

論文

[1008] 塩化物のアルカリ・シリカ膨張におよぼす影響

正会員 〇川村満紀 (金沢大学工学部)
市瀬 誠 (北陸電力)
正会員 竹本邦夫 (石川工業高等専門学校)

1. まえがき

塩化カルシウムの添加によって、アルカリ・シリカ反応によるコンクリートの膨張が助長されることが指摘されてきた。例えば、Shideler¹⁾は、高アルカリセメントと3種類の反応性骨材との組合せにおいて作製されたモルタルの材令1年における膨張量は、 CaCl_2 の添加によって約30%増大したと報告している。しかし、 CaCl_2 の添加によってモルタル中の細孔溶液の OH^- イオン濃度は低下することが明らかになっている²⁾。したがって、Shidelerによって得られた実験結果は、アルカリ・シリカ反応はコンクリートの細孔溶液中の高濃度の水酸化アルカリ溶液の存在下において生ずるという一般的な考え方³⁾と相容れないものである。

一方、我が国におけるアルカリ・シリカ反応によって劣化したコンクリートにおいて、比較的少量の塩素の存在が確認される場合も少なくないので、実際の構造物において発生しているアルカリ・シリカ反応における塩化物の役割を明らかにするという点からも塩化物のアルカリ・シリカ反応におよぼす影響の本質を把握することが重要と考えられる。本論文においては、 CaCl_2 および NaCl を添加したモルタルのアルカリ・シリカ反応による膨張挙動と細孔溶液の組成との関係より、アルカリ・シリカ反応における Cl^- イオンの役割について検討したものである。

2. 実験概要

(1) 使用材料

本実験において使用した反応性骨材は、粒子径範囲が1.2mm~0.6mmとなるように破碎した米国産 Beltane オパール岩である。使用した普通ポルトランドセメントの等価 Na_2O 百分率は0.93% ($\text{Na}_2\text{O}:0.59\%, \text{K}_2\text{O}:0.50\%$)である。添加塩化カルシウムおよび塩化ナトリウムとしては1級試験薬を使用した。

(2) 膨張試験

膨張試験モルタルの配合は、セメント：水：骨材(標準砂+オパール)=1:0.4:0.75、オパール：(標準砂+オパール)=0.1:1である。 NaCl および CaCl_2 の添加量は、 Cl^- イオン量のセメント重量に対する百分率が、0.65, 1.23, 1.80, 2.37 および 3.52%となるように決定した。モルタル供試体(25×25×285mm)は、湿気槽中(38℃)において貯蔵しながら、それらの長さ変化を測定した。

(3) 細孔溶液の絞り出し

細孔溶液絞り出し試験用供試体(直径56mm, 高さ100mmの円柱)を作成するためのモルタルの配合は、膨張試験用モルタルより反応性骨材を除外したモルタルに相当するもの、および所定量の反応性骨材(オパール/全骨材=0.1)を混入した膨張試験用モルタルと同一のものである。オパールを含有しないモルタル供試体はビニール袋中に密封した状態で38℃の湿気槽に所定期間保存したが、湿気槽中のオパール含有モルタル供試体は密封しない状態である。400~500MPaの高圧力において円柱供試体より絞り出された溶液は、直ちに100倍に希釈し、溶液中の OH^- および Cl^- イオン濃度を測定した。ただし、材令1および3時間における細孔溶液は遠心分離によって抽出したものである。セメントの水和によって消費される水の量に対する補正およびビニール袋中で密封しない状態で養生したモルタル供試体については、供試体の外部より供給される水の量に対する補正を行なった。

3. 結果および考察

(1) 塩化物を含有するモルタルの膨張挙動

図-1は、 NaCl 添加および標準モルタルの6ヶ月までの膨張曲線を示す。図-1より NaCl 添加モルタルの膨張は、初期において急速に進行し、7日以後における膨張量の増加は非常に小さいことがわかる。しかし、標準モルタルの時間にもなう膨張量の増加は、比較的緩やかである。図-1より明らかのように、 Cl^- イオン添加量1.23%以上においては、 NaCl 添加モルタルは標準モルタルの約3倍の終局膨張量を示す。

