

塩化物によるアルカリ・シリカ反応促進のメカニズムに関する一考察

金沢大学 正会員 川村満紀

石川高専 正会員 竹本邦夫

金沢大学 学生員 〇市瀬 誠

1. まえがき

アルカリ・シリカ反応は細孔中の高濃度の水酸化アルカリ溶液の存在の下において進行すると言われてきた。更に、塩分環境下においては Cl^- イオンによるアルカリ・シリカ反応の促進が確認されている。しかし、モルタル作成時に添加した NaCl や CaCl_2 の細孔溶液の各イオン濃度及びアルカリ・シリカ反応に及ぼす影響のメカニズムについては未だ不明な点が多い。本研究は、 NaCl 及び CaCl_2 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、塩化物によるアルカリ・シリカ反応促進のメカニズムについて検討したものである。

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%の普通ポルトランドセメントである。反応性骨材としてBel taneオパール(粒径1.2~0.6mm)を用いた。使用した塩化物は NaCl 及び CaCl_2 特級試薬である。

2-2. 実験方法. モルタルの配合は、セメント：水：骨材=1:0.4:0.75、オパール/全骨材=0.1、 Cl^- イオン量/セメント=0.65、1.23、1.80% (重量比)である。モルタル供試体(25×25×285 mm)は湿気槽中(38℃、R.H.100%)に貯蔵し、長さ変化を測定した。細孔溶液抽出試験用供試体(φ5.6×10 cm)の配合は、全骨材を標準砂のみとしたモルタル及び膨張試験用の反応性骨材を混入したモルタルである。標準砂モルタル供試体はビニール袋中に密封し、反応性骨材混入モルタル供試体は密封しない状態で湿気槽中にて所定材令まで貯蔵した後、高圧下にて細孔溶液を採取した。溶液中の OH^- イオン濃度は直接滴定法(指示薬：フェノールフタレイン)、 Na^+ 及び K^+ イオン濃度は蛍光分析、 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。細孔溶液中の各イオン濃度の計算においては、セメントの水和により除去された水及び供試体の外部より供給された水の量に対する補正を行なった。

3. 実験結果および考察

図-1は NaCl 及び CaCl_2 添加モルタルの膨張量の経時変化を示す。この図より、各塩化物の添加によりアルカリ・シリカ膨張が促進されていることが分る。 CaCl_2 添加モルタルの膨張が緩やかであるのに対し、 NaCl 添加モルタルの膨張量は材令7日までに急激に増加するが、その後の変化は小さい。

図-2~3は反応性骨材を混入した NaCl 及び CaCl_2 添加モルタルの水酸イオン濃度の経時変化を示す。無添加モルタルの水酸イオン濃度は材令とともに減少するが、 NaCl 添加モルタルの水酸イオン濃度は初期材令で添加量に伴い急激に増加した後、材令7日~28日の間にかなり減少している。特に、 Cl^- イオン量1.80%における水酸イオン濃度の時間に伴う減少割合が大きい、これは活発なアルカリ・

