アルカリシリカ反応における 塩化ナトリウムと水酸化ナトリウムの複合効果[†]

斉 藤 満* 石 森 広** 川 村 満 紀***

Combined Effect of Sodium Chloride and Sodium Hydroxide on Alkali-Silica Reaction

by

Mitsuru SAITO*, Hiroshi ISHIMORI** and Mitsunori KAWAMURA***

The relationship between the alkali-silica reaction and the initial current intensity of mortars under the combined influence of NaCl and NaOH was investigated by using $\phi 10 \times 20$ cm cylindrical mortar specimens. The mortars were prepared with three types of aggregates, i.e., reactive andesite sand, siliceous sand, and Toyoura standard sand and an ordinary Portland cement. The water-cement ratio of all mortars was 0.50 and NaOH was added to the mortars at the stage of mixing. The initial current intensity of mortars was evaluated by applying a rapid chloride permeability test method (AASHTO T277). The results showed that reactive andesite sand mortars and Toyoura standard sand mortars had the lowest and the highest initial current intensity, respectively, among the mortars using three types of sands, when they were stored in a moist environment at $> 95\%$ R.H. and immersed in 1N NaCl solution at 40°C for 4 weeks. These results indicate that the initial current intensity of mortars decreases with increasing alkali reactivity of sands used. It was also found that the initial current intensity of mortars at the age of 16 weeks decreased as the expansion increased except for siliceous sand mortars. The siliceous sand mortars having a relatively high equivalent percentage of Na_2O exhibited large expansion and extremely high initial current intensity at the age of 16 weeks. The mechanism of expansion behavior of the mortars was also discussed.

Key words: Alkali-silica reaction, Expansion, Mortar, Sodium chloride, Sodium hydroxide, Reactive andesite sand, Siliceous sand, Toyoura standard sand, Initial current intensity

1 緒 言

アルカリシリカ反応は、コンクリート構造物に膨張性ひびわれの生ずる反応であり、この反応のメカニズムの解明や防止策に関する研究が鋭意行われている。アルカリシリカ反応の研究には、この反応を再現する必要がある場合が多く、アルカリ含有量の多いセメントとアルカリ反応性の高い骨材との組み合わせがこれを可能にすることは言うまでもない。しかしながら、この種のセメントと骨材の入手は必ずしも容易でないことから、通常のセメントと入手可能なある程度の反応性を有する骨材との組み合わせに対して、反応を促進するための薬剤、例えば NaOH を加えて室内実験を行う場合が多い。アルカリシリカ反応はまた、塩化物の存在によって大きく促進されることが知られており^{1), 2)} 塩化物がコンクリートに予め混入された場合あるいはコンクリートの硬化後に外部環境から供給された場合、いずれの場合においても塩化物が作用しない場合に比べて大きい膨張を生ずることが多い。塩化物が外部環境から供給される場合の膨張のメカニズムは、川村ら³⁾によって、すでに多くの部分が明らかにされているが、この種の研究には、当然塩化物、例えば NaCl を用いることになる。

上に述べたように、NaCl と NaOH は、これらが単独で作用してもアルカリシリカ反応を促進することは明らかである。海洋環境下にあるコンクリート構造物を想定したアルカリシリカ反応の研究に際しては、NaCl を用いると同時に反応促進のための NaOH をも用いるという条件下で実験を行うことになる。NaCl と NaOH がそれぞれ単独に外部環境より供給されるモルタルの膨張挙動に関しては、Kawamura ら⁴⁾によってすでに明らかにされているが、NaCl と NaOH を同時に混入したり、NaOH の添加後に外部より NaCl が浸透するという条件下のアルカリシリカ反応に関しては、その複合効果が予想されるものの必ずしも明確ではない。

田代ら^{5), 6)}は、様々な種類の反応性骨材を用いてアルカリシリカ反応と若材齢のモルタルの電気抵抗値の関係を検討し、アルカリ反応性の大きい骨材を用いたモルタルほどその電気抵抗が大きい値となることを明らかにした。非反応性骨材使用モルタルと反応性骨材使用モルタルの電気抵抗値の差異が早期材齢で判別可能であることから、電気抵抗値の測定がアルカリシリカ反応の早期判定に有効であるとしている。田代らの研究は、骨材のアルカリ反応性を ASTM C 289 に規定されている化

