

論文

[1135] 塩素イオンがアルカリシリカ反応に及ぼす影響

正会員○二村 誠二 (大阪工業大学工学部)
 福島 正人 (大阪工業大学工学部)

1. まえがき

アルカリシリカ反応によるモルタルバーの膨張量は、モルタル中に添加されたり[1]、外部環境から供給されたり[2]するアルカリ化合物の種類によって大きく異なることが知られている。しかし、これらの結果は必ずしも一致するものではなく、反応性骨材の種類や試験方法によっても異なるようである。アルカリシリカ反応には「化学反応」過程と「吸水膨張」過程が存在するが、この化学反応過程において生成されるアルカリシリカゲルの「質的要因」と「量的要因」がアルカリ化合物の種類によって大きな影響を受けるためと思われる。

阪神地区において、アルカリシリカ反応による劣化コンクリート構造物の多くは塩化ナトリウムを含有する海砂を使用しているが、この海砂からのアルカリ添加がコンクリートの膨張を大きく促進させている。この海砂による膨張促進効果はアルカリ量の増分以上に大きいこと、さらにコンクリート内部鉄筋の腐食が相対的に激しいことから、コンクリート細孔溶液中の塩素イオンの存在がこのような現象に大きな影響を及ぼしているものと思われる。本研究は、塩化ナトリウムを添加したモルタル細孔溶液中の化学組成を分析することにより、塩素イオンがアルカリシリカ反応にどのような影響を及ぼすかについて検討したものである。

2. 実験計画

アルカリシリカ反応における「化学反応」過程では、水酸化アルカリによるシラノール基の中和やシロキサン基の切断によってアルカリシリカゲルが生成されると考えられている。このように、アルカリシリカ反応ではOH⁻イオンが重要な役割を果たしているにもかかわらず、塩素イオンをアニオンとするNaClの膨張促進効果が大きいことは一般に認められている事実である。そこで、今回の実験ではNaOHとNaClを添加したモルタルバーを作製して検討することにした。

表-1 使用骨材の性質

骨 材 種 別	輝石安山岩	流 紋 岩
絶 乾 比 重	2.48	2.56
吸 水 率 (%)	2.13	1.65
J 化 Sc (mM/l)	526	34
I 学 Rc (mM/l)	164	79
S 法 判 定	有 害	無 害
粉末X線回折法による鉱物組成の分析	斜長石、刳長石、クリストパライト、輝石、刈	石英、斜長石、刳長石、緑泥石、雲母、刈

2.1 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 (Na₂O=0.40%, K₂O=0.38%)、骨材は阪神地区で大きな被害の原因となった輝石安山岩砕石と非反応性西島産流紋岩砕石を絶対容積比1:1として用いた。使用した骨材の性質を表-1に示す。

2.2 供試体の作製

供試体はJIS A 5308のモルタルバー法に準じて作製した。アルカリの添加はNaOHおよびNaClの0.50M/l水溶液を調合水として用いることによって行った。また、比較のためにアルカリ無添加のものも作製した。細孔溶液抽出用供試体は4×4×16cmのものを各15本作製し、膨張量測定用モルタルバーと同一条件 (40℃、R.H.>95%、開放養生) で保存した。

2.3 細孔溶液の抽出および分析

細孔溶液は所定の材令において曲げ・圧縮強度測定後に抽出した。Na、K、Si、Caの各イオンはICPで、OHイオンは中和滴定法で、Clイオンは硝酸銀滴定法で測定した。また、抽出溶液の一部を真空乾燥し、その残留物の鉱物組成を粉末X線回折法によって分析した。

3. 結果およびその検討

3.1 モルタルバーの膨張量と吸水量

モルタルバーの膨張量・吸水量〔供試体1cm³中に吸水された量(cm³)の百分率〕と材令との関係を図-1に示す。アルカリ無添加(以後ANと略記)の場合の最終膨張量は0.02%程度と極めて小さな値を示している。これに対してNaOHを添加(以後NOと略記)したものは0.55%を超える膨張を示し、NaClを添加(以後NCと略記)したものは0.67%とさらに大きな膨張を示した。NOとNCの膨張過程を比較すると、材令4週まではNOの方が大きな膨張を示すが、それ以降ではNCの膨張量の方が大きくなる。また、NOは材令12週でほぼ最終膨張量に達するが、NCは16週程度とやや遅れるようである。

