に生成されて行くことがわかる。

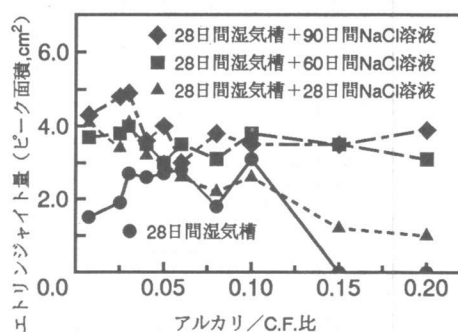


図-6 C.F.含有モルタル中のエトリンジャイト量

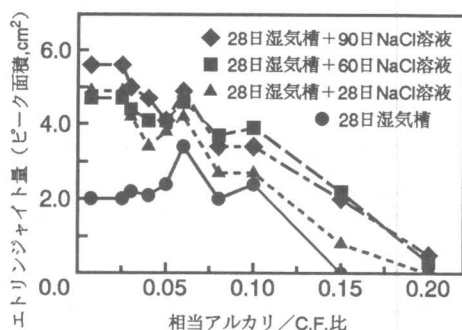


図-7 標準砂モルタル中のエトリンジャイト量

### 3.3 細孔溶液の組成とフリーデル氏塩の生成

図-8は、NaCl溶液浸漬中におけるセメントモルタルおよびクリンカーモルタルの細孔溶液中のOH<sup>-</sup>イオン濃度の経時変化を示したものである。図-8より開放状態で28日間湿気槽中で養生された標準砂およびC.F.含有セメントモルタルのいずれにおいても、それらの細孔溶液中のOH<sup>-</sup>イオン濃度は、約0.2~0.3mol/lにまで低下し、その後12日間のNaCl溶液浸漬中に標準砂セメントモルタルにおいては多少、C.F.含有セメントモルタルにおいてはかなり大きくOH<sup>-</sup>イオン濃度が上昇していることがわかる。その後、標準砂モルタルではOH<sup>-</sup>イオン濃度は時間とともにかなり大きく低下するが、C.F.含有モルタル中のOH<sup>-</sup>イオン濃度は、浸漬後12日と60日の間で多少低下するがその後も約0.30~0.35mol/lのレベルを維持し続けている。この実験結果は、C.F.含有モルタル供試体では、供試体内部より外部の溶液中にOH<sup>-</sup>イオンが拡散すると同時に、それらの内部においては細孔溶液中にOH<sup>-</sup>イオンを放出する反応が生じていることを示している。図-9は、標準砂セメントモルタルおよびC.F.含有セメントモルタルにおけるフリーデル氏塩量の経時変化を示したものである。標準砂およびC.F.含有モルタルのいずれにおいても、ほとんどのフリーデル氏塩はNaCl溶液浸漬後28日までに生成されている。外部より侵入するNaClと既にモルタル中に存在するAFtやAFm等との反応によってフリーデル氏塩が生成されたものと考えられるが<sup>9)</sup>、このフリーデル氏塩の生成反応においてOH<sup>-</sup>イオンが放出されるか否かは明確ではない。しかし、いずれにしても標準砂モルタルにおいてより多くのフリーデル氏塩が生成されているので、標準砂モルタルにおけるよりもC.F.含有モルタルにおいてより多くのOH<sup>-</sup>イオンの放出がおこるメカニズムには、アルカリシリカ反応生成物の存在が関係していることは明らかである。

### 3.4 NaCl溶液中におけるモルタルの膨張機構

図-8に示される結果より判断して、同一のアルカリ/C.F.比を持ついずれのクリンカーモルタルおよびセメントモルタルにおいても、前者の細孔溶液中のOH<sup>-</sup>イオン濃度は後者のそれよりかなり低い。したがって、1N NaCl溶液中における両者の膨張挙動の相違より、エトリンジャイトの生成が1N NaCl溶液中におけるモルタルの膨張に影響をおよぼすか否かを知ることは困難である。3.2節で述べたように、アルカリ/C.F.=0.15と0.20のモルタルを除いて、NaCl溶液中においては標準砂モルタルよりもC.F.含有モルタルにおいてより多量のエトリンジャイトが生成されることはない。このことは1N NaCl溶液中のモルタルが湿気槽中のモルタルよりも約1.5~2.0倍大きな膨張量を示すのは(図-2、図-3)、エトリンジャイトの生成によるものではないことを意味している。3.3節で述べたように、アルカリ/C.F.=0.05のC.F.含有モルタルの細孔溶液においては、NaCl溶液浸漬後90日まで比較的高いレベルのOH<sup>-</sup>イオン濃度(約0.3mol/l)が保持されること、およびNaCl溶液中のモルタル内部のC.F.粒子の中央部分においてはアルカリシ