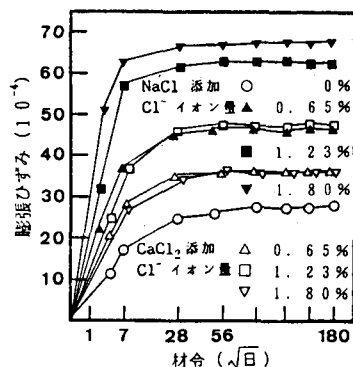


図-1 材令に伴う膨張量の変化

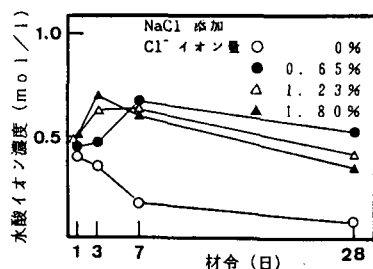


図-2 水酸イオン濃度の材令に伴う変化

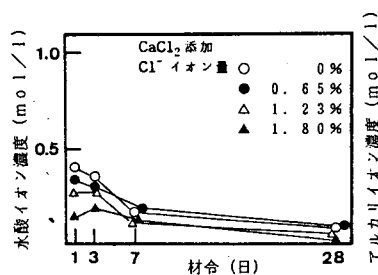


図-3 水酸イオン濃度の材令に伴う変化

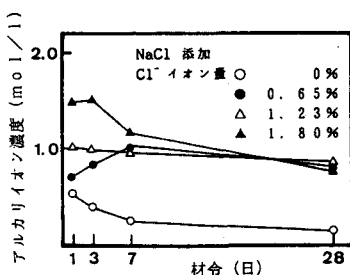


図-4 アルカリイオン濃度の材令に伴う変化

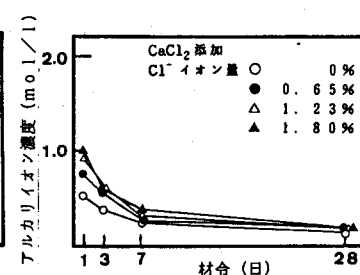


図-5 アルカリイオン濃度の材令に伴う変化

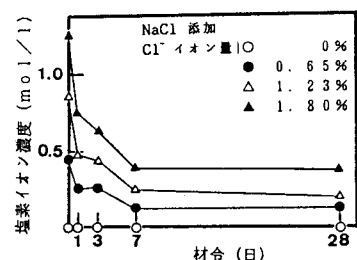


図-6 塩素イオン濃度の材令に伴う変化

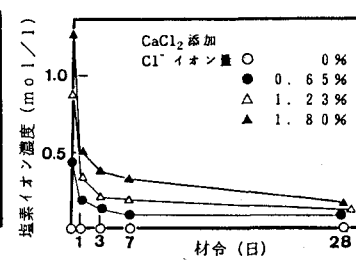


図-7 塩素イオン濃度の材令に伴う変化

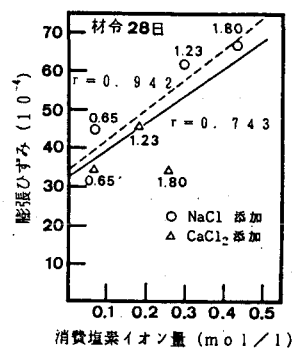


図-8 反応塩素イオン量と膨張量との関係

シリカ反応の進行によって水酸イオン濃度が消費されたことを示している。CaCl₂添加モルタルの水酸イオン濃度は添加量の増加に伴い減少し、また材令とともに減少している。特に各モルタルとも水酸イオン濃度は材令7日までにかなり減少している。

図4～5は反応性骨材を混入したNaCl及びCaCl₂添加モルタルのアルカリイオン濃度の経時変化を示す。無添加モルタルのアルカリイオン濃度は材令とともに減少している。初期材令において、NaCl添加Cl⁻イオン量0.65%及び1.23%のモルタルのアルカリイオン濃度が増加しているが、材令7日～28日の間でかなり減少している。CaCl₂添加モルタルのアルカリイオン濃度は添加量に伴い増加しているが、NaCl添加モルタルの場合よりも低く、また材令とともに減少している。

図-6～7は反応性骨材を混入したNaCl及びCaCl₂添加モルタルの塩素イオン濃度の経時変化を示す。各モルタルの塩素イオン濃度は材令7日まで急激に減少した後、材令28日まで緩やかに減少している。また同じ添加量で比較すると、常にNaCl添加モルタルの塩素イオン濃度が高い。

図-8は消費塩素イオン量（反応性骨材の有無による細孔溶液中の塩素イオン濃度差）と膨張量との関係を示す。この図より、CaCl₂添加モルタルのCl⁻イオン量1.80%の点を除外すると、消費塩素イオン量と膨張量との間に極めて良好な相関性が見られる。Cl⁻イオン量1.80%のCaCl₂添加モルタルの膨張量が他のモルタルと比較して小さいのは、図-3より明らかなようにOH⁻イオン濃度が極端に低いためと考えられる。

4. まとめ

NaCl及びCaCl₂の添加によりアルカリ・シリカ膨張が促進されることが確認された。特に、NaCl添加モルタルの初期材令の急激な膨張量はNaCl添加による細孔溶液中の高い水酸イオン濃度によるものであると考えられる。また、水酸イオン濃度がある限度値以上であれば消費塩素イオン量と膨張量に良好な相関性が見られる。更に、NaCl添加モルタルの初期材令における急激な水酸イオン濃度の増加及び塩素イオン濃度の減少はアルカリ・シリカゲル内における水酸イオンと細孔溶液中の塩素イオンの間にイオン交換反応が生じていることを示すものであり、このイオン交換反応がアルカリ・シリカ反応の促進と密接な関係にあると考えられる。