吸水量はモルタルバーが大きく膨張する時にその値も大きく変化することから、アルカリシリカゲルの吸水膨張過程をよく示している。

以上の結果から、材令初期におけるNOのアルカリシリカ反応は極めて活発であり、OHイオンの存在が重要な役割を果たしていることが理解できる。しかし、材令4週以降ではNCの膨張量の方が大きくなることから、NOで生成されたアルカリシリカゲルの剛性は低く、かえって膨張圧が小さくなったものと推測される。

3.2 モルタルバーの圧縮強度と動弾性係数

各グループの圧縮強度・動弾性係数と材令との関係を図-2に示す。

ANの場合、材令52週でも圧縮強度は増加傾向を示し、650kgf/cm²を越える値となっている。NOは材令初期から強度の伸びが小さく、膨張速度の大きくなる材令2週前後にやや強度を低下させるものの、その後はゆるやかに強度を回復

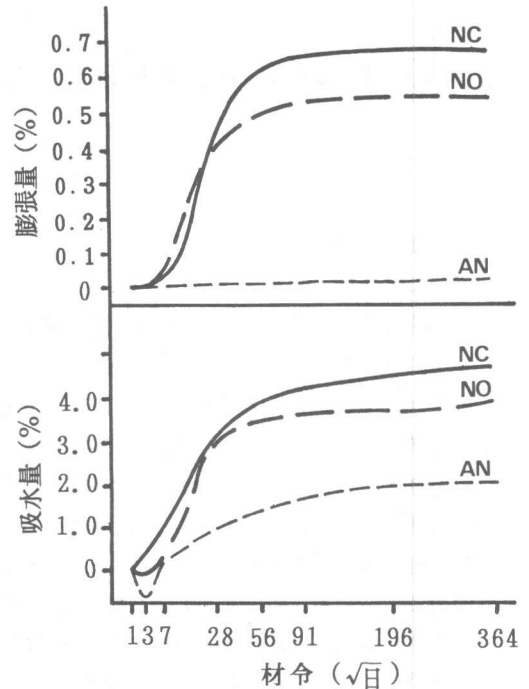


図-1 モルタルバーの膨張量・吸水量と材令との関係

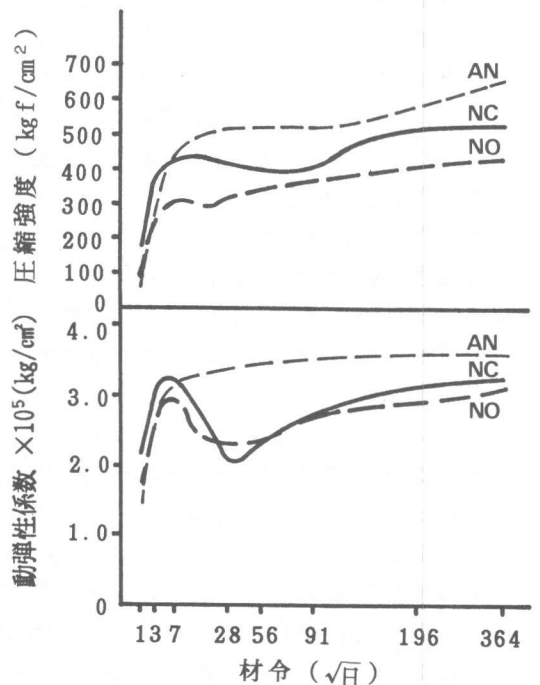


図-2 モルタルバーの圧縮強度・動弾性係数と材令との関係

させる。また、NCは材令初期では大きな強度を示すが、急激な膨張のために材令10週前後まで強度を低下させ、以後ゆるやかに回復する。このように、アルカリ化合物の種類によるセメント水和反応への影響が大きいため、圧縮強度と膨張量には良好な関係は認められない。