† 原稿受理 平成9年3月31日 Received Mar. 31, 1997

* 正 会 員 金沢工業大学環境・土木・建築系 〒921 石川県野々市町扇が丘, Div. of Civil and Environmental Eng. and Architecture, Kanazawa Inst. of Tech., Nonouchimachi, Ishikawa, 921

** 金沢工業大学 〒921 石川県野々市町扇が丘, Kanazawa Inst. of Tech., Nonouchimachi, Ishikawa, 921

*** 正 会 員 金沢大学工学部土木建設工学科 〒920 金沢市小立野, Dept. of Civil Eng., Kanazawa Univ., Kodatsuno, Kanazawa, 920

学法と電子顕微鏡による観察に基づいて確認したものであり、モルタルそのものの膨張ひずみに基づくものではないが、アルカリシリカ反応が電気抵抗というモルタルの電気的性質によって把握できるとする点が興味深い。

先に述べたようなアルカリシリカ反応の研究における NaCl と NaOH の使用は、セメントペースト中の細孔溶液の Na^+ , Cl^- および OH^- イオン濃度に影響し、結果としてモルタルの電気的性質に影響するものと考えられる。セメントペースト中に各種のイオンが共存するという複雑な状況下にあるモルタルの電気的性質がアルカリシリカ反応の指標となりうるかどうかの検討が望まれるところである。本研究では、NaCl と NaOH が同時に混入するという条件下のアルカリシリカ反応を想定して、NaCl と NaOH を添加したモルタルを作製し、材齢4週および 16 週に至るまで湿空中で養生した場合のアルカリシリカ膨張を測定した。さらに、外部環境より NaCl が供給される場合を想定して、予め NaOH を添加したモルタルを作製し、材齢4週および 16 週に至るまで 1 規定の NaCl 水溶液中に浸漬した場合の膨張ひずみをも測定した。いずれの場合においても、材齢 4 週と 16 週においてモルタルの電気的性質、すなわちモルタルを流れる電流を測定し、膨張ひずみとの関係を検討した。

2 実験方法

2・1 使用材料

使用したセメントは、 Na_2O 量 0.26%, K_2O 量 0.51%, 等価 Na_2O 量が 0.60% の普通ポルトランドセメントである。練りませ水は水道水とした。NaOH を添加する場合には、練りませ水に NaOH を溶かし込んだ。塩化物として、NaCl を使用した。NaCl および NaOH のセメントペーストおよびモルタルへの添加は、ともにセメント質量に対する等価 Na_2O 量を増加することになる。従って、この場合の等価 Na_2O 量は、セメント自身の等価 Na_2O 量と NaOH および NaCl の添加による Na_2O 量の和とした。外部環境より NaCl が浸透する場合には、その浸透量が不明であることから NaCl による Na_2O 量は考慮しないこととし、NaOH の添加による Na_2O 量の増分のみをセメント自身の等価 Na_2O 量に加算することとした。

骨材は、安山岩砕砂、珪質砂および豊浦標準砂を用いた。安山岩砕砂は、最大寸法 25mm の安山岩をジョークラッシャーを用いて粉碎し、所定の粒度となるように調整したものである。使用骨材の物理的性質を Table I に示す。Table I にはまた、JIS A 5308「骨材のアルカリ

シリカ反応性試験方法（化学法）」によって求めた 3 種の骨材の溶解シリカ量 (Sc) とアルカリ濃度減少量 (Rc) を示してある。表よりわかるように、安山岩砕砂が「無害でない」、珪質砂および豊浦標準砂は、「無害」という判定結果になる。JIS A 5308「骨材のアルカリシリカ反応性試験方法（モルタルバー法）」に従って 3 種の骨材のアルカリシリカ反応性を確認したが、安山岩砕砂、珪質砂および豊浦標準砂を用いたモルタルの材齢 6 ヶ月における長さ変化率は、それぞれ 0.01%, -0.03% および -0.01% となり、いずれも「無害」という判定結果が得られた。

