

金沢大学工学部 正会員 小松 誠児

金沢大学工学部 正会員 川村 満紀

### 1. まえがき

練り混ぜ時にコンクリート中に混入されたNaClはASR膨張を促進させることが知られている。NaClの混入によってASRが促進されるのは、 $\text{Cl}^-$ イオンがセメント中の $\text{C}_3\text{A}$ と反応してフリーデル氏塩を生成するとき、細孔溶液中の $\text{OH}^-$ イオン濃度が上昇するためと考えられている<sup>1)</sup>。また、 $\text{Cl}^-$ イオン自体がASRの促進に重要な役割を果たしていることを示唆する研究結果も報告されている<sup>2)</sup>。本研究は、2種類の反応性骨材を使用したモルタルの膨張量試験、及び細孔溶液の分析を水和反応初期から詳細に実施することによって、混入されたNaClがASRにおよぼす影響について考察したものである。

### 2. 実験概要

(1)使用材料：反応性骨材は焼成フリント(C.F.)とベルタインオパール(B.O.)であり、C.F.及びB.O.の粒子径範囲はそれぞれ0.6～2.5mm及び0.6mm以下である。非反応性骨材として標準砂を使用した。セメント(外国産)の等価 $\text{Na}_2\text{O}$ 量は1.12%である。

(2)配合：モルタルの配合は、セメント:骨材:水=1:0.75:0.45であり、全骨材中の反応性骨材の置換率(質量百分率)はC.F.モルタルでは65%、B.O.モルタルでは10%である。添加NaCl量は $\text{Cl}^-$ イオン量のセメントに対する質量百分率で1%である。

(3)膨張試験：モルタル供試体(25.3×25.3×285.5mm)は打設後24時間で脱型し、ポリエチレン製の袋に密封した状態で、38℃の環境下に保存した。

(4)細孔溶液の分析：練り混ぜ直後より3時間までは遠心分離器によって、4時間以降は高圧抽出装置を用いて得られた細孔溶液を原子吸光分析法、イオンクロマトグラフ分析法および滴定法によって分析した。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 膨張試験

図-1は標準砂、B.O.含有、C.F.含有モルタルの膨張挙動を示したものである。また図-2には、これらにNaClを添加したモルタルの膨張曲線が与えられている。反応性骨材を含有する配合の供試体は、いずれもASRにより著しく膨張が発生している。材令168日におけるC.F.含有モルタルの膨張量は、C.F.含有モルタルでは、NaCl無添加の場合0.44%、NaClを添加した場合は0.63%である。B.O.含有モルタルの膨張量は、NaCl無添加の場合0.71%、NaClを添加した場合は0.63%である。このように、C.F.含有モルタルではNaClの添加によるASR膨張の助長が確認された。しかし、B.O.含有モルタルではNaClの添加によって

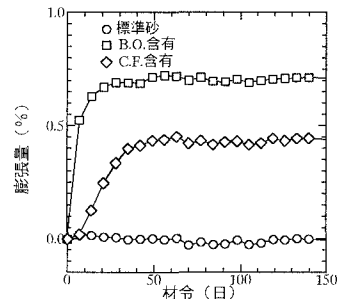


図-1 NaCl無添加モルタルの膨張曲線

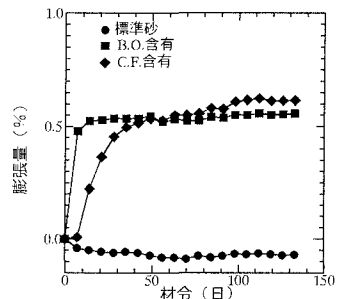


図-2 NaCl添加モルタルの膨張曲線

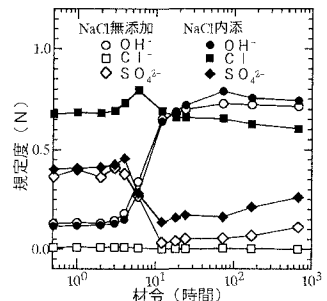


図-3 NaClの有無による細孔溶液組成の経時変化の相違(標準砂モルタル)

膨張量は減少した。これは、NaClの添加によってモルタル中のアルカリ量がベシマム量より大きくなったためと考えられる。

### 3. 2細孔溶液中の各イオンの挙動

(1)標準砂モルタル：図-3は標準砂モルタルの細孔溶液中の $\text{OH}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ イオン濃度の経時変化を示したものである。 $\text{SO}_4^{2-}$ イオン濃度は、4時間以降急激に減少を始めるが、NaClの有無によりその減少量に相違が見られる。すなわち、NaCl添加モルタルにおける $\text{SO}_4^{2-}$ イオン濃度の減少割合は、NaCl無添加モルタルの場合より小さく、12時間以降においては、NaClを添加したモルタルの $\text{SO}_4^{2-}$ イオン濃度は、NaCl無添加のそれよりも、約0.1規定高い。

