

外部から供給される NaCl がアルカリシリカ反応によるモルタルの膨張に及ぼす影響のメカニズム

川村満紀*・竹内勝信**・杉山彰徳***

本研究の目的は、外部から供給される NaCl がアルカリシリカ反応によるモルタルの膨張に及ぼす影響のメカニズムを明らかにすることである。種々の試験で得られた結果から判断して、アルカリ量の比較的低反応性骨材含有モルタルで NaCl 溶液に浸漬中の膨張が助長されるのは、NaCl の侵入によってモルタルの内部で OH⁻ イオンを発生する反応が生ずることによってアルカリシリカ反応が促進されるためと考えられる。また、NaOH を添加したアルカリ量の高い反応性骨材含有モルタルの NaCl 溶液中における異常な膨張の少なくとも一部分は、エトリンジャイトの生成に起因する可能性が高い。

Key Words : alkali-silica reaction, NaCl, pore solution, OH⁻ ion, ettringite

1. まえがき

最近、練り混ぜ時または硬化後にコンクリートに供給される NaCl がアルカリシリカ膨張を促進する現象や、アルカリシリカ膨張によって劣化した構造物中で観察されるエトリンジャイトの役割が注目されている¹⁾。

練り混ぜ時にコンクリート中に混入された NaCl は、アルカリシリカ膨張を促進することが知られており^{2),3)}、その影響の程度は、等価 Na₂O 量に換算すると、セメント中のアルカリと同等もしくはそれ以上である。NaCl の混入によってアルカリシリカ反応が促進されるのは、Cl⁻ イオンがセメント中の C₃A と反応してフリーデル氏塩を生成する際に、細孔溶液の OH⁻ イオン濃度が上昇するためと考えられている⁴⁾。しかし、Cl⁻ イオンそのものが NaCl の混入におけるアルカリシリカ反応の促進に重要な役割をはたしていることを示唆する研究結果も報告されている^{5),6)}。いずれにしても、アルカリシリカ反応の防止対策として、海砂等の使用に伴って混入する NaCl の影響も考慮して、コンクリート中のアルカリ量が規制されている⁷⁾。

一方、外部よりコンクリート構造物に供給される NaCl も、アルカリシリカ膨張を促進することが指摘されている⁸⁾⁻¹⁰⁾。NaCl の供給源としては、融水剤や海水が考えられる。寒冷地において NaCl は、現在は安価な融水剤として重要であり、海岸および海洋構造物では NaCl は構造物中に無制限に供給される。したがって、NaCl によるアルカリシリカ反応の助長に対する抜本的

な防止対策としては、練り混ぜ時の NaCl の混入を規制するだけでは不十分であり、外部から供給される NaCl がアルカリシリカ膨張に及ぼす影響およびそのメカニズムを解明することによってその抑制対策を検討する必要がある。

NaCl が硬化した反応性骨材を含有するモルタルやコンクリート中に侵入したときに、膨張が促進されるメカニズムについては、コンクリート中の Ca(OH)₂ が重要な役割をはたしているとする説¹¹⁾ および、NaCl 溶液や海水中における反応性骨材含有モルタルの膨張は、アルカリシリカ反応だけでなく膨張性の AFm の形成に起因するという考え方がある^{12),13)}。

一方、エトリンジャイトとアルカリシリカ反応の関係については、コンクリート中でのエトリンジャイトの生成に伴う OH⁻ イオンの放出によってアルカリシリカ反応が促進される可能性がある¹⁴⁾。また、エトリンジャイトは、アルカリシリカゲルから発生したりまたはゲルと置換しているように見えることからアルカリシリカ反応との関連性が指摘されている¹⁵⁾。

NaCl 溶液に浸漬したオパール含有モルタル中には、比較的多量の塩化物含有エトリンジャイトが存在することや¹⁶⁾、そのモルタル中のエトリンジャイトの量と膨張量との間には、良好な相関性があることが明らかになっている¹⁷⁾。しかし、エトリンジャイトの生成が反応性骨材含有モルタルの膨張と関係するか否かは不明である。したがって、NaCl によるアルカリシリカ膨張の促進のメカニズムを解明するためには、アルカリシリカ膨張におけるエトリンジャイトの役割を明らかにすることも重要である。

本研究は、湿気槽、NaCl 溶液および NaOH 溶液中で養生した反応性骨材含有モルタルの膨張挙動および DTA 分析、微小硬度測定、EDXA 分析および細孔溶液

*正会員 工博 金沢大学教授 土木建設工学科
(〒920 金沢市小立野 2 丁目 40-20)

**正会員 金沢大学大学院自然科学研究科
真柄建設機技術研究所

***工修 元金沢大学大学院工学研究科

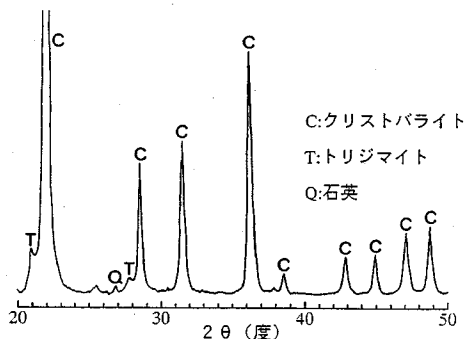


図-1 焼成フリントの X 線回折図

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 %
Ig. loss	0.7	1.3	0.1
Insol.	0.1	0.2	0.0
SiO ₂	21.1	21.9	22.5
Al ₂ O ₃	4.9	5.5	5.7
Fe ₂ O ₃	3.1	2.9	3.0
CaO	65.1	63.1	65.4
MgO	1.4	1.7	1.6
SO ₃	2.0	2.3	0.2
Na ₂ O	0.50	0.29	0.34
K ₂ O	0.72	0.29	0.50
TiO ₂	0.28	0.35	0.32
P ₂ O ₅	0.10	0.05	0.14
MnO	0.05	0.17	0.10
Na ₂ Oeq.	0.97	0.48	0.67

の分析によるモルタルの組織の変化を把握することによって、外部から供給される NaCl がアルカリシリカ膨張に及ぼす影響とそのメカニズムについて考察したものである。また、NaCl 溶液中に浸漬したモルタル中におけるエトリンジャイトの生成と膨張の関係を明確にするために、クリンカーモルタルについての実験結果とセメントモルタルのそれとを比較することにより、NaCl 溶液中におけるアルカリシリカ膨張におけるエトリンジャイトの役割についても検討した。