2・2 供試体の種類と養生方法

本研究では、セメントペーストを水中 (A シリーズ)、モルタルを湿空中 (B シリーズ) およびモルタルを NaCl 水溶液中 (C シリーズ) で養生するという 3 種類の実験シリーズを採用した。作製した供試体数は、A シリーズでは 24 個、B シリーズでは 72 個、C シリーズでは 36 個の総計 132 個である。いずれのシリーズにおいても、配合条件と養生条件が同一の供試体を 2 個作製し、2 個の実験結果の平均を用いて結果を考察することとした。以下に供試体の種類と養生方法の詳細を述べる。

A シリーズでは、 $\phi 10 \times 11\text{cm}$ のセメントペースト円柱供試体を作製し、材齢4週および16週に至るまで温度 40°C で水中養生を行った。セメントペーストの水セメント比は、すべて 0.50 とした。セメント質量に対する等価 Na_2O 量は、NaOH 無添加の場合の 0.6% と NaOH を添加することによって調整した 1.2% および 2.0% の 3 種類とした。このセメントペースト供試体の半数にはさらに NaCl を添加したが、その添加量は、セメント質量に対する塩化物イオン量で 2% とした。従って、NaCl を添加した場合の等価 Na_2O 量は、それぞれ 2.3%, 2.9% および 3.7% となる。

B シリーズでは、 $\phi 10 \times 20\text{cm}$ のモルタル円柱供試体を作製し、材齢4週および 16 週に至るまで温度 40°C 、湿度 95% 以上の密閉容器中で湿空養生を行った。水セメント比は、すべて 0.50 とし、セメント骨材比は、いずれの骨材を用いた場合においてもすべて 0.47 とした。モルタルには NaOH を添加して、等価 Na_2O 量が 0.6%, 1.2% および 2.0% となるよう調整した。塩化物添加の影響を明らかにするために、モルタル供試体の半数にはさらに NaCl を添加した。NaCl の添加量は、セメント質量に対する塩化物イオン量で 2% とした。従って、NaCl を添加した場合の等価 Na_2O 量は、それぞれ 2.3%, 2.9%

Table I. Properties of aggregates used.

	Crushed andesite sand	Siliceous sand	Toyoura standard sand
Fineness modulus	3.05	3.05	—
Specific gravity	2.60	2.57	2.61
Absorption capacity, %	2.37	1.92	0.26
Dissolved silica (Sc), mmol/l	161	15	16
Reduction in alkalinity (Rc), mmol/l	118	76	31

および3.7%となる。

C シリーズでは、上に示した B シリーズにおける NaCl 無添加の場合と同一の配合の $\phi 10 \times 20\text{cm}$ モルタル円柱供試体を作製し、材齢 1 日より材齢 4 週および 16 週に至るまで温度 40°C の 1 規定 NaCl 水溶液中に浸漬した。浸漬に際しては、NaCl 水溶液の水分が蒸発することのないよう配慮し、さらに NaCl 水溶液の容積がモルタル供試体の体積の 3 倍となるようにした。

2・3 膨張ひずみの測定

B シリーズと C シリーズにおいては、養生中と養生終了時に膨張ひずみの測定を行った。膨張ひずみは、2・2 節で述べた $\phi 10 \times 20\text{cm}$ モルタル円柱供試体に標点を有する 2 本のスチールバンドを 100mm 間隔となるように予めセットし、標点間の長さ変化をコンタクトストレンゲーターを用いて測定することにより算出した。長さ変化の測定に際しては、測定の 24 時間前に供試体を密閉容器ごと温度 20°C の恒温室に移し、温度による長さ変化への影響のないよう配慮した。長さ変化の測定状況を Fig. 1 に示す。

2・4 電気的性質の測定

セメントペースト、モルタルおよびコンクリートの電気的性質の測定には、様々の方法のあることが知られている。⁷⁾最近、コンクリートの塩化物イオン透過性を電気的に評価する試験方法として急速塩化物イオン透過性試験 (AASHTO T277 および ASTM C 1202) が用いられているが、この方法をそのまま用いることによってコンクリートの電気的性質、すなわち電流値の測定や固有抵抗値の測定が可能である。^{8)~10)}急速塩化物イオン透過性試験のための試験装置があれば、新たな装置を準備することなく電気的性質の測定が可能であることから、本研究においてもこの方法を用いてセメントペーストおよびモルタルの電気的性質を測定することとした。