動弾性係数は圧縮強度と同様の傾向を示す。動弾性係数は膨張量が0.05%を越えてくると大きく低下することおよび膨張量の大きいものほど動弾性係数の低下も大きいことから、継時変化を考慮すれば、アルカリシリカ反応による劣化度の指標として利用できるものと思われる。

以上より、アニオンの違いによってセメントの水和反応が極めて大きな影響を受けることは明かである。モルタルバーによる膨張促進試験で使用するアルカリ化合物の種類や量については詳細な検討が必要かと思われる。

3.3 細孔溶液の化学組成分析結果

細孔溶液の化学組成を分析した結果を図-3に示す。以下この結果に基づいて検討する。

3.3.1 Naイオン濃度について

ANの場合、Naイオン濃度は材令1~2週においてピークを示すが、材令が進むにしたがってゆるやかに低下する。これは、一定濃度以上のアルカリイオンが存在しなければ、アルカリシリカ反応は進行しないことを示唆している。

NOの場合には材令1日からNaイオンの急激な消費が認められるが、8週あたりからの濃度低下はゆるやかとなり、モルタルバーの膨張変化と良好な対応が見られる。

NCの場合、材令1日におけるNaイオン濃度は極めて高いが、NOよりも消費速度はゆるやかである。これは、アルカリシリカゲルの生成がNOほど活発でないことを意味しており、Clイオンが大きな影響を与えているようである。

3.3.2 Kイオン濃度について

アルカリの添加はNaOH、NaClを用いていることから、セメント中の K_2O 量は全ての供試体で同じである。全体的にはNaイオン濃度の場合と同様の傾向を示している。

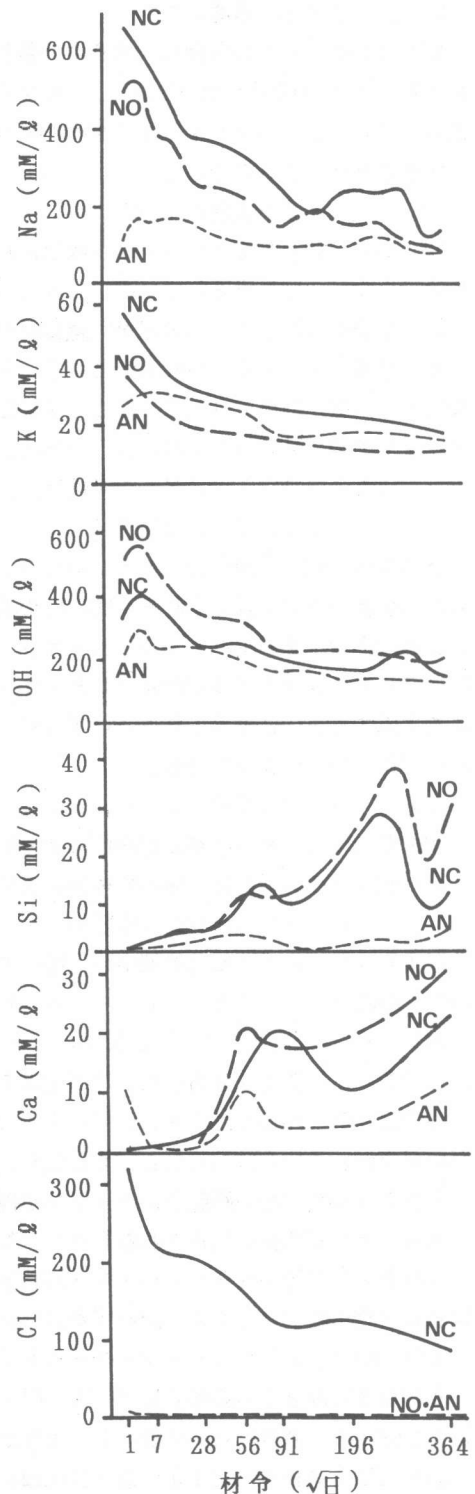


図-3 モルタル細孔溶液の化学組成分析結果

3.3.3 OHイオン濃度について

ANおよびNOいずれの場合も、OHイオン濃度は(Na+K)イオン濃度とほぼバランスしている。これに対して、NCの場合には(OH+Cl)イオン濃度と(Na+K)イオン濃度がほぼバランスするようである。これは、セメント中にNaClを添加すると、固定化されるClイオンに対応してOHイオンが増加することを示すものである。

