

NaCl添加モルタルにおける細孔溶液の組成とASR膨張

金沢大学工学部

学生員 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はアルカリシリカ膨張を促進させることが知られている。NaClの混入によってアルカリシリカ反応が促進されるのは、 Cl^- イオンがセメント中の C_3A 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 OH^- イオン濃度が上昇にすると考えられている¹⁾。また、 Cl^- イオン自体がアルカリシリカ反応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²⁾。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がアルカリシリカ反応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。セメントの等価 Na_2O 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、全骨材における反応性骨材の置換率は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 Cl^- イオン量のセメントに対する質量比で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。C.F.含有モルタルにおいてNaCl無添加のものは7日から、急激に大きな膨張を示し、56日において約0.44%の膨張量に達し、その後の増加割合は小さい(図1)。NaCl添加モルタルも無添加のものと同様に、7日以後急激に膨張し始めるが、56日で約0.53%となり、その後も緩やかに膨張が継続する傾向にある。B.O.含有モルタルにおいては、NaCl添加、無添加モルタルともに脱型直後から、急激な膨張を示した。NaCl無添加モルタルは、28日で約

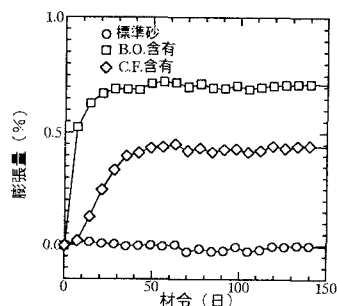


図-1 NaCl無添加モルタルの膨張曲線

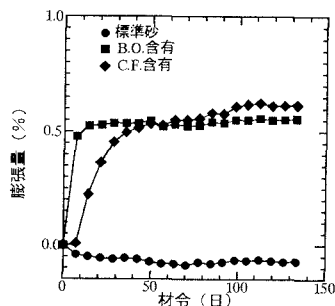


図-2 NaCl添加モルタルの膨張曲線

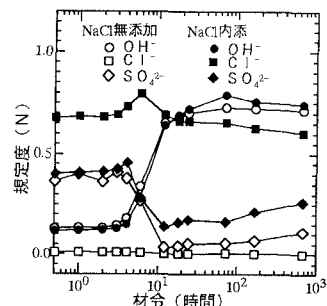


図-3 NaClの有無による細孔溶液組成の経時変化の相違(標準砂モルタル)

0.70%、またNaCl添加モルタルは14日で約0.53%の膨張量を示し、収束している。このように、C.F.含有モルタルにおいては、NaClの添加によりアルカリシリカ膨張が助長された。しかし、B.O.含有モルタルではNaClの添加によって膨張量は減少した。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ムム量より多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、4、5はそれぞれ、標準砂、B.O.含有、C.F.含有モルタルの細孔溶液中の OH^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} イオン濃度の経時変化を示したものである。標準砂モルタルにおいては、NaCl無添加の場合、0.5時間で SO_4^{2-} および OH^- イオン濃度はそれぞれ0.37N、および0.13Nである。4時間までその濃度を維持した後、12時間までに SO_4^{2-} イオン濃度は0.034Nまで下がり、 OH^- イオン濃度は0.652Nまで上がる。この結果は、水和直後においてはセメント中の K_2SO_4 および Na_2SO_4 が溶解して、 SO_4^{2-} イオンは高濃度となるが、4時間後からエトリンジャイトの生成に消費されて減少し、これにともない OH^- イオンが増大していることを示す。 OH^- イオン濃度は3日で0.727Nに達し、その後同濃度を保っている。 SO_4^{2-} イオン濃度は12時間で0.034Nとなり、その後緩やかに増加し、28日で0.11Nになっている。高アルカリセメントモルタル中の SO_4^{2-} 濃度は、通常のセメントモルタルのそれに比べて非常に高いことがわかる。NaClを添加した場合も全体的な OH^- および SO_4^{2-} イオンの挙動は、NaCl無添加モルタルと同様である。しかしNaCl添加モルタルは、 OH^- イオン濃度が3日で0.788Nと、NaCl無添加モルタル（0.727N）よりやや高く、 SO_4^{2-} イオン濃度は12時間で0.138Nと、無添加のもの（0.034N）より0.104Nも高い濃度を示す。すなわち、NaClを添加したモルタルでは12時間以後、 SO_4^{2-} イオン濃度がかなり高くなる。

(2) 反応性骨材含有モルタル：図4に示すようにB.O.含有モルタルでは、 OH^- イオン濃度について、NaCl無添加のものでは12時間から、添加したものでは18時間から緩やかに減少し始め、両者とも1日から3日までにかかなり大きく減少する。さらに1日後からは SO_4^{2-} イオン濃度も減少し始め、7日においていずれもかなり低い SO_4^{2-} イオン濃度を示す。一方7日までの間に急激な膨張を生じているが、この事は SO_4^{2-} イオンの減少と関係している可能性がある。C.F.含有モルタルも全体的な各イオンの挙動はB.O.含有モルタルとほぼ同様である。いずれの反応性骨材含有モルタルにおいてもかなりASR膨張が起こった後に SO_4^{2-} イオンの低下が生じているといえる。このことは、ASR膨張がかなり進行した後に、 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

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 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。ASR膨張がかなり進行した後に、細孔溶液中の SO_4^{2-} イオン濃度が低下するが、この事がその後の膨張と関係す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. I No. 2, pp. 99-106, 1988.
- 2) Kawamura, M. and Ichise, M., Cement and concrete research, Vol. 20 pp. 757-766, 1990.

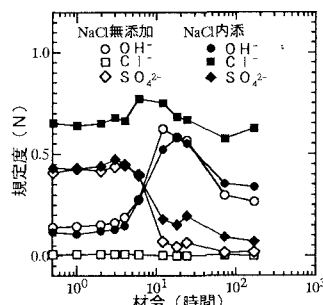


図-4 NaClの有無による細孔溶液組成の経時変化の相違 (B.O.含有モルタル)

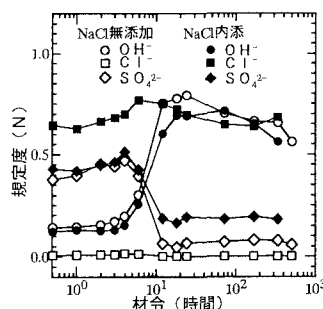


図-5 NaClの有無による細孔溶液組成の経時変化の相違 (C.F.含有モルタル)