

NaCl溶液に浸漬した反応性骨材含有モルタルにおけるエトリンガイトの生成と膨張

真柄建設(株) 正会員 竹内 勝信
金沢大学工学部 正会員 川村 満紀
同上 学生員 杉山 彰徳

1. はじめに

NaCl溶液に浸漬された反応性骨材含有モルタルにおいては、アルカリシリカ反応に伴う膨張が促進され、その膨張量はNaCl溶液の濃度により異なることが明らかにされている¹⁾。また、BEIおよびEDXAによる分析の結果、このようなモルタル中には比較的多量の塩化物含有エトリンガイトおよびフリーデル氏塩が存在する事が指摘されている²⁾。

本研究は、NaCl溶液中に浸漬したオパール含有モルタル中のエトリンガイトの量をDTA分析により定量することによって、これらの供試体中に存在するエトリンガイトの量と膨張量との関係について検討したものである。

2. 実験の概要

2-1. モルタル供試体

実験に使用したモルタルの配合は、セメント：水：骨材（反応性＋非反応性）＝1:0.4:0.75（重量比）であり、供試体の寸法は25.3×25.3×285.5mmである。反応性骨材として使用したオパールに対する化学法（JIS）の結果は、 $R_c=158\text{mmol/l}$ 、 $S_c=558\text{mmol/l}$ であり、非反応性骨材としては標準砂を用いた。本モルタルにおいてはオパール／骨材＝0.26と一定にし、モルタル中のアルカリ量はアルカリ／オパール＝0.05以下では等価 Na_2O 量0.97%の高アルカリセメントに等価 Na_2O 量0.48%の低アルカリセメントを混入し、アルカリ／オパール比の高いモルタルではNaOHを添加して調整した。

2-2. 膨張試験

モルタル供試体は、38℃、相対湿度100%の湿気槽で28日間養生した後、同一温度の1N、3Nおよび飽和NaCl溶液に浸漬して材令に伴う長さの変化を測定した。

2-3. DTAによるエトリンガイトの定量

1N、3Nおよび飽和NaCl溶液に長期間（10～23ヶ月）浸漬したモルタル供試体より得られた試料に対するDTA曲線により、エトリンガイトの含有量を測定した。約110℃のエトリンガイトの吸熱ピークは、C-S-Hの幅広い吸熱ピークの影響を受けるため、Odlerら³⁾の考え方に基づいてクリンカーを用いて作製したモルタルを標準試料として用いることによってC-S-Hの吸熱ピークの影響を排除した。標準試料および測定試料は、瑪瑙乳鉢で細かく粉碎してアセトン乾燥した後90μmの標準網ふるいを通した微粉末であり、正確に25mgはかり取って使用した。DTAの加熱速度は10℃/分である。

3. 実験結果および考察

図-1(a)は、一般に用いられるアルミナを標準試料としたときのポルトランドセメント試料およびクリンカー試料のDTA曲線である。約110℃のエトリンガイトの吸熱ピークは、ポルトランドセメント試料ではC-S-Hによる幅広い吸熱ピークと重なるが、エトリンガイトの存在しないクリンカー試料の吸熱ピークとの差を取ることによって分離できる。したがって、標準試料としてクリンカー試料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（図-1(b)）としてエトリンガイトが定量できる。

図-2は、種々のアルカリ／オパール比を持つモルタルの1NのNaCl溶液における膨張曲線を示したものである。この図よ

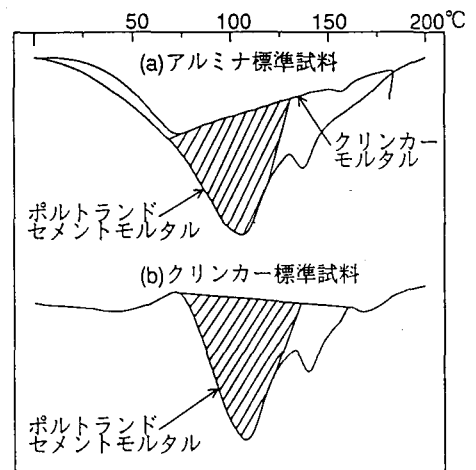


図-1 DTA曲線

り明かなように、アルカリ／オパール比=0.025, 0.03を除いていずれのモルタルも28日間の湿気槽における養生期間中に膨張し、NaCl溶液に浸漬した後も活発な膨張が継続している。しかし、アルカリ／オパール比=0.025と0.03のモルタルは湿気槽中においては全く膨張することは無く、さらにNaCl溶液中においてもそれぞれ浸漬後約120日と約50日において活発な膨張が開始する。図-2より、遅延膨張を示す低いアルカリ／オパール比=0.025, 0.03を持つモルタルは、一旦膨張し始めると、その膨張速度は急速であり、最終的に他のモルタルに比べて異常に大きな膨張量に達することがわかる。

