

NaCl 溶液に浸漬したモルタルにおける ASR 膨張とエトリンガイトの生成

金沢大学大学院	学生会員 片蓋憲治
金沢大学工学部	フェロー 川村満紀
電気化学工業(株)	正会員 荒野憲之

1. はじめに

融氷剤や海水から供給される NaCl によって反応性骨材を含有するコンクリートおよびモルタルの膨張が助長されること、また、NaCl による ASR 膨張の助長はセメント中の C_3A 量や石膏の有無によって影響されることが知られている。本研究は、反応性骨材含有モルタル供試体を 1M NaCl 溶液および 0.6M NaOH 溶液中に浸漬し、両者間における膨張挙動の相違を明らかにした。さらに、モルタル試料研磨面の BSE 像観察を行い、モルタル中に生成される ASR ゲルおよびエトリンガイトに対し EDS による点分析を行い、NaCl がモルタルの ASR 膨張におよぼす影響のメカニズムについて、2、3 の考察を行なった。

2. 実験概要

(1) 使用材料: 使用したセメントは、普通ポルトランドセメント(OPC)であり、その Na_2O_{eq} 量は 0.67% である。反応性骨材および非反応性骨材としては、焼成フリント(C.F.)および豊浦標準砂(S.S.)を使用した。

(2) 配合: 1M NaCl 溶液浸漬用供試体のモルタルの配合は、セメント:骨材:水=1:2:0.5、反応性骨材の全骨材に対する置換率(質量)は 30%である。また、0.6M NaOH 溶液浸漬用供試体のモルタルの配合は、セメント:骨材:水=1:2.25:0.6 とし、また反応性骨材の全骨材に対する置換率(質量)は 10%である。また、標準砂のみを使用したモルタル供試体も作製した。

(3) 膨張量測定: モルタル供試体(25.3×25.3×285.5mm)は、28 日間ビニール袋中に密封した状態で 38℃の湿気槽中(R.H.100%)に保存した後、38℃の 1M NaCl 溶液および 0.6M NaOH 溶液中に浸漬し、所定材令にて長さ変化を測定した。膨張量は 3 本の供試体の平均値である。

(4) BSE(反射電子)像観察および EDS(エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー)による点分析: 膨張量試験に用いたものと同様の供試体より板状(25.3×20.0×5.0mm)の試料を切り出し、ケロシンと研磨材を使用して切断面を研磨した。

3. 実験結果及び考察

(1) 膨張挙動

図-1 に NaCl 溶液および NaOH 溶液に浸漬した C.F. 骨材含有モルタル供試体の膨張曲線を示す。全ての供試体において前養生中に膨張は発生しなかった。しかし各供試体は、溶液に浸漬した直後から急激な膨張を示した。1M NaCl 溶液中では C.F. 骨材含有モルタル供試体は材令 300 日以降、膨張量が 2.0%を越えても緩やかに膨張が続いている。

一方、0.6M NaOH 溶液に浸漬した供試体は材令 200 日程度まで膨張を示すが、ほぼ 1.0%に達した後、膨張はほとんど停止している。標準砂骨材のみを使用したモルタルはいずれも膨張を示さなかった。

(2) BSE-EDS 分析

いずれのモルタル供試体においても C.F. 骨材粒子内部に ASR ゲルの生成が確認された。写真1に ASR ゲルの BSE 像の例を示す。0.6M NaOH 溶液に浸漬したモルタルにおいては、このような ASR ゲルは浸漬材令 133 日以降ソル化し、C.F. 骨材粒子内部から流出し、分析できる程度の大きさの ASR ゲル領域を見つけることはできなかった。しかし、1M NaCl 溶液に浸漬したモルタルでは、部分的に C.F. 骨材粒子内部からのゲルの流出が見られるが、浸漬材令 406 日においても ASR ゲルの存在が確認された。図-2 は浸漬初期における C.F. 骨材粒子内部の ASR ゲルの組成を三角座標にプロットした

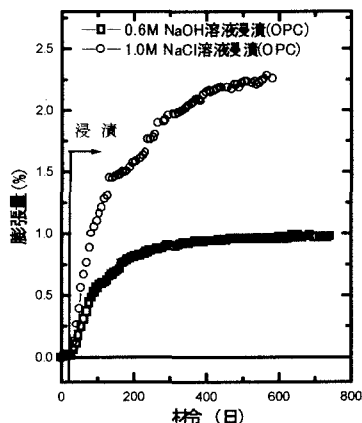


図-1 モルタルの膨張曲線

表-1 浸漬材令 56 日における NaCl 溶液中の普通セメントモルタル中のエトリンガイトに対する EDS 分析結果(質量%)