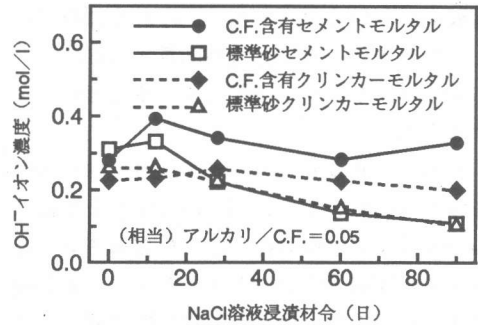


図-8 1N NaCl溶液に浸漬したモルタルの細孔溶液中の水酸化物イオン濃度の経時変化

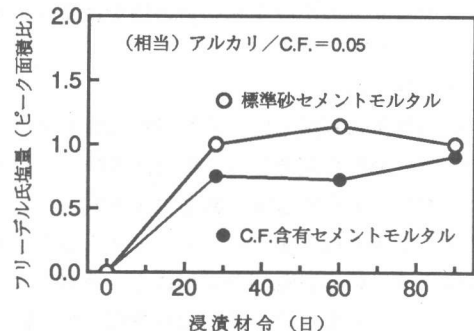


図-9 1N NaCl溶液中に浸漬したモルタル中のフリーデル氏塩量の経時変化

リカ反応が活発に進行することより<sup>4)</sup>、NaCl溶液中においてアルカリ/C.F. = 0.10以下のC.F.含有モルタルの膨張が助長されるのは、アルカリシリカ反応が促進されることに起因すると言える。

一方、アルカリ/C.F. = 0.15および0.20のモルタルにおいては、図-10に示すようにNaCl溶液浸漬中におけるC.F.含有セメントモルタルの膨張過程とエトリンジャイト量が増大する過程との間に良好な相関性が認められる。したがって、多量のNaOHを添加すること

によって作製された、高いアルカリ/C.F.比を持つC.F.含有セメントモルタルにおいては、エトリンジャイトの生成が膨張量の増大に寄与している可能性も否定できない。

#### 4. 結論

NaCl溶液に浸漬した反応性骨材含有モルタル内部におけるエトリンジャイトの生成とモルタルの膨張の助長の関連性は、NaCl溶液中におけるセメントモルタルと石膏を含有しないクリンカーモルタルとの膨張挙動の相違により明らかになる可能性がある。しかし、本実験において使用したモルタルでは、ポルトランドセメントとクリンカー中のアルカリ量およびアルカリの存在形態が異なるために、NaOHの添加による調整によって作製された同一アルカリ/反応性骨材比のモルタルにおいても、両者間で細孔溶液中のOH<sup>-</sup>イオン濃度がかかなり異なることが明らかになった。したがって、セメントモルタルとクリンカーモルタルとの膨張挙動の相違のみから、NaCl溶液中で反応性骨材含有モルタルの膨張が助長されるメカニズムを明確に示すことは不可能である。しかし、モルタル中に生成されるエトリンジャイトの量および細孔溶液中のOH<sup>-</sup>イオン濃度の経時変化を考慮に入れて総合的に考察した結果、次のような結論が得られた。

- (1)アルカリ/C.F. = 0.15と0.20のモルタルを除いて、1N NaCl溶液浸漬中においてC.F.含有モルタルの膨張が助長されるのはエトリンジャイトの生成によるものではないといえる。
- (2)NaCl溶液浸漬後、C.F.含有モルタルの細孔溶液中のOH<sup>-</sup>イオン濃度は上昇することおよびNaCl溶液浸漬後90日まで約0.3mol/lという比較的高いOH<sup>-</sup>イオン濃度が保持されることより、NaCl溶液中に浸漬したモルタルにおいても、アルカリシリカ反応が促進される可能性が高い。
- (3)比較的多量のNaOHを添加することによって作製されたC.F.含有モルタル(アルカリ/C.F. = 0.15および0.20)においては、アルカリシリカ反応だけでなくエトリンジャイトの生成も膨張量の増大に寄与している可能性がある。

#### 参考文献

- 1)川村満紀、杉山彰徳、竹内勝信、コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 14, pp. 195~200, 1992.
- 2)Diamond, S., Proc. 6th Int. Conf. Alkalies in Concrete, Copenhagen, pp. 155-166, 1983.
- 3)Kawamura, M. and Diamond, S.: In the Course of Preparation.
- 4)川村満紀、竹内勝信、杉山彰徳、コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 15, 1993 (投稿中).
- 5)Odler, I. and Abdul-Maula, S., Cement and Concrete Research, Vol. 14, No. 1, pp. 133-141, 1984.
- 6)Verbeck, G. J., ACI Special Publication SP-49, pp. 21-38, 1975.
- 7)Spierings, G. A. C. M. and Stein, H. N., Cement and Concrete Research, Vol. 6, pp. 265-272 and pp. 487-496, 1976.

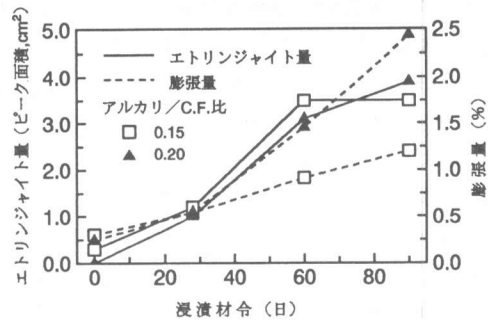


図-10 C.F.含有セメントモルタルのエトリンジャイト量と膨張量の経時変