

V-86 硫酸塩溶液に浸漬した各種セメントモルタルにおける反応生成物の特徴と細孔構造の変化

金沢大学工学部 正員○鳥 居 和 之
金沢大学工学部 正員 川 村 満 紀

1. まえがき

コンクリートの化学抵抗性はセメントモルタルの性状に大きく依存しており、とくにセメントモルタルの空隙特性と密接な関係がある透水性とセメントの種類により決まるモルタル自身の化学的安定性の度合が重要となる。一方、フライアッシュ、シリカフェームなどのボゾラン材料の使用は、それらのボゾラン反応の過程で遊離石灰の少ない密実なセメントペーストの組織が形成されることから、耐硫酸塩性が大きく改善できるとされている。本研究では、フライアッシュおよびシリカフェームを使用したモルタルの耐硫酸塩性の改善効果およびその機構を明らかにすることを目的にしており、各種硫酸塩溶液に長期間浸せきしたモルタルの劣化性状を反応生成物の特徴および細孔構造の変化との関係より検討を行なった。

2. 実験概要

本実験では、普通ポルトランドセメント（N社）、フライアッシュ（T火力産、A（細粉）およびB（原粉））、シリカフェーム（国内産、U社）および豊浦標準砂を使用した。モルタルのセメント・砂比は1：2であり、フライアッシュおよびシリカフェームの置換率（FA（SF）／C＋FA（SF））はそれぞれ10～70%および5～30%の範囲である。プレーンモルタルの水・セメント比は0.55（フロー値：180）とし、フライアッシュおよびシリカフェームを使用したモルタルでは同様なフロー値が得られるように水量および高性能減水剤の使用量を決定した。供試体（1×1×1 inch）は14日間水中養生＋14日間湿空養生した後、硫酸溶液（2%）、硫酸ナトリウム溶液（10%）および硫酸マグネシウム溶液（10%）に浸せきし、1週ごとに長さ変化を測定するとともに、DSC-TG分析、SEM観察および細孔径分布の測定を行なった。

3. 水中浸漬したモルタルの細孔構造

浸漬開始時の細孔径分布（図-1）より、フライアッシュモルタルではフライアッシュ置換率とともに全細孔量が增大するとともに、フライアッシュ置換率が50%以上になると0.1～1 μm程度の細孔量が多くなっている。それに対して、シリカフェームモルタルでは、シリカフェームのボゾラン反応が早期より生じるために、シリカフェーム置換率とともに全細孔量が減少しており、浸漬開始時において既に0.01 μm以下の微細な細孔量がかなり多くなっている。一方、水中浸漬12ヵ月の細孔径分布（図-2）より、シリカフェームモルタルでは大きな変化が生じていないが、フライアッシュモルタルではフライアッシュのボゾラン反応の進行により高置換率においても細孔径分布が0.1 μm以下に移行しているのが認められる。0.1 μm以上の比較的大きな細孔の有無は、耐硫酸塩性と密接な関係がある硫酸イオンの内部への浸透性を左右しているものと考えられる。また、DSC-TGより測定された遊離石灰量も、水中浸漬によりFA-A 30%で2.5⇒1.2%、SF 10%で2.5⇒1.6%とプレーンモルタルの4.1%と比較して大きく減少し、それ以上の置換率においては消失する。

表-1 膨張量の測定結果（%、12ヵ月）

	H ₂ SO ₄ 2%	Na ₂ SO ₄ 10%	MgSO ₄ 10%
Plain	*0.56 (7M)	*0.72 (8M)	*0.28 (12M)
FA-A 30%	0.03	0.01	0.00
FA-A 50%	0.13	0.01	0.05
FA-B 30%	0.23	0.01	0.00
FA-B 50%	0.10	0.02	0.00
S F 10%	0.03	-0.01	0.02
S F 30%	*0.22 (9M)	-0.02	*0.31 (12M)