図-2は、 CaCl_2 添加モルタルの6ヶ月までの膨張曲線を示したものである。14日以後の CaCl_2 を添加したモルタルの膨張量は標準モルタルの1.5~2.0倍程度であるが、 Cl^- イオン添加量3.52%のモルタルは、他のものとは異なった膨張曲線を示し、その7日までの膨張量は標準モルタル

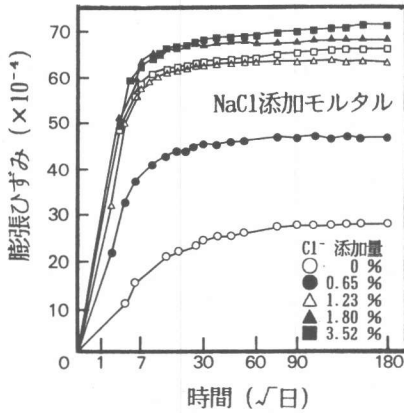


図-1 NaCl添加モルタルの膨張曲線

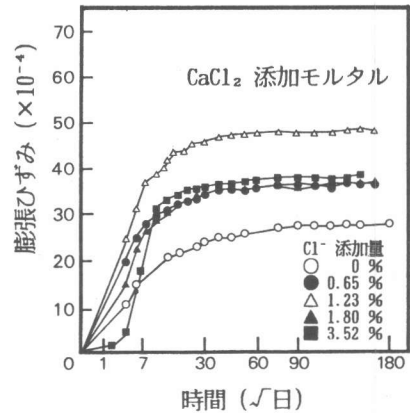


図-2 CaCl₂添加モルタルの膨張曲線

よりも小さい。図-1と図-2を比較すると、全体として、CaCl₂添加モルタルの膨張の進行は、NaCl添加モルタルに比べて緩やかであることがわかる。

(2) 塩化物が細孔溶液の組成におよぼす影響

(a) 標準モルタルにおける細孔溶液中の各イオンの挙動

図-3は、塩化物を添加していない標準砂およびオパール含有モルタルにおける細孔溶液中の(Na⁺+K⁺)およびOH⁻イオン濃度の経時変化とともに、両者の濃度差(アルカリ・シリカ反応による消費量)をプロットすることによって得られた曲線を示したものである。OH⁻または(Na⁺+K⁺)イオンに対する濃度差曲線より、塩化物を添加していない標準モルタルにおいては、材令1日以後時間とともに、OH⁻または(Na⁺+K⁺)イオンの濃度差は増加し、7日までに全消費量の約80%のアルカリイオンがアルカリ・シリカ反応によって消費されることがわかる。このような塩化物を含有しない標準モルタルにおいてアルカリ・シリカ反応によって、細孔溶液より除去されるアルカリイオンの経時変化は、Diamond⁴⁾

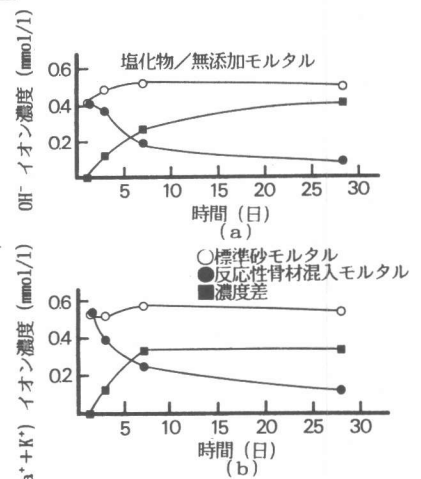


図-3 無添加モルタルにおける(Na⁺+K⁺)及びOH⁻イオン濃度の挙動の結果と同様である。

(b) NaCl添加モルタルにおける細孔溶液中の各イオンの挙動

図-4は、添加Cl⁻イオン量1.23%のNaCl添加モルタルにおけるOH⁻、(Na⁺+K⁺)およびCl⁻イオン濃度の経時変化を示したものである。図-4(a)より明らかなように、材令7日までは、オパールの有無によるOH⁻イオン濃度の差はほとんどなく、1日材令においては、オパール含有モルタルは、標準砂モルタルよりも高いOH⁻イオン濃度をもつという特異な現象が見られる。一方、図-4(b)より、3日までかなりの量のアルカリイオンが消費されていることがわかる。また、図-4(c)に見られるように、1日材令までかなり多量のCl⁻イオンが消費され、その後Cl⁻イオンの濃度差曲線は7日までやや減少する傾向となる。以上の結果より、NaCl添加モルタルにおいては、少なくとも見かけ上、ほとんどOH⁻イオンを消費することなく、アルカリおよびCl⁻イオンを消費して、アルカリ・シリカ反応は進行するようである。