(2)反応性骨材含有モルタル：図-4及び5はB. O. 及びC. F. 含有モルタルの細孔溶液中の $\text{OH}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ イオン濃度の経時変化を示したものである。B. O. 及びC. F. 含有モルタルにおいても、標準砂モルタルの場合と同様に、NaCl添加モルタルの12時間以降における $\text{SO}_4^{2-}$ イオン濃度は、NaCl無添加の場合よりも、約0.1規定高い。B. O. 含有モルタルの $\text{OH}^-$ イオン濃度は、12～18時間以後、緩やかに減少し始め、1日から3日までにかかなり大きく減少する。すなわち、これらのモルタルでは、3日までの間にASRが活発に進行している。さらに1日後からは $\text{SO}_4^{2-}$ イオン濃度も再び減少し始め、7日においていずれもかなり低い $\text{SO}_4^{2-}$ イオン濃度を示す。図-5に示すようにC. F. 含有モルタルにおける各イオンの挙動はB. O. 含有モルタルの場合とかなり異なる。図-6は各モルタルにおける $\text{SO}_4^{2-}$ イオン濃度の経時変化を示したものである。反応性骨材含有モルタル中の $\text{SO}_4^{2-}$ イオン濃度はある時期より、標準砂モルタルのそれより低くなる。各モルタルの膨張挙動（図-1及び2）と $\text{SO}_4^{2-}$ イオン濃度の経時変化（図-6）を対比させると、いずれの反応性骨材含有モルタルにおいてもかなりASR膨張が進行した後に $\text{SO}_4^{2-}$ イオンの低下が生じていることが分かる。このことは、ASR膨張がかかなり進行した後に、 $\text{SO}_4^{2-}$ イオンを消費するような反応（二次的なエトリンジャイトの生成反応）が生じている可能性を示唆している。

### 4. 結論

- (1) NaClを添加したモルタルではセメントの初期水和反応過程における $\text{SO}_4^{2-}$ イオン濃度の減少割合が小さいことが確認された。
- (2) 反応性骨材含有モルタルのみにあって、ASR膨張がかかなり進行した後に、細孔溶液中の $\text{SO}_4^{2-}$ イオン濃度は二回目の低下を示す。この $\text{SO}_4^{2-}$ イオン濃度の低下は、ひび割れ中に二次的なエトリンジャイトが生成された可能性を示す。
- (3) NaClを添加したモルタルでは、 $\text{SO}_4^{2-}$ イオン濃度が高いので、より多くのエトリンジャイトが生成され、この二次的なエトリンジャイトの生成がモルタルの膨張を助長している可能性が考えられる。

### 参考文献

- 1) Nixon, P. J., Page, C. L. et al., Advance in Cement Research, Vol. 1 No. 2, pp. 99-106, 1988.
- 2) Kawamura, M. and Ichise, M., Cement and Concrete Research, Vol. 20 pp. 757-766, 1990.

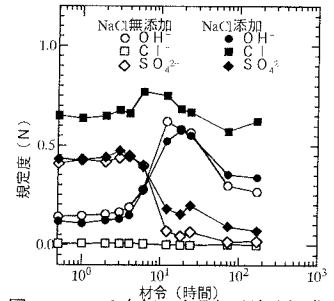


図-4 NaClの有無による細孔溶液組成の経時変化の相違（B.O.含有モルタル）

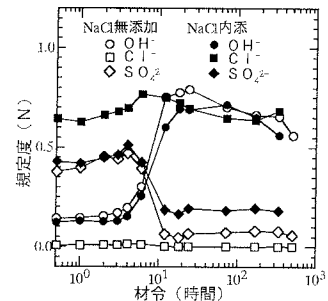


図-5 NaClの有無による細孔溶液組成の経時変化の相違（C.F.含有モルタル）

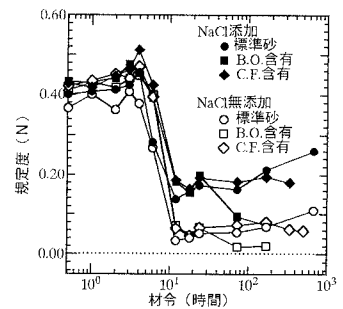


図-6 硫酸イオン濃度の経時変化