

アルカリに浸漬したアルカリ反応性堆積岩骨材の組成変化

Change in Composition of Alkali-reactive
Sedimentary Aggregate Dipped in Alkaline Solution

白坂 徳彦*・魚本 健人*

Tokuhiko SHIRASAKA and Taketo UOMOTO

1. はじめに

アルカリ・シリカ反応性骨材には、モルタルバー試験結果において膨張が持続あるいは増加傾向を示すいわゆる遅延型膨張骨材が存在することが知られている。この骨材は堆積岩起源であることが特徴である。この遅延型膨張骨材は、石英ガラス、収束型膨張を示す古銅輝石安山岩と同様に反応厚さがフィックの拡散則に従うことが促進溶出試験結果(0~48時間)に基づき報告されている¹⁾。とは言え、ミクロレベルでの元素の分布に関する検討は殆どなされていない²⁾。本報告では、ミクロレベルでの元素の分布・移動を明らかにすることを目的とし、遅延型膨張骨材を対象に、促進条件(80°C)下で7~30日間浸漬し、所定日数で取り出した骨材をEPMAを主に用いて解析・検討した。

2. 実験概要

用いた試料は、既報³⁾により遅延型の膨張を示すとされる骨材の中から代表的なものとして選択した4種である。これら4種の試料のJIS A 5308で規定されている化学法試験結果を表1に示す。構成鉱物は4種とも同じで、石英、斜長石、緑泥石、粘土鉱物である。

実験条件は基本的にJIS A 5308に準拠したが、EPMA用と溶出試験用では条件が異なる。これを化学法の条件と比較して表2に示す。

肉眼観察とEPMA測定のため、試料処理を行った。先ず、所定浸漬日数後、NaOH溶液からカット骨材を取り出し、1インチのリングに入れ、樹脂含浸を行った。その後、カット骨材のほぼ中間部をリング・樹脂と共に低速カッターで切断し、表面研磨を行い骨材切断面の色調を肉眼で観察した。さらに研磨面にカーボン蒸着を施し、EPMAによりSi, Na等の2次元濃度分布を測定した。Na等の不

*東京大学生産技術研究所 第5部

安定元素を定量精度良く測定するためには、プローブ電流を下げ、プローブ径を大きくする必要がある⁴⁾が、測定時間が長くなるという問題が生ずる。本実験ではこれらを勘案し表3に示すような測定条件とした。この測定条件では1試料のデータ採取に必要な時間は約6時間である。また、

表1 骨材試料の化学法による分析値

試料名	Sc (mmol/l)	Rc (mmol/l)	判定
A	95	68	無害でない
B	42	24	無害でない
C	86	52	無害でない
D	52	40	無害でない

表2 EPMA用と溶出試験用の試験条件

	化学法	EPMA用	溶出試験用
骨材粒径	150-300um	約10mm角	約10mm角
浸漬個数	-	1個	2個
試料質量	25g	約2.5g	約5g
浸漬日数	1日	7, 14, 30日	7, 14, 30日

表3 EPMAの測定条件と質量%変換方法

加速電圧	15kV
プローブ電流	5 x 10 ⁻⁸ A
プローブ径	15um
1ピクセル当たりの測定時間	0.08 sec
SiO ₂ 質量%変換法	石英、ウォラストナイトを用いた検量線法