2. 実験概要

(1) 使用材料

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 (C.F.) であり、図-1 の X 線回折図に示すようにほとんどがクリストバライトから成る標準的な反応性骨材である。化学法 (JIS) によって得られた焼成フリントの Rc および Sc は、それぞれ 70mmol/l および 1063mmol/l である。また、非反応性骨材として標準砂を使用した。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粉末の化学組成は、表-1 示す通りである。

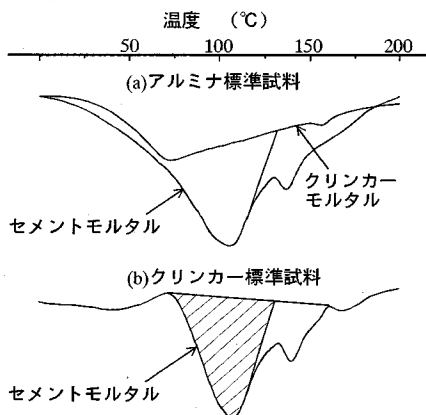


図-2 セメントおよびクリンカーモルタルの DTA 曲線

(2) 実験方法

a) 膨張試験

膨張試験に用いたモルタルは、セメントモルタルおよび石膏無添加のクリンカーモルタルである。モルタルの配合は、骨材 (標準砂+C.F.) / セメント=0.75, 水/セメント=0.4, C.F./骨材=0.26 である。セメントモルタルのアルカリ/C.F. 比 (重量比) は、0.05 以下では高アルカリセメントと低アルカリセメントとの混合割合を変化させ、0.06 以上の範囲では高アルカリセメントに NaOH を添加して調整した。また、クリンカーモルタルのアルカリ/C.F. 比は、0.04 以上の範囲では NaOH を添加してセメントモルタルのそれと同じになるように調整した。25.3×25.3×285.5mm のモルタル供試体は、打設後 1 日で脱型して 38°C, 相対湿度 95% 以上の湿気槽内で 28 日間養生された後、38°C の湿気槽、1N NaCl 溶液および 1N NaOH 溶液中に置いた。モルタル供試体の膨張量は、脱型時の長さを基準として算定した。

b) DTA 分析によるエトリンジャイトの定量

モルタル中のエトリンジャイトの含有量は、DTA 分析により求めた。分析用のモルタルは、膨張試験に使用したのと同じ配合のモルタルを同じ条件下で養生したものである。粉末試料は、アセトンによって水和の停止と乾燥を行った。図-2 (a) に示すように、標準試料としてアルミナを用いて得られた DTA 曲線においては、セメントモルタルの約 110°C のエトリンジャイトの吸熱ピークは、幅広い C-S-H の吸熱ピークと分離できない。しかし、クリンカーモルタルを標準試料として使用するとエトリンジャイトの定量が可能である¹⁸⁾。本実験においては、セメントモルタル中のエトリンジャイトの量は、図-2 (b) に示すようにクリンカーモルタルを標準試料とした DTA 曲線の斜線部の面積によって評価した。測定条件は、加熱速度: 10°C/分, 標準試料: クリンカーモルタル, 試料重量: 25mg である。

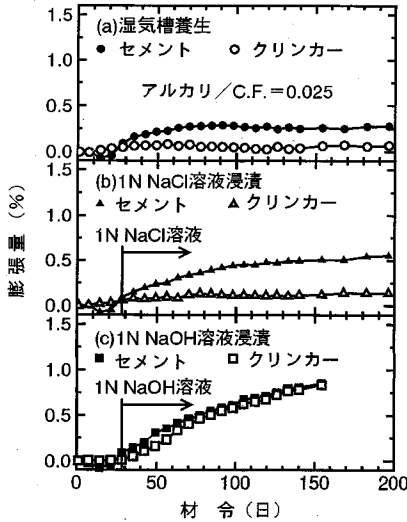


図-3 アルカリ/C.F.=0.025のモルタルの膨張曲線

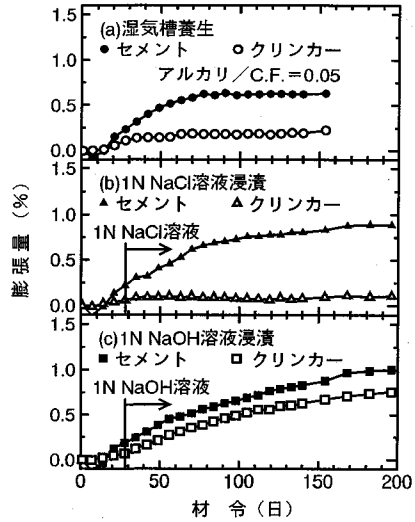


図-4 アルカリ/C.F.=0.05のモルタルの膨張曲線

表-2 エポキシ樹脂中の C.F. 粒子内部のカウント比

界面から の距離 (μm)	Na+K	Ca	Al	S	Cl
	Si	Si	Si	Si	Si
50	0.030	0.020	0.031	0.040	0.026
100	0.035	0.022	0.025	0.033	0.030
150	0.030	0.019	0.033	0.031	0.022
200	0.025	0.019	0.026	0.032	0.024
250	0.034	0.022	0.028	0.035	0.024
300	0.031	0.018	0.032	0.034	0.020
350	0.035	0.022	0.035	0.037	0.027
400	0.030	0.019	0.030	0.032	0.023
平均値	0.031	0.020	0.030	0.034	0.025

c) 微小硬度試験

微小硬度試験に用いたモルタルは、膨張試験用のアルカリ/C.F.=0.05のモルタルから標準砂を除外したものに相当するものであり、その配合は水/セメント=0.4, C.F./セメント=0.194である。供試体は、膨張試験におけると同様に28日間湿気槽中で養生した後、湿気槽中および1N NaCl溶液中に保存した。所定の材令に達した供試体の切断面は、SiC 研磨紙 (#4000) を用いて研磨した。NaClの侵入が許されている面より深さ5mm以内にある比較的大きなC.F.粒子(直径約2mm)2個を微小硬度の測定(荷重20g, 計測単位0.5 μm , ピッカース圧子)に供した。セメントペースト-C.F.粒子界面より粒子中央に向かって10 μm または20 μm 間隔に400 μm まで微小硬度の測定を行い、2個の粒子に対する測定値の平均を界面からの各距離における微小硬度値とした。

