

論文

[1030] NaCl 溶液中におけるオパール含有モルタルの膨張挙動と細孔溶液の組成

正会員○川村 満紀 (金沢大学土木建設工学科)

杉山 彰徳 (金沢大学大学院)

正会員 竹内 勝信 (金沢大学大学院)

1. はじめに

NaClが外部より供給される環境下においては、反応性骨材を含有するモルタルやコンクリートの膨張が助長されることが指摘されてきた^{1), 2), 3)}。最近、38°Cにおいて約一年間1N NaCl溶液に浸漬したオパール含有モルタルにおいて、比較的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ことが明らかにされている⁴⁾。しかし、現在そのようなエトリンジャイトの生成がNaCl溶液中におけるモルタルの膨張に関係しているか否かについては不明である。一方、融氷剤としてNaClを使用するとアルカリシリカ反応によるコンクリートの劣化に重大な影響をおよぼすことが指摘されてきた¹⁾。また、西林ら²⁾は、アルカリ含有量の高いコンクリートにおいては、海水中でアルカリシリカ反応による膨張が助長されることを明らかにしている。しかし、実際のコンクリート構造物において、海水がアルカリシリカ反応によるコンクリートの劣化に影響をおよぼすか否かについては明確ではない。このような現状においては、外部よりNaClや海水が供給される条件下において、反応性骨材を含有するモルタルの膨張が助長されるメカニズムを明らかにすることが重要である。

本論文は、1N, 3Nおよび飽和NaCl溶液に浸漬したオパール含有モルタルの膨張挙動を明らかにするとともに、その結果と細孔溶液中のOH⁻やCl⁻イオン濃度およびモルタルのCa(OH)₂含有量の経時変化を関連づけることによって、NaCl溶液中におけるオパール含有モルタルの膨張のメカニズムについて検討したものである。

2. 実験概要

2. 1 使用材料

反応性骨材は石川県赤瀬産のオパール含有岩石であり、そのアルカリ反応性試験(化学法)の結果は、Rc=158mmol/l, Sc=558mmol/lである。反応性骨材試料は、オパール含有岩石を破碎した後、粒径範囲が0.3~1.2mmとなるようにふるい分けたものであり、その比重および吸水率は、それぞれ2.29と1.79%である。使用した非反応性骨材は豊浦標準砂である。また、種々のアルカリ/オパール比(重量)を有するモルタルを作製するために、等価Na₂O量0.97%および0.40%の2種類のポルトランドセメントを使用した。それらの化学組成は表-1に示す通りである。

表-1 高アルカリセメントおよび低アルカリセメントの化学組成

%	高アルカリセメント	低アルカリセメント
Ig. loss	0.7	1.3
Insol.	0.1	0.2
SiO ₂	21.1	21.9
Al ₂ O ₃	4.9	5.5
Fe ₂ O ₃	3.1	2.9
CaO	65.1	63.1
MgO	1.4	1.7
SO ₃	2.0	2.3
Na ₂ O	0.50	0.29
K ₂ O	0.72	0.29
TiO ₂	0.28	0.35
P ₂ O ₅	0.10	0.05
MnO	0.05	0.17

2. 2 モルタルの配合

(標準砂+オパール) / セメント=0.75, 水 / セメント=0.4とし、シリーズ I においては、骨材中のオパールの含有量を変化させることによって、種々のアルカリ / オパール比をもつようにモルタルの配合割合を決定した。シリーズ II においては、オパール / (標準砂+オパール) =0.26とし、アルカリ / オパール比=0.05以下のモルタルにおいては、低および高アルカリセメントの配合割合を変化させることによって、またアルカリ / オパール比=0.068以上の範囲においては、高アルカリセメントおよびNaOH試薬を使用することによって、所定のアルカリ / オパール比をもつモルタルが得られるように材料の配合割合を算定した。

2. 3 膨張試験

モルタル供試体の寸法は25.3×25.3×285.5mmの直方体である。供試体は、28日間38°Cの湿気槽中において養生した後、1N, 3Nおよび飽和NaCl溶液中に供試体全体を完全に浸漬させ、それらの時間ともなう長さの変化を測定した。膨張量は2本の供試体に対する測定値の平均である。