そこで、最終の膨張量とエトリンガイト量の関係をプロットすると図-3のようになり、この図より膨張量はエトリンガイト量に比例し、両者間には比較的良好な相関関係（相関係数 $r=0.74$ ）があることがわかる。以上の事実と一般に広く認められているエトリンガイトの膨張性を考慮すると、NaCl溶液に浸漬した反応性骨材含有モルタルの1%を越えるような大きな膨張は、エトリンガイトの生成と関係している可能性が考えられる。しかし、より大きな膨張量を示す供試体にはより多くのひびわれが発生していると考えられ、それらのひびわれ中に二次的にエトリンガイトが生成した可能性も考えられる。したがって、本実験で定量されたエトリンガイトがNaCl溶液中におけるモルタルの膨張を引き起こしたものか、

または膨張後二次的にひびわれ中に生成されたものかは判断できない。しかし、図-3に示されるように、異常な遅延膨張を示すアルカリ／オパール比=0.03のモルタルは、エトリンガイト量と膨張量の関係においても他のモルタルとは大きく異なっている。アルカリ／オパール比=0.03のモルタルがNaCl溶液に浸漬後、活発に膨張し始める時（約90日）においては、モルタルの細孔溶液のOH⁻イオン濃度が0.01mol/lにまで低下していること⁴⁾を考慮すると、低いアルカリ／オパール比のモルタルにおいて生ずる異常な膨張はアルカリシリカ反応以外の原因（例えばエトリンガイトの生成）によるものと考えられる。

4. まとめ

NaCl溶液に浸漬した反応性骨材含有モルタルについて、DTA分析によるエトリンガイトの定量を行なった結果、以下の結論を得た。

- (1) ポルトランドセメント試料のDTA曲線の約110°Cの吸熱ピークからクリンカー試料のDTA曲線におけるC-S-Hによる約100°Cの吸熱ピークを差し引くことによりC-S-Hの影響を取り除くことが可能であり、モルタル中のエトリンガイトの定量にはクリンカー試料を標準試料として得られるDTA曲線の使用が有効である。
- (2) NaCl溶液に浸漬したオパール含有モルタル中の膨張量とエトリンガイト量との間には明かな相関関係があり、より大きな膨張量を示すモルタル中にはより多くのエトリンガイトが生成されている。
- (3) 低いアルカリ／オパール比を持つモルタルの膨張は、アルカリシリカ反応以外の反応に起因する可能性がある。

参考文献

- 1) 川村満紀、竹内勝信、小阪拓哉：土木学会第47回年次学術講演会講演概要集第5部、pp316～317, 1992
- 2) Kawamura, M. and Diamond, S.: In the course of Preparation
- 3) Odler, I. and Abdul-Maula, S.: Cement and Concrete Research, Vol. 14, pp133-141, 1984
- 4) 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, NO. 1, pp195～200, 1992

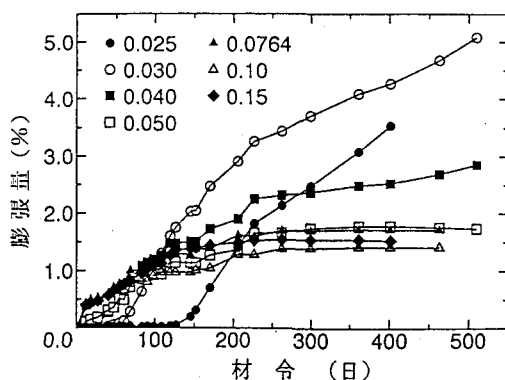


図-2 膨張曲線（1 N NaCl溶液浸漬）

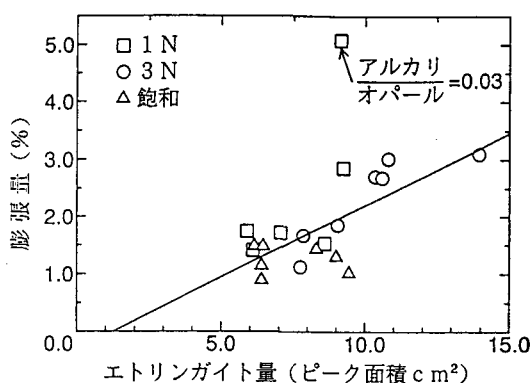


図-3 エトリンガイト量と膨張量