d) EDXA 分析

EDXA 分析用の試料は、微小硬度試験に用いたものである。その試料を真空乾燥炉(室温)において乾燥した後、研磨面に金を蒸着した。微小硬度測定によって生

じたC.F.粒子内部の圧痕部分を、エネルギー分散型X線微小部分分析装置により、Na, K, Ca, Si, S, ClおよびAlの各元素のKa線を用いて点分析を行った。分析条件は、加速電圧:25KV, カウント時間:100秒であり、各位置における各元素のSiに対するカウント比は、2個の粒子に対する平均値である。また、エポキシ樹脂中にC.F.粒子を埋込み、樹脂-C.F.粒子界面からの各位置における各元素のSiに対するカウント比を測定した。アルカリシリカ反応が生じていないC.F.粒子内部の各元素のカウント比は、表-2に示す通りである。C.F.骨材はほとんど純粋のSiO₂であるので、表-2の平均値を各元素の基準となるカウント比として図-13~図-18の中に基準線として示した。

e) 細孔溶液の分析

細孔溶液の抽出に用いた ϕ 40 \times 100mmの円柱モルタル供試体は、膨張試験用のアルカリ/C.F.=0.05および0.20のモルタルと同じ配合である。所定の期間養生した供試体より高圧装置を用いて抽出した細孔溶液は、直ちに所定の濃度に希釈して分析した。OH⁻イオン濃度は、フェノールフタレイン指示薬を用いてHClによる直接滴定により、SO₄²⁻イオン濃度およびCl⁻イオン濃度は、イオンクロマト分析によって求めた。Na⁺イオンおよびK⁺イオン濃度は蛍光分析により、Ca²⁺イオン濃度は原子吸光分析によって定量した。

3. 実験結果および考察

(1) モルタルの膨張挙動

図-3~図-6は、アルカリ/C.F.比が0.025, 0.05, 0.08および0.15のC.F.含有セメントおよびクリンカーモルタルの、3つの異なる条件下における膨張曲線

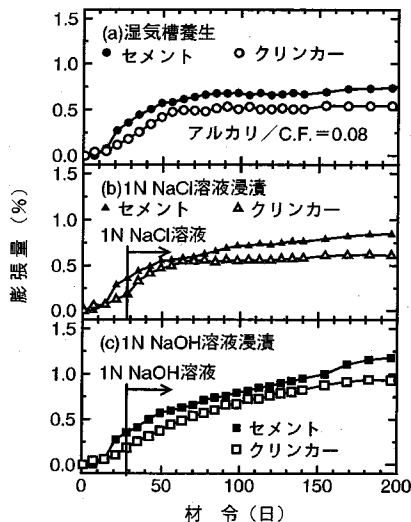


図-5 アルカリ/C.F.=0.08のモルタルの膨張曲線

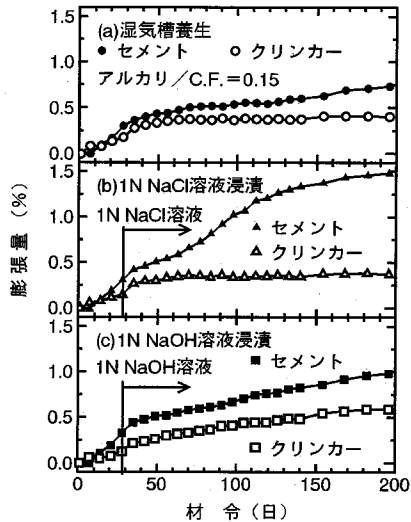


図-6 アルカリ/C.F.=0.15のモルタルの膨張曲線

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-3および図-4)においては、湿気槽およびNaCl溶液中のクリンカーモルタルの膨張は、あまり活発に進行することなく、その膨張量は0.2%以下である。しかし、1N 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14日または28日以後大きな膨張を示し、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⁻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⁻イオン濃度はセメントモルタルよりかなり低いこと¹⁹⁾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もはるかに小さな膨張しか示さないのは、細孔溶液中のOH⁻イオン濃度が低いためであると考えられる。

図-5および図-6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/C.F.比を持つモルタルにおいては、セメントモルタルおよびクリンカーモルタルともに、いずれの条件下においても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.比=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

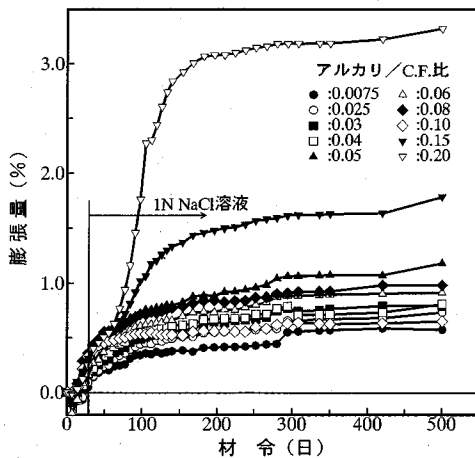


図-7 NaCl溶液に浸漬したモルタルの膨張曲線

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、材令約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モルタルとクリンカーモルタルとの間で膨張挙動にほとんど相違は認められないが、アルカリ/C.F.=0.15では、NaCl溶液中のセメントモルタルはクリンカーモルタルよりも異常に大きな膨張を示す。

図-7は、NaCl溶液に浸漬したすべてのC.F.含有セメントモルタル膨張曲線を示したものである。この図より、アルカリ/C.F.=0.15および0.20のモルタルの膨張挙動は、他のモルタルのそれとは明らかに異なり、これらのモルタルはNaCl溶液に浸漬後約1ヶ月頃から異

