

塩化物のアルカリ・シリカ膨張に及ぼす影響

金沢大学大学院 学生員○寺嶋 永昌  
 金沢大学工学部 正会員 川村 満紀  
 金沢大学工学部 正会員 竹本 邦夫

1. まえがき.

わが国においてアルカリ・シリカ膨張に起因する劣化が問題となっているコンクリート中において塩化ナトリウムの存在が確認され、塩化ナトリウムによるアルカリ・シリカ膨張の促進が指摘されている。しかし、塩化物のアルカリ・シリカ膨張に及ぼす影響のメカニズムについては不明な点が多いようである。本研究では、 $N_aCl$  又は  $C_aCl_2$  を添加したモルタルのアルカリ・シリカ膨張特性及び細孔溶液の組成を明らかにすることによって塩化物のアルカリ・シリカ膨張に及ぼす影響について検討した。

2. 実験概要.

2-1. 使用材料. 使用したセメントは等価  $Na_2O$  量 0.93% ( $Na_2O$  : 0.59%,  $K_2O$  : 0.51%) の普通ポルトランドセメントである。反応性骨材は Bel t a n e オパール (粒径範囲 1.2 ~ 0.6 mm) を用いた。添加した塩化物は、 $N_aCl$  及び  $C_aCl_2$  試薬である。

2-2. 実験方法. (a) 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/全骨材 = 0.1 (いずれも重量比) である。 $N_aCl$  及び  $N_aOH$  のアルカリ・シリカ膨張に及ぼす影響を比較するための実験においては等価  $Na_2O$  量が同一となるようにそれらの添加量を決定した。一方、 $C_aCl_2$  添加モルタルと  $N_aCl$  添加モルタルの比較実験においてはモルタル中の塩素量が等しくなるようにモルタル供試体を作成した。実際には、 $N_aCl$  及び  $N_aOH$  添加モルタルにおける等価  $Na_2O$  量は 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0% である。 $N_aCl$  添加モルタル中の塩素量と同一となるように決定された  $C_aCl_2$  の添加量は 1.20, 1.92, 2.81, 3.71, 5.50% である。それぞれの所定量をあらかじめ沸騰水に溶解させた後混合した。モルタル供試体 (25 × 25 × 285 mm) は湿気槽中 (38℃, 100% R.H.) にて貯蔵し、長さ変化を測定した。(b) 細孔溶液の採取及び分析. 細孔溶液は膨張試験用モルタルにおいて全骨材を標準砂のみとしたモルタル供試体 (5.6 × 10 cm) より高压下に採取したものであり、直ちに溶液中の  $OH^-$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$  イオン濃度を測定した。 $OH^-$  イオン濃度は、塩酸による直接滴定法により求め、指示薬としてフェノールフタレインを用いた。 $Na^+$  及び  $K^+$  イオン濃度は蛍光分析によって決定した。 $Cl^-$  イオン濃度は電量滴定法 (終点は電位差検出) により求めた。

3. 実験結果及び考察.

3-1. 膨張特性. 図-1 に  $N_aCl$ ,  $C_aCl_2$  及び  $N_aOH$  添加モルタルの膨張量の経時変化を示す。各添加剤を添加することによりアルカリ・シリカ膨張は増大している。いずれの添加剤においても、材令 1ヶ月程で膨張量の変化は小さくなり、材令 6ヶ月における各モルタルの膨張量は大きく異なる。 $N_aCl$  添加モルタルが最大の膨張量を示す。

図-2 は添加量と膨張量との関係を示したものである。 $N_aCl$  添加モルタルでは添加量の増加に伴い膨張量が大きくなる傾向を示す。しかし、アルカリ量が 2.0% 以上となると添加量に伴う膨張量の変化は小さくなる。一方、 $C_aCl_2$  及び  $N_aOH$  添加モルタルでは膨張量が最大となる添加量が存在し、その値は  $C_aCl_2$  及び  $N_aOH$  添加モルタルに対して、それぞれ 1.5 及び 2.5% である。