セメントペースト供試体では養生終了後、モルタル供試体では長さ変化の測定の後、その中央部分より $\phi 10 \times 5\text{cm}$ の円盤型供試体をダイヤモンドブレードソーを用いて切り出し、AASHTO T277 に従って急速塩化物イオン透過性試験を実施した。本来の急速塩化物イオン透過性

試験は、円盤型供試体の端面に接する NaCl 水溶液と NaOH 水溶液の間に 60V の定電圧を 6 時間負荷し、電流量を求めるものであるが、ここでは 6 時間の試験を行うことなく試験開始時に流れる電流 (以下初期電流という) をモルタルの電気的性質として測定した。

3 結果および考察

3・1 セメントペーストの初期電流値

Table II にセメントペースト (A シリーズ) の初期電流値を示す。表より、材齢 4 週と 16 週のいずれの場合においても、NaOH を添加して等価 Na_2O 量を増加すると、セメントペーストの初期電流値が大きく減少し、NaCl の添加もまた無添加に比べて初期電流値を小さくするよう作用することがわかる。NaCl と NaOH を添加した等価 Na_2O 量が 3.7% のセメントペーストの初期電流値は、いずれの材齢においても、NaCl と NaOH を添加しない等価 Na_2O 量が 0.6% のセメントペーストの初期電流値の 25% 程度となる。セメントペーストへの NaCl と NaOH の添加がセメントペーストの初期電流値に影響するという事実は、骨材のアルカリ反応性とモルタルの初期電流値の関係の検討には、NaCl と NaOH の添加量を一定とする必要があることを示すものである。以下の 3・2 節および 3・3 節においては、同一配合のセメントペースト中に異なる種類の骨材を有するモルタルの初期電流値を検討するものとする。

3・2 湿空中で養生したモルタルの膨張ひずみ

Fig. 2 および 3 は、材齢 4 週および 16 週に至るまで湿空中で養生した塩化物イオン添加量 0% と 2% のモルタル (B シリーズ) の膨張ひずみと初期電流値の関係を示すものである。

Fig. 2 (a) より、材齢 4 週まで養生した塩化物イオン添加量 0% のモルタルでは、等価 Na_2O 量が 0.6% および 1.2% の場合、いずれの骨材を用いたモルタルにおいてもほとんど膨張を生ずることのないことがわかる。この結果は、2・1 節で述べた JIS A 5308 のモルタルパー法によって得られた判定結果と矛盾しない。しかし、初期電流値に関しては、骨材の種類によって明確な差異を生じ、豊浦標準砂を使用した場合が最も大きく、次いで珪質砂使用、安山岩砕砂使用の順となり、JIS A 5308 の化学法

Fig. 1. Measurement of expansion of cylindrical mortar specimens.

Table II. Initial current intensity of cement paste.

Age, weeks	Cl ⁻ content, %	Equivalent percentage of Na ₂ O, %	Initial current intensity, mA
4	0	0.6	886
		1.2	454
		2.0	278
	2	2.3	543
		2.9	338
		3.7	223
16	0	0.6	967
		1.2	546
		2.0	290
	2	2.3	608
		2.9	458
		3.7	233

Fig. 2. Relationship between expansion and initial current intensity for mortar with 0% Cl^- content stored in a moist environment.

によって「無害でない」と判定された安山岩砕砂を用いたモルタルが最も小さい値となる。等価 Na_2O 量が 2.0% の場合には、安山岩砕砂を用いたモルタルが 706×10^{-6} という最も大きい膨張ひずみを生ずるが、初期電流値は最も小さい値となる。以上の結果は、骨材の種類によってモルタルの初期電流値が異なることを示すものであり、骨材のアルカリ反応性が大きいと、これを用いたモルタルの初期電流値が小さくなることからわかる。