3.3.4 Siイオン濃度について

ANの場合、細孔溶液中にSiイオンはほとんど見られない。これはアルカリシリカゲルの生成が極めて少ないことを意味している。これに対して、NOの場合はモルタルバーの大きな膨張変化が安定した頃からSiイオンの溶出が大量に認められる。また、このSiイオンの溶出に伴ってNaやKイオン濃度の上昇も認められることから、生成されたアルカリシリカゲルは $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ゲルおよび $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ゲルで構成されていることを示している。NCの場合には、NOと同様の傾向を示すが、Siイオンの溶出量はやや少ないようである。NaClの添加によるアルカリシリカゲルの生成はNaOHよりもゆるやかであるが、ゲルの剛性はかえって高いことを裏付けるものといえよう。

3.3.5 Caイオン濃度について

ANの場合、細孔溶液中のCaイオンは材令1日以降ではあまり見られないが、材令8週を過ぎる頃から少量の溶出が認められる。NO、NCの場合もほぼ同様の傾向を示すが、細孔溶液中へのCaイオンの溶出量は多いようである。Siイオンの溶出とも関連性が見られることから、セメント中のCaはアルカリシリカゲル中のNaやKとイオン置換を行い[3]、高カルシウムのアルカリシリカゲルを生成するものと推論される。いずれにしても、Caイオンがアルカリシリカ反応に及ぼす影響は不明な点が多いようである。

3.3.6 Clイオン濃度について

NCの場合、Clイオンは細孔溶液中に500mM/ℓ添加されているが、材令1日で315mM/ℓとかなり低い値を示す。これは、極めて早期に塩分が固定化されることを示唆するものである。

4. Clイオンとアルカリシリカ反応

Clイオンがモルタル細孔溶液中の他のイオンに大きな影響を与えることは明かである。そこで、NaOHとNaClを添加したセメントペースト($R_2\text{O}=0.47\%$ の普通ポルトランドセメントにアルカリを添加して $R_2\text{O}=1.2\%$ とした。 $W/C=0.50$ とし、24時間 20°C 以後 40°C で封緘養生した)の細孔溶液を抽出して各イオン濃度を分析した。この結果を示したものが表-2である。

NaOHとNaClを添加したセメントペーストの細孔溶液中の化学組成を比較してみると極めて興味深い事実がいくつか認められる。すなわち、NaOHを添加したセメントペーストにおいては、

①材令6時間までの範囲ではSイオンが極めて高い濃度を示す。

②Sイオンが急激に消費されるとそれに対応してOHイオン濃度が増加する。

③材令1日以降のセメントペースト細孔溶液はNa、K、OHイオンで構成され、Si、Caイオンはほとんど見られず、Sイオンがわずかに存在する。

また、NaClを添加したセメントペーストでは、

④材令6時間までの範囲ではS、OH、Clイオン濃度はあまり変化しないようである。なお、SおよびOHイオン濃度はNaOH添加のものよりかなり低い値を示している。

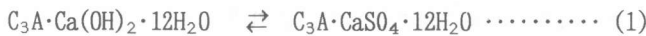
⑤6時間を過ぎるとSイオン濃度は急激に低下する。また、Clイオンの固定化がすすみ、それに対応してOHイオンが増加する。しかし、Na、Kイオンは固定化されず、濃度はやや高くなる。