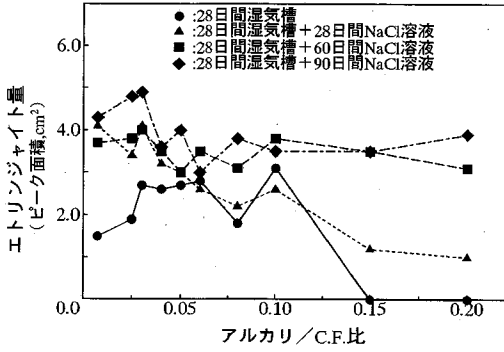


図-8 C.F.含有モルタル中で生成されるエトリンジャイトの量

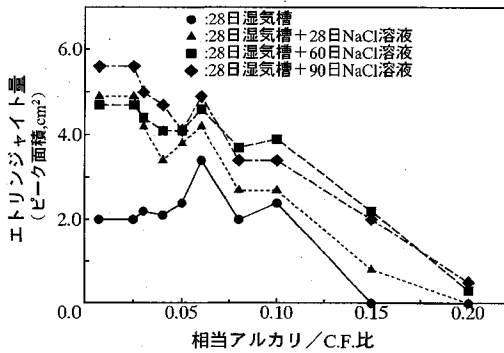


図-9 標準砂モルタル中で生成されるエトリンジャイトの量

常に大きく膨張していることがわかる。このように、アルカリ/C.F.=0.15および0.20のセメントモルタルのNaCl溶液中における膨張挙動は他のものとは大きく異なり、とくにアルカリ/C.F.=0.15においては、NaCl溶液中におけるセメントとクリンカーモルタル間の膨張挙動の相違は顕著である(図-6)。これらの結果は、これらのモルタルでは、アルカリシリカ反応だけでなくその他のメカニズムが作用している可能性を示唆している。

(2) エトリンジャイト量と膨張量の関係

図-8および図-9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中に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あまり影響されないことがわかる。すなわち、アルカリ/C.F.比が0.10以下においては、いずれのモルタルにおいても、28日間の湿気槽養生中にかなりの量のエトリンジャイトが生成される。しかし、その生成量はアルカリ/C.F.比によってあまり大きな差がない。このように、アルカリ/C.F.=0.10以下では、標準砂モルタルにおいてもC.F.含有モルタルと同程度の量

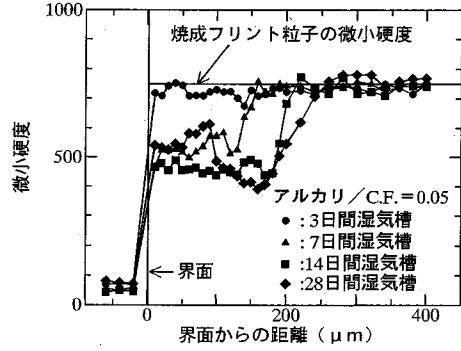


図-10 湿気槽中のモルタルのC.F.粒子内部の微小硬度分布

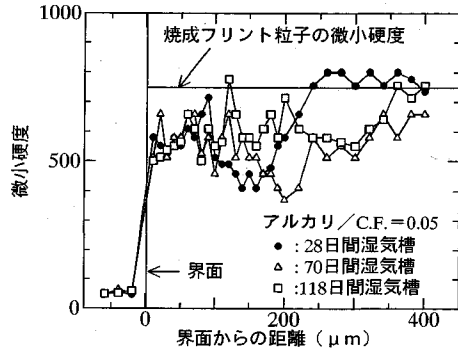


図-11 湿気槽中で養生を継続したモルタル中のC.F.粒子内部の微小硬度分布

のエトリンジャイトが生成されていることより、これらのエトリンジャイトは、気泡、比較的大きな細孔およびひびわれ中に2次的に生成されたものと考えられる。

一方、アルカリ/C.F.=0.15および0.20においては、いずれのモルタルにおいても28日間の湿気槽養生中においてはほとんどエトリンジャイトが生成されていない。これらのモルタルにおいては、アルカリ/C.F.比を大きくするためにかなり多量のNaOHが混入されている。アルカリ/C.F.比の高いモルタルにおいてエトリンジャイトが生成されないのは、多量に添加されたNaOHの影響によって細孔溶液中のOH⁻イオン濃度が異常に高いことと関係しているようである²⁰⁾。

一方、NaCl溶液浸漬後において生成されるエトリンジャイトの量は、C.F.含有モルタルおよび標準砂モルタルのいずれにおいても時間とともに増加する傾向にあるが、その増加状況は反応性骨材の有無とアルカリ/C.F.比によってかなり異なる。アルカリ/C.F.=0.06以下においては、生成されるエトリンジャイトの量は、C.F.含有モルタルよりも標準砂モルタルにおいて多い。アルカリ/C.F.=0.08および0.10においては、反応性骨材の有無によってあまり大きな差が認められない。しかし、アルカリ/C.F.=0.20においては、NaCl溶液浸漬

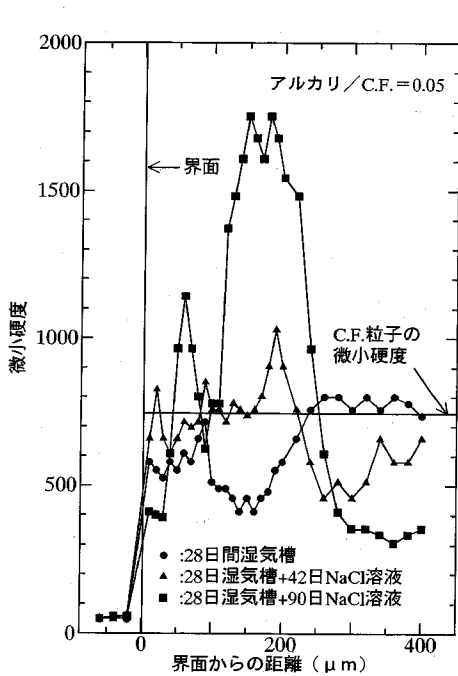


図-12 NaCl 溶液に浸漬したモルタル中の C.F. 粒子内部の微小硬度分布

後に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大きく異なる。すなわち、図-8と図-9を比較すると、アルカリ/C.F.=0.20の反応性骨材含有モルタルにおいては、標準砂モルタルに比べ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。

(3) C.F. 粒子内部の微小硬度

図-10は、湿気槽中で28日間養生したモルタル（アルカリ/C.F.=0.05）中のC.F.粒子内部の微小硬度分布を示したものである。材令7日においては、界面から約120 μm までの範囲が軟化し、材令14日、28日においては、粒子内部に向かって軟化領域が広がっている。

図-11は、材令28日以後も湿気槽中で養生を継続したモルタル中のC.F.粒子内部の微小硬度分布を示したものである。この図より、界面から約200~350 μm の範囲の微小硬度は、材令70日まではある程度低下し、アルカリシリカ反応が粒子内部に向かって進行していることを示している。