2. 4 細孔溶液の抽出

シリーズ II モルタルの円柱供試体(直径5cm×高さ10cm)を作製し、ビニール袋で密封した状態で28日間38°Cの湿気槽中で養生した後、高圧装置を用いてモルタル供試体より細孔溶液を抽出した。また、28日間湿気槽中で養生した後1N NaCl溶液中に14日および62日間浸漬したモルタル供試体より、同様に細孔溶液を抽出した。

2. 5 モルタル中のCa(OH)₂の定量熱分析

熱分析用として作製した膨張試験用供試体を温度38°Cで所定期間湿気槽および1N NaCl溶液中に保存した。供試体の表面から5mmの深さまでの部分より切り出したモルタル片を室温において真空乾燥炉中で数日間乾燥した後熱分析に供した。TGとDSCの併用によってモルタル中のCa(OH)₂の含有量を測定した⁵⁾。測定条件は以下の通りである。加熱速度: 10°K/分、標準試料: アルミナ、試料重量: 45mg~50mg

3. 実験結果および考察

3. 1 1N NaCl溶液におけるアルカリ / オパール比と膨張量の関係

図-1および図-2は、それぞれ1N NaCl溶液に浸漬したシリーズ I および II のオパール含有モルタルにおけるアルカリ / オパール比と膨張量との関係を示したものである。これ

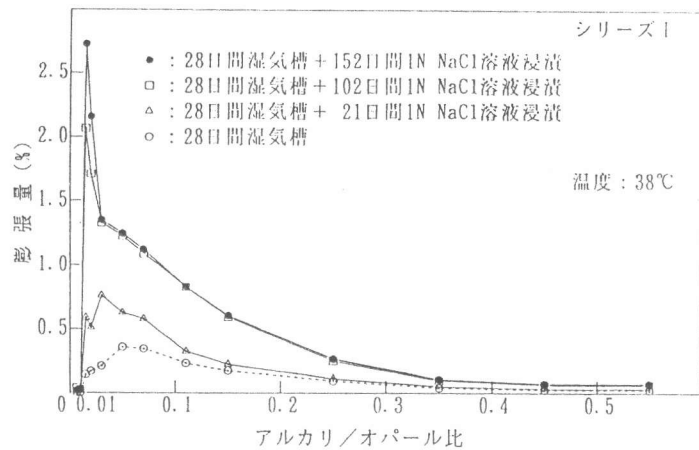


図-1 アルカリ / オパール比と膨張量の関係

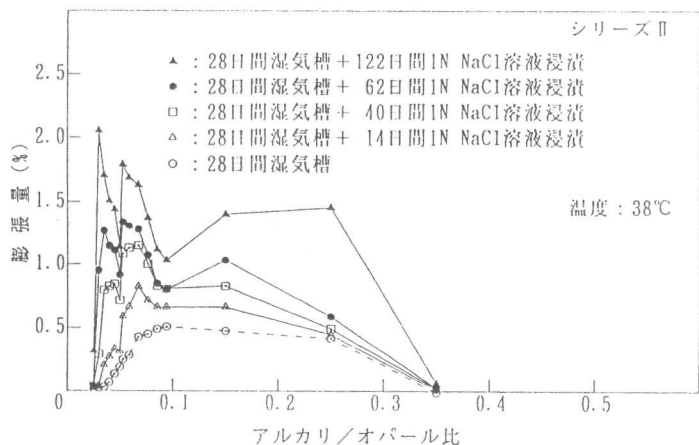


図-2 アルカリ / オパール比と膨張量の関係

らの図より、湿気槽中に保存したモルタル供試体の28日におけるアルカリ／オパール比のペシマム値は、シリーズ I および II に対して、それぞれ約0.05と約0.1であることがわかる。1N NaCl 溶液に浸漬した後、アルカリ／オパール比のペシマム値は時間とともに小さくなり、約100日以後においては、シリーズ I および II モルタルは、それぞれアルカリ／オパール比=0.015および0.03において最大の膨張量を示す。また、図-1 に示されるように、シリーズ I においてはアルカリ／オパール比=0.01より小さいとき、湿気槽中の28日間および1N NaCl 溶液に浸漬中のいずれにおいてもモルタルは全く膨張を示さない。さらに、膨張を全く示さなくなる時のアルカリ／オパール比の限界値と最大の膨張量を示すアルカリ／オパール比が隣接していることが注目される。これらの事実より NaCl 溶液中における反応性骨材含有モルタルの膨張はモルタル中のアルカリ量に対して極めて敏感であるといえる。この結果は、1N NaCl 溶液中におけるフライアッシュおよびオパールを含有するモルタルの膨張は、モルタルの細孔溶液中のOH⁻イオン濃度に対して非常に敏感である³⁾という事実とも矛盾しない。