(c) CaCl₂添加モルタルにおける細孔溶液中の各イオンの挙動

図-5は、添加Cl⁻イオン量1.23%のCaCl₂添加モルタルにおけるOH⁻、(Na⁺+K⁺)およびCl⁻イオン濃度の経時変化を示す。図-5(a)より、材令1日から7日まで、OH⁻イオン濃度差は時間とともに増加するが、その後28日までのOH⁻イオンの消費量は非常に小さいことがわかる。CaCl₂添加モルタルにおいても、NaCl添加モルタル(図-4(a))と同様に、材令1日において、オパール含有モルタル中の細孔溶液のOH⁻イオン濃度が標準砂モルタルのそれよりも高くなるという特異な現象が見られる。図-5(b)より明らかなように、1日から7日材令までかなり多量のアルカリイオンが消費される。しかし、図-5(c)に示されるように、7日材令までかなり程度の量のCl⁻イオンが消費されるが、その消費量はNaCl添加モルタルの約40%程度である。

(3) 初期におけるアルカリ・シリカ反応過程

(2) において述べた各モルタルにおける細孔溶液中の各イオンの挙動より、アルカリ・シリカ反応は、材令3日までのかなり初期において進行することがわかる。以下において、1時間から3日までの細孔溶液中の各イオンの挙動より、塩化物添加モルタルにおけるアルカリ・シリカ反応過程の特徴を明確にする。

図-6,7および8は、3日材令までの各モルタルより得られた細孔溶液中の OH^- 、 $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ および Cl^- イオンの経時変化を示したものである。図-6および7より、標準モルタルにおいては、24時間までオパールの有無によって $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ または OH^- イオン濃度に差は生じることはなく、24時間以後において、濃度差曲線は急速に上昇し始めることがわかる。この事実は、塩化物を含有しない Beltane オパールモルタルでは、アルカリ・シリカ反応は、1日以後において生ずることを示している。一方、NaCl 添加モルタル中の細孔溶液の OH^- イオン濃度差曲線は、12時間以後において低下し始め、24時間以後やや上昇するが、その変化は小さい。しかし、図-8(a)より明らかなように、 Cl^- イオン濃度差曲線は12時間と24時間の間で急速に上昇する。これらの事実より、NaCl 添加モルタルでは、12時間と24時間の間で、 OH^- イオンを消費することなく、急速にアルカリ・シリカ反応が進行することがわかる。

図-6(c)および7(c)に示されるように、 CaCl_2 添加モルタルにおいては、 OH^- および $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ イオン濃度差曲線は、12時間から24時間まで低下し、その後徐々に上昇するという互いに類似した経過をたどる。しかし、 Cl^- イオン濃度差曲線は、12時間から24時間の間に急速に上昇するが、その後の変化は小さい。このように、 CaCl_2 添加モルタルにおいても12時間以後反応骨材と細孔溶液との間に相互作用が生じていることは確かである。しかし、 CaCl_2 添加モルタルにおいては、塩化物を含有しない標準モルタルと同様に、24時間以後徐々にアルカリ・シリカ反応が進行し、その過程における Cl^- イオンの消費量は、NaCl 添加モルタルに比べて非常に小さい。

(4) アルカリ・シリカ反応過程と膨張挙動

モルタル内部において進行するアルカリ・シリカ反応過程と膨張挙動との関係を明らかにするために、各モルタルにおける濃度差曲線と膨張率曲線(各材令における膨張量の終局膨張量に対する百分率の関係を表したものを)を対応させると図-9,10および11のようである。図-10に示されるように、NaCl 添加モルタルにおいては、1日までの比較的多量の Cl^- イオンの消費をともなうアルカリ・シリカ反応過程の後、膨張は急速に進行し、7日以後において膨張はほとんど停止する。さらに、1日から7日まで OH^- イオン濃度差の変化は非常に軽微であるという事実より、NaCl 添加モルタルのように、1日までに急速にアルカリ・シリカ反応が進行するときは、1日までの化学反応過程と1日から7日までの生成されたアルカリ・シリカゲルへの細孔溶液の吸収による膨張過程との区別が比較的明確である。このように、化学反応過程と膨張過程が比較的明確に分離して進行するという事実は、非常にアルカリ

