

海水およびNaCl溶液におけるモルタルの膨張と細孔溶液の組成

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
金沢大学大学院	学生会員	大坂 和弘

1. はじめに

外部より供給される海水またはNaClが反応性骨材を含有したコンクリートまたはモルタルの膨張を促進することは、多くの研究者によって指摘されている。最近、NaCl溶液に浸漬した比較的アルカリ量の少ない反応性骨材含有モルタルでは、NaClの侵入にともなってモルタルの細孔溶液中のOH⁻イオン濃度が上昇するためにアルカリシリカ膨張が助長されることおよび、アルカリ量の多いモルタルのNaCl溶液中の膨張の少なくとも1部分は、エトリンジャイトの生成に起因することが明らかにされている。しかし、これらの結果は促進試験(38℃、1N NaCl溶液中に浸漬)の結果得られたものであり、実際の海水中の構造物における海水のアルカリシリカ反応に及ぼす影響のメカニズムを明確にする必要がある。本研究においては、温度20℃における人工海水および0.51NのNaCl溶液中(海水中のNaClの濃度に相当する)における反応性骨材含有モルタルの膨張挙動とエトリンジャイトの生成、Ca(OH)₂の含有量、細孔溶液の組成との関係について考察した。

2. 実験概要

2. 1 使用材料: 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.)である。非反応性骨材には標準砂を使用した。セメントは、等価Na₂O量が0.97%の高アルカリセメントを使用した。

2. 2 膨張試験: モルタルの配合は、セメント: 骨材(標準砂+C.F.): 水=1:0.75:0.4であり、骨材におけるC.F.の置換率を変化させることによって、アルカリ/C.F.比を変化させた。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、温度20℃、相対湿度>95%の湿気槽中で56日間養生した後、20℃の湿気槽、人工海水および0.51NのNaCl溶液中で養生した。

2. 3 示差熱(DTA)分析: 膨張試験用モルタルと同じ配合のモルタル供試体を上述の3つの条件下で養生した後、粉碎してアセトンによって乾燥した粉末試料についてDTA分析を行った。エトリンジャイトの含有量は、標準試料としてクリンカーモルタルを用いる方法によって求めた。また、Ca(OH)₂の含有量は、470℃における吸熱ピークの面積によって評価した。測定条件は、加熱速度: 10℃/分、試料重量: 25mgである。

2. 4 細孔溶液の分析: 膨張試験用のアルカリ/C.F.=0.05のモルタルと同じ配合の円柱供試体(φ40×100mm)を前述の3つの条件下で養生した後、高圧装置を用いて抽出した細孔溶液を分析した。

3. 実験結果および考察

図-1は、湿気槽、人工海水および0.51N NaCl溶液中で養生したモルタルの膨張曲線を示したものである。この図より、各条件下におけるモルタルは、いずれもアルカリ/C.F.=0.015において最大膨張量を示し、全体として人工海水、NaCl溶液、湿気槽中の順に膨張量が大きくなるのがわかる。また、湿気槽中のモルタルの膨張は、材令にほぼ比例して直線的に増大するが、人工海水およびNaCl溶液に浸漬したモルタルでは、浸漬直後に膨張はかなり大きく増大し、その後ゆっくりと進行する。

図-2は、DTA分析によって求めた各条件下におけるモルタル中のエトリンジャイトの量(ピーク面積)の経時変化を示したものである。この図より、湿気槽で養生したモルタル中のエトリンジャイトの量は、時間に伴う変化が小さいが、人工海水およびNaCl溶液中に浸漬したモルタル中のそれは、時間とともにかなり大きく増加することがわかる。また、全体として人工海水に浸漬したモルタル中のエトリンジャイトの量は、NaCl溶液中のそれよりも大きい。これは、海水中にはSO₄²⁻イオンが含まれていることによると考えられる。このように、人工海水およびNaCl溶液中に浸漬したC.F.含有モルタルにおいてエトリンジャイトが生成されることは確実である。しかし、C.F.含有モルタル中のエトリンジャイトの量と標準砂モルタル中のそれとの間には、ほとんど差異がない。したがって、ここで生成されたエトリンジャイトは、気泡や比較的大きな細孔中に2次的に形成されたものであり、C.F.含有モルタルの膨張に直接影響するものではないといえる。

図-3は、DTA分析によって求めた各条件下におけるモルタル中のCa(OH)₂の量の経時変化を示したものである。この図より、湿気槽およびNaCl溶液中に浸漬したモルタル中のCa(OH)₂の量は、時間とともに増加する。しかし、人工海水中に浸漬したモルタル中のCa(OH)₂の量は、逆に減少することがわかる。これは、人工海水に浸漬したモルタルにおいては、海水中に含まれるMg²⁺イオンの影響によってモルタル中にMg(OH)₂が析出するが、この反応に伴ってCa(OH)₂が消費されたためと考えられる。Ca(OH)₂の存在がアルカリシリカ膨張の発生の必須条件であるとするChatterjiの考えに基づけば、Ca(OH)₂の量が減少する人工海水中に浸漬したC.F.含有モルタルにおいては、アルカリシリカ膨張が抑制されることが考えられる。しかし、本実験の結果からは、人工海水に浸漬したモルタル中のCa(OH)₂の量の減少がアルカリシリカ膨張に及ぼす影響は明らかでない。