Fig. 2 (b) より、材齢 16 週まで養生した塩化物イオン添加量 0% のモルタルにおいても、等価 Na_2O 量が 0.6% および 1.2% の場合には、いずれの骨材を用いてもほとんど膨張の生ずることのないことがわかる。初期電流に関しては、材齢 4 週の場合と同様に安山岩砕砂を用いたモルタルが最も小さい値となり、豊浦標準砂を用いたモルタルが最大値となる。 NaOH を多量に加えて等価 Na_2O 量を 2.0% とした場合には、珪質砂を用いたモルタルが 1500×10^{-6} という大きい膨張ひずみを示し、その初期電流値は豊浦標準砂を用いたモルタルの初期電流値をわずかに上回る。この珪質砂は JIS A 5308 の化学法とモルタルパー法によってともに「無害」と判定されたものであるにもかかわらず、 NaOH を多量に加えると安山岩砕砂使用モルタルより大きい膨張ひずみを生ずる。 1220×10^{-6} という膨張ひずみを生じた安山岩砕砂使用モルタルが最も小さい初期電流値となっている。

Fig. 3 (a) に、塩化物イオン添加量が 2% で材齢が 4 週のモルタルの膨張ひずみと初期電流値の関係を示す。図より、いずれの等価 Na_2O 量のモルタルにおいても、初

Fig. 3. Relationship between expansion and initial current intensity for mortar with 2% Cl^- content stored in a moist environment.

期電流値は、豊浦標準砂を使用した場合が最も大きく、次いで珪質砂使用、安山岩砕砂使用の順となり、上に述べた塩化物イオン添加量 0% のモルタルと同様の結果となる。 NaCl と NaOH を同時に添加するという条件下においても、モルタルの初期電流値によって骨材のアルカリ反応性の判定が可能のようである。

Fig. 3 (b) より、塩化物イオン添加量が 2% で材齢が 16 週のモルタルにおいては、等価 Na_2O 量が 2.3% の場合には、いずれの骨材を用いても膨張は生ずることはなく、安山岩砕砂を用いたモルタルの初期電流値が最も小さい値となる。等価 Na_2O 量が 2.9% になると、珪質砂を用いたモルタルが 2860×10^{-6} という大きい膨張ひずみを生じ、初期電流値もまた豊浦標準砂あるいは安山岩砕砂を用いたモルタルに比べて極めて大きい値となる。Fig. 2 (b) との比較より、 NaCl の添加がこの大きい膨張ひずみに関係することは明らかである。等価 Na_2O 量が 3.7% の場合には、珪質砂を用いたモルタルの膨張ひずみが安山岩砕砂を用いたモルタルのそれをわずかに上回るにすぎないが、初期電流に関しては、前者が後者より明らかに大きな値となる。珪質砂使用モルタルの膨張ひずみは、等価 Na_2O 量 3.7% より 2.9% の場合においてより大きい値となることからわかる。等価 Na_2O 量 2.9% および 3.7% いずれの場合においても、安山岩砕砂を用いたモルタルの初期電流が最も小さな値となる。

3・3 NaCl 水溶液中に浸漬したモルタルの膨張ひずみ

Fig. 4 は、材齢 4 週および 16 週に至るまで 1 規定の NaCl 水溶液中に浸漬したモルタル (C シリーズ) の膨

張ひずみと初期電流値の関係を示すものである。Fig. 4 (a) より明らかなように、材齢 4 週のモルタルでは、いずれの等価 Na_2O 量の場合においても、安山岩砕砂を用いたモルタルが最も大きい膨張ひずみを生じ、次いで珪質砂使用モルタル、豊浦標準砂使用モルタルの順となる。最も大きい膨張ひずみを生じた安山岩砕砂使用モルタルが最も小さい初期電流値を示しており、Fig. 2 (a) および Fig. 3 (a) に示した 4 週間湿空中で養生したモルタルの場合と同様の傾向となる。材齢が 4 週の場合では、外部より NaCl が浸透する場合においてもモルタルの初期電流値によってアルカリシリカ反応性を判定できることがわかる。

Fig. 4 (b) より、材齢が 16 週になると、いずれのモルタルも大きい膨張ひずみを生ずる傾向を示し、豊浦標準砂使用モルタルにおいてさえ、 $355 \times 10^{-6} \sim 125 \times 10^{-6}$ の膨張ひずみを生ずる。等価 Na_2O 量が同一のとき、珪質砂を用いたモルタルが最も大きい膨張ひずみを生じており、等価 Na_2O 量が 0.6% で 665×10^{-6} 、1.2% で 2364×10^{-6} および 2.0% で 3889×10^{-6} という結果となる。等価 Na_2O 量 2.0% の場合では、珪質砂を用いたモルタルが最も大きい初期電流値を示し、安山岩砕砂を用いたモルタルの初期電流値がいずれの等価 Na_2O 量の場合においても最も小さくなることが明らかである。

