

外部から供給される NaCl によるアルカリシリカ反応の促進メカニズム

東北大学○ 学生員 金 昌吉
正員 三浦 尚

1. まえがき

コンクリート構造物中に外部から NaCl が持続的に供給される場合、アルカリシリカ反応（以下、ASR）が促進されると報告されている¹⁾。しかし、NaCl による ASR の促進メカニズムは、まだ確立されていない。

外部から NaCl がコンクリートに浸透したとき、コンクリートの細孔溶液中の OH^- 濃度が変わる。このため、NaCl の供給濃度によっても ASR の膨張特性が異なり、また、 CaCl_2 と NaCl のような Cl^- と結合した陽イオンの種類によっても、ASR に及ぼす影響が違うと思われる。本研究では、外部から供給される NaCl が ASR の促進にどのような影響を与えるかを調べ、その促進メカニズムを究明した。

2. 使用材料および研究方法

本研究で使用したセメントの化学組成を表 1 に示した。骨材は反応性の安山岩を使用した。実験方法は JIS A-5308 附属書 8（骨材のアルカリシリカ反応性試験方法：モルタルバー法）に従ったが、湿度 95% 以上を確保するための手段として、水道水の代わりに 10% および 20% の NaCl および CaCl_2 水溶液を用いた。NaCl による ASR の膨張メカニズムを究明するため、NaCl および CaCl_2 によるコンクリートの pH の変化、あるいはこれらのコンクリートにおいての Cl^- の結合形態による ASR の膨張量の違いを比較分析した。

表-1 セメントの化学的組成 (%)

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	ig. loss
64.40	21.80	4.90	3.00	1.40	0.38	0.48	1.90	1.40

3. 結果および考察

図 1 は供試体を水道水や 10% および 20% の NaCl と CaCl_2 水溶液にそれぞれ浸して膨張率を比較した結果である。これらの膨張率を見ると、NaCl と CaCl_2 の水溶液に浸した供試体が水道水のものより実験期間中大きな値を示した。NaCl と CaCl_2 の水溶液に浸したものでは、それぞれ濃度が同じ場合でも、NaCl の水溶液の方が CaCl_2 より大きく膨張しており、塩素塩の種類によっても異なる膨張特性を示した。このように塩素塩の水溶液において ASR が促進されることは、塩化物イオンの浸透によって細孔溶液中の OH^- 濃度が持続的に高く維持されるためである。しかし、同じ濃度の NaCl と CaCl_2 の水溶液に浸した供試体においての塩化物イオン浸透量の差に違いがないにも関わらず（図 2）、両者の間で膨張率の差が生じたのは他に原因があると思われる。

NaCl は中性塩であり、一般的な化学概念によるとセメントの pH に影響を及ぼさない。更に、ASR に対してもいかなる役割も果たさないとと思われる。しかし、なぜ NaCl の添加によって ASR が促進されるのか。これはセメントを一つの反応体であるという概念を導入することによって説明が可能であると思われる。セメント中の Cl^- や SO_4^{2-} 等の中性塩イオンはセメント成分 (C_3A 、 C_4AF 等) と反応して複合塩を生成するので溶液から部分的に取り除かれる。また、細孔溶液は電氣的に中性が維持されるが、残っている水溶性アルカリとの電氣的な中和により溶液からさらに取り除かれるので細孔溶液中の pH が増加する。このような反応過程で非結合形の Cl^- が結合形に比べて相対的に pH を増加させるといえる。従って、セメント相は細孔溶液から Cl^- や SO_4^{2-} 等の中性塩イオンを取り抜き陰イオン交換体としての役割をはたすと思われる²⁾。

ASR は一次的ではコンクリートの細孔溶液中の OH^- と反応性骨材中のシリカとの反応である。この反応は

OH^- に大きく依存し、 OH^- 濃度が 0.25N 以上で促進される。シリカの周囲に水が存在する時、シリカの表面は H^+ を吸収して弱い酸性状態になる。そこに、アルカリが作用すると電荷の中和、 H^+ と Na^+ の置換反応が起こる。この過程でコンクリートの細孔溶液中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は OH^- 濃度を高く維持させる緩衝剤の役目をなし、 Ca^{2+} は Na^+ や K^+ のようなアルカリイオンとしてアルカリシリカゲルの形成に利用される。従って、コンクリートの細孔溶液中の OH^- 濃度は ASR に対して重要である。