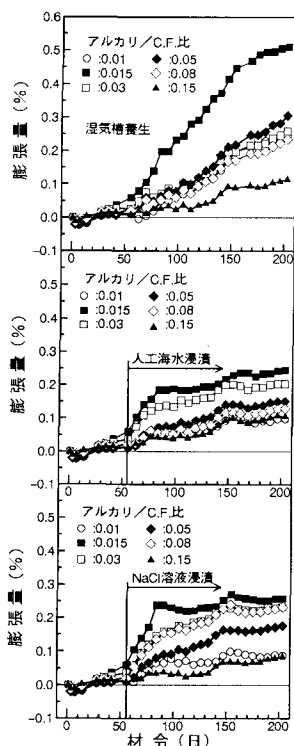


図-1 モルタルの膨張曲線

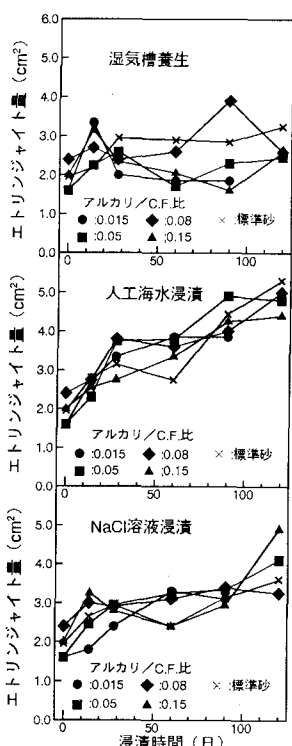


図-2 エトリンジャイト量の経時変化

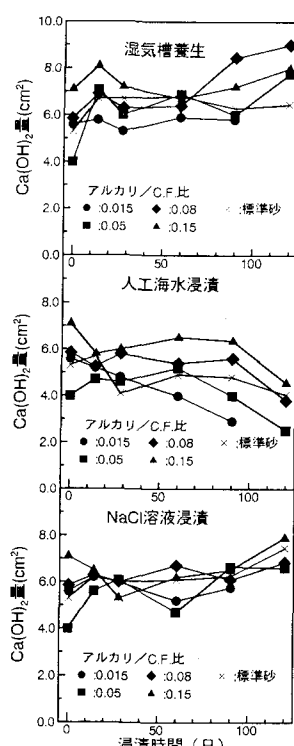
図-3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の経時変化

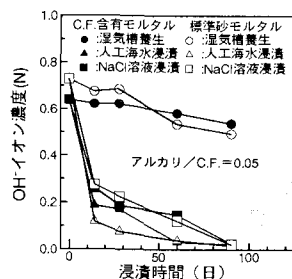
図-4は、アルカリ/C.F. = 0.05のモルタルの細孔溶液中の OH^- イオン濃度の経時変化を示したものである。この図より、湿気槽で養生したモルタル中の OH^- イオン濃度は、時間とともに徐々に減少しているが、材令146日においても0.5N以上の高いレベルが維持されていることがわかる。この時間に伴う OH^- イオンの減少は、モルタル中で進行するアルカリシリカ反応および供試体からの OH^- イオンの漏出によるものと考えられる。一方、人工海水およびNaCl溶液に浸漬したモルタル中の OH^- イオン濃度は、 OH^- イオンの溶液中への拡散によって浸漬後に急激に減少し、その後も徐々に減少することがわかる。また、人工海水に浸漬したモルタル中の OH^- イオン濃度は、常にNaCl溶液中のそれよりやや低い。しかし、人工海水に浸漬したC.F.含有モルタル中の OH^- イオン濃度は、標準砂モルタルのそれよりも高くなる傾向がある。

これらの細孔溶液の分析結果より、湿気槽で養生したC.F.含有モルタルが材令にほぼ比例するように直線的に膨張するのは、細孔溶液中の OH^- イオン濃度が長期に渡って高いためであり、人工海水およびNaCl溶液に浸漬したC.F.含有モルタルの膨張が浸漬後にほぼ停止することや、NaCl溶液中に浸漬したモルタルの膨張量が人工海水中のそれよりも大きいことも、細孔溶液中の OH^- イオン濃度によって説明することが可能である。

4. まとめ

20℃の湿気槽、人工海水および0.51N NaCl中に浸漬した反応性骨材含有モルタルについて、膨張試験、D T A分析および細孔溶液の分析を行った結果、以下の結論を得た。

- (1) 人工海水およびNaCl溶液に浸漬したモルタルにおいては、浸漬後にエトリンジャイトの量が増加することは確実であるが、この時に生成されるエトリンジャイトは膨張とは直接関係がない。
- (2) 人工海水に浸漬したモルタルにおいては、浸漬後にモルタル中に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が析出するとともに $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量が減少する。しかし、このことがアルカリシリカ膨張に影響を及ぼすか否かについては明確でない。
- (3) 本実験におけるC.F.含有モルタルの膨張は、モルタルの細孔溶液中の OH^- イオン濃度の経時変化と対応しており、 OH^- イオンによるアルカリシリカ反応が主因であるといえる。

図-4 OH^- イオン濃度の経時変化