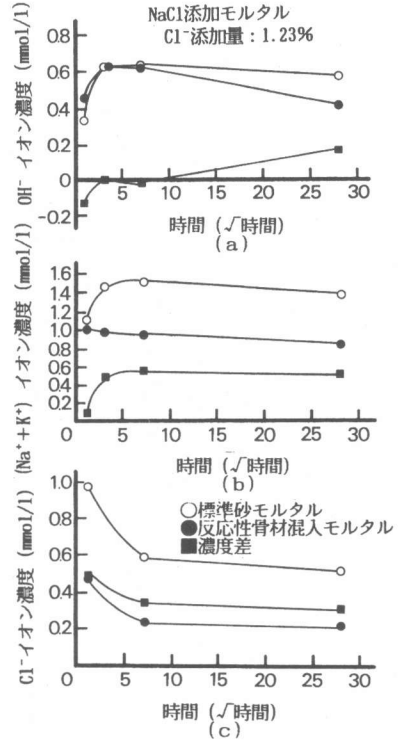


図-4 NaCl添加モルタルにおける各イオンの挙動

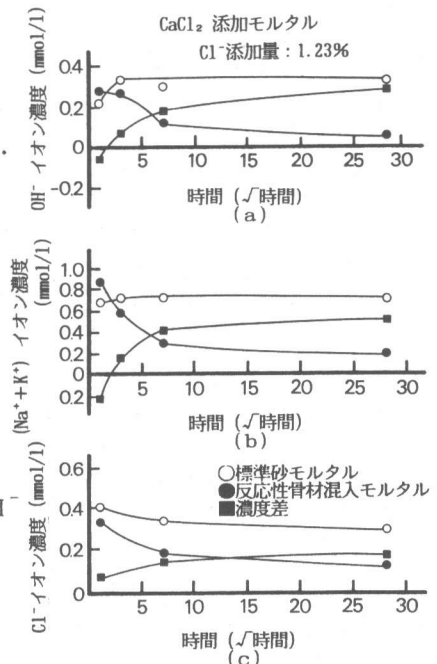


図-5 CaCl_2 添加モルタルにおける各イオンの挙動

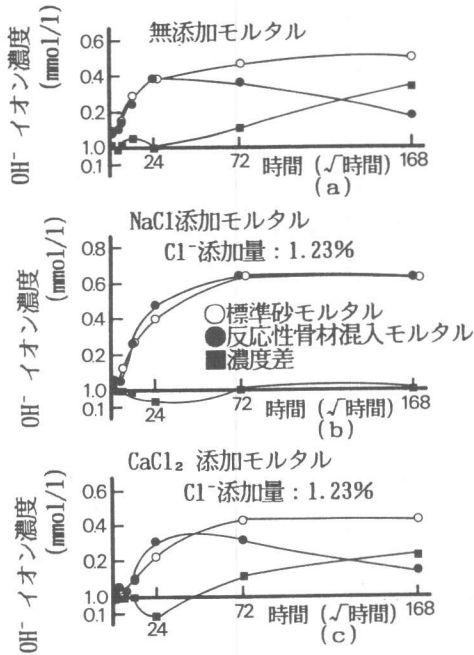


図-6 初期材令における各モルタル中のOH⁻イオンの挙動

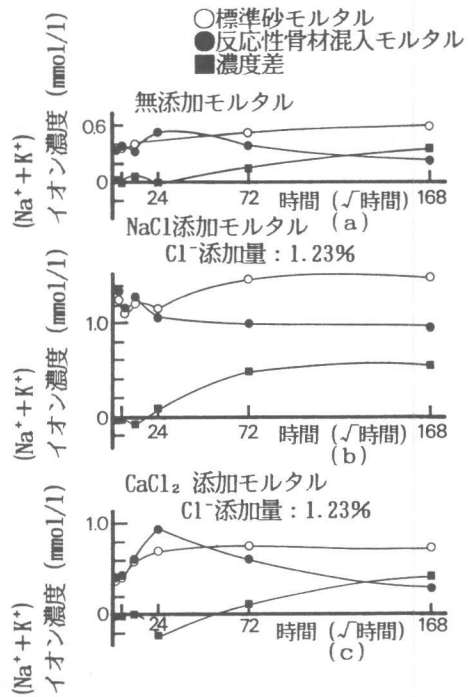


図-7 初期材令における各モルタル中の(Na⁺+K⁺)イオンの挙動

含有量の高いセメント（等価Na₂O量1.31%）とBeltane オパールより作成されたモルタルにおいて確認されている⁴⁾。しかし、本実験におけるNaCl添加モルタルにおいては、1日から7日までの間における(Na⁺+K⁺)およびCl⁻イオンの変化も小さくないので、この期間においても、アルカリ・シリカゲルによる細孔溶液の吸収という現象のみが進行するものではないようである。図-10に見られる7日から28日までに生ずるOH⁻イオン濃度差の上昇は、アルカリ・シリカゲルのゾル化に関係するものと推察される。

一方、図-9より明らかなように、塩化物を添加しない標準モルタルにおいては、1日まで(Na⁺+K⁺)またはOH⁻イオンはほとんど消費されることはなく、その後28日までの間に徐々に濃度差曲線は上昇し、それに対応して、膨張も1日から28日まで徐々に増大する。また、図-11より、CaCl₂添加モルタルにおいても、1日以後のOH⁻イオンに対する濃度差曲線と膨張曲線の対応関係は、標準モルタルの場合と類似している。すなわち、標準モルタルやCaCl₂添加モルタルにおいては、7日まではアルカリ・シリカ反応と膨張過程が同時に進行し、7日以後において、アルカリ・シリカ反応は急速に終息して、膨張過程が卓越するようである。