⑥Clイオンの固定化は材令3日でほぼ終了する。この結果、材令3日以降での細孔溶液はNa、

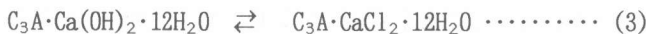
K、OH、Clイオンで構成される。Sイオンは僅かに認められるが、Si、Caイオンはほとんど見られない。

以上より、セメント中にNaClが添加されると細孔溶液中のSイオン濃度はかなり低下することが明らかになった。また、OHイオン濃度の増加はSイオンの消費およびClイオンの固定化とバランスするようである。これよりモルタル細孔溶液中にClイオンが存在するとアルカリシリカ反応によるゲルの生成はゆるやかに進行するため、生成されたゲルの剛性は高く、かえって膨張量は大きくなることが明らかとなった。また、OHイオン濃度の低下は見られないので、Clイオン以外にコンクリート内部鉄筋の腐食を促進させる要因は認められなかった。

なお、Sイオンの消費に伴ってOHイオンが増加する理由は次のようなことが考えられる。すなわち、CaSO₄とCa(OH)₂とを含むC₃Aセメントペーストの水和過程において、モノサルフェートとC₃A・Ca(OH)₂・12H₂Oとの固溶体の生成が認められ、この固溶体の生成は式(1)に示す系がもつとも有力と考えられている[4]ことによるものである。



これは、モノサルフェートが2OH⁻ ⇌ SO₄²⁻の置換反応によって合成されることを示している。また、NaClが添加されてClイオンが固定化されるとOHイオンが増加する理由は次のようなイオン置換反応によるものと推論される。すなわち、Clイオンは固定化されるがNaイオンは固定化されないことから、式(2)によってCaCl₂が生成され、次いで式(3)によって複塩の中でのイオン置換によるものと考えられる。



これは、米澤ら[6]によって提案されたイオン置換反応を支持するものでもある。

5. 細孔溶液の粉末X線回折による分析

NO、NCの材令26週における細孔溶液の粉末X線回折による分析結果を図-4に示す。NOの場合、鉱物組成として確認できたのはNaOHが炭酸化したNa₂CO₃だけであった。NCの場合、NaCl、KClの極めて明確なピークおよびCaCO₃、Na₂CO₃の炭酸化合物が認められた。

表-2 セメントペースト細孔溶液の分析結果

種類	材令	Si ⁴⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Σ ⁺	S ²⁻	OH ⁻	Cl ⁻	Σ ⁻	Σ ⁺⁻
NaOH	0時	0	18	542	84	662	208	255	8	679	-17
	2時	0	18	544	83	663	201	253	8	663	0
	6時	0	3	560	89	655	117	440	4	678	-23
	10時	2	0	583	102	693	8	710	4	724	-31
	16時	2	0	551	100	659	5	675	4	693	-34
	1日	2	1	574	105	689	4	705	4	717	-28
	2日	3	7	603	114	743	15	708	4	742	1
	3日	0	3	592	115	713	16	708	4	744	-31
	1週	0	2	627	122	753	18	728	4	768	-15
	2週	0	4	607	117	732	20	715	4	759	-27
	4週	2	8	650	127	801	22	753	4	801	0
	NaCl	0時	0	36	521	79	677	51	150	490	742
2時		0	36	507	77	656	47	150	472	715	-60
6時		0	31	577	88	727	61	200	469	791	-64
10時		1	7	655	118	791	8	430	390	831	-45
16時		0	4	639	120	767	5	528	312	852	-85
1日		2	4	646	124	796	5	595	272	877	-81
2日		2	11	661	133	820	13	583	253	862	-42
3日		1	7	654	131	803	13	570	250	846	-43
1週		0	3	835	173	1014	19	683	278	999	15
2週		1	6	836	171	1027	23	720	275	1041	-14
4週		4	14	773	157	974	24	668	252	968	6

ただし、Σ⁺=Si⁴⁺+Ca²⁺+Na⁺+K⁺ Σ⁻=S²⁻+OH⁻+Cl⁻ Σ⁺⁻=(Σ⁺)-(Σ⁻)