* 破壊供試体（Months）

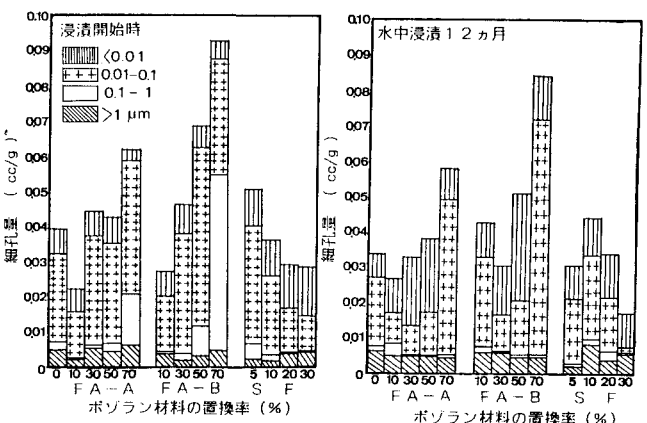


図-1 細孔径分布（開始時） 図-2 細孔径分布（水中）

4. 硫酸塩溶液に浸漬したモルタルの細孔構造

硫酸塩溶液に浸漬したモルタルの膨張量は、表-1に示すようにフライアッシュ、シリカフュームの使用により減少しているが、硫酸塩溶液の種類によっては高置換率にて膨張量が増大するものがあることが分かる。硫酸溶液浸漬12ヵ月の細孔径分布（図-3）より、硫酸溶液による侵食は非常に厳しいために、フライアッシュモルタルでは遊離石灰の溶出および石膏の析出の過程で多孔質な組織に変化しており、フライアッシュ置換率とともに0.1 μm 以上の細孔が大きく増大している。一方、シリカフュームモルタルでは、置換率10%以内のものには多孔質化により粗い細孔が増大しており、置換率20%以上のものには大きな変化が見られない。しかし、置換率20%以上のものは供試体の軸方向に発生する深いクラックにより早期に劣化する。

硫酸ナトリウム溶液浸漬12ヵ月の細孔径分布（図-4）より、石膏およびエトリンガイトの生成（写真-1、a）により崩壊したプレーンモルタルでは1 μm 以上の粗い細孔が卓越しているが、劣化の生じていない他のモルタルでは水中浸漬の場合と同様な細孔径分布が認められる。硫酸マグネシウムによる侵食では、反応生成物として石膏、エトリンガイトおよび水酸化マグネシウムが生成しているが、同時にこれらの生成過程においてC-S-Hゲル自身も侵食されるために、硫酸ナトリウムの場合よりも大きな劣化が認められる（写真-1、b、c）。硫酸マグネシウム溶液浸漬12ヵ月の細孔径分布（図-5）より、大きな劣化を示したシリカフュームモルタル（SF20%および30%）では0.1 μm 以上の細孔が大きく増大している。

5. まとめ

高濃度の硫酸塩溶液への浸漬では、エトリンガイトは長期的に安定な状態を維持できないので、石膏の生成が劣化の主要な原因となるようである。また、一旦劣化が生じると、細孔径分布において0.1 μm 以上の細孔が増加するために溶液の供試体内部への浸透が増加し、さらに劣化が促進される。また、固い緻密な組織を持つシリカフュームモルタルでは、侵食性の大きな溶液に浸漬されたときには大きなクラックが発生する場合がある。

本研究は、昭和61年度吉田研究奨励金により行なったことを記し、謝意を表する。

参考文献

- 1). Regourd, M., Proc. of RILEM Sympo. on the Durability of Concrete, 1980.
- 2). Mehta, P. K., C. C. R., Vol. 15, No. 5, 1985.

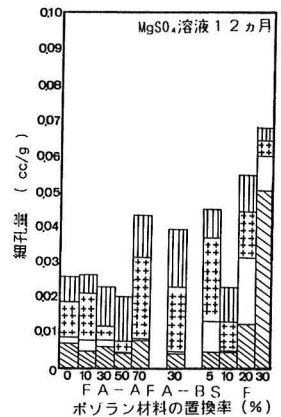
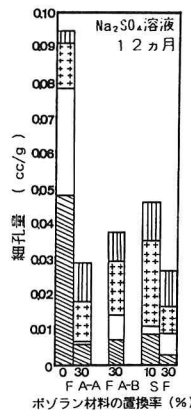
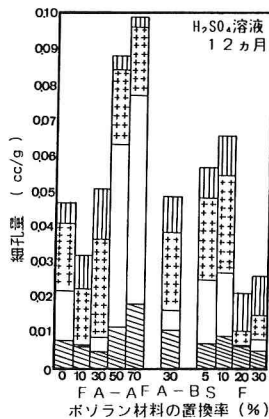


図-3 細孔径分布 (H_2SO_4) 図-4 細孔径分布 (Na_2SO_4) 図-5 細孔径分布 (MgSO_4)

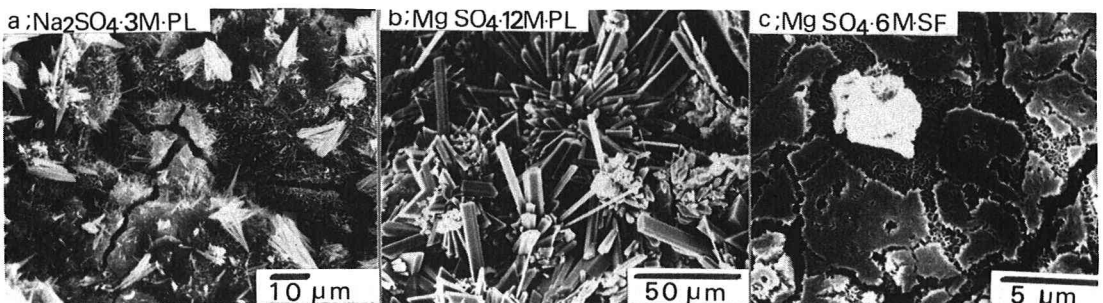


写真-1 劣化部分のSEM観察結果 (a: エトリンガイト, b: 石膏, c: C-S-Hゲル)