(5) 塩化物のアルカリ・シリカ反応におよぼす影響
(a) NaCl 添加モルタル

(2) および(3)において述べたように、NaCl添加モルタルにおける細孔溶液中の各イオンの挙動の特徴は、12時間以後3日までは、反応性骨材含有モルタルの細孔溶液中のOH⁻イオンが、非反応性骨材モルタルよりも高くなり、その間に多量のCl⁻イオンが消費されるという特異な現象が進

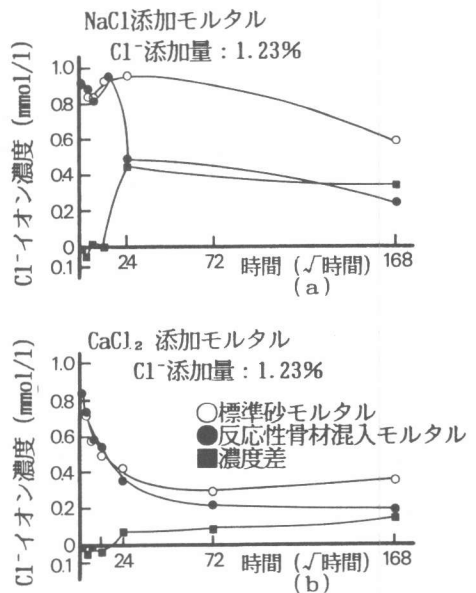


図-8 初期材令における各モルタル中のCl⁻イオンの挙動

表-1 材令28日における各イオン濃度の消費量

Cl ⁻ イオン 添加量 (%)	消費 (Na ⁺ +K ⁺) イオン量 (mol/l)		消費OH ⁻ イオン量 (mol/l)		消費Cl ⁻ イオン量 (mol/l)		Cl ⁻ イオン量 (mol/l)		OH ⁻ イオン量 (mol/l)	
	NaCl 添加	CaCl ₂ 添加	NaCl 添加	CaCl ₂ 添加	NaCl 添加	CaCl ₂ 添加	NaCl 添加	CaCl ₂ 添加	NaCl 添加	CaCl ₂ 添加
0	0.421		0.415		—		—		0.084	
0.65	0.151	0.512	0.028	0.339	0.069	0.065	0.133	0.102	0.524	0.088
1.23	0.536	0.515	0.162	0.269	0.298	0.183	0.212	0.127	0.412	0.054
1.80	1.080	0.685	0.219	0.238	0.435	0.260	0.390	0.187	0.349	0.015

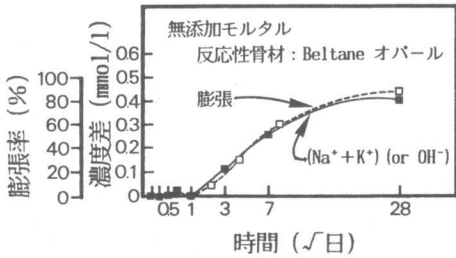


図-9 (Na⁺+K⁺) (又はOH⁻)イオンの消費と膨張過程の対応 (無添加モルタル)