3. 2 NaCl 溶液の濃度の膨張量におよぼす影響

図-3 は、3つの異なる濃度をもつ NaCl 溶液中に浸漬したアルカリ／オパール比=0.01および0.0064に対するシリーズ I モルタルの膨張曲線を示したものである。これらの低アルカリセメントを使用して作製されたアルカリ含有量の極めて小さいモルタルは、1N NaCl 溶液中において全く膨張を示さない。しかし、3N および飽和 NaCl 溶液中においては、アルカリ／オパール比=0.01のモルタル供試体は、NaCl 溶液浸漬後約20日頃より膨張し始め、特に3N NaCl 溶液中における膨張量は著しく大きい。また、最も小さいアルカリ／オパール比 (=0.0064) をもつモルタルも3N および飽和 NaCl 溶液浸漬後約20日より徐々に膨張し始める。図-4 は、シリーズ II において比較的小さいアルカリ／オパール比をもつモルタルおよび高いアルカリ／オパール比をもつものの代表的なものとして、アルカリ／オパール比=0.03と0.076に対する膨張曲線を示したものである。アルカリ／

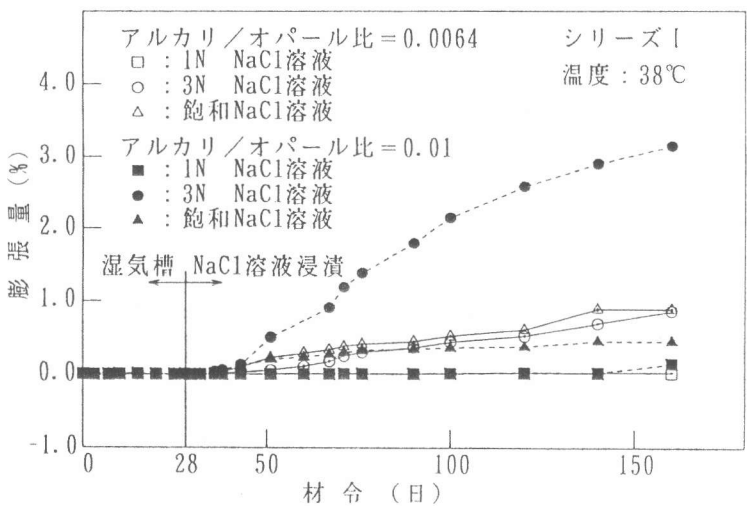


図-3 材令と膨張量の関係

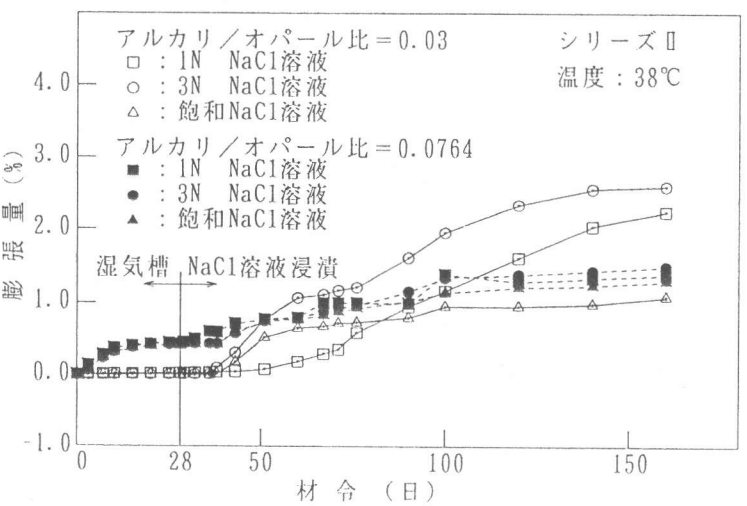


図-4 材令と膨張量の関係

オパール比=0.03のモルタルは湿気槽中における28日間にはほとんど膨張を示さない。しかし、3Nと飽和 NaCl溶液中のモルタルは浸漬直後より膨張し始める。1N NaCl溶液においては、モルタルの膨張開始は約一ヶ月遅れるが、一旦膨張が始まるとその進行は急速である。このように、比較的小さいアルカリ/オパール比をもつモルタルの膨張挙動はNaCl溶液の濃度によってかなり異なる。