研究速報

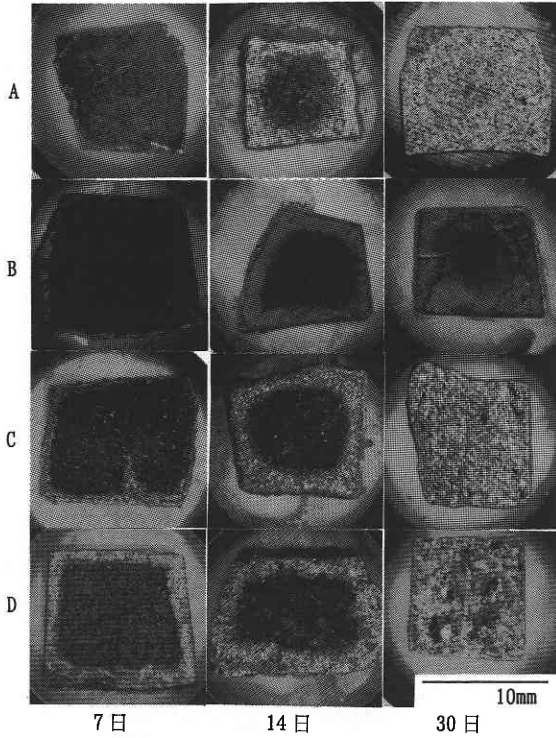
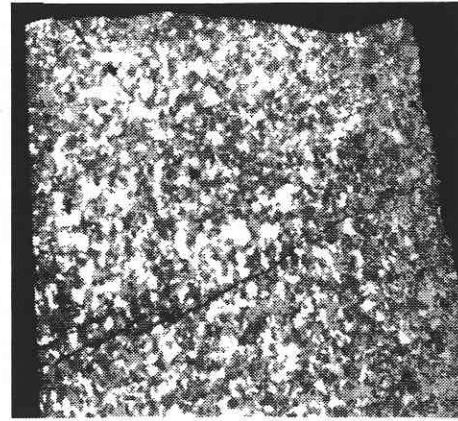
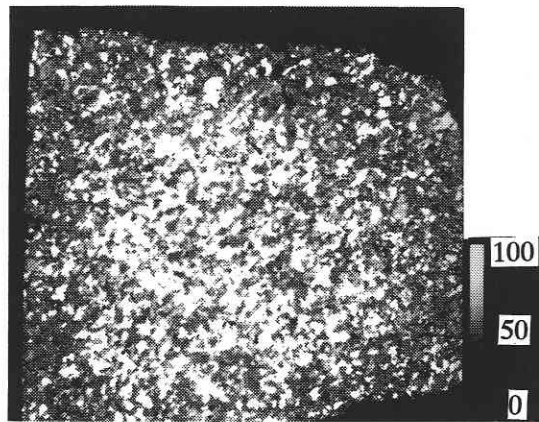


写真1 カット骨材切断面の色調



7日



14日

写真2 骨材CのSiO₂質量%分布

Siの2次元濃度分布測定値をSiO₂質量%に変換するため表3に示す標準試料・方法を用いた。Naの2次元濃度分布に関しては、外部から移動・浸透するNaのみを表示するために、Na₂Oを最大10.8%含む斜長石中のNaが表示されないようEPMA付属の画像処理装置でデータ処理を行った。

3. 実験結果および考察

各浸漬日数後の4種のカット骨材の切断面の色調を写真1に示す。4種の骨材全てにおいて、浸漬日数7日で0.1~0.5mmの厚さの外周部、14日で約1.5mmの厚さの外周部が中心部に見られる元来の黒色から白色に変化した。さらに30日となると約10mm四方の骨材断面全域が白色に変化した。浸漬日数7日での白色化部分の厚さは試料により異なり、試料Dが最も厚く、次いでC、BでありAが最も薄かった。

各試料についてEPMAで測定したSi、Naの濃度分布と比較すると色調が変化する境界はSiの濃度が変化する境界とほぼ一致した。白色部ではSi濃度が低く、黒色部では高かった。Naの濃度分布や参照用に測定したAl、Mg、Caの濃度分布とは対応しなかったことから白色化の主原因はSi濃度の低下によるものと考えられる。

4種の試料の中で浸漬日数の増加に伴いSiO₂濃度分布が最も大きく変化した試料Cの浸漬日数7、14、30日のSiO₂質量%分布を写真2に示す。SiO₂質量%は石英とウォラストナイトを標準試料に用いた検量線法により以下の式により得られる。

$$\text{SiO}_2 \text{ 質量\%} = 1/12 \times \text{Si の X 線カウント数}$$

ここでX線カウント数は0.08秒当たりのカウント数

レベルバーの上端の最も白い部分でSiO₂質量%が100%、中央部の灰色の部分50%に相当する。

浸漬日数が7日では、骨材の約0.5mmの厚さの最外周部を除き、SiO₂質量%は各組成物の本来のSiO₂含有量に等しかった。浸漬日数が14日では、約1.5mmの厚さの最外周部の平均SiO₂質量%が約50%に低下した。浸漬日数が30日となるとSiO₂質量%が100%である石英の数・粒径が表面から内部へ厚さ4mmの領域で顕著に減少していることが分かる。この領域での石英以外の鉱物の平均SiO₂

質量%は50%以下に減少した。これらのことから促進条件(80°C)下で浸漬日数が7日以上(20°C 260日に相当)となると, Si が移動・溶出し, さらに浸漬日数が30日(20°C 3年に相当)となると, 20um 程度と隠微晶質でない石英からも Si が移動・溶出するものと考えられる。