3・4 安山岩砕砂と珪質砂を用いたモルタルの膨張挙動

3・2 節および 3・3 節において示したように、材齢 16 週の安山岩砕砂使用モルタルと珪質砂使用モルタルは、 NaCl を混入して湿空養生したり、 NaCl 水溶液中に浸漬

した場合、 NaCl を混入しないで湿空養生した場合に比べて極めて大きい膨張を示すことがある。安山岩砕砂は、JIS A 5308 の化学法によって「無害でない」と判定された骨材であり、 NaCl の混入や NaCl 溶液の浸透がアルカリシリカ反応を促進した可能性はある。しかしながら、珪質砂は、JIS A 5308 の化学法とモルタルバー法によってともに「無害」と判定されたものであり、珪質砂使用モルタルに見られる大きい膨張がなぜ生じたかを検討する必要がある。

骨材がアルカリ反応性かどうかを調べるための方法に、JIS A 5308 の化学法やモルタルバー法以外に酢酸ウラニール法がある。^{11), 12)} これは、モルタルあるいはコンクリートの破断面に酢酸ウラニール溶液を塗布し、乾燥後紫外線を照射した際に黄緑色の蛍光を発するかどうかでアルカリシリカゲルの存在を確認するものである。本研究では、この酢酸ウラニール法による試験を実施した。供試体は、 $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}$ のモルタル角柱供試体とし、2・2 節で述べた B シリーズおよび C シリーズと同様の配合および養生方法を採用した。骨材は安山岩砕砂、珪質砂および豊浦標準砂の 3 種を用いたが、養生期間は 16 週に至るまでの 1 種のみとし、セメント質量に対する等価 Na_2O 量は、B シリーズでは NaOH のみを添加した 2.0% および NaOH と NaCl を添加した 3.7% の 2 種、C シリーズでは NaOH を添加した 2.0% の 1 種とした。試験結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 (a) は昼光燈下で撮影したモルタル供試体の破断面を示すものであり、Fig. 5 (b) は同一の破断面を紫外線照射下で撮影したものである。Fig. 5 (b) より、安山岩砕砂使用モルタルと珪質砂使用モルタルの破断面が紫外線のもとで蛍光を発しており、湿空中で養生した場合、 NaCl 水溶液中に浸漬した場合、いずれの場合においてもアルカリシリカゲルの存在することがわかる。豊浦標準砂を用いたモルタルは、蛍光を発することはない。珪質砂使用モルタルが安山岩砕砂使用モルタルに比べて発光している部分の割合が大きい。以上の結果は、本研究で使用した珪質砂は、JIS A 5308 の化学法やモルタルバー法では「無害」と判定されるものであるが、 NaOH を多量に添加した場合や NaCl を混入したり、 NaCl が外部より浸透した場合にはアルカリ反応性を示すタイプの骨材であることを示すものである。

最近、コンクリートの硬化後にエトリンジャイトが生成することによって生ずる膨張、いわゆる DEF (delayed ettringite formation) が検討すべき重要な問題として注目されている。Diamond¹³⁾ は、使用骨材がアルカリ反応性である場合やセメントペースト中の細孔溶液のアルカリ濃度が高い場合に DEF が生じやすいことを明らかにしている。川村ら³⁾ はまた、外部環境から NaCl が供給された反応性焼成フリント含有モルタルのアルカリシリカ膨張のメカニズムを明らかにしており、多量の NaOH を添加した反応性骨材含有モルタルは NaCl 水溶液に浸漬後 1 ヶ月頃から異常に大きい膨張を生じ、この膨張の少なくとも一部分はエトリンジャイトの生成に起

Fig. 4. Relationship between expansion and initial current intensity for mortar immersed in 1N NaCl solution.