一方、図-4に示されるように比較的高いアルカリ/オパール比=0.076をもつモルタルは、最初の28日間の湿気槽中においては、約0.4%程度の膨張量を示し、NaCl溶液に浸漬中においては、3種類の異なった濃度の溶液におけるモルタルはほとんど同様な膨張曲線を示す。図-5は、1N、3Nおよび飽和NaCl溶液に浸漬したシリーズIIモルタルのNaCl溶液浸漬後、132日における膨張とアルカリ/オパール比の関係を示したものである。図-5より明らかなように、比較的小さい範囲のアルカリ/オパール比(0.025~0.05)においては、NaCl溶液の濃度の相違による膨張量の差はかなり大きい。比較的高いアルカリ/オパール比の大きい範囲(0.076~0.15)においては、NaCl溶液の濃度の膨張量におよぼす影響は非常に小さい。

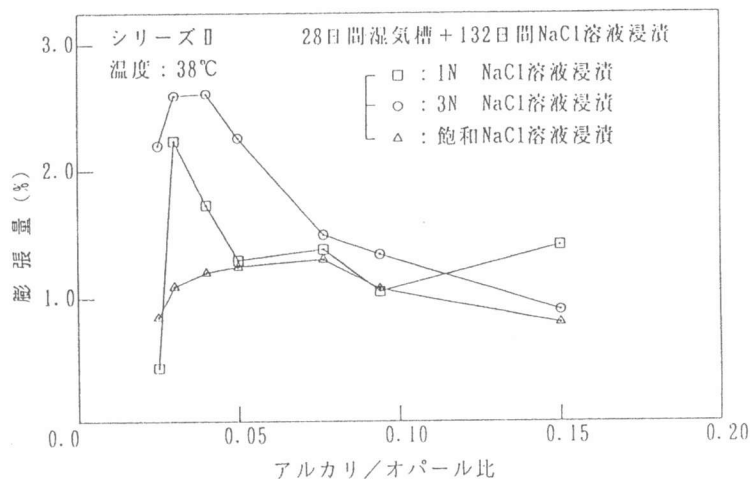


図-5 アルカリ/オパール比と膨張率の関係

上述の一連の膨張試験の結果より、外部よりNaClが供給される環境下におけるアルカリシリカ反応によるコンクリートの劣化の特徴として、以下のようなことが予測される。(1)反応成分の含有量やコンクリートの置かれている環境条件が少し異なるだけで、アルカリシリカ反応による損傷度が激変する。(2)コンクリートに供給されるNaCl溶液の濃度もアルカリシリカ反応による膨張に大きな影響を及ぼす。(3)外部よりNaClが供給される条件下では、アルカリ含有量の非常に少ないときでも、反応性骨材を含有するコンクリートにおいて異常膨張による損傷が生じる可能性がある。

3.3 NaCl溶液中に浸漬したモルタルにおける細孔溶液中の組成の経時変化

図-6は、28日間湿気槽中において養生したシリーズIIモルタルおよび、その後14日および62日間1N NaCl溶液に浸漬したモルタルより抽出した細孔溶液中のOH⁻イオン濃度とアルカリ/オパール比の関係を示す。図-6より、28日間湿気槽中で養生したオパール含有および標準砂モルタルのいずれにお