14日浸漬で表面から約1.5mmの最外周部の平均 SiO₂ 質量%が約50%に低下したということは, 骨材中の約2割の SiO₂ が溶出したことになる。このように粗粒な骨材からも相当量の Si が溶出し, しかも浸漬日数が長くなるに伴い, より内部からも Si が溶出するということは遅延型膨張を示す骨材を粗骨材として使用するとアルカリ・シリカ反応が生ずるものと考えられる。

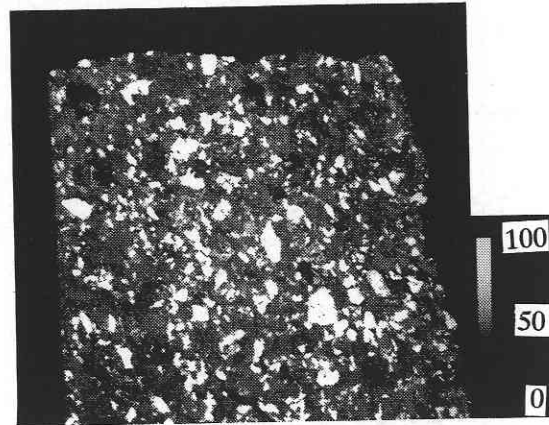
石英以外の鉱物の平均 SiO₂ 質量%が減少した表面からの厚さは7, 14, 30日でそれぞれ0.5, 1.5, 40 mmであった。この厚さを反応厚さと考えると浸漬日数がほぼ2倍となると反応厚さは2倍以上となっていることになる。従って, 浸漬日数が7日以上で粒径が10mm角という粗骨材には拡散則が成り立たないものと考えられる。

斜長石中の Na が表示されないようデータ処理を行った結果, 4種の骨材のいずれの浸漬日数においても外周部から中心部への Na の濃度変化は認められなかった。1例として骨材Cの浸漬日数30日の Na の濃度分布を写真3に示す。このことは, Na が骨材外部から内部へ移動・浸透しシラノール基を中和し, Si-ONa が形成されても石英の結晶内部に固定されることは殆どなく, あっても極微量であることを示すものと考えられる。

4種の骨材の溶出試験結果を図1に示す。横軸は浸漬日数, 縦軸は溶出シリカ量(Sc)とアルカリ消費量(Rc)である。ここに示す Sc, Rc は表2に示すように試料量が約5gの場合の値である。アルカリ消費量は骨材種・浸漬日数に関わらず約50mmol/lであった。このことは浸漬日数が長くなってもNaの骨材外部から内部への移動・浸透量は少量で変化しないものと考えられる。一方, 溶出シリカ量は浸漬日数と共に増加した。浸漬日数30日で, Sc が450~590mmol/l という値となることから骨材中の約14~18%の SiO₂ が溶出したことになる。これは, EPMA の Si 濃度分布測定結果から得られた Si が溶出するという結果を裏づけるものと考えられる。

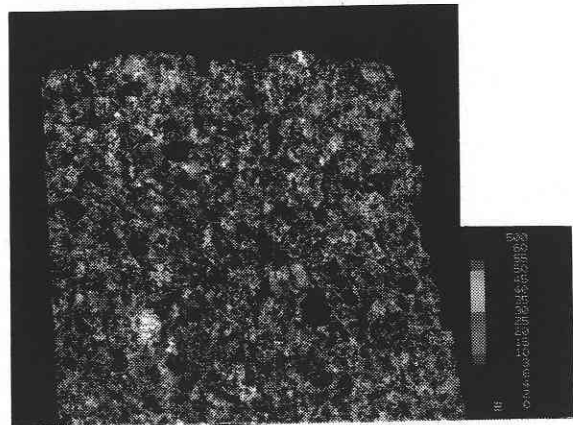
4. NaOH の遅延型膨張骨材へのアタック

内部欠陥として空孔を持つような石英粒子が NaOH 溶液に接触した際に, OH⁻ によりシロキサン結合(Si-O-Si)が切断されると共にシラノール基(Si-OH)の中和反応が起こり Si-ONa というゲルが形成され, このゲルが離脱することが知られている⁵⁾。これを図示すると図2のように