一方、図-12は、湿気槽中で28日間養生した後1N NaCl溶液に浸漬したモルタル中のC.F.粒子内部の微小硬度分布を示したものである。図-11と図-12に示されるように、2つの異なった条件下における同一材令のモルタル中のC.F.粒子内部の微小硬度分布を比較すると、NaCl溶液中のモルタル内部のC.F.粒子内部において、界面より約100 μm と200 μm の間の部分の微小硬

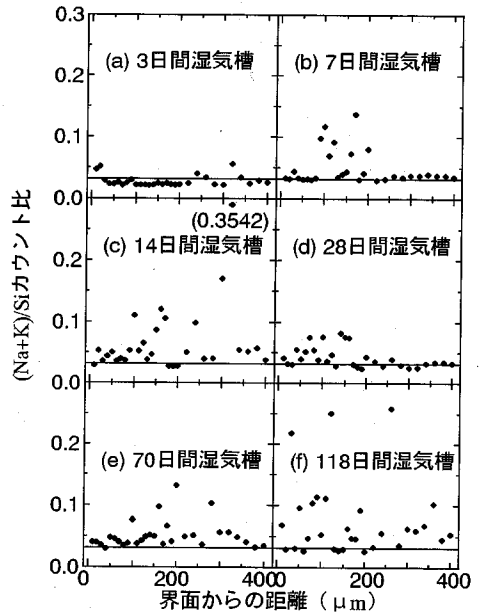


図-13 湿気槽中のモルタルの C.F. 粒子内部における (Na+K) / Si カウント比

度が時間とともに急速に増大し、浸漬後90日においては、その部分は極めて硬い物質に変化していることがわかる。

さらに、図-10および図-12より、界面から約250 μm より内部の硬度値は、28日間の湿気槽における養生中は低下しないが、NaCl溶液に浸漬後において、湿気槽中で養生を継続したモルタルの場合（図-11）と比較してかなり大きく低下することがわかる。これらの結果は、NaCl溶液中のモルタルのC.F.粒子内部においては、湿気槽中のモルタルにおけるよりも、アルカリシリカ反応がより活発に進行していることを示している。

(4) C.F. 粒子内部の組成の変化

図-13は、湿気槽中で養生を継続したモルタル中のC.F.粒子内部におけるEDXA点分析によって得られた(Na+K) / Si カウント比を示したものである。アルカリは、材令3日においては粒子内部でほとんど見られないが、材令7日では界面より約200 μm まで、材令14日、28日、70日では約300 μm まで侵入し、材令118日では約300~400 μm においても高い(Na+K) / Si カウント比を示す点がかかなり多いことがわかる。材令14日の(Na+K) / Si カウント比が材令28日のそれよりも高い点が見られるのは、選んだC.F.粒子の反応性の相違によるものと思われる。しかし、全体として材令とともにアルカリが粒子内部に侵入していくことがわかる。

図-14は、湿気槽中で養生したモルタルにおけるC.F.粒子内部のCa / Si カウント比を示したものである。この図より、Ca²⁺イオンは、アルカリと同様に材令と

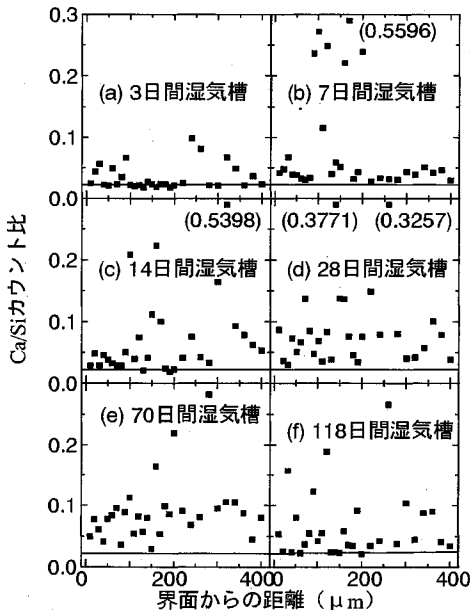


図-14 湿気槽中のモルタルの C.F. 粒子内部における Ca/Si カウント比

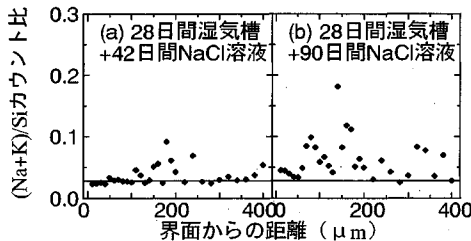


図-15 NaCl 溶液中のモルタルの C.F. 粒子内部における (Na+K) / Si カウント比

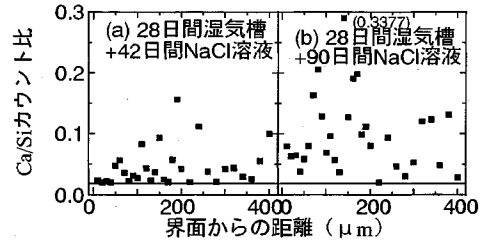


図-16 NaCl 溶液中のモルタルの C.F. 粒子内部における Ca/Si カウント比

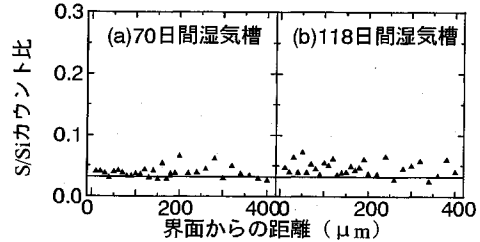


図-17 湿気槽中のモルタルの C.F. 粒子内部における S/Si カウント比

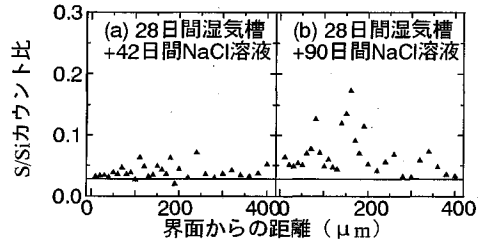


図-18 NaCl 溶液中のモルタルの C.F. 粒子内部における S/Si カウント比

もに粒子内部に侵入していくことがわかる。

図-15 および図-16 は、NaCl 溶液中に浸漬したモルタル中の C.F. 粒子内部の (Na+K) / Si カウント比と Ca / Si カウント比を示したものである。浸漬後 42 日においては、界面から約 100~250 μ m の範囲において高い (Na+K) / Si および Ca / Si カウント比を示す点が多く、浸漬後 90 日においては、界面から約 400 μ m までの範囲全体において高い値を示す点が多くなる。