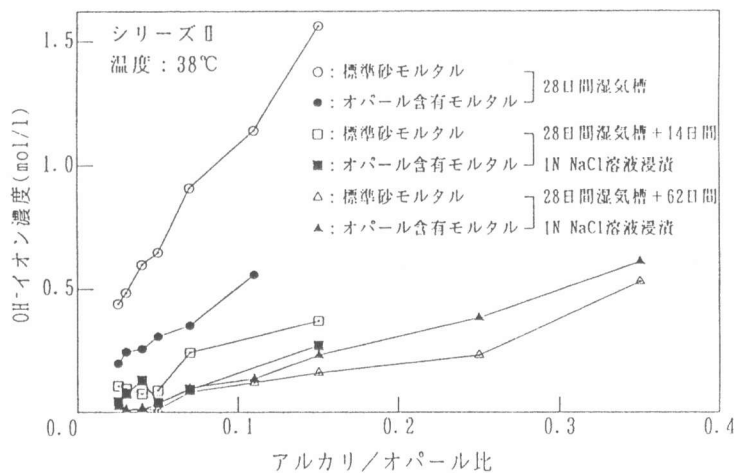


図-6 OH⁻イオン濃度とアルカリ/オパール比の関係

いても、細孔溶液中の OH^- イオン濃度はアルカリ／オパール比の増大とともに直線的に増大することがわかる。図-6に示されるように、オパール含有モルタルの細孔溶液中の OH^- イオン濃度は、それらに対応する標準砂モルタルの OH^- イオン濃度よりもかなり低いという事実より、いずれのアルカリ／オパール比のモルタルにおいても、 38°C の湿気槽で28日間養生中にすでにアルカリシリカ反応がかなり進行しているといえる。また、当然予想されるように、 NaCl 溶液浸漬中にモルタル中の OH^- イオン濃度は時間とともに低下している。1N NaCl 溶液中に14日間浸漬したモルタルにおいては、アルカリ／オパール比=0.04のモルタルを除いて、いずれにおいても標準砂モルタルはオパール含有のものよりも高い OH^- イオン濃度を示すが、 NaCl 溶液浸漬後62日においてはアルカリ／オパール比=0.05以上において、逆に前者の OH^- イオンは後者より低くなる。この事実は、 NaCl 溶液に浸漬後14日と62日の間で反応性骨材を含有するこれらのモルタル内部において、細孔溶液中に OH^- イオンを放出するような反応が生じていることを示している。

図-7は、 38°C の湿気槽中において28日間養生した後、14日および62日間1N NaCl 溶液中に浸漬したモルタルの細孔溶液中の Cl^- イオン濃度とアルカリ／オパール比の関係を示したものである。図-7に示されるように、 NaCl 溶液中に14日および62日間浸漬されたオパール含有モルタルの細孔溶液は、それぞれ、0.04および0.05以上のアルカリ／オパール比において、標準砂モルタルよりもかなり低い Cl^- イオン濃度を示す。とくに、60日

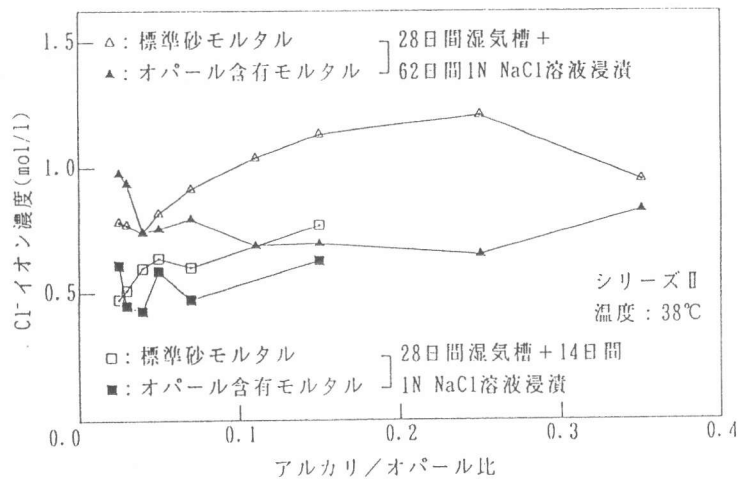


図-7 Cl^- イオン濃度とアルカリ／オパール比の関係

間 NaCl 溶液浸漬モルタルにおいては、アルカリ／オパール比=0.11, 0.15, 0.25におけるオパールの有無による細孔溶液中の Cl^- イオン濃度の差は大きい。この事実は、これらのオパール含有モルタルにおいては、 NaCl 溶液に浸漬中により多量の Cl^- イオンが細孔溶液から消失したことを示す。一方、図-2に示されるように、1N NaCl 溶液に浸漬後62日において、アルカリ／オパール比=0.025および0.35のモルタルを除いて、いずれのシリーズIIモルタルもかなり大きな膨張を示す。したがって、 NaCl 溶液に浸漬中にオパール含有モルタルの細孔溶液からより多量の Cl^- イオンが消費されるという現象は、 NaCl 溶液中におけるモルタルの膨張とは直接関係がないようである。