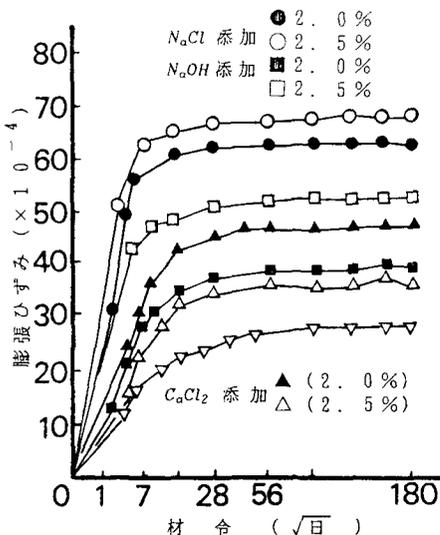


図1 材令の経過に伴う膨張ひずみの変化

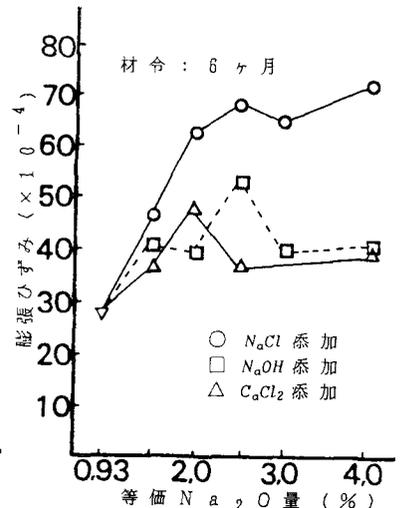


図2 添加量と膨張量の関係

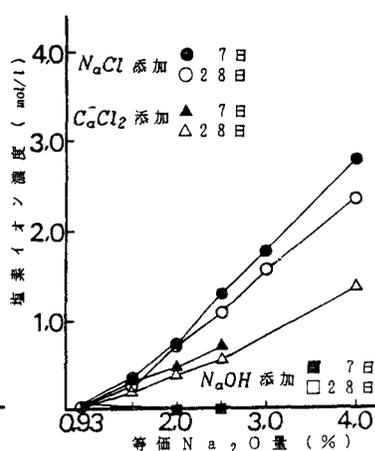
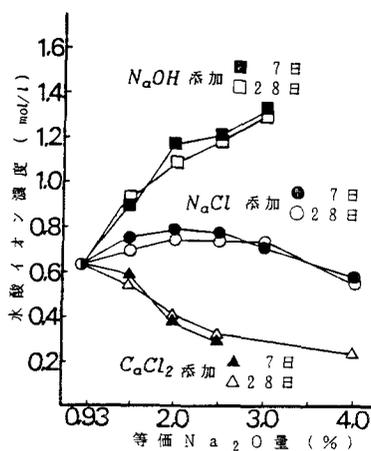
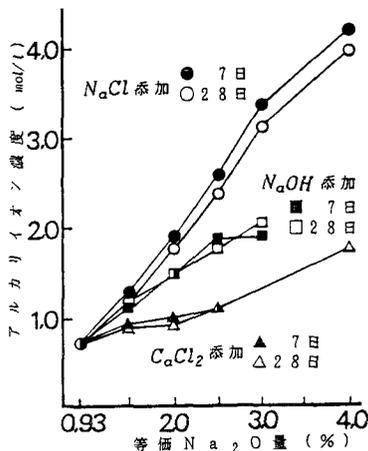


図3 アルカリイオン濃度と添加量の関係 図4 水酸イオン濃度と添加量の関係

図5 塩素イオン濃度と添加量の関係

3-2. 細孔溶液の組成の変化。図-3は細孔溶液中のアルカリイオン濃度と添加量との関係を示す。アルカリイオン濃度は、いずれのモルタルにおいても添加量とともに増加する傾向を示す。アルカリイオン濃度は  $NaCl$ 、 $NaOH$ 、 $CaCl_2$  の順に大きい。一定の等価  $Na_2O$  量において、 $NaCl$  添加モルタル中のアルカリイオン濃度は  $NaOH$  添加モルタルより大きい。 $NaCl$  添加モルタルにおいては、セメントの水和が

促進されるためにセメントから溶出するアルカリの量が大きくなるためと思われる。

図-4は細孔溶液中の水酸イオン濃度と添加量との関係を示す。添加量の増加に伴う水酸イオン濃度の変化は添加剤の種類によって大きく異なる。 $NaCl$  添加モルタルでは、等価  $Na_2O$  量 2.0% まで添加量の増加に伴い水酸イオン濃度は若干大きくなるがその後減少する。 $CaCl_2$  添加モルタル中の水酸イオン濃度は無添加の場合よりも低く、添加量の増加とともに減少する。一方、 $NaOH$  添加モルタルでは水酸イオン濃度は添加量とともに増加している。

図-5は細孔溶液中の塩素イオン濃度と添加量との関係を示す。 $NaCl$  及び  $CaCl_2$  添加モルタルの塩素イオン濃度は添加量とともに増加しているが、 $NaCl$  添加モルタルの方が  $CaCl_2$  添加モルタルより塩素イオン濃度は大きい。

3-3. 膨張と各イオン濃度との関係。図-6~7は細孔溶液中の各イオン濃度と膨張量との関係を示す。アルカリイオン濃度と膨張量とは良好な相関性がみられ、アルカリイオン濃度に伴い膨張量は増加する。水酸イオン濃度と膨張量とは相関性はみられない。

#### 4. まとめ

$NaCl$  及び  $CaCl_2$  及び  $NaOH$  を添加したモルタルはそれぞれ異なる膨張挙動を示し、 $NaCl$  添加モルタルの膨張量が最も大きい。また、本実験ではアルカリイオン濃度と膨張量とは比較的良好的な相関性がみられた。しかし、 $NaOH$  添加モルタルの添加量-膨張量との関係から推測されるように、必ずしもアルカリイオン濃度の大小だけで塩化物のアルカリ・シリカ膨張促進効果は説明できないようである。

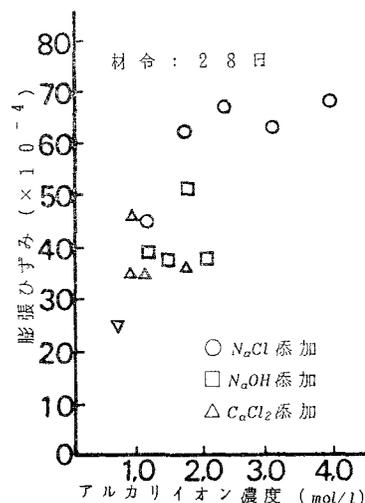


図6 アルカリイオン濃度と膨張量の関係

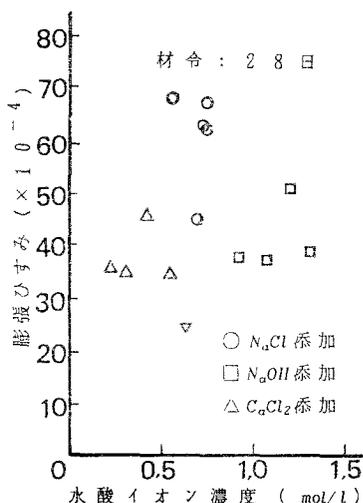


図7 水酸イオン濃度と膨張量の関係