図-16 (b) と図-14 (f) とを比較すると、C.F. 粒子内部の Ca の濃度は、湿気槽中よりも NaCl 溶液に浸漬したモルタルにおいてより高いことがわかる。図-16 (b) に示すように、特に NaCl 溶液浸漬後 90 日における C.F. 粒子内部の界面より約 70~200 μ m の領域には、非常に高い Ca / Si カウント比を示す点が多く、この領域は図-12 に示すように異常に高い硬度値を示す領域と一致している。

図-17 および図-18 は、湿気槽および NaCl 溶液中のモルタルにおける C.F. 粒子内部の S / Si カウント比

を示したものである。両図を比較すると、C.F. 粒子内部の S の濃度は、湿気槽中のモルタルよりも NaCl 溶液に浸漬したものの方が高く、浸漬後 90 日において異常な硬度値を示す領域で特に S / Si カウント比が高いことがわかる。これらの事実と、水中に浸漬したモルタルよりも飽和 NaCl 溶液に浸漬したモルタル中の反応性粒子内部の Ca の濃度が高いという Chatterji らの報告²⁾より考えて、NaCl のモルタル内部への侵入によって、Ca や S の反応性粒子内部への侵入が促進されていると考えられる。また、このことが、NaCl 溶液に浸漬したモルタル中の反応性骨材粒子内部の一部が異常に硬化する現象とも関係していると推察される。

(5) 細孔溶液中のイオン濃度

a) OH⁻ イオン濃度

図-19 は、アルカリ / C.F. = 0.05 のセメントモルタルの細孔溶液中の OH⁻ イオン濃度の経時変化を示したものである。湿気槽で養生を継続した C.F. 含有セメントモルタルの OH⁻ イオン濃度は、アルカリシリカ反応による OH⁻ イオンの消費とモルタルからの漏出により

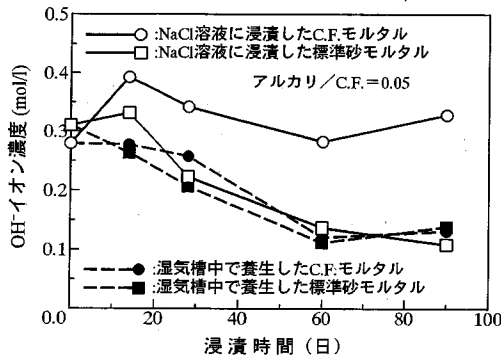


図-19 細孔溶液中の OH⁻ イオン濃度の経時変化

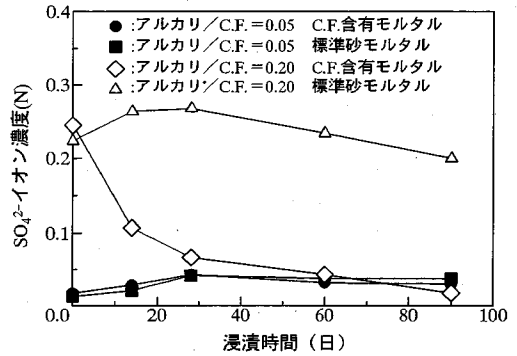


図-20 細孔溶液中の SO₄²⁻ イオン濃度の経時変化

時間の経過とともに減少し、材令 118 日においては約 0.13mol/l まで低下する。また、NaCl 溶液に浸漬したモルタルの OH⁻ イオン濃度は、OH⁻ イオンの溶液中への拡散によって低下すると予想される。しかし、浸漬直前までに約 0.28mol/l まで低下した C.F. 含有セメントモルタルの OH⁻ イオン濃度は、浸漬後 12 日において約 0.4mol/l まで上昇し、その後約 0.3~0.35mol/l のレベルを維持している。一方、標準砂セメントモルタルの OH⁻ イオン濃度は、NaCl 溶液に浸漬後わずかに上昇するが、その後予想されるように徐々に減少し、浸漬後 28 日以後においては湿気槽中で養生したものとほぼ同じ濃度まで低下する。

これらの実験結果より、NaCl 溶液に浸漬した C.F. 含有モルタル内部においては、OH⁻ イオンを生成するような反応が生じ、その細孔溶液中の OH⁻ イオン濃度は、標準砂モルタル中のそれよりも高くなるのがわかる。また、この現象は C.F. 含有モルタルを NaCl 溶液中に浸漬した場合のみ生ずるものであり、この現象には少なくともアルカリシリカ反応生成物と NaCl が関係しているといえる。

b) SO₄²⁻ イオン濃度

図-20 は、アルカリ/C.F.=0.05 および 0.20 の C.F. 含有および標準砂セメントモルタルの NaCl 溶液中における細孔溶液中の SO₄²⁻ イオン濃度の経時変化を示したものである。この図より、アルカリ/C.F. 比の高いモルタルの SO₄²⁻ イオン濃度は、アルカリ/C.F. 比の低いモルタルのそれとは大きく異なるのがわかる。アルカリ/C.F.=0.05 のモルタルにおいては、C.F. 含有モルタルの SO₄²⁻ イオン濃度は、浸漬前には約 0.02N と低く、浸漬後 28 日において約 2 倍の濃度に上昇した後そのレベルがほぼ維持されている。標準砂モルタルの細孔溶液中の SO₄²⁻ イオンの経時変化も全体として C.F. 含有モルタルのそれとほぼ同じ傾向を示す。