30日

写真2 骨材Cの SiO₂ 質量%分布



30日

写真3 骨材Cの Na の濃度分布

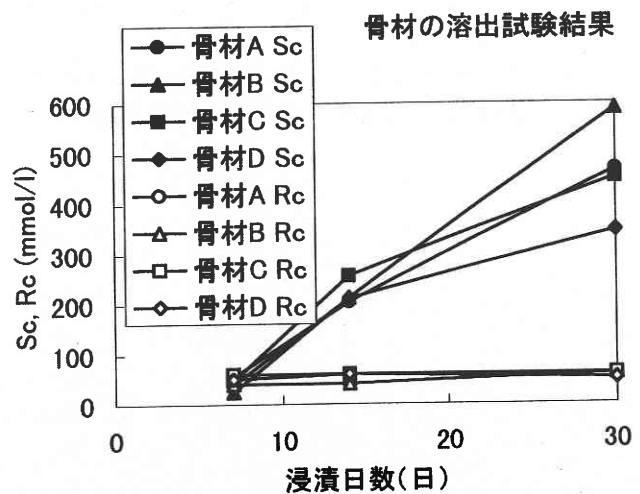


図1 骨材の溶出試験結果

研究速報

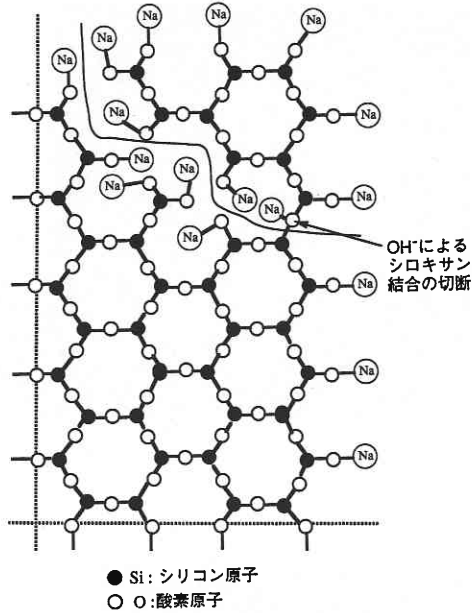


図2 シロキサン結合切断・ゲル生成のモデル

なる。これによると、Scの増加に伴いRcが増加する必要がある。ところが本報告で使用したいずれの骨材においても図1に示すように浸漬日数に関わらずRcの変化は認められなかった。これは次のように説明できるものと考えられる。即ち、ある個数のシロキサン結合が切断されシラノール基がNa⁺で中和された時点で、Si-ONaは石英の結晶格子から外れゲルとして溶出するものの、このゲルはNaOH溶液中で電離し、Si-O⁻、Na⁺となり、イオン化したNa⁺はOH⁻と結合してNaOHとなり、このNaOHが再び遅延型膨張骨材中の構造欠陥を持つ石英粒子をアタックするため、Rc量は一定となる。

5. ま と め

アルカリ・シリカ反応において遅延型膨張を示す堆積岩系骨材を対象に、促進条件下でNaOH溶液に浸漬し、所

定材令で取り出した試料のミクロレベルでの元素の移動を解析・検討し、以下のような結論を得た。

- (1) 浸漬した骨材の切断面は、浸漬日数が長くなるに伴い外周部から白色化が進むのが肉眼観察で認められた。この白色化の主原因はSi濃度の低下によるものと考えられる。
 - (2) 化学分析およびEPMA測定結果から浸漬日数が長くなるに伴いSiは骨材からの溶出量が増加するのに対し、Naでは骨材中の濃度分布に変化が認められなかった。このことからNaは骨材をアタックしても骨材中には殆ど残留しないと考えられる。
 - (3) 粒径10mm、浸漬日数30日、試料質量：NaOH溶液量比=1：10という条件では、粗粒な骨材からも骨材中の15%のSiO₂が溶出した。
 - (3) 粒径10mmという粗粒な骨材から相当量のSiO₂が溶出し、しかも浸漬日数が長くなるに伴い、より内部からもSiが溶出するということから、この種の骨材を粗骨材として使用するのと、アルカリ・シリカ反応が生ずるものと考えられる。
- (1997年3月11日受理)

参 考 文 献

- 1) 古澤，魚本：アルカリ・シリカ反応の進行を定量的に予測する新しい判定システム，コンクリート工学論文集，Vol. 3, No. 2, 1992. 7
- 2) S. Diamond, R. S. Barneybeck Jr and L. J. Struble: On the Physics and Chemistry of Alkali-Silica Reactions, Proceedings of the 5th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, 1981. 3-4
- 3) 田村，高橋，大橋：コンクリートのアルカリ骨材反応性判定試験，コンクリート供試体によるアルカリ骨材反応判定試験方法に関するシンポジウム，社団法人日本コンクリート工学協会，1991. 7
- 4) 正木：電子線照射下におけるガラス中のナトリウムの挙動，島津評論，Vol. 47, No. 1, 1990. 5
- 5) 中野：アルカリ骨材反応の機構，セメント・コンクリートの化学とその応用，1987. 8