Cl^- のコンクリート内部への浸透は、水とともに行われ、コンクリート中で結合形と非結合形で存在する。非結合形の場合、イオンの状態で存在するので細孔溶液中で各種の化学反応を促進させる役割を果たす。コンクリートが硬化した後、外部から NaCl が供給される場合、濃度が高いほどコンクリートに浸透する塩化物イオン量は多くなり、相対的に非結合形で存在する Cl^- が増加し、細孔溶液中の pH が高くなる。また、 Cl^- はセメントの水和物の質の変化にも影響を及ぼす。 NaCl が供給される環境下では、セメント水和物である C-S-H 相での Ca^{2+} の溶出が促進されて細孔溶液中の pH が高くなり、C-S-H 相の多孔性が増加される。

一方、 CaCl_2 水溶液は、 NaCl 水溶液と異なって、供給濃度が高いほど細孔溶液中の OH^- 濃度が低くなり、セメントの水和物との化学的結合によって Cl^- が吸収されて細孔溶液中に非結合形の Cl^- 濃度が NaCl より低くなる。これは CaCl_2 の存在下で $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ あるいは $\text{C}_3\text{F} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ が相対的に多く形成されることによると思われる。しかし、 NaCl は $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ あるいは $\text{C}_3\text{F} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を形成するため CaCl_2 という化学反応段階が必要であるので、このような一連の反応によって Cl^- のセメントの水和物との化学的結合が遅延される³⁾。このため、細孔溶液中の非結合形の Cl^- が多くなり、相対的に CaCl_2 より NaCl によって ASR の膨張が促進されるものと思われる。

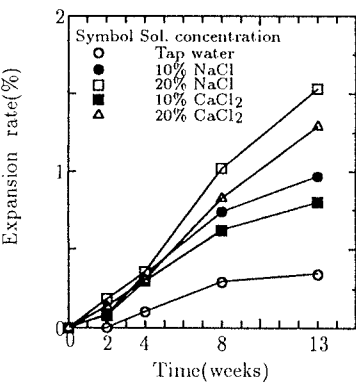


図-1 NaCl および CaCl_2 の濃度別モルタルバーの膨張率

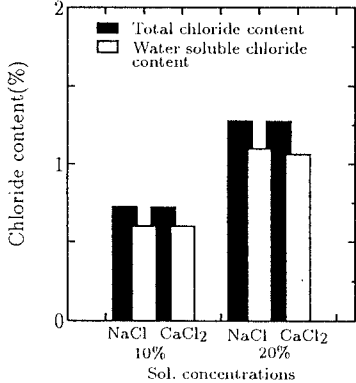


図-2 NaCl と CaCl_2 水溶液に 3ヶ月間浸したモルタルバーの塩化物イオン浸透量 (モルタル重)

4. 結論

NaCl 水溶液によって ASR が促進されるのは、 NaCl 水溶液が供給される場合、コンクリート中に非結合形の Cl^- が増加して細孔溶液中の OH^- 濃度が高く維持され、また、浸透した Cl^- の一部がセメント水和生成物との化学結合の過程で Ca^{2+} の溶出を促進させ、細孔溶液中のアルカリイオン濃度が相対的に高くなるからである。

参考文献

- 1) 三浦 尚、山本晃子：外部から浸入する塩化ナトリウムがアルカリ骨材反応に及ぼす影響、第 47 回セメント技術大会講演集、pp.432-437、1993。
- 2) Swamy, R.N. : The Alkali-Silica Reaction in Concrete, Blackie and Son Ltd, pp.26-48, 1992.
- 3) 金 昌吉：海洋構造物におけるアルカリシリカ反応に関する基礎的研究、東北大学博士学位論文、pp.26-43、1996。