一方、アルカリ/C.F.=0.20 のモルタルにおいては、C.F. 含有モルタルの SO₄²⁻ イオン濃度は、浸漬直前には

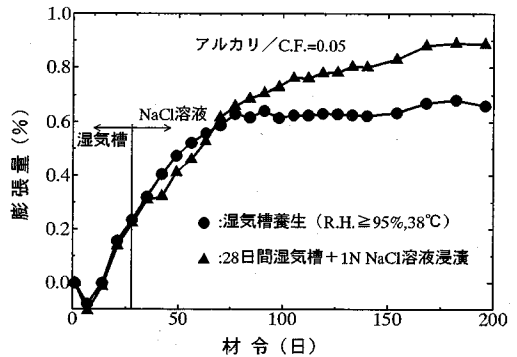


図-21 アルカリ/C.F.=0.05 のモルタルの膨張曲線

約 0.25N と非常に高いが、浸漬後急激に減少して浸漬後 90 日ではアルカリ/C.F.=0.05 のものよりも低くなる。また、標準砂モルタルの SO₄²⁻ イオン濃度は、浸漬直前には約 0.22N と非常に高く、浸漬後 28 日まである程度上昇した後やや減少するが、C.F. 含有モルタルの場合と異なり NaCl 溶液に浸漬中も非常に高いレベルを保持している。このような SO₄²⁻ イオン濃度の経時変化と先に述べた DTA によるエトリンジャイトの定量の結果(図-8, 図-9)より、アルカリ/C.F.=0.20 の C.F. 含有モルタルにおいては、NaCl 溶液に浸漬中に細孔溶液中の SO₄²⁻ イオンを消費して急速にエトリンジャイトが生成されることがわかる。

(6) NaCl 溶液に浸漬した C.F. 含有モルタルの膨張のメカニズム

a) アルカリ/C.F. 比の比較的低いモルタル

図-21 は、アルカリ/C.F.=0.05 の C.F. 含有モルタルの膨張曲線を示したものである。湿気槽で養生を継続したモルタルは、材令約 70 日までは活発に膨張を続けているが 70 日以後は膨張しなくなる。一方、NaCl 溶液に浸漬したモルタルは、NaCl 溶液に浸漬後も膨張は継続し、材令 70 日以後においてもかなり膨張している。

図-11 に示すように湿気槽中で養生したモルタル中の C.F. 粒子の微小硬度は、膨張が停止する材令 70 日か

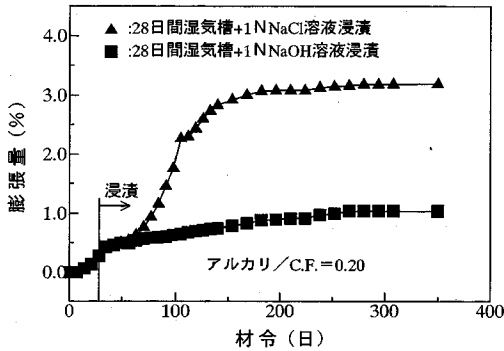


図-22 アルカリ/C.F.=0.20のモルタルの膨張曲線

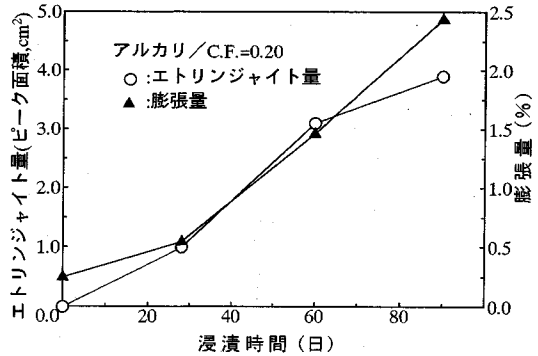


図-23 エトリンジャイト量と膨張量の経時変化

ら118日までの間には大きな変化が見られない。しかし、図-12に示すように、NaCl溶液に浸漬したモルタルでは、材令70日から118日までの間の活発な膨張と対応するように、界面から250 μ mより内部の微小硬度はかなり大きく低下している。

Diamond²⁰⁾によると、アルカリシリカ反応が生ずるときの細孔溶液のOH⁻イオン濃度の限度値は約0.25 mol/lである。図-19より湿気槽中で養生を継続したC.F.含有モルタルでは、少なくとも浸漬時間28日まではOH⁻イオン濃度が限度値以上と考えられ、その材令までは膨張は進行している(図-21)。しかし、その後供試体の一部分におけるOH⁻イオン濃度が限度値以下になると、膨張が急に停止している(図-19、図-21)。一方、図-19に示されるように、NaCl溶液に浸漬したC.F.含有モルタルでは、少なくとも浸漬後90日まではOH⁻イオン濃度が限度値以上に維持され、図-21に示されるように、この期間中はモルタルも活発に膨張していることがわかる。したがって、アルカリ/C.F.=0.05程度のアルカリ量の低いC.F.含有モルタルでは、NaCl溶液に浸漬中にモルタルの内部でOH⁻イオンを発生するような反応が生じ、アルカリシリカ反応が促進されることによって膨張が助長されると考えられる。

一方、前述のように、アルカリ/C.F.=0.10以下のモルタルでは、NaCl溶液中に浸漬されたモルタル中で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顕著な相違がみられないことおよびアルカリ/C.F.=0.06以下では、C.F.含有モルタルよりも標準砂モルタルにおいてより多くのエトリンジャイトが生成されていることより、エトリンジャイトの生成は膨張に大きな影響を及ぼしていないと推察される。

b) アルカリ/C.F.比の高いモルタル

図-22は、各養生条件下におけるアルカリ/C.F.=0.20のモルタルの膨張曲線を示したものである。この図より、NaCl溶液に浸漬したこのモルタルの膨張は、高いOH⁻イオン濃度が維持されるNaOH溶液中のモルタル

のそれと比較しても異常に大きいことがわかる。すなわち、アルカリシリカ反応が継続していると考えられるNaOH溶液に浸漬したモルタルの膨張に比べても、NaCl溶液中のモルタルの膨張は極めて大きい。したがって、NaClとNaOH溶液中におけるこのような膨張挙動の相違は、アルカリ/C.F.=0.20のモルタルのNaCl溶液中における膨張の発生においては、アルカリシリカ反応だけでなくその他のメカニズムも作用していることを示唆している。

図-23は、アルカリ/C.F.=0.20のC.F.含有モルタルのNaCl溶液浸漬中におけるエトリンジャイト量と膨張量の経時変化を示したものである。この図より、NaCl溶液に浸漬中にモルタル内部に生成されるエトリンジャイト量とほぼ比例して膨張量も増大し、両者の間には比較的良好な相関性があることがわかる。したがって、前述の細孔溶液中のSO₄²⁻イオン濃度の経時変化より得られた結果も考慮に入れると、アルカリ/C.F.=0.20のC.F.含有セメントモルタルのNaCl溶液中における異常な膨張の少なくとも一部分は、NaCl溶液に浸漬中のエトリンジャイトの生成に起因する可能性が高いと結論づけられる。また、アルカリ/C.F.=0.15においても、NaCl溶液中のモルタルにおけるエトリンジャイトの生成量がC.F.の有無によってかなり大きく相違すること(図-8、図-9)より、エトリンジャイトの生成が膨張に影響している可能性がある。