6. むすび

塩素イオンがアルカリシリカ反応に及ぼす影響について、モルタル細孔溶液を抽出し、その化学組成を分析することによって検討した結果は以下のようである。

(1) モルタルバーの膨張量はNaOH添加のものよりもNaCl添加のものの方が最終膨張量は大きい。NaClの添加により、アルカリシリカ反応はややゆるやかに進行するので、生成されるアルカリシリカゲルの剛性はかえって高くなるため最終膨張量が大きくなるものと思われる。

(2) モルタルバーの圧縮強度と膨張量の間には明確な関係は認められず、アルカリ化合物の種類による影響が大きい。なお、動弾性係数は膨張量が0.05%を越えるあたりから急激な低下を示すので、継時変化を考慮すれば、アルカリシリカ反応による劣化度の指標として利用できるものと思われる。

(3) モルタル細孔溶液の化学組成を分析した結果、生成されるアルカリシリカゲルは、主として $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ゲルおよび $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ゲルで構成されていることが認められた。

(4) NaClを添加したセメントペーストから抽出した細孔溶液の化学組成を分析した結果、次に示すような極めて興味深い事実が認められた。すなわち、

①NaClが添加されるとセメントペースト細孔溶液中の SおよびOHイオン濃度は低下する。

②材令6時間を過ぎる頃から Sイオン濃度は急激に低下すると共にClイオンの固定化も進み、それらに対応してOHイオン濃度は上昇する。

③Clイオンの固定化は材令3日でほぼ終了するようである。しかし、Naイオンおよび Kイオンは固定化されない。

④ $\Sigma(\text{Si}^{4+}+\text{Ca}^{2+}+\text{Na}^{+}+\text{K}^{+})$ と $\Sigma(\text{S}^{2-}+\text{OH}^{-}+\text{Cl}^{-})$ とはほぼバランスしている。

(5) 細孔溶液中の S、Clイオン濃度が低下するとOHイオン濃度が上昇するのは式(1)、式(3)に示すような複塩の中でのイオン置換反応によるものと推論される。

(6) NaClを添加したモルタル細孔溶液の粉末X線回折法による鉱物組成の分析によれば、NaCl、KCl、 CaCO_3 、 Na_2CO_3 で構成されるようである。

主な参考文献

1. 中野錦一他：反応性骨材とアルカリ化合物がアルカリシリカ反応の膨張におよぼす影響、セメント技術年報、Vol.38、pp.106~109、1984。
2. Chatterji, S. et al. : Studies of Alkali-Silica Reaction. Part 4. Effect of Different Alkali Salt Solutions on Expansion, C & C Res., Vol.17, No.5, pp.777~783, 1987。
3. 二村誠二他：反応性骨材混入率がモルタル細孔溶液中の化学組成に及ぼす影響、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.11-1、pp.99~104、1989。
4. 荒井康夫：セメントの材料化学、大日本図書、1984。
5. 米澤敏夫他：セメント水和物によるモルタル細孔溶液中のCl⁻固定のメカニズム、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.10-2、pp.475~480、1988。

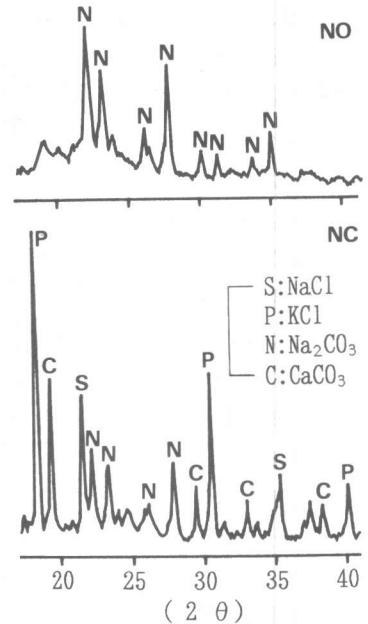


図-4 粉末X線回折によるモルタル細孔溶液の鉱物組成分析結果