No.1	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Total
化学量論値	0	15.04	0	35.40	0	0	49.56	0	100
測定例	5.2	11.13	11.97	23.65	0.59	0.19	47.2	0.07	100

ものである。この図から 1M NaCl 溶液に浸漬したモルタル中の ASR ゲルのアルカリ量は 0.6M NaOH 溶液に浸漬したモルタル中のそれよりも低いことがわかる。また、1M NaCl 溶液に浸漬したモルタル中の ASR ゲルの組成の浸漬材令に伴う変化はほとんど見られなかった。以上の結果より、NaCl 溶液中のモルタル供試体が NaOH 溶液中のそれよりも大きな膨張量を示したのは、NaCl 溶液中のモルタル中ではアルカリ量が低く、粘性の大きなゲルが生成され、より大きな膨張圧が長期間に渡って持続したためと考えられる。

一方、浸漬材令 56 日以降の 1M NaCl 溶液中のモルタルにおいては、セメントペースト相中のひび割れの中にエトリンガイトが観察された。生成されたエトリンガイトの BSE 像の例を写真 2 に示す。また写真 2 に示すエトリンガイト粒子の EDS 分析の結果を表-1 に示す。浸漬材令 56 日において紐状に見えるエトリンガイトを 10 ヶ所探し出し各紐状領域中の 5 点において、EDS 点分析を行なった(合計 47 点)。表-1 に示されるように、各分析点においてエトリンガイトの主成分以外にかなり多量の(Na₂O+K₂O)および SiO₂ が存在することがわかった。(Na₂O+K₂O)および SiO₂ を除いたエトリンガイトの主成分のモル百分率を三角座標にプロットすると図-3 のようになる。この図からほとんどの打点は化学量論的に計算された点、およびその点から ASR ゲル(気泡中に存在する ASR ゲルにより求めた)に対する分析点へ向かう線の近傍に存在することがわかる。これらの結果より、写真 2 に示されるようなひび割れの中に見られる紐状の生成物は、エトリンガイトと ASR ゲルの混合物であることがわかる。従って、1M NaCl 溶液中のモルタルの膨張量の 1 部分にはエトリンガイトの膨張が含まれている可能性が高いと考えられる。

4. まとめ

1M NaCl 溶液中の C.F. 骨材含有モルタル中の ASR は、フリーデル氏塩の生成に伴う OH⁻イオン濃度の上昇によって促進される。また生成される ASR ゲルの組成は、0.6M NaOH 溶液中に浸漬したモルタルにて生成される ASR ゲルと比較してアルカリ量が低いため、ゲルの粘性が高く、長期にわたってモルタル内部にてより大きな膨張圧を発生させ、長期間に渡って膨張が続いたと推察される。さらに比較的 C₃A 量の大きい普通セメントを用いて作製したモルタルを 1M NaCl 溶液中に浸漬すると、ASR により発生したセメントペースト相中のひび割れ内部にエトリンガイトの生成が確認された。このエトリンガイトの膨張がモルタル全体の膨張量の一部となっている可能性が高い。

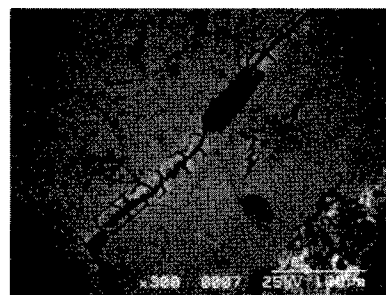


写真-1 NaCl 溶液中のモルタルにおける ASR ゲルの BSE 像観察例



写真-2 NaCl 溶液中のモルタルにおけるエトリンガイトの BSE 像観察例

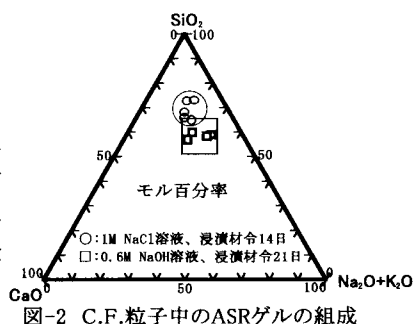


図-2 C.F. 粒子中の ASR ゲルの組成

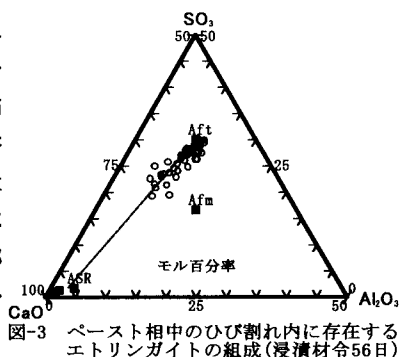


図-3 ペースト相中のひび割れ内に存在するエトリンガイトの組成(浸漬材令56日)