上述のように、モルタルのアルカリ/C.F.比によってNaCl溶液中におけるC.F.含有モルタルの膨張のメカニズムは異なるようである。しかし、通常のコンクリートにおいては、アルカリ/C.F.=0.15および0.20のモルタルに相当するような極端にアルカリ度の高いアルカリシリカ反応系は考えられない。したがって、外部よりNaClが供給される通常のコンクリートでは、その内部でOH⁻イオンが発生するような反応が生ずるためにアルカリシリカ反応による膨張が助長されると結論づけることが妥当である。

4. 結論

かなり広範囲のアルカリ量をもつ反応性骨材含有モルタルの NaCl 溶液中における膨張挙動と反応性骨材粒子内部の反応生成物、セメントペースト中の各イオンの挙動およびエトリンジャイトの生成との関係より、反応性骨材含有モルタルの NaCl 溶液中に置く膨張のメカニズムは、含有するアルカリ量によって異なることが明らかになった。得られたおもな結果は、以下のようである。

(1) NaCl 溶液浸漬中にモルタルのアルカリシリカ反応性骨材は、Ca や S の含有量の大きい極めて硬い物質に変化する。

(2) アルカリ量の比較的低い反応性骨材含有モルタルでは、NaCl 溶液に浸漬中にモルタルの内部で OH⁻ イオンを発生する反応が生じ、アルカリシリカ反応が促進されるために膨張が助長される。

(3) NaOH を添加したアルカリ量の高いモルタルの細孔溶液中の SO₄²⁻ イオン濃度は異常に高い。NaCl 溶液中に浸漬後、反応性骨材含有モルタルのみにおいて SO₄²⁻ イオン濃度は時間とともに低下し、同時にエトリンジャイトの生成量が増大した。

(4) NaOH を添加したアルカリ量の高い反応性骨材含有セメントモルタルの NaCl 溶液中における異常な膨張の少なくとも一部分は、NaCl 溶液に浸漬中におけるエトリンジャイトの生成に起因する可能性が高い。

参考文献

- 1) Jones, T. N. and Poole, A. B. : Proc. 7th int. conf. on AAR, Ottawa, pp. 446-450, 1986.
- 2) Mehta, P. K. : Proc. 4th int. conf. on the effects of alkalis in cement and concrete, Purdue, pp. 229-234, 1978.
- 3) 中野 錦一・小林 茂広・有本 義晴 : セメント技術年報, Vol. 38, pp. 106-109, 1984.
- 4) Nixon, P. J., Page, C. L. et al. : Advances in cement research, Vol. 1, No. 2, pp. 99-106, 1988.

- 5) Kawamura, M. and Ichise, M. : Cement and concrete research, Vol. 20, pp. 757-766, 1990.
- 6) Nagataki, S., Otsuki, N., Yamamoto, T. and Endo, T. : Durability of building materials and components 6, pp. 363-372, 1993.
- 7) 日本規格協会 : レデーミクストコンクリート, JIS A 5308, 附属書 6, pp. 21-22, 1989.
- 8) Chatterji, S. : Cement and concrete research, Vol. 8, pp. 647-650, 1978.
- 9) 西林 新蔵・矢村 潔・林 昭富 : 土木学会第 42 回年次学術講演会講演概要集第 5 部, pp. 428-648, 1987.
- 10) 川村 満紀・竹本 邦夫・寺嶋 永昌 : セメント技術年報, Vol. 42, pp. 327-330, 1988.
- 11) Chatterji, S. : Cement and concrete research, Vol. 9, pp. 185-188, 1979.
- 12) Grattan-Bellew, P. E. : Durability of building materials 1, pp. 363-376, 1983.
- 13) Davis, G. and Oberholster, R. E. : Proc. 8th int. conf. on AAR, Kyoto, pp. 623-628, 1989.
- 14) Regourd, M., Hornain, H. and Poitevin, P. : Proc. 5th int. conf. AAR in concrete, Capetown, S252 / 35, 1981.
- 15) Pettifer, L. and Nixon, P. J. : Cement and concrete research, Vol. 10, pp. 173-181, 1980.
- 16) Kawamura, M. and Diamond, S., in the course of preparation.
- 17) 竹内 勝信・川村 満紀・杉山 彰徳 : 土木学会中部支部平成 4 年度研究発表会講演概要集, pp. 583-584, 1993.
- 18) Odler, I. and Abdul-Maula, S. : Cement and concrete research, Vol. 14, pp. 133-141, 1984.
- 19) 竹内 勝信・川村 満紀・杉山 彰徳 : コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 15, pp. 917-922, 1993.
- 20) Spierings, G. A. C. M. and Stein, H. N. : Cement and concrete research, Vol. 6, pp. 265-272 and pp. 487-496, 1976.
- 21) Chatterji, S., Jensen, A. D., Thaulow, N. and Christen, P. : Cement and concrete research, Vol. 16, No. 2, pp. 246-254, 1986.
- 22) Diamond, S. : Porc. 6th Int. Conf. on Alkalis in concrete, Copenhagen, pp. 155-166, 1983.

(1993.12.27 受付)

MECHANISMS OF THE INFLUENCE OF NaCl EXTERNALLY SUPPLIED ON THE EXPANSION OF MORTARS DUE TO THE ALKALI-SILICA REACTION

Mitsunori KAWAMURA, Katsunobu TAKEUCHI and Ayanori SUGIYAMA

This study aims at revealing the mechanisms of the influence of NaCl externally supplied on the expansion of mortars due to the alkali-silica reaction. In a reactive aggregate-bearing mortars with relatively low alkali contents, the promotion of their expansions in 1N NaCl solution at 38°C was caused by a rise of OH⁻ ion concentration in the pore solution. The increase in OH⁻ ion concentration in the pore solution in mortars was responsible for the intrusion of NaCl into mortars containing a reactive aggregate. In a reactive aggregate-bearing mortars with a relatively large amount of added NaOH, a high possibility that a part of the unusual expansions of mortars was caused by the formation of ettringite during the immersion in NaCl solution.