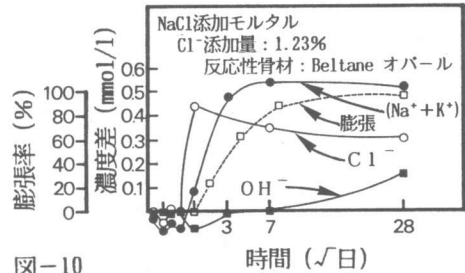


図-10 OH⁻, (Na⁺+K⁺) および Cl⁻イオンの消費と膨張過程の対応 (NaCl添加モルタル)

行すること (図-6 (b), 図-7 (b), 図-8 (a)) および 1日以後において塩化物を添加していない標準モルタルよりもかなり高いOH⁻イオン濃度が保持されること (図-3 (a), 図-4 (a)) である。1日までに於いてすでに活発なアルカリ・シリカ反応が生じているNaCl添加モルタル中のOH⁻イオン濃度は、1日以後において初めて反応が始まるNaCl無添加モルタル中のそれとほとんど同程度であることから考えて、Cl⁻イオンがアルカリ・シリカ反応の促進に関係していることは明らかである。しかし、NaCl添加モルタルでは膨張測定開始後1日においてすでに終局膨張量の約60%に相当する膨張が発生しているため、1日以後において高いOH⁻イオン濃度が保持されることが

NaCl添加による膨張の助長と直接関係はないと考えられる。この結論は、コンクリート製造時に混入されるNaClまたは人工海水がアルカリ・シリカ反応による損傷を増大させるのは、塩化物が細孔溶液中のOH⁻イオン濃度を上昇させるためであるとするNixonら⁵⁾の結果とは異なる。

(b) CaCl₂添加モルタル

CaCl₂添加モルタルにおける細孔溶液中の各イオンの挙動の特徴は、12時間から24時間の間に、反応性骨材が存在するモルタル中のOH⁻および(Na⁺+K⁺)イオン濃度が非反応性骨材モルタルのそれを凌駕するという特異な現象が生ずること (図-11参照)、および図-3および図-5より明らかのように、CaCl₂の添加によって細孔溶液中のOH⁻イオン濃度が低下し、さらに、表-1に示されるように、消費されるOH⁻イオン量はCl⁻添加量の増加とともに減少することである。しかし、図-9と図-11を比較すると、CaCl₂添加モルタルにおけるアルカリ・シリカ反応過程および膨張過程は、無添加モルタルの場合よりも活発に進行し、また、CaCl₂添加モルタルは、無添加モルタルよりもかなり大きな膨張量を示す (図-2)。これらの事実はCl⁻イオンがアルカリ・シリカ反応を促進することを明示している。

(6) 反応性骨材含有モルタルにおけるCl⁻およびOH⁻イオンの挙動

表-1は28日材令のモルタルの細孔溶液中の各イオンに対する反応性骨材の有無による濃度差 (消費イオン量) を反応性骨材含有モルタル中のCl⁻およびOH⁻イオン濃度とともに示したものである。米澤ら⁶⁾はセメント水和物によるCl⁻イオンの固定のメカニズムとしてCl⁻とOH⁻とのイオン交

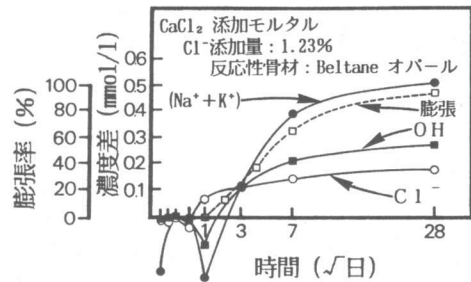


図-11 OH⁻, (Na⁺+K⁺) および Cl⁻イオンの消費と膨張過程の対応 (CaCl₂添加モルタル)

換反応の可能性を検討している。ここでは、NaCl および CaCl₂ 添加モルタルにおいて見られた Cl⁻ および OH⁻ イオンの特異な挙動のメカニズムについて、米澤らが行なったと同様の考察を試みる。