3.4 種々のモルタル中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量

図-8は、28日間 38°C に保持された湿気槽中で養生したオパール含有および標準砂モルタル供試体および、さらにその後 38°C に保持された1N NaCl 溶液中に45日間保存したモルタル供試体中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量とアルカリ／オパール比の関係をプロットしたものである。図-8より明らかのように、オパールを含有しない標準砂モルタルにおいては、アルカリ／オパール比=0.1以上では1N NaCl 溶液中に45日間浸漬したモルタルは28日間湿気槽中で養生したものより多少大きな $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量を示すが、全体として両者の間で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量に大きな差異は認められない。しかし、オパール含有モルタルにおいては、いずれのアルカリ／オパール比においても、28日間湿気槽中で養生した後45日間 NaCl 溶液中に浸漬したモルタルは28日間湿気槽中で養生したものよりも、かな

り低いCa(OH)₂含有量を示す。これらの結果より、すべてのオパール含有モルタルにおいて、NaCl溶液浸漬中にモルタル中のCa(OH)₂が消失していることがわかる。もし、NaCl溶液中に浸漬後、モルタル中でアルカリシリカ反応が進行するならば、少なくとも消失したCa(OH)₂の一部分はアルカリシリカ反応によって消費された可能性がある。しかし、現在のところ、NaCl溶液中に浸漬したオパール含有モルタル内部で比較的多量のCa(OH)₂が消費されるメカニズムについては不明である。

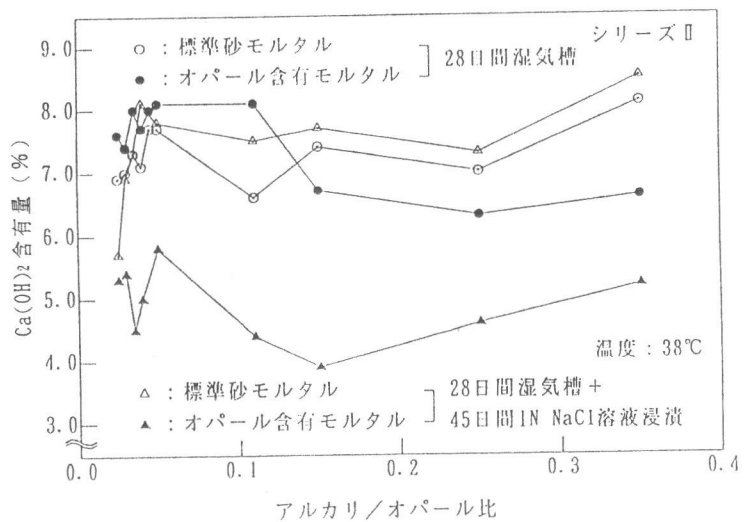


図-8 Ca(OH)₂含有量とアルカリ/オパール比の関係

4. 結論

NaCl溶液中においてオパール含有モルタルが非常に大きな膨張を示すメカニズムを明らかにするために、NaCl溶液中における種々のアルカリ含有量をもつモルタルの膨張挙動とそれらの細孔溶液の組成との関係について検討した結果をまとめると以下のようである。

(1) NaCl溶液中におけるオパール含有モルタルの膨張はモルタルのアルカリ/オパール比に対して極めて敏感である。

(2) 比較的小さいアルカリ/オパール比をもつモルタルにおいては、NaCl溶液の濃度は膨張量に大きな影響をおよぼす。しかし、アルカリ/オパール比が大きい範囲においては、NaCl溶液の濃度の膨張量におよぼす影響は小さい。

(3) 少なくともアルカリ/オパール比=0.15のモルタルにおいては、1N NaCl溶液に浸漬後14日と62日との間においてCl⁻イオンを消費し、OH⁻イオンを放出するような反応が生じているようである。

(4) いずれのアルカリ/オパール比のモルタルにおいても、1N NaCl浸漬中にモルタル内部においてかなり多量のCa(OH)₂が消費される。

参考文献

- 1) Jensen, A. D., Chatterji, S. et al.: Cement and Concrete Research Vol. 12, No. 5, pp. 641-648, 1982
- 2) 西林 新蔵、矢村 潔、林 昭男: 土木学会第42回年次学術講演会、講演概要集第5部, pp428-429, 1987
- 3) 川村 満紀、竹本 邦夫、寺嶋 永昌: セメント技術年報、Vol. 12, pp327-330, 1988
- 4) Kawamura, M. and Diamond, S., : in the course of preparation
- 5) 内川 浩、宇智田 俊一郎、三原 康央、セメント技術年報第34巻、PP58~68, 1980