Fig. 5. Fracture sections of mortar bars under daylight and ultraviolet light ([1], [4] and [7] : crushed andesite sand, siliceous sand, and Toyoura standard sand mortar with 0% Cl^- content stored in a moist environment, respectively, [2], [5] and [8] : crushed andesite sand, siliceous sand, and Toyoura standard sand mortar with 2% Cl^- content stored in a moist environment, respectively, and [3], [6] and [9] : crushed andesite sand, siliceous sand, and Toyoura standard sand mortar immersed in 1N NaCl solution, respectively).

因することを示している。この研究は、モルタルの膨張試験、DTA によるエトリンジャイトの定量分析、微小硬度試験、EDXA 分析および細孔溶液の分析に基づく広範な研究であるが、NaCl 水溶液の反応性骨材含有モルタルへの浸透がエトリンジャイトの生成を促進することを明らかにしている。本研究における材齢 16 週に至るまで NaCl 水溶液に浸漬した安山岩砕砂使用モルタルと珪質砂使用モルタルの大きな膨張は、NaOH を添加した等価 Na_2O 量 1.2% と 2.0% の場合にのみ生じており、Diamond¹³⁾ および川村ら³⁾の研究を考慮すると、NaCl 水溶液に浸漬したモルタルに見られる大きな膨張の少なくとも一部はエトリンジャイトの生成に起因する可能性が高い。

Kawamura および Komatsu¹⁴⁾は、NaCl を添加した場合における反応性焼成フリントとベルタインオパールを用いたモルタルの細孔溶液中の各種のイオンの挙動を検討しており、高アルカリセメントを用いた場合、NaCl の添加が無添加の場合に比べて細孔溶液の SO_4^{2-} イオン濃度をより高くするように作用することを明らかにしている。反応性骨材を用いた場合にのみ、時間の経過に伴って細孔溶液の SO_4^{2-} イオン濃度の減少が生ずるが、この時点でエトリンジャイトが形成されるようである。彼らは、アルカリ反応性骨材を含有する NaCl を添加したモルタルにおいては、その膨張の増加のメカニズムを検討するにはエトリンジャイトの形成をも考慮すべきであると主張している。Kawamura および Komatsu が示した結果¹⁴⁾は、本研究におけるような多量の NaOH を添加し、さらに NaCl を添加した安山岩砕砂使用モルタルと珪質砂使用モルタルに見られる大きな膨張の少なくとも一部はエトリンジャイトの生成に起因する可能性のある

ことを示すものである。Fig. 6 は、材齢 16 週に至るまで湿空中で養生した、セメント質量に対する塩化物イオン添加量が 2% で等価 Na_2O 量が 2.9% と 3.7% のモルタル円柱供試体の膨張曲線を示すものである。図よりわかるように、珪質砂を用いたモルタルは、いずれの等価 Na_2O 量の場合においても、材齢 4 週に至るまでは膨張を生ずることはなく、この材齢を越えた後急激に膨張を生じており、安山岩砕砂を用いたモルタルの膨張挙動とは明らかに異なる。Kawamura および Komatsu¹⁴⁾は、反応性焼成フリントとベルタインオパールというアルカリ反応性の異なる骨材を用いた NaCl 添加モルタル間において膨張曲線が大きく異なることを示し、その相違がエトリンジャイトの生成と関係することを指摘している。Fig. 6 に示すような膨張挙動の相違は、既往の研究¹⁴⁾を考慮すると、安山岩砕砂と珪質砂のアルカリ反応性の差異とアルカリ反応性の差異によるエトリンジャイトの生成状況の差異によるものと推察される。

上に述べた考察は、NaCl を混入したり、外部より NaCl が浸透するという条件下の材齢 16 週の安山岩砕砂使用モルタルと珪質砂使用モルタルに見られる膨張の少なくとも一部がエトリンジャイトの生成によるものであり、さらに骨材のアルカリ反応性の差異によってエトリンジャイトの生成量に差異が生ずる可能性のあることを示すものである。骨材のアルカリ反応性によってエトリンジャイトの生成量が異なるのであれば、エトリンジャイトの生成量の多い場合には、モルタル中に電流の流れやすいひびわれのネットワークがより多く形成されることになり、3・2 節および 3・3 節で示した材齢 16 週のモルタルにおいて初期電流値が大きくなる場合があるという事実が無理なく説明できる。

Fig. 6. Expansion of mortars with 2% Cl^- content stored in a moist environment.

