

V-214

各種イオンの電気的な移動がASRに及ぼす影響

東京工業大学工学部

同

同

正会員

正会員

正会員

山本武志

長滝重義

大即信明

1. はじめに

アルカリ骨材反応、特にアルカリシリカ反応(ASR)に及ぼす塩化物イオン(Cl^-)の影響に関する研究が多く行われているが、どのような条件下において Cl^- の影響が顕著になるのか等、不明な点が存在する。そこで本研究においてはモルタル供試体中に定電流を流し、 Cl^- をはじめとする各種イオンを外部水溶液中から引き込むことにより、モルタルバー中に特定種のイオンを高濃度に存在させることにした。そしてモルタル中の各種イオンの量(Na^+ 、 K^+ 、 Cl^-)とASRの関係を検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

外部から浸透するイオンがセメントの水和反応に及ぼす影響を最小限にとどめ、しかもASRの潜在能力を十分に存在させるために以下の設定を行った。水和反応を早期にほぼ完了させるために、使用セメントは早強ポルトランドセメント($\text{R}_2\text{O}=0.56\%$)を用いた。なお、等価アルカリ量は無調製のもの(I)と NaOH を添加し、1.2%に調製したもの(II)を用いた。骨材はパイレックスガラスを用いた。

2.2 測定項目

①モルタルバーの膨張量

②供試体中の酸性アルカリ量：粉末を2Nの熱塩酸(60℃)中で10分間熱し、濾液中の Na^+ 、 K^+ をICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)で定量した。

③全塩分量：簡易電位滴定法(ソルメイト)を用いた。

④水和生成物の定量分析：熱分析(TG/DTA)をおこなった。(株)日本セメントの御協力に感謝致します。)

2.3 各種イオンの引き込み方法

図-1に示すように $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}$ のモルタルバーの中央部に電極をモルタル打設時に設置した。この電極は銅製の針金($\phi 2 \text{ mm}$)を銅線で連結したものである。これを内部電極とする。また、養生は20℃、R.H. 100%中で17日間行う。その後、電極に平行な $4 \times 16 \text{ cm}$ の2面のみを残し、他の面全てをシーラントにて被覆する。この供試体を小型のコンテナ(幅20cm)の中央部に置き、各種水溶液で満たす。コンテナの両側面に外部電極用にチタン製の網を張り付ける。導入するイオンの種類により極性を選択する。例えば、 Cl^- を導入イオンとする際には、 NaCl 水溶液にて内部電極を「+」に、また、外部電極を「-」に設定する。本研究においては全ての供試体に対して35mAの定電流を64時間流した。表-1にセメントの種類と引き込むイオンの組合せを示す。

表-1 セメントの種類と導入されたイオン

導入イオン	Na^+	OH^-	$\text{Cl}^- + \text{OH}^- (1:2)$	$\text{Cl}^- + \text{OH}^- (2:1)$	Cl^-	I^-	Br^-	NO_3^-
外部溶液	NaOH	NaOH	$\text{NaCl} + \text{NaOH} (1:2)$	$\text{NaCl} + \text{NaOH} (2:1)$	NaCl	NaI	NaBr	NaNO_3
使用セメント	I、II	I、II	I	I	I、II	I、II	I	I、II

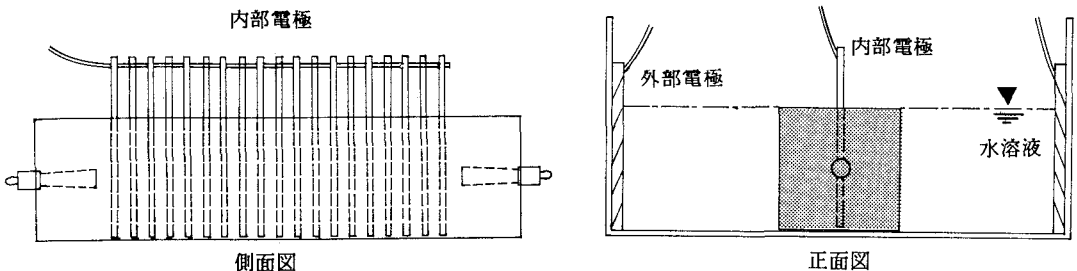
*セメントI： $\text{R}_2\text{O}=0.56\%$ 、セメントII： $\text{R}_2\text{O}=1.2\%$ 

図-1 内部電極を備えたモルタルバー、通電時の供試体の状態

3. 結果および考察

3.1 各供試体の膨張量

図-2、図-3に各セメント使用時の導入イオンの種類と各材令時の膨張量の関係を示す。

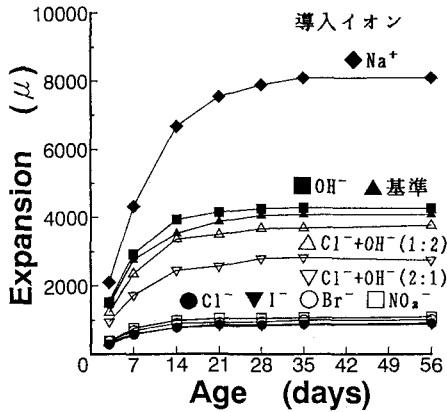


図-2 各種イオンの導入と膨張量
(低アルカリセメント)