表-1より、(Cl⁻イオン濃度/消費Cl⁻イオン量)とCl⁻イオン濃度の関係を描くと図-12のようである。図-12より、Cl⁻添加量0.65%に対する打点を除外すると、両者の間に直線関係が存在することがわかる。反応性骨材の存在によって、各イオンの挙動は非常に複雑になり、厳密な検討は困難であるが、図-12において、初期における各イオンの挙動が互いに大きく異なるNaClとCaCl₂添加モルタルに対する4つのデータが同一直線上に打点されるという事実は、反応性骨材の存在する系において、ある限度以上の塩化物を添加すると、Cl⁻イオンとアルカリ・シリカゲルとの間にLangmuir型の吸着現象が生じる可能性を示唆するものと考えられる。Dent Glasser & Lee⁷⁾によると、アルカリ・シリカゲルの構造は、シリカの重合体粒子間の隙間にNa⁺イオン、OH⁻イオンおよび水分子が存在するものと想定される。このようなアルカリ・シリカゲルの構造から考えて、細孔溶液中のCl⁻イオンとアルカリ・シリカゲルの構造中のOH⁻イオンとの間に陰イオン交換が生じている可能性があり、NaClおよびCaCl₂添加モルタルにおいて12時間から24時間までの間に生ずるCl⁻およびOH⁻イオンの特異な挙動のメカニズムの解明においても、このような観点からの考察が必要と思われる。

4. 結論

本研究により得られた主な結果は次のようである。

(1) CaCl₂の添加によって反応性骨材含有モルタルの細孔溶液中のOH⁻イオン濃度は低下し、またアルカリ・シリカ反応によって消費されるOH⁻イオン量は、Cl⁻添加量の増加とともに低下するが、CaCl₂の存在によってアルカリ・シリカ反応は助長され、膨張量も増大する。

(2) NaCl添加モルタルにおいては、Cl⁻イオンの働きによって、12時間から24時間までの間に、急速にアルカリ・シリカ反応が進行し、1日以後においてアルカリ・シリカゲルの吸水による活発な膨張過程が進行する。Beltane オパールを含有するモルタルに関する限り、NaClの添加によってアルカリ・シリカ膨張が助長されるのは、NaClの添加によって、1日以後のOH⁻イオン濃度が上昇するためではなく、Cl⁻イオンが1日までに生ずるアルカリ・シリカ反応を促進するためと考えられる。

(3) CaCl₂およびNaCl添加モルタルにおいて、アルカリ・シリカゲル構造中のOH⁻イオンと細孔溶液中のCl⁻イオンの間に陰イオン交換が生じている可能性を示唆する結果が得られた。

参考文献

- 1) Shideler, J. J., J. of A. C. I., Vol. 48, No. 3, pp. 537~560, 1952.
- 2) Diamond, S., Cement, Concrete and Aggregate, Vol. 18, No. 2, pp. 97~102, 1986.
- 3) ACI Committee Report, Guide to the Selection and USE of Hydraulic Cements, ACI Journal, Vol. 82, No. 6, pp. 901~929, 1985.
- 4) Diamond, S. et al., Proc. 5th Int. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, S 252/22, 1981.
- 5) Nixon, P. J. et al., Advances in Cement Research, Vol. 1, No. 2, pp. 99~106, 1988.
- 6) 米澤敏男, Ashworth, V., and Procter, R. P. M., コンクリート工学年次論文報告集, 第10巻, pp. 475~480, 1988.
- 7) Dent Glasser, L. S. and Lee, C. K., J. Appl. Chem. Biotechnol., Vol. 21, pp. 127~133, 1971.

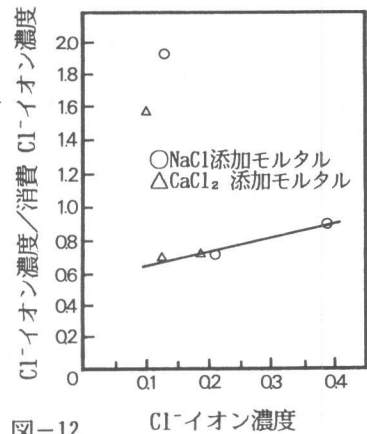


図-12 NaCl及びCaCl₂添加モルタルにおけるCl⁻イオン濃度/消費Cl⁻イオン濃度 - Cl⁻イオン濃度の関係