4 結 言

本研究は、NaCl と NaOH が同時に混入するという条件下のアルカリシリカ反応を把握するために、まず NaCl と NaOH を添加した安山岩砕砂、珪質砂および豊浦標準砂使用モルタルを作製し、湿空中で養生した場合のアルカリシリカ膨張を測定した。さらに、NaOH の添加後に外部環境より NaCl が供給される場合を想定して、NaOH を添加したモルタルを 1 規定の NaCl 水溶液中に浸漬した場合についても同様の測定を行った。いずれの場合においても得られた膨張ひずみとモルタルの初期電流値の関係を検討した。NaCl を混入したり、外部環境より NaCl が浸透するという条件下において、安山岩砕砂および珪質砂使用モルタルが大きな膨張を示したが、これに関する考察も行った。得られた結果をまとめると以下のようなものである。

(1) 等価 Na_2O 量を調整するためにセメントペーストに NaOH を添加すると、初期電流値が大きく減少し、NaCl の添加もまた初期電流値を小さくするよう作用する。骨材のアルカリ反応性とモルタルの初期電流値の関係の検討には、NaCl と NaOH の添加量を一定とする必要がある。

(2) 材齢 4 週まで湿空中および NaCl 水溶液中で養生したモルタルの初期電流値は、JIS A 5308 の化学法と酢酸ウラニール法によってそれぞれ「無害でない」、「ゲルが存在する」と判定された安山岩砕砂使用モルタルが最も小さい値となり、化学法では「無害」、酢酸ウラニール

法によって「ゲルが存在する」と判定された珪質砂使用モルタルが次いで小さい値、豊浦標準砂使用モルタルが最も大きい値となる。養生期間が 4 週の場合においては、骨材のアルカリ反応性が大きいと、これを用いたモルタルの初期電流値が小さくなる。

(3) 材齢 16 週まで湿空中および NaCl 水溶液中で養生した安山岩砕砂使用モルタルと豊浦標準砂使用モルタルにおいては、膨張ひずみが大きいほど初期電流値は小さくなる。

(4) 材齢 16 週の NaOH を添加した安山岩砕砂および珪質砂使用モルタルは、NaCl を混入したり、外部環境より NaCl が浸透するという条件下で大きい膨張ひずみを生ずる。この種のモルタルの膨張ひずみの一部は、エトリンジャイトの生成に起因する可能性が高い。

参 考 文 献

- 1) D. W. Hobbs, "Alkali-Silica Reaction in Concrete", p. 45 (1988) Thomas Telford.
- 2) 竹内勝信, 金沢大学博士論文 (1995).
- 3) 川村満紀, 竹内勝信, 杉山彰徳, 土木学会論文集, **502/V-25**, 93 (1994).
- 4) M. Kawamura, K. Takemoto and N. Terashima, Magazine of Concrete Research, **40**, 143 (1988).
- 5) 田代忠一, 安久憲一, 上田 満, コンクリート工学年次論文報告集, **12**, 779 (1990).
- 6) 田代忠一, 小椋豊茂, 植木康知, セメント・コンクリート論文集, **45**, 568 (1991).
- 7) I. L. H. Hansson and C. M. Hansson, Cement and Concrete Research, **13**, 675 (1983).
- 8) M. H. Zhang and O. E. Gjølrv, ACI Materials Journal, **88**, 463 (1991).
- 9) R. F. Feldman, G. W. Chan, R. J. Brousseau and P. J. Tumidajski, ACI Materials Journal, **91**, 246 (1994).
- 10) 大賀宏行, ロバート・ダグラス・フートン, 生産研究, **46**, 396 (1994).
- 11) K. Natesaiyer and K. C. Hover, Cement and Concrete Research, **18**, 455 (1988).
- 12) K. C. Natesaiyer and K. C. Hover, Cement and Concrete Research, **19**, 770 (1989).
- 13) S. Diamond, Cement and Concrete Composites, **18**, 205 (1996).
- 14) M. Kawamura and S. Komatsu, Cement and Concrete Research, **27**, 29 (1997).