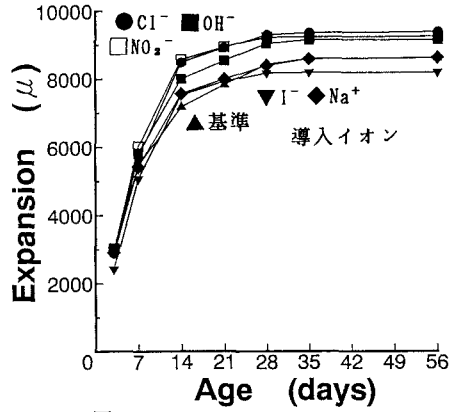


図-3 各種イオンの導入と膨張量
(高アルカリ調整セメント)

3. 2 各供試体中の等価アルカリ量

陰イオンを供試体中に引き込む場合には供試体中の陽イオン (Na^+ 、 K^+ 等) が外部の陰極に引き寄せられ、供試体外部に移動する。このことが測定項目②による酸溶性アルカリの定量により確認された。分析結果を表-2に示す。なお、各供試体中の等価アルカリ量の算出は通電を行わない基準供試体中の値に対する各供試体中の値の比を用い、セメント重量比に換算した。

表-2 各供試体中の等価アルカリ量（セメント重量比に換算、単位は%）

導入イオン	Na^+	OH^-	$\text{Cl}^-+\text{OH}^- (1:2)$	$\text{Cl}^-+\text{OH}^- (2:1)$	Cl^-	I^-	Br^-	NO_3^-	基準
R_2O (I)	0.89	0.55	0.43	0.35	0.32	0.28	0.32	0.26	0.56
R_2O (II)	1.2	1.1	—	—	0.85	0.67	—	0.70	1.2

3. 3 Cl^- を導入した供試体中の全塩分量

Cl^- のみを、また Cl^- と OH^- を同時に導入した各供試体中の全塩分量を測定した結果を表-3に示す。

表-3 各供試体中の全塩分量（モルタル重量比、単位は%）

導入イオン	Cl^-	$\text{Cl}^-+\text{OH}^- (1:2)$	$\text{Cl}^-+\text{OH}^- (2:1)$
R_2O (I)	0.54	0.10	0.33
R_2O (II)	0.48	—	—

3. 4 水和生成物の定量

セメントの水和生成物が通電、または各種の導入イオンの存在により分解することが考えられる。それにより水和組織の強度の低下が起り、ASRによる膨張挙動に影響を及ぼすことが考えられる。そこで熱分析により、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の定量をおこない、以上の問題点の検証をおこなった。表-4に結果を示す。この結果から、各供試体間に大差が無く、通電をおこなわない基準供試体とほぼ同量の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が存在していることが確認された。

表-4 各供試体中の水和物の定量、熱重量分析により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の重量比を求めた。

導入イオン	Na^+	OH^-	Cl^-	I^-	Br^-	NO_3^-	基準
R_2O (I)	1.53	1.45	1.65	1.53	1.79	1.58	1.72
R_2O (II)	1.51	1.63	1.48	1.62	—	1.57	1.55

（単位は%）

3. 5 ASRに及ぼす各種イオンの影響

低アルカリセメント (I) を用いた場合、 OH^- 以外の陰イオン (Cl^- 等) を単体で引き込む場合には基準供試体よりもかなり小さな膨張量を示す。これは供試体中の等価アルカリ量の減少にともなう減少であると考えられる。セメント中の等価アルカリ量がおおよそ 0.3% 程度の場合には Cl^- の存在が ASR に影響を及ぼさないと考えられる。高アルカリ調整セメント (II) を用いた場合には各供試体間の膨張量に大差が生じていない。しかし、 Cl^- 、 NO_3^- を導入した場合には基準供試体よりもやや大きな膨張量を示した。なお、 Cl^- を導入する場合のモルタル中の等価アルカリ量は基準供試体に比べおおよそ 30% 低減しており、アルカリ量の減少にもかかわらず大きな膨張量であった。高アルカリ状態で Cl^- が存在するならば、ASR による膨張は促進作用を受けることがありとされる。

4. 結論

本研究により以下の2点が結論される。

- 1) 低アルカリの条件下に Cl^- が存在しても ASR は促進作用を受けないが、高アルカリの条件下では促進作用を受ける可能性がある。
- 2) 通電による供試体中へのイオンの導入は各種イオンが ASR に及ぼす影響を検討する場合に有効である。

第一著者は、現在（